



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년07월21일
 (11) 등록번호 10-1420084
 (24) 등록일자 2014년07월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 D01F 6/88 (2006.01) D06M 11/83 (2006.01)
 D01D 5/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0053316
 (22) 출원일자 2013년05월10일
 심사청구일자 2013년05월10일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020130037604 A
 KR101326295 B1
 JP2011153397 A
 JP02974257 B

(73) 특허권자
 한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
 박병기
 대전 유성구 어은로 57, 106동 302호 (어은동, 한빛아파트)
 윤상준
 대전 서구 청사서로 41, 105동 1101호 (월평동, 백합아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 이원희

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 최봉돈

(54) 발명의 명칭 **전도성 장섬유의 제조방법 및 이를 통해 제조된 전도성 장섬유**

(57) 요약

본 발명은 전도성 장섬유의 제조방법 및 이를 통해 제조된 전도성 장섬유에 관한 것으로서, 상세하게는, 4.5 : 5.5 내지 5.5 : 4.5의 중량비로 혼합된 폴리아미드이미드(poly(amide-co-imide)) 및 폴리 트리멜리틱산 무수염 화물-4,4'-메틸렌디아닐린(Poly(trimellitic anhydride chloride-co-4,4'-methylenedianiline))을 포함하는 방사용액을 전기방사하여 장섬유를 제조하는 단계(단계 1); 및 상기 단계 1에서 제조된 장섬유를 폴리에틸렌글라이콜(PEG, polyethyleneglycol) 수용액, 전도성 금속 전구체 용액, 환원성 용액 및 세척액에 순차적으로 담지하여 장섬유 표면에 전도성 입자를 코팅하는 단계(단계 2);를 포함하며 상기 단계 2는 장섬유를 회수하는 회수부로 장섬유를 이동시킴에 따라 연속적으로 수행되는 것을 특징으로 하는 전도성 장섬유의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따른 전도성 장섬유의 제조방법은 기존 무전해도금을 하기 위한 알칼리용액으로 하는 표면처리나 귀금속 촉매 사용 방식에 비하여 사용장비나 시간이 많이 필요치 않는 간편한 방법이다. 또한, 이러한 방식을 연속적으로 코팅할 수 있는 단일 공정을 개발하여 무전해도금 시간을 단축시켜 생산성을 획기적으로 증가시킬 수 있어 실제 산업으로의 적용을 용이하게 할 수 있다는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이재락

대전 유성구 대덕대로541번길 68, 101동 204호 (도룡동, 현대아파트)

마자지 바랏

대전시 유성구 신성동 19

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 SI-1309

부처명 기획예산처

연구사업명 정부출연 일반사업

연구과제명 주력산업 융합형 그린정밀화학소재 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2013.01.01 ~ 2013.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

4.5 : 5.5 내지 5.5 : 4.5의 중량비로 혼합된 폴리아미드이미드(poly(amide-co-imide)) 및 폴리 트리멜리틱산 무수염화물-4,4'-메틸렌디아닐린(Poly(trimellitic anhydride chloride-co-4,4'-methylenedianiline))을 포함하는 방사용액을 전기방사하여 장섬유를 제조하는 단계(단계 1); 및

상기 단계 1에서 제조된 장섬유를 폴리에틸렌글라이콜(polyethyleneglycol) 수용액, 전도성 금속 전구체 용액, 환원성 용액 및 세척액에 순차적으로 담지하여 장섬유 표면에 전도성 입자를 코팅하는 단계(단계 2);를 포함하며 상기 단계 2는 장섬유를 회수하는 회수부로 장섬유를 이동시킴에 따라 연속적으로 수행되는 것을 특징으로 하는 전도성 장섬유의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 용매는 디메틸설폭사이드(DMSO, dimethyl sulfoxide) 및 테트라하이드로퓨란(THF, tetrahydrofuran)을 7:3 내지 2:8의 중량비로 혼합한 용액인 것을 특징으로 하는 전도성 장섬유의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 단계 2의 폴리에틸렌글라이콜 수용액의 농도는 0.5 내지 4.0 몰농도인 것을 특징으로 하는 전도성 장섬유의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 단계 2의 전도성 금속 전구체는 은(Ag) 전구체, 구리(Cu) 전구체, 니켈(Ni) 전구체, 백금(Pt) 전구체 및 팔라듐(Pd) 전구체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 전도성 장섬유의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 단계 2의 환원성 용액은 알칼리 금속의 수소화붕소화물, 알칼리 토금속의 수소화붕소화물, 알데히드를 포함하는 유기화합물, 포름산(formic acid) 및 아세트산(acetic acid)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 전도성 장섬유의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 단계 2의 세척액은 물 및 C₁ 내지 C₃ 알콜로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 전도성 장섬유의 제조방법.

청구항 7

제1항의 제조방법으로 제조되는 전도성 장섬유.

청구항 8

제7항의 전도성 장섬유를 포함하는 전극.

청구항 9

제8항의 전극을 포함하는 전자소자.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 전자소자는 태양전지, 슈퍼 캐패시터 및 디스플레이 소자를 포함하는 군으로부터 선택되는 전자소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 전도성 장섬유의 제조방법 및 이를 통해 제조된 전도성 장섬유에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 인류는 최초 자연의 천연 재료에서 섬유를 획득한 이래로 섬유 산업을 꾸준히 발전시켜 왔다. 과거의 섬유는 의복 제작 등 제한적인 용도로 사용되었으나, 1940년대 화학산업의 발전과 더불어 나일론 등 인공 합성섬유의 제작이 가능하게 되었고, 활용분야가 확대되었다.

[0003] 1960년대 이후로 고강도 탄소섬유를 대량 생산할 수 있게 되었다. 이러한 섬유의 발전은 최근 산업의 여러 분야에서 요구하는 나노직경을 갖는 섬유 제조의 기초가 되었다. 현재 나노섬유 및 탄소나노섬유는 복합재료, 필터, 생체재료, 화장품, 군사 등 고부가가치산업의 첨단기술로 자리매김하고 있다.

[0004] 일반적으로 나노섬유는 섬유직경이 1 내지 1,000 nm 수준인 초극세섬유를 말하며, 나노섬유는 마이크로 사이즈의 섬유에서는 얻을 수 없는 다양한 물리적, 화학적 성질들을 제공할 수가 있으며, 나노섬유로 구성된 웹은 다공성을 갖는 분리막형 소재로서 각종 필터류, 상처치료용 드레싱, 인공지지체(scaffolds), 생화학무기 방어용 의복, 2차 전지용 격리막(battery membranes), 나노복합체 등의 다양한 분야에서 매우 유용하게 사용될 수 있다.

[0005] 한편, 1934년 Formhals가 정전기적 힘을 사용한 고분자섬유의 생산에 대한 장치를 개발한 이래 많은 연구자들이 다양한 고분자를 사용하여 전기방사를 실시하고 전기방사의 방사성 및 생산성을 증가시키기 위해 다양한 전기방사장치에 관한 개선 및 응용이 활발히 진행되고 있다.

