



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년06월09일
 (11) 등록번호 10-1628362
 (24) 등록일자 2016년06월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B82B 1/00 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)
 C01B 31/02 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-0046666
 (22) 출원일자 2009년05월27일
 심사청구일자 2014년05월26일
 (65) 공개번호 10-2010-0128178
 (43) 공개일자 2010년12월07일
 (56) 선행기술조사문헌
 J. Prabhuram et al., Electrochimica Acta,
 2007, 52, 2649.*
 S.-M. Bak et al. 214th ECS Meeting
 (2008.10.12.~17)
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 연세대학교 산학협력단
 서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대
 학교)
 (72) 발명자
 김광범
 경기 고양시 일산동구 탄중로 403, 1202동 803호
 (중산동, 중산마을12단지아파트)
 박성민
 경기 양주시 광적면 삼일로247번길 38
 이창욱
 서울특별시 성북구 장위로 33-28 (장위동)
 (74) 대리인
 특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 13 항

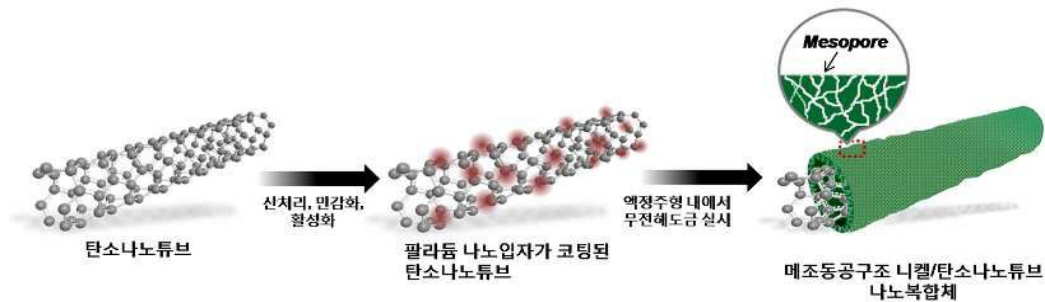
심사관 : 이소영

(54) 발명의 명칭 **다공성 금속/탄소나노튜브 복합체 및 그 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 금속/탄소나노튜브 복합체 및 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명은 탄소나노튜브; 및 상기 탄소나노튜브 상에 코팅된 금속층을 포함하고, 상기 금속층은 기공이 형성된 금속/탄소나노튜브 복합체를 제공한다. 또한, 본 발명은 금속 촉매가 코팅된 탄소나노튜브, 계면활성제 및 금속 전구체를 포함하는 혼합물을 얻는 제1단계; 상기 혼합물에 환원제를 첨가하는 제2단계; 및 상기 혼합물에 포함된 계면활성제를 제거하는 제3단계를 포함하는 금속/탄소나노튜브 복합체의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따르면, 금속층에 기공이 형성되어, 전해질의 침투가 용이하고 높은 비표면적을 갖는다. 또한, 금속의 코팅량을 증가시킬 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 ROA-2007-000-10042-0

부처명 한국과학재단

연구관리전문기관

연구사업명 국가지정연구실사업

연구과제명 고성능 슈퍼캐패시터용 탄소/금속산화물 복합전극소재개발

주관기관 연세대학교 산학협력단

연구기간

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

금속 촉매가 코팅된 탄소나노튜브, 계면활성제 및 금속 전구체를 포함하는 혼합물을 얻는 제1단계;

상기 혼합물에 환원제를 첨가하는 제2단계; 및

상기 혼합물에 포함된 계면활성제를 제거하여 2 나노미터(nm) 내지 50 나노미터(nm) 크기의 기공을 형성하는 제3단계를 포함하는 금속/탄소나노튜브 복합체의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

제1단계는,

금속 촉매가 코팅된 탄소나노튜브를 얻는 단계 a);

계면활성제 및 금속 전구체 용액을 포함하는 액정혼합물을 얻는 단계 b); 및

상기 단계 a)에서 얻어진 탄소나노튜브와 상기 단계 b)에서 얻어진 액정혼합물을 혼합하는 단계 c)를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속/탄소나노튜브 복합체의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

단계 a)는,

탄소나노튜브를 산처리하는 공정;

상기 산처리된 탄소나노튜브를 산(acid) 분위기의 주석 수용액에 함침하여 탄소나노튜브에 주석이온을 흡착시키는 공정; 및

상기 주석이온이 흡착된 탄소나노튜브를 산분위기의 금속 촉매 수용액에 혼합하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속/탄소나노튜브 복합체의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

단계 b)는,

계면활성제와 금속 전구체 용액을 혼합한 후, 60 내지 80℃에서의 가열과 상온에서의 냉각을 1회 이상 반복하여 액정혼합물을 얻는 것을 특징으로 하는 금속/탄소나노튜브 복합체의 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

계면활성제는 액정혼합물 100중량부에 대하여 30 내지 80중량부로 포함되는 것을 특징으로 하는 금속/탄소나노튜브 복합체의 제조방법.

청구항 11

제7항에 있어서,

계면활성제는 알킬트리메틸암모늄염계, 알킬설파이트염계 및 알킬 폴리(에틸렌 옥사이드)계로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 금속/탄소나노튜브 복합체의 제조방법.

청구항 12

제7항에 있어서,

금속 전구체 용액은 Ni, Co, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Pt, Au로 이루어진 군 중에서 선택되는 하나 이상의 전이금속염을 포함하는 수용액인 것을 특징으로 하는 금속/탄소나노튜브 복합체의 제조방법.

청구항 13

제7항에 있어서,

금속 전구체 용액의 금속의 농도는 0.05 내지 2.0 몰농도(M)인 것을 특징으로 하는 금속/탄소나노튜브 복합체의 제조방법.

청구항 14

제7항에 있어서,

금속 전구체 용액은 액정혼합물 100 중량부에 대하여 20 내지 70 중량부로 포함되는 것을 특징으로 하는 금속/탄소나노튜브 복합체의 제조방법.

