(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0023275
(43) 공개일자 2008년03월13일

(51) Int. Cl.
C01B 31/02 (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-0087100
(22) 출원일자 2006년09월09일
심사청구일자 2006년09월09일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천 남구 용현동 253 인하대학교
(72) 발명자
고태경
인천 남구 용현동 253 인하대학교 신소재공학부지능형기능재료연구실
한규석
인천 남구 용현동 253 인하대학교 신소재공학부지능형기능재료연구실
(74) 대리인
이원희

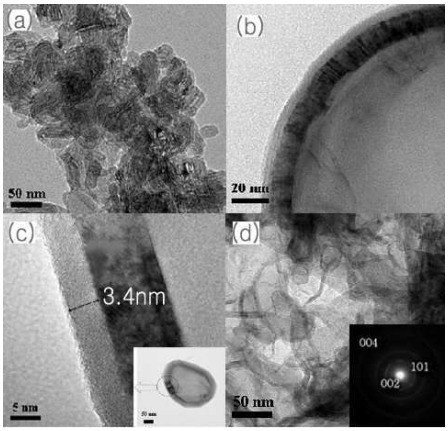
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 유기금속겔을 이용한 다양한 형상의 탄소 나노구조제조방법

(57) 요 약

본 발명은 유기금속겔을 이용한 다양한 형상의 탄소 나노구조 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 유기금속겔을 이용한 탄소 나노구조의 제조는 제조방법이 간단하고, 종래의 탄소 나노구조 제조방법보다 비교적 낮은 온도에서 탄소 나노구조를 제조할 수 있고, 전이금속을 사용함으로써 탄소 나노튜브, 나노캡슐, 나노입자와 같은 다양한 형상의 탄소 나노구조를 제조할 수 있으므로, 탄소 나노구조가 사용될 수 있는 평면 표시 소자, 고집적 메모리 소자, 2차 전지, 수소 저장 물질 등의 여러 분야에서 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도3



특허청구의 범위

청구항 1

지르코늄(iv) 알콕사이드를 알코올계 용매, 물 및 아세트산을 포함하는 유기용매에 혼합하고 교반하여 지르코늄(iv) 복합체 용액을 얻는 단계(단계 1);

상기 지르코늄(iv) 복합체 용액을 건조하여 건조겔을 얻는 단계(단계 2); 및

상기 건조겔의 열처리에 의한 탄소화 반응을 통해 탄소 나노구조를 얻는 단계(단계 3)를 포함하여 이루어지는 유기금속겔을 이용한 탄소 나노구조의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 알콕사이드는 부톡사이드, 이소프로폭사이드, 에톡사이드 및 아세테이트계 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기금속겔을 이용한 탄소 나노구조의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 알코올계 용매는 부탄올, 에탄올, 메탄올 및 C_6~C_{12}의 방향족 탄화수소의 알코올로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기금속겔을 이용한 탄소 나노구조의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 알코올계 용매, 물 및 아세트산은 각각 상기 지르코늄(iv) 알콕사이드에 대하여 2 ~ 5배, 5 ~ 8배 및 2 ~ 6배의 중량비율로 첨가되는 것을 특징으로 하는 유기금속겔을 이용한 탄소 나노구조의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 다중벽 탄소 나노튜브 또는 구형을 포함하는 다양한 형상의 탄소 나노구조를 얻기 위하여 상기 단계 1의 지르코늄(iv) 알콕사이드, 알코올계 용매, 물 및 아세트산의 혼합물에 전이금속원소를 첨가하는 것을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기금속겔을 이용한 탄소 나노구조의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 전이 금속원소는 Ni, Co, Fe 및 Mn으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기금속겔을 이용한 탄소 나노구조의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 건조시 건조 온도는 100 ~ 150 ℃인 것을 특징으로 하는 유기금속겔을 이용한 탄소 나노구조의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 단계 3의 열처리시 열처리 온도는 300 ~ 600 ℃이고, 열처리 시간은 25 ~ 40분인 것을 특징으로 하는 유기금속겔을 이용한 탄소 나노구조의 제조방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<22> 본 발명은 유기금속겔로부터 정렬도가 높은 다양한 탄소 나노구조를 유도해내는 탄소 나노구조의 제조방법에 관

한 것이다.

