



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0124213
(43) 공개일자 2009년12월03일

(51) Int. Cl.

B82B 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0050286

(22) 출원일자 2008년05월29일

심사청구일자 2008년05월29일

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울 서대문구 신촌동 134 연세대학교

(72) 발명자

김광범

경기 고양 일산 일산동 중산마을 1202-803

양은수

경기도 용인시 수지구 성북동 차이 107-1801

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인다나

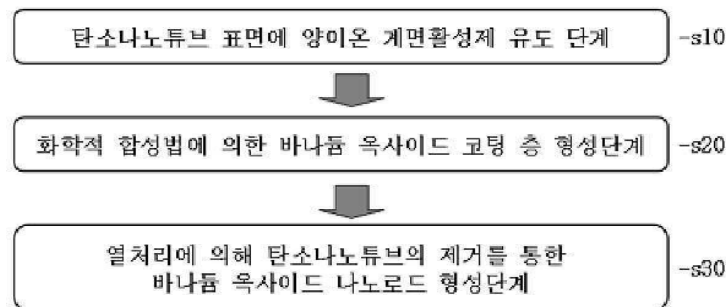
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 금속산화물/탄소나노튜브 복합체 및 금속산화물 나노막대의제조

(57) 요약

본 발명은 금속산화물/탄소나노튜브 복합체 및 금속산화물 나노막대의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 별도의 산 처리를 통한 탄소나노튜브의 표면 처리 없이 계면활성제의 도입에 의해 금속산화물/탄소나노튜브 복합체를 쉽고 빠르게 합성할 수 있다. 본 발명에 있어서 계면활성제는 탄소나노튜브의 응집을 막아 분산도를 향상시키는 동시에 탄소나노튜브 표면에 계면활성제의 작용기를 생성함으로써 용액 중의 금속 이온 종을 나노 크기, 나노 두께의 금속산화물로 탄소나노튜브 표면에만 핵생성 후 성장을 유도함으로써 금속산화물/탄소나노튜브 복합체가 합성되도록 해 준다. 이와 같이 증착된 금속산화물 코팅층은 탄소나노튜브 상에 매우 균일한 나노미터 수준의 두께로 형성되며, 금속산화물 코팅층은 비정질상(amorphous phase)으로 구성된다. 또한 산소 하의 고온 열처리 공정에 의하여 금속산화물/탄소나노튜브 복합체의 탄소나노튜브를 제거함으로써 단결정질(single crystalline phase)의 금속산화물 나노막대으로도 제조된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

제갈중필

대전광역시 서구 갈마동 266-7 테크노빌 204호

윤승범

서울특별시 구로구 고척1동 청구아파트 103동 1703호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 ROA-2007-000-10042-0

부처명 과기부

연구사업명 국가지정연구실사업

연구과제명 고성능 슈퍼캐패시터용 탄소/금속산화물 복합전극소재기술개발

주관기관 연세대학교 산학협력단

연구기간 2007년 07월 01일 ~ 2008년 06월 30일

특허청구의 범위

청구항 1

탄소나노튜브를 계면활성제 용액에 교반시켜 표면에 친수성의 작용기를 유도하여 탄소나노튜브를 분산시키는 단계 I;

상기 친수성의 작용기가 유도된 탄소나노튜브를 금속 전구용액에 분산시키고 교반하여 탄소나노튜브 표면에 금속산화물 코팅층을 형성하는 단계 II

를 포함하는 금속산화물/탄소나노튜브 복합체의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 탄소나노튜브가 산처리된 것인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 계면활성제가 양쪽친매성 계면활성제인 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 양쪽친매성 계면활성제가 양이온성 계면활성제 또는 음이온성 계면활성제인 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 양이온성 계면활성제가 도데실트리메틸암모늄 브로마이드, 테트라데실트리메틸암모늄 브로마이드, 세틸디메틸에틸암모늄 브로마이드, 알킬-트리메틸-암모늄 브로마이드, 알킬아민, 알킬 이미다졸린, 에톡시화된 아민, 4차 화합물 및 4차 에스테르, 알킬아민 산화물, 산화라우라민, 염화디세틸디모늄, 염화세트리모늄, 1 차, 2 차 또는 3 차의 임의로 폴리에톡시화된 지방 아민염, 4 차 암모늄염, 테트라알킬암모늄, 알킬아마이드알킬암모늄, 트라이알킬벤질암모늄, 트라이알킬하이드록시알킬암모늄, 알킬피리디늄 클로라이드 또는 브로마이드, 이미다졸린 유도체 및 양이온성의 산화 아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 것인 방법.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 음이온성 계면활성제가 소듐 도데실 설페이트, 알킬벤젠 설페네이트, 알파 올레핀 설페네이트, 파라핀 설페네이트, 알킬 에스테르 설페네이트, 알킬 설페이트, 알킬 알콕시 설페이트, 알킬 설페네이트, 알킬 알콕시 카르복실레이트, 알킬 알콕시화 설페이트, 모노알킬(에테르) 포스페이트, 디알킬(에테르) 포스페이트, 사르코지네이트, 설포숙시네이트, 이세티오네이트, 타우레이트, 암모늄 라우릴 설페이트, 암모늄 라우레트 설페이트, 트리에틸아민 라우릴 설페이트, 트리에틸아민 라우레트 설페이트, 트리에탄올아민 라우릴 설페이트, 트리에탄올아민 라우레트 설페이트, 모노에탄올아민 라우릴 설페이트, 모노에탄올아민 라우레트 설페이트, 디에탄올아민 라우릴 설페이트, 디에탄올아민 라우레트 설페이트, 라우르산 모노글리세라이드 소듐 설페이트, 소듐 라우릴 설페이트, 소듐 라우레트 설페이트, 포타슘 라우릴 설페이트, 포타슘 라우레트 설페이트, 소듐 라우릴 포스페이트, 소듐 트리데실 포스페이트, 소듐 베헤닐 포스페이트, 소듐 라우레트-2 포스페이트, 소듐 세테트-3 포스페이트, 소듐 트리데세트-4 포스페이트, 소듐 디라우릴 포스페이트, 소듐 디트리데실 포스페이트, 소듐 디트리데세트-6 포스페이트, 소듐 라우로일 사르코지네이트, 라우로일 사르코진, 코코일 사르코진, 암모늄 코실 설페이트, 소듐 코실 설페이트, 소듐 트리데세트 설페이트, 소듐 트리데실 설페이트, 암모늄 트리데세트 설페이트, 암모늄 트리데실 설페이트, 소듐 코코일 이세티오네이트, 디소듐 라우레트 설포숙시네이트, 소듐 메틸 올레오일 타우레이트, 소듐 라우레트 카르복실레이트, 소듐 트리데세트 카르복실레이트, 소듐 라우릴 설페이트, 포타슘 코실 설페이트, 포타슘 라우릴 설페이트, 모노에탄올아민 코실 설페이트, 소듐 트리데실 벤젠 설페네이트, 소듐 도데실 벤젠 설페네이트 및 소듐 도데실 설페이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 것인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 금속 산화물이 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Pd, Ag, Pt 및 Au로 이루어진