청구항 15

제7항에 있어서,

단계 c)는 탄소나노튜브를 액정혼합물 100중량부에 대하여 0.0001 내지 0.1 중량부로 혼합하는 것을 특징으로 하는 금속/탄소나노튜브 복합체의 제조방법.

청구항 16

제6항에 있어서,

환원제는 소듐보로하이드라이드, 하이드라진, 디메틸아민보레인 및 소듐하이포포스페이트로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 금속/탄소나노튜브 복합체의 제조방법.

청구항 17

제6항에 있어서,

제2단계는 액정혼합물 100중량부에 대하여 환원제를 0.1 내지 5중량부로 첨가하는 것을 특징으로 하는 금속/탄소나노튜브 복합체의 제조방법.

청구항 18

제6항에 있어서,

제3단계는, 제2단계를 거친 혼합물을 희석제에 세척하여 계면활성제를 제거하는 것을 특징으로 하는 금속/탄소나노튜브 복합체의 제조방법.

발명의 설명

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다공성 금속/탄소나노튜브 복합체 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 환원제를 이용한 무전해 도금법을 적용하여 탄소나노튜브 상에 금속층을 코팅하되, 상기 금속층에 기공을 형성시킴으로써, 금속의 코팅량이 많고 전해질의 침투가 용이하며 높은 비표면적을 가지는 다공성 금속/탄소나노튜브 복합체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 탄소나노튜브(CNT ; carbon nano-tube)는 높은 전기 전도도 등의 전기적 성질과, 높은 기계적 강도 등의 기계적 성질, 그리고 열적 및 화학적 안정성을 갖는다. 또한, 탄소가 서로 그물처럼 연결된 삼차원 다공성 구조를 가져 높은 비표면적을 갖는다. 이러한 탄소나노튜브(CNT)를 뼈대로 한 금속/탄소나노튜브 복합체는 뛰어난 전기, 촉매적 성질 때문에 다양한 분야에서 주목을 받고 있다. 금속/탄소나노튜브 복합체는 탄소나노튜브(CNT)의 표면에 금속이 코팅된 구조를 가지며, 예를 들어 고분자 전해질 막 연료전지 및 메탄올 직접 산화 연료전지의 산소 환원 반응 촉매로 사용되거나, 바이오센서에서 과산화수소수 감지를 위한 높은 전기적 촉매활성을 보여 전극으로 많이 사용되고 있다. 또한, 고상 및 액상수소 원료에서 수소발생 촉매로도 사용되고 있고, 전기화학 커패시터의 전극물질로도 사용되고 있다.

[0003] 금속/탄소나노튜브 복합체는 전기적, 기계적, 화학적 특성을 갖는 1차원 나노사이즈의 탄소나노튜브 지지체에 작은 입자 사이즈의 전이금속을 나노복합화 함으로써, 탄소나노튜브와 전이금속의 특성을 최대한으로 얻을 수 있다. 이에 따라, 다양한 산업분야에 활용 가능성을 가지는 금속/탄소나노튜브 복합체의 연구가 활발히 진행되고 있으며, 다양한 제조방법들이 보고되고 있다.

[0004] 금속/탄소나노튜브 복합체에 대한 연구는 전이금속의 코팅량과 표면형상을 제어하는 연구가 주를 이루며, 이러한 코팅량과 표면형상에 따라 다양한 특성을 보이는 것으로 나타났다. 금속/탄소나노튜브 복합체는 탄소나노튜브 상 전이금속의 표면형상에 따라 두 가지로 분류될 수 있다.

[0005] 우선, 대부분의 금속/탄소나노튜브 복합체는 탄소나노튜브 상에 전이금속이 나노 입자 형태로 불연속적으로 코팅된 형태를 가진다. 그러나 이 경우 비표면적은 높지만 탄소나노튜브 상에 코팅되는 전이금속의 양이 적어 많

은 응용분야에 있어 실용화에 한계점을 나타내고 있는 것으로 보고된 바 있다(Chem. Commun., 2004, 1008).

[0006] 또 다른 형태의 금속/탄소나노튜브 복합체로서 탄소나노튜브 상에 전이금속이 연속적인 박막형태로 코팅된 형태의 금속/탄소나노튜브 복합체가 보고되고 있는데, 이 경우 전이금속 코팅층이 두꺼워질 경우 나노입자의 형태로 존재할 때와 비교 시 코팅 량이 많은 이점이 있지만, 전이금속의 비표면적이 감소하게 되는 문제점을 지니고 있다. 또한, 이 경우 전기화학적 원리에 의한 에너지 저장/변환 시스템에서는 전해질의 확산이 용이하지 못하여 전이금속층의 활용도가 떨어지게 되므로, 이 또한 코팅량에 한계점을 갖고 있다.

[0007] 따라서, 전이금속의 코팅량이 많고, 이와 같이 코팅량이 많음에도 전해질의 침투가 용이하며, 높은 비표면적을 가지는 새로운 형태의 금속/탄소나노튜브 복합체의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0008] 본 발명은 상기한 바와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 환원제를 이용한 무전해 도금법을 적용하여 탄소나노튜브 상에 금속층을 코팅하되, 상기 금속층에 기공을 형성시킴으로써, 금속(전이금속)의 코팅량이 많고 전해질의 침투가 용이하며 높은 비표면적을 가지는 다공성 금속/탄소나노튜브 복합체 및 그 제조방법을 제공하는 데에 그 목적이 있다.