<23> 탄소 나노튜브, 나노캡슐, 나노입자 등과 같은 탄소 나노구조(CNS)는 나노재료 연구 분야에서 관심의 초점이 되고 있는 구조체로 나노 단위의 저전력 전자 기기를 만드는데 필요한 다양한 특성을 제공해 나노소재 개발 연구에 중요한 역할을 하는 소재이다.

<24> 상기 탄소 나노구조는 전기 전도도가 매우 뛰어나며, 열전도율은 자연계에서 가장 뛰어난 다이아몬드와 같으며, 강도는 철강보다 100배나 뛰어난 것으로 알려져 있다. 탄소 섬유는 1%만 변형시켜도 끊어지는 반면 탄소 나노구조는 15%가 변형되어도 견딜 수 있다. 따라서 상기 탄소 나노구조에 대한 합성과 응용에 대해 많은 연구가 이루어지고 있으며, 그 결과 반도체, 평판 디스플레이, 배터리, 초강력 섬유, 생체 센서, 텔레비전 브라운관, 나노 크기의 물질을 집어 옮길 수 있는 나노집게 등으로 활용되고 있다.

<25> 상기 탄소 나노구조의 합성법으로는 아크방전법, 레이저 증발법, 화학기상증착법, 열분해법 등이 있다.

<26> 아크방전법(arc discharge)은 아크방전기 내에서 다른 직경의 탄소봉을 갖는 두 전극 사이에 아크방전을 유도하여 나노구조를 합성하는 방법이다.

<27> 레이저 증발법(laser ablation)은 석영관 안쪽에 전이금속과 흑연가루를 일정 비율로 섞어 만든 시편을 외부에서 레이저를 이용하여 기화시켜 나노구조를 합성하는 방법이다.

<28> 화학 기상 증착법(chemical vapor deposion, CVD)은 원하는 물질을 포함하고 있는 기체 상태의 원료가스를 반응기 안으로 주입하면, 열이나 플라즈마 등의 에너지로 분해되어 생성되는 원하는 물질이 기판 위에 도달하여 막을 형성하는 방법이다.

<29> 열분해법(pyrolysis)은 액체 상태 또는 기체 상태의 탄화수소를 전이금속과 함께 가열된 반응관 내로 공급하여, 탄화수소를 분해시켜 기체 상태에서 나노구조를 합성하는 방법이다.

<30> 그러나 이와 같은 물리적인 탄소 나노구조 제조방법은 촉매를 사용하여 고온의 환원 분위기에서 열처리해야 한다는 문제가 있다.

<31> 이에, 본 발명자들은 낮은 온도에서 용이하게 탄소 나노구조를 제조하는 방법을 연구하던 중, 졸겔법을 이용하여 비교적 낮은 온도에서 정렬도가 높은 다양한 탄소 나노구조를 간단하게 제조할 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<32> 본 발명의 목적은 유기금속겔을 이용한 다양한 형상의 탄소 나노구조 제조방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

<33> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 유기금속겔을 이용한 다양한 형상의 탄소 나노구조 제조방법을 제공한다.

<34> 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

<35> 본 발명은 유기금속화합물의 열처리에 따른 탄소화 반응(carbonization)을 통해 산화물 결정질 나노분체와 동시에 형성되는 다중벽 탄소나노튜브를 포함하는 탄소 나노구조를 제조하는 방법을 포함한다.

<36> 구체적으로, 본 발명은

<37> 지르코늄(iv) 알콕사이드를 알코올계 용매, 물 및 아세트산을 포함하는 유기용매에 혼합하고 교반하여 지르코늄(iv) 복합체 용액을 얻는 단계(단계 1);

<38> 상기 지르코늄(iv) 복합체 용액을 건조하여 건조겔을 얻는 단계(단계 2); 및

<39> 상기 건조겔의 열처리에 의한 탄소화 반응을 통해 탄소 나노구조를 얻는 단계(단계 3)를 포함하여 이루어지는 졸겔법을 이용한 탄소 나노구조의 제조방법을 제공한다.

<40> 상기한 반응을 적절하게 유도하기 위하여, 본 발명은 출발물질, 용매, 촉매의 종류, 이들의 적정 혼합 비율, 교반 과정, 건조 및 열처리 분위기의 제어를 포함한다.

