



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0063718
(43) 공개일자 2013년06월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B82B 3/00 (2006.01) B82B 1/00 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(21) 출원번호 10-2011-0130236

(22) 출원일자 2011년12월07일

심사청구일자 2011년12월07일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

최호석

대전광역시 유성구 어은로 57, 123동 404호 (어은동, 한빛아파트)

다오반 드영

대전광역시 유성구 대학로 99, 화학공학과 공대 1호관 150호 (궁동, 충남대학교)

(74) 대리인

특허법인다나

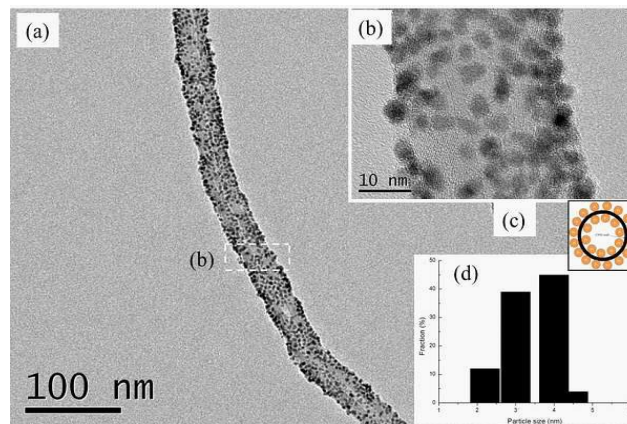
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 플라즈마-용액 시스템을 이용한 탄소-금속 나노복합체의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 플라즈마-용액 시스템을 사용하여 탄소-금속 나노복합체 합성에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 플라즈마와 이온성 액체를 이용하여 금속 나노입자가 탄소소재의 내부 및 외부에 삽입되거나 표면에 강하게 부착되도록 합성하는 것에 관한 것이다.

대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-1229

부처명 중소기업청

연구사업명 산학연공동기술개발사업

연구과제명 염료감응 태양전지 상대전극용 전도성 나노도료 개발

주관기관 충남대학교

연구기간 2010.06.01 ~ 2012.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

탄소소재를 열처리하는 제 1단계; 상기 열처리된 탄소소재와 금속 전구체를 용매와 혼합하여 혼합물을 얻는 제 2단계; 상기 혼합물을 환원성 용매에 분산시키는 제 3단계; 상기 혼합물이 분산된 환원성 용매를 플라즈마 처리하는 제 4단계;

를 포함하는 탄소-금속 나노복합체의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 탄소소재는 정렬성이 우수한 메조포러스 탄소(Com), 활성탄소(Ca), 카본블랙(Cb), 전도성 카본(Cc), 카본다이(Cd), 탄소섬유(Cf), 탄소나노튜브(Cn), 프린터용 폐기토너(Cp) 및 플러렌(C₆₀)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 탄소-금속 나노복합체의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 제 1단계에서 탄소소재를 400 내지 700 °C에서 1 내지 100분 동안 열처리하는 것을 특징으로 하는 탄소-금속 나노복합체의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 제 2단계의 금속 전구체는 테트라클로로플라티네이트, 포타슘 헥사클로로플라티네이트, 포타슘 테트라클로로플라티네이트, 테트라클로로금(III)산 4수화물, 염화팔라듐염산, 질산은, 염화백금산 용액, 헥사클로로백금(IV)산 용액, 염화백금산 6수화물, 염화백금산 수화물, 염화금 용액, 염화금 3수화물, 염화팔라듐(II), 염화팔라듐(II) 용액, 테트라민팔라듐(II)니트레이트 용액 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 탄소-금속 나노복합체의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 제 2단계의 용매는 에탄올, 2-프로판올, 물, 이온성 액체, 부탄올, 펜탄올, 헥산올(파라핀 알코올) 또는 이소-프로필 알코올인 것을 특징으로 하는 탄소-금속 나노복합체의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 환원성 용매는 이온성 액체, 폴리알코올, 액상 파라핀 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 탄소-금속 나노복합체의 제조방법.