과제 해결수단

- [0009] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,
- [0010] 탄소나노튜브; 및
- [0011] 상기 탄소나노튜브 상에 코팅된 금속층을 포함하고,
- [0012] 상기 금속층은 기공이 형성된 금속/탄소나노튜브 복합체를 제공한다.
- [0013] 이때, 상기 금속층은 2 나노미터(nm) 내지 50 나노미터(nm) 크기의 기공이 형성될 수 있으며, 상기 금속층의 두께는 2 나노미터(nm) 내지 200 나노미터(nm)가 될 수 있다.
- [0014] 또한, 본 발명은,
- [0015] 금속 촉매가 코팅된 탄소나노튜브, 계면활성제 및 금속 전구체를 포함하는 혼합물을 얻는 제1단계;
- [0016] 상기 혼합물에 환원제를 첨가하는 제2단계; 및
- [0017] 상기 혼합물에 포함된 계면활성제를 제거하는 제3단계를 포함하는 금속/탄소나노튜브 복합체의 제조방법을 제공한다.
- [0018] 이때, 상기 제1단계는,
- [0019] 금속 촉매가 코팅된 탄소나노튜브를 얻는 단계 a);
- [0020] 계면활성제 및 금속 전구체 용액을 포함하는 액정혼합물을 얻는 단계 b); 및
- [0021] 상기 단계 a)에서 얻어진 탄소나노튜브와 상기 단계 b)에서 얻어진 액정혼합물을 혼합하는 단계 c)를 포함할 수 있다.
- [0022] 또한, 상기 단계 a)는,
- [0023] 탄소나노튜브를 산처리하는 공정;
- [0024] 상기 산처리된 탄소나노튜브를 산(acid) 분위기의 주석 수용액에 함침하여 탄소나노튜브에 주석이온을 흡착시키는 공정; 및

[0025] 상기 주석이온이 흡착된 탄소나노튜브를 산분위기의 금속 촉매 수용액에 혼합하는 공정을 포함할 수 있다.

효 과

[0026] 본 발명에 따르면, 금속층에 기공이 형성되어, 전해질의 침투가 용이하고 높은 비표면적을 갖는다. 또한, 금속의 코팅량을 증가시킬 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0027] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[0028] 본 발명에 따른 금속/탄소나노튜브 복합체(이하, "복합체"로 약칭한다)는 탄소나노튜브(CNT); 상기 탄소나노튜브(CNT) 상에 코팅된 금속층을 포함한다.

[0029] 상기 금속층은 탄소나노튜브(CNT) 상에 금속입자가 코팅되어 형성된 것으로서, 예를 들어 상기 금속층은 전이금속을 포함하는 전이금속층이 될 수 있다. 구체적인 예를 들어, 상기 금속층은 Ni, Co, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sb, Pt, Au, Pb 및 Bi 등으로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 전이금속을 포함할 수 있다.

[0030] 이때, 상기 금속층은 기공이 형성된 다공성 구조를 갖는다. 상기 금속층은, 예를 들어 1 나노미터(nm) 내지 200 나노미터(nm) 크기의 기공이 형성된 다공성 구조를 가질 수 있다. 보다 구체적인 예를 들어, 상기 금속층은 2 나노미터(nm) 내지 50 나노미터(nm) 크기의 기공이 형성된 메조동공구조를 가지면 좋다.

[0031] 본 발명에 따르면, 금속층에 형성된 다공성 구조로 인하여, 금속의 코팅량이 많아도 높은 비표면적을 가지며, 전해질의 침투가 용이하다. 또한, 비표면적의 감소 없이 코팅량이 증가되어, 금속층은 예를 들어 1 나노미터(nm) 이상의 두께를 가질 수 있다. 구체적인 예를 들어, 금속층은 1 나노미터(nm) 내지 1,000 나노미터(nm)의 두께를 가질 수 있다. 보다 구체적인 예를 들어, 금속층은 2 나노미터(nm) 내지 200 나노미터(nm)의 두께를 가질 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 복합체는 금속층에 형성된 다공성 구조로 인하여, 예를 들어 100 cm²/g 이상으로서 높은 비표면적을 가질 수 있다. 구체적인 예를 들어, 본 발명에 따른 복합체는 100 내지 1,000 cm²/g의 비표면적을 가질 수 있다.

[0032] 본 발명에 따른 복합체는 이하에서 설명되는 본 발명의 제조방법에 따라서 제조될 수 있다. 이하, 본 발명에 따른 복합체의 제조방법을 설명한다.

[0033] 본 발명에 따른 복합체의 제조방법은, 금속 촉매가 코팅된 탄소나노튜브, 계면활성제 및 금속 전구체를 포함하는 혼합물을 얻는 제1단계; 상기 혼합물에 환원제를 첨가하는 제2단계; 및 상기 혼합물에 포함된 계면활성제를 제거하는 제3단계를 포함한다.

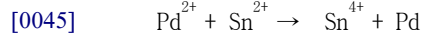
[0034] 본 발명에 따른 복합체의 제조방법은 환원제를 이용한 무전해 도금법을 적용한 것으로서, 환원에 의해 탄소나노튜브 상에 금속층이 코팅된다. 그리고 계면활성제의 제거에 의해 금속층에는 다수의 기공이 형성된다. 이때, 혼합물에 포함된 금속 전구체의 양(금속이온의 농도)을 조절하거나, 환원제의 양을 조절하는 간단한 조작을 통해 금속층의 코팅 두께 및 코팅량을 용이하게 조절할 수 있다. 그리고 계면활성제의 양(농도)을 조절함으로써 기공도의 제어가 가능하다. 각 단계별로 설명하면 다음과 같다.

[0035] 먼저, 제1단계로서 혼합물을 제조한다. 상기 혼합물은 금속 촉매가 코팅된 탄소나노튜브, 계면활성제 및 금속 전구체를 적어도 포함한다. 이때, 상기 금속 전구체는 혼합물에 용액 상으로 포함되어도 좋다.

[0036] 상기 제1단계에서는, 금속 촉매가 코팅된 탄소나노튜브를 얻는 단계 a); 계면활성제 및 금속 전구체 용액을 포함하는 액정혼합물을 얻는 단계 b); 및 상기 단계 a)에서 얻어진 탄소나노튜브(금속 촉매가 코팅된 탄소나노튜브)와 상기 단계 b)에서 얻어진 액정혼합물을 혼합하는 단계 c)를 포함하여 혼합물을 제조할 수 있다.