군으로부터 선택된 하나 이상의 금속의 산화물인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 금속 전구용액이 황화바나듐 용액이고 금속산화물이 바나듐 옥사이드인 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따라 제조된 금속산화물/탄소나노튜브 복합체를 열처리하여 탄소나노튜브를 제거하는 단계를 포함하는 금속산화물 나노막대의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 열처리가 400 내지 800℃에서 수행되는 방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 열처리가 산소 하에서 수행되는 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 본 발명은 금속산화물/탄소나노튜브 복합체 및 금속산화물 나노막대의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 전기화학 커패시터는 기존의 유전체 커패시터와 비교 시 에너지 밀도 측면에서, 이차전지와 비교 시 출력밀도 측면에서 우수한 특성을 보유한 고출력 에너지 저장 장치이다. 따라서 짧은 시간 내에 고출력을 필요로 하는 휴대용 전자, 통신 기기 및 전기 및 하이브리드 자동차 등의 구동력 전원 등에 그 적용이 기대되고 있다.
- <3> 전기화학 커패시터는 전극/전해질 계면의 전기이중층 현상을 이용한 전기이중층 커패시터와 전극/전해질 계면에서의 가역적인 Faradaic 산화/환원 반응에 의하여 전기이중층 커패시터(Electrochemical Double Layer Capacitor, EDLC)와 비교 시 고충전용량을 나타내는 의사커패시터(pseudo capacitor)로 분류된다.
- <4> 현재 전기이중층 커패시터용 전극소재로는 큰 값의 비표면적($1000\text{m}^2/\text{g}$)을 가진 활성탄계가 주류이며, 의사커패시터용 전극소재로는 금속 산화물계 및 전도성 고분자 등이 연구 개발되고 있다.
- <5> 의사커패시터는 전극/전해질 계면에서의 이차원적인 산화/환원 반응과 함께 전기이중층 커패시터를 이용하므로 전기이중층 커패시터와 비교 시 약 10~100배 정도 우수한 축전용량을 나타내는 것으로 보고되고 있다. 이러한 의사커패시터의 전극 소재로는 금속산화물계 소재, 전도성 고분자 등이 이용되고 있다. 의사커패시터의 전극 소재로 사용되고 있는 전이금속산화물(transition metal oxide) 중 특히 RuO_2 는 수계 전해질에서 매우 높은 비축전용량, 긴 작동시간, 높은 전기전도도, 그리고 우수한 고율특성을 보이고 있어 많은 연구가 진행되어 왔다.
- <6> 이러한 우수한 특성을 지니고 있음에도 불구하고 RuO_2 는 고가의 소재이기 때문에 이를 대체하기 위한 노력이 활발히 이루어지고 있다. 또한 수계 전해질을 사용할 경우, 작동 전압이 1V로 제한되기 때문에 에너지 밀도가 제한되는 단점을 지니고 있다.
- <7> 그러므로 고가의 RuO_2 를 대체 할 수 있는 최적 조성의 전극 소재 개발이 의사커패시터의 연구에 있어서 주요 연구의 대상이 되고 있다. 이들 의사커패시터의 전극 소재는 낮은 내부저항, 넓은 비표면적 및 가용 전위영역에서의 연속적인 표면 산화/환원 반응의 발생 등의 조건을 충족하는 것이 바람직하다.
- <8> 동일한 양의 전류가 흐르는 경우에도 표면에 따라 단위 면적 당 전류밀도가 다르고, 의사커패시터는 표면 반응이므로 각각 단위 면적 당 전류밀도를 감소시키는 반응 계면을 증가시키기 위하여 비표면적을 증가시켜야 하고, 전해질이 반응 계면에 원활하게 접근할 수 있도록 하기 위하여 전극 활물질이 3차원 다공성 구조를 가지도록 해야 한다. 또한 리튬 이온이 반응에 참여하는 유기계 전해질 내에서 상기 금속산화물 중 양이온(Li 양이온)의 확산이 느리기 때문에 주어진 시간 내에 실제 산화/환원 반응에 참여하는 전극 활물질의 전기화학 활용도

를 극대화시키기 위해서는 전극 물질의 나노화가 필수적이며, 상기 금속산화물의 낮은 전기전도도를 보완하여 원활한 전자 이동경로를 제공할 도전재를 첨가해야 한다.