청구항 7

제 6항에 있어서, 상기 이온성 액체는 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오르메틸술포닐)이미드, 1-알릴-3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오르메틸술포닐)이미드, 1-알릴-3-메틸이미다졸리움 디시안아미드, 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 1,1,2,2,-테트라플루오르에테인술포네이트, 1-헥실-3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오르메틸술포닐)이미드, 1-(3-시아노프로필)-3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오르메틸술포닐)이미드, 1-(3-시아노프로필)-3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오르메틸술포닐)이미드 클로라이드, 1,3-디에톡시이미다졸리움 비스(트리플루오르메틸술포닐)이미드, 1,3-디에톡시이미다졸리움 헥사플루오르포스페이트, 1,3-디하이드록시-2-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오르메틸술포닐)이미드, 1,3-디하이드록시이미다졸리움 비스(트리플루오르메틸술포닐)이미드, 1,3-디메톡시-2-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오르메틸술포닐)이미드, 1,3-디메톡시-2-메틸이미다졸리움 헥사플루오르포스페이트, 1,3-디에톡시이미다졸리움 비스(트리플루오르메틸술포닐)이미드, 1,3-디에톡시이미다졸리움 헥사플루오르포스페이트, 1,2-디메틸-3-프로필이미다졸리움 비스(트리플루오르메틸술포닐)이미드, 1,2-디메틸-3-프로필이미다졸리움 트리스(트리플루오르메틸술포닐)메티드, 1,3-비스(3-시아노프로필)이미다졸리움 비스(트리플루오르메틸술포닐)이미드, 1,3-비스(3-시아노프로필)이미다졸리움 클로라이드, 1,3-비스(3-시아노메틸)이미다졸리움 비스(트리플루오르메틸술포닐)이미드, 1,3-비스(3-시아노메틸)이미다졸리움 클로라이드 또는 1-부틸-3-메틸이미다졸늄 테트라플루오르보레이트인 것을 특징으로 하는 탄소-금속 나노복합체의 제조

방법.

청구항 8

제 6항에 있어서, 상기 폴리알코올은 만니톨, 소르비톨, 글리콜, 데리트리톨, 트레이톨, 아라비톨, 자일리톨, 리비톨, 만니톨, 소르비톨, 덤시톨, 이디톨, 아이소말트, 말티톨, 락티톨, 폴리글리시톨 또는 글리세롤인 것을 특징으로 하는 탄소-금속 나노복합체의 제조방법.

청구항 9

제 6항에 있어서, 상기 액상 파라핀은 C_nH_{2n+2} 의 구조를 갖고 있으며, 상온에서 액상인 알칸으로 n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, n-노난, n-데칸, n-운데칸, n-도데칸, n-트리데칸, n-테트라데칸, n-펜타데칸, n-헥사데칸, n-헵타데칸, n-옥타데칸인 것을 특징으로 하는 탄소-금속 나노복합체의 제조방법

청구항 10

제 1항에 있어서, 상기 플라즈마는 라디오파 또는 마이크로웨이브 플라즈마인 것을 특징으로 하는 탄소-금속 나노복합체의 제조방법.

청구항 11

제 1항에 있어서, 상기 플라즈마 처리 시간은 5 내지 100분인 것을 특징으로 하는 탄소-금속 나노복합체의 제조 방법.

청구항 12

제 1항에 있어서, 상기 플라즈마의 처리 온도는 0 내지 250 °C인 것을 특징으로 하는 탄소-금속 나노복합체의 제조방법.

청구항 13

제 1항에 있어서, 상기 플라즈마의 RF 전력은 30 내지 500 W인 것을 특징으로 하는 탄소-금속 나노복합체의 제조방법.

청구항 14

제 1항에 있어서, 상기 플라즈마의 운반가스는 헬륨, 네온, 아르곤, 크립톤 및 제논의 불활성 기체 또는 상기 운반가스에 수소, 산소, 질소, 이산화탄소 및 암모니아를 10 용적 퍼센트 이내로 혼합한 기체인 것을 특징으로 하는 탄소-금속 나노복합체의 제조방법.

청구항 15

제 1항 내지 제 14항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조된 탄소-금속 나노복합체.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 플라즈마-용액 시스템을 이용한 탄소-금속 나노복합체를 제조하는 방법에 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. 탄소나노튜브는 흑연 면이 나노 크기의 직경으로 둥글게 말린 상태이며, 이 흑연 면이 말리는 각도 및 구조에 따라 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 전자 방출원 및 전계 방출 디스플레이(Field Emission Display, FED)로의 응용은 최근에 활발히 연구되는 분야 중 하나이다. 또한 대체 에너지원으로 각광

반는 연료전지 및 이차전지의 소재로, 경량고강도를 요구하는 벌크 소재 등으로도 응용연구가 활발하다.

