



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년11월23일
(11) 등록번호 10-1202405
(24) 등록일자 2012년11월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 3/00 (2006.01) B82Y 30/00 (2011.01)
(21) 출원번호 10-2008-0049464
(22) 출원일자 2008년05월28일
심사청구일자 2010년06월15일
(65) 공개번호 10-2009-0123405
(43) 공개일자 2009년12월02일
(56) 선행기술조사문헌
Jinshan Lu. Carbon. 2007, Vol. 45, pp.
1599-1605*
KR101095840 B1
KR1020060098784 A
US06426134 B1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
(주)바이오니아
대전광역시 대덕구 문평서로 8-11 (문평동)
(72) 발명자
김재하
대전광역시 서구 둔산로 155, 크로바아파트 117동
405호 (둔산동)
윤국진
대전광역시 서구 도솔로 218 (변동)
진명국
대전광역시 서구 청사로 254, 108동 103호 (둔산
동, 등지아파트)
(74) 대리인
박창희, 김종관, 권오식

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 박종철

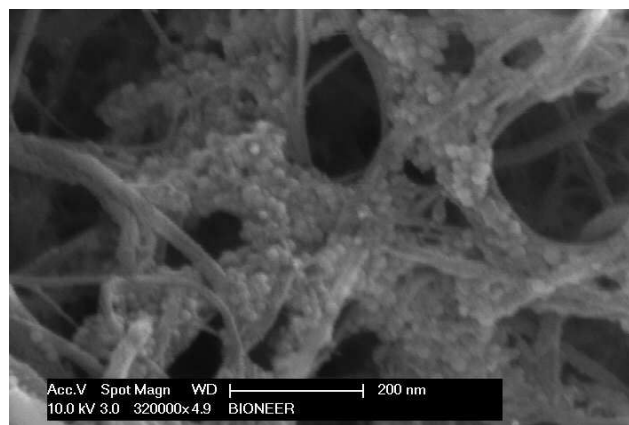
(54) 발명의 명칭 **탄소나노튜브 및 금속으로 이루어진 나노복합체 및 이의제조방법**

(57) 요약

본 발명은 탄소나노튜브와 금속을 결합한 나노복합체의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 탄소나노튜브를 환원성 용매에 분산시켜 분산액을 제조하는 단계, 상기 분산액에 안정제와 금속 전구체를 가하여 혼합액을 제조하는 단계, 및 상기 혼합액을 열처리하여 금속 전구체를 환원시키는 단계를 포함하는 탄소나노튜브-금속 복합체의 제조방법 및 이로부터 제조된 탄소나노튜브-금속 복합체에 관한 것이다.

본 발명에 따른 제조방법은 탄소나노튜브에 수nm 내지 수백nm의 금속입자가 균일하게 분산되고, 금속입자 크기가 일정하게 결합되어 있는 탄소나노튜브-금속 복합체를 제조할 수 있는 장점이 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

탄소나노튜브를 환원성 용매에 분산시켜 분산액을 제조하는 단계;

상기 분산액에 폴리아크릴산(polyacrylic acid), 폴리메타크릴산(polymethacrylic acid), 폴리비닐술폰산(polyvinyl sulfonic acid), 폴리비닐피롤리돈(polyvinyl pyrrolidone)에서 선택되는 하나 이상의 수용성 고분자; 옥틸아민(Octylamine), 데실아민(Decylamine), 도데실아민(Dodecylamine), 옥타데실아민(Octadecylamine), 올레일아민(Oleylamine)에서 선택되는 하나 이상의 아민류; 및 이들의 혼합물;에서 선택되는 안정제 및 금속 전구체를 가하여 혼합액을 제조하는 단계; 및

상기 혼합액을 열처리하여 금속 전구체를 환원시키는 단계;

를 포함하여 제조된 5 내지 200nm의 구형 금속 입자 및 탄소나노튜브로 이루어진 탄소나노튜브-금속 복합체의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

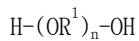
상기 환원성 용매는 다가알코올, 글리콜 에테르류 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 탄소나노튜브-금속 복합체의 제조방법.

청구항 3

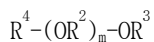
제 2 항에 있어서,

상기 다가알코올은 하기 화학식 1의 글리콜류, 글리세린, 트레이톨, 아라비톨, 글루코스, 만니톨, 갈락티톨 및 솔비톨로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 글리콜에테르류는 하기 화학식 2의 화합물로부터 선택되는 탄소나노튜브-금속 복합체의 제조방법.

[화학식 1]



[화학식 2]



(상기 화학식에서 R¹ 및 R²는 독립적으로 C2-C10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌으로부터 선택되고; R³는 수소원자, 알틸, C1-C10의 알킬, C5-C20의 아틸, 또는 C6-C30의 아르알킬기; R⁴는 알틸, C1-C10의 알킬, C5-C20의 아틸, C6-C30의 아르알킬기, 또는 C2-C10의 알킬카르보닐기로부터 선택되며 상기 알킬카르보닐기의 알킬은 탄소사슬에 이중결합을 포함할 수 있고; n 및 m은 독립적으로 1 내지 100의 정수이다.)

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 글리콜류는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 또는 헥실렌 글리콜로부터 선택되고, 상기 글리콜 에테르류는 메틸 글리콜, 메틸 디글리콜, 메틸 트리글리콜, 메틸 폴리글리콜, 에틸 글리콜, 에틸 디글리콜, 부틸 글리콜, 부틸 디글리콜, 부틸 트리글리콜, 부틸 폴리글리콜, 헥실 글리콜, 헥실 디글리콜, 에틸헥실 글리콜, 에틸헥실 디글리콜, 아틸 글리콜, 페닐 글리콜, 페닐 디글리콜, 벤질 글리콜, 벤질 디글리콜, 메틸 프로필렌 글리콜, 메틸 프로필렌 디글리콜, 메틸 프로필렌 트리글리콜, 프로필 프로필렌 글리콜, 프로필 프로필렌 디글리콜, 부틸 프로필렌 글리콜, 부틸 프로필렌 디글리콜, 페닐 프로필렌 글리콜 또는 메틸 프로필렌 글리콜 아세테이트로부터 선택되는 탄소나노튜브-금속 복합체의 제조방법.

청구항 5

제 2 항에 있어서,

상기 환원성 용매는 다가알코올 및 글리콜에테르류의 혼합물인 탄소나노튜브-금속 복합체의 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 다가알코올은 글리콜류인 탄소나노튜브-금속 복합체의 제조방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

제 1 항에 있어서,

상기 안정제는 수용성고분자 및 아민류의 혼합물인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브-금속 복합체의 제조방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 수용성고분자는 폴리비닐피롤리돈(polyvinyl pyrrolidone)인 탄소나노튜브-금속 복합체의 제조방법.

청구항 17

제 15 항에 있어서,

상기 아민류는 올레일아민(Oleylamine)인 탄소나노튜브-금속 복합체의 제조방법.

청구항 18

제 1 항에 있어서,

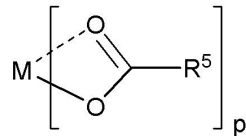
상기 금속 전구체는 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Al, Ga, In, Sn, Tl, Pb 또는 Bi로부터 선택되는 금속 성분을 포함하는 화합물 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 탄소나노튜브-금속 복합체의 제조방법.