- <9> 상기 개념을 현실화하기 위한 방안 중 전기전도도를 보완하기 위한 연구는 탄소 소재를 중심으로 이루어져왔다. 현재까지 카본 블랙(Carbon black) 등 결정질의 탄소 입자가 도전재로 광범위하게 쓰였지만, 입자 자체의 크기 때문에 상기의 전극 활물질과 물리적으로 접촉하는 수준에서 크게 벗어나지 못해 균일한 혼합이 어렵고, 따라서 전기전도도를 향상시키기 위해서는 많은 양을 첨가해야 하므로 전극 물질의 전체 질량 중 전극 활물질이 차지하는 비중이 줄고 전기화학 반응에 참여하지 않는 도전재의 양이 증가하기 때문에 충전 용량을 감소시키는 요인으로 작용하였다.
- <10> 최근에는 상기의 한계를 극복하기 위해 탄소 위에 얇은 전극활물질 코팅층을 형성함으로써 전극 활물질과 도전재 사이에 균일한 혼합을 가능케 하고 도전재의 첨가량을 최소화하여 고용량, 고출력 전극 소재를 구현하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- <11> 탄소나노튜브의 경우 탄소나노튜브 입자 간에 응집현상이 발생한다. 이러한 응집은 μm 수준에서 나노튜브가 각각의 입자로서 다른 입자들과 서로 얹히고 감겨있는 물리적 응집과, nm 수준에서 분자간 힘인 van der Waals 힘과 같은 표면 인력($\sim 950\text{meV/nm}$)에 의해 응집되는 화학적 응집이 있다. 응집현상은 기계적 강도와 전도특성을 향상시킬 수 있는 3차원적 네트워크 구조형성을 방해한다. 향후 나노튜브 시장규모나 산업적 활용 측면에서도 금속산화물과 탄소나노튜브로 구성된 나노복합소재의 응용분야가 매우 클 것으로 예상되지만 금속산화물 네트워크에 나노튜브가 완벽히 분산되지 않아서 도전재 및 3차원 다공성 구조의 형성을 담당하여야 하는 탄소나노튜브의 장점이 실현되지 않고 있는 실정이다.
- <12> 최근 탄소나노튜브 분산방법이 학계를 중심으로 많이 제시되고 있으며, 분산방법을 기초수준에서부터 실제 공정 수준에 이르기까지 이를 해결하고자 하는 기술개발이 활발히 진행되고 있다. 초음파 처리에 의한 탄소나노튜브의 절단, 산처리 된 탄소나노튜브의 외부 표면에 기능화를 통한 정전기적 분산, 각종 용매, 계면활성제, 폴리머 물질을 이용한 분산 등 많은 방법이 보고되고 있다.
- <13> 현재까지 상기 연구를 바탕으로 탄소나노튜브를 코팅하거나 충전함으로써 나노 구조화된 산화물을 제작하는 여러 가지 기술이 개발되어 왔다. 탄소나노튜브는 코팅을 위한 단순한 조력자(supporter)로서 또는 산화물 나노와이어/나노튜브의 성장을 위한 주형(template)으로서 이용되어 왔다. 그러나 탄소나노튜브를 함유한 합성물의 나노 구조체의 제어에 대한 연구는 거의 이루어져 있지 않은 것으로 알려져 있다. 특히 몇몇 연구진(P. M. Ajayan et al. *Nature* 1995, 375, 564. / B. C. Satichkumar et. al. *J. Mater. Chem.* 2000, 10, 2115. / Renzhi Ma, Bingqing Wei et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2000, 73, 1813)에 의해 알려져 있는 금속산화물/탄소나노튜브 합성물 제작 방법은 금속산화물의 코팅 이전에 공통적으로 탄소나노튜브의 표면을 산처리하는 과정을 포함한다. 산처리를 거치지 않은 탄소나노튜브 분말의 표면은 소수성을 나타내기 때문에 용매 중에서 분산되지 않을 뿐만 아니라 탄소나노튜브에 고착시키기 어렵기 때문이다. 그러나 산 처리 과정은 실제 응용성의 관점에서 보았을 때 심각한 시간적/경제적 한계가 되고 있다. 또한, 위의 탄소나노튜브 표면 활성화 단계를 거치는 동안 탄소나노튜브 성장 상태의 구조도 손상을 받게 되어 Field emission / Secondary electron device 와 같은 응용에도 걸림돌이 되고 있다.
- <14> 이 같은 한계점에도 불구하고 현재까지 전기증착법(Zhang D, *J Solid State Chem* 2007, 180, 654), 무전해도금법(Zhang D, *J. Carbon* 2006, 44, 2849), 전기화학적합성법(Chueh YL, *Angew Chem* 2006, 118, 7937), 스퍼터링(Azamian BR, *ChemCommun* 2002(4), 366), 원자층 증착법(Kong J, *Adv Mater* 2001, 13(18), 1384)을 통한 Pt-CNT, RuO_2 -CNT, ZnO -CNT 등의 합성에는 탄소나노튜브의 산처리를 필수적으로 수행해 왔다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <15> 따라서 본 발명은 탄소나노튜브를 산 처리와 같은 별도의 표면처리 없이 계면활성제를 도입하여 탄소나노튜브에 금속산화물을 나노두께로 코팅할 수 있는 금속산화물/탄소나노복합체의 제조 방법을 제공하고자 한다.

과제 해결수단

- <16> 이를 위해 본 발명은

- <17> 탄소나노튜브를 계면활성제 용액에 교반시켜 표면에 친수성의 작용기를 유도하여 탄소나노튜브를 분산시키는 단계 I;
- <18> 상기 친수성의 작용기가 유도된 탄소나노튜브를 금속 전구용액에 분산시키고 교반하여 탄소나노튜브 표면에 금속산화물 코팅층을 형성하는 단계 II
- <19> 를 포함하는 금속산화물/탄소나노튜브 복합체의 제조 방법을 제공한다.
- <20> 본 발명은 또한 상기 금속산화물/탄소나노튜브 복합체를 열처리하여 탄소나노튜브를 제거하는 단계를 포함하는 금속산화물 나노막대의 제조 방법을 제공한다.