[0006] 최근 나노섬유 제조는 플래시 방사법, 정전 방사법, 멜트블로운 방사법 등이 많이 이용되고 있는데 플래시 방사법의 경우 생산성이 높고 대량생산이 가능하나, 높은 압력을 필요로 하기 때문에 위험하며 섬유의 직경을 가늘게 하는 데에는 한계가 있다. 정전 방사법의 경우 섬유의 직경을 가늘게 하는 데는 효과적이거나 폴리머를 용해시

키기 위해 사용되는 용제가 불안정하여 대량생산에는 한계가 있고 생산성이 저하되는 문제가 있다. 펠트블로운 방사법의 경우 플래시 방사 및 정전 방사법에 비해 수율이 우수하나, 섬유직경을 나노미터 수준으로 극세화하는 데에는 한계가 있다.

[0007] 이러한 문제점을 해결하기 위해 대한민국특허 10-2004-0040692호 및 대한민국특허 2003-0077384호에서는 펠트블로운 방사법과 정전 방사법을 절충하여 생산성과 수율을 향상시킨 초극세 섬유의 제조방법을 제시하고 있다.

[0008] 그러나, 이와 같은 기존의 전기방사 관련기술들은 생산성을 증가시키기 위한 것으로 주로 전기방사 장치의 개조 및 개선에 관한 것이다. 이런 기술들은 고분자 재료의 개질은 배제하고 방사방식이나 방사조건상의 개선만을 목적으로 하고 있기 때문에 전기방사의 방사효율 및 생산성을 진보시키는 데 있어서 한계를 가질 수밖에 없다. 따라서 고분자 원료물질을 개선하고 이를 전기방사를 통한 상업적 생산에 적용하여 생산성을 향상시키고 방사효율을 올릴 수 있다면 방사 장치의 개선과 더불어 큰 시너지효과를 가져올 수 있을 것으로 기대되며, 알려진 기술로는 원료물질의 점도 및 완화시간이 전기방사의 효율에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.

[0009] 한편, 폴리아미드섬유나 폴리에틸렌 테레프탈레이트 섬유와 같은 합성섬유는 일반적으로 정전기가 발생하여 대전하기 쉬운 문제가 있으며, 이러한 문제를 해결하기 위하여 섬유에 전도성을 부여하고자하는 기술이 연구되어 왔다. 전도성 섬유는 카펫트 등의 섬유제품에 혼용되어 대전방지 성능을 부여할 수 있어 광범위하게 사용되고 있으며, 전도성이 높은 섬유를 제조하기 위해서 일본특공소 제57-25647호에서는 도전층이 섬유표면에 노출되어 있는 섬유, 섬유표면상에 도전성 물질을 코팅시켜서 제조된 도전성섬유 또는 금속섬유가 개시된 바 있다.

[0010] 또한, 고분자 섬유의 전기적 물성을 향상시키기 위하여, 카본블랙(Carbon Black), 카본섬유(Carbon Fiber), 스틸섬유(Steel Fiber), 은, 니켈, 구리, 백금 등의 전도성 물질을 이용하는 연구가 많이 진행되고 있으며, 최근 들어서는 고분자 섬유를 전극재료로 이용하여 태양전지, 슈퍼 캐패시터 등의 효율을 향상시키고자 하는 연구가 진행되고 있다. 아울러, 상기와 같이 다양한 분야에 적용될 수 있는 나노크기의 전도성 장섬유를 제조하기 위한 연구가 지속적으로 요구되고 있는 실정이다.

[0011] 상기 전기적 물성을 향상시키기 위한 방법 중, 은, 니켈, 구리, 백금 등의 금속 나노입자 코팅에 사용되는 무전해도금법은 금속 전구체와 환원제의 혼합용액을 사용하여 침지시키는 딥 코팅 방법을 사용한다. 하지만 딥 코팅 방법은 금속 전구체와 환원제의 혼합용액을 사용하여 금속 나노입자의 직접적인 환원으로 금속 나노입자를 코팅하는 방법으로서, 사용했던 용액을 다시 사용할 수 없을 뿐만 아니라, 침지시키는 시간이 길어 생산시간이 늘어나고, 복잡하다는 단점이 있다.

[0012] 이에 본 발명자들은 전도성 장섬유의 제조방법에 대하여 연구하던 중, 폴리아미드이미드와 폴리 트리멜리틱산 무수염화물-4,4'-메틸렌디아닐린을 이용하여 장섬유를 제조한 후, 장섬유를 회수하는 회수부로 장섬유를 이동시킴에 따라 폴리에틸렌글라이콜 수용액, 전도성 금속 전구체 수용액, 환원성 용액 및 세척액에 순차적으로 담지시키는 연속공정을 통해 전도성 장섬유를 제조하면 시간이 획기적으로 단축되어 대량생산에 용이할 뿐만 아니라, 용액들을 재활용함으로써 경제성과 환경문제를 해결할 수 있음을 발견하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명의 목적은 전도성 장섬유의 제조방법 및 이를 통해 제조된 전도성 장섬유를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은
- [0015] 4.5 : 5.5 내지 5.5 : 4.5의 중량비로 혼합된 폴리아미드이미드(poly(amide-co-imide)) 및 폴리 트리멜리트산 무수염화물-4,4'-메틸렌디아닐린(Poly(trimellitic anhydride chloride-co-4,4'-methylenedianiline))을 포함하는 방사용액을 전기방사하여 장섬유를 제조하는 단계(단계 1); 및
- [0016] 상기 단계 1에서 제조된 장섬유를 폴리에틸렌글라이콜(PEG, polyethyleneglycol) 수용액, 전도성 금속 전구체 용액, 환원성 용액 및 세척액에 순차적으로 담지하여 장섬유 표면에 전도성 입자를 코팅하는 단계(단계 2);를 포함하며, 상기 단계 2는 장섬유를 회수하는 회수부로 장섬유를 이동시킴에 따라 연속적으로 수행되는 것을 특징으로 하는 전도성 장섬유의 제조방법을 제공한다.
- [0017] 또한, 본 발명은 상기의 제조방법으로 제조되는 전도성 장섬유를 제공한다.
- [0018] 나아가, 본 발명은 상기의 전도성 장섬유를 포함하는 전극을 제공한다.

발명의 효과

- [0019] 본 발명에 따른 전도성 장섬유의 제조방법은 기존 무전해도금을 하기 위한 알칼리용액으로 하는 표면처리나 귀 금속 촉매 사용 방식에 비하여 사용장비나 시간이 많이 필요치 않는 간편한 방법이며, 폴리에틸렌글리콜(PEG, polyethyleneglycol)이 친수성, 무독성이면서 생물학종 및 화학종과 친화성을 가지고 있어 이를 이용하여 금속 입자를 코팅한 장섬유를 항세균제, 바이오 센서와 전지의 전극 등으로 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 제조방법은 금속 입자를 연속적으로 코팅할 수 있는 단일 공정으로 장섬유를 제조함에 따라 무전해도금 시간을 단축시켜 생산성을 획기적으로 증가시킬 수 있는바, 실제 산업으로의 적용을 용이하게 할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 본 발명에 따른 전도성 장섬유의 제조방법을 개략적으로 도시한 그림이고;
- 도 2는 본 발명에 따른 제조방법에서 장섬유 표면으로 금속나노입자를 코팅하는 코팅하는 공정을 개략적으로 도시한 그림이고;
- 도 3은 본 발명에 따른 실시예 1 내지 실시예 5에서 제조된 전도성 장섬유의 주사전자현미경 이미지이고;
- 도 4(a)는 본 발명에 따른 실시예 2에서 제조된 전도성 장섬유의 에너지 분산 X-선 스펙트럼이고; (b)는 X-선 회절 분석(XRD) 그래프이고;
- 도 5는 본 발명에 따른 실시예 1 내지 실시예 5에서 제조된 장섬유의 X-선 광전자 분광(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 분석한 결과의 그래프이고;
- 도 6은 본 발명에 따른 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 장섬유의 X-선 광전자 분광(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 분석한 결과의 그래프이고;
- 도 7은 본 발명에 따른 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 장섬유와 폴리에틸렌글라이콜의 적외선 분광(FT-IR, fourier transform infrared spectrascopy)을 분석한 결과의 그래프이고;
- 도 8은 본 발명에 따른 실시예 1 내지 실시예 4 및 실시예 5에서 제조된 장섬유의 적외선 분광(FT-IR, fourier transform infrared spectrascopy)을 분석한 결과의 그래프이고;
- 도 9는 본 발명에 따른 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2의 원자힘 현미경으로 관찰한 이미지이고;
- 도 10은 본 발명에 따른 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 4에서 제조된 장섬유의 인장강도를 측정된 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 본 발명은