[0037] 본 발명에 따라서, 다공성 구조를 갖는 금속층을 탄소나노튜브 상에 코팅하기 위해서는, 먼저 탄소나노튜브 상에만 금속의 불균일 핵생성 및 성장(heterogeneous nucleation and growth)이 조장되어야 한다. 이를 위하여 전처리 과정을 통해 탄소나노튜브 상에 촉매로서 우선적인 핵생성 처를 제공하는 금속 촉매를 코팅한다. 이때, 상기 탄소나노튜브 상에 코팅되는 금속 촉매는, 예를 들어 전이금속으로부터 선택될 수 있다. 구체적인 예를 들어, 상기 금속 촉매는 팔라듐(Pd), 니켈(Ni) 및 코발트(Co) 등으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.

- [0038] 상기 단계 a)는 탄소나노튜브에 금속 촉매를 코팅시키는 전처리 단계로서, 이는 산처리 공정, 민감화 공정 및 활성화 공정을 통하여 진행될 수 있다. 구체적으로, 상기 단계 a)는 탄소나노튜브를 산처리하는 공정(산처리 공정); 상기 산처리된 탄소나노튜브를 산(acid) 분위기의 주석(Sn) 수용액에 함침하여 탄소나노튜브에 주석이온을 흡착시키는 공정(민감화 공정); 및 상기 주석이온이 흡착된 탄소나노튜브를 산분위기의 금속 촉매 수용액에 혼합하는 공정(활성화 공정)을 포함할 수 있다.
- [0039] 먼저, 상기 산처리 공정은 탄소나노튜브 분말을 강산의 수용액에 함침시킴으로써 탄소나노튜브 분말 제조 시에 포함된 이물질(예를 들어, 금속 촉매 등)을 강산으로 녹여 제거함은 물론, 물과 같은 용매에 분산되지 않는 소수성 특성을 나타내는 탄소나노튜브 분말의 표면에 관능기를 제공하여 탄소나노튜브에 친수성을 부여함으로써 탄소나노튜브 분말이 용매 내에 용이하게 분산될 수 있도록 한다.
- [0040] 상기 산처리 공정은 보다 구체적으로 강산의 수용액에 탄소나노튜브 분말을 적정량 넣고 열을 가하여 60 내지 90℃ 정도의 온도에서 담그어 처리하는 방법으로 진행할 수 있다. 상기 강산은 황산, 질산, 염산 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 이때, 강산 수용액의 온도가 60℃ 미만이면 화학적으로 안정한 탄소나노튜브에 화학적인 변화를 줄 수 없어 친수성을 부여하기 어렵고, 온도가 90℃를 초과하면 강산이 폭발적으로 끓어 주위 환경에 영향을 줄 수 있고 사고가 발생할 수 있어 바람직하지 않다. 따라서 상기 산 처리공정은 위와 같은 온도 범위의 강산 수용액에서 진행하는 것이 바람직하다. 또한, 산 처리 시간은 특별히 한정하는 것은 아니지만 2 시간 이상 처리하는 것이 좋다. 처리 시간이 2 시간 미만이면, 탄소나노튜브가 충분한 화학적 변형을 일으키지 않아 친수성 부여가 어려울 수 있다. 이때, 처리 시간을 6 시간이 넘게 많이 하더라도 시간 증가에 따른 상승된 효과를 보이기 어렵다. 따라서 산 처리는 바람직하게는 2 ~ 6 시간 동안 진행하는 것이 좋다. 그 다음, 여과기를 통해 상기 수용액으로부터 탄소나노튜브를 여과, 분리하고, 여과된 탄소나노튜브를 증류수를 이용하여 수회 세정한다. 그리고 상기 세정된 탄소나노튜브에 열을 가하여 수분을 증발시켜 다시 분말 상태로 만든다.
- [0041] 위와 같이, 산처리를 진행한 다음에는 민감화 및 활성화를 통해 탄소나노튜브의 표면에 금속 촉매가 코팅되도록 한다.
- [0042] 상기 민감화 공정은 금속 촉매를 코팅하기 위한 전 단계로서, 보다 자세하게는 산(acid) 분위기의 주석(Sn) 수용액에 탄소나노튜브를 함침시켜, 탄소나노튜브 상에 주석이온(Sn^{2+})을 흡착시키는 공정이다. 상기 민감화 공정에서 사용되는 산 분위기의 주석 수용액은 예를 들어 0.005 내지 0.02 몰농도의 염화주석(SnCl_2)수용액과 0.001 내지 0.03 몰농도의 염산(HCl)을 혼합하여 약 하루 정도 교반한 것이 사용될 수 있다. 이러한 산 분위기의 주석 수용액에 탄소나노튜브를 넣고 5 ~ 20분간 교반하여, 탄소나노튜브 상에 주석이온(Sn^{2+})을 흡착시킨다.
- [0043] 다음으로, 상기 활성화 공정은 상기의 민감화 공정을 거쳐 주석이온이 흡착된 탄소나노튜브에 금속 촉매를 코팅하는 공정으로서, 산(acid) 분위기의 금속 촉매 수용액에 민감화 공정에서 교반 중이던 주석이온이 흡착된 탄소나노튜브가 포함된 수용액을 혼합하여 탄소나노튜브 상에 금속 촉매를 나노 입자 형태로 코팅하는 방법으로 진행될 수 있다. 이때, 상기 금속 촉매 수용액은 팔라듐(Pd), 니켈(Ni) 및 코발트(Co) 등으로부터 선택된 하나 이상의 금속염을 포함하는 수용액을 사용할 수 있다. 예를 들어, 금속 촉매로서 팔라듐(Pd) 입자가 코팅되게 하는 경우, 산분위기의 팔라듐(Pd) 수용액에 민감화 공정에서 교반 중이던 주석이온이 흡착된 탄소나노튜브가 포함된 수용액을 혼합함으로써, 탄소나노튜브 상에 팔라듐을 나노 입자 형태로 코팅되게 할 수 있다. 이러한 활성화 공정에서 사용되는 산분위기의 팔라듐 수용액은 예를 들어 0.001 내지 0.1 몰농도의 염화팔라듐(PdCl_2)수용액과 0.001 내지 0.1 몰농도의 염산(HCl)을 하루 정도 혼합 교반한 것을 사용할 수 있다. 그리고, 산분위기의 팔라듐 수용액에 상기 민감화 공정에서 주석이온이 흡착된 탄소나노튜브를 넣고 약 5 내지 60분간 교반하면, 팔라듐 나노 입자가 코팅된 탄소나노튜브를 얻을 수 있다. 이후, 증류수로 세척한 후, 팔라듐 나노 입자가 코팅된 탄소나노튜브를 분리해내고, 이를 오븐에 건조시켜 팔라듐 나노 입자가 코팅된 탄소나노튜브를 분말 형태로 얻어진 것을 사용할 수 있다.
- [0044] 상기의 활성화 단계에서, 탄소나노튜브 상에 흡착된 주석이온으로부터 팔라듐 나노 입자가 코팅되는 반응은 두 물질이 가지는 전기화학적 포텐셜 차이에 의한 갈바닉치환(Galvanic displacement)에 의한 것으로, 주석이온은 산화되어 수용액상으로 녹아나고, 이와 동시에 수용액상의 팔라듐 이온이 환원되어 탄소나노튜브 상에 석출된다. 이를 나타내는 반응식은 다음과 같다.