<41> 먼저, 단계 1은 지르코늄(iv) 알콕사이드를 알코올계 용매, 물 및 아세트산을 포함하는 유기용매에 혼합하고 교

반하여 지르코늄(iv) 복합체 용액을 얻는 단계이다.

<42> 본 발명에 있어서, 상기 알콕사이드는 부톡사이드, 이소프로폭사이드, 에톡사이드 및 아세테이트계 화합물을 포함한다. 또한, 상기 유기용매에 있어서, 알코올계 용매는 C_1~C_5의 알코올, 예컨대 부탄올, 에탄올 및 메탄올; 및 방향족 탄화수소, 예컨대 C_6~C_{12}의 방향족 탄화수소의 알코올을 포함한다.

<43> 상기 지르코늄(iv) 복합체 용액에 있어서, 상기 알코올계 용매, 물 및 아세트산은 각각 상기 지르코늄(iv) 알콕사이드에 대하여 2 ~ 5배, 5 ~ 8배 및 2 ~ 6배의 중량비율로 첨가되는 것이 바람직한 바, 상기한 범위에서 안정한 졸 용액을 형성할 수 있기 때문이다. 이때, 상기 아세트산 및 알코올 용매의 혼합용매에 지르코늄(iv) 알콕사이드를 상기 혼합비율을 유지하면서 희석시킨 후, 가수분해 및 축합반응을 유도하기 위해 촉매로서 물과 알코올의 혼합용매를 중량비로 1 ~ 5:1, 바람직하게는 2:1의 비율로 혼합하여 상기 지르코늄(iv) 혼합 용액에 첨가한다.

<44> 본 발명에 있어서, 다중벽 탄소 나노튜브 또는 구형을 포함한 다양한 형상의 탄소 나노구조를 얻기 위하여 상기 지르코늄(iv) 알콕사이드, 알코올계 용매, 물 및 아세트산의 혼합물에 전이금속원소를 첨가하는 것을 더 포함할 수 있다. 상기 전이 금속원소는 Ni, Co, Mn, Fe 등일 수 있으며, 바람직하게 Fe 또는 Mn을 사용할 수 있다.

<45> 상기 지르코늄(iv) 복합체 용액은 질소분위기에서 60 ~ 80 ℃에서 약 1 ~ 2시간 정도 환류하는 것이 바람직하며, 상기 단계를 통해 안정한 졸 용액이 생성된다.

<46> 다음으로, 단계 2는 상기 단계 1에서 얻은 지르코늄(iv) 복합체 용액을 건조하여 건조겔을 얻는 단계이다.

<47> 본 발명에 있어서, 상기 건조온도는 100 ~ 150 ℃인 것이 바람직하며, 건조시간은 20 ~ 25시간 정도가 바람직하다. 상기 건조온도가 100 ℃ 미만이면, 건조시간이 길어지고, 상기 건조온도가 150 ℃를 초과하면 건조겔의 유기물이 분해되는 문제가 있다. 상기 건조 조건에서 건조겔을 얻는 과정은 숙성공정으로 건조할 때 건조겔 내부에 존재하는 용매는 휘발 되고, 이로 생겨난 기공은 축소되며, 기공의 축소와 함께 건조겔의 구조가 재배열된다. 이런 내부구조의 변화는 열처리에서 탄소 나노구조를 생성하는 데 필요하다.

<48> 다음으로 단계 3은 탄소화 과정으로서 대기 또는 질소 분위기 하에서 상기 건조겔을 열처리하여 탄소화 반응을 통해 다양한 형상의 탄소 나노구조를 얻는 단계이다.

<49> 본 발명에 있어서, 상기 열처리시 열처리 온도는 300 ~ 600 ℃, 바람직하게는 350 ~ 400 ℃이고, 열처리 시간은 25 ~ 40분인 것이 바람직하다. 상기 열처리 온도가 300 ℃ 미만이면, 탄소 나노구조가 생성되지 않으며, 600 ℃를 초과하면, 상기 건조겔이 탄소 나노구조를 넘어 산화물로 모두 전이한다. 또한, 열처리 시간이 25분 미만이면, 탄소 나노구조의 생성이 불충분하며, 40분을 초과하면 건조겔에 포함된 잔류 유기물의 분해가 크게 일어나서 효과적인 탄소 나노구조가 생성되지 않을 수 있다.

