



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0118587
(43) 공개일자 2012년10월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/02 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01) B82Y 40/00 (2011.01)
(21) 출원번호 10-2011-0036035
(22) 출원일자 2011년04월19일
심사청구일자 2011년04월19일

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(72) 발명자
김동하
서울특별시 마포구 성미산로23안길 8, 노블레스아파트 501호 (연남동)
장윤희
경기도 의정부시 신곡2동 풍림아이원아파트 104동 1802호
장유진
서울특별시 도봉구 방학로 200, 115동 1211호 (방학동, 신동아아파트)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

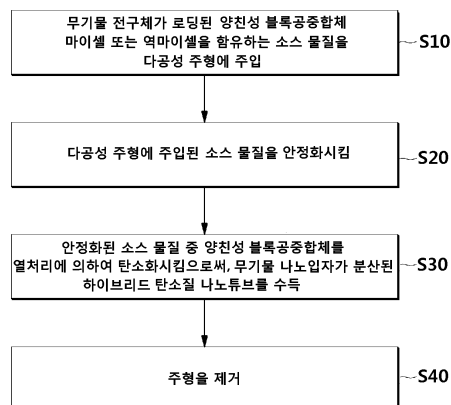
전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 발명의 명칭 하이브리드 탄소질 나노튜브, 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본원은 무기물 나노입자가 분산된 하이브리드 탄소질 나노튜브의 제조 방법, 및 상기 방법에 의해 제조된 하이브리드 탄소질 나노튜브에 관한 것으로서, 상기 본원의 제조 방법은, 무기물 전구체가 로딩(loading)된 양친성 블록공중합체(block copolymer) 마이셀 또는 역마이셀을 함유하는 소스(source) 물질을 다공성 주형에 주입하는 단계; 상기 다공성 주형에 주입된 상기 소스 물질을 안정화(stabilization)시키는 단계; 상기 안정화된 소스 물질 중 양친성 블록공중합체를 열처리에 의하여 탄소화시킴으로써, 무기물 나노입자가 분산된 하이브리드 탄소질 나노튜브(carbonaceous nanotube)를 수득하는 단계; 및, 상기 주형을 제거하는 단계: 를 포함한다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2009-0075031
부처명	교육과학기술부
연구사업명	일반연구자지원사업
연구과제명 성/광촉매 응용	1차 순차적 자기조립 기법에 의한 신개념 3차원 나노하이브리드 고차구조의 제조 및 광센
주관기관	이화여자대학교 산학협력단
연구기간	2009.05.01 ~ 2012.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

무기물 전구체가 로딩(loading)된 양친성 블록공중합체(block copolymer) 마이셀 또는 역마이셀을 함유하는 소스(source) 물질을 다공성 주형에 주입하는 단계;

상기 다공성 주형에 주입된 상기 소스 물질을 안정화(stabilization)시키는 단계;

상기 안정화된 소스 물질 중 양친성 블록공중합체를 열처리에 의하여 탄소화시킴으로써, 무기물 나노입자가 분산된 하이브리드 탄소질 나노튜브(carbonaceous nanotube)를 수득하는 단계; 및,

상기 주형을 제거하는 단계;

를 포함하는, 하이브리드 탄소질 나노튜브의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 안정화는, 자외선 조사 또는 가교제 첨가에 의해 수행되는 것인, 하이브리드 탄소질 나노튜브의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 안정화는, 진공 하에서 수행되는 것인, 하이브리드 탄소질 나노튜브의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 안정화시키는 단계 전에, 상기 다공성 주형에 주입된 상기 소스 물질을 예비-어닐링(pre-annealing)하는 단계를 추가 포함하는, 하이브리드 탄소질 나노튜브의 제조 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 예비-어닐링은 열 어닐링(thermal annealing) 또는 용매 어닐링(solvent annealing)에 의해 수행되는 것인, 하이브리드 탄소질 나노튜브의 제조 방법.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 예비-어닐링은 진공 하에서 수행되는 것인, 하이브리드 탄소질 나노튜브의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 안정화시키는 단계 전에 또는 상기 안정화시키는 단계 후에, 상기 무기물 전구체를 환원시키는 단계 또는 산화시키는 단계를 추가 포함하는, 하이브리드 탄소질 나노튜브의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 무기물 전구체를 환원시키는 단계는, 환원가스 분위기 하에서 열처리, 환원제 첨가, 폴리올 첨가, 또는 전해 석출에 의하여 수행되는 것인, 하이브리드 탄소질 나노튜브의 제조 방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 무기물 전구체를 산화시키는 단계는, 산소-함유 기체 분위기 하에서 열처리, 산소 플라즈마(plasma)에 의한 산화, 또는 산화 전압 이상의 전압 인가에 의하여 수행되는 것인, 하이브리드 탄소질 나노튜브의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 다공성 주형은, 양극 산화성 알루미늄(Anodized Aluminum Oxide, AAO) 주형, 다공성 실리콘 주형, 또는 다공성 폴리카보네이트 주형을 포함하는 것인, 하이브리드 탄소질 나노튜브의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 주형을 제거하는 단계는, 상기 주형을 화학적 에칭 또는 물리적 에칭에 의하여 제거하는 것을 포함하는 것인, 하이브리드 탄소질 나노튜브의 제조 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 주형을 제거하는 단계는, 에칭액을 이용한 화학적 에칭, 또는, 전자빔 에칭 또는 플라즈마 에칭을 이용한 물리적 에칭에 의하여 상기 주형을 제거하는 것을, 하이브리드 탄소질 나노튜브의 제조 방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 양친성 블록공중합체에 포함된 친수성 블록은, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴아미드, 폴리스티렌설포산 중합체, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함하는 것인, 하이브리드 탄소질 나노튜브의 제조 방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 양친성 블록공중합체에 포함된 소수성 블록은, 폴리스티렌, 폴리올레핀, 폴리알킬아크릴레이트, 폴리이소프렌, 폴리부타디엔, 폴리프로필렌, 폴리실록세인, 폴리이미다졸, 폴리락톤, 폴리락티드 중합체, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함하는 것인, 하이브리드 탄소질 나노튜브의 제조 방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

상기 양친성 블록공중합체는, 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘)(PS-b-P4VP), 폴리스티렌-블록-폴리(2-비닐피리딘)(PS-b-P2VP), 폴리스티렌-블록-폴리에틸렌옥사이드(PS-b-PEO), 폴리스티렌-블록-폴리메틸메타크릴레이트(PS-b-PMMA), 폴리이소프렌-블록-폴리(2-비닐피리딘)(PI-b-P2VP), 폴리(2-비닐피리딘)-블록-폴리다이메틸실록세인(P2VP-b-PDMS), 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 하이브리드 탄소질 나노튜브의 제조 방법.

청구항 16

제 1 항에 있어서,

상기 무기물 전구체는, 금속 전구체, 금속 산화물 전구체, 또는 이들의 조합을 포함하는 것이고, 상기 무기물 나노입자는 상기 무기물 전구체로부터 유래된 금속 나노입자, 금속 산화물 나노입자, 또는 이들의 조합을 포함하는 것인, 하이브리드 탄소질 나노튜브의 제조 방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 무기물 전구체는, 전이금속, 전이금속의 염, 전이금속의 산화물, 친수성 리간드 또는 소수성 리간드를 포함하는 전이금속 화합물, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 포함하는 것인, 하이브리드 탄소질 나노튜브의 제조 방법.

청구항 18

제 16 항에 있어서,

상기 금속 나노입자는 귀금속 나노입자를 포함하는 것인, 하이브리드 탄소질 나노튜브의 제조 방법.

청구항 19

제 16 항에 있어서,

상기 금속 산화물 나노입자는, 티타늄, 아연, 주석, 텅스텐, 지르코늄, 게르마늄, 세륨, 니오븀, 탄탈륨, 몰리브덴, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 금속의 산화물 나노입자를 포함하는 것인, 하이브리드 탄소질 나노튜브의 제조 방법.

청구항 20

제 1 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조되며, 분산된 무기물 나노입자를 함유하는, 하이브리드 탄소질 나노튜브.

청구항 21

제 20 항에 있어서,

상기 무기물 나노입자는, 금속 나노입자, 금속 산화물 나노입자, 또는 이들의 조합을 포함하는 것인, 하이브리드 탄소질 나노튜브.

청구항 22

제 20 항에 있어서,

복수개의 상기 무기물 나노입자들이 원형 또는 구형 도메인(domain)을 형성하며 복수개의 상기 원형 또는 구형 도메인이 상기 하이브리드 탄소질 나노튜브에 분산되어 있는 것인, 하이브리드 탄소질 나노튜브.

청구항 23

제 22 항에 있어서,

상기 복수개의 원형 또는 구형 도메인이 서로 가교(crosslink)되어 있는 것인, 하이브리드 탄소질 나노튜브.

청구항 24

제 20 항에 있어서,

복수개의 상기 무기물 나노입자가 상기 하이브리드 탄소질 나노튜브 전체에 분산되어 있는 것인, 하이브리드 탄소질 나노튜브.

청구항 25

제 22 항에 있어서,

상기 무기물 나노입자는 10 nm 이하의 크기를 가지는 것인, 하이브리드 탄소질 나노튜브.

청구항 26

제 24 항에 있어서,

상기 무기물 나노입자는 10 nm 내지 50 nm 의 크기를 가지는 것인, 하이브리드 탄소질 나노튜브.

명세서

기술분야

[0001] 본원은, 금속 나노입자 및/또는 금속 산화물 나노입자와 같은 무기물 나노입자가 분산된 하이브리드 탄소질 나노튜브의 제조 방법, 및 상기 방법에 의해 제조된 하이브리드 탄소질 나노튜브에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 나노튜브, 나노선, 및 나노막대와 같은 1차원 나노구조체는 특징적인 전기적, 물리적, 기계적 성질을 발현한다고 알려져 있어, 에너지 변환 또는 저장 장치, 자기 저장 장치(magnetic storage device), 바이오 센서, 광촉매, 광전지 등으로의 응용이 시도되어 왔으며, 이러한 1차원 나노구조체를 제조하기 위한 다양한 방법이 개발되어 왔다.

[0003] 특히, 하이브리드 탄소질 물질(Hybrid carbonaceous materials)은 특징적인 전기적, 물리적, 기계적 성질을 발현한다고 알려져 있어, 에너지 변환 또는 저장 장치, 자기 저장 장치(magnetic storage device), 바이오 센서, 광촉매, 광전지 등으로의 응용이 시도되어 왔다. 상기 하이브리드 탄소질 물질들 가운데, 양자점 및 금속 또는 금속 산화물 입자와 같은 무기 부위(moiety)를 포함하는 하이브리드 탄소 나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 높은 전기 전도성, 넓은 표면적 및 다공성 등의 특징으로 인해 다양한 방면으로의 응용이 기대되고 있다. 상기 하이브리드 탄소 나노튜브는 일반적으로 화학기상증착(Chemical Vapor Deposition, CVD) 또는 전기방사(electrospinning) 방법에 의해 제조되었다.

[0004] 이에, 기존의 화학기상증착(Chemical Vapor Deposition, CVD) 또는 전기방사(electrospinning) 방법 외에 좀더 단순하고 경제적인 방법으로 하이브리드 탄소 나노튜브와 같은 1차원 나노구조체의 제조할 수 있는 기술에 대한 개발이 여전히 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본원은, 하이브리드 탄소질 나노튜브의 제조 과정에 있어서 특정 처리 공정을 조절함으로써 금속 나노입자 및/또는 금속 산화물 나노입자와 같은 무기물 나노입자가 높은 질서도(orderedness)를 가지고 규칙적으로 분산된 하이브리드 탄소질 나노튜브를 수득할 수 있는 제조 방법, 및 상기 방법에 의해 제조된 하이브리드 탄소질 나노튜브를 제공하고자 한다.

[0006] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 기술한 과제로 제한되지 않으며, 기술되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본원의 일 측면은, 무기물 전구체가 로딩(loading)된 양친성 블록공중합체(block copolymer) 마이셀 또는 역마이셀을 함유하는 소스(source) 물질을 다공성 주형에 주입하는 단계; 상기 다공성 주형에 주입된 상기 소스 물질을 안정화(stabilization)시키는 단계; 상기 안정화된 소스 물질 중 양친성 블록공중합체를 열처리에 의하여 탄소화시킴으로써, 무기물 나노입자가 분산된 하이브리드 탄소질 나노튜브(carbonaceous nanotube)를 수득하는 단계; 및, 상기 주형을 제거하는 단계: 를 포함하는, 하이브리드 탄소질 나노튜브의 제조 방법을 제공한다.

[0008] 일 구현예에 있어서, 상기 안정화는 자외선 조사 또는 가교제 첨가에 의해 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0009] 다른 구현예에 있어서, 상기 안정화는 진공 하에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0010] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 하이브리드 탄소질 나노튜브의 제조 방법은, 상기 안정화시키는 단계 전에, 상기 다공성 주형에 주입된 상기 소스 물질을 예비-어닐링(pre-annealing)하는 단계를 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0011] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 예비-어닐링은 열 어닐링(thermal annealing) 또는 용매 어닐링(solvent annealing)에 의해 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0012] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 예비-어닐링은 진공 하에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0013] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 안정화시키는 단계 전에 또는 상기 안정화시키는 단계 후에, 상기 무기물 전구체를 환원시키는 단계 또는 산화시키는 단계를 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0014] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 무기물 전구체를 환원시키는 단계는, 환원가스 분위기 하에서 열처리, 환원제 첨가, 폴리올 첨가 또는 전해 석출에 의하여 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0015] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 무기물 전구체를 산화시키는 단계는, 산소-함유 기체 분위기 하에서 열처리, 산소 플라즈마(plasma)에 의한 산화, 또는 산화 전압 이상의 전압 인가에 의해 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제

한되는 것은 아니다.