- [0003] 현재의 탄소나노튜브 자체보다 전계 방출형 평면 디스플레이, 연료전지 및 태양전지의 전극물질, 연료전지의 수소저장 장치, 전자파 차단 장치, 전자잉크 원료물질 등의 전자산업 소재 및 고강도 소재로 경량 고강도 공구강, 경량 고강도 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 전계 방출 디스플레이, 수소저장장치 결합체, 전극, 슈퍼 커패시터(Super capacitor), 전자파 차단체, 경량 고강도 응용제품 등의 구조체 성형 제작에 우수한 특성을 가지고있다. 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 금속입자의 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] 염료감응형 태양전지(Dye-Sensitized Solar Cells, DSSC)는 낮은 제조 비용으로 비교적 높은 태양에너지 변환 효율을 달성할 수 있다. 염료감응형 태양전지는 주로 작업 전극, 전해질 및 카운터 전극으로 구성되어 있다. 전극은 모두 높은 전도성과 우수한 촉매성을 가져야 하지만 이것들을 동시에 만족하기는 쉽지 않다. 일반적으로, 대면적으로 높은 전기 촉매 활동을 제공하는 작은 입자들은 결정립경계(Grain boundaries)로 인해 낮은 전자 수송 효율을 갖는다.
- [0005] 백금이 코팅된 FTO 유리는 높은 전도성과 우수한 촉매성 때문에 염료감응형 태양전지의 카운터 전극에 사용되고 있다. 그러나, 백금은 가격이 고가임에도 낮은 활성 표면을 갖기 때문에 실효성이 낮아, 비교적 넓은 면적에서 좋은 활성을 갖는 탄소소재나 탄소나노튜브 등을 이용한 새로운 물질의 염료감응형 태양전지 카운터 전극에 대해 연구되어 왔으나 전기 전도도와 촉매 능력이 백금보다 낮은 단점이 있다.
- [0006] 따라서 탄소나노튜브-금속 복합체가 새로운 소재로의 필요성이 대두 되어, 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 않기 때문에 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.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) KR 2009-0009419 (공개번호)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 이에 본 발명자는 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 이온성 액체 계면에서 플라즈마를 이용한 탄소-금속 나노복합체를 제조하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명은 플라즈마-용액 시스템을 이용한 탄소-금속 나노복합체 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로 탄소소재를 열처리하는 제 1단계; 상기 열처리된 탄소소재와 금속 전구체를 용매와 혼합하여 혼합물을 얻는 제 2단계; 상기 혼합물을 환원성 용매에 분산시키는 제 3단계; 상기 혼합물이 분산된 환원성 용매를 플라즈마 처리하는 제 4단계;

[0010] 를 포함하는 플라즈마-용액 시스템을 이용한 탄소-금속 나노복합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

발명의 효과

[0011] 본 발명의 탄소-금속 나노복합체는 전압, 시간, 캐리어가스(carrier gas), 온도 등의 플라즈마 파라미터(parameter)를 바꿔줌으로써 입자의 크기, 모양 또는 형태를 제어하여 제조할 수 있고, 금속 나노입자가 탄소소재의 내부 및 외부에 삽입되거나 표면에 강하게 부착되어 뭉치거나 열 또는 화학 작용에 의한 변성을 감소시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 플라즈마-용액 시스템을 이용한 탄소-금속 나노복합체 제조 방법 흐름도를 나타낸다.

도 2는 Ar 플라즈마 처리를 통하여 1-부틸-3-메틸-이미다졸리움 비스(트리플루오르메틸술포닐)이미드 내에서 합성된 탄소나노튜브-백금 복합체의 투과전자현미경(TEM) 사진을 나타낸다.

도 3은 Ar 플라즈마 처리를 통하여 1-부틸-3-메틸-이미다졸늄 비스(트리플루오르메틸술포닐)이미드 내에서 합성된 탄소나노튜브-백금 복합체의 투과전자현미경(TEM) 사진과 에너지분산분광(EDS) 스펙트럼을 나타낸다.

도 4는 Ar 플라즈마 처리를 통하여 n-헥사데칸 내에서 합성된 탄소나노튜브-백금 복합체의 투과전자현미경(TEM) 사진을 나타낸다.