청구항 19

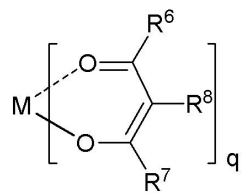
제 18 항에 있어서,

상기 금속 전구체는 하이드록시(Hydroxy)화합물, 카보네이트(Carbonate)화합물, 클로라이드(Chloride)화합물, 니트레이트(Nitrate)화합물, 하기 화학식 3의 카복실레이트 화합물, 화학식 4의 β-디케토네이트 화합물, 및 이들의 수화물로부터 선택되는 1종 이상인 탄소나노튜브-금속 복합체의 제조방법.

[화학식 3]



[화학식 4]



(상기 화학식에서 M은 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Al, Ga, In, Sn, Tl, Pb 또는 Bi로부터 선택되고, R⁵, R⁶ 및 R⁷은 독립적으로 알킬, C1-C10의 알킬, C5-C20의 아릴, 또는 C6-C30의 아르알킬기로부터 선택되고, R⁸은 수소원자 또는 C1-C7의 알킬기로부터 선택되며, p 및 q는 독립적으로 M의 원자가이다.)

청구항 20

제 19항에 있어서,

상기 금속 성분(M)은 Ag, Mn, Al 및 Zn으로부터 선택되는 탄소나노튜브-금속 복합체의 제조방법.

청구항 21

제 19 항에 있어서,

금속 전구체는 질산은(Silver Nitrate), 실버 아세틸아세토네이트(Silver Acetylacetonate), 실버 아세테이트(Silver Acetate), 실버 카보네이트(Silver Carbonate), 실버 클로라이드(Silver Chloride), 알루미늄 하이드록시드(Aluminum hydroxide), 알루미늄 클로라이드(Aluminum Chloride), 알루미늄 아세틸아세토네이트(Aluminum Acetylacetonate), 알루미늄 아세테이트(Aluminum Acetate), 알루미늄 니트레이트(Aluminum Nitrate), 망간 카보네이트(Manganese Carbonate), 망간 클로라이드(Manganese Chloride), 망간 니트레이트(Manganese Nitrate), 망간 아세틸아세토네이트(Manganese Acetylacetonate), 망간 아세테이트(Manganese Acetate), 아연 클로라이드(Zinc Chloride), 아연 니트레이트(Zinc Nitrate), 아연 아세테이트(Zinc Acetate), 아연 아세틸아세토네이트(Zinc Acetylacetonate) 및 이들의 수화물로부터 선택되는 탄소나노튜브-금속 복합체의 제조방법.

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 탄소나노튜브와 금속을 결합한 나노복합체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 탄소나노튜브에 수nm 내지 수백nm의 금속입자가 균일하게 분산되고, 금속입자 크기가 일정하게 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브-금속 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근에 발견된 탄소나노튜브는 우수한 기계적 강도, 열전도도, 전기전도도 및 화학적 안정성으로 인하여 에너지, 환경 및 전자소재 등 다양한 분야에 응용이 가능하다. 1991년 일본전기회사(NEC) 부설 연구소의 이지마 박사가 전기방전법을 사용하여 흑연 음극상에 형성시킨 탄소 덩어리를 투과전자현미경(TEM)으로 분석하는 과정에서 가늘고 긴 대롱 모양의 탄소나노튜브를 발견하여 네이처(Nature)에 처음으로 발표한 것이 탄소나노튜브의 시작이다. 탄소나노튜브는 흑연 면이 나노 크기의 직경으로 등글게 말린 상태이며, 이 흑연 면이 말리는 각도 및 구조에 따라서 금속 또는 반도체의 특성을 보인다. 탄소나노튜브는 초미세 연결선, 초미세 파이프, 초미세 액체 주입 장치, 가스센서와 탄소의 생체 조직과의 친화성을 이용한 의료용 소재로의 응용이 기대된다. 탄소나노튜브를 이용한 전자방출원 및 전계방출 디스플레이(FED)로의 응용은 최근에 활발히 연구되는 분야 중 하나이다. 또한 대체 에너지원으로 각광 받는 연료전지 및 이차전지의 소재로, 경량고강도를 요구하는 벌크 소재 등으로도 응용연구가 활발하다.

[0003] 현재의 탄소나노튜브 자체보다 전계방출형 평면 디스플레이, 연료전지 및 태양전지의 전극물질, 연료전지의 수소저장 장치, 전자파 차단 장치, 전자잉크 원료물질 등의 전자산업 소재 및 고강도 소재로 경량고강도 공구강, 경량고강도 자동차용 부품, 방위산업 소재로 보다 높은 성능을 줄 수 있는 소재가 탄소나노튜브-금속 복합체이다. 이것은 탄소나노튜브에 관능기를 유도하고, 유도된 관능기에 금속(코발트, 구리, 니켈 등)을 반응시켜 화학적으로 결합시킨 신소재로, 함유하고 있는 금속 성분 때문에 전계방출 디스플레이 제작, 수소저장장치 결합체 제작, 전극 제작, 슈퍼커패시터(Super Capacitor) 제작, 전자파 차단체 제작, 경량 고강도 응용제품 제작 등의 구조체 성형 제작에 우수한 특성을 가지고 있다. 그리고 결합하는 금속입자의 크기가 나노 크기일 경우 기존 금속과는 다른 금속 물성을 가지게 되는데, 대표적인 물성 변화는 금속의 융점이 낮아지는 변화가 있다. 그리고 결합하는 나노 금속입자 크기가 작아질수록 융점은 더욱 낮아지게 된다. 이러한 변화는 탄소나노튜브-금속 복합체가 기존의 물질들과는 다른 특이한 물성을 가지게 하므로, 새로운 소재 특징으로 다양한 응용성을 부여한다.

[0004] 탄소나노튜브-금속 복합체가 새로운 소재로의 필요성이 대두되어, 최근에 탄소나노튜브와 금속들을 물리적으로 혼합하여 소결하는 복합체가 개발되었다(P.J.F. Harris, International Materials Reviews, Vol 49, p31-43, 2004). 그러나 이러한 복합체는 금속이 탄소나노튜브에 결합되어 있지 않아, 균일하게 분산되지 않고, 뭉쳐져 있어 소재로의 응용성이 떨어지는 단점이 있다. 이와는 다르게 최근에 탄소나노튜브에 금속을 화학적으로 결합하는 방법도 제시되었으나 미세구조상에서 금속이 탄소나노튜브 전체를 덮어 코팅되어 있어 탄소나노튜브의 특성이 나타나지 않는 문제점이 있다.