- [0016] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 다공성 주형은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 양극 산화성 알루미늄(Anodized Aluminum Oxide, AAO) 주형, 다공성 실리콘 주형, 또는 다공성 폴리카보네이트 주형을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0017] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 주형을 제거하는 단계는, 상기 주형을 화학적 에칭 또는 물리적 에칭에 의하여 제거하는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 주형을 제거하는 단계는, 에칭액을 이용한 화학적 에칭, 또는, 전자빔 에칭 또는 플라즈마 에칭에 의한 물리적 에칭에 의하여 상기 주형을 제거하는 것을 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0018] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 양친성 블록공중합체는 하나 이상의 친수성 블록 및 하나 이상의 소수성 블록을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 양친성 블록공중합체에 포함된 친수성 블록은, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴아미드, 폴리스티렌설포산 중합체, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 양친성 블록공중합체에 포함된 소수성 블록은, 폴리스티렌, 폴리올레핀, 폴리알킬아크릴레이트, 폴리이소프렌, 폴리부타디엔, 폴리프로필렌, 폴리실록세인, 폴리이미다졸, 폴리락톤, 폴리락티드 중합체, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0019] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 양친성 블록공중합체는, 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘)(PS-b-P4VP), 폴리스티렌-블록-폴리(2-비닐피리딘)(PS-b-P2VP), 폴리스티렌-블록-폴리에틸렌옥사이드(PS-b-PEO), 폴리스티렌-블록-폴리메틸메타크릴레이트(PS-b-PMMA), 폴리이소프렌-블록-폴리(2-비닐피리딘)(PI-b-P2VP), 폴리(2-비닐피리딘)-블록-폴리다이메틸실록세인(P2VP-b-PDMS), 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0020] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 무기물 전구체는, 금속 전구체, 금속 산화물 전구체, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있으며, 상기 무기물 나노입자는 상기 무기물 전구체로부터 유래된 금속 나노입자, 금속 산화물 나노입자, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0021] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 무기물 전구체는, 전이금속, 전이금속의 염, 전이금속의 산화물, 친수성 리간드 또는 소수성 리간드를 포함하는 전이금속 화합물, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0022] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 금속 나노입자는 귀금속 나노입자를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0023] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 금속 산화물 나노입자는 티타늄, 아연, 주석, 텅스텐, 지르코늄, 게르마늄, 세륨, 니오븀, 탄탈륨, 몰리브덴, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 금속의 산화물 나노입자를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0024] 본원의 다른 측면은, 상기 본원에 따른 방법에 의해 제조되며, 분산된 무기물 나노입자를 함유하는, 하이브리드 탄소질 나노튜브를 제공한다.
- [0025] 일 구현예에 있어서, 상기 무기물 나노입자는 금속 나노입자, 금속 산화물 나노입자, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0026] 다른 구현예에 있어서, 복수개의 상기 무기물 나노입자들이 원형 또는 구형 도메인(domain)을 형성하며 복수개의 상기 원형 또는 구형 도메인이 상기 하이브리드 탄소질 나노튜브에 분산되어 있을 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 일 구현예에 있어서, 상기 복수개의 원형 또는 구형 도메인이 서로 가교(crosslink)되어 상기 하이브리드 탄소질 나노튜브에 분산되어 있을 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 원형 또는 구형 도메인을 형성하는 상기 무기물 나노입자의 크기는 약 10 nm 이하일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0027] 또 다른 구현예에 있어서, 복수개의 상기 무기물 나노입자가 상기 하이브리드 탄소질 나노튜브 전체에 분산되어 있을 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 하이브리드 탄소질 나노튜브 전체에 분산되어 있는 상기 무기물 나노입자의 크기는 약 10 nm 이상일 수 있으며, 예를 들어, 약 10 nm 내지 약 50 nm 일 수 있

으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

발명의 효과

[0028] 본원에 의하여, 무기물 전구체를 함유하는 양친성 블록공중합체의 마이셀 또는 역마이셀의 직접 탄소화를 이용한 하이브리드 탄소질 나노튜브의 제조 방법이 제공될 수 있다. 상기 본원에 따른 하이브리드 탄소질 나노튜브의 제조 방법은, 다공성 주형, 및 양친성 블록공중합체의 마이셀 또는 역마이셀을 이용하여 간단하고 경제적인 공정에 의하여 무기물 나노입자가 균일하게 분산된 하이브리드 탄소질 나노튜브와 같은 탄소질 나노구조체를 용이하게 형성할 수 있도록 한다. 구체적으로, 상기 양친성 블록공중합체는 그 자체의 "양친성" 을 이용하여 상기 양친성 블록공중합체의 마이셀 또는 역마이셀 내에 무기물 전구체의 선택적이며 규칙적인 로딩 (loading)을 유도하고, 높은 분산도를 유도할 수 있다. 또한, 상기 무기물 전구체를 함유하는 양친성 블록공중합체의 마이셀 또는 역마이셀을 안정화시킨 후 직접 탄소화함으로써, 상기 탄소화를 위한 열처리 과정에서 상기 양친성 블록공중합체가 이산화탄소로 연소되지 않고 직접 탄소질로 전환되어 무기물 나노입자가 분산된 하이브리드 탄소질 나노튜브를 용이하게 효율적으로 제조할 수 있다. 또한, 본원에 따른 상기 제조 방법에 있어서, 안정화 전에 예비-어닐링 수행 여부에 따라 제조되는 최종 하이브리드 탄소질 나노튜브의 형태(morphology)를 조절할 수 있다. 이러한 본원에 의하여, 하이브리드 탄소질 나노튜브의 제조 공정을 단순화하여 제조 비용을 절감할 수 있으며, 상기 하이브리드 탄소질 나노튜브를 광전지, 센서, 촉매, 지지체 등 다양한 분야에 유용하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 하이브리드 탄소질 나노튜브의 제조 방법의 순서도이다.
 도 2는 본원의 일 구현예에 따른 하이브리드 탄소질 나노튜브의 제조 방법의 개략도이다.
 도 3은 본원의 일 구현예에 따른 하이브리드 탄소질 나노튜브의 제조 방법의 개략도이다.
 도 4는 본원의 일 실시예에 따른 하이브리드 탄소질 나노튜브의 제조 방법의 개략도이다.
 도 5의 (a) 및 (b)는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 하이브리드 탄소질 나노튜브의 투과전자현미경(TEM) 사진이다.
 도 6은 본원의 일 실시예에 따라 제조된 하이브리드 탄소질 나노튜브의 흡광도 스펙트럼이다.
 도 7은 본원의 일 실시예에 따라 제조된 하이브리드 탄소질 나노튜브의 라만 스펙트럼이다.
 도 8은 본원의 일 실시예에 따라 제조된 하이브리드 탄소질 나노튜브의 전계방출 주사전자현미경(FESEM) 사진이다.
 도 9의 (a) 및 (b)는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 하이브리드 탄소질 나노튜브의 투과전자현미경(TEM) 사진이다.
 도 10의 (a) 내지 (c)는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 하이브리드 탄소질 나노튜브의 투과전자현미경(TEM) 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.

[0031] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0032] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

- [0033] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 또한, 본원 명세서 전체에서, "~ 하는 단계" 또는 "~의 단계" 는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0034] 도 1 은 본원의 일 구현예에 따른 하이브리드 탄소질 나노튜브를 제조하기 위한 순서도이고, 도 2 및 도 3 은 본원의 일 구현예에 따른 탄소질 나노튜브의 제조 방법의 개략도이다. 이하에서는, 도 1 내지 도 3을 참조하여 본원의 일 구현예에 따른 하이브리드 탄소질 나노튜브의 제조 방법에 대해 상세히 설명한다.
- [0035] 먼저, 무기물 전구체가 로딩(loading)된 양친성 블록공중합체(block copolymer) 마이셀 또는 역마이셀을 함유하는 소스(source) 물질을 다공성 주형에 주입한다 (S10, 도 2 및 도 3 참조).
- [0036] 블록공중합체(block copolymers, BCP)는 두 개 이상의 고분자 블록이 공유결합에 의해 서로 연결되어 있는 구조로서, 물리·화학적 성질이 상이한 두 개 이상의 고분자 블록이 공유결합에 의해 연결되어 있기 때문에, 각각의 상기 고분자 블록이 일정 온도와 압력에서 자발적으로 상(phase) 분리를 하게 된다. 상기 상 분리 시 형성되는 도메인의 형태와 크기는 고분자 블록 각각의 길이, 상대적인 양 등에 따라 달라질 수 있으며, 이들을 적절한 조건에서 조절함으로써 원통형, 구형, 판상형, 자이로이드형, 라멜라형 등의 나노구조를 제조할 수 있다. 구체적으로, 상기 나노구조의 형태와 크기는, 상기 고분자 블록의 분자량, 상기 고분자 블록 간의 부피비, 상기 고분자 블록 간의 플로리-허긴스(Flory-Huggins) 상호작용계수 등에 의하여 결정되며, 나아가 상기 블록공중합체를 하나의 고분자 블록에만 선택적인 용매에 용해시키면 자발적으로 나노미터의 크기를 갖는 구형, 원통형 등의 마이셀 또는 역마이셀 구조를 형성할 수 있다.
- [0037] 일 구현예에 있어서, 상기 양친성 블록공중합체는 하나 이상의 친수성 블록 및 하나 이상의 소수성 블록을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 양친성 블록공중합체는 양친성 다중블록공중합체(multiblock copolymer)일 수 있고, 상기 양친성 다중블록공중합체는 양친성 이중블록공중합체(diblock copolymer) 또는 양친성 삼중블록공중합체(triblock copolymer)를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0038] 상기 친수성 블록 및 상기 소수성 블록 중 어느 하나만을 선택적으로 용해시키는 용매를 이용하여 용액을 제조하는 경우, 상기 양친성 블록공중합체에 포함된 고분자 사슬들의 자기조립에 의하여 마이셀 또는 역마이셀을 형성할 수 있다. 예를 들어, 상기 마이셀은 코어(core) 부분이 소수성이고, 상기 코어를 둘러싸고 있는 코로나(corona) 부분이 친수성인 경우를 의미하고, 상기 역마이셀은 코어 부분이 친수성이고, 상기 코어를 둘러싸고 있는 코로나 부분이 소수성인 경우를 의미한다.
- [0039] 상기 양친성 블록공중합체는 "양친성" 을 이용하여 무기물 전구체 또는 무기물의 선택적이며 규칙적인 로딩을 유도할 수 있고 높은 분산도를 유도할 수 있다. 구체적으로, 상기 양친성 블록공중합체의 마이셀 또는 역마이셀 내에 상기 무기물 전구체를 로딩하는 경우, 상기 무기물 전구체는 별도의 처리 없이 상기 마이셀 또는 역마이셀을 형성하는 고분자 블록 내에 나노미터 크기 또는 나노미터 이하의 크기로 봉입되어 분산되어 있을 수 있어 이후 처리 과정에 의해 최종적으로 무기물 나노입자를 형성할 수 있으며, 상기 마이셀 또는 역마이셀의 크기 및/또는 간격을 조절함으로써 상기 무기물 나노입자의 크기 및/또는 배열을 조절하는 것이 가능하다. 또한, 상기 무기물 전구체로서 친수성 또는 소수성을 가지는 것을 이용함으로써, 상기 무기물 전구체를 상기 마이셀 또는 역마이셀 내의 코어 또는 코로나 부분에 선택적으로 로딩될 수 있도록 조절할 수 있다.
- [0040] 이러한 양친성 블록공중합체는 나노튜브와 같은 나노구조체의 구조적 제어를 위한 구조지향제(structure-directing agent)로서의 기능을 가지며, 또한 탄소 전구체로서 기능할 수 있다. 예를 들어, 상기 양친성 이중블록공중합체의 마이셀 또는 역마이셀을 자외선 조사, 가교제 첨가 등을 통해 안정화시키는 경우 추가적인 첨가제의 사용이나 화학적인 처리 없이 단시간의 열처리만으로 손쉽게 직접 탄소화시킬 수 있다. 이 경우, 상기 안정화된 양친성 이중블록공중합체의 마이셀 또는 역마이셀은 탄소화를 위한 열처리 과정에서 이산화탄소로 연소되지 않고 용이하고 효율적으로 탄소화될 수 있다.
- [0041] 상기 양친성 블록공중합체에 포함된 친수성 블록은 친수성을 갖는 고분자를 포함하는 것이면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴아미드, 폴리스티렌설포산 중합체, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함할 수 있으나, 이에 제

한되는 것은 아니다.

