(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0079086
(43) 공개일자 2009년07월21일

(51) Int. Cl.
B82B 3/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-0005045
(22) 출원일자 2008년01월16일
심사청구일자 2008년01월16일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천 남구 용현동 253 인하대학교
(72) 발명자
박수진
대전 유성구 도룡동 431-6 현대 APT 103-403
김병주
대전 중구 사정동 우남스타원 아파트 103동 1002호
이영석
대전 서구 가장동 나르메아파트 104동 1204호
(74) 대리인
백남훈, 이학수

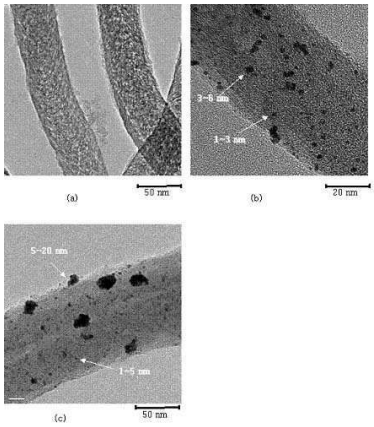
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 수소저장용 전이금속 도금된 다공성 탄소나노섬유 복합체의제조방법

(57) 요 약

본 발명은 수소저장용 전이금속 도금된 다공성 탄소나노섬유 복합체의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 비표면적이 500 ~ 3000 m^2/g이고, 기공부피가 0.1 ~ 2.0 cc/g이며, 직경은 10 ~ 500 nm인 다공성 탄소나노섬유에 입자직경과 표면분산율이 제어된 전이금속을 도금함으로써, 수소저장 함량이 증가하여 연료전지, 이차전지 및 슈퍼커패시터와 같은 전기화학소자의 전극 재료용 활물질의 수소저장재료로 유용하게 이용될 수 있는 수소저장용 전이금속 도금된 다공성 탄소나노섬유 복합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

전이금속 도금된 다공성 탄소나노섬유 복합체의 제조방법에 있어서,

전이금속판으로 이루어진 양극, 및 비표면적이 500 ~ 3000 m^2/g이고, 기공부피가 0.1 ~ 2.0 cc/g이며, 직경은 10 ~ 500 nm인 다공성 탄소나노섬유가 전도성 지지체에 고정되어 이루어진 음극으로 구성되고,

전해 도금조 내에 장착한 상기 양극과 음극 간에 0.01 ~ 5.0 A/m^2의 전류밀도로 15 ~ 300 초 동안 전류를 인가하는 것을 포함하는 수소저장용 전이금속 도금된 다공성 탄소나노섬유 복합체의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 전이금속은 백금(Pt), 구리(Cu), 니켈(Ni), 은(Ag), 크롬(Cr), 알루미늄(Al), 철(Fe), 코발트(Co), 루테늄(Ru) 및 아연(Zn) 중에서 선택된 1종의 단일금속 또는 2종 이상의 복합금속인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 전이금속은 전이금속이 담지된 다공성 탄소나노섬유의 전체 중량에 대하여, 0.01 ~ 30 중량%의 범위로 도금된 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 전이금속은 입자크기가 1.5 ~ 20 nm의 범위인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 5

청구항 1 내지 4 중에서 선택된 어느 한 항의 방법으로 얻어진 수소저장용 전이금속 도금된 다공성 탄소나노섬유 복합체로,

수소저장능력이 0.01 ~ 3 중량%의 범위이고, 전이금속의 분산율이 담지체의 외부 비표면적 대비, 0.01 ~ 50 면적%인 것을 특징으로 하는 수소저장용 전이금속 도금된 다공성 탄소나노섬유 복합체.