도 5는 Ar 플라즈마 처리를 통하여 n-헥사데칸 내에서 합성된 탄소나노튜브-백금 복합체의 투과전자현미경(TEM) 사진과 에너지분산분광분석(EDS) 스펙트럼을 나타낸다.

도 6은 Ar 플라즈마 처리를 통하여 1-부틸-3-메틸이미다졸늄 테트라플루오르보레이트 내에서 합성된 탄소나노튜브-백금 복합체의 투과전자현미경(TEM) 사진을 나타낸다.

도 7은 Ar 플라즈마 처리를 통하여 1-부틸-3-메틸이미다졸늄 테트라플루오르보레이트 내에서 합성된 탄소나노튜브-백금 복합체의 에너지분산분광(EDS) 스펙트럼을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본 발명은 플라즈마-용액 시스템을 이용한 탄소-금속 나노복합체를 제조하는 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로,

[0014] 탄소소재를 열처리하는 제 1단계; 상기 열처리된 탄소소재와 금속 전구체를 용매와 혼합하여 혼합물을 얻는 제 2단계; 상기 혼합물을 환원성 용매에 분산시키는 제 3단계; 상기 혼합물이 분산된 환원성 용매를 플라즈마 처리하는 제 4단계; 를 포함하는 탄소-금속 나노복합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0015] 상기 탄소소재는 이에 제한되지 않으나 정렬성이 우수한 메조포러스 탄소(Com), 활성탄소(Ca), 카본블랙(Cb), 전도성 카본(Cc), 카본다이(Cd), 탄소섬유(Cf), 탄소나노튜브(Cn), 프린터용 폐기토너(Cp) 및 풀러렌(C₆₀)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있다.

[0016] 상기 탄소소재를 열처리하는 단계를 위하여 탄소소재를 정제하는 공정이 선행될 수 있다. 일례로, 탄소나노튜브를 공기 중에서 300 ℃ 로 60분 동안 열처리하고 염산(HCl, 37 %)을 혼합한 후, 1시간 정도 초음파분해(sonication)를 하여 최소 5회 이상 걸러낸 다음 24시간 이하로 60 ℃ 오븐에서 건조할 수 있다.

[0017] 상기 정제된 탄소소재를 열처리하는 제 1단계에서 탄소소재를 400 내지 700 ℃에서 1 내지 100분 동안 열처리를 할 수 있다. 열처리를 한 정제된 탄소소재는 끝부분이 뿔러있는 오픈-엔드 상태일 수 있다.

[0018] 상기 제 2단계의 금속 전구체는 이에 제한되지 않으나 테트라클로로플라티네이트(H₂PtCl₄), 포타슘 헥사클로로플라티네이트(K₂PtCl₆), 포타슘 테트라클로로플라티네이트(K₂PtCl₄), 테트라클로로금(III)산 4수화물(HAuCl₄·4H₂O), 염화팔라듐염산(PdCl₂·2HCl), 염화팔라듐염산, 질산은, 염화백금산 용액(Chloroplatinic acid solution), 헥사클로로백금(IV)산 용액(Hydrogen hexachloroplatinate(IV) solution), 염화백금산 6수화물(H₂PtCl₆·6H₂O), 염화

백금산 수화물($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) , 염화금 용액(Gold(III) chloride solution), 염화금 3수화물 (Gold(III) chloride trihydrate), 염화팔라듐(II)(Palladium(II) chloride), 염화팔라듐(II)(용액Palladium(II) chloride solution), 테트라민팔라듐(II)니트레이트 용액(Tetramminepalladium(II) nitrate solution) 또는 이들의 혼합물 일 수 있다.

[0019] 상기 금속 전구체는 구조적으로는 금속과 할로겐의 이온성 화합물 형태를 갖고 있는 금속 전구체일 수 있다.

[0020] 상기 제 2단계의 용매는 이에 제한되지 않으나, 에탄올, 2-프로판올, 물, 이온성 액체, 부탄올, 펜탄올, 헥산올 (파라핀 알코올) 또는 이소-프로필 알코올일 수 있다.

[0021] 상기 제 3단계의 환원성 용매는 이온성 액체, 폴리알코올, 액상 파라핀 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 환원성 용매는 금속 전구체의 금속 이온을 환원시켜서, 금속이온이 탄소소재의 내부에 삽입되거나 표면에 강하게 부착되도록 할 수 있다.