- [0042] 상기 양친성 블록공중합체에 포함된 소수성 블록은 소수성을 갖는 고분자를 포함하는 것이면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 폴리스티렌, 폴리올레핀, 폴리알킬아크릴레이트, 폴리이소프렌, 폴리부타디엔, 폴리프로필렌, 폴리실록세인, 폴리이미다졸, 폴리락톤, 폴리락티드 중합체, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함할 수 있다.
- [0043] 상기 양친성 블록공중합체는 하나 이상의 친수성 블록 및 하나 이상의 소수성 블록을 포함하는 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘)(PS-b-P4VP), 폴리스티렌-블록-폴리(2-비닐피리딘)(PS-b-P2VP), 폴리스티렌-블록-폴리에틸렌옥사이드(PS-b-PEO), 폴리스티렌-블록-폴리메틸메타크릴레이트(PS-b-PMMA), 폴리이소프렌-블록-폴리(2-비닐피리딘)(PI-b-P2VP), 폴리(2-비닐피리딘)-블록-폴리다이메틸실록세인(P2VP-b-PDMS), 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있다.
- [0044] 상기 소스 물질은, 상기 소스 물질을 포함하는 용액을 이용하여 상기 다공성 주형에 주입될 수 있으며, 상기 용액의 용매는 상기 양친성 블록공중합체의 친수성 블록 또는 소수성 블록 중 어느 한 쪽 블록만을 선택적으로 용해시켜 마이셀 또는 역마이셀을 형성할 수 있는 용매라면 특별히 제한되지 않는다. 상기 용매는 친수성 용매 또는 소수성 용매를 포함하는 것일 수 있으며, 예를 들어, 물, 알코올, 톨루엔, 클로로포름, 테트라하이드로푸란, 디메틸포름아미드(DMF, dimethylformamide), 벤젠, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 양친성 블록공중합체의 마이셀을 제조하기 위하여 친수성 용매를 사용하고, 상기 양친성 블록공중합체의 역마이셀을 제조하기 위하여 소수성 용매를 사용할 수 있다. 또한, 필요한 경우, 상기 양친성 블록공중합체의 마이셀 또는 역마이셀 제조 시 친수성 용매와 소수성 용매를 적절한 비율로 혼합한 용매를 사용함으로써 상기 양친성 블록공중합체의 마이셀 또는 역마이셀의 구조를 부분적으로 또는 전체적으로 변형시킬 수 있다.
- [0045] 상기 소스 물질을 포함하는 용액은, 상기 양친성 블록공중합체를, 예를 들어, 0.1 중량% 내지 20 중량%, 0.1 중량% 내지 15 중량%, 0.1 중량% 내지 10 중량%, 0.1 중량% 내지 5 중량%, 0.1 중량% 내지 3 중량%, 또는 0.1 중량% 내지 1.5 중량% 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 양친성 블록공중합체가 0.1 중량% 미만이면 균일한 조밀도를 가지는 마이셀 또는 역마이셀 어레이가 형성되지 않는 문제가 있을 수 있고, 20 중량%를 초과하면 상기 소스 물질을 포함하는 용액의 균질성(homogeneity)이 저하되는 문제가 있을 수 있다.
- [0046] 상기 무기물 전구체는 금속 전구체, 금속 산화물 전구체, 또는 이들의 조합을 포함하는 것이며, 상기 무기물 나노입자는 상기 무기물 전구체로부터 유래된 금속 나노입자, 금속 산화물 나노입자, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0047] 일 구현예에 있어서, 상기 무기물 전구체는, 전이금속, 전이금속의 염, 전이금속의 산화물, 친수성 리간드 또는 소수성 리간드를 포함하는 전이금속 화합물, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0048] 상기 전이금속의 염은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 전이금속의 수산화물, 전이금속의 염화물, 전이금속의 질산염, 전이금속의 탄산염, 전이금속의 황산염, 전이금속의 인산염, 전이금속의 유기산염 등에서 적의 선택하여 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 무기물 전구체는 졸-겔 용액, 또는 콜로이드 용액 형태의 것을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0049] 예를 들어, 상기 전이금속은 귀금속을 포함하는 것일 수 있으며, 예를 들어, 상기 귀금속은 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 전이금속은 귀금속 외에 다른 전이금속을 포함할 수 있으며, 예를 들어, 코발트, 니켈, 철, 구리, 카드뮴, 루테튬, 망간, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0050] 일 구현예에 있어서, 상기 양친성 블록공중합체가 마이셀을 형성하는 경우, 상기 금속 전구체로서 소수성 리간드를 포함하는 금속 화합물을 사용함으로써 상기 금속 전구체가 상기 마이셀 내의 코어 부분에 위치하도록 조절할 수 있다. 상기 소수성 리간드는, 예를 들어, 포화 또는 불포화 사슬형 탄화수소기 (예를 들어, 탄소수 1 내지 20, 또는 탄소수 5 내지 20, 또는 탄소수 10 내지 20, 또는 탄소수 5 내지 15, 또는 탄소수 5 내지 10, 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 및 이들의 이성질체, 및 이들의 불포화 형태 등), 포화 또는 불포화 고리형 탄화수소기 (예를 들어, 탄소수 3 내지 20, 또는 탄소수 3 내지 12, 또는 탄소수 3 내지 10, 또는 탄소수 5 내지 20, 또는 탄소수 5 내지 15, 또는 탄소수 5 내지 10의 시클로알킬기 및 이들의 이성질체, 및 이들의 불포화 형태 등), 또는 방향족 탄화수소기 (예를 들어, 페닐, 벤질, 톨루일, 스티릴, 나프틸 또는 이들의 이성질체 등의 탄

소수 6 내지 12의 방향족 탄화수소기)를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 소수성 리간드의 탄소수 및/또는 치환기를 적절히 조절하여 소수성을 조정함으로써 상기 소수성 리간드를 포함하는 금속 화합물의 소수성을 조절하여 상기 마이셀 코어 내로 원하는 양의 상기 금속 화합물이 로딩되도록 할 수 있다.

[0051] 다른 구현예에 있어서, 상기 양친성 블록공중합체가 역마이셀을 형성하는 경우, 상기 금속 전구체로서 친수성 리간드를 포함하는 금속 화합물을 사용함으로써 상기 금속 전구체가 역마이셀 내의 코어 부분에 위치하도록 조절할 수 있다. 상기 친수성 리간드는, 예를 들어, 알콕시 (예: 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜톡시, 헥실옥시 등 탄소수 1 내지 6의 알콕시기 및 이들의 이성질체, 및 이들의 불포화 형태 등), 히드록시기(-OH), 또는 카르복실기(-COOH)를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0052] 상기 금속 나노입자는 귀금속을 포함할 수 있으며, 예를 들어, 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 또는 이들의 조합을 포함하는 귀금속 입자일 수 있다.

[0053] 상기 금속 산화물 나노입자는, 예를 들어, 티타늄, 아연, 주석, 텅스텐, 지르코늄, 게르마늄, 세륨, 니오븀, tantalum, 몰리브덴, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 금속의 산화물 나노입자를 포함하는 것일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 금속 산화물은, 예를 들어, 산화티타늄(TiO_2), 산화아연(ZnO), 산화주석(SnO_2), 산화텅스텐(WO_3), 지르코니아(ZrO_2), 산화게르마늄(GeO_2), 세리아(CeO_2), 산화니오븀(Nb_2O_5), 또는 산화탄탈륨(Ta_2O_5), 산화몰리브덴(MoO_3)을 포함하는 것일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0054] 일 구현예에 있어서, 상기 무기물 나노입자는 귀금속 입자와 귀금속 외 다른 전이금속의 산화물의 나노입자를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0055] 상기 금속 나노입자 또는 금속 산화물 나노입자는 이에 대응하는 금속을 포함하는 무기물 전구체를 적절한 용매에 용해시켜 제조할 수 있으며, 상기 용매는 상기 무기물 전구체를 용해시킬 수 있는 용매이면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 상기 무기물 전구체의 특성에 따라 친수성 또는 소수성 용매, 또는 이들의 혼합 용매를 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 용매는, 물, 알코올류, 톨루엔, 클로로포름, 테트라하이드로푸란, 디메틸포름아미드, 벤젠, 또는 이들의 조합을 포함하는 용매를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0056] 예를 들어, 상기 양친성 블록공중합체의 역마이셀을 이용하는 경우, 상기 무기물 전구체로서, 상기 양친성 블록공중합체의 역마이셀의 코어 부분의 친수성 블록과 선택적으로 결합할 수 있는 것을 사용할 수 있다. 이 경우, 상기 무기물 전구체로서, 예를 들어, 하나 이상의 친수성 리간드를 포함하는 금속 화합물 형태의 전구체를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 일 구현예에 있어서, 예를 들어, 상기 무기물 전구체로서 산화티타늄 전구체를 이용하는 경우, 상기 산화티타늄 전구체는 티타늄 테트라에톡사이드(Titanium tetraethoxide), 티타늄 테트라이소프로폭사이드(Titanium tetraisopropoxide, TTIP), 티타늄 테트라부톡사이드(Titanium tetrabutoxide)와 같은 티타늄 알콕사이드(Titanium alkoxide)류를 사용할 수 있으며, 상기 산화티타늄 전구체 용액 제조를 위한 용매로서 에탄올, 이소프로판올 등의 알코올 류를 포함하는 용매를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0057] 상기 양친성 블록공중합체의 역마이셀을 이용하는 경우, 상기 소스 물질을 포함하는 용액에 있어서 상기 무기물 전구체의 함량은 상기 양친성 블록공중합체에 포함된 친수성 블록 고분자의 분자량을 고려하여 적절한 범위 내에서 조절할 수 있다. 상기 양친성 블록공중합체의 마이셀을 이용하는 경우, 상기 소스 물질을 포함하는 용액에 있어서, 상기 무기물 전구체의 함량은 상기 양친성 블록공중합체에 포함된 소수성 블록 고분자의 분자량을 고려하여 적절한 범위 내에서 조절할 수 있다.

[0058] 상기 소스 물질을 포함하는 용액에 있어서 상기 무기물 전구체의 함량이 특정 범위 내에서 조정됨에 따라 상기 양친성 블록공중합체의 친수성 블록 (역마이셀의 경우 코어 부분) 또는 소수성 블록 부분 (마이셀의 경우 코어 부분)에 선택적으로 결합하여 로딩되는 무기물 전구체의 양이 조절될 수 있다.

[0059] 일 구현예에 있어서, 상기 소스 물질을 포함하는 용액이 상기 무기물 전구체를 소량으로 포함하는 경우, 상기 무기물 전구체 모두가 역마이셀 내 코어의 친수성 블록 또는 마이셀 내 코어의 소수성 블록에 결합되어 위치할 수 있다. 예를 들어, 상기 소스 물질을 포함하는 용액은, 제조되는 최종 하이브리드 탄소질 나노튜브의 질서도의 관점에서, 상기 양친성 블록공중합체 중 상기 친수성 블록 또는 상기 소수성 블록에 대한 상기 무기물 전구체의 몰비를 0.1 내지 0.7 인 범위 내에서 조절할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 몰비가 0.1 미만이면 최종 생성되는 하이브리드 탄소질 나노튜브에 있어서 무기물 나노입자의 분산이 균일하지 않을 수 있

고, 상기 몰비가 0.7 초과이면 상기 무기물 전구체가 역마이셀 또는 마이셀의 코어 부분 이외의 영역에도 위치할 수 있게 되어 상기 무기물 전구체끼리 응집되어 최종 생성되는 무기물 나노입자의 크기가 과도하게 증가할 수 있다.

[0060] 일 구현예에 있어서, 상기 소스 물질을 포함하는 용액 중 상기 친수성 블록 또는 상기 소수성 블록에 대하여 상기 무기물 전구체를 과량으로 포함시키는 경우, 예를 들어, 상기 친수성 블록 또는 상기 소수성 블록에 대한 상기 무기물 전구체의 몰비를 0.5 이상 또는 0.7 이상으로 하는 경우, 상기 양친성 블록공중합체의 역마이셀 또는 마이셀의 코어 부분과 코로나 부분이 역전(reverse)될 수 있으며, 이에 따라 상기 역마이셀 또는 상기 마이셀 구조의 변형을 야기할 수 있다. 예를 들어, 상기 무기물 전구체를 산이 첨가된 졸-겔 용액 형태로서 사용하고 이러한 무기물 전구체 졸-겔 용액을 상기 역마이셀에 주입시키는 경우, 상기 졸-겔 용액에 포함되어 있는 상기 무기물 전구체의 함량 및/또는 산의 함량에 따라 최종 생성되는 하이브리드 탄소질 나노튜브의 미세 형태를 제어할 수 있다. 이와 관련하여, 상기 무기물 전구체 졸-겔 용액 중 상기 무기물 전구체의 함량을 과량으로 사용하는 경우, 예를 들어, 상기 역마이셀 코어의 친수성 블록에 대한 상기 무기물 전구체의 몰비를 0.5 이상 또는 0.7 이상 또는 1 이상으로 하는 경우, 상기 졸-겔 용액을 제조하기 위해 사용되는 용매 및 산의 양이 증가하게 된다. 이에 따라, 상기 역마이셀의 친수성 코어 내부 내로 상기 무기물 전구체 졸-겔 용액을 주입하는 경우, 상기 졸-겔 용액에 포함된 산 및/또는 과량의 무기물 전구체가 상기 역마이셀의 친수성 코어의 스웰링(swelling)을 일으켜 상기 역마이셀의 코어 부분과 코로나 부분이 상호 역전될 수 있다. 상기 역전에 따라, 상기 무기물 전구체가 결합되어 있던 상기 역마이셀의 친수성 코어 부분이 코로나 부분이 되고, 상기 무기물 전구체가 결합되지 않은 상기 역마이셀의 소수성 코로나 부분이 코어 부분이 되어, 상기 역마이셀 구조가 역전된다. 이러한 역전된 역마이셀의 친수성 코로나 부분에는 상기 무기물 전구체가 결합되어 있고 소수성 코어 부분에는 상기 무기물 전구체가 결합되어 있지 않게 된다. 이 후, 이러한 역전된 역마이셀을 열처리에 의하여 탄소화하는 과정에서 상기 역마이셀 구조체가 전반적으로 크게 수축되며 이에 따라 상기 무기물 전구체가 결합되지 않은 소수성 코어 부분에 메조세공과 같은 기공이 형성됨을 관찰할 수 있다. 이에 따라, 상기한 바와 같이 무기물 전구체를 과량으로 사용함에 따라 메조세공을 가지는 하이브리드 탄소질 나노튜브를 수득할 수 있다.