- [0022] 4.5 : 5.5 내지 5.5 : 4.5의 중량비로 혼합된 폴리아미드이미드(poly(amide-co-imide)) 및 폴리 트리멜리틱산 무수염화물-4,4'-메틸렌디아닐린(Poly(trimellitic anhydride chloride-co-4,4'-methylenedianiline))을 포함하는 방사용액을 전기방사하여 장섬유를 제조하는 단계(단계 1); 및
- [0023] 상기 단계 1에서 제조된 장섬유를 폴리에틸렌글라이콜(PEG, polyethyleneglycol) 수용액, 전도성 금속 전구체 용액, 환원성 용액 및 세척액에 순차적으로 담지하여 장섬유 표면에 전도성 입자를 코팅하는 단계(단계 2);를 포함하며 상기 단계 2는 장섬유를 회수하는 회수부로 장섬유를 이동시킴에 따라 연속적으로 수행되는 것을 특징으로 하는 전도성 장섬유의 제조방법을 제공한다.
- [0024] 이하, 본 발명을 단계별로 상세히 설명한다.
- [0025] 본 발명에 따른 전도성 장섬유의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1은 4.5 : 5.5 내지 5.5 : 4.5의 중량비로 혼합된 폴리아미드이미드(poly(amide-co-imide)) 및 폴리 트리멜리틱산 무수염화물-4,4'-메틸렌디아닐린(Poly(trimellitic anhydride chloride-co-4,4'-methylenedianiline))을 포함하는 방사용액을 전기방사하여 장섬유를 제조하는 단계이다.
- [0026] 상기 단계 1의 방사용액은 폴리아미드이미드 및 폴리 트리멜리틱산 무수염화물-4,4'-메틸렌디아닐린을 4.5 : 5.5 내지 5.5 : 4.5의 중량비로 용매에 용해시킴으로써 제조된다. 전기방사를 통해 장섬유를 제조하는데 적합한 점도인 방사용액을 제조할 수 있으며, 상기 범위를 벗어나는 중량비로 폴리아미드이미드 및 폴리 트리멜리틱산 무수염화물-4,4'-메틸렌디아닐린이 혼합되는 경우에는 제조된 섬유에 비드(bead)가 형성되거나, 섬유의 직경이 고르지 않는 문제가 발생할 수 있다.
- [0027] 상기 폴리 트리멜리틱산 무수염화물-4,4'-메틸렌디아닐린은 윤활제(lubricant)로서 이용되며, 상기 폴리 트리멜리틱산 무수염화물-4,4'-메틸렌디아닐린의 첨가량에 따라 장섬유 제조에 사용되는 혼합물의 점도를 적절하게 조절할 수 있어 균질한 직경으로 장섬유를 전기방사할 수 있다.
- [0028] 한편, 상기 단계 1의 용매는 디메틸설폭사이드(DMSO, dimethyl sulfoxide) 및 테트라하이드로퓨란(THF, tetrahydrofuran)을 7:3 내지 2:8의 중량비로 혼합한 용액인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 6:4의 중량비인 것이 좋다. 상기 테트라하이드로퓨란은 오원자고리(five-membered ring) 구조를 가지는 용매로서, 이를 사용할 경우 분자간의 반데르발스 힘에 의한 인력(attraction)을 향상시킬 수 있어 30 내지 80 중량% 사이의 범위에서 적절히 배합될 수 있다. 이때, 45 중량%를 초과하는 경우 전기방사시 연속적인 장섬유가 제조되지 않을 수 있으므로 40 중량%로 혼합되는 것이 가장 바람직하다.
- [0029] 상기 단계 1에서 폴리아미드이미드 및 폴리 트리멜리틱산 무수염화물-4,4'-메틸렌디아닐린은 용매에 25 내지 35 중량%로 용해되는 것이 바람직하다. 폴리아미드이미드 및 폴리 트리멜리틱산 무수염화물-4,4'-메틸렌디아닐린이 25 중량% 미만으로 용매에 용해되는 경우, 방사용액의 분자량이 낮아져 전기방사를 통해 장섬유를 제조하기 어려운 문제가 있고, 형성된 섬유상으로 다량의 비드(bead)들이 존재하는 문제가 있다. 또한, 폴리아미드이미드 및 폴리 트리멜리틱산 무수염화물-4,4'-메틸렌디아닐린이 35 중량%를 초과하여 용매에 용해되는 경우, 고분자 사슬들의 엉킴으로 인해 전기방사를 수행하기 어려운 문제가 있다.
- [0030] 상기 단계 1의 방사용액은 전기방사에 적합한 점도를 가지도록 조성이 적절히 조절되어 전기방사를 통해 장섬유를 제조할 수 있다. 이때, 제조된 방사용액의 조성에 따라 인가전압을 적절히 조절하여 수행될 수 있으며, 상기 단계 1의 전기방사는 8 내지 15 kV의 전압을 인가하여 수행되는 것이 바람직하다.
- [0031] 만약, 전기방사가 8 kV 미만의 인가전압 하에서 수행되는 경우, 섬유의 굵기가 증가하여 나노섬유가 아닌 극세사가 제조되는 문제가 있다. 또한, 전기방사가 15 kV를 초과하는 인가전압 하에서 수행되는 경우, 에너지 효율 측면에서 불필요한 에너지가 소모됨에 따라 경제적 손실이 발생하는 문제가 있으며, 전기방사의 수행이 매우 불

안정하여 형성된 장섬유를 포집하기 어려운 문제가 있다.