[0005] 한편 대한민국 등록특허 제616071호 및 대한민국 등록특허 제778094호에서는 탄소나노튜브가 분산된 용매에 금속전구체 및 환원제를 투입하여 금속전구체를 환원시키는 방법이 개시되어 있다. 그러나 상기 특허에서는 환원제 투입에 따른 환원 반응이 반응액 전체에서 균일하게 이루어지지 않아 제조되는 탄소나노튜브-금속 복합체에서 금속 입자의 크기가 균일하지 않고 분산성이 떨어지는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0006] 본 발명의 목적은 탄소나노튜브에 수nm 내지 수백nm의 금속입자가 균일하게 분산되고, 탄소나노튜브에 결합되어 있는 금속입자 크기가 균일한, 탄소나노튜브-금속 복합체 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0007] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 탄소나노튜브에 결합되는 금속 입자의 크기를 조절함으로써 보다 작고 균일한 크기의 금속 나노입자가 탄소나노튜브에 균일하게 분산되어 결합되도록 하는 탄소나노튜브-금속 복합체의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제 해결수단

- [0008] 본 발명자들은 상기의 목적을 달성하기 위하여 연구를 거듭한 결과, 다가알코올, 글리콜에테르류 또는 이의 혼합물로부터 선택되는 환원성 용매에 탄소나노튜브를 분산시킨 후, 안정제와 금속전구체를 가하고 열처리함으로써 환원된 금속 입자가 탄소나노튜브에 균일하게 분산 결합된 탄소나노튜브-금속 복합체를 제조할 수 있음을 발견하였다. 특히 안정제를 사용함으로써 금속 전구체의 환원에 의해 금속 입자를 형성하는 과정에서 금속 입자의 안정성을 향상시킴으로써 안정제를 사용하지 않는 경우에 비해 작은 크기의 금속 입자를 균일한 크기로 형성할 수 있으며, 안정제의 사용량에 따라 금속 입자의 크기를 조절할 수 있음을 발견하였다.
- [0009] 본 발명에 따른 환원성 용매는 탄소나노튜브를 분산시키는 역할 및 금속 전구체를 환원하는 역할을 하며, 환원성 용매로 사용되는 다가알코올, 글리콜에테르류 또는 이의 혼합물은 온화한 환원력을 가지므로 적절한 속도로 환원반응이 진행되어 균일한 크기의 금속 입자를 형성할 수 있으며 형성되는 금속 입자의 응집을 억제하여 제조되는 탄소나노튜브-금속 복합체에 금속입자가 균일하게 분산되도록 하는 특징이 있다. 더 나아가 환원성 용매로 다가알코올 및 글리콜에테르류를 혼합한 혼합 용매를 사용하는 경우 상술한 바와 같은 환원된 금속 입자의 분산성이 더욱 향상되는 효과를 나타낸다.
- [0010] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0011] 본 발명은 탄소나노튜브-금속 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것으로 본 발명에 따른 제조방법은 하기의 단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [0012] 탄소나노튜브를 환원성 용매에 분산시켜 분산액을 제조하는 단계;
- [0013] 상기 분산액에 안정제 및 금속 전구체를 가하여 혼합액을 제조하는 단계; 및
- [0014] 상기 혼합액을 열처리하여 금속 전구체를 환원시키는 단계.
- [0015] 본 발명에 따른 제조방법에서 상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브(Single Wall Carbon Nanotube), 이중벽 탄소나노튜브(Double Wall CNT), 얇은 다중벽 탄소나노튜브(Thin Multi-Wall CNT), 다중벽탄소나노튜브(Multi-wall CNT)를 모두 포함하는 것이다.
- [0016] 본 발명에서 탄소나노튜브에 금속을 결합시키는 방법의 원리는 다음과 같다. 예를 들어 설명하면, 시판되는 탄소나노튜브 표면에는 결합점(defect site)이 존재하게 되는데, 이러한 결합점에는 탄소나노튜브의 정제과정상 카르복실 기능기와 같은 음이온 기능기가 유도되어지는 것으로 알려져 있다(M.W. Marshall et. al., Carbon, Vol 44, p1137-1141, 2006). 탄소나노튜브를 화학증착법(CVD)으로 제조 시에 사용되어진 금속 촉매를 제거해야 하는데, 정제과정에서 염산 또는 질산을 사용하여 촉매금속을 용융하여 제거한다. 이때 탄소나노튜브에도 산이 접촉하게 되는데, 접촉된 산은 탄소나노튜브 표면에 카르복실 기능기를 유도한다. 탄소나노튜브에 더 많은 기능기가 필요하면, 카르복실기를 더 유도하기 위하여 강산 처리를 할 수도 있다. 카르복실기와 같은 음이온성 기능을 가진 탄소나노튜브에 금속염을 액체에 용해하여 접촉하면, 용해된 양이온성 금속이 카르복실기 주위에 전구체 형태로 결합하게 되고, 여기에 환원제를 사용하여 온도를 승온하며 환원 반응을 시키면 탄소나노튜브에 환원된 금속이 결합하게 되어 탄소나노튜브-금속 복합체가 제조되어 진다. 이 때 금속전구체와 함께 혼합액에 존재하는 안정제는 양이온성 금속 및 환원된 금속 주위에 결합되어 금속의 환원 반응이 안정적으로 이루어질 수 있도록 반응 속도를 조절하며 생성된 금속 입자가 뭉쳐져 집합되는 것을 막는 역할을 하는 것으로 인식되며, 이

로 인하여 안정제를 사용하지 않은 경우에 비해 보다 작고 균일한 금속 입자가 탄소나노튜브에 고루 분산되어 결합된다.

[0017] 본 발명에 따른 제조방법에서 안정제는 계면활성제, 수용성고분자, 아민류 및 이들의 혼합물로부터 선택하여 사용될 수 있다. 안정제는 사용량에 따라 제조되는 금속 입자의 크기가 달라지게 되고 탄소나노튜브-금속복합체의 용도에 따라 조절할 수 있으므로 그 사용량에 제한을 둘 필요는 없으나 금속 입자 크기를 조절하는 효과 및 사용량에 따른 경제적인 면을 고려할 때, 안정제(B)는 금속전구체(A)에 대하여 중량비(A:B)로 1 : 0.01 ~ 50으로 사용할 수 있으며, 1 : 0.05 ~ 20 중량비로 사용하는 것이 바람직하다.

[0018] 또한, 상기 안정제로 수용성 고분자 및 아민류의 혼합물을 사용하는 경우 환원 반응에 의해 형성되는 금속 입자의 크기를 보다 더 작은 크기로 조절할 수 있어서 더욱 바람직하다. 안정제 사용에 따라 형성되는 금속 입자의 크기는 200nm 이하이고, 보다 구체적으로는 5 내지 200nm의 범위인데, 수용성 고분자 및 아민류의 혼합물을 사용하는 경우에는 100nm 이하, 보다 좋게는 50nm 이하의 균일한 금속 나노입자를 형성할 수 있다.

[0019] 이하, 단계별로 본 발명에 따른 탄소나노튜브-금속 복합체의 제조방법을 설명한다.