<50> 따라서, 열처리 온도와 열처리 시간을 최적화할 경우 상기 건조겔로부터 목적하는 탄소 나노구조를 얻을 수 있다.

<51> 이하, 본 발명을 실시예에 의하여 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기 실시예들은 본 발명을 예시하는 것으로, 본 발명의 내용이 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

<52> **<실시예> 유기금속겔을 이용한 탄소 나노구조의 제조**

<53> 출발물질인 지르코늄(iv) 1-부톡사이드를 아세트산과 1-부탄올의 혼합용액에 넣은 후, 15분 동안 교반하였다. 상기 지르코늄(iv) 1-부톡사이드, 아세트산 및 부탄올의 혼합 비율은 1:4:3의 비율을 유지하였다. 상기 아세트산과 1-부탄올에 희석한 지르코늄(iv) 용액에 가수분해 용액으로서 물과 1-부탄올(물:1-부탄올 = 2:1)의 혼합용액을 천천히 첨가한 후 질소분위기에서 2시간 동안 80 ℃에서 환류하였다. 환류 후 상온으로 냉각시킨 후, 120 ℃에서 24시간 동안 건조한 후, 건조겔 분체를 아케이트유발에서 미세하게 분쇄하였다. 상기 분쇄된 미세분말을 대기 중 300, 400, 450, 500, 600 ℃에서 각각 30분간 열처리를 하여 본 발명에 따른 탄소 나노구조를 제조하였다.

<54> **<실험예> 열처리 온도에 따른 건조겔 분체의 변화**

<55> 본 발명에 따른 유기금속겔을 이용한 탄소 나노구조 제조방법에 있어서, 상기 유기금속겔의 열처리 온도에 따른 변화를 알아보기 위하여 상기 실시예의 방법으로 제조된 유기금속겔을 대기중에서 200 ~ 650 ℃까지 온도를 높이며 각각 30분간 열처리를 수행하였다. 상기 열처리 온도에 따른 유기금속겔 분체의 변화를 육안, X선 회절

분석(XRD), 라만 스펙트럼, 투과전자 현미경(TEM) 등으로 관찰하고 그 결과를**도 1** 내지 **도 4**에 나타내었다.

<56> **<분석>**

<57> **(1) 색깔 변화**

<58> 상기 열처리 온도가 증가함에 따라 상기 실시예의 방법으로 제조된 유기금속겔 분체들의 색깔을 육안으로 관찰한 결과, 다음과 같이 변화하였다.

<59> 건조 직후에는 흰색, 350 ℃에서는 노란색, 400 ~ 450 ℃에서는 어두운 노란색, 500 ℃에서는 검은색 및 600 ℃에서는 다시 흰색으로 변하였다. 상기 분체들의 색깔의 변화는 건조겔에 포함된 잔류 유기물의 분해 때문이다.

<60> **(2) X-선 회절 분석(XRD)**

<61> 상기 열처리 온도가 증가함에 따라 상기 실시예의 방법으로 제조된 유기금속겔 분체들의 결정상을 Cu-Kα선을 사용하여 X선 회절 분석(XRD)한 후, 그 결과를**도 1**에 나타내었다.

<62> **도 1**은 열처리 온도에 따른 유기금속겔의 XRD 패턴이며, 구체적으로 (a)는 400 ℃, (b)는 450 ℃, (c)는 500 ℃, (d)는 600 ℃에서 열처리했을 때의 유기금속겔의 XRD 패턴을 나타낸다.

<63> **도 1**에 나타낸 바와 같이, 상기 유기금속겔 분체는 350 ℃까지 비정질이었으나, 400 ℃에서 정방정상으로 변하였다. 이 정방정상은 500 ℃까지 유지되었고, 그 이상의 온도에서는 단사정상으로 전이하였다. 상기와 같은 결정상 전이 거동은 기존에 보고된 바와 일치하였다.

<64> **(3) 라만 스펙트럼**

<65> 상기 열처리 온도가 증가함에 따라 실시예의 방법으로 제조된 유기금속겔 분체들의 결정상을 라만 스펙트럼으로 분석한 후, 그 결과를 **도 2**에 나타내었다.