- [0032] 본 발명에 따른 전도성 장섬유의 제조방법에 있어서, 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 제조된 장섬유를 폴리에틸렌글라이콜(PEG, polyethyleneglycol) 수용액, 전도성 금속 전구체 용액, 환원성 용액 및 세척액에 순차적으로 담지하여 장섬유 표면에 전도성 입자를 코팅하는 단계로서,
- [0033] 상기 단계 2는 장섬유를 회수하는 회수부로 장섬유를 이동시킴에 따라 상기 단계 1에서 제조된 장섬유를 폴리에틸렌글라이콜 수용액, 전도성 금속 전구체 용액, 환원성 용액 및 세척액에 순차적으로 담지하는 공정을 연속적으로 수행하여 전도성 장섬유를 제조한다.
- [0034] 금속 나노입자를 코팅함에 있어서, 일반적으로 사용하는 딥 코팅 방법은 금속 전구체와 환원제의 혼합용액을 사용하여 금속 나노입자의 직접적인 환원으로 얻을 수 있다. 그러나, 이러한 딥 코팅 방법은 사용했던 용액을 다시 사용할 수 없을 뿐만 아니라, 침지시키는 시간이 길어 생산시간이 늘어나고, 복잡하다는 단점이 있다.
- [0035] 반면, 본 발명의 제조방법에서는 폴리아미드이미드와 폴리 트리멜리틱산 무수염화물-4,4'-메틸렌디아닐린을 이용하여 장섬유를 제조한 후, 장섬유를 회수하는 회수부로 장섬유를 이동시킴에 따라 폴리에틸렌글라이콜 수용액, 전도성 금속 전구체 용액, 환원성 용액 및 세척액에 순차적으로 담지시키는 연속공정을 통해 전도성 장섬유를 제조하여 시간을 획기적으로 단축할 뿐만 아니라, 용액들을 재활용함으로써 경제성과 환경문제를 해결할 수 있어 실제 산업에 적용하기에 용이하다.
- [0036] 한편, 상기 단계 2의 폴리에틸렌글라이콜(PEG, polyethyleneglycol) 수용액의 농도는 0.5 내지 4 몰농도인 폴리에틸렌글라이콜 수용액인 것이 바람직하다. 폴리에틸렌글라이콜 수용액의 농도가 0.5 몰농도 미만인 경우 장섬유의 표면이 충분히 활성화되지 못하여 금속 나노입자가 장섬유 표면에 균질 하게 형성되지 못한다는 문제점이 있고, 4 몰농도를 초과하는 경우 폴리에틸렌글라이콜이 과도하게 공급되어 폴리에틸렌글라이콜 조각이 석출되어 나타날 수 있어 금속 나노입자가 균질 하게 형성되지 못하는 문제점이 있다.
- [0037] 이때, 상기 단계 2의 폴리에틸렌글라이콜 수용액은 장섬유의 표면에서 강한 N-H...O, O-H...O 결합 및 약한 C-H...N 및 C-H...O 결합으로 관능기를 형성시킨다. 상기 관능기에는 금속 이온이 결합 될 수 있고, 상기 두 가지 결합으로는 크라운 에테르 구조인 왕관 형태의 금속 착화합물이 결합 될 수 있다.(도 2 참조).
- [0038] 상기 단계 2의 금속 전구체는 은(Ag) 전구체, 구리(Cu) 전구체, 니켈(Ni) 전구체, 백금(Pt) 전구체 및 팔라듐(Pd) 전구체 등인 금속 전구체이며, 상기 단계 2의 금속 전구체로는 이들 금속 전구체들을 1종, 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 이때, 상기 금속 전구체는 금속 양이온과 음이온이 결합 된 금속염으로서, 상기 음이온으로는 NO₃⁻, S₂⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻, HSO₄⁻, HCO₃⁻, 아세트산 등의 유기산의 음이온 및 할라이드이온 등의 음이온이 결합될 수 있지만, 상기 금속 전구체가 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0039] 상기 단계 2의 금속 전구체 용액은 금속 전구체와 용매를 혼합하여 제조될 수 있다. 또한, 상기 금속 전구체 용액과 혼합되는 용매는 특별히 제한되지 않지만 바람직하게는 물, 에탄올, 메탄올, 디메틸 포름아미드, 클로로포름 등을 사용할 수 있다. 더욱 바람직하게는, 물을 사용할 수 있다.
- [0040] 한편, 상기 단계 2의 환원성 용액은 알칼리 금속의 수소화붕소화물, 알칼리 토금속의 수소화붕소화물, 알데히드기를 포함하는 유기화합물, 포름산(formic acid) 및 아세트산(acetic acid) 등으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 환원성 용액을 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 알칼리 금속은 Na 또는 K, 상기 알칼리 토금속은 Ca 또는 Mg, 상기 알데히드기를 포함하는 유기화합물로는 포름알데히드(HCHO), 자일로즈와 같은 5탄당, 글루코즈와 같은 6탄당 등을 사용할 수 있다. 바람직하게는, 수소화붕소나트륨을 사용할 수 있다. 수소화붕소나트륨은 강한

환원성을 가지며, 다양한 금속 이온을 환원시킬 수 있는 능력을 가지고 있다.

- [0041] 또한, 상기 단계 2의 세척액은 물 및 C₁ 내지 C₃ 알콜을 사용할 수 있다. 예를 들어 상기 C₁ 내지 C₃ 알콜은 에탄올, 아이소프로필알콜 등을 사용할 수 있다.
- [0042] 이에, 장섬유를 회수하는 회수부로 장섬유를 이동시킴에 따라 폴리에틸렌글라이콜(PEG, polyethyleneglycol) 수용액, 금속 전구체 용액, 환원성 용액 및 세척액을 거쳐 연속적으로 수행되는 단일 공정을 통해 전도성 장섬유를 제조할 수 있다.
- [0043] 이에 따른 연속공정을 통해 전도성 장섬유를 제조하면 시간이 획기적으로 단축되어 대량생산에 용이할 뿐만 아니라, 용액들을 재활용함으로써 경제성과 환경문제를 해결할 수 있어 실제 산업으로의 적용을 용이하게 한다.
- [0044] 본 발명은
- [0045] 상기의 제조방법으로 제조되는 전도성 장섬유를 제공한다.
- [0046] 본 발명에 따른 전도성 장섬유는 원료물질로써 폴리아미드이미드와 폴리 트리멜리틱산 무수염화물-4,4'-메틸렌디아닐린을 이용하여 장섬유로 제조한 후, 제조된 장섬유에 금속을 도금함으로써 제조된다. 이때, 원료물질인 폴리아미드이미드와 폴리 트리멜리틱산 무수염화물-4,4'-메틸렌디아닐린은 4.5 : 5.5 내지 5.5 : 4.5의 중량비로 혼합되며, 상기 중량비로 혼합됨에 따라 전기방사에 적합한 점도를 갖는 혼합용액을 제조할 수 있다.
- [0047] 본 발명에 따른 전도성 장섬유는 상기 전기방사된 장섬유의 표면을 농도가 0.5 내지 4 몰농도인 폴리에틸렌글라이콜(PEG, polyethyleneglycol) 수용액으로 활성화시킨 후, 금속 나노입자를 무전해도금법으로 균일하게 형성시켜 제조할 수 있으며, 폴리에틸렌글라이콜의 농도가 1 내지 2 몰농도일 때 가장 균질한 전도성 장섬유를 제조할 수 있다.
- [0048] 또한, 장섬유를 회수하는 회수부로 장섬유를 이동시킴에 따라 폴리에틸렌글라이콜(PEG, polyethyleneglycol) 수용액, 금속 전구체 용액, 환원성 용액 및 세척액을 거쳐 무전해도금 과정을 연속적으로 수행하여 전도성 장섬유를 제조할 수 있다.
- [0049] 이에 따른 연속공정을 통해 전도성 장섬유를 제조하면 시간이 획기적으로 단축되어 대량생산에 용이할 뿐만 아니라, 용액들을 재활용함으로써 경제성과 환경문제를 해결할 수 있어 실제 산업으로의 적용을 용이하게 한다.
- [0050] 본 발명은
- [0051] 상기의 전도성 장섬유를 포함하는 전극을 제공한다.
- [0052] 상기 전도성 장섬유는 섬유의 표면에 금속 나노입자가 도금됨에 따라 우수한 전도성을 나타낼 수 있으며, 이에 따라 전극 재료로서 사용될 수 있다.
- [0053] 이에, 본 발명에서는 상기 전도성 장섬유를 포함하는 전극을 제공하며, 본 발명에 따른 전극은 전극의 접촉면적을 향상시킬 수 있고 대용량 전류를 흘릴 수 있으며, 이에 따라 효율이 향상될 수 있다. 이때, 상기 전극은 전해도금 또는 무전해도금의 전극일 수 있으며, 전술한 분야 외에도 전도성 섬유가 요구되는 다양한 분야에 적절히 이용될 수 있다.
- [0054] 상기 전극을 포함하는 것을 특징으로 하는 태양전지, 슈퍼 캐패시터 및 디스플레이 소자를 포함하는 군으로부터 선택되는 전자소자를 제공한다.