[0020] 본 발명에서 탄소나노튜브-금속 복합체를 제조하기 위한 첫 단계에서는 탄소나노튜브를 환원성 용매에 분산시켜 분산액을 제조한다. 일반적으로 탄소나노튜브를 유기용제에 투입하고 다음에 환원제를 투입하여 환원반응을 할 수 있으나, 본 발명에서는 경제적으로 저렴한 환원제를 용매로 사용하여 니트(neat)로 환원반응을 함으로써 보다 완전한 금속의 환원반응을 하는데 특징이 있다. 일반적으로 사용되는 환원제로는 소듐보로하이드라이드(Sodium borohydride), 하이드라진(Hydrazine) 등이 알려져 있다. 그러나 이러한 환원제는 환원력이 좋으나 고가이므로 생산 비용에 있어 단점이 있다. 본 발명의 제조방법에서는 구입비용이 저렴하여 생산 단계에 장점이 있는 다가알코올, 글리콜 에테르류 또는 이들의 혼합물을 니트로 사용하여 용매와 환원제의 두 가지 역할을 하게 된다. 결국 본 발명에 따른 제조방법은 별도의 환원제를 사용하지 않기 때문에 제조방법이 간단할 뿐만 아니라 용매가 환원제로 작용하고 환원력이 온화하기 때문에 환원 반응이 반응액 전체적으로 균일하고 적절한 속도로 진행될 수 있어 금속 전구체의 환원반응으로 생성되는 금속 입자의 크기가 수nm 내지 수백nm 범위 안에서 균일하고 탄소나노튜브에 균일하게 분산되는 효과를 나타낸다. 또한 금속 입자의 형태가 거의 구형으로 형태적으로도 균일성을 가지게 되는 장점이 있다.

[0021] 본 발명에 따른 환원성 용매로 바람직한 것은 다가알코올, 글리콜에테르류, 또는 이들의 혼합물로서, 상기 다가알코올은 히드록시기(-OH)가 2 이상인 화합물로 하기 화학식 1의 글리콜류, 글리세린(Glycerine), 트레itol(Threitol), 아라비톨(Arabitol), 글루코스(Glucose), 만니톨(Mannitol), 갈락티톨(Galactitol), 솔비톨(Sorbitol)로 이루어진 군으로부터 선택하여 사용할 수 있으며 글리콜류를 사용하는 것이 보다 바람직하고, 상기 글리콜에테르류는 글리콜류의 히드록시기 중의 어느 하나 또는 두 개가 알킬, 아릴 알킬카르보닐 등으로 치환된 것을 의미하며 하기 화학식 2의 화합물로부터 선택하여 사용할 수 있으며, 히드록시기를 하나 가지고 있는 글리콜에테르류를 사용하는 것이 보다 바람직하다. 상기 트레itol, 아라비톨, 글루코스, 만니톨, 갈락티톨 및 솔비톨 등과 같이 용점이 높은 물질의 경우에는 용점이 낮은 환원성 용매와 혼합하여 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0022] [화학식 1]



[0024] [화학식 2]



[0026] (상기 화학식에서 R^1 및 R^2 는 독립적으로 C2~C10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌으로부터 선택되고; R^3 는 수소원자, 알릴, C1~C10의 알킬, C5~C20의 아릴, 또는 C6~C30의 아르알킬기; R^4 는 알릴, C1~C10의 알킬, C5~C20의 아릴, C6~C30의 아르알킬기, 또는 C2~C10의 알킬카르보닐기로부터 선택되며 상기 알킬카르보닐기의 알킬은 탄소사슬에 이중결합을 포함할 수 있고; n 및 m은 독립적으로 1 내지 100의 정수이다.)

[0027] 상기 글리콜류에 포함되는 화합물로는 에틸렌 글리콜(Ethylene glycol), 디에틸렌 글리콜(Diethylene Glycol), 트리에틸렌 글리콜(Triethylene Glycol), 테트라에틸렌 글리콜(Tetraethylene Glycol), 폴리에틸렌 글리콜(Polyethylene Glycol), 프로필렌 글리콜(Propylene Glycol), 디프로필렌 글리콜(Dipropylene Glycol), 폴리프

로필렌 글리콜(Polypropylene Glycol), 헥실렌 글리콜(Hexylene Glycol) 등을 예로 들 수 있으며, 에틸렌 글리콜과 트리에틸렌 글리콜이 보다 바람직하나 반드시 이에 한정하는 것은 아니다.

[0028] 상기 글리콜 에테르류에 포함되는 화합물로는 메틸 글리콜(Methyl Glycol), 메틸 디글리콜(Methyl Diglycol), 메틸 트리글리콜(Methyl Triglycol), 메틸 폴리글리콜(Methyl Polyglycol), 에틸 글리콜(Ethyl Glycol), 에틸 디글리콜(Ethyl Diglycol), 부틸 글리콜(Butyl Glycol), 부틸 디글리콜(Butyl Diglycol), 부틸 트리글리콜(Butyl Triglycol), 부틸 폴리글리콜(Butyl Polyglycol), 헥실 글리콜(Hexyl Glycol), 헥실 디글리콜(Hexyl Diglycol), 에틸헥실 글리콜(Ethyl Hexyl Glycol), 에틸헥실 디글리콜(Ethyl Hexyl Diglycol), 아릴 글리콜(Allyl Glycol), 페닐 글리콜(Phenyl Glycol), 페닐 디글리콜(Phenyl Diglycol), 벤질 글리콜(Benzil Glycol), 벤질 디글리콜(Benzil Diglycol), 메틸 프로필렌 글리콜(Methyl Propylene Glycol), 메틸 프로필렌 디글리콜(Methyl Propylene Diglycol), 메틸 프로필렌 트리글리콜(Methyl Propylene Triglycol), 프로필 프로필렌 글리콜(Propyl Propylene Glycol), 프로필 프로필렌 디글리콜(Propyl Propylene Diglycol), 부틸 프로필렌 글리콜(Butyl Propylene Glycol), 부틸 프로필렌 디글리콜(Butyl Propylene Diglycol), 페닐 프로필렌 글리콜(Phenyl Propylene Glycol), 메틸 프로필렌 글리콜 아세테이트(Methyl Propylene Glycol Acetate) 등을 예로 들 수 있으나, 반드시 이에 한정하는 것은 아니다.

[0029] 본 발명에 따른 환원성 용매로 상기 다가알코올 및 상기 글리콜에테르류의 화합물을 혼합한 혼합용매를 사용하는 것이 제조되는 탄소나노튜브-금속 복합체에서 금속 입자 크기의 균일성 및 탄소나노튜브에 대한 금속 입자의 분산성이 더욱 우수하고, 입자의 형태에 있어서도 거의 구형으로 균일한 특징을 나타내므로 보다 바람직하다. 상기 다가알코올로 글리콜류를 사용하여 글리콜에테르류와 혼합하여 사용하는 것이 보다 더 바람직하고, 글리콜류와 메틸 폴리 글리콜을 혼합하여 사용하는 것이 더욱 더 바람직하다.

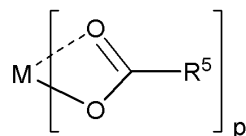
[0030] 본 발명에 따른 제조방법에서 탄소나노튜브를 환원성 용매에 분산시키는 방법은 공지의 방법을 모두 사용할 수 있으나 초음파 처리에 의해 분산시키는 것이 제조방법이 용이하고 분산성이 우수하여 보다 바람직하다. 본 발명에 따른 탄소나노튜브는 구입 시 일반적으로 서로 엉켜져 있는 것을 전자 현미경으로 확인할 수 있다. 이러한 탄소나노튜브의 엉킴은 금속 입자를 균일하게 분산되는데 방해가 될 수 있으므로 탄소나노튜브-금속 복합체 제조시 초음파 처리에 의해 분산등을 수행하는 것이 바람직하다.