[0061] 일 구현예에 있어서, Au 나 Pt 금속만을 도입한 경우와는 달리, Pt-TiO₂ 시스템의 경우, 상기 역마이셀 내로 도입되는 TiO₂ 졸-겔 전구체의 양을 조절하는 것이 최종 하이브리드 탄소질 나노튜브의 구조적 특성에 큰 기여를 할 수 있다. TiO₂ 졸-겔 전구체의 양이 적을 때는 TiO₂ 가 역마이셀 내부에 위치하여 TiO₂ 도트(dot)를 형성하지만, TiO₂ 졸-겔 전구체의 양이 많아지게 되면 상기 전구체 용액을 만들 때 사용한 산이 상기 역마이셀 구조체 내부 코어의 스웰링을 일으키고, 상기 내부 코어의 상대적으로 친수성이 큰 블록을 밖으로 튀어나오도록 만들면서 결과적으로 상대적으로 상기 최초 역마이셀의 코로나의 친수성이 작은 블록과 상기 최초 역마이셀의 코어의 친수성이 큰 블록의 위치가 반대가 되어 상기 최초 역마이셀 구조가 역전이 되고 TiO₂ 와 친수성이 큰 블록의 하이브리드가 최종 하이브리드 탄소질 나노튜브의 매트릭스(matrix)가 된다. 이 후 열처리를 통해 탄소화하게 되면 상기 구조체 전반적으로 큰 수축이 일어나고 이 때문에 상대적으로 친수성이 작은 블록 (무기물 전구체가 도입되지 않은) 부분에 기공과 같은 형태를 보이는 최종 생성물이 만들어지게 된다.

[0062] 상기 다공성 주형은 다공성 강성(hard) 주형일 수 있으며, 상기 소스 물질을 포함하는 용액을 상기 다공성 주형에 적하하여(dropping) 적시는(wetting) 방법을 통하여 상기 소스 물질을 포함하는 용액을 상기 다공성 주형에 침투시킨다. 이로써, 상기 주형의 기공이 상기 소스 물질을 포함하는 용액으로 채워지게 된다.

[0063] 상기 다공성 주형은, 특별히 제한되지는 않으나, 예를 들어, 양극 산화성 알루미늄(Anodized Aluminum Oxide, AAO) 주형, 다공성 실리콘 주형, 또는 폴리카보네이트 주형일 수 있다. 상기 다공성 주형의 기공에 임의의 용액을 적하하여 상기 기공을 용액으로 채우는 데에는 모세관 힘(capillary force)이 관여한다. 따라서 기공을 채울 물질의 점성이나 균질성, 친수성/소수성 등에 따라 기공의 채워짐이나 생성되는 나노튜브 물질의 구조적 특성 등이 달라질 수 있다. 이러한 사실을 고려하여 마이셀 또는 역마이셀 용액의 농도나 용매 선정, 무기물과의 혼합비 등을 조절할 수 있다.

[0064] 이어서, 상기 다공성 주형에 주입된 상기 소스 물질을 "안정화(stabilization)" 시킨다 (S20, 도 2 및 도 3 참조).

[0065] 상기 "안정화" 란, 상기 소스 물질에 포함된 상기 양친성 블록공중합체(block copolymer) 마이셀 또는 역마이셀에 포함된 고분자 사슬의 유동성을 저하시키고, 상기 고분자 사슬들이 서로 가교되도록 하여, 상기 양친성 블록

공중합체가 불용성이 되도록 하여 마이셀 또는 역마이셀의 형태를 유지하도록 하는 것을 의미한다. 이에 따라, 상기 안정화 단계 이후 수행될 수 있는 추가의 단계, 예를 들어, 환원, 산화, 또는 열처리에 의한 탄소화 과정 등에서도 상기 양친성 블록공중합체 마이셀 또는 역마이셀의 형태가 그대로 유지될 수 있으며, 특히 열처리에 의한 탄소화 과정에서, 상기 양친성 블록공중합체가 이산화탄소로 연소되지 않고 직접 탄소질로 전환될 수 있어 탄소 수득률을 증가시킬 수 있으며, 탄소질 매트릭스 상에 무기물 입자가 도입된 형태의 하이브리드 탄소질 나노튜브를 용이하고 효율적으로 수득할 수 있다.

[0066] 상기 안정화 단계에 의하여, 최종 생성된 하이브리드 탄소질 나노튜브에 있어서 상기 양친성 블록공중합체 마이셀 또는 역마이셀의 구조, 예를 들어, 상기 마이셀 또는 역마이셀 구조가 그대로 유지된 원형 또는 구형의 도메인(domains)이 형성될 수 있고, 상기 도메인들 사이에 빈틈이 관찰될 수 있으며, 상기 하이브리드 탄소질 나노튜브에 도입된 무기물 나노입자는 상기 도메인 내에 분산되어 있을 수 있으며, 상기 무기물 나노입자의 크기뿐 아니라 분산도 등도 최종 생성된 하이브리드 탄소질 나노튜브 상에서 그대로 유지될 수 있다 (도 9의 (a) 및 (b) 참조).

[0067] 이러한 안정화 방법은, 예를 들어, 상기 자외선 조사 외에 가교제 첨가법 등을 이용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 자외선 조사법은, 약 200 nm 내지 400 nm 파장, 예를 들어, 254 nm 파장의 자외선을 약 2 시간 이내로 조사함으로써 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 가교제 첨가법은 고분자 사슬을 가교시키기 위하여 사용되는 통상의 가교제를 특별히 제한 없이 사용할 수 있다.

[0068] 경우에 따라, 상기 안정화 단계에 의해 상기 무기물 전구체가 환원될 수 있다. 일부 금속 전구체의 경우 단시간(예를 들어, 1 시간 정도) 자외선 조사만으로 상기 금속 전구체의 환원이 일어나지 않으나, 상기 소스 물질에 포함된 무기물 전구체가 TiO_2 전구체 및 다른 금속 전구체를 포함하는 경우, 예를 들어, Ag-TiO_2 , Au-TiO_2 , 또는 Pt-TiO_2 의 2원 시스템(binary system)의 경우, TiO_2 가 가지는 자외선 활성화에 의하여 상기 무기물 전구체에 포함된 Ag 전구체 또는 Pt 전구체와 같은 다른 금속 전구체가 단시간(예를 들어 1 시간 미만)의 자외선 조사에 의하여 환원될 수 있다.

[0069] 상기 안정화 단계에 의해, 상기 양친성 블록공중합체의 마이셀 또는 역마이셀 형태가 유지될 수 있으며, 이에 따라, 상기 무기물 나노입자는 상기 마이셀 또는 역마이셀 형태에서 유래된 원형 또는 구형 도메인(domains) 내에 고르게 분산되어 계층적(hierarchical) 구조를 형성할 수 있다. 이 경우, 상기 무기물 나노입자는, 약 10 nm 이하, 예를 들어, 약 1 nm 이상 약 10 nm 이하, 또는 평균적으로 약 5 nm의 직경을 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 마이셀 또는 역마이셀 형태에서 유래된 원형 또는 구형 도메인의 직경은, 상기 양친성 블록공중합체에 포함되는 고분자 블록의 분자량, 상기 고분자 블록 간의 부피비, 상기 고분자 블록 간의 플로리-허긴스 상호작용계수 등을 조절함으로써 조절할 수 있다. 예를 들어, 상기 원형 또는 구형 도메인은, 약 10 nm 내지 약 500 nm, 약 15 nm 내지 약 400 nm, 약 20 nm 내지 약 300 nm, 25 nm 내지 200 nm, 또는 약 30 nm 내지 약 100 nm, 또는 평균적으로 약 50 nm의 직경을 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0070] 일 구현예에 있어서, 상기 소스 물질을 안정화시키기 전에, 상기 다공성 주형에 주입된 상기 소스 물질을 예비-어닐링(pre-annealing)하는 단계를 추가로 포함시킬 수 있다 (도 3 참조).

[0071] 상기 예비-어닐링 단계는, 상기 양친성 블록공중합체에 포함된 고분자 사슬의 유동성 및/또는 상기 무기물 전구체의 유동성을 증가시킬 수 있다. 상기 예비-어닐링 단계는, 예를 들어, 상기 고분자의 유리전이온도, 또는 그 이상의 온도로서 가열하는 열 어닐링(thermal annealing), 또는 상기 양친성 블록공중합체에 포함된 고분자 사슬에 대한 용해성을 가지는 용매의 증기를 이용하여 상기 고분자 사슬의 유동성을 증가시키는 용매 어닐링(solvent annealing)에 의해 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 일 구현예에 있어서, 상기 열 어닐링은, 진공 하에 상기 고분자의 유리온도 근처, 예를 들어, 약 100°C 내지 300°C 또는 약 200°C 내지 300°C의 온도에서 열처리하는 과정을 통해 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 다른 구현예에 있어서, 상기 용매 어닐링은, 상기 고분자 사슬에 유동성 부여가 가능한 용매를 특별히 제한 없이 사용할 수 있으며, 이러한 용매의 증기를 이용하여 상기 고분자 사슬의 및/또는 상기 무기물 전구체의 유동성을 증가시킬 수 있다.

[0072] 구체적으로, 상기 예비-어닐링 단계를 통하여 상기 양친성 블록공중합체의 고분자 사슬의 유동성이 증가됨으로써, 인접한 마이셀 또는 역마이셀 간의 고분자 사슬들이 서로 접촉하게 되어 마이셀 또는 역마이셀 간의 구조적 경계가 사라질 수 있다. 이에 따라, 최종 생성된 하이브리드 탄소질 나노튜브는, 상기 마이셀 또는 역마이셀의 원형 또는 구형 도메인의 형태가 관찰되지 않으며, 상기 마이셀 또는 역마이셀의 원형 또는 구형 도메인 사이에 형성되는 틈이 관찰되지 않는 매끈한 형태를 가지는 탄소막(carbon film) 형태의 표면을 가질 수 있다.

일 구현예에 있어서, Au 전구체를 사용하여 상기 예비-어닐링 단계를 포함하는 본원에 따른 상기 제조 방법에 의하여 하이브리드 탄소질 나노튜브를 제조하는 경우, 상기 예비 어닐링 과정을 통해 균열이 없어 보이는 탄소막으로 이루어진 Au 나노입자가 분산된 하이브리드 탄소질 나노튜브 형태의 나노구조체를 얻을 수 있다.

[0073] 상기 예비 어닐링에 의하여 상기 마이셀 또는 역마이셀의 코어에 로딩된 상기 무기물 전구체 또는 이로부터 유래되는 무기물 나노입자의 유동성도 증가하게 되어 최종 생성되는 하이브리드 탄소질 나노튜브에 분산된 무기물 나노입자의 크기가 다소 증가될 수 있다. 상기 예비-어닐링 단계에서, 상기 양친성 블록공중합체의 고분자 사슬의 유동성의 증가 또는 상기 예비-어닐링 단계 상에서의 온도 상승 등의 요인에 의하여, 상기 무기물 전구체의 유동성 또한 증가할 수 있다. 상기 무기물 전구체의 유동성이 증가함에 따라, 상기 역마이셀 또는 마이셀 코어 내에 위치한 무기물 전구체들이 상기 코어 내에서 서로 응집될 수 있다. 예를 들어, 상기 예비-어닐링 단계 상에서, 상기 마이셀 또는 역마이셀 코어 내에 로딩되어 있던 하나의 무기물 전구체 또는 이로부터 유래된 무기물 나노입자를 씨드(seed)로 하여 여러 무기물 전구체 또는 이로부터 유래된 무기물 나노입자들이 응집됨으로써, 상기 예비-어닐링 과정을 거치지 않은 경우에 비하여, 최종 생성된 하이브리드 탄소질 나노튜브에 분산된 무기물 나노입자의 크기가 증가될 수 있다. 상기 예비 어닐링에 의하여 상기 마이셀 또는 역마이셀들 간의 경계는 사라졌지만, 상기 응집된 무기물 전구체 또는 무기물 나노입자는 여전히 상기 마이셀 또는 역마이셀 코어 내에 로딩되어 있어, 최종 생성된 하이브리드 탄소질 나노튜브에 분산된 무기물 나노입자들은 균일한 입자-입자 간 거리를 유지하며 고르게 분산될 수 있다 (도 5 의 (a) 및 (b) 참조). 상기 예비-어닐링 단계 상에서 상기 한 바와 같은 응집으로 인해, 최종 생성된 하이브리드 탄소질 나노튜브에 분산된 무기물 나노입자는, 약 10 nm 이상, 예를 들어, 내지 약 10 nm 내지 약 50 nm, 또는 약 10 nm 내지 30 nm, 또는 평균적으로 약 15 nm 의 직경을 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0074] 일 구현예에 있어서, 금속 나노입자 분산된 하이브리드 탄소질 나노튜브를 수득하기 위하여, 필요한 경우, 상기 무기물 전구체의 환원 단계를 추가로 수행할 수 있다. 상기 무기물 전구체의 종류에 따라, 상기 예비-어닐링 단계에서 상기 무기물 전구체가 열처리에 의해 환원될 수 있고 (예를 들어, Au-함유 전구체), 또는, 상기 무기물 전구체가 상기 안정화 단계에서 UV 조사에 의해 환원될 수도 있으나 (예를 들어, Ag-함유 전구체), 다른 무기물 전구체들의 경우 상기 예비-어닐링 또는 상기 안정화 단계에서 환원되지 않을 수 있다 (예를 들어, Pt-함유 전구체). 따라서, 금속 나노입자 분산된 하이브리드 탄소질 나노튜브를 수득하기 위하여, 상기 무기물 전구체를 환원시키기 위한 별도의 환원 단계를 추가로 수행할 수 있다. 상기 환원 단계는, 상기 안정화 단계 이전 또는 이후에 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 환원 단계를 상기 안정화 단계 이후 수행하는 경우, 상기 무기물 전구체의 환원에 의하여 형성된 금속 나노입자와 같은 무기물 나노입자가 상기 마이셀 또는 역마이셀의 도메인 내에 포함되어 있는 구조가 수득될 수 있다.