- [0055] 이하, 본 발명을 하기 실시예 및 실험예에 의해 더욱 상세히 설명한다.
- [0056] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시할 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0057] <실시예 1> 전도성 장섬유의 제조 1
- [0058] 단계 1: 폴리아미드이미드(poly(amide-co-imide)) 및 폴리 트리멜리트산 무수염화물-4,4'-메틸렌디아닐린(Poly(trimellitic anhydride chloride-co-4,4'-methylenedianiline))을 5:5의 중량비로 혼합한 후, 디메틸설폭사이드(DMSO, dimethyl sulfoxide) 및 테트라하이드로퓨란(THF, tetrahydrofuran)을 6:4의 중량비로 혼합한 용매에 30 중량%의 비율로 용해시켜 방사용액을 제조하였다.
- [0059] 상기 방사용액을 전기방사하여 섬유를 제조하였다. 이때, 상기 전기방사는 내경: 0.60 mm, 외경: 0.90 mm, 길이: 13 mm인 스테인레스 스틸 니들(MN-20G-13, Iwashita Engineering, JAPAN) 및 시린지 펌프(Syringe pump, KD Scientific-100, USA)를 사용하였으며, 상기 방사용액은 니들을 통해 100 내지 150 ml/분의 유량으로 8 내지 15 kV의 전압을 인가하여 방사되었다.
- [0060] 전기방사되는 니들의 끝과 방사된 장섬유를 포집하는 콜렉터(collector)의 거리는 10 cm로 고정되어 1차 습식회수가 수행되었다. 1차 습식회수에 사용된 콜렉터로부터 알루미늄 실린더형 드럼 콜렉터를 이용하여 권취함으로써 1000 내지 1500 rpm의 속도로 2차 회수가 수행되었다. 상기 회수된 장섬유를 진공챔버(vacuum chamber)에서 190 °C의 온도로 1 시간 동안 건조하여 용매를 증발시켰다. 이후, 상기 전기방사된 장섬유들은 가열로에서 240 °C의 온도로 1 시간 동안 가열하여 고리화되었다.
- [0061] 단계 2: 분자량 8000인 폴리에틸렌글라이콜(PEG, polyethyleneglycol)을 증류수에 녹여 0.5 몰농도의 폴리에틸렌글라이콜 수용액을 제조하여 제 1 용기에 준비하였다.
- [0062] 다음, 질산은(AgNO₃)을 증류수 용액이 투명해질 때까지 빠르게 자력교반(vigorous magnetic stirring)하여, 0.1 몰농도의 질산은 용액을 제조하여 제 2 용기에 준비하였다.
- [0063] 또한, 수소화붕소나트륨(NaBH₄)을 증류수에 녹여 0.5 몰농도의 환원성 용액을 제조하여 제 3 용기에 준비하였다.
- [0064] 상기 제 1 내지 3 용기를 순서대로 배치한 후, 장섬유를 회수하는 회수부로 장섬유를 이동시킴에 따라 폴리에틸렌글라이콜(PEG, polyethyleneglycol) 수용액, 금속 전구체 용액, 환원성 용액 및 세척액을 연속적으로 침지하는 과정을 수행하여 전도성 장섬유를 제조하였다.
- [0065] <실시예 2> 전도성 장섬유의 제조 2
- [0066] 상기 실시예 1의 단계 2에서 제 1 용기의 폴리에틸렌글라이콜 수용액의 농도가 1 몰농도인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전도성 장섬유를 제조하였다.
- [0067] <실시예 3> 전도성 장섬유의 제조 3
- [0068] 상기 실시예 1의 단계 2에서 제 1 용기의 폴리에틸렌글라이콜 수용액의 농도가 2 몰농도인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전도성 장섬유를 제조하였다.
- [0069] <실시예 4> 전도성 장섬유의 제조 4
- [0070] 상기 실시예 1의 단계 2에서 제 1 용기의 폴리에틸렌글라이콜 수용액의 농도가 4 몰농도인 것을 제외하고는 실

시에 1과 동일한 방법으로 전도성 장섬유를 제조하였다.

- [0071] <실시에 5> 전도성 장섬유의 제조 5
- [0072] 상기 실시예 1의 단계 2에서 제 1 용기를 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전도성 장섬유를 제조하였다.
- [0073] <비교예 1>
- [0074] 상기 실시예 1의 단계 1까지만 수행하여 실시예 1과 동일한 방법으로 전도성 장섬유를 제조하였다.
- [0075] <비교예 2>
- [0076] 상기 실시예 2의 단계 2에서 제 1 용기만 거치고, 제 2 용기 및 제 3 용기는 거치지 않은 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 전도성 장섬유를 제조하였다.
- [0077] <비교예 3>
- [0078] 상기 실시예 1의 단계 1에서 1차 습식회수하지 않고 회수하여 나노거미줄 형태의 장섬유를 제조하였다.
- [0079] <실험예 1> 주사전자현미경 관찰
- [0080] 본 발명에 따른 전도성 장섬유의 미세구조를 확인하기 위해서, 실시예 1 내지 실시예 5를 통해 제조된 전도성 장섬유를 주사전자현미경(SEM, Philips, XL-30S FEG Scanning Electron Microscope)을 이용하여 관찰하였고, 이를 도 3에 나타내었다.
- [0081] 도 3에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 실시예 5에서 제조된 장섬유는 직선으로 곧게 정렬된 가닥들로 이루어진 장섬유이고, 우측의 확대된 주사전자현미경 이미지에 따르면 장섬유 표면에 은 나노입자가 형성되어있는 것을 확인할 수 있다.
- [0082] 폴리에틸렌글라이콜(PEG, polyethyleneglycol)로 표면을 활성화시킨 실시예 1 내지 4의 장섬유들에는 금속 나노입자들이 장섬유의 표면 전체에 도금되어 있는 것을 확인할 수 있고 특히, 폴리에틸렌글라이콜의 농도가 1 내지 2 몰농도인 경우 가장 균질하게 은 나노입자가 도금되는 것을 확인할 수 있다. 또한, 폴리에틸렌글라이콜의 농도가 4 몰농도인 경우에는 과도하게 공급된 폴리에틸렌글라이콜 조각이 석출되어 나타난 것을 확인할 수 있다. 한편, 표면을 활성화시키지 않고 금속을 도금한 실시예 5의 경우에는 표면의 일부에만 은 나노입자가 도금되어 있는 것을 확인할 수 있다.
- [0083] 따라서, 폴리에틸렌글라이콜로 장섬유의 표면을 활성화시키고, 질산은 용액을 통해 은 이온을 도입하고, 환원성 용액을 통해 은 이온의 환원으로 은 나노입자를 장섬유에 도금하는 연속과정을 통해 표면에 은 나노입자가 균질하게 도금되어 전도성이 우수한 장섬유를 제조할 수 있음을 알 수 있다.
- [0084] <실험예 2> 전도성 장섬유의 표면 관찰
- [0085] 본 발명에 따른 장섬유의 표면을 관찰하기 위해서, 실시예 2에서 제조된 장섬유를 에너지 분산 X-선 스펙트럼(EDS, Energy dispersive X-ray spectrum)을 이용하여 조사하였고, 그 결과를 도 4(a)에 나타내었다. 또한, X-선 회절 분석(XRD)을 수행하여 그 결과를 도 4(b)에 나타내었다.
- [0086] 도 4(a)에 따르면, EDS 분석 결과 PAI/PTACM 장섬유의 표면에는 순 은이 90 % 이상 존재하는 것을 확인할 수 있다. 또한 도 4(b)에 따르면, XRD 분석 결과 38.2°, 44.3°, 64.5° 에 피크가 생성됨을 확인할 수 있고, 이는 (111), (200) 및 (220)의 면심입방구조(face centered cubic)를 나타내는데, 이를 통해 은이 존재하는 것을 알 수 있고 다른 불순물들은 존재하지 않는 것을 알 수 있다.