청구항 6

청구항 5의 수소저장용 전이금속 도금된 다공성 탄소나노섬유 복합체가 포함된 것을 특징으로 하는 전기화학소자의 전극 재료용 활물질.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 전기화학소자는 연료전지, 이차전지 및 슈퍼커패시터 중에서 선택된 것을 특징으로 하는 전기화학소자의 전극 재료용 활물질.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

<1> 본 발명은 특정의 비표면적, 기공부피 및 직경을 갖는 다공성 탄소나노섬유에 입자직경과 표면분산율이 제어된 전이금속을 도금함으로써, 수소저장 함량이 증가한 수소저장용 전이금속 도금된 다공성 탄소나노섬유 복합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 최근 산업이 고도화됨에 따라 석유, 석탄, 천연가스 등과 같은 화석연료는 현재 사용되는 에너지 수요의 90 % 이상을 차지하고 있다. 그러나 이러한 화석연료는 사용 후 재생이 불가능하여 현재의 추세로 소모될 경우

50 ~ 100년 이내에 매장량이 고갈될 것이다. 그 뿐만 아니라 화석연료의 연소 시 발생되는 각종 공해물질은 지구 온난화, 오존층 파괴, 산성비와 같은 심각한 환경오염 문제를 야기시켜 인류의 생존을 위협하고 있다.

따라서 고갈되지 않고, 깨끗하며 안전한 대체에너지의 개발이 이루어져야 하고, 궁극적으로는 석유와 같은 화석에너지의 의존에서 벗어나 새로운 에너지 시스템을 개발할 필요가 있다.

<3> 이러한 맥락에서 이상적인 대체에너지로서 가장 주목을 받고 있는 것이 태양열, 지열, 풍력, 해양에너지 등의 자연에너지와 물을 원료로 하는 수소에너지이다. 수소를 이용한 연료전지시스템의 경우 물로부터 무한의 수소가 생산 가능하여 자원고갈의 염려가 없고, 사용시 이산화탄소(CO_2)와 같은 환경오염 물질을 전혀 배출하지 않는 장점을 가지고 있다. 그러나 이러한 연료전지시스템은 수소를 이용하기 위하여 수소저장매체를 필요로 하고, 이러한 수소저장매체로서 최근 탄소재료를 이용하기 위한 연구가 진행되고 있다.

<4> 탄소재료는 단일의 원소로 구성되어 있음에도 불구하고, 결합의 형태가 다양하여, 화학적 안정성, 전기 및 열전도성, 강도, 탄성율, 생체친화성 등이 우수한 재료이다. 또한 기존의 수소저장방법에 이용하는 고압수소저장통, 액화수소, 실리카, 금속유기복합체(MOF), 및 금속하이브리드(Metal hydride)와 같은 재료에 비해 안전하고 가벼울 뿐만 아니라 저장비용이 낮은 장점이 있으며, 안정성이 높고 재활용이 가능하여 친환경적이라는 큰 장점을 가지고 있다. 더불어 탄소재료를 일련의 활성화 과정을 거칠 경우 타재료와 비교할 수 없는 높은 비표면적을 가진 초다공성 재료로서 탈바꿈이 가능하다. 이렇게 형성된 다공성 구조는 수소와 같은 기체의 흡착에 종래부터 사용되어 왔으며, 이러한 기공구조의 제어와 탄소표면의 특성제어를 통해 고기능성 수소저장체로의 탈바꿈이 가능하다.

<5> 아직까지 카본나노튜브의 수소저장 메커니즘은 명확하게 규명되어 있지 않은 상태이고, 상온에서는 수소저장용량이 매우 작다는 단점을 가지고 있다. 미국의 Ye[Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 2307] 등은 카본나노튜브 중 단일벽 카본나노튜브에 대하여 8 중량%의 수소가 저장되었다고 발표하였으나, 이는 80 K, 40 bar 라는 극저온이면서 고압에서 이루어진 결과로 아직까지 상온, 상압에서는 1 중량% 이상의 수소저장용량을 보고하고 있는 연구결과는 없는 실정이다.