효 과

- <21> 본 발명에 따르면, 별도의 산 처리를 통한 탄소나노튜브의 표면 처리 없이 계면활성제의 도입에 의해 금속산화물/탄소나노튜브 복합체를 쉽고 빠르게 합성할 수 있다. 본 발명에 있어서 계면활성제는 탄소나노튜브의 응집을 막아 분산도를 향상시키는 동시에 탄소나노튜브 표면에 계면활성제의 작용기를 생성함으로써 금속 이온 종을 나노두께의 금속산화물 박막으로 탄소나노튜브 표면에만 석출시켜 금속산화물의 핵생성 성장을 유도함으로써 금속산화물/탄소나노튜브 복합체가 합성되도록 해 준다. 이와 같이 증착된 금속산화물 코팅층은 탄소나노튜브의 직경과 무관하게 매우 균일하며, 금속산화물 코팅층은 비정질상(amorphous phase)으로 구성된다. 또한 산소 하의 고온 열처리 공정에 의하여 금속산화물/탄소나노튜브 복합체의 탄소나노튜브를 제거함으로써 단결정질(single crystalline phase)의 금속산화물 나노막대가 제조된다.
- <22> 본 발명에 의해 합성된 금속산화물/탄소나노튜브 복합체 및 금속산화물 나노막대는 전기화학 커패시터용 전극 소재, 리튬 이온 전지나 고분자 전해질을 사용하는 고분자 전지의 전극 소재, 전극 촉매, 가스센서, FEDs 및 전자 장치 등에 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <23> 본 발명은
- <24> 탄소나노튜브를 계면활성제 용액에 교반시켜 표면에 친수성의 작용기를 유도하여 탄소나노튜브를 분산시키는 단계 I;
- <25> 상기 친수성의 작용기가 유도된 탄소나노튜브를 금속 전구용액에 분산시키고 교반하여 탄소나노튜브 표면에 금속산화물 코팅층을 형성하는 단계 II
- <26> 를 포함하는 금속산화물/탄소나노튜브 복합체의 제조 방법을 제공한다.
- <27> 종래에는, 코팅 전에 탄소나노튜브를 산(acid)으로 처리하는 전자화학적 과정에 의하여 금속산화물/탄소나노튜브 복합체를 제작하였다. 그러나 본 발명에 따른 방법에서는 탄소나노튜브 표면에 계면활성제를 도입하여 탄소나노튜브 표면의 국부적인 화학적 환경을 변화시킴으로써 금속산화물의 불균일 핵생성과 성장을 위한 별도의 처리가 필요하지 않았다.
- <28> 이하 각 단계를 보다 상세히 설명한다.
- <29> 탄소나노튜브의 표면에 친수성의 작용기를 유도하는 단계 I
- <30> 첫번째 단계는 탄소나노튜브의 표면에 계면활성제 작용기를 유도하는 단계이다. 단계 I은 탄소나노튜브 표면에 균일한 금속산화물 코팅층을 형성하기 위한 전처리 단계에 해당한다.
- <31> 탄소나노튜브 상에 금속산화물 코팅층을 형성하기 이전에 탄소나노튜브의 산처리를 필수적으로 수행해 왔던 종래의 기술과는 본 발명에서는 계면활성제를 이용하여 탄소나노튜브의 표면에 친수성 작용기를 유도한다. 종래의 산 처리 방법은 강산 수용액에 탄소나노튜브 분말을 넣고 수시간 동안 열을 가하는 과정을 거친다. 반면 본 방법에서는 탄소나노튜브를 계면활성제 용액에 분산시키고 교반시키는 간단한 과정에 의해 탄소나노튜브의 표면에 친수성을 부여할 수 있게 된다.
- <32> 본 발명에 있어서, 상기 금속 산화물은 예를 들어, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Pd, Ag, Pt 및 Au 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속의 산화물일 수 있다.
- <33> 상기 단계 I은 계면활성제 수용액을 제조하는 단계 (a), 탄소나노튜브를 계면활성제 수용액 중에 분산, 교반하

는 단계(b)를 포함할 수 있다.