- [0087] 따라서, 불순물이 포함되지 않은 순 은이 코팅된 PAI/PTACM 장섬유가 제조된 것을 확인할 수 있었다.
- [0088] <실험예 3> X-선 광전자 분광 분석 1
- [0089] 본 발명에 따른 폴리에틸렌글라이콜 농도에 따른 은 나노입자의 결합에너지를 확인하기 위해서, 실시예 1 내지 실시예 5을 통해 제조된 전도성 장섬유를 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 이용하여 관찰하였고, 이를 도 5에 나타내었다.
- [0090] 도 5에 따르면, 실시예 1 내지 실시예 5을 통해 제조된 전도성 장섬유는 장섬유와 은 나노입자가 각각 다른 강도로 결합 되어 있음을 확인할 수 있다. 이를 통해, 폴리에틸렌글라이콜로 장섬유의 표면을 활성화시킴에 있어서 폴리에틸렌글라이콜 수용액의 농도가 중요한 역할을 하는 것을 알 수 있다. 또한, 폴리에틸렌글라이콜 수용액의 농도가 1 몰농도인 실시예 2에서 가장 높은 강도로 결합 되어 있음을 확인할 수 있고, 이를 통해 폴리에틸렌글라이콜 수용액의 농도가 1 몰농도일 때 은 나노입자가 균일하게 도금됨을 알 수 있다.
- [0091] <실험예 4> X-선 광전자 분광 분석 2
- [0092] 본 발명에 따른 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2의 결합에너지에 따른 강도를 확인하기 위하여 X-선 광전자 분광법(XPS, x-ray photoelectron spectroscopy)을 이용하여 분석하였고, 그 결과를 도 6에 나타내었다.
- [0093] 도 6(a)에 따르면, C 1s, N 1s 및 O 1s 피크를 확인할 수 있고, 도 6(b)에 따르면, 비교예 2와 같이 폴리에틸렌글라이콜 수용액에서 장섬유의 표면을 활성화시키면 약 1100 eV 주변에서 단일피크를 확인되고 이를 통해 Na 1s의 존재를 확인할 수 있다. 나아가, 1s O:N 피크 높이비가 24에서 40으로 증가하는 것을 확인할 수 있는데, 이를 통해 폴리에틸렌글라이콜로 장섬유의 표면이 활성화되어 산소원소의 비율이 증가한 것을 알 수 있다. 도 6(c)에 따르면, 강한 Ag 3p_{3/2} 및 Ag 3p_{1/2} 피크가 존재하는 것을 확인할 수 있고, 이를 통해 은 나노입자가 폴리에틸렌글라이콜과 강한 상호작용을 하고 있음을 알 수 있다.
- [0094] <실험예 5> 적외선 분광법 분석 1
- [0095] 본 발명에 따른 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2의 기능성기의 존재를 확인하기 위하여 적외선 분광법(FT-IR, fourier transform infrared spectrascopy)을 이용하여 분석하였고, 그 결과를 도 7에 나타내었다. 또한, 폴리에틸렌글라이콜(PEG)의 적외선 분광 분석 결과를 도 7에 나타내었다.
- [0096] 도 7에 따르면, 폴리에틸렌글라이콜(PEG)은 3221 cm⁻¹ (ν_{O-H}), 2880 cm⁻¹ (ν_{C-H}) 알킬 그룹, 1109 cm⁻¹ (ν_{C-O}) 디알킬 에테르, 959 cm⁻¹ (δ_{C-H(oop)}) 및 841 cm⁻¹ (δ_{C-C(oop)}) 결합을 가지는 것을 알 수 있다.
- [0097] 도 7(a)에 따르면, PAI/PTACM는 3019 cm⁻¹ (ν_{C-H}) 아릴 그룹, 1776, 1711 cm⁻¹ (ν_{C=O}) 이미드, 1690 cm⁻¹ (ν_{C=O}) 아미드 I, 1597 cm⁻¹ (ν_{N-H}) 아미드 II, 1495 cm⁻¹ (ν_{C=C} 방향족), 1367 cm⁻¹ (이미드 스트레치), 1219 cm⁻¹ (ν_{C-N}), 1086 cm⁻¹ (ν_{C-O}) 디알킬 에테르, 829 cm⁻¹ (δ_{N-H(oop)}) 및 722, 605 cm⁻¹ (δ_{C-H(oop)}) 및 (δ_{C-C(oop)}) 결합을 나타냄을 확인할 수 있다.
- [0098] 도 7(b)에 따르면, PAI/PTACM 장섬유 표면을 폴리에틸렌글라이콜로 활성화시킨 경우 -CH₂ 그룹으로 인하여 2880 cm⁻¹ (ν_{C-H}) 피크가 나타난다.
- [0099] 동시에, 상기 폴리에틸렌글라이콜의 (ν_{C-O}) 디알킬 에테르, δ_{C-H(oop)} 및 (δ_{C-C(oop)}) 결합들이 적절히 혼합되는 것을 알 수 있다. 상기 폴리에틸렌글라이콜의 (ν_{C-O}) 결합은 5 cm⁻¹ 만큼 이동하여 1104 cm⁻¹로 변하고, 상기 (ν_{O-H}) 결합은 사라지거나 대체적으로 환원되는 것을 알 수 있다. 또한, (ν_{C=O}) 이미드 및 아미드 I 및 (ν_{N-H}) 아미드 II 결합의 강도가 현저히 감소하는 것을 확인할 수 있고, 상기 이미드 스트레치 결합은 1367 cm⁻¹에서

1342 cm^{-1} 로 이동하고, ($\nu_{\text{C-N}}$) 결합은 1219 에서 1237 cm^{-1} 로 이동하는 것을 확인할 수 있다.