[0075] 상기 환원 단계는, 예를 들어, 환원가스 분위기 하에서 열처리, 환원제 첨가, 폴리올 첨가 또는 전해 석출을 이용한 공정에 의해 수행될 수 있다. 상기 환원가스 분위기 하에서 열처리의 경우, 예컨대 H_2 와 같은 환원가스 분위기 하에서 수행될 수 있다. 상기 환원제 첨가의 경우, 예를 들어, $NaBH_4$ (sodium borohydride), N_2H_4 (hydrazine)와 같은 환원제를 첨가함으로써 상기 환원제의 하이드라이드(hydride) 음이온이 자신은 산화되면서 무기물 전구체를 환원시키는 과정을 통해 수행될 수 있다. 상기 폴리올 첨가의 경우, 예를 들어, 에틸렌 글리콜(ethylene glycol)과 같이 히드록시기(-OH) 관능기를 가진 디올(diol) 내지 폴리올(polyol)을 환원제로 이용하여 상기 무기물 전구체를 환원시키는 과정을 통해 수행될 수 있다. 상기 전해 석출의 경우, 예를 들어, 상기 무기물 전구체를 전해질과 혼합한 후 상기 무기물 전구체의 환원 전압 이상의 전압을 가하여 상기 무기물 전구체를 대응 금속으로 환원시키는 과정을 통해 수행될 수 있다.

[0076] 다른 구현예에 있어서, 금속 산화물 나노입자 분산된 하이브리드 탄소질 나노튜브를 수득하기 위하여, 필요한 경우, 금속 산화물 전구체의 종류에 따라, 금속 산화물 전구체의 산화 단계를 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, Ti-함유 전구체의 경우 별도 산화 단계 없이 산화티타늄 나노입자의 제조가 가능할 수 있으나, 다른 전이 금속의 경우 산화물 나노입자 형성을 위하여 별도의 산화 단계를 추가로 수행할 수 있다. 상기 산화 단계는, 상기 안정화 단계 이전 또는 이후에 수행할 수 있다. 상기 산화 단계는, 예를 들어, 산소-함유 기체 분위기 하에서 열처리, 산소 플라즈마에 의한 산화, 또는 산화 전압 이상의 전압을 가하여 상기 금속 산화물 전구체를 대응 금속 산화물로 산화시키는 방법 등에 의해 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0077] 이어서, 상기 안정화된 소스 물질 중 상기 양친성 블록공중합체를 열처리에 의하여 직접 탄소화시킴으로써, 무

기물 나노입자가 분산된 하이브리드 탄소질 나노튜브(carbonaceous nanotube)를 수득한다 (S30).

- [0078] 상기 탄소화 처리에 의해, 상기 양친성 블록공중합체 마이셀 또는 역마이셀 구조체가 직접 탄소화되어 탄소질 나노튜브로 변환된다. 일 구현예에 있어서, 상기 탄소화 처리는 단시간 열처리하는 것에 의하여 수행될 수 있다. 예를 들어, Ar 또는 N_2 기체를 포함하는 비활성 가스 분위기에서, 적절한 시간 동안, 예를 들어, 약 한 시간 또는 그 이상의 시간 동안 상기 양친성 블록공중합체 마이셀 또는 역마이셀 구조체를 탄소화시키기에 충분한 온도, 예를 들어, 약 $500^{\circ}C$ 이상의 온도에서 열처리하는 것에 의하여 상기 양친성 블록공중합체 마이셀 또는 역마이셀을 직접 탄소화시킬 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 탄소화 온도는 사용되는 상기 양친성 블록공중합체의 종류에 따라 탄소화시킬 수 있는 온도 범위에서 적의 선택될 수 있으며, 예를 들어, 약 $500^{\circ}C$ 이상, 약 $500^{\circ}C$ 내지 약 $1,000^{\circ}C$, 또는 약 $500^{\circ}C$ 내지 약 $800^{\circ}C$, 또는 약 $500^{\circ}C$ 내지 약 $700^{\circ}C$, 또는 약 $600^{\circ}C$ 의 온도에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0079] 본원에 있어서, 상기 양친성 블록공중합체의 역마이셀 또는 마이셀은 구조지향제의 역할을 하는 동시에 탄소 전구체로서 역할을 함으로써 탄소화 처리 과정에서 상기 양친성 블록공중합체가 직접 탄소화되며, 이로부터 규칙적이고 질서도가 높은 무기물 나노입자가 분산된 탄소 나노구조체를 형성시킬 수 있다.
- [0080]
- [0081] 이어서, 상기 주형을 제거함으로써(S40) 무기물 나노입자가 분산된 순수한 하이브리드 탄소질 나노튜브를 수득할 수 있다.
- [0082] 상기 주형은, 예를 들어, 화학적 에칭 또는 물리적 에칭에 의해 제거될 수 있다. 상기 화학적 에칭은, 예를 들어, 상기 주형을 에칭액을 이용하여 제거하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 양극 산화성 알루미늄 주형(AAO)을 사용하는 경우, 알루미늄(Al_2O_3) 성분인 AAO를 KOH, NaOH와 같은 염기성 용액 등에 용해시키고, 제조된 용액을 원심분리 등의 방법을 통하여 상등액과 침전물로 분리하고, 상기 AAO 주형 등이 녹아 있는 상등액을 제거함으로써 남은 침전으로부터 무기물이 분산된 탄소질 나노튜브를 얻을 수 있다. 상기 물리적 에칭은, 예를 들어, 전자빔 에칭 또는 상기 플라즈마 에칭을 이용하여 제거하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 주형의 종류에 따라 적절한 제거 방법을 채택하여 무기물 나노입자가 분산된 순수한 하이브리드 탄소질 나노튜브를 얻을 수 있다.
- [0083]
- [0084] 본원에 따른 상기 제조방법에 의하여, 분산된 무기물 나노입자를 함유하는 하이브리드 탄소질 나노튜브를 제조할 수 있다.
- [0085] 일 구현예에 있어서, 상기 하이브리드 탄소질 나노튜브 제조방법에 포함되는 "안정화" 단계에 의하여 상기 양친성 블록공중합체 마이셀 또는 역마이셀 각각에 포함된 고분자 사슬들이 서로 가교됨에 따라, 이후 열처리에 의한 탄소화 과정에서 상기 양친성 블록공중합체 마이셀 또는 역마이셀 구조가 유지되도록 하여 상기 양친성 블록공중합체가 이산화탄소로 연소되지 않고 탄소질 나노튜브로 높은 수율로서 변환될 수 있으며, 상기 양친성 블록공중합체 내에 로딩되어 있던 무기물 전구체가 무기물 나노입자의 형태로서 상기 하이브리드 탄소질 나노튜브에 분산되어 있을 수 있다.
- [0086] 일 구현예에 있어서, 상기 예비-어닐링 단계를 포함하지 않는 제조방법에 의하여 제조된 하이브리드 탄소질 나노튜브의 경우, 상기 무기물 나노입자들은, 예를 들어, 상기 마이셀 또는 역마이셀의 형상이 그대로 유지된 원형 또는 구형과 같은 도메인 내에 포함되어 상기 하이브리드 탄소질 나노튜브에 분산되어 있을 수 있다 (도 9의 (a) 및 (b) 참조). 이는, 상기 안정화에 의해 양친성 블록공중합체 마이셀 또는 역마이셀 각각에 포함된 고분자 사슬들이 서로 가교됨에 따라, 이후 열처리에 의한 탄소화 과정에서 상기 양친성 블록공중합체가 탄소질 나노튜브로 변환되고, 이에 따라 상기 양친성 블록공중합체의 마이셀 또는 역마이셀 형태가 최종 생성되는 하이브리드 탄소질 나노튜브에서도 원형 또는 구형과 같은 도메인 형태로서 그대로 유지되기 때문이다. 이에 따라, 최종 생성되는 하이브리드 탄소질 나노튜브에 도입된 상기 무기물 나노입자의 크기뿐 아니라 분산도 등도 유지될 수 있다. 상기 무기물 나노입자가 복수개의 상기 원형 또는 구형의 도메인 내에 형성되고, 상기 복수개의 원형 또는 구형의 도메인이 상기 탄소질 나노튜브에 분산됨으로써, 상기 하이브리드 탄소질 나노튜브는 계층적 구조를 포함할 수 있다. 또한, 상기 원형 또는 구형 도메인들은 서로 가교되어 있을 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 무기물 나노입자는, 예를 들어, 약 10 nm 이하, 또는 1 nm 내지 10 nm 이하, 또는 약 5 nm 의 평균 직경을 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 무기물 나노입자는 상기 하이

브리드 탄소질 나노튜브의 내부 및/또는 외부 표면에 분산되어 있을 수 있다. 상기 원형 또는 구형 도메인의 직경은, 상기 양친성 블록공중합체에 포함되는 고분자 블록의 분자량, 상기 고분자 블록 간의 부피비, 상기 고분자 블록 간의 플로리-허긴스 상호작용계수 등을 조절함으로써 조절할 수 있다. 예를 들어, 상기 원형 또는 구형 도메인은, 약 10 nm 내지 약 500 nm, 약 15 nm 내지 약 400 nm, 약 20 nm 내지 약 300 nm, 25 nm 내지 200 nm, 또는 약 30 nm 내지 약 100 nm, 또는 평균적으로 약 50 nm 의 직경을 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0087] 다른 구현예에 있어서, 상기 예비-어닐링 단계를 포함하는 제조방법에 의하여 제조된 하이브리드 탄소질 나노튜브의 경우, 상기 예비-어닐링 단계에서 상기 양친성 블록공중합체 마이셀 또는 역마이셀에 포함된 고분자 사슬의 유동성 증가로 인하여 마이셀 또는 역마이셀 간의 경계가 없어지고, 이에 따라 최종 생성된 하이브리드 탄소질 나노튜브 상에는 상기 마이셀 또는 역마이셀의 원형 또는 구형 도메인의 형태가 유지되지 않으며, 무기물 나노입자가 상기 탄소질 나노튜브 전체에 고르게 분산될 수 있다 (도 5 의 (a) 및 (b) 참조). 이에 따라, 상기 탄소질 나노튜브의 표면은, 상기 마이셀 또는 역마이셀 간의 구분이 사라진 매끈한 형태를 가질 수 있으며, 예를 들어, 상기 원형 또는 구형 도메인 사이에 형성되는 홈이 관찰되지 않는, 탄소막(carbon film) 형태의 표면을 가질 수 있다. 상기 예비-어닐링 단계 상에서 무기물 전구체의 유동성 증가로 인하여, 상기 역마이셀 또는 마이셀 코어 내에 위치한 상기 무기물 전구체들 또는 이로부터 유래되는 무기물 나노입자들이 하나의 무기물 전구체 또는 하나의 무기물 나노입자를 씨드로 하여 응집되어 크기가 증가된 무기물 나노입자 클러스터(cluster)가 형성될 수 있다. 그러나, 비록 상기 마이셀 또는 역마이셀 간의 경계는 사라졌으나, 상기 무기물 전구체 또는 무기물 나노입자 상기 마이셀 또는 역마이셀 코어 내에 위치하고 있으므로, 상기 코어 내에서 응집된 상기 무기물 나노입자들은 상기 하이브리드 탄소질 나노튜브 상에서 균일한 입자-입자간 거리를 유지하며 고르게 분산되어 있을 수 있다. 상기 무기물 나노입자의 크기는, 약 10 nm 이상, 예를 들어, 약 10 nm 내지 약 50 nm, 또는 약 10 nm 내지 30nm, 또는 평균적으로 약 15 nm 의 직경을 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0088]

[0089] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 본원이 이에 제한되는 것은 아니다.

[실시예]

<실시예 1> 금 나노입자가 분산된 탄소질 나노튜브 구조체의 제조

단계 1. 양친성 이중블록공중합체를 포함하는 역마이셀 용액 제조

[0093] 양친성 이중블록공중합체로서 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘)(PS-b-P4VP, $M_{n,PS}=41,500$ g/mol, $M_{n,P4VP}=17,500$ g/mol, $M_w/M_n=1.07$, Polymer Source, Inc.)을 톨루엔(toluene)에 0.5 중량%의 농도로 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하였다.

단계 2. 금 나노입자 전구체를 함유하는 역마이셀 용액 제조

[0095] 금 나노입자 전구체로서 $HAuCl_4 \cdot 2H_2O$ 을 상기 단계 1에서 제조한 역마이셀 용액의 비닐피리딘에 대하여 몰비 (Au/4VP)가 0.2 가 되도록 첨가한 후, 상온에서 2 일 동안 교반하여 금 나노입자 전구체를 함유하는 이중블록공중합체 역마이셀 용액을 제조하였다.