<6> 또한, 탄소를 이용한 수소저장은 고압수소 및 액화수소저장에 비해서 안전할 뿐만아니라 가격적으로도 저렴하며, 무엇보다 반응이 가역적이어서 반영구적으로 사용할 수 있다는 장점을 가진다. 하지만 다공성 탄소 자체로는 수소분자와의 친화력이 부족할 뿐만 아니라 다공성 탄소재료의 낮은 흡착에너지로 상온에서 수소저장은 기대에 크게 못 미치는 실정이다. 따라서 기존의 탄소재료를 개질하여 수소저장량을 크게 늘리고자 하는 연구가 시도되어 왔다. 하지만 종래의 방법들은 단지 다양한 탄소재료에 단순하게 금속염의 유무에 따른 수소저장의 결과만을 평가해 왔다는 데에 한계가 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<7> 본 발명은 큰 비표면적을 갖는 탄소나노섬유를 이용하여 고용량의 수소저장용 전이금속 도금된 다공성 탄소나노섬유 복합체의 제조방법을 제공한다. 또한 최적의 함량, 분산율 및 비표면적을 갖는 고용량의 수소저장용 전이금속 도금된 다공성 탄소나노섬유 복합체의 제조방법을 제공한다. 또한, 본 발명은 상기 제조방법으로 제조된 수소저장용 전이금속 도금된 다공성 탄소나노섬유 복합체를 포함하는 전기화학소자의 전극 재료용 활물질을 제공한다.

과제 해결수단

<8> 본 발명은 전이금속 도금된 다공성 탄소나노섬유 복합체의 제조방법에 있어서, 전해도금조 내에 1) 전이금속판으로 이루어진 양극과 2) 비표면적이 500 ~ 3000 m^2/g이고, 기공부피가 0.1 ~ 2.0 cc/g이며, 직경은 10 ~ 500 nm인 다공성 탄소나노섬유가 전도성 지지체에 고정되어 이루어진 음극을 놓고, 상기 양극과 음극 간에 0.01 ~ 5.0 A/m^2의 전류밀도로 15 ~ 300 초 동안 전류를 인가하는 것을 포함하는 수소저장용 전이금속 도금된 다공성 탄소나노섬유 복합체의 제조방법을 제공한다.

효 과

<9> 본 발명에 따른 수소저장용 전이금속 도금된 다공성 탄소나노섬유 복합체의 제조방법은 전해도금의 조건을 제어함으로써, 전이금속의 함량과 분산율을 정밀하게 제어할 수 있는 효과가 있다. 이로써, 최적의 함량, 분산

율 및 비표면적을 갖는 고용량의 수소저장용 전이금속 도금된 다공성 탄소나노섬유 복합체를 제조할 수 있는 효과가 있다. 또한 상기 제조방법으로 제조된 수소저장용 전이금속 도금된 다공성 탄소나노섬유 복합체는 전기화학소자의 전극 재료용 활물질로 유용하게 사용될 수 있는 효과가 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<10> 본 발명에서는 수소저장재료로서 고비표면적을 갖는 다공성 탄소나노섬유를 사용하였고, 표면에 전이금속을 도금하였는 바, 도금의 방법으로는 전해도금법을 이용하였다.

<11> 이러한 전해도금법을 이용하여 전이금속의 한 종류인 니켈(Ni)을 도금한 탄소섬유를 제조한 발명은 이미 대한민국특허등록번호 제10-0572995호에서 공지된 바 있다. 그러나 상기 발명과 본원 발명은 발명의 목적, 구성, 효과 및 용도에 있어서, 완전히 다른 발명이다.

<12> 우선, 대한민국특허등록번호 제10-0572995호에 따른 니켈이 도금된 탄소섬유는 황산니켈($NiSO_4$), 염화니켈($NiCl_2$) 및 붕산(H_3BO_3)을 주성분으로 포함하는 전해질 용액을 사용하여 니켈을 통상의 탄소 섬유에 도금한 것으로서, 상기 니켈 도금된 탄소섬유는 탄소섬유 자체 표면의 손상을 방지하고, 산소 관능기를 탄소섬유 표면에 도입하여 매트릭스 수지와의 계면결합력을 향상시킴으로써, 초경량 첨단 소재로 이용하고자 하였다.