[0046] 상기 산처리, 민감화 및 활성화 공정을 포함하는 탄소나노튜브의 전처리 단계를 거친 탄소나노튜브의 표면은 무전해 도금 시 활발한 촉매작용을 보이는 팔라듐이 코팅되어 있으므로, 금속의 무전해 도금 시 우선적인 핵생성체를 제공하게 된다. 이에 따라, 팔라듐 나노 입자가 코팅된 탄소나노튜브 표면상에 무전해 도금을 통해 금속이 석출되어 금속층이 형성된다.

[0047] 또한, 상기 단계 b)는 계면활성제 및 금속 전구체 용액을 포함하는 액정혼합물을 얻는 단계로서, 이때 상기 액정혼합물은 계면활성제를 고농도로 포함시켜 유동이 거의 없는 젤리와 같은 반고체(semi-solid) 상태가 되도록 하는 것이 좋다. 예를 들어, 상기 계면활성제는 액정혼합물(계면활성제 + 금속 전구체 용액의 혼합) 100중량부에 대하여, 30 내지 80중량부로 포함될 수 있다. 이때, 계면활성제의 함량이 30중량부 미만이면 기공도가 작아져 높은 비표면적을 갖도록 하기 어려우며, 80중량부를 초과하면 상대적으로 금속 전구체 용액의 함량이 작아져 금속층의 두께 및 코팅량이 작아질 수 있다.

[0048] 상기 계면활성제는 금속 전구체의 균일한 분산을 도모하고, 나중에 제거됨에 의해 금속층에 다수의 기공을 형성시키는 것으로서, 이러한 계면활성제는 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(CTAB ; Cetyltrimethylammonium bromide) 등을 포함하는 알킬트리메틸암모늄염(alkyltrimethylammonium salt) 계열의 양이온성 계면활성제; 소듐 도데실설페이트(SDS ; Sodium dodecylsulfate) 등을 포함하는 알킬설페이트염(alkyl sulfate salt) 계열의 음이온성 계면활성제; 및 Brij56(Polyoxyethylene[10] cetyl ether) 등을 포함하는 알킬 폴리(에틸렌 옥사이드)(alkyl poly(ethylene oxide)) 계열의 비이온성 계면활성제 등으로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 계면활성제를 사용할 수 있다. 이러한 계면활성제는 전술한 바와 같이 액정혼합물 100중량부에 대하여 30 내지 80 중량부의 고농도로 포함되어 규칙적 배열을 갖는 액정상(젤리 형태)을 갖는 것이 좋다.

[0049] 또한, 상기 금속 전구체 용액은 금속이 이온 상태로 존재하는 용액으로서, 예를 들어 Ni, Co, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sb, Pt, Au, Pb 및 Bi 등으로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 전이금속염을 포함하는 수용액을 사용할 수 있다. 구체적인 예를 들어, 금속 전구체 용액은 니켈, 코발트, 구리 등의 전이금속염을 포함하는 수용액을 사용할 수 있다. 이러한 금속 전구체 수용액 내에서 금속은 이온 상태로 존재하게 된다. 예를 들어, 금속 전구체 용액 내의 금속의 농도, 즉 금속 이온의 농도는 0.05 내지 2.0 몰농도(M)가 될 수 있다. 이때, 금속 이온의 농도가 0.05 몰농도(M) 미만으로서 너무 낮으면 반응 시 금속 이온의 원활한 공급이 이루어지지 않을 수 있고, 2.0 몰농도(M)를 초과하여 농도가 너무 높으면 용해도이상에서 염이 석출되므로 계면활성제와의 균일하게 혼합된 액정혼합물을 얻는데 어려움이 따를 수 있다. 또한, 금속 전구체 용액은 액정혼합물(계면활성제 + 금속 전구체 용액의 혼합) 100 중량부에 대하여 20 내지 70 중량부로 포함될 수 있다.