단계 3. 금 전구체가 분산된 이중블록공중합체 나노구조체의 제조

[0097] 상기 단계 2 에서 제조한 금 나노입자 전구체를 함유하는 역마이셀 용액을 AAO 주형에 수 방울 적하(dropping)하여 적심(wetting)으로써 침투(infiltration)시키는 방법을 통하여 AAO 의 기공을 채우고, 금 전구체가 분산된 이중블록공중합체 나노구조체를 제조하였다. 본 실시예에서 사용한 AAO 는 기공의 지름이 약 200 nm 이며, 그 길이는 약 100 μm 이었다.

- [0098] **단계 4. 금속 전구체의 예비-어닐링을 통한 금 나노입자가 분산된 이중블록공중합체 나노구조체의 제조**
- [0099] 상기 단계 3 의 금 전구체가 분산된 이중블록공중합체 나노튜브/AAO 주형 복합체를 진공에서 24 시간 동안 210 °C 의 온도에서 열처리하여 예비-어닐링하고, 상기 예비-어닐링에 의해 상기 금 전구체가 응집되고 금으로 환원됨으로써 금 나노입자가 분산된 이중블록공중합체 나노튜브/AAO 주형 복합체를 제조하였다.
- [0100] **단계 5. 금 나노입자가 분산된 탄소질 나노튜브의 제조**
- [0101] 상기 단계 4 의 금 나노입자가 분산된 이중블록공중합체 나노튜브/AAO 주형 복합체에 진공에서 254 nm 파장의 자외선을 한 시간 동안 조사하여 안정화(stabilization) 처리를 한 후, 아르곤 기체 분위기에서 한 시간 동안 600 °C 에서 가열하여 이중블록공중합체를 직접 탄소화(direct carbonization) 함으로써 금 나노입자가 분산된 하이브리드 탄소질 나노튜브/AAO 주형 복합체를 제조하였다.
- [0102] **단계 6. AAO 주형의 제거를 통한 금 나노입자가 분산된 탄소질 나노튜브의 분리**
- [0103] 상기 단계 5 에서 제조한 금 나노입자가 분산된 하이브리드 탄소질 나노튜브/AAO 주형 복합체를 30 중량% 수산화칼륨(KOH) 수용액에 30 분 간 침지하여 상기 AAO 을 용해시킨 후 10,000 rpm 에서 15 분 간 원심분리한 후 상등액을 버려 상기 AAO 주형을 제거하고, 남은 침전을 물로 씻어준 후 다시 원심분리하여 상기 침전만 분리함으로써 금 나노입자 하이브리드 탄소질 나노튜브를 분리하여 수득하였다 (도 3 참조). 상기 하이브리드 탄소질 나노튜브에 분산된 금의 평균 입자 크기(직경)는 약 15 nm 였다.
- [0104] **<실시예 2> 백금 나노입자가 분산된 탄소질 나노튜브 구조체의 제조**
- [0105] **단계 1. 양친성 이중블록공중합체를 포함하는 역마이셀 용액 제조**
- [0106] 양친성 이중블록공중합체로서 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘)(PS-b-P4VP, $M_{n,PS}=41,500$ g/mol, $M_{n,P4VP}=17,500$ g/mol, $M_w/M_n=1.07$, Polymer Source, Inc.)을 톨루엔(toluene)에 0.5 중량%의 농도로 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하였다.
- [0107] 백금 나노입자 전구체로서 $PtCl_4 \cdot H_2O$ 을 상기 단계 1 에서 제조한 역마이셀 용액의 비닐피리딘에 대하여 몰비 (Pt/4VP)가 0.3 이 되도록 첨가한 후, 상온에서 2 일 동안 교반하여 백금 나노입자 전구체를 함유하는 이중블록공중합체 역마이셀 용액을 제조하였다.
- [0108] **단계 3. 백금 전구체가 분산된 이중블록공중합체 나노구조체의 제조**
- [0109] 상기 단계 2 에서 제조한 백금 나노입자 전구체를 함유하는 역마이셀 용액을 AAO 주형에 수 방울 적하하여 적심으로써 침투시키는 방법을 통하여 AAO 의 기공을 채우고, 백금 전구체가 분산된 이중블록공중합체 나노구조체를 제조하였다. 본 실시예에서 사용한 AAO 는 기공의 지름이 약 200 nm 이며, 그 길이는 약 100 μm 이었다.
- [0110] **단계 4. 금속 전구체의 예비-어닐링을 통한 백금 나노입자가 분산된 이중블록공중합체 나노구조체의 제조**
- [0111] 상기 단계 3 의 백금 전구체가 분산된 이중블록공중합체 나노튜브/AAO 주형 복합체를 진공에서 24 시간 동안 210 °C 의 온도에서 열처리하여 예비-어닐링한 후, 0.01M $NaBH_4$ 에탄올 용액에 10 분 간 침지하여 상기 백금 전구체를 백금으로 환원시킨 후 에탄올로 씻어주고 질소 기체로 건조하여 백금 나노입자가 분산된 이중블록공중합체 나노튜브/AAO 주형 복합체를 제조하였다.

[0112] **단계 5. 백금 나노입자가 분산된 탄소질 나노튜브의 제조**

[0113] 상기 단계 4 의 백금 나노입자가 분산된 이중블록공중합체 나노튜브/AAO 주형 복합체에 진공에서 254 nm 파장의 자외선을 한 시간 동안 조사하여 안정화(stabilization) 처리를 한 후, 아르곤 기체 분위기에서 한 시간 동안 600℃ 에서 가열하여 이중블록공중합체를 직접 탄소화(direct carbonization) 함으로써 백금 나노입자가 분산된 하이브리드 탄소질 나노튜브/AAO 주형 복합체를 제조하였다.

[0114] **단계 6. AAO 주형의 제거를 통한 백금 나노입자가 분산된 탄소질 나노튜브의 분리**

[0115] 상기 단계 5 에서 제조한 백금 나노입자가 분산된 하이브리드 탄소질 나노튜브/AAO 주형 복합체를 30 중량% 수산화칼륨(KOH) 수용액에 30 분 간 침지하여 상기 AAO 를 용해시킨 후 10,000 rpm 에서 15 분 간 원심분리한 후 상등액을 버려 상기 AAO 주형을 제거하고, 남은 침전을 물로 씻어준 후 다시 원심분리하여 상기 침전만 분리함으로써 백금 나노입자 하이브리드 탄소질 나노튜브를 분리하여 수득하였다 (도 3 참조). 상기 하이브리드 탄소질 나노튜브에 분산된 백금의 평균 입자 크기(직경)는 약 15 nm 였다.

[0116] **<실시예 3> 백금 나노입자가 분산된 탄소질 나노튜브 구조체의 제조**

[0117] **단계 1. 양친성 이중블록공중합체를 포함하는 역마이셀 용액 제조**

[0118] 양친성 이중블록공중합체로서 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘)(PS-b-P4VP, $M_{n,PS}=41,500$ g/mol, $M_{n,P4VP}=17,500$ g/mol, $M_w/M_n=1.07$, Polymer Source, Inc.)을 톨루엔(toluene)에 0.5 중량%의 농도로 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하였다.

[0119] **단계 2. 백금 나노입자 전구체를 함유하는 역마이셀 용액 제조**

[0120] 염화백금($PtCl_4 \cdot H_2O$) 염을 상기 단계 1 에서 제조한 역마이셀 용액의 비닐피리딘에 대하여 몰비(Pt/4VP)가 0.3 이 되도록 첨가한 후, 상온에서 2 일 동안 교반하여 백금 나노입자 전구체를 함유하는 이중블록공중합체 역마이셀 용액을 제조하였다.

[0121] **단계 3. 백금 전구체가 분산된 이중블록공중합체 나노구조체의 제조**

[0122] 상기 단계 2 에서 제조한 백금 나노입자 전구체를 함유하는 역마이셀 용액을 AAO 주형에 적하(dropping)하여 적심(wetting)으로써 침투(Infiltration)시키는 방법을 통하여 AAO 의 기공을 채우고 백금 전구체가 분산된 이중블록공중합체 나노구조체를 제조하였다. 본 실시예에서 사용한 AAO 는 기공의 지름이 약 200 nm이며, 그 길이는 약 100 μm 이었다.

[0123] **단계 4. 백금 나노입자가 분산된 탄소질 나노튜브의 제조**

[0124] 상기 단계 3 의 백금 나노입자가 분산된 이중블록공중합체 나노구조체로 채워진 AAO 주형을 진공에서 254 nm 파장의 자외선을 한 시간 동안 조사하여 안정화시키고(stabilization), 0.01M $NaBH_4$ 에탄올 용액에 10 분 간 침지하여 상기 백금 전구체를 백금으로 환원시킨 후 에탄올로 씻어주고 질소 기체로 건조한 후, 아르곤 기체 분위기에서 한 시간 동안 600℃ 에서 가열하여 상기 이중블록공중합체를 직접 탄소화(direct carbonization) 함으로써 백금 나노입자가 분산된 탄소질 나노튜브를 제조하였다.

[0125] **단계 5. AAO 주형의 제거를 통한 백금 나노입자가 분산된 탄소질 나노튜브의 분리**

- [0126] 상기 단계 4 에서 제조한 백금 나노입자가 분산된 탄소질 나노튜브로 채워진 AAO 를 30 중량% 수산화칼륨(KOH) 수용액에 30 분 간 침지한 후, 10,000 rpm 에서 15 분 간 원심분리한 후 상등액을 버리고, 남은 침전을 물로 씻어준 후 다시 원심분리하여 침전만 분리하여 백금이 분산된 탄소질 나노튜브를 분리했다 (도 2 참조). 상기 탄소질 나노튜브에 분산된 백금의 입자 크기(직경)는 약 5 nm 였다.
- [0127] <실시예 4> 백금/산화티타늄 입자가 분산된 탄소질 나노튜브 구조체의 제조 (도 4)
- [0128] 단계 1. 양친성 이중블록공중합체를 포함하는 역마이셀 용액 제조
- [0129] 양친성 이중블록공중합체로서 폴리스티렌-블록-폴리에틸렌옥사이드(PS-b-PEO, $M_{n,PS}=20,000$ g/mol, $M_{n,PEO}=6,500$ g/mol, $M_w/M_n=1.06$, Polymer Source, Inc.)를 톨루엔(toluene)에 1.0 중량%의 농도로 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하였다.
- [0130] 단계 2. 백금 전구체 나노입자 용액의 제조
- [0131] 염화백금($PtCl_4 \cdot H_2O$) 염을 이소프로판올(isopropanol)에 1.0 중량% 농도로 용해시켜 염화백금 전구체 용액을 제조하였다.
- [0132] 단계 3. 산화티타늄 졸-겔 전구체 용액의 제조
- [0133] 티타늄 테트라-이소프로폭사이드(titanium tetra-isopropoxide, Aldrich) 0.2 g 을 용해시킨 이소프로판올 1.903 g 에 빙초산(glacial acetic acid) 0.254 g 을 첨가하고 6 시간 동안 교반한 후, 이소프로판올 0.242 ml 를 첨가하여 추가적으로 한 시간 이상 교반하여 산화티타늄 전구체 용액을 제조하였다.
- [0134] 단계 4. 백금/산화티타늄 나노입자 전구체를 함유하는 역마이셀 용액 제조
- [0135] 상기 단계 1 의 역마이셀 용액의 에틸렌옥사이드에 대하여 백금 나노입자의 몰비(Pt/EO)가 0.3 이 되도록 혼합하고, 역마이셀 용액에 대하여 산화티타늄 졸-겔 전구체 용액은 80% 의 부피비로 혼합하여 백금/산화티타늄 나노입자 전구체를 함유하는 역마이셀 용액을 제조하고, 일주일 동안 교반하였다.
- [0136] 단계 5. 백금 전구체/산화티타늄이 분산된 이중블록공중합체 나노구조체의 제조
- [0137] 상기 단계 4 에서 제조한 백금 나노입자 전구체와 산화티타늄 나노입자 전구체를 함유하는 역마이셀 용액을 AAO 주형에 수 방울 적하하여(dropping) 적심(wetting)으로써 침투(Infiltration)시키는 방법을 통하여 AAO 의 기공을 채우고 백금 전구체/산화티타늄-이중블록공중합체 나노구조체를 제조하였다. 본 실험에서 사용한 AAO 는 기공의 지름이 약 200 nm 이며, 그 길이는 약 100 μm 이었다.
- [0138] 단계 6. 백금/산화티타늄 입자가 분산된 이중블록공중합체 나노튜브의 제조
- [0139] 상기 단계 5 의 백금 전구체/산화티타늄이 분산된 이중블록공중합체 나노구조체로 채워진 AAO 주형을 진공에서 254 nm 파장의 자외선을 1 시간 동안 조사하여 안정화시키고(stabilization), 이어서 상기 백금 전구체/산화티타늄-이중블록공중합체 나노구조체를 0.01M $NaBH_4$ 에탄올 용액에 10 분 간 침지하여 상기 백금 전구체를 백금으로 환원시킨 후 에탄올로 씻어주고 질소 기체로 건조하여 백금/산화티타늄이 분산된 이중블록공중합체 나노구조체를 제조하였다. 산화티타늄 전구체의 경우 상기 단계 4 의 혼합 용액을 AAO 주형에 적하하여 적시고 건조하는 과정에서 산화티타늄 졸이 산화티타늄 겔 상태로 변하면서 산화티타늄 입자를 형성하므로 별도의 환원 과정을 필요로 하지 않는다.