- <34> 단계 I은 탄소나노튜브의 표면에 친수성 작용기를 유도하는 것을 목적으로 하므로, 단계 I에서 사용되는 계면활성제는 양쪽친매성 계면활성제인 것이 바람직하다. 친수성의 머리 그룹과 소수성의 꼬리 그룹으로 이루어진 양쪽친매성 계면활성제 용액에 소수성 작용기가 없는 탄소나노튜브를 처리함으로써 양쪽친매성 계면활성제의 꼬리 그룹은 소수성의 탄소나노튜브의 표면을 따라 배열하게 되고, 친수성의 머리 그룹은 용액을 향해 배열하게 된다. 이와 같이 탄소나노튜브의 표면에 친수성의 작용기가 유도하게 되면 용액 내 탄소나노튜브의 응집현상이 방지되고 분산도가 향상되어 탄소나노튜브의 기계적 강도와 전도 특성을 향상시킬 수 있게 된다.
- <35> 상기 양쪽친매성 계면활성제는 금속의 종류에 따라 양이온성 계면활성제 또는 음이온성 계면활성제일 수 있다. 예를 들어, 금속 이온 종이 마이너스를 띠는 경우에는 양이온성 계면활성제를, 금속 이온 종이 플러스를 띠는 경우에는 음이온성 계면활성제를 사용하는 것이 보다 바람직할 것이다.
- <36> 이러한 양쪽친매성 계면활성제로는 예를 들어 도데실트리메틸암모늄 브로마이드, 테트라데실트리메틸암모늄 브로마이드, 세틸디메틸에틸암모늄 브로마이드, 알킬-트리메틸-암모늄 브로마이드, 알킬아민, 알킬 이미다졸린, 에톡시화된 아민, 4차 화합물 및 4차 에스테르, 알킬아민 산화물, 산화라우라민, 염화디세틸디모늄, 염화세트리모늄, 1 차, 2 차 또는 3 차의 임의로 폴리에톡시화된 지방 아민염, 4 차 암모늄염, 테트라알킬암모늄, 알킬아마이드알킬암모늄, 트라이알킬벤질암모늄, 트라이알킬하이드록시알킬암모늄, 알킬피리디늄 클로라이드 또는 브로마이드, 이미다졸린 유도체, 양이온성의 산화 아민 등과 같은 양이온성 계면활성제; 소듐 도데실 설페이트, 알킬벤젠 설페이트, 알파 올레핀 설페이트, 파라핀 설페이트, 알킬 에스테르 설페이트, 알킬 설페이트, 알킬 알콕시 설페이트, 알킬 설페이트, 알킬 알콕시 카르복실레이트, 알킬 알콕시화 설페이트, 모노알킬(에테르) 포스페이트, 디알킬(에테르) 포스페이트, 사르코지네이트, 설페옥시네이트, 이세티오네이트, 타우레이트, 암모늄 라우릴 설페이트, 암모늄 라우레트 설페이트, 트리에틸아민 라우릴 설페이트, 트리에틸아민 라우레트 설페이트, 트리에탄올아민 라우릴 설페이트, 트리에탄올아민 라우레트 설페이트, 모노에탄올아민 라우릴 설페이트, 모노에탄올아민 라우레트 설페이트, 디에탄올아민 라우릴 설페이트, 디에탄올아민 라우레트 설페이트, 라우르산 모노글리세라이드 소듐 설페이트, 소듐 라우릴 설페이트, 소듐 라우레트 설페이트, 포타슘 라우릴 설페이트, 포타슘 라우레트 설페이트, 소듐 라우릴 포스페이트, 소듐 트리데실 포스페이트, 소듐 베헤닐 포스페이트, 소듐 라우레트-2 포스페이트, 소듐 세테트-3 포스페이트, 소듐 트리데세트-4 포스페이트, 소듐 디라우릴 포스페이트, 소듐 디트리데실 포스페이트, 소듐 디트리데세트-6 포스페이트, 소듐 라우로일 사르코지네이트, 라우로일 사르코진, 코코일 사르코진, 암모늄 코실 설페이트, 소듐 코실 설페이트, 소듐 트리데세트 설페이트, 소듐 트리데실 설페이트, 암모늄 트리데세트 설페이트, 암모늄 트리데실 설페이트, 소듐 코코일 이세티오네이트, 디소듐 라우레트 설페옥시네이트, 소듐 메틸 올레오일 타우레이트, 소듐 라우레트 카르복실레이트, 소듐 트리데세트 카르복실레이트, 소듐 라우릴 설페이트, 포타슘 코실 설페이트, 포타슘 라우릴 설페이트, 모노에탄올아민 코실 설페이트, 소듐 트리데실 벤젠 설페이트, 소듐 도데실 벤젠 설페이트, 소듐 도데실 설페이트 등과 같은 음이온성 계면활성제; 지방족 (C_6-C_{18}) 1차 또는 2차의 선형 또는 분지형의 산, 알콜 또는 페놀, 알킬 에톡실레이트, 알킬 페놀 알콕실레이트, 알킬 페놀의 블럭 산화알킬렌 축합물, 알칸올의 산화알킬렌 축합물, 산화에틸렌/산화프로필렌 블럭 공중합체, 반극성 비이온성 물질(예를 들어, 아민산화물 및 포스핀 산화물) 뿐만 아니라 알킬아민 산화물, 모노 또는 디알킬 알칸올아미드 및 알킬 폴리사카라이드, 소르비탄 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 소르비톨 에스테르, 폴리옥시에틸렌산, 폴리옥시에틸렌 알콜, 코코 모노 또는 디에탄올아미드, 코코 디글루코시드, 알킬 폴리글루코시드, 코카미도프로필, 산화라우라민, 폴리소르베이트 20, 에톡시화된 선형 알콜, 세타아릴 알콜, 라놀린 알콜, 스테아르산, 글리세릴 스테아레이트, PEG-100 스테아레이트 및 올레쓰 20 TX-100(Trion X-100), Brij 56($C_{16}EO_{10}$), Brij 78($C_{18}EO_{20}$), P123($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$) 등의 비이온성 계면활성제를 이용할 수 있다. 상기 예시된 것 외에도, 본 발명에서 이용할 수 있는 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제는 당업계에 공지된 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 양이온 계면활성제라면 어떠한 것이든 가능하다.
- <37> 상기 단계 (a)에서 양쪽친매성 계면활성제 용액은 CMC(Critical Micelle Concentration) 이하 범위로 제작하는 것이 바람직하다. 상기 농도보다 작은 경우 탄소나노튜브 표면에 균일하게 양이온 계면활성제 작용기가 유도되지 않는다. 코팅 층의 두께 제어를 위해 상기 CMC 이상 범위에서 합성하는 것도 가능하나, 농도가 너무 높을 경우 양이온 계면활성제 작용기가 유도된 탄소나노튜브와는 별도로 용액 상에 양이온 계면활성제가 존재할 수 있기 때문에 탄소나노튜브 표면 이외에 homogeneous 한 바나듐 옥사이드가 생성될 수 있으므로 이를 고려하여 계면활성제의 농도를 조절하는 것이 바람직하다.