<66> **도 2**는 열처리 온도에 따른 유기금속겔의 라만 스펙트럼이며, 구체적으로 (a)는 열처리전 건조한 상태, (b)는 300 ℃, (c)는 350 ℃, (d)는 400 ℃ 및 (e)는 450 ℃에서 열처리했을 때의 유기금속겔의 라만 스펙트럼을 나타낸다. 라만 스펙트럼은 여기파장 1024 nm의 Nd-YAG 레이저를 이용하여 상온에서 얻었다.

<67> **도 2**에 나타낸 바와 같이, 건조 직후 분체의 라만 스펙트럼에는 1100 ~ 1700 cm^{-1} 파수대에서 여러 가지 유기물의 진동에 기인한 많은 피크들이 존재하였다.

<68> 300 ℃의 열처리 온도에서 라만 스펙트럼은 카르복실산의 특징적인 진동양상을 나타내었다. 즉, 1420 및 1554 cm^{-1}의 피크는 Zr-COO 리간드, 또한 1348 cm^{-1}는 CH_3 진동에 기인한 것이다. 하지만 이러한 피크들은 모두 열처리 온도가 증가함에 따라 사라지기 시작하여 350 ℃ 분체의 라만 스펙트럼에는 존재하지 않았다. 대신 350 ℃의 라만 스펙트럼에서는 1278 cm^{-1} 및 1593 cm^{-1} 파수대에 새로운 피크들이 나타났다. 이 진동피크들은 1064 nm 파장의 레이저로 측정한 다중벽 탄소 나노튜브의 라만 스펙트럼에서 볼 수 있는 D 및 G 진동모드와 일치하였다.

<69> G 진동모드(1593 cm^{-1})에 비하여 D 진동모드(1278 cm^{-1})의 피크가 더 넓은데 이는 비정질 탄소와 흑연층을 구성하는 격자들이 무질서하기 때문이다. 일반적으로 D 모드는 레이저의 여기파장이 높을 때 더 적은 파수대로 이동한다. 상기 라만 스펙트럼 결과들은 다중벽 탄소튜브 구조가 졸겔반응으로부터 제조한 유기금속겔을 350 ℃에서 열처리할 경우에 생성된다는 것을 확실하게 의미한다.

<70> 400 ℃에서 G 진동모드 및 D 진동모드에 해당하는 피크들의 강도는 더 강해졌는데 이는 탄소 나노구조가 더 발달했다는 것을 의미한다. 이런 D 및 G 피크의 강도의 차이는 350 ℃ 보다 400 ℃에서 열처리한 다중벽 탄소 나노구조의 흑연층이 더 질서정연하게 배열함을 나타내는 증거이다. 그러나 450 ℃에서 열처리한 시료에서 이러한 라만 피크들은 나타나지 않는데, 상기 온도에서는 상기 XRD에서 확인한 것처럼 유기금속 산화물이 생성되기 때문이다.

<71> **(4) 투과전자현미경(TEM)**

<72> 상기 열처리 온도가 증가함에 따라 실시예의 방법으로 제조된 유기금속겔 분체들의 결정상을 투과전자현미경으로 분석한 후, 그 결과를 **도 3** 및 **도 4**에 나타내었다.

<73> **도 3** 및 **도 4**는 각 열처리 온도에서 제조한 겔분체의 명시야상과 고분해능 전자현미경 이미지이다. **도 3**에 나타낸 바와 같이, 200 ℃에서 열처리한 분체(a)에는 질서정연한 흑연층은 존재하지 않았지만 구부려진 튜브형상의 입자들이 존재하였으며, 300 ℃에서 구형의 입자들의 표면에 탄소 나노구조의 형상이 나타나기 시작하였다(b). 하지만 이에 해당하는 라만 스펙트럼에는 탄소 나노구조에 해당하는 피크들이 나타나지 않았다. 350 ℃(c) 및 400 ℃(d)에서는 구형과 튜브 형태의 나노구조를 갖고, 질서정연하게 잘 발달된 흑연층을 갖는 탄소 나노구조가 산화물 응집체와 함께 나타났다. 이러한 탄소 나노구조는 구형 또는 튜브형태로 산화물 응집체와 함께 또는 독립적으로 존재하였다. 독립적으로 존재하는 이유는 탄소 나노구조의 형성 초기 단계에서 산화물 응집체와 탄소 나노구조가 분리된다는 사실을 의미한다. 더욱이 350 ℃(c)에서 구형의 탄소 나노구조 표면에는 약 5 nm 크기의 비정질 탄소층이 있으며, 각 격자들의 간격은 전형적인 다중벽 탄소 나노구조에 해당하는 3.4 nm 이다. 이에 비하여 400 ℃(d)에서 튜브 형태의 다중벽 탄소 나노구조는 표면에 비정질 층이 없다.