[0140] **단계 7. 백금/산화티타늄 나노입자가 분산된 탄소질 나노튜브의 제조**

[0141] 상기 단계 6 의 백금/산화티타늄 나노 하이브리드가 분산된 이중블록공중합체 나노구조체로 채워진 AAO 주형을 아르곤 기체 분위기에서 한 시간 동안 600℃ 에서 가열하여 상기 이중블록공중합체를 직접 탄소화(direct carbonization) 함으로써 백금/산화티타늄 나노입자가 분산된 탄소질 나노튜브를 제조하였다.

[0142] **단계 8. AAO 주형의 제거를 통한 순수한 백금/산화티타늄 나노입자가 분산된 탄소질 나노튜브의 분리**

[0143] 상기 단계 7 에서 제조한 백금/산화티타늄 나노입자가 분산된 탄소질 나노튜브로 채워진 AAO 를 30 중량% 수산화칼륨(KOH) 수용액에 30 분 간 침지한 후, 10000 rpm 에서 15 분 간 원심분리한 후 상등액을 버리고, 남은 침전을 물로 씻어준 후 다시 원심분리하여 침전만 분리하여 순수한 백금/산화티타늄 나노입자가 분산된 탄소질 나노튜브를 분리했다.

[0144] **<실험예 1> 금 나노입자가 분산된 탄소질 나노튜브의 내부구조 분석**

[0145] 본 발명에 따른 실시예 1 의 내부구조를 투과전자현미경(TEM, JEOL JSM2100-F)을 이용하여 분석하고, 그 결과를 도 5 에 나타내었다.

[0146] 투과전자현미경을 이용하기 위해, 금 나노입자가 분산된 탄소질 나노튜브 침전을 소량의 에탄올에 분산시킨 후 드롭 캐스팅(drop casting) 방법으로 탄소 박막으로 코팅된 구리 그리드에 시편을 제조하였다.

[0147] 투과전자현미경 관찰 결과, 직경이 약 200 nm 이며, 길이가 수 μm 에 이르는 나노튜브 구조체가 형성됨을 관찰할 수 있으며, 나노튜브에 약 10 nm ~ 30 nm 크기의 나노입자들이 비교적 규칙적인 배열로 나노튜브 전체에 골고루 분산되어 있는 것을 확인할 수 있었다 (도 5 의 (a) 참조). 또한 고해상도 투과전자현미경으로 관찰된 나노입자 도메인은 금의 결정립 격자구조를 나타내는 것을 알 수 있었다 (도 5 의 (b) 참조).

[0148] **<실험예 2> 금 나노입자가 분산된 탄소질 나노튜브의 국소 표면 플라즈몬 공명(LSPR) 성질 측정**

[0149] 본 발명에 따른 실시예 1 의 금 나노입자가 분산된 탄소질 나노튜브에 자외선-가시광선의 국소 표면 플라즈몬 공명(LSPR) 성질을 알아보기 위해, 자외선-가시광선 분광광도계(spectrophotometer, Varian, Cary 500)를 이용하여 흡광도를 측정하고, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0150] 도 6 의 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼을 참조하면, 상기 실시예 1 의 금 나노입자가 분산된 탄소질 나노튜브는 535 nm 파장에서 금의 국소 표면 플라즈몬 공명(LSPR) 특성 피크가 뚜렷이 나타나는 것을 관찰할 수 있었다. 이로부터 본 발명의 실시예를 이용하여 금 전구체로부터 환원된 금 나노입자가 제조됨을 입증할 수 있으며, 제조된 탄소질 나노튜브에 분산된 나노입자의 성분이 금이라는 것을 확인할 수 있었다.

[0151] **<실험예 3> 라만 분광법을 이용한 금 나노입자가 분산된 탄소질 나노튜브의 광학적 특성 분석**

[0152] 본 발명에 따른 실시예 1 의 금 나노입자가 분산된 탄소질 나노튜브의 탄소 구조체의 물리적 특성 및 결정성 등을 알아보기 위해 마크로 라만 분광법(Macro Raman experiment, 488 nm, 25 mW)을 이용했다 (도 7 참조).

[0153] 도 7 의 라만 흡수 스펙트럼을 참조하면, 상기 실시예 1 의 금 나노입자가 분산된 탄소질 나노튜브는 1350 cm^{-1} 와 1600 cm^{-1} 파장 영역에서 각각 탄소의 특성 피크인 D밴드와 G밴드를 보이고 있음을 알 수 있었다. 이는 본 발명으로부터 제조된 탄소 구조체의 일부가 흑연(graphite)과 같은 성질을 보임을 의미하며, 특히 G 밴드 피크가 1600 cm^{-1} 에서 관찰되는 것으로 미루어 보아 결정성을 가지는 탄소(crystalline carbon)가 형성되었음을 알 수 있다.

[0154] <실험예 4> 백금 나노입자가 분산된 탄소질 나노튜브의 내부구조 분석

[0155] 본 발명에 따른 실시예 2 의 내부구조를 전계방출 주사전자현미경(FESEM, field emission scanning electron microscope)을 이용하여 분석하고, 그 결과를 도 8 에 나타내었다.

[0156] 전계방출 주사전자현미경을 이용하기 위해, 백금 나노입자가 분산된 탄소질 나노튜브 침전을 소량의 에탄올에 분산시킨 후 드롭 캐스팅(drop casting) 방법으로 탄소 박막으로 코팅된 Si 웨이퍼(wafer)에 시편을 제조하였다.

[0157] 전계방출 주사전자현미경에 의한 나노튜브의 단면도에 의해 특정 두께를 갖는 전형적인 탄소질 나노튜브를 선명하게 관찰할 수 있었다. 상기 나노튜브는 완전하게 분리되지 못한 주형의 잔류물과 결합되어 부분적으로 파손되어 있었다. 상기 나노튜브 내부 및 외부에는 약 15 nm 의 평균 직경을 갖는 백금 나노입자가 균일하게 분산되어 배열되어 있었다. 이는, 이중블록공중합체에서 미세 분리된 P4VP 영역에 의해 결정되는 백금 나노입자의 공간 위치(spatial location)가 고온의 탄화처리 단계에도 불구하고 보존됨을 의미한다.

[0158] <실험예 5> 백금 나노입자가 분산된 탄소질 나노튜브의 내부구조 분석

[0159] 본 발명에 따른 실시예 3 의 내부구조를 투과전자현미경(TEM, JEOL JSM2100-F)을 이용하여 분석하고, 그 결과를 도 9 에 나타내었다.

[0160] 투과주사현미경을 이용하기 위해, 백금 나노입자가 분산된 탄소질 나노튜브 침전을 소량의 에탄올에 분산시킨 후 드롭 캐스팅(drop casting) 방법으로 탄소 박막으로 코팅된 구리 그리드에 시편을 제조하였다.

[0161] 투과전자현미경 관찰 결과, 실시예 3 의 나노튜브에는 실시예 1 의 나노튜브와는 상이한 형태로서 백금 나노입자가 담지되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 평균 직경이 약 35 nm 인 원형 기둥 형태의 나노튜브에는 미세한 점으로 나타나는 백금 금속 나노입자가 담지되어 있고, 나노튜브 전체에 걸쳐 금속 나노입자가 균일하게 담지되어 있었다 (도 9 의 (a) 참조). 이는, 실시예 3 의 탄소질 나노튜브의 제조 과정에서 예비-어닐링 단계(상기 실시예 1 의 단계 4)를 생략하더라도, 기본 역마이스셀 주형의 모양에는 변화가 없음을 의미한다. 또한, 고해상도 투과전자현미경의 관찰 결과(도 9 의 (b) 참조), 평균 직경이 약 5 nm 인 백금 나노입자가 원형 기둥 형태의 나노튜브에 매우 고르게 분산되어 있으며, 상기 나노입자들이 구형의 도메인을 형성하여 분산되어 있음을 확인할 수 있었다. 즉, 실시예 3 의 나노튜브 상에는 백금 나노입자들이 계층적인 구조를 형성하여 분산되어 있음을 확인할 수 있었다. 또한, 상기 도메인들이 서로 가교되어 있는 구조가 생성됨을 확인할 수 있었다.

[0162]

[0163] <실험예 6> 백금/산화티타늄 입자가 분산된 탄소질 나노튜브의 내부구조 분석

[0164] 본 발명에 따른 실시예 4 의 내부구조를 투과전자현미경(TEM, JEOL JSM2100-F)을 이용하여 분석하고, 그 결과를 도 10 에 나타내었다.

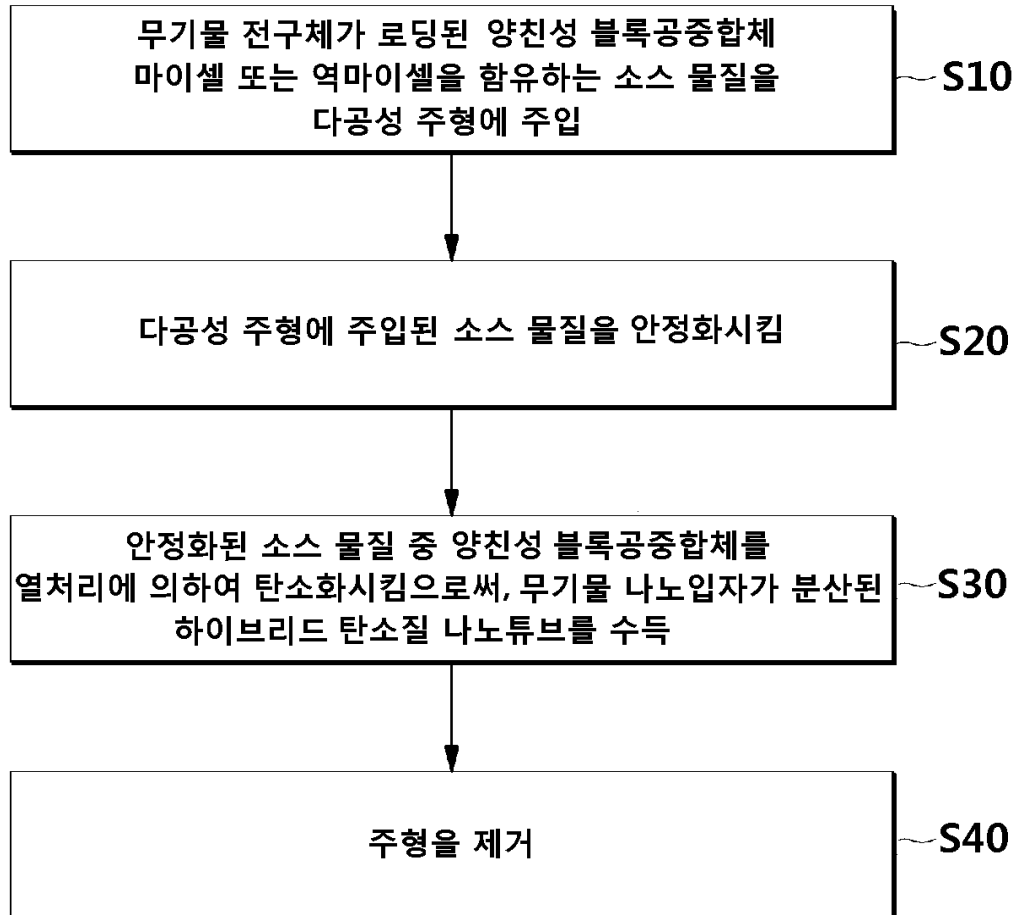
[0165] 투과전자현미경을 이용하기 위해, 백금/산화티타늄-탄소질 나노튜브 침전을 소량의 에탄올에 분산시킨 후 드롭 캐스팅(drop casting) 방법으로 탄소 박막으로 코팅된 구리 그리드에 시편을 제조하였다.

[0166] 투과전자현미경 관찰 결과, 직경이 약 200 nm 이며, 길이가 수 μm 에 이르는 나노튜브 구조체가 형성됨을 관찰할 수 있으며, 나노튜브에 약 10 nm 크기의 나노입자들이 비교적 규칙적인 배열로 나노튜브 전체에 골고루 분산되어 있는 것을 확인할 수 있었다 (도 10 의 (a) 참조). 이 튜브를 확대했을 때 나노튜브 전체에 걸쳐 규칙적으로 메조세공이 형성된 것을 관찰할 수 있으며(도 10 의 (b) 참조), 또한 고해상도 투과전자현미경으로 관찰된 나노입자 도메인으로부터 하이브리드 백금/산화티타늄의 결정립 격자구조를 확인할 수 있다 (도 10 의 (c) 참조).