[0100] 이를 통해, PAI/PTACM 장섬유에 폴리에틸렌글라이콜이 결합된 것을 명확하게 알 수 있다.

[0101] <실험예 6> 적외선 분광법 분석 2

[0102] 본 발명에 따른 실시예 1 내지 실시예 5의 폴리에틸렌글라이콜 수용액의 농도에 따른 변화를 확인하기 위해서, 적외선 분광법(FT-IR, fourier transform infrared spectrascopy)을 이용하여 분석하였고, 그 결과를 도 8에 나타내었다.

[0103] 도 8에 따르면, 폴리에틸렌글라이콜의 농도가 증가함에 따라 2880 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$)에서의 투과율이 점차 감소하는 것을 확인할 수 있는데, 이로부터 $-\text{CH}_2$ 기의 결합의 강도가 증가하는 것을 알 수 있다.

[0104] <실험예 7> 원자힘 현미경 관찰

[0105] 본 발명에 따른 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2의 미세 구조를 확인하기 위하여 원자힘 현미경(Atomic force microscopy)을 이용하여 관찰하였고, 그 결과를 도 9에 나타내었다.

[0106] 도 9에 따르면, 장섬유에 폴리에틸렌글라이콜로 표면처리를 하고, 은을 도금함에 따라 표면의 거칠기가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, 비교예 2의 경우 폴리에틸렌글라이콜이 장섬유의 표면에 나타난 것을 확인할 수 있고, 실시예 2의 경우 은 나노입자가 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0107] 도 9(d)에 따르면, 은 나노입자의 크기가 약 20 nm에서 30 nm를 넘는 범위로 다양한 것을 확인할 수 있고, 또한 은 나노입자가 상기 나노 장섬유의 표면에 조밀하게 코팅되어 있는 것을 확인할 수 있다.

[0108] <실험예 8> 인장강도 분석

[0109] 본 발명에 따른 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 3의 기계적 강도를 분석하기 위하여 만능 재료 시험기(UTM, Universal testing machine LR-5k)를 이용하여 KSL 2515를 따라 분석하였고, 그 결과를 도 10에 나타내었다. 이때, 시편의 게이지 길이는 30.0 mm이고, 단면 속도는 10.0 mm min^{-1} 로 수행되었고, 인장 압력은 축 방향에 평행하게 적용되었다.

[0110] 도 10에 나타난 바와 같이, 정렬된 장섬유는 141.26 MPa의 인장강도까지 증가하므로 나노웹 형태의 장섬유보다 현저히 인장강도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 은도금 전도성 장섬유는 122.4 MPa의 인장강도를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

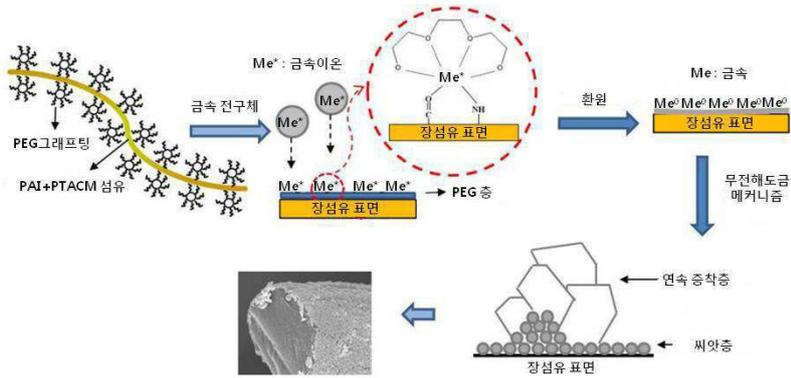
[0111] 이에, 연속공정을 통해 제조된 은이 도금된 전도성 장섬유는 장섬유의 인장강도와 유사한 충분한 인장강도를 가져 전극으로의 응용뿐만 아니라, 전도성 섬유를 사용하는 분야에 다양하게 응용될 수 있을 것으로 보인다.