[0031] 본 발명에 따른 제조방법에서 두 번째 단계는 탄소나노튜브의 분산액에 안정제 및 금속전구체를 가하여 혼합액을 제조하는 단계이다.

[0032] 상기 금속전구체는 금속 성분을 포함하는 화합물 또는 이들의 혼합물로부터 선택되며, 상기 금속 성분의 종류에 제한을 둘 필요는 없으며, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Al, Ga, In, Sn, Tl, Pb 또는 Bi로부터 선택되는 금속 성분을 포함하는 화합물 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다.

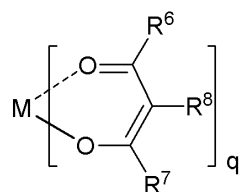
[0033] 본 발명에 따른 제조방법에서는 상기 금속 전구체로는 무기금속염으로 하이드록시(Hydroxy)화합물, 카보네이트(Carbonate)화합물, 클로라이드(Chloride)화합물, 니트레이트(Nitrate)화합물이 있으며, 유기금속 착화합물로는 하기 화학식 3의 카복실레이트 화합물, 화학식 4의 β-디케토네이트 화합물, 또는 이들의 수화물, 또는 이들의 혼합물을 예로 들 수 있다.

[0034] [화학식 3]



[0035]

[0036] [화학식 4]



[0037]

[0038] (상기 화학식에서 M은 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf,

Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Al, Ga, In, Sn, Tl, Pb 또는 Bi로부터 선택되고, R⁵, R⁶ 및 R⁷은 독립적으로 알킬, C1~C10의 알킬, C5~C20의 아릴, 또는 C6~C30의 아르알킬기로부터 선택되고, R⁸은 수소원자 또는 C1~C7의 알킬기로부터 선택되며, p 및 q는 독립적으로 M의 원자가이다.)

[0039] 상기 금속염에서 금속 성분(M)은 Ag, Mn, Al 또는 Zn로부터 선택되는 것이 보다 바람직하며, 금속 전구체 화합물로는 질산염(Silver Nitrate), 실버 아세틸아세토네이트(Silver Acetylacetonate), 실버 아세테이트(Silver Acetate), 실버 카보네이트(Silver Carbonate), 실버 클로라이드(Silver Chloride), 알루미늄 하이드록시드(Aluminum hydroxide), 알루미늄 클로라이드(Aluminum Chloride), 알루미늄 아세틸아세토네이트(Aluminum Acetylacetonate), 알루미늄 아세테이트(Aluminum Acetate), 알루미늄 니트레이트(Aluminum Nitrate), 망간 카보네이트(Manganese Carbonate), 망간 클로라이드(Manganese Chloride), 망간 니트레이트(Manganese Nitrate), 망간 아세틸아세토네이트(Manganese Acetylacetonate), 망간 아세테이트(Manganese Acetate), 아연 클로라이드(Zinc Chloride), 아연 니트레이트(Zinc Nitrate), 아연 아세테이트(Zinc Acetate), 아연 아세틸아세토네이트(Zinc Acetylacetonate) 또는 이들의 수화물 등을 예로 들 수 있으나, 반드시 이에 한정하는 것은 아니다.

[0040] 앞서 살펴본 바와 같이 안정제는 금속 전구체 및 금속 전구체가 환원되어 형성되는 금속 입자의 안정성을 향상시켜 환원 반응 속도를 조절하며 생성된 금속 입자가 뭉쳐져 집합되는 것을 방지함으로써 금속 입자의 크기를 보다 작고 균일하게 조절하는 역할을 한다. 안정제는 계면활성제, 수용성고분자, 아민류 및 이들의 혼합물로부터 선택하여 사용될 수 있으며, 수용성 고분자 및 아민류의 혼합물을 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0041] 상기 계면활성제는 비이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제 및 음이온성 계면활성제 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다. 비이온성 계면활성제에는 폴리옥시에틸렌 데실 에테르(Polyoxyethylene Decyl Ether), 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르(Polyoxyethylene Lauryl Ether), 폴리옥시에틸렌 세틸 에테르(Polyoxyethylene Cetyl Ether), 폴리옥시에틸렌 올레일 에테르(Polyoxyethylene Oleyl Ether), 폴리옥시에틸렌 스테아릴 에테르(Polyoxyethylene Stearyl Ether), 폴리옥시에틸렌 옥틸 데실 에테르(Polyoxyethylene Octyl Decyl Ether), 폴리옥시에틸렌 트리데실 에테르(Polyoxyethylene Tridecyl Ether), 폴리옥시에틸렌 노닐페놀 에테르(Polyoxyethylene Nonylphenol Ether), 폴리옥시에틸렌 옥틸페놀 에테르(Polyoxyethylene Octylphenol Ether), 폴리옥시에틸렌 페닐 에테르(Polyoxyethylene Phenyl Ether), 폴리옥시에틸렌 소비탄 에스테르(Polyoxyethylene Sorbitan Ester), 소비탄 모노라우레이트(Sorbitan Monolaurate), 소비탄 모노팔미테이트(Sorbitan Monopalmitate), 소비탄 모노스테레이트(Sorbitan Monostearate), 소비탄 트리올레이트(Sorbitan Trioleate), 폴리옥시에틸렌 글리콜(Polyoxyethylene Glycol), 폴리옥시에틸렌 올레일 에스테르(Polyoxyethylene Oleyl Ester) 등이 사용될 수 있다. 양이온성 계면활성제에는 도데실 암모늄 클로라이드(Dodecyl ammonium Chloride), 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(Cetyltrimethylammonium bromide), 알킬암모늄 메소설페이트(Alkylammonium Methosulfate), 알킬디메틸 암모늄 클로라이드(Alkyl Dimethyl Ammonium Chloride) 등이 사용될 수 있다. 음이온성 계면활성제에는 소듐 스테아레이트(Sodium stearate), 소듐 라우레이트(Sodium Laurate), 소듐 팔미테이트(Sodium Palmitate), 포타슘 스테아레이트(Potassium Stearate), 포타슘 라우레이트(Potassium Laurate), 포타슘 팔미테이트(Potassium Palmitate), 소듐 라우릴 설페이트(Sodium Lauryl sulfate), 소듐 도데실 벤젠 설포네이트(Sodium dodecylbenzene sulfonate) 등을 예로 들 수 있으나, 반드시 이에 한정하는 것은 아니다.

[0042] 상기 수용성고분자에 포함되는 화합물로는 폴리에틸렌 글리콜, 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol), 폴리아크릴산(polyacrylic acid), 폴리메타크릴산(polymethacrylic acid), 폴리아크릴아미드(polyacrylamide), 폴리비닐술포산(polyvinyl sulfonic acid), 폴리디알릴디메틸 암모늄클로라이드(polydiallyl dimethyl ammonium chloride), 폴리비닐피롤리돈(polyvinyl pyrrolidone), 폴리옥시에틸렌(polyoxyethylene), 폴리비닐아세테이트(polyvinyl acetate), 폴리비닐시아노에틸에테르(polyvinylcyanoethyl ether), 하이드록시에틸 셀룰로즈(hydroxyethyl cellulose), 셀룰로즈 설페이트(cellulose sulfate), 아밀로펙틴(amylopectin), 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸에테르(polyethylene glycol monomethyl ether) 또는 폴리에틸렌 글리콜 터옥틸페닐에테르(polyethylene glycol tert-octylphenyl ether) 등을 예로 들 수 있으며, 폴리비닐피롤리돈(polyvinyl pyrrolidone)이 보다 바람직하나 반드시 이에 한정하는 것은 아니다.