[0050] 또한, 상기 단계 b)에서 액정혼합물의 제조는, 즉 계면활성제와 금속 전구체 용액의 혼합은 계면활성제가 녹아 금속 전구체 용액과 충분히 혼합될 수 있도록 60 내지 80℃에서 이루어지는 것이 좋다. 바람직하게는, 60 내지 80℃에서의 가열과 상온에서의 냉각을 1회 이상 수회 반복하는 것이 좋다. 예를 들어, 가열과 냉각을 1사이클로 하여, 1회 내지 10회 반복할 수 있다. 그리고 최종적으로는 상온에서 일정시간 방치하여, 50℃이하로 유지하는 것이 좋다. 기공 형성제로 사용되는 계면활성제의 액정상은 온도에 따른 영향을 받는데, 상기 Brij56의 경우 약 50℃ 이하의 온도에서는 규칙적 배열을 유지하지만, 약 50℃이상의 온도에서는 유동성이 생기고 규칙적인 배열이 사라지게 된다. 따라서 본 발명에 따라서 금속층 내에 기공들이 비교적 균일한 크기와 배열을 갖도록 하기 위해서, 최종적으로 얻어진 액정혼합물은 50℃ 이하, 구체적으로는 상온(약 12 ~ 25℃) 내지 50℃로 유지하는 것이 좋다. 보다 구체적으로, 상기 단계 b)에서 액정혼합물을 제조함에 있어서는 계면활성제와 금속 전구체 수용액을 혼합하되, 60 내지 80℃에서의 가열과 상온에서의 냉각을 1회 이상 반복하되, 최종적으로 상온에서 일정시간 방치하여, 상온 내지 50℃의 온도를 갖도록 하는 것이 좋다. 이에 따라 규칙적 배열을 갖는 액정상을 띄는 균일한 액정혼합물이 제조되어, 금속층 내에 기공들이 비교적 균일한 크기와 배열로 분포될 수 있다.

[0051] 다음으로, 단계 c)로서, 상기 단계 a) 과정을 통해 제조되어 금속 촉매(예, 팔라듐 나노 입자)가 코팅된 탄소나노튜브와, 상기 단계 b) 과정을 통해 얻어진 액정혼합물을 혼합한다. 이때, 탄소나노튜브(금속 촉매가 코팅된 것)는 액정혼합물(계면활성제 + 금속 전구체 용액의 혼합) 100중량부에 대하여 0.0001 내지 0.1 중량부로 혼합하여 혼합물을 제조할 수 있다.

[0052] 후속하여, 제2단계로서, 상기 혼합물에 환원제를 첨가한다. 이러한 환원제의 첨가에 의해 무전해 도금이 이루어진다. 구체적으로, 환원제의 첨가에 의해 혼합물 내의 금속 이온이 금속 입자로 환원되어 금속층이 코팅 형성된

다. 이때, 탄소나노튜브에 코팅된 금속 촉매(예, 팔라듐 나노 입자)의 작용에 의하여 탄소나노튜브의 표면에서 우선적으로 환원 반응이 진행되어 탄소나노튜브 상에 금속층이 균일한 두께로 코팅된다. 즉, 금속 촉매가 불균일 핵생성 및 성장을 조장하여, 상기 금속 촉매가 금속층이 균일한 두께로 코팅된다.

[0053] 상기 환원제는 혼합물 내의 금속 이온을 금속 입자로 환원시킬 수 있는 것이면 사용 가능하며, 예를 들어 상기 환원제는 소듐보로하이드라이드(NaBH_4), 하이드라진(N_2H_2), 디메틸아민보레인(DMAB) 및 소듐하이포포스페이트(NaH_2PO_2) 등으로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다. 또한, 상기 환원제는 그 종류에 따라 다를 수 있지만, 액정혼합물(계면활성제 + 금속 전구체 용액의 혼합) 100중량부에 대하여 0.1 내지 5 중량부의 범위로 첨가할 수 있다. 이때, 환원제의 함량이 0.1중량부 미만이면 환원 반응성이 떨어질 수 있고, 5 중량부를 초과하는 경우 과잉 첨가에 따른 상승효과가 그다지 크지 않을 수 있다.

[0054] 다음으로, 상기의 과정에 따라 금속이온의 금속입자로의 환원반응이 종결된 후에는 제3단계로서 상기 혼합물에 포함된 계면활성제를 제거하는 단계가 진행된다. 이러한 계면활성제의 제거에 의해 금속층에는 기공이 형성된다. 계면활성제의 제거는, 예를 들어 상기 환원반응이 완료된 혼합물(제2단계를 거친 혼합물)을 희석제에 혼합하여 계면활성제를 분리하는 세척 과정을 통해 진행될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 환원반응이 완료된 혼합물을 적정량의 희석제와 혼합한 후, 원심분리기를 이용하여 수회 세척하는 방법으로 진행할 수 있다. 이때, 희석제에 계면활성제가 녹아나게 되어 제거된다. 상기 희석제는, 예를 들어 메탄올, 에탄올 및 프로판올 등의 알코올 및 메틸에틸케톤 등의 케톤류 등으로부터 선택될 수 있으나, 이들에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0055] 이상과 같은 과정에 의해, 탄소나노튜브 상에 금속층이 코팅 형성되되, 상기 금속층에는 다수의 기공이 형성된다. 첨부된 도 1은 본 발명에 따른 복합체의 제조 과정을 예시한 모식도이다. 도 1에 보인 바와 같이, 계면활성제를 포함하는 액정주형(액정혼합물) 내에서 무전해 도금이 실시되어, 탄소나노튜브 상에는 균일한 두께로 금속층이 코팅된다. 그리고 금속층은 예를 들어 1 나노미터(nm) 내지 200 나노미터(nm) 크기, 보다 구체적인 예를 들어, 2 나노미터(nm) 내지 50 나노미터(nm) 크기의 메조동공구조를 갖는다.

[0056] 또한, 본 발명에 따르면 기공 구조를 가지므로 비표면적의 감소 없이 코팅량을 증가시킬 수 있다. 금속층은 예를 들어 1 나노미터(nm) 내지 1,000 나노미터(nm)의 두께, 보다 구체적인 예를 들어, 2 나노미터(nm) 내지 200 나노미터(nm)의 두께를 가질 수 있다. 또한, 금속이온의 농도를 조절하거나 환원제의 양을 증감시키는 간단한 조작을 통해 코팅 두께 및 양을 쉽고 재현성 있게 조절할 수 있다.