도면

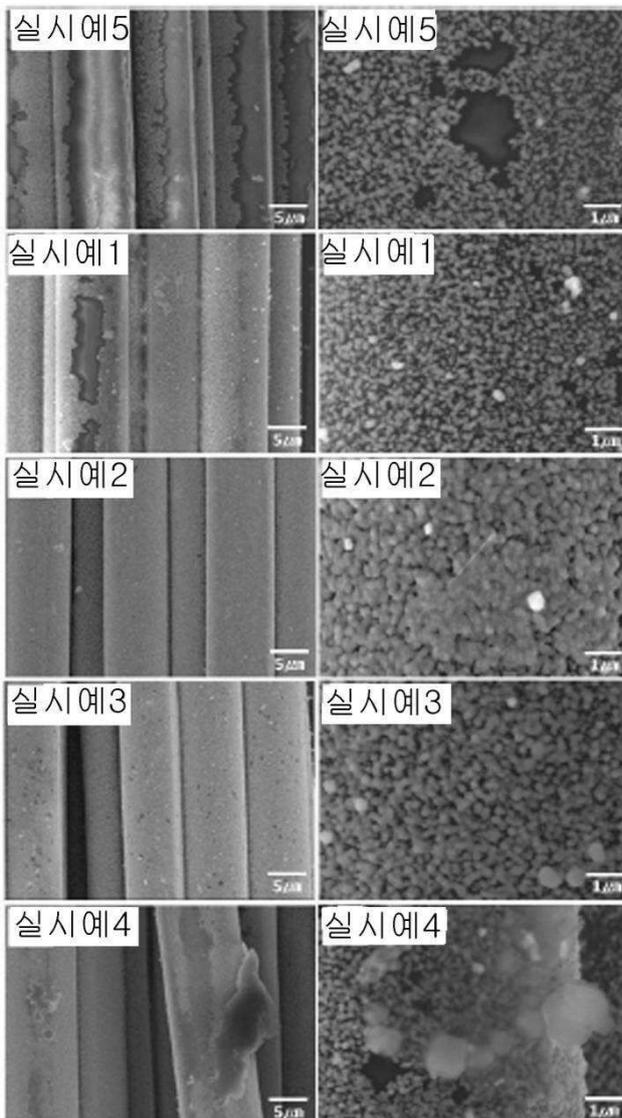
도면1



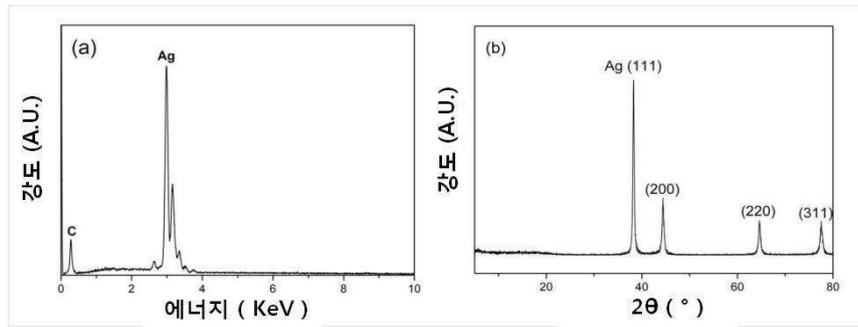
도면2



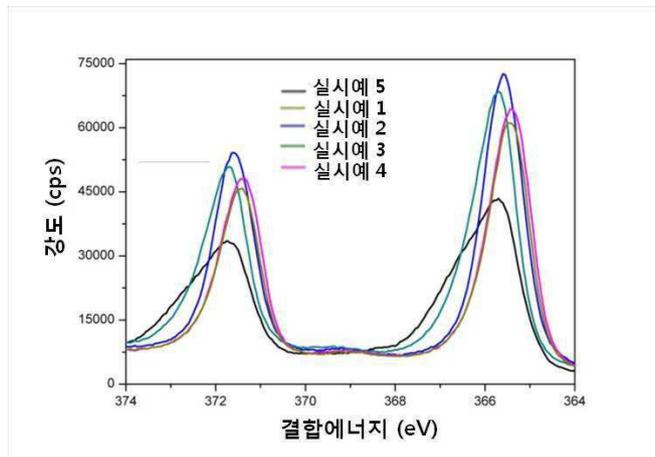
도면3



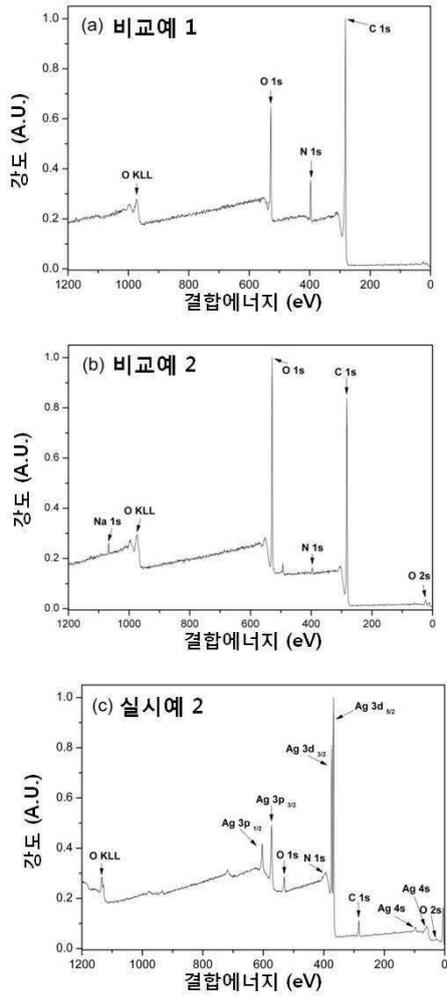
도면4



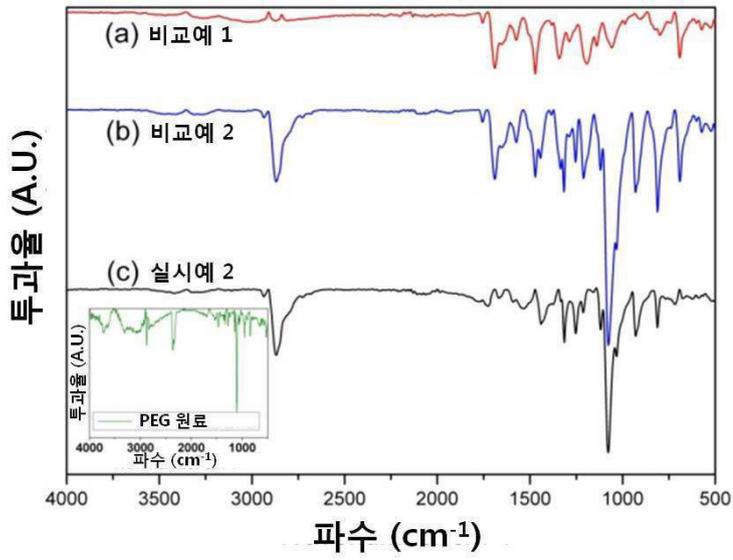
도면5



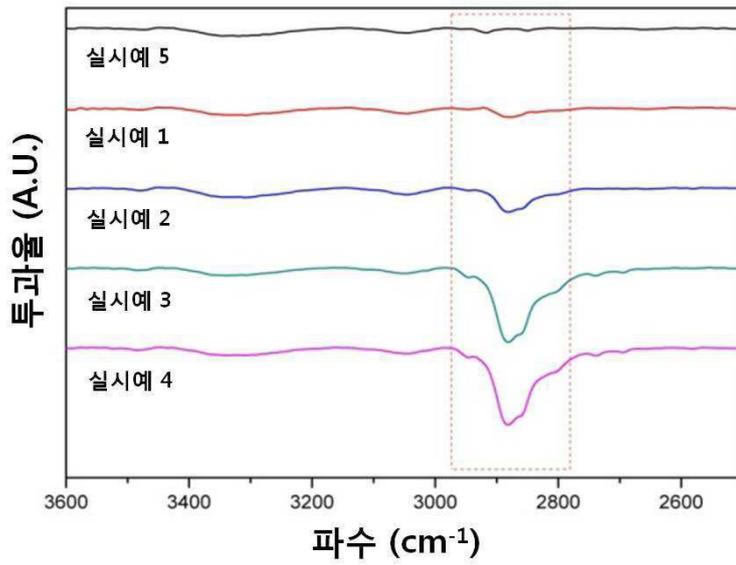
도면6



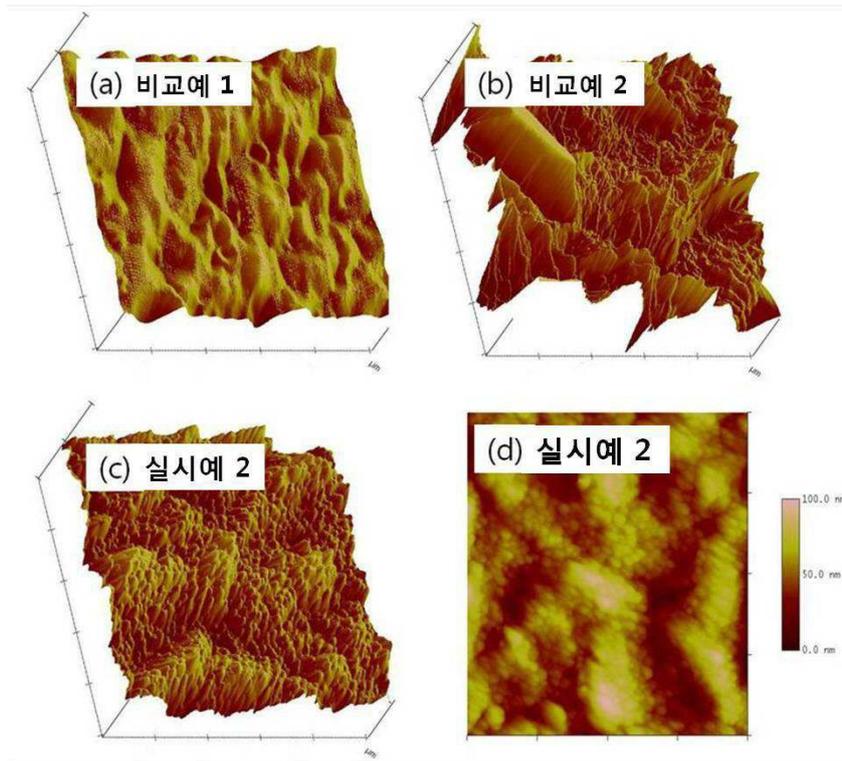
도면7



도면8



도면9



도면10