[0022] 상기 이온성 액체는 이에 제한되지 않으나 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오르메틸술포닐)이미드(1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide), 1-알릴-3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오르메틸술포닐)이미드(1-Allyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide), 1-알릴-3-메틸이미다졸리움 디시안아미드, 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 1,1,2,2,-테트라플루오르에테인술포네이트(1-Ethyl-3-methylimidazolium 1,1,2,2-tetrafluoroethanesulfonate), 1-헥실-3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오르메틸술포닐)이미드 (1-Hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide), 1-(3-시아노프로필)-3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오르메틸술포닐)이미드 (1-(3-Cyanopropyl)-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide), 1-(3-시아노프로필)-

[0023] 3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오르메틸술포닐)이미드 클로라이드 (1-(3-Cyanopropyl)-3-methylimidazolium chloride), 1,3-디에톡시이미다졸리움 비스(트리플루오르메틸술포닐)이미드(1,3-Diethoxyimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide), 1,3-디에톡시이미다졸리움 헥사플루오르포스페이트(1,3-Diethoxyimidazolium hexafluorophosphate), 1,3-디하이드록시-2-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오르메틸술포닐)이미드 (1,3-Dihydroxy-2-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide), 1,3-디하이드록시이미다졸리움 비스(트리플루오르메틸술포닐)이미드 (1,3-Dihydroxyimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide), 1,3-디메톡시-2- 메틸이미다졸리움 비스(트리플루오르메틸술포닐)이미드 (1,3-Dimethoxy-2-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide), 1,3-디메톡시-2- 메틸이미다졸리움 헥사플루오르포스페이트(1,3-Dimethoxy-2-methylimidazolium hexafluorophosphate), 1,3-디에톡시이미다졸리움 비스(트리플루오르메틸술포닐)이미드 (1,3-Dimethoxyimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide), 1,3-디에톡시이미다졸리움 헥사플루오르포스페이트 (1,3-Dimethoxyimidazolium hexafluorophosphate), 1,2-디메틸-3-프로필이미다졸리움 비스(트리플루오르메틸술포닐)이미드 (1,2-Dimethyl-3-propylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide), 1,2-디메틸-3-프로필이미다졸리움 트리스(트리플루오르메틸술포닐)메티드(1,2-Dimethyl-3-propylimidazolium tris(trifluoromethylsulfonyl)methide), 1,3-비스(3-시아노프로필)이미다졸리움 비스(트리플루오르메틸술포닐)이미드 (1,3-Bis(3-cyanopropyl)imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide), 1,3-비스(3-시아노프로필)이미다졸리움 클로라이드(1,3-Bis(3-cyanopropyl)imidazolium chloride), 1,3-비스(3-시아노메틸)이미다졸리움 비스(트리플루오르메틸술포닐)이미드 (1,3-Bis(cyanomethyl)imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide), 1,3-비스(3-시아노메틸)이미다졸리움 클로라이드(1,3-Bis(cyanomethyl)imidazolium chloride) 또는 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 테트라플루오르보레이트일 수 있다.

[0024] 상기 폴리알코올은 이에 제한되지 않으나 만니톨, 소르비톨, 글리콜, 데리시리톨, 트레이톨, 아라비톨, 자일리톨, 리비톨, 만니톨, 소르비톨, 덤시톨, 이디톨, 아이소말트, 말티톨, 락티톨, 폴리글리시톨 또는 글리세롤일 수 있다.

[0025] 상기 액상 파라핀은 이에 제한되지 않으나, $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 의 구조를 갖고 있으며, 상온에서 액상인 알칸으로 n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, n-노난, n-데칸, n-운데칸, n-도데칸, n-트리데칸, n-테트라데칸, n-펜타데칸, n-헥사데칸, n-헵타데칸 또는 n-옥타데칸일 수 있다.

[0026] 상기 열처리된 탄소소재와 금속 전구체 화합물, 예를 들면 10mM 테트라클로로플라티네이트를 이소-프로필 알코올상에서 혼합한 다음 2시간 초음파 분해할 수 있다. 초음파 분해한 다음 50℃에서 이소-프로필 알코올을 증발시키면 금속 나노입자들이 탄소소재에 분산될 수 있다. 그러나 금속 나노입자들은 탄소소재의 외부에 부착되어

쉽게 뭉치거나 열 또는 화학 작용에 의해 성질이 변할 수 있기 때문에 나노입자는 탄소소재의 내부에 삽입되거나 표면에 강하게 부착되어야 한다.