<13> 그러나 본원 발명에 따른 전이금속 도금된 다공성 탄소나노섬유 복합체는 특히, 비표면적이 500 ~ 3000 m^2/g이고, 기공부피가 0.1 ~ 2.0 cc/g이며, 직경은 10 ~ 500 nm인 것을 사용함으로써, 상기 대한민국특허등록번호 제10-0572995호와는 근본적인 차이점이 발생한다. 상기 제10-0572995호 특허는 복합재료용 보강재의 기능향상을 위한 것으로, 탄소섬유 표면 전체에 고르게 니켈막을 형성시키는 데에 그 목적이 있는 바, 금속입자, 및 분산율 등에 대한 고려가 전혀 필요하지 않았다. 그러나, 본 발명은 특정의 비표면적, 기공부피 및 직경을 갖는 다공성 탄소나노섬유를 담지체로 하는 일종의 촉매물질이기 때문에 금속을 최대한 단분산시켜야 하고, 담지체 전체에 높은 분산율로 분산되어야 하며, 최대한의 활성표면적(active area)을 증대시켜야 한 데에 발명의 목적이 있다. 또한, 상기 제10-0572995호와 같은 방법으로 니켈막을 형성할 경우에는, 수소와의 반응면적이 매우 작아지게 되고, 최종적으로 높은 수소저장값을 얻을 수 없다는 효과상의 차이점 또한 명확하다.

<14> 또한, 본 발명은 고르게 높은 비표면적을 갖는 다공성 탄소물질에 금속을 도입하는 것이 가능한 바, 이차전지, 연료전지, 슈퍼커패시터 등의 전기화학 소자의 전극에 적용될 경우, 금속을 얼마나 고르게 분산시키며, 단분산에 가까운 분산을 이루는가가 고급 전극재료의 필수사항이기 때문에 본 발명에 따른 나노분산된 다공성 탄소나노섬유의 응용이 매우 광범위 할 것으로 기대된다. 하지만 본 발명을 통해 제조되는 금속/다공성 탄소나노섬유의 근본적 적용 용도는 수소저장용 복합체이다.

<15> 상기 두 발명은 발명의 목적 및 구성, 그리고 이용하고자 하는 효과 및 용도가 모두 상이한 바, 통상의 당업자 판단하였을 때, 완전히 다른 발명임이 자명하다.

<16> 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.

<17> 본 발명에서는 상기의 다공성 탄소나노 섬유에 전이금속을 전해도금함으로써 고 수소저장능력을 갖는 전이금속 도금된 다공성 탄소나노섬유 복합체를 제조하는 데에 그 특징이 있다. 이러한 전해도금은 전해 도금조 내에 전해액, 양극 및 음극을 놓고 전류를 인가하여 이루어진다. 상기 전해액은 당 분야에서 일반적으로 사용되는 방법으로 특별히 한정하지 않으나, 예를 들어 수용액 상에서 이온화가 쉬운 sulfide계, chloride계 및 nitride계 금속염 등을 사용할 수 있다.

<18> 또한, 전해도금을 위한 양극으로서, 전이금속을 포함하는 금속판을 도입하였다. 상기 전이금속은 전이금속 자체의 높은 전자수용체(electron acceptor)의 특성을 이용하여, 다공성 탄소섬유의 표면에 수소의 부분분극(partial polarization)을 유도하는 수소 친화점을 부여기 위하여 도입한 것으로, 낮은 전류 밀도로 나노크기의 전이금속 도금을 통해 금속의 활성 표면적(active area)을 극대화하는 효과 및 이를 통해 수소 저장값을 증대시키는 효과를 얻을 수 있을 것으로 기대된다. 따라서 상기 전이금속은 백금(Pt), 구리(Cu), 니켈(Ni), 은(Ag), 크롬(Cr), 알루미늄(Al), 철(Fe), 코발트(Co), 루테늄(Ru) 및 아연(Zn) 중에서 선택된 1종의 단일금속 또는 2종 이상의 복합금속을 사용할 수 있다.