[0057] 이상에서 설명한 본 발명에 따른 복합체는 코팅된 금속층이 기공 구조로 인하여 비표면적이 매우 높은 특성을 가지므로 공업적으로 촉매나 흡착제, 광학, 전기화학 센서, 연료전지 등의 소재로서 실제 응용에 있어 그 성능이 탁월할 것으로 기대된다.

[0058] 이하, 본 발명의 실시예를 예시한다. 하기의 실시예는 본 발명의 이해를 돕도록 하기 위해 제공되는 것일 뿐, 이에 의해 본 발명의 기술적 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0059] **실시예**

[0060] 먼저, 0.5M 농도의 염화니켈(NiCl_2)수용액과 비이온성 계면활성제인 Brij56을 각각 45중량부 및 55중량부로 혼합하여 액정혼합물을 제조하였다. 균일한 혼합을 위해 우선 염화니켈 수용액과 Brij56을 상기의 조성대로 준비하여 비커에 넣고, 80°C의 분위기로 가열해주었다. 80°C에서 15분간 교반을 통해 잘 섞어준 뒤 상온에서 약 20분간 냉각시켜 주고, 이를 다시 80°C에서 15분간 교반을 하는 과정을 3회 정도 반복 실시하였다.

[0061] 그리고 니켈이온의 탄소나노튜브 상에서의 불균일 핵생성을 조장하기 위하여 탄소나노튜브 상에 팔라듐 나노 입자를 코팅하기 위한 전처리과정을 실시하였다. 전처리과정은 산처리, 민감화, 활성화 과정을 순차적으로 거쳤다. 산처리 과정에서는 98% 질산에 탄소나노튜브를 넣고 90°C에서 4시간 동안 교반해주었다. 이어서 상기에 산처리된 탄소나노튜브를 증류수로 15회 세척하고, 오븐에서 하루정도 건조하여 분말형태의 탄소나노튜브를 얻을 수 있었다. 민감화 과정에서는 상기의 산처리된 탄소나노튜브를 미리 만들어진 0.009 몰농도의 염화주석(SnCl_2)수용액과 0.002몰농도의 염산(HCl) 혼합용액에 넣고 약 10분간 교반하였다. 이어서 활성화 과정으로서 상기의 주석이온이 흡착된 탄소나노튜브를 미리 만들어진 0.001 몰농도의 염화팔라듐(PdCl_2)수용액과 0.01몰농도의 염산(HCl) 혼합용액에 넣고 약 30분간 교반한 후 증류수로 세척하고 원심분리기를 통하여 분리해낸 후, 오

븐에서 건조하여 분말 상태의 팔라듐 나노 입자가 코팅된 탄소나노튜브를 얻었다.

- [0062] 상기의 과정을 거쳐 제조된 액정혼합물과 팔라듐 나노 입자가 코팅된 탄소나노튜브를 70℃의 온도에서 섞어주고 약 20분간 교반한 후 온도를 상온으로 낮춰 주고 장시간 방지하였다. 이때, 계면활성제의 특성에 따라 규칙적인 배열을 갖는 액정상으로 안정한 상태를 가짐을 알 수 있었다.
- [0063] 다음으로, 환원제인 디메틸아민보레인(DMAB)을 상기의 염화니켈(NiCl₂)용액과 계면활성제가 혼합된 액정혼합물에 팔라듐이 코팅된 탄소나노튜브가 고르게 섞여있는 혼합물에 첨가하되, 액정혼합물에 대해 3중량부가 되도록 첨가하여 잘 섞어주었다. 이때 고르게 잘 섞어야 액정혼합물상에 분포하는 탄소나노튜브상에서 고른 반응을 유도할 수 있으므로 장시간 동안 충분히 섞어주었다.
- [0064] 상기의 액정혼합물과 팔라듐이 코팅된 탄소나노튜브의 혼합물과 디메틸아민보레인(DMAB)이 잘 섞인 반응물을 15℃의 분위기에서 1시간 동안 반응시켰다. 디메틸아민보레인에 의한 액정혼합물 내의 니켈이온의 환원이 일어나면서 수소가 발생하게 되는데, 거품이 발생하는 것을 확인하여 상기 반응이 진행됨을 알 수 있었다.
- [0065] 상기 환원반응이 끝난 혼합물을 에탄올을 사용하여 원심분리기를 통해 5회 세척을 반복하여 주형으로 사용된 액정을 이루는 계면활성제를 모두 제거하였다. 그리고 계면활성제의 제거를 통해 얻은 복합체 분말을 60℃ 오븐에서 건조시켜 완성하였다.
- [0066] 상기와 같이 제조되어 탄소나노튜브 상에 니켈이 코팅된 메조동공구조의 니켈/탄소나노튜브 복합체 분말에 대해 투과전자현미경(TEM)을 통하여 메조동공구조의 동공크기 및 탄소나노튜브 상에 코팅된 두께 및 코팅량 등을 알아보았다. 첨부된 도 2는 상기와 같이 제조된 니켈/탄소나노튜브 복합체의 투과전자현미경(TEM) 사진이다. 도 2의 사진으로부터 입자 내 메조동공의 크기 및 탄소나노튜브상 코팅 두께 등을 확인할 수 있었는데, 탄소나노튜브상에 니켈 층이 약 20~25 나노미터 두께로 균일하게 코팅되었으며, 코팅된 니켈 층은 약 7~8나노미터의 간격을 갖는 메조동공구조를 가지고 있음을 확인할 수 있었다.
- [0067] 또한, 도 3은 상기와 같이 제조된 니켈/탄소나노튜브 복합체 분말의 주사전자현미경사진(SEM)이다. 도 3에 보인 바와 같이, 탄소나노튜브 상에만 니켈이 균일하게 코팅되고 탄소나노튜브와 떨어진 곳에서는 니켈입자를 발견할 수 없음을 확인하였다. 이는 우선적인 핵생성 처를 제공하는 탄소나노튜브 상의 팔라듐 나노입자에 의해 니켈이온의 불균일 핵생성 및 성장(heterogeneous nucleation and growth)이 성공적으로 조장되었기 때문에 탄소나노튜브와 떨어진 곳에서 균일 핵생성 및 성장(homogeneous nucleation and growth)에 의한 니켈이온의 환원이 일어나지 않았기 때문이라고 할 수 있다.
- [0068] 또한, 열중량분석(TGA : Thermogravimetric analysis)을 통하여 얻어진 탄소나노튜브상에 코팅된 메조동공구조를 갖는 니켈의 코팅량을 살펴본 바, 첨부한 도4는 상기와 같이 제조된 니켈/탄소나노튜브 복합체 분말의 열중량분석 그래프이다. 상기의 열중량분석은 공기분위기에서 10℃/분의 승온 속도로 25℃에서 800℃도 까지 가열하여 중량변화를 살펴보았으며, 도 4의 x축은 온도변화를, y축은 초기질량 (100%)에 대한 질량변화를 나타낸다. 도 4에 나타났듯이 메조동공구조 니켈/탄소나노튜브 복합체 분말의 질량변화는 세부분으로 나누어질 수 있는데, 300℃이하까지 나타나는 질량 감소는 메조동공구조 니켈/탄소나노튜브 복합체에 존재하는 흡착수의 증발로 인한 것으로 보여지며, 300~420℃ 사이의 작은 질량증가는 니켈의 산화에 의해 니켈이 산화니켈로 바뀌면서 발생하는 질량 증가로 볼 수 있다. 마지막으로 420℃이상에서 발생하는 급격한 질량 감소는 탄소나노튜브가 연소하는 반응으로 약 650℃ 이후에서는 완전히 연소되어 이후 분말의 질량변화가 없는 것을 볼 수 있었다. 따라서, 초기상태부터 탄소나노튜브가 모두 연소될 때까지의 질량변화를 통하여 대략적으로 메조동공구조 니켈/탄소나노튜브 복합체에서 니켈의 코팅량을 짐작할 수 있으며, 도 4에 나타난 바에 의하면 약 65%의 코팅량을 보이고 있음을 알 수 있었다. 이는 매우 많은 량의 니켈이 탄소나노튜브 상에 합성되었음을 보여주는 증거로서, 본 발명의 목적에 잘 부합됨을 알 수 있다.