- <38> 상기 단계 (b)에서 양이온 계면활성제 용액에 분산시킨 탄소나노튜브는 1~2시간 범위의 시간에서 충분히 교반하는 것이 바람직하다. 교반 시간이 너무 짧을 경우에는 탄소나노튜브 표면에 균일하게 양이온 계면활성제 작용기가 유도되지 않을 수 있다.
- <39> **탄소나노튜브 표면에 금속산화물 코팅층을 형성하는 단계 II**
- <40> 두 번째 단계는 상기 양이온 계면활성제 작용기가 유도된 탄소나노튜브를 금속 전구용액에 분산시키고, 교반을 통해 탄소나노튜브 표면에 금속 산화물 코팅층을 형성하는 단계이다.
- <41> 상기 단계 II는 금속 전구용액을 제조하는 단계 (c), 상기 계면활성제 작용기가 유도된 탄소나노튜브 용액을 금속 전구용액에 분산, 교반하여 금속산화물/탄소나노튜브 복합체를 합성하는 단계 (d), 합성 과정을 거친 상기 용액으로부터 금속산화물/탄소나노튜브 복합체를 여과하는 단계 (e), 상기 여과된 금속산화물/탄소나노튜브 복합체를 세정하는 단계 (f) 및 상기 세정된 금속산화물/탄소나노튜브 복합체에 열을 가하여 수분을 증발시켜 분말 형태로 만드는 단계 (g)를 포함하는 것이 바람직하다.
- <42> 상기 단계 (c)의 금속 전구용액은 탄소나노튜브 상에 금속 이온을 제공하여 금속산화물을 코팅해 줄 수 있도록 해 주는 용액을 말한다. 그러므로 상기 금속 전구용액은 금속의 종류 및 이온가에 따라 달라질 것이다. 예를 들어, 금속이 망간일 경우 금속 전구용액으로서 KMnO_4 , MnSO_4 , $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 등을 이용할 수 있으며, 금속이 니켈일 경우 금속 전구용액으로서 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 금속이 루테튬일 경우 금속 전구용액으로서 RuCl_3 을 이용할 수 있을 것이다. 본 발명의 실시예에서는 금속 전구용액으로서 황화바나듐(VOSO_4) 용액을 이용한다.
- <43> 상기 단계 (c)에서 금속 전구용액은 금속 이온이 금속산화물로 석출될 수 있는 농도로 제작하는 것이 바람직할 것이다. 상기 금속 전구 용액의 농도 또한 금속의 종류 및 이온가 등에 따라 달라질 것이다.
- <44> 상기 단계 (d)는 계면활성제 작용기가 유도된 탄소나노튜브 용액을 금속 전구용액에 분산, 교반함으로써 금속산화물/탄소나노튜브 복합체를 합성하는 단계이다. 균일한 분산을 위하여 교반은 24시간 이상 교반하는 것이 바람직하다. 균일한 분산이 이루어질 때 탄소나노튜브 표면에 금속 전구용액이 충분히 적셔질 수 있으며 이로써 금속산화물 코팅 반응이 가능해진다. 상기 단계 (d)에서 교반은 50~70℃ 의 온도 범위의 저온 교반이 바람직하다. 상기 단계 (d)에서 저온 교반 합성 온도는 금속 이온 종의 생성이 원활할 수 있도록 조정될 수 있다.
- <45> 금속 산화물 코팅층의 두께 및 형상은 금속 이온 종의 농도, 화학적 합성 온도, 합성 시간, 계면활성제의 질량비, 열처리 온도 등의 변수를 조절함으로써 제어할 수 있다. 또한, 탄소나노튜브의 질량비를 조절함으로써 상기 금속산화물의 나노입자의 형상을 변화시킬 수 있다.
- <46> 상기 계면활성제를 이용한 화학적 합성을 통해 금속산화물은 탄소나노튜브의 표면에 균일한 두께로 코팅된다.
- <47> 금속산화물/탄소나노튜브 복합체를 여과하는 단계 (e)는 통상적인 여과 방법을 통해 수행될 수 있다. 여과된 금속산화물/탄소나노튜브 복합체의 세정 단계 (f)는 예를 들어 증류수를 이용하여 수행될 수 있다. 단계 (g)는 상기 세정된 금속산화물/탄소나노튜브 복합체에 50~60℃의 열을 가하여 수분을 증발시켜 분말 상태로 만드는 단계이다.
- <48> 본 발명은 또한
- <49> 탄소나노튜브를 계면활성제 용액에 분산시키고 교반시켜 표면에 친수성의 작용기를 유도하는 단계 I ;
- <50> 상기 친수성의 작용기가 유도된 탄소나노튜브를 금속 전구용액에 분산시키고 교반하여 탄소나노튜브 표면에 금속산화물 코팅층을 형성하는 단계 II ;
- <51> 단계 II를 거쳐 얻은 금속산화물/탄소나노튜브 복합체를 열처리하여 탄소나노튜브를 제거하는 단계 III를 포함하는
- <52> 금속산화물 나노막대의 제조 방법을 제공한다.
- <53> 앞서 살펴본 단계 I 및 II를 통해 합성된 금속산화물/탄소나노튜브 복합체를 산소하에서 고온처리하게 되면 탄소나노튜브가 제거되면서 금속산화물 나노막대를 제조할 수 있게 된다.
- <54> **탄소나노튜브를 제거하는 단계 III**
- <55> 단계 III의 열처리는 탄소나노튜브가 분해될 수 있는 400 내지 800℃의 고온에서 수행될 수 있다. 상기 열처리 단계가 수행되는 동안, 열처리에 의한 탄소나노튜브의 산화에 의해 금속산화물 나노입자의 크기 및/또는 형상이

조절된다. 단계 II를 거쳐 제조된 금속산화물/탄소나노튜브 복합체 상의 금속산화물 코팅층은 일반적으로 비정질상(amorphous phase)을 갖지만, 고온의 열처리를 거쳐 제조된 금속산화물 나노막대는 단결정질(single crystalline phase)로 전환된다. 상기 단계 III에서 열처리 가스는 활성이 높은 O_2 를 사용하는 것이 바람직하다.

<56> 이하에서는 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 보다 상세하게 설명한다. 하기 실시예에서는 금속산화물 중 바나듐 옥사이드를 사용하여 화학적 합성을 통해 균일한 바나듐 옥사이드 코팅층을 형성하였다.