<74> **도 4**에 나타낸 바와 같이, 전이금속인 철(Fe)(a) 또는 망간(Mn)(b)을 상기 유기금속겔에 첨가하면 구형 또는 튜브형태 등의 다양한 탄소 나노구조가 형성되는 것을 알 수 있다.

<75> **도 4**의 삽입도면은 400 ℃에서 서로 얽혀있는 탄소 나노구조의 제한시야 회절패턴을 나타내는 것으로, 육방 흑연 구조를 갖는 탄소 나노튜브의 전형적인 패턴을 나타내고, 각각 흑연의 (002), (101) 및 (004)면에 해당하는 회절점이 나타남을 알 수 있다.

<76> 따라서, 상기 열처리 온도가 350 ~ 400 ℃일 때, 유기금속겔에서 다중벽 탄소 나노구조를 용이하게 형성할 수 있다.

발명의 효과

<77> 이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 유기금속겔을 이용한 탄소 나노구조의 제조는 제조방법이 간단하고, 종래의 탄소 나노구조 제조방법보다 비교적 낮은 온도에서 탄소 나노구조를 제조할 수 있고, 전이금속을 사용함으로써 탄소 나노튜브, 나노캡슐, 나노입자와 같은 다양한 형상의 탄소 나노구조를 제조할 수 있으므로, 탄소 나노구조가 사용될 수 있는 평면 표시 소자, 고집적 메모리 소자, 2차 전지, 수소 저장 물질 등의 여러 분야에서 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

<1> **도 1**은 본 발명에 의한 일실시예에 따른 비정질상의 유기금속겔이 열처리 온도에 따라 금속 산화물로 전이하는 X-선 회절분석(XRD) 패턴을 나타낸 그래프이다.

<2> (a) 350 ℃로 열처리

<3> (b) 400 ℃로 열처리

<4> (c) 450 ℃로 열처리

<5> (d) 500 ℃로 열처리

<6> (e) 600 ℃로 열처리

<7> **도 2**는 본 발명에 의한 일실시예에 따른 열처리 온도에 따라 유기금속겔로부터 다중벽 탄소 나노튜브가 형성되는 것을 나타내는 라만 스펙트럼이다.

<8> (a) 열처리전 건조한 상태,

<9> (b) 300 ℃로 열처리

<10> (c) 350 ℃로 열처리

<11> (d) 400 ℃로 열처리

<12> (e) 450 ℃로 열처리

<13> **도 3**은 본 발명에 의한 일실시예에 따른 다중벽 탄소 나노튜브에서 열처리 온도에 따른 표면 형상의 변화를 나타내는 투과전자현미경(TEM) 사진이다.

<14> (a) 200 ℃로 열처리

<15> (b) 300 ℃로 열처리

<16> (c) 350 ℃로 열처리, (외부그림) 내부 사진에서 원 부분의 고분해능 TEM 그림

<17> (d) 400 ℃로 열처리, (내부그림) 본 그림의 제한시야 회절사진

<18>

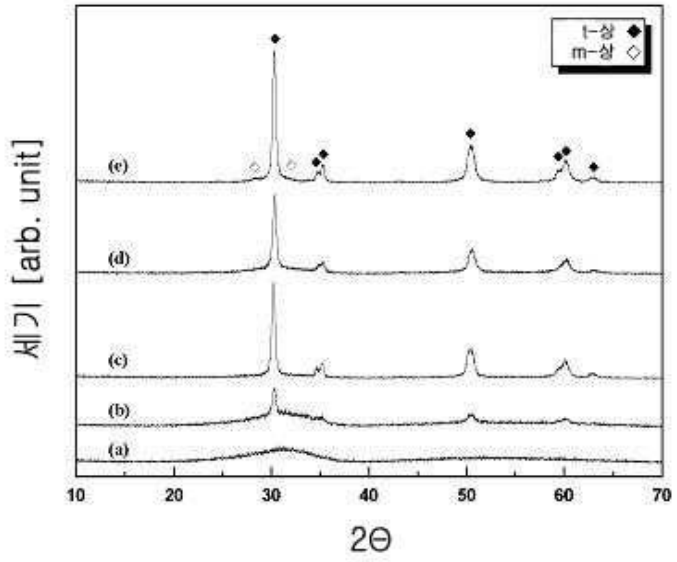
<19> **도 4**는 본 발명에 의한 일실시예에 따른 전이금속 Fe, Mn을 상기 유기금속겔에 첨가하였을 경우 400 ℃에서 다양한 탄소 나노구조가 형성되는 것을 나타내는 TEM 사진이다.