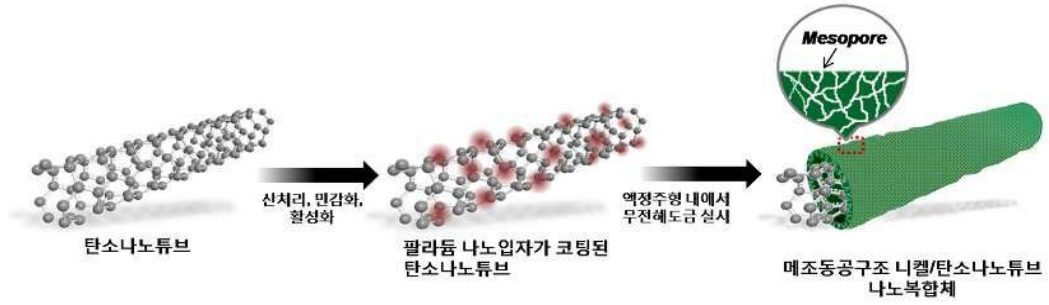
도면의 간단한 설명

- [0069] 도 1은 본 발명에 따른 금속/탄소나노튜브 복합체의 제조 과정을 예시한 모식도이다.
- [0070] 도 2는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 니켈/탄소나노튜브 복합체의 투과전자현미경 사진이다.
- [0071] 도 3은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 니켈/탄소나노튜브 복합체의 주사전자현미경 사진이다.

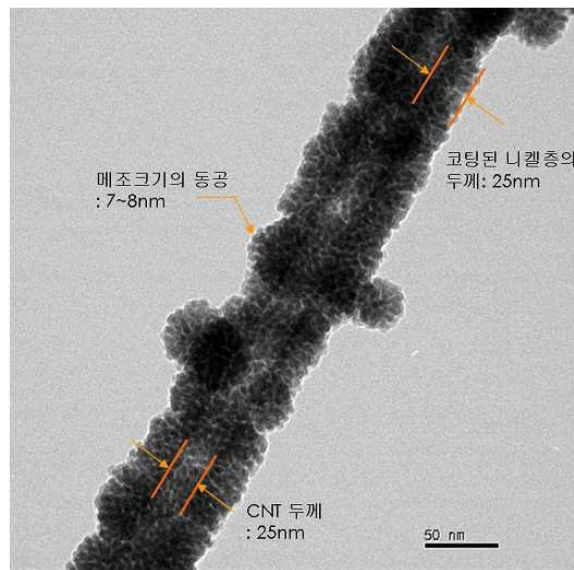
[0072] 도 4는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 니켈/탄소나노튜브 복합체의 열중량분석 그래프이다.

도면

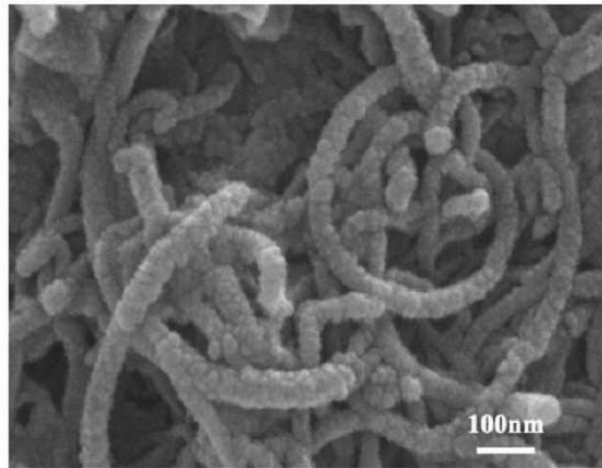
도면1



도면2



도면3



도면4