[0043] 상기 아민류에 포함되는 화합물로는 프로필아민(Propylamine), 부틸아민(Butylamine), 헥실아민(Hexylamine), 헵틸아민(Heptylamine), 옥틸아민(Octylamine), 데실아민(Decylamine), 도데실아민(Dodecylamine), 옥타데실아민(Octadecylamine), 올레일아민(Oleylamine) 등을 예로 들 수 있으며, 올레일아민이 보다 바람직하나 반드시 이에 한정하는 것은 아니다.

[0044] 본 발명에 따른 제조방법에서 세 번째 단계는 탄소나노튜브 및 금속 전구체의 혼합액을 열처리하여 금속 전구체를 환원하는 단계로서 반응기 내부를 질소 등의 불활성 기체로 치환하여 진행하는 것이 바람직하다. 환원반응 후에 형성된 금속이 산화되는 것을 방지하고, 합성된 금속이 고온에서 산소와 반응하여 폭발하는 것을 예방하는 위험 방지 역할도 한다. 반응기를 불활성 기체로 치환한 후 혼합액을 일정 온도 이상으로 승온시켜 환원 반응이 일어나도록 한다. 본 발명에 따른 환원성 용매는 상온에서는 환원제 효과가 없으나, 일정 온도 이상으로 승온하는 경우 환원반응을 일으킨다. 상기 열처리 온도는 환원성 용매의 조성에 따라 달라질 수 있으므로 승온하는 온도 범위에 제한을 둘 필요는 없으나 80 내지 300℃의 범위에서 진행하는 것이 적절하다. 상기 온도가 80℃ 미만인 경우에는 환원 반응이 제대로 이루어지지 않아 금속 입자의 형성이 용이하지 않을 수 있고, 300℃를 초과하여 너무 높은 경우에는 혼합액의 구성 물질의 분해 및 증발이 일어날 수 있어 안정적인 반응이 어려울 수 있으며, 또한 지나친 고온 반응은 경제적인 면에서도 불리할 수 있다.

[0045] 또한, 본 발명에 따른 제조방법은 상기 세 번째 단계 이후에 통상적인 여과, 세척 및 건조의 단계를 더 포함할 수 있다.

[0046] 본 발명에 따른 일례로 제조된 탄소나노튜브-금속 복합체의 주사전자현미경 사진이 도1, 도2, 도4 내지 도6에 개시되어 있다. 도1, 도2, 도4 내지 도6의 사진을 참조하면, 본 발명에 따른 제조방법에 의해 제조된 탄소나노튜브-금속 복합체는 금속 입자가 균일하게 분산되어 있고, 금속 입자의 크기가 20nm 내지 100nm의 범위에서 일정하며, 금속 입자의 형태가 거의 구형으로 탄소나노튜브에 결합되어 있는 것을 확인할 수 있다. 그리고 본 발명에 따른 일례로 제조된 탄소나노튜브-실버 복합체의 시차열분석법(Differential Thermal Analysis; DTA) 분석 결과가 도 3에 개시되어 있는데, 나노금속입자가 나노 크기로 작아지면서 금속(여기서는 실버)의 융점이 고유의 융점인 960도보다 낮아져 150도인 것을 확인할 수 있다.

효 과

[0047] 이상 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 탄소나노튜브-금속 복합체의 제조방법은 경제적으로 저렴한 다가알코올, 글리콜 에테르류 또는 이의 혼합물을 환원제로 사용하여 탄소나노튜브에 나노크기의 금속입자가 균일하게 분산되고, 금속입자 크기가 일정하게 결합되어 있는 다양한 탄소나노튜브-금속 복합체를 용이하게 제조할 수 있으며, 안정제 사용에 의해 금속 입자 크기를 보다 작고 균일하게 조절할 수 있었다. 또한 금속 전구체의 종류에 따라 제조된 탄소나노튜브-금속 복합체는 전계방출 디스플레이의 전자방출 에미터 및 전자잉크 등의 전자산업 소재 및 고강도 경량 구조체 소재로 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0048] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0049] [실시예 1] 얇은 다중벽 탄소나노튜브를 사용한 탄소나노튜브-실버 복합체의 제조

[0050] 500 ml 둥근 플라스크에 얇은 다중벽 탄소나노튜브(나노텍, Thin Multi-wall CNT grade) 0.3g을 넣고, 에틸렌 글리콜(EG) 280ml를 둥근 플라스크 반응기에 투입한다. 교반기를 장착하여 30분간 교반하고, 반응기를 초음파 세척기에 넣고 초음파를 이용하여 3시간 탄소나노튜브를 에틸렌 글리콜에 분산시킨다. 이 때 반응기의 온도는 50도가 넘지 않도록 한다. 초음파 처리가 끝나면 교반기를 다시 장착하고, 온도계와 냉각용 콘덴서를 연결한다. 반응기를 교반하면서 PVP (Poly vinylpyrrolidone, 제조사: Fluka, 평균분자량(Mw): 40,000) 1.68g, 올레일아민(Oleylamine) 5.6ml을 투입하고, 이어서 질산은(Silver Nitrate; AgNO₃) 1.102g을 투입한다. 반응기에 진공 펌프를 연결하여, 반응기 내부의 공기를 제거하고 질소로 치환시킨다. 질소를 계속 투입하며 질소가 반응기 내부를 통하여 외부로 흐르게 하여 산소 유입을 막는다. 플라스크 하부에 맨틀을 설치하고 반응기 내부 온도를 200도까지 40분에 걸쳐 승온하고, 1시간 동안 반응시킨다. 환원 반응이 종료되면 3시간에 걸쳐 반응기 온도를 상온까지 서서히 내린다. 합성된 탄소나노튜브-실버 복합체를 여과지를 이용하여 여과하고 에틸아세테이트(Ethyl acetate)와 헥산(Hexane)으로 수회 세척하여 제조물을 얻는다. 제조된 탄소나노튜브-실버 복합체의 주사 전자현미경(SEM) 분석 결과, 실버 입자가 구형이며 20nm 크기로 균일하게 분산되어 있는 것을 도1에서 확인할

수 있었다.

[0051] [실시에 2] 다중벽 탄소나노튜브를 사용한 탄소나노튜브-실버 복합체의 제조

[0052] 탄소나노튜브로 다중벽 탄소나노튜브(일진나노텍, Multi-Wall CNT; CM-95 grade)을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 조건으로 진행하여 탄소나노튜브-실버 복합체를 제조하였다. 제조된 탄소나노튜브-실버 복합체의 주사전자현미경(SEM) 분석 결과, 도 2와 같이 실버 입자가 구형이며 20nm 크기로 균일하게 분산되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 제조된 탄소나노튜브-실버의 시차열분석법(Differential Thermal Analysis; DTA) 분석 결과, 도 3과 같이 실버의 용점이 150도인 것을 확인할 수 있었다.