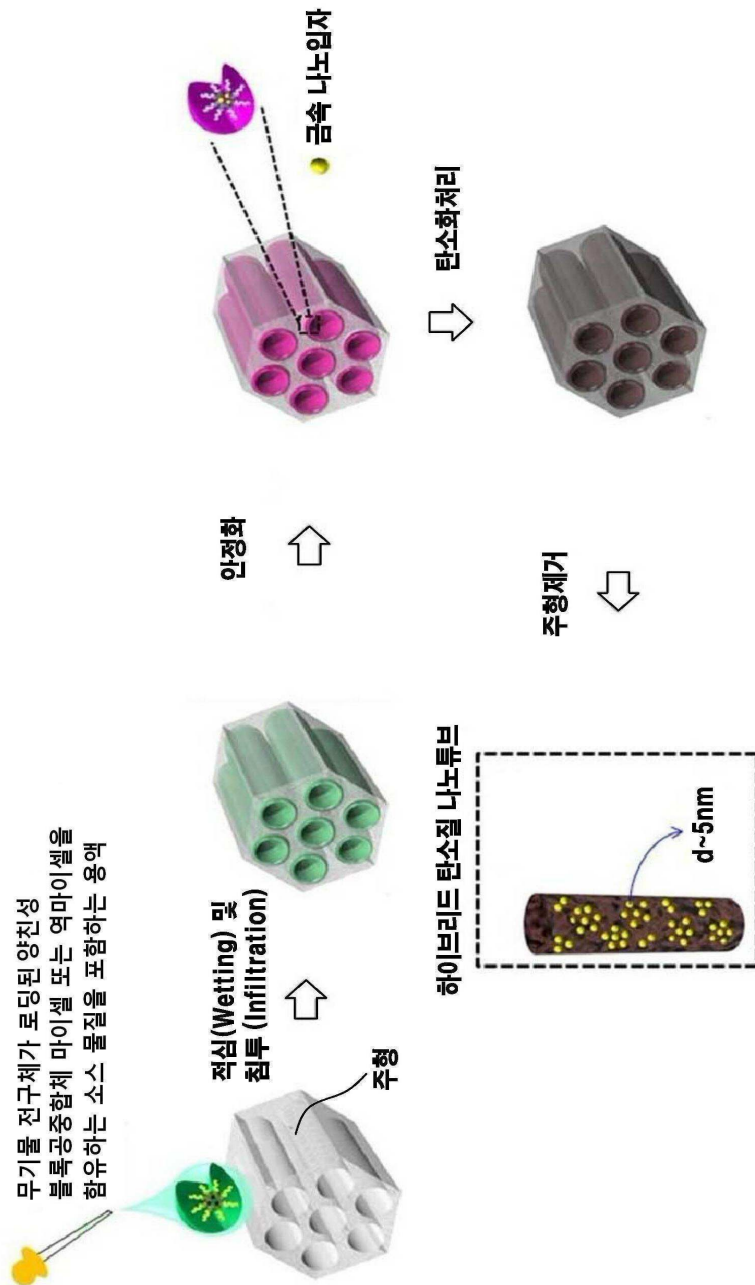
[0167] 이상, 구현예 및 실시예를 들어 본원을 상세하게 설명하였으나, 본원은 상기 구현예 및 실시예들에 한정되지 않으며, 여러 가지 다양한 형태로 변형될 수 있으며, 본원의 기술적 사상 내에서 해당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 많은 변형이 가능함이 명백하다.

도면

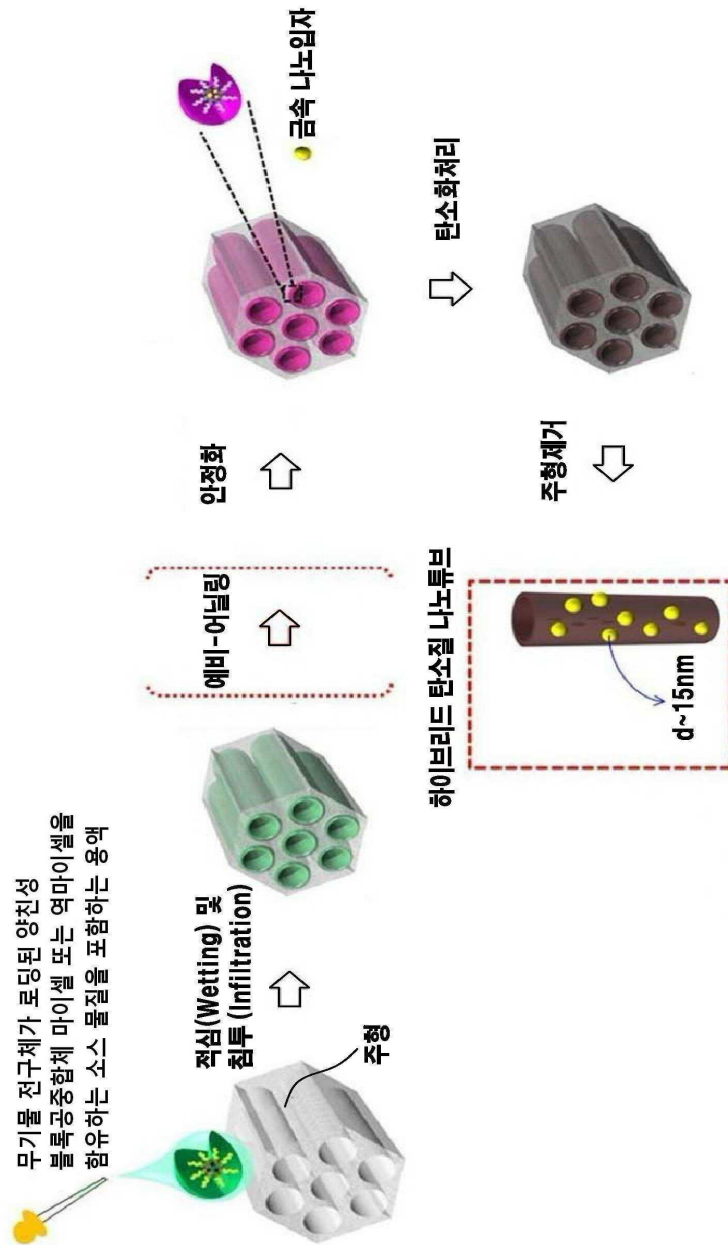
도면1



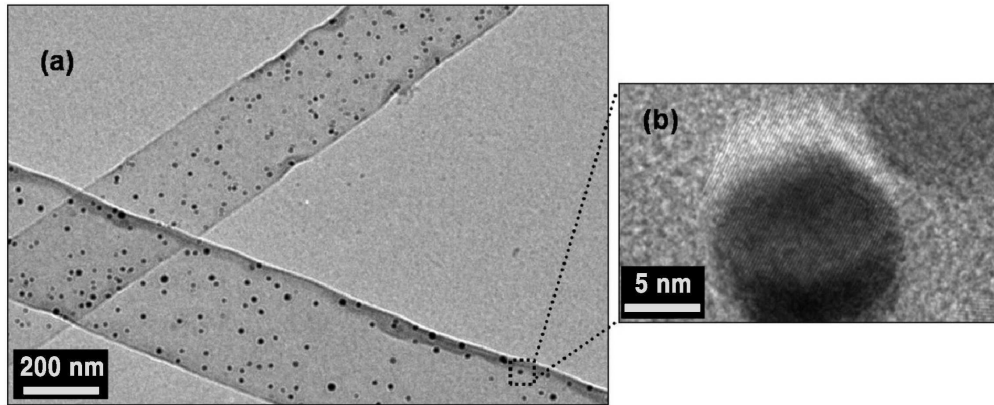
도면2



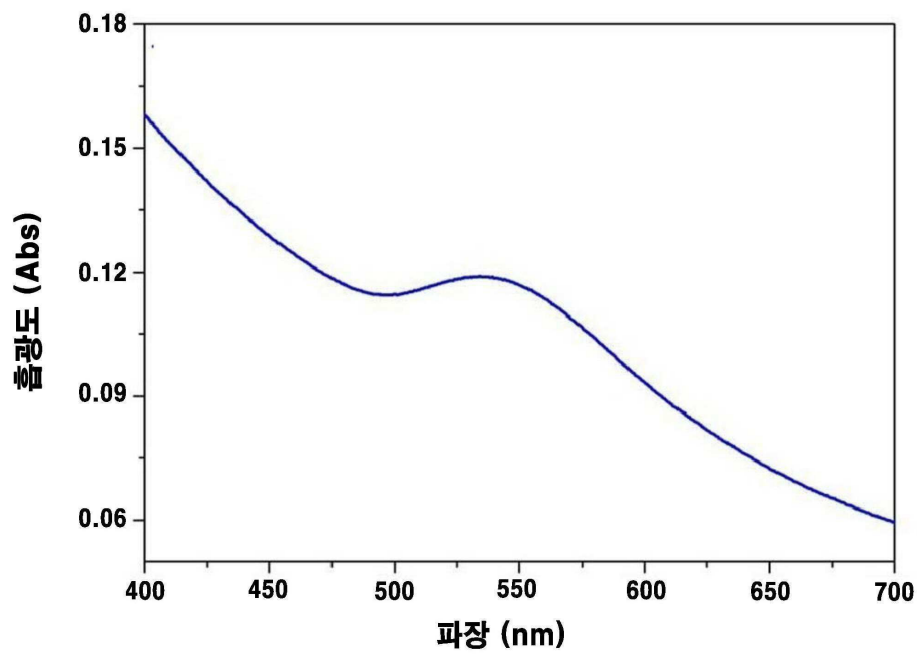
도면3



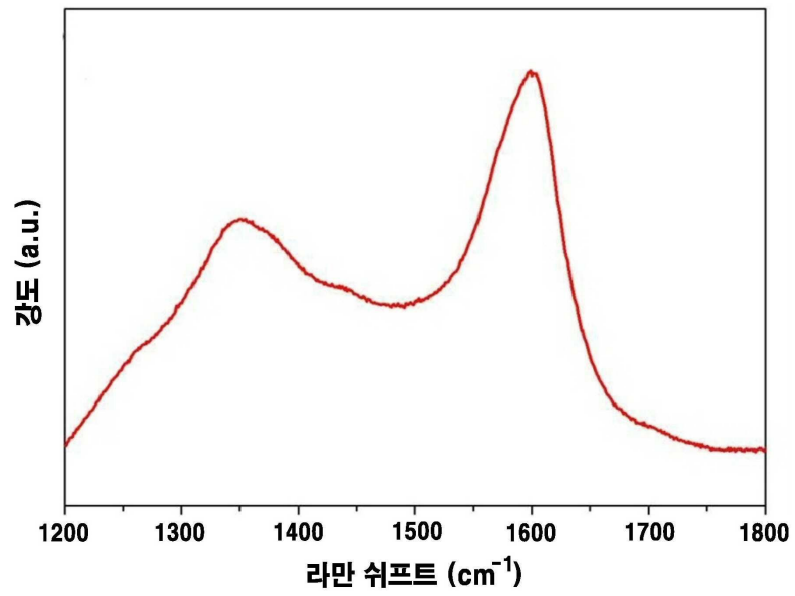
도면5



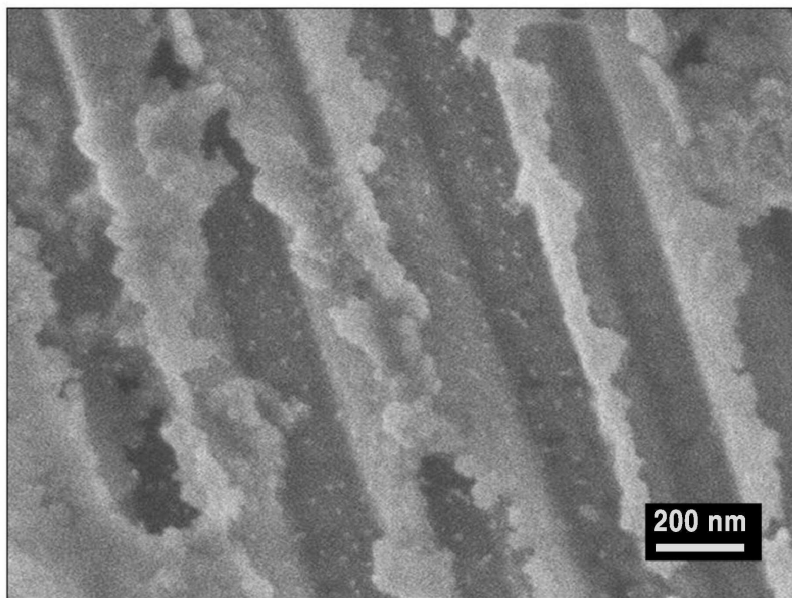
도면6



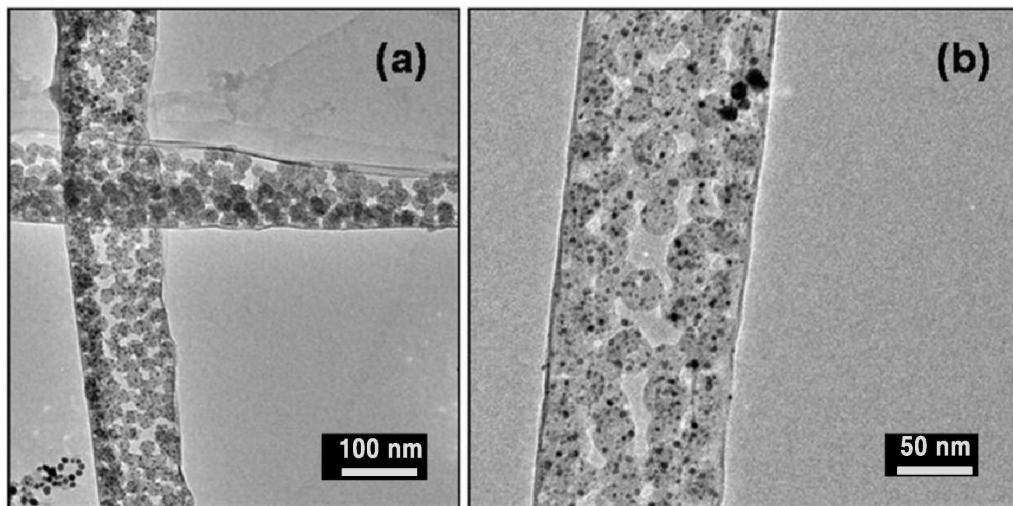
도면7



도면8



도면9



도면10