<19> 또한, 전해도금을 위한 음극으로서, 다공성 탄소나노섬유를 전도성 지지체에 고정하여 도입하였다. 본 발명에서 사용한 다공성 탄소나노섬유는 비표면적이 500 ~ 3000 m^2/g이고, 기공부피가 0.1 ~ 2.0 cc/g이며, 직경은 10 ~ 500 nm인 것을 특징으로 한다. 이 때, 탄소나노섬유의 비표면적은 수소저장 능력을 향상시키는 데에

가장 큰 영향을 미치는 바, 비표면적이 500 m^2/g 미만인 경우에는 너무 낮은 비표면적으로 인해 금속도입에 따른 비표면적 감소로 충분한 수소와의 접촉면적 부족에 따른 낮은 수소저장 값을 나타내는 문제점이 발생할 수 있고, 3000 m^2/g을 초과하는 경우에는 너무 복잡한 기공구조로 인한 수소 저장/방출 거동의 어려운 문제점이 있을 수 있다. 또한, 탄소나노섬유의 기공부피는 수소가 실제적으로 저장될 수 있는 공간적 의미를 가지는 바, 기공 부피가 0.1 cc/g 미만인 경우에는 너무 작은 공간에 따른 수소저장의 어려움이 있으며, 2.0 cc/g을 초과하는 경우에는 미세기공의 분율이 너무 작아져, 공간은 넓지만 실제 수소저장량은 낮아지는 문제점이 있다.

또한, 탄소나노섬유의 직경은 미세기공의 깊이에 영향을 미치는 바, 직경이 10 nm 미만인 경우에는 실제적으로 미세기공을 부여하기 어려움이 있고, 직경이 500 nm를 초과하는 경우에는 미세기공이 외부로 돌출되지 않고 내부에 형성될 수 있는 문제점이 있으므로 상기 범위의 다공성 탄소나노섬유를 사용하는 것이 본 발명의 가장 큰 기술적 특징이다.

<20> 이러한 다공성 탄소나노섬유의 제조방법은 당 분야에서 일반적으로 사용되는 방법으로 특별히 한정하지 않으나, 특히, 고온기상산화에 의하여 제조된 다공성 탄소나노섬유를 사용할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 다공성 탄소나노섬유는 화학기상증착법(Chemical vapor deposition, CVD) 또는 전기방사법으로 제조한 후, 이산화탄소 및 수증기 분위기 조건과 600 ~ 1500 ℃의 온도에서 약 30 분 이상 활성화함으로써 보다 용이하게 얻어질 수 있다. 이러한 다공성 탄소나노섬유의 내부구조는 판상, 컵상 및 생선뼈 모양 중에서 선택된 흑연구조를 포함하고, 입상, 분말상, 직포 및 부직포 중에서 선택된 형태로 존재하는 것을 사용할 수 있다.

<21> 본 발명의 전해도금은 상기 전해용액 내에 놓인 양극과 음극 간에 0.01 ~ 5.0 A/m^2의 전류밀도로 15 ~ 300 초 동안 전류를 인가함으로써 이루어진다. 절류밀도가 0.01 A/m^2 미만에서는 음극에서 방출되는 전자 및 양극에서 산화되어 나오는 전이금속 이온의 농도가 낮은 관계로 탄소나노섬유 표면에 생성되는 전이금속의 양이 적기 때문에 바람직하지 못하고, 5.0 A/m^2를 초과하면 다량으로 초과되어 나온 전이금속 이온이 탄소나노섬유 표면에 피트를 발생시킴으로 인하여 계면 활성이 떨어지는 문제점이 발생하기 때문에 상기 조건에서 진행하는 것이 좋다. 또한, 전류인가 시간이 15초 미만에서는 음극에서 방출되는 전자 및 양극에서 산화되어 나오는 전이금속 이온의 농도가 낮은 관계로 탄소나노섬유 표면에 생성되는 전이금속의 양이 적기 때문에 바람직하지 못하고, 300초를 초과하면 다량으로 초과되어 나온 전이금속 이온이 탄소나노섬유 표면에 피트를 발생시킴으로 인하여 계면 활성이 떨어지는 문제점이 발생하기 때문에 상기 조건에서 진행하는 것이 좋다.