[0053] [실시에 3] 안정제 투입량에 따른 금속입자 크기의 변화

[0054] 탄소나노튜브로 다중벽 탄소나노튜브(일진나노텍, Multi-Wall CNT; CM-95 grade)을 사용하고, 안정제로 PVP (Poly vinylpyrrolidone) 1.68g, 올레일아민(Oleylamine) 2.8ml을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 조건으로 진행하여 탄소나노튜브-실버 복합체를 제조하였다. 제조된 탄소나노튜브-실버 복합체의 주사전자현미경(SEM) 분석 결과, 실버 입자가 구형이며 30nm 크기로 균일하게 분산되어 있는 것을 확인할 수 있었고, 제조된 탄소나노튜브-실버의 시차열분석법(Differential Thermal Analysis; DTA) 분석결과, 실버의 용점이 170도인 것을 확인할 수 있었다.

[0055] [실시에 4] 탄소나노튜브-아연 복합체의 제조

[0056] 500 ml 둥근 플라스크에 탄소나노튜브(일진나노텍, CM-95) 0.3g을 넣고, 트리에틸렌 글리콜(TEG) 280ml를 반응기에 투입한다. 교반기를 장착하여 30분간 교반하고, 반응기를 초음파 세척기에 넣고 초음파를 이용하여 3시간 탄소나노튜브를 분산시킨다. 이 때 반응기의 온도는 50도가 넘지 않도록 한다. 초음파 처리가 끝나면 교반기를 다시 장착하고, 온도계와 냉각용 콘덴서를 연결한다. 반응기 용액을 교반하면서 메틸 폴리 글리콜(MPG, $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$, $n=4\sim 5$, 한농화성, 제품명:MPG) 6.39ml, PVP(Polyvinylpyrrolidone 제조사: Fluka, 평균분자량(Mw): 40,000) 1.68g을 플라스크 반응기에 투입하고 이어서 아연아세틸아세토네이트(Zn acetylacetonate) 2.82g을 추가로 투입한다. 반응기에 진공 펌프를 연결하여, 반응기 내부의 공기를 제거하고 질소로 치환시킨다. 질소를 계속 투입하며 질소가 반응기 내부를 통하여 외부로 흐르게 하여 산소 유입을 막는다. 플라스크 하부에 맨틀을 설치하고 반응기 내부 온도를 290도까지 1시간에 걸쳐 승온하고, 3 시간 동안 반응시킨다. 환원 반응이 종료되면 3시간에 걸쳐 반응기 온도를 상온까지 서서히 내린다. 합성된 탄소나노튜브-아연 복합체를 여과지를 이용하여 여과하고 에틸아세테이트(Ethyl acetate)와 헥산(Hexane)으로 수회 세척하여 제조물을 얻는다. 제조된 탄소나노튜브-아연 복합체의 주사전자현미경(SEM) 분석 결과는 도 4와 같으며, 그림에서 아연 입자가 50 - 100nm 크기로 분산되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0057] [실시에 5] 탄소나노튜브-망간 복합체의 제조

[0058] 500 ml 둥근 플라스크에 탄소나노튜브(일진나노텍, CM-95) 0.3g을 넣고, 트리에틸렌 글리콜(TEG) 280ml를 반응기에 투입한다. 교반기를 장착하여 30분간 교반하고, 반응기를 초음파 세척기에 넣고 초음파를 이용하여 3시간 탄소나노튜브를 분산시킨다. 이 때 반응기의 온도는 50도가 넘지 않도록 한다. 초음파 처리가 끝나면 교반기를 다시 장착하고, 온도계와 냉각용 콘덴서를 연결한다. 반응기 용액을 교반하면서 PVP(Polyvinylpyrrolidone 제조사: Fluka, 평균분자량(Mw): 40,000) 1.68g를 플라스크 반응기에 투입하고 이어서 망간아세테이트(Mn acetate) 5.35g을 추가로 투입한다. 반응기에 진공 펌프를 연결하여, 반응기 내부의 공기를 제거하고 질소로 치환시킨다. 질소를 계속 투입하며 질소가 반응기 내부를 통하여 외부로 흐르게 하여 산소 유입을 막는다. 플라스크 하부에 맨틀을 설치하고 반응기 내부 온도를 290도까지 1시간에 걸쳐 승온하고, 2 시간 동안 반응시킨다. 환원 반응이 종료되면 3시간에 걸쳐 반응기 온도를 상온까지 서서히 내린다. 합성된 탄소나노튜브-망간 복합체를 여과지를 이용하여 여과하고 에틸아세테이트(Ethyl acetate)와 헥산(Hexane)으로 수회 세척하여 제조물을 얻는다. 제조된 탄소나노튜브-망간 복합체의 주사전자현미경(SEM) 분석 결과는 도 5와 같으며, 그림에서 망간입자가 50nm 크기로 균일하게 분산되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0059] [실시예 6] 탄소나노튜브-알루미늄 복합체의 제조

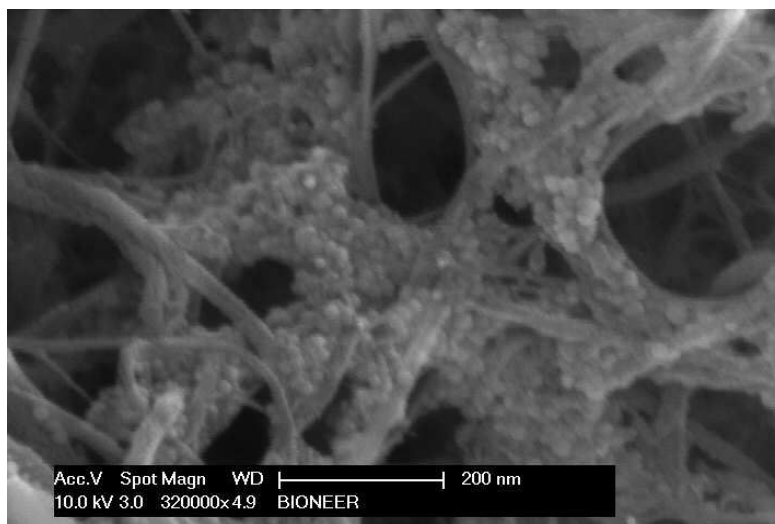
[0060] 500 ml 둥근 플라스크에 탄소나노튜브(일진나노텍, CM-95) 0.3g을 넣고, 트리에틸렌 글리콜(TEG) 280ml를 반응기에 투입한다. 교반기를 장착하여 30분간 교반하고, 반응기를 초음파 세척기에 넣고 초음파를 이용하여 3시간 탄소나노튜브를 분산시킨다. 이 때 반응기의 온도는 50도가 넘지 않도록 한다. 초음파 처리가 끝나면 교반기를 다시 장착하고, 온도계와 냉각용 콘덴서를 연결한다. 반응기 용액을 교반하면서 메틸 폴리 글리콜(MPG, $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$, $n=4\sim5$, 한농화성, 제품명:MPG) 10.0ml, PVP(Polyvinylpyrrolidone 제조사: Fluka, 평균분자량 (Mw): 40,000) 1.68g, 올레일아민(Oleylamine) 2.8ml을 플라스크 반응기에 차례로 투입하고, 이어서 알루미늄 아세틸아세토네이트(Al acetylacetonate) 32.45g을 추가로 투입한다. 반응기에 진공 펌프를 연결하여, 반응기 내부의 공기를 제거하고 질소로 치환시킨다. 질소를 계속 투입하며 질소가 반응기 내부를 통하여 외부로 흐르게 하여 산소 유입을 막는다. 플라스크 하부에 맨틀을 설치하고 반응기 내부 온도를 290도까지 1시간에 걸쳐 승온하고, 2 시간 동안 반응시킨다. 환원 반응이 종료되면 3시간에 걸쳐 반응기 온도를 상온까지 서서히 내린다. 합성된 탄소나노튜브-알루미늄 복합체를 여과지를 이용하여 여과하고 에틸아세테이트(Ethyl acetate)와 헥산(Hexane)으로 수회 세척하여 제조물을 얻는다. 제조된 탄소나노튜브-알루미늄 복합체의 주사전자현미경(SEM) 분석 결과는 도 6과 같으며, 그림에서 알루미늄입자가 100nm 크기로 분산되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