<20> (a) Fe 첨가시

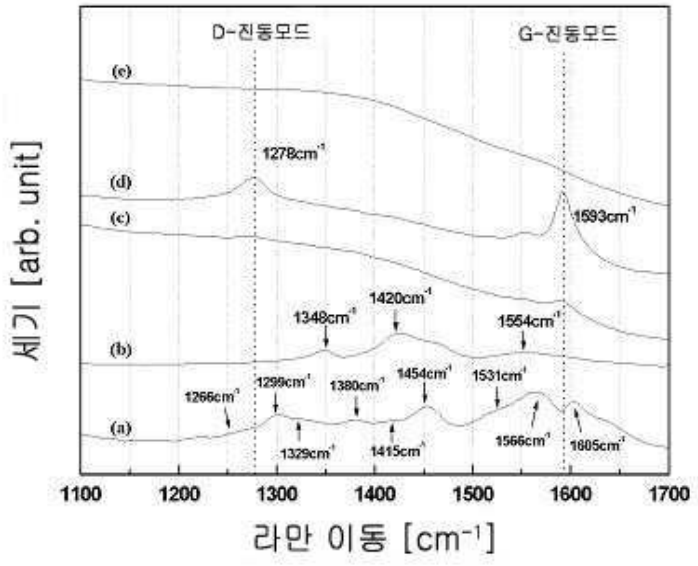
<21> (b) Mn 첨가시

도면

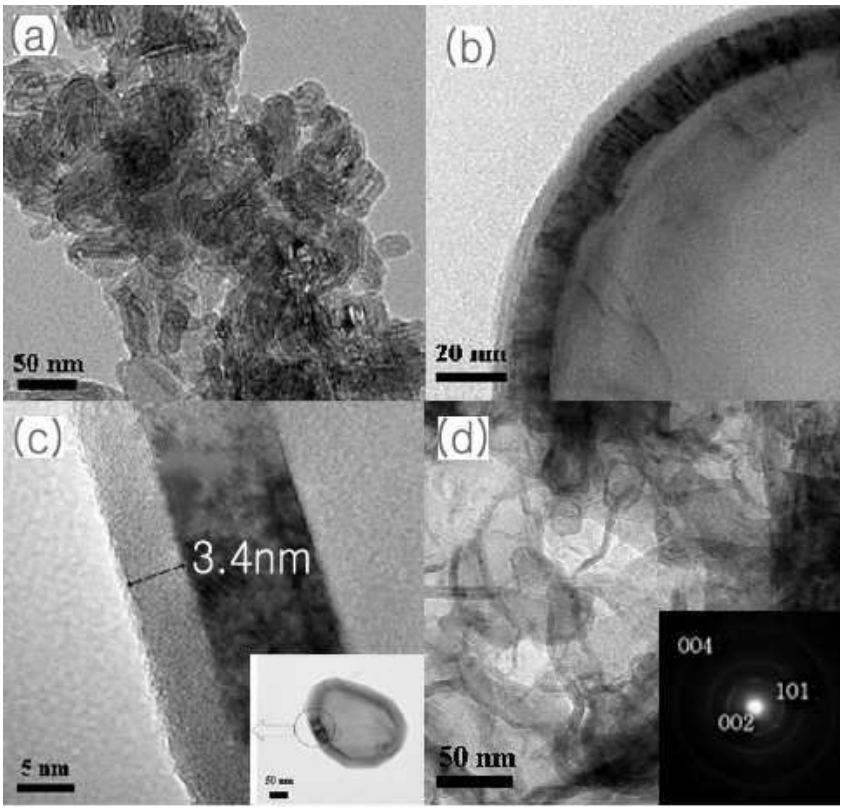
도면1



도면2



도면3



도면4