<57> [실시예]

<58> 탄소나노튜브를 양이온 계면활성제 용액에 분산시키고 교반시켜 표면에 친수성의 작용기를 유도하는 단계 I, 친수성의 작용기가 유도된 탄소나노튜브를 황화바나듐 용액에 분산시킨 후 저온에서 교반하여 탄소나노튜브 표면에 균일한 두께의 바나듐 옥사이드 코팅 층을 형성하는 단계 II를 거쳐 바나듐 옥사이드/탄소나노튜브 복합체를 형성하였다. 또한, 바나듐 옥사이드/탄소나노튜브 복합체를 고온의 열처리과정을 통해 탄소나노튜브를 제거함으로써 단결정질의 바나듐 옥사이드 나노막대 구조를 합성하였다.

<59> 이하에서는, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명한다.

<60> 첫 번째 단계로 탄소나노튜브 표면에 양이온 계면활성제 작용기를 유도하였다(s10).

<61> 양이온성 계면활성제로서 CTAB(cetyl trimethylamouium bromide)를 사용하였으며, 양이온계면활성제 용액은 0.001~0.1M 농도의 CMC(Critical Micelle Concentration)이하 범위로 제작하였다.

<62> 양이온 계면활성제 용액에 탄소나노튜브를 분산시키고, 12시간 동안 충분히 교반하였다.

<63> 두 번째 단계로 상기 양이온 계면활성제 작용기가 유도된 탄소나노튜브를 황화바나듐 용액에 분산시킨 후 저온 교반을 통한 합성으로 탄소나노튜브 표면에 균일한 두께의 바나듐 옥사이드 코팅층을 형성하였다(s20). 5가의 바나듐 옥사이드로 석출되도록 황화바나듐 용액은 0.1~0.6M의 농도로 제작하였다.

<64> 균일성 확보를 위해 양이온 계면활성제 작용기가 유도된 탄소나노튜브가 투입된 황화바나듐 용액을 24시간 동안 교반하였다.

<65> 저온 교반 합성 온도는 약 60~80℃가 되도록 조정하였다. 상기 온도 이하에서는 5가 바나듐 이온 중 생성이 원활하지 않기 때문에 바나듐 옥사이드 코팅 층을 형성할 수 없었다.

<66> 그 다음, 상기 바나듐 옥사이드/탄소나노튜브 수용액을 여과기를 통해 여과시키고, 여과된 바나듐 옥사이드/탄소나노튜브 복합체를 증류수를 이용해 수회 세정하였다. 그리고, 상기 세정된 바나듐 옥사이드/탄소나노튜브에 50~60℃의 열을 48시간 동안 가하여 수분을 증발시켜 분말 상태로 만들어 최종적으로 바나듐 옥사이드/탄소나노튜브 복합체를 수득하였다.

<67> 결정성의 바나듐 옥사이드 나노 막대의 합성을 위해 상기에 합성된 바나듐 옥사이드/탄소나노튜브 복합체의 분말을 약 700℃에서 5~10시간의 고온 열처리 공정을 통해 구조체 역할을 한 탄소나노튜브를 완전히 제거함으로써 코팅된 층의 금속산화물이 바나듐 옥사이드 나노막대임을 확인하고 나노막대 구조의 바나듐 옥사이드를 합성하였다(s30).

<68> 도 1은 화학적 합성법에 의해 바나듐 옥사이드 코팅된 카본나노튜브의 SEM(Scanning Electron Microscopy) 사진이다.

<69> 도 2의 SEM 사진에 도시된 바와 같이 탄소나노튜브 상에만 바나듐 옥사이드가 Heterogeneous 하게 코팅되었다.

<70> 도 3은 상기 합성된 바나듐 옥사이드/탄소나노튜브 복합체에 대한 HRTEM 사진이다. 탄소나노튜브의 격자 주변을 분명하게 관찰 할 수 있으며, 코팅된 바나듐 옥사이드 층이 약 3~5nm의 균일한 도포 두께를 가지고 있음을 알 수 있다. 이는 탄소나노튜브의 분포 밀도와 직경에 대해 독립적이다.

<71> 균일하게 코팅된 비정질 바나듐 옥사이드는 높은 온도의 열처리 공정에 의하여 단결정질로 변형될 수 있다. 바나듐 옥사이드 나노막대의 나노결정체의 크기와 형상은 바나듐 옥사이드/탄소나노튜브 복합체의 산소분위기에서의 사후 열처리(post-annealing) 함으로써 제어될 수 있다.

<72> 도 4는 상기 합성된 바나듐 옥사이드/탄소나노튜브 복합체를 700℃의 열처리를 통해 구조체 역할의 탄소나노튜브를 완전히 제거함으로써 형성된 바나듐 옥사이드 나노로드 구조의 HRTEM 사진이다. 사진을 통해 바나듐 옥사

이드가 20~30nm 두께로 단결정질의 바나듐 옥사이드 나노막대임을 알 수 있다.

<73> 열처리 후의 바나듐 옥사이드 나노구조체는 열처리 전의 바나듐 옥사이드의 초기 코팅두께에 의존한다. 탄소나노튜브 표면에 얇은 층으로 바나듐 옥사이드 층이 코팅되어 산소분위기에서 열처리 되면 바나듐 옥사이드의 심각한 응집이 발생하여 매우 큰 크기의 나노막대(nanorod) 구조체가 형성된다. 막대형상의 바나듐 옥사이드 나노결정체는 양호한 단일결정격자를 보여주었다. 이는 도 4(b)의 HRTEM 사진 내에서 명백하게 관찰될 수 있다.

<74> 도 5는 상기 합성된 바나듐 옥사이드/탄소나노튜브 복합체의 열분석(TGA) 결과이다. 이 결과를 통해 420℃ 이상에서 탄소나노튜브가 완전히 제거되며 바나듐 옥사이드/탄소나노복합체의 바나듐 옥사이드의 무게비가 30wt%인 복합체임을 알 수 있다.