[0027] 본 발명의 탄소-금속 나노복합체는 플라즈마-용액 시스템을 이용한 탄소-금속 나노복합체를 제조하는 방법에 관한 것으로, 플라즈마의 파라미터(parameter)인 전력, 시간, 캐리어가스(carrier gas) 또는 온도를 바꿔줌으로써 입자의 크기, 모양 또는 형태를 제어하여 금속 나노입자가 탄소소재의 내부 및 외부에 삽입되거나 표면에 강하게 부착 되도록 제조할 수 있다.

[0028] 상기 플라즈마는 라디오파 또는 마이크로웨이브 플라즈마일 수 있다.

[0029] 상기 플라즈마 처리 시간은 5 내지 100분, 처리 온도는 0 내지 250 °C, 플라즈마의 RF 전력은 30 내지 500 W일 수 있다. 상기 플라즈마 처리 시간이 증가할수록 입자의 수가 증가할 수 있다. 또한 전력이 증가할수록 입자의 수가 증가할 수 있어, 플라즈마의 처리 시간, 온도 및 전압을 조절하여 형성되는 입자의 수와 크기를 제어할 수 있다.

[0030] 상기 플라즈마의 운반가스는 이에 제한되지 않으나 헬륨, 네온, 아르곤, 크립톤 및 제논의 불활성 기체 또는 상기 운반가스에 수소, 산소, 질소, 이산화탄소 및 암모니아를 10 용적 퍼센트 이내로 혼합한 기체인 것일 수 있다.

[0031] 본 발명은 상기 방법으로 제조된 탄소-금속 나노복합체일 수 있다.

[0032] 탄소소재에 금속나노입자를 합성시키기 위하여 일례로, 상기 이소-프로필 알코올을 증발시킨 탄소나노튜브와 테트라클로로플라티네이트 혼합물을 이온성 액체에 분산시킨 다음 30분간 플라즈마 대기상태(Ar, 200 W, 5 lpm)로 처리할 수 있다. 플라즈마 처리 후 불순물을 제거하기 위해 에탄올 상에서 탄소나노튜브를 초음파 분해하고, 원심분리를 이용하여 이온성 액체에서 탄소나노튜브를 추출할 수 있다. 백금 나노입자들이 결합된 탄소나노튜브의 구조적 특성은 투과전자현미경(TEM)을 이용해 측정할 수 있다.

[0033] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 다만 하기의 실시예는 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0034] <실시예>

[0035] 실시예 1 1-부틸-3-메틸-이미다졸늄 비스이미드를 이용한 탄소나노튜브-백금 복합체 제조 방법

[0036] 10 mg의 탄소나노튜브를 470 °C에서 30분간 열처리하여 열처리된 탄소나노튜브를 얻었다. 상기 탄소나노튜브와 백금 화합물을 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물과 1ml의 1-부틸-3-메틸-이미다졸늄 비스이미드를 플라즈마 대기 상태(Ar, 200 W, 5 lpm)로 30분 동안 처리한 다음 불순물을 제거하기 위해 에탄올 상에서 탄소나노튜브를 초음파 분해하고, 원심기를 이용해 이온성 액체에서 탄소나노튜브를 추출하였다. 백금 나노입자와 결합된 탄소나노튜브의 구조적 특성은 투과전자현미경(TEM)을 이용해 측정하였다.

[0037] 탄소나노튜브에 단분산된 밀도가 높은 백금 나노입자가 탄소나노튜브에 삽입 또는 결합되어 형성되었고 분산된 백금 나노입자 크기 분포는 2.2 내지 4.5 nm 이었다. 이 중 균일하고 밀도가 높은 백금 나노입자는 3 내지 4 nm 정도의 크기로 분산되었다.