<22> 본 발명에 따른 수소저장용 전이금속 도금된 다공성 탄소나노섬유 복합체의 전이금속은 전이금속이 담지된 다공성 탄소나노섬유의 전체 중량에 대하여, 0.01 ~ 30 중량%의 도금양을 갖는 것이 좋다. 보다 바람직하게는 0.1 중량% ~ 10 중량%의 도금양을 갖을 수 있다. 이 때, 도금양이 너무 많으면 금속 입자 간에 뭉침 현상이 발생하고, 이로 인해 기공구조의 막힘 현상 및 비표면적의 감소 등을 야기하게 되기 때문이다. 또한, 상기 다공성 탄소나노섬유 복합체에 도금된 전이금속은 1.5 ~ 20 nm의 직경을 갖는 것을 특징으로 하며, 0.01 ~ 50 면적%의 금속 분산율을 갖는 것을 특징으로 한다. 금속 분산율이란 전이금속 도금된 다공성 탄소나노섬유 복합체에 도입된 전이금속의 분산율을 나타내는 것으로, 화학적 흡착법(chemisorption)에 의하여 활성 영역(active area)을 구하고, 이것을 다공성 탄소나노섬유 복합체의 외부표면적(external area)의 값으로 나눈 백분율을 의미하는 바, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 10 면적%의 금속 분산율을 갖는 것을 특징으로 한다.

<23> 상기와 같이 제조된 수소저장용 전이금속 도금된 다공성 탄소나노섬유 복합체는 0.01 ~ 3 중량 %의 수소을 함유하고 있는 것을 특징으로 한다. 종래에는 1 중량% 이상의 수소저장용량을 보고하고 있는 연구결과가 없는 실정에서, 본 발명에 따른 수소저장용 전이금속 도금된 다공성 탄소나노섬유 복합체는 수소저장매체뿐만이 아니라, 연료전지, 이차전지 및 슈퍼커패시터와 같은 전기화학소자의 전극 재료용 활물질로 유용하게 사용될 수 있는 효과가 있다.

<24> 이하, 본 발명은 다음의 실시예에 의거하여 더욱 상세하게 설명하였으나, 본 발명이 다음의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<25> **제조예: 다공성 탄소나노섬유의 제조**

<26> 본 발명에 사용한 다공성 탄소나노섬유는 화학기상증착법(Chemical vapor deposition, CVD)으로 제조된 상업화된 탄소나노섬유를 기상산화법을 통하여 제조하였다. 1000 ℃ 이상의 고온에서 기상 산화하여 제작하였고, 길이는 약 100 μm인 것을 사용하고, 직경, 기공부피 및 비표면적은 하기 표 1에 나타낸 것을 사용하였다.

<27> **실시예 1 ~ 16 및 비교예 1 ~ 6**

<28> 본 발명에서는 다공성 탄소나노섬유에 전이금속을 도입하기 위하여 전해도금 방법을 사용하였고, 전해질 용액으로써 sulfide계 및 chloride계 금속염을 혼합하여 사용하였다. 양극과 음극로서, 각각 도금하고자 하는 전이금속의 금속판과 전도성 물질로 세팅된 다공성 탄소나노섬유를 사용하였으며, 상기 전이금속의 종류는 하기 표 1에 나타낸 바와 같이 준비된 것을 사용하였다.

<29> 또한, 본 발명에서는 전해도금의 전류밀도 및 도금 시간은 하기 표 1에 나타낸 조건에서 실시하였다.

<30> 이상과 같이 제조된 각각의 전이금속 도금된 다공성 탄소나노섬유 복합체는 2차 증류수로 충분히 세척한 후, 120 ℃로 설정된 건조기에서 24 시간 동안 건조시켰다.