<75> 도 6은 상기 합성된 바나듐 옥사이드/탄소나노튜브 복합체의 XRD 결과이다. 이 결과를 통해 합성된 바나듐 옥사이드/탄소나노튜브 복합체의 바나듐 옥사이드는 비정질의 바나듐 옥사이드임을 알 수 있고, 700℃ 이상에서 CNT가 완전히 제거되면 결정질의 바나듐 옥사이드만 남는 것을 알 수 있다.

도면의 간단한 설명

<76> 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 바나듐 옥사이드층이 코팅된 탄소나노튜브 제조방법의 공정을 나타낸 순서도이다.

<77> 도 2는 본 발명의 실시예에 따라 제작한 바나듐 옥사이드 층이 코팅된 탄소나노튜브의 SEM(Scanning Electron Microscope) 사진이다.

<78> 도 3은 본 발명의 실시예에 따라 바나듐 옥사이드 층이 균일하게 코팅된 탄소나노튜브의 HRTEM(High-Resolution Transmission Electron Microscope) 사진이다.

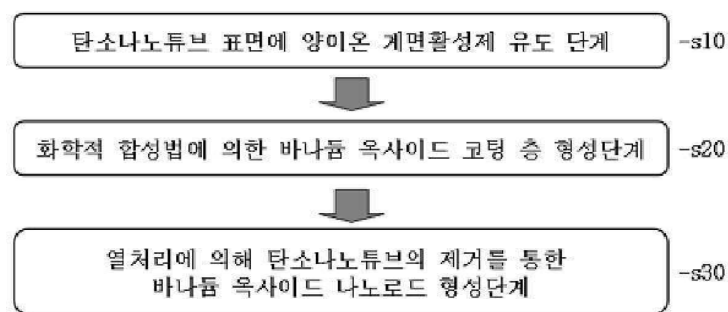
<79> 도 4a 및 도 4b는 본 발명의 실시예에 따라 제작된 바나듐 옥사이드/탄소나노튜브를 산소 하에서 700℃ 열처리하여 탄소나노튜브의 열분해를 통해 합성된 바나듐 옥사이드 나노막대의 HRTEM(High-Resolution Transmission Electron Microscope) 사진이다.

<80> 도 5는 바나듐 옥사이드/탄소나노튜브 복합체의 열분석(Thermogravimetric analysis, TGA) 결과를 보여준다.

<81> 도 6은 바나듐 옥사이드/탄소나노튜브 복합체의 X선 회절(X-Ray Diffraction, XRD) 결과를 보여준다.

도면

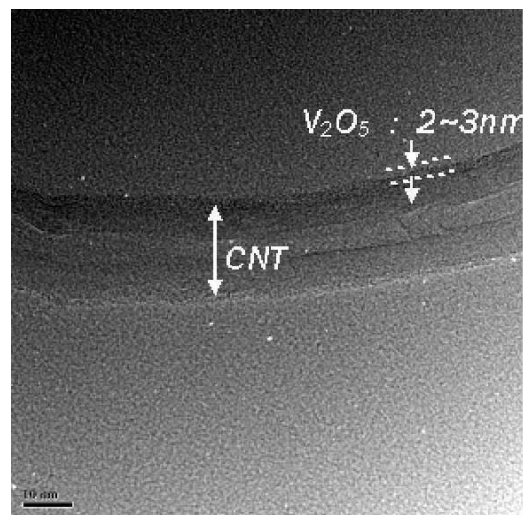
도면1



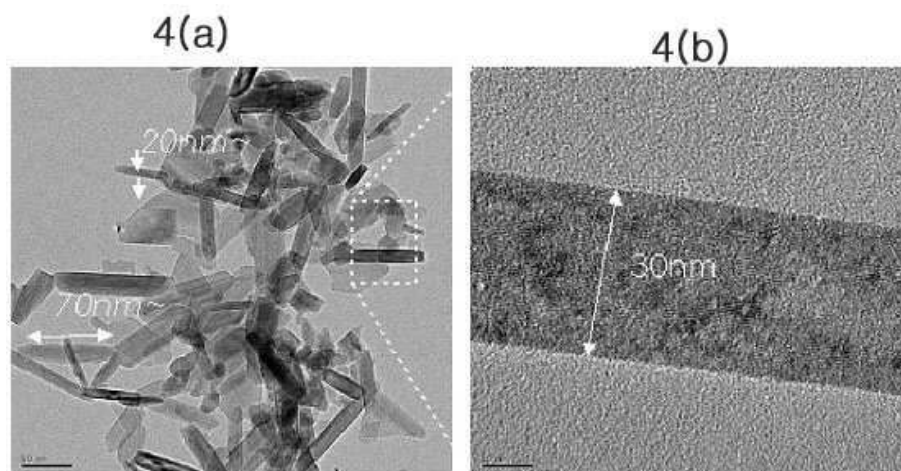
도면2



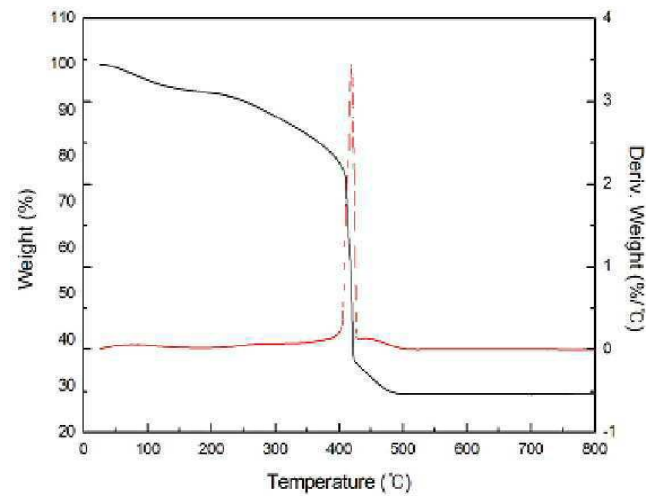
도면3



도면4



도면5



도면6