도면의 간단한 설명

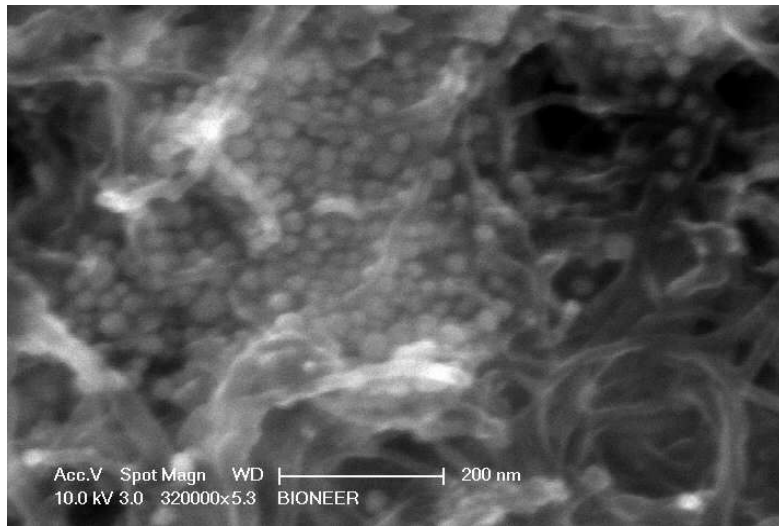
- [0061] 도 1은 실시예 1에서 제조한 탄소나노튜브-실버 나노복합체의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- [0062] 도 2은 실시예 3에서 제조한 탄소나노튜브-실버 나노복합체의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- [0063] 도 3은 실시예 3에서 제조한 탄소나노튜브-실버 나노복합체의 시차열분석법(Differential Thermal Analysis; DTA) 스펙트럼이다.
- [0064] 도 4은 실시예 4에서 제조한 탄소나노튜브-아연 나노복합체의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- [0065] 도 5은 실시예 5에서 제조한 탄소나노튜브-망간 나노복합체의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- [0066] 도 6은 실시예 6에서 제조한 탄소나노튜브-알루미늄 나노복합체의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

도면

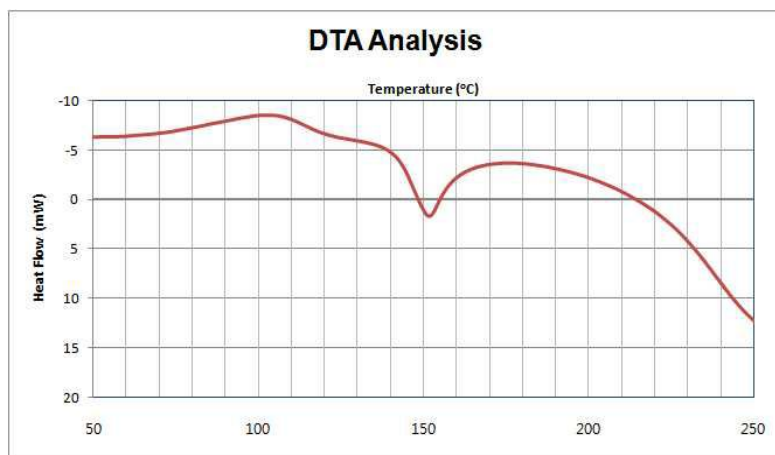
도면1



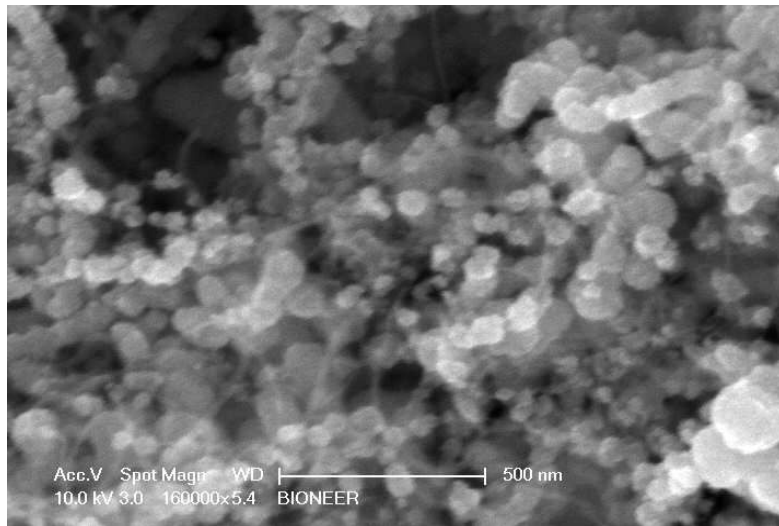
도면2



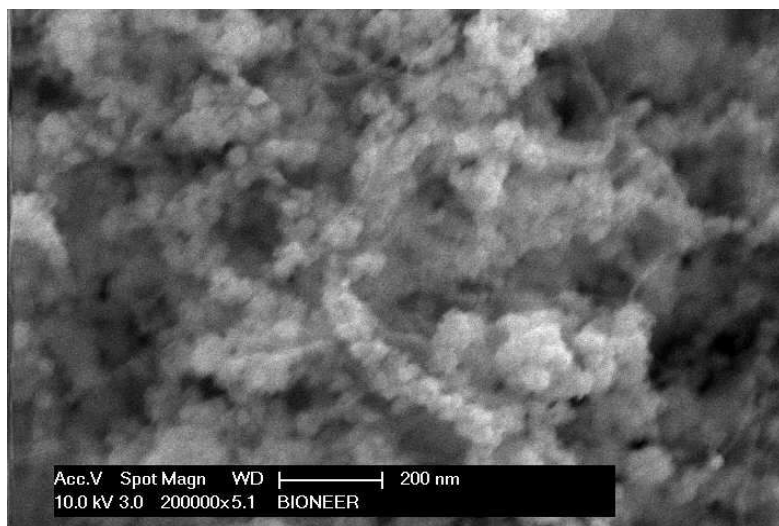
도면3



도면4



도면5



도면6