표 1

구분	전이금속	다공성탄소나노섬유			전해도금	
		비표면적 (m^2/g)	기공부피 (cc/g)	직경 (nm)	전류밀도 (A/m^2)	시간 (초)
실시예 1	Pt	1725	1.85	55	0.05	60
실시예 2		1510	1.72	55	0.1	60
실시예 3		1420	1.63	55	0.5	60
실시예 4		1115	1.33	55	1.0	60
실시예 5	Cu	1630	1.79	55	0.1	30
실시예 6		1320	1.54	55	0.5	30
실시예 7		1215	1.42	55	2.5	15
실시예 8		980	1.15	55	5.0	20
실시예 9	Ni	1825	1.91	55	0.05	60
실시예 10		1620	1.78	55	0.1	60
실시예 11		1485	1.70	55	0.5	60
실시예 12		1360	1.58	55	3.0	60
실시예 13	Ag	1550	1.75	55	0.05	30
실시예 14		1315	1.53	55	0.01	60
실시예 15		1025	1.21	55	5.0	10
실시예 16		810	0.94	55	2.0	300
비교예 1	Ti	1925	1.94	55	0.005	300
비교예 2		420	0.51	55	7.0	10
비교예 3		250	0.22	55	2.0	700
비교예 4	Pt	240	0.22	55	1.0	250
비교예 5		180	0.19	55	1.0	300
비교예 6		150	0.16	55	2.0	500

<31>

<32> **실험예 1**

<33> **1. 투과전자 현미경(TEM) 관찰**

<34> 본 발명에 따른 전이금속의 도금 전, 후의 다공성 탄소나노섬유의 모폴로지(morphology) 및 전이금속의 입자직경을 측정하기 위해 투과전자현미경(Transmission electron microscope, TEM)을 이용하여 관찰하였다.

<35> **2. BET 비표면적 측정 ($m^2.g^{-1}$)**

<36> 본 발명에 따른 전이금속 도금된 다공성 탄소나노섬유 복합체 시료는 573 K의 온도에서 시료 내 잔류 압력이 10^{-3} torr 이하로 될 때까지 약 9 ~ 12 시간 동안 탈기(degassing)함으로써 전처리 하였다. 상기와 같이 전처리된, 전이금속 도금된 다공성 탄소나노섬유 복합체의 비표면적은 상기 복합체 시료 약 0.1 g에 대하여, 77 K 온도의 액체 질소 분위기 하에서 질소기체를 흡착질로 하여 흡착량을 측정하여 측정되었다.

<37> 상기와 같은 질소(N_2) 등온흡착시험 후, P/P_o (P는 부분 압력, P_o는 포화 증기압)가 약 0.05에서 0.3까지는 흡착량에 대해서 직선의 기울기를 나타내며, 이것으로부터 BET 비표면적을 구하였다.

<38> **3. 도입된 전이금속의 함량 측정 (중량%)**

<39> 본 발명에 따른 전이금속 도금된 다공성 탄소나노섬유 복합체의 전이금속의 함량은 원자흡광광도법(Atomic

absorption spectrophotometry, AAS)을 이용하여 측정하였다.

<40> **4. 금속분산율 측정 (면적%)**

<41> 본 발명에 따른 전이금속 도금된 다공성 탄소나노섬유 복합체에 도입된 전이금속의 분산율은 화학적 흡착법(chemisorption)에 의하여 활성영역(active area)을 구하고, 이것을 다공성 탄소나노섬유 복합체의 외부표면적(external area)의 값으로 나누어 백분율로 나타내었다.

<42> **5. 수소함유량 측정 (중량%)**

<43> 본 발명에 따른 전이금속 도금된 다공성 탄소나노섬유 복합체에 도입된 수소함유량을 측정하기 위하여, 상기 전이금속 도금된 다공성 탄소나노섬유 복합체 시료 0.3 g을 취하였다. 상기 시료는 573 K에서 잔류 압력을 10^{-3} torr 이하로 유지한 상태에서 6 시간 동안 탈기시켰고, 이후 BEL-HP(BEL Japan사, BEL High Pressure)을 이용하여 298 K, 100 기압의 조건에서 수소함유량을 측정하였다. 수소함유량의 측정방식은 step-by-step 방식을 사용하였다.

<44> 상기와 같은 방법으로 측정된 결과는 하기 표 2에 나타냈었다.

표 2

구분	전이금속	전해도금		입자직경 (nm)	전이금속의 함량 (중량%)	금속 분산율 (면적%)	수소 함유량 (중량%)
		전류밀도 (A/m^2)	시간 (초)				
실시예 1	Pt	0.05	60	1.5	1.3	5.2	0.52
실시예 2		0.1	60	3.2	3.4	7.4	1.74
실시예 3		0.5	60	5.2	5.5	9.2	2.42
실시예 4		1.0	60	8.7	7.2	7.5	2.13
실시예 5	Cu	0.1	30	2.9	2.1	3.5	0.41
실시예 6		0.5	30	10.2	7.2	4.2	1.51
실시예 7		2.5	15	15.4	9.4	3.5	1.20
실시예 8		5.0	20	18.7	11.2	3.3	1.05
실시예 9	Ni	0.05	60	3.8	1.5	3.9	0.44
실시예 10		0.1	60	4.7	3.1	5.8	1.21
실시예 11		0.5	60	5.3	5.4	8.5	1.68
실시예 12		3.0	60	9.2	8.2	7.2	1.51
실시예 13	Ag	0.05	30	5.2	2.3	1.2	0.27
실시예 14		0.01	60	7.5	4.2	2.5	0.35
실시예 15		5.0	10	12.4	6.5	3.2	0.42
실시예 16		2.0	300	14.2	7.9	3.0	0.38
비교예 1	Ti	0.005	300	0.9	0.005	측정불가 (도금양 극소)	0.05
비교예 2		7	10	2.7 ㎛	25	측정불가 (입자경이 비대)	0.01
비교예 3		2	700	120	18	측정불가 (cluster 형성)	0.02
비교예 4	Pt	1.0	250	14.1	15.5	55	0.007
비교예 5		1.0	300	16.7	13.5	60	0.006
비교예 6		2.0	500	65.2	20.2	측정불가 (cluster 형성)	0.01

<45>

<46> 상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1 ~ 16은 본 발명의 조건을 벗어나는 경우인 비교예 1 ~ 6과 비교하여, 적절한 비표면적의 확보와 함께 1 ~ 20 nm 크기의 전이금속이, 분산율이 1 ~ 10 면적%로 잘 분산되어 있음으로써, 수소함유량이 개선되는 것을 확인할 수 있었다.

<47> **실험예 2**

<48> 상기 실시예 1에서 제조한 전이금속 도금된 다공성 탄소나노섬유 복합체를 슈퍼커패시터용 전극 활물질로 사용하여 단위 cell을 제조하였다. KOH 4M을 전해질로하여 커패시턴스 측정결과 일반 활성탄 전극이 약 50 F/g

정도인 반면, 본 발명에서 제조된 실시예 1번을 이용한 전극의 경우 80 F/g의 높은 값을 보였다. 이를 통해 본 발명에서 제조된 소재를 통해 커패시터용 전극재로의 활용이 가능한 것을 확인하였다.

도면의 간단한 설명

<49> 도 1은 본 발명에서 제조된 전해도금 조건에 따른, 전이금속 도금된 다공성 탄소나노섬유 복합체의 TEM 사진을 나타낸 것으로, (a)는 전이금속 도금 전의 다공성 탄소나노섬유, (b)는 실시예 2에 따라서 제조된 전이금속 도금된 다공성 탄소나노섬유 복합체, 및 (c)는 실시예 4에 따라서 제조된 전이금속 도금된 다공성 탄소나노섬유 복합체의 TEM 사진을 나타낸 것이다.

도면

도면1