[0038] 실시예 2 1-부틸-3-메틸-이미다졸늄 비스이미드를 이용한 탄소나노튜브-백금 복합체의 투과전자현미경 관측 및 에너지분산분광분석

[0039] 1-부틸-3-메틸-이미다졸늄 비스이미드를 이용하여 Ar 플라즈마 처리된 탄소나노튜브의 투과전자현미경(TEM)으로 단분산된 밀도가 높은 백금 나노입자가 탄소나노튜브에 삽입되거나 결합된 것을 관측하였다. 도 2(d)에 나타난 분산된 백금 나노입자 크기의 분포는 2.2 내지 4.5 nm 이었다. 이 중 균일하고 밀도가 높은 백금 나노입자는 3 내지 4 nm 정도의 크기까지 분산될 수 있었다.

[0040] 도 3은 1-부틸-3-메틸-이미다졸늄 비스이미드를 이용하여 Ar 플라즈마 처리된 샘플로 얻어진 투과전자현미경(TEM) 사진과 에너지분산분광(EDS) 스펙트럼이다. 에너지분산분광(EDS) 분석은 보다 정확하게 탄소나노튜브에

물질이 쌓여진 조성을 확인할 수 있었다. 도 3(a)의 점선 박스 부분은 전자빔에 조사된 부분을 나타내며, 중원소의 에너지분산분광분석 스펙트럼으로 2.1 keV에서 백금의 피크를 관찰 할 수 있었다.

[0041] 실시예 3 n-헥사데케인을 이용한 탄소나노튜브-백금 복합체 제조 방법

[0042] 10 mg의 탄소나노튜브를 470 °C에서 30분간 열처리하여 열처리된 탄소나노튜브를 얻었다. 상기 탄소나노튜브와 백금 화합물을 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물과 1ml의 n-헥사데케인을 플라즈마 대기 상태(Ar, 200 W, 5 lpm)로 30분 동안 처리한 후, 불순물을 제거하기 위해 에탄올 상에서 탄소나노튜브를 초음파 분해하고, 원심기를 이용해 이온성 액체에서 탄소나노튜브를 추출하였다. 백금 나노입자와 결합된 탄소나노튜브의 구조적 특성은 투과전자현미경(TEM)을 이용해 측정하였다.

[0043] 탄소나노튜브에 단분산된 밀도가 높은 백금 나노입자가 탄소나노튜브에 삽입되거나 결합되었고 분산된 백금 나노입자 크기의 분포는 1 내지 2.5 nm 이었다. 이 중 균일하고 밀도가 높은 백금 나노입자는 1 nm의 크기로 분산되었다.

[0044] 실시예 4 n-헥사데케인을 이용한 탄소나노튜브-백금 복합체의 투과전자현미경 관측 및 에너지분산분광분석

[0045] n-헥사데케인을 사용하여 Ar 플라즈마 처리된 탄소나노튜브의 투과전자현미경(TEM)으로 단분산된 밀도가 높은 백금 나노입자가 탄소나노튜브에 삽입되거나 결합된 것을 관측하였다. 도 4(d)에 나타난 분산된 백금 나노입자 크기의 분포는 1 내지 2.5 nm 이었다. 이 중 균일하고 밀도가 높은 백금 나노입자는 1 nm의 크기까지 분산될 수 있었다.

[0046] 도 5는 n-헥사데케인을 이용하여 Ar 플라즈마 처리된 샘플로 얻어진 투과전자현미경(TEM) 사진과 에너지분산분광(EDS) 스펙트럼이다. 에너지분산분광(EDS) 분석은 보다 정확하게 탄소나노튜브에 물질이 쌓여진 조성을 확인할 수 있었다. 도 5(a)의 + 부분은 전자빔에 조사된 부분을 나타내며, 중원소의 에너지분산분광분석 스펙트럼으로 2.1 keV에서 백금의 피크를 관찰 할 수 있었다.

[0047] 실시예 5 1-부틸-3-메틸이미다졸늄 테트라플루오르보레이트를 이용한 탄소나노튜브-백금 복합체 제조 방법

[0048] 10 mg의 탄소나노튜브를 470 °C에서 30분간 열처리하여 열처리된 탄소나노튜브를 얻었다. 상기 탄소나노튜브와 백금 화합물을 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물과 1 ml의 1-부틸-3-메틸이미다졸늄 테트라플루오르보레이트를 플라즈마 대기 상태(Ar, 200 W, 5 lpm)로 30분 동안 처리한 후, 불순물을 제거하기 위해 에탄올 상에서 탄소나노튜브를 초음파 분해하고, 원심기를 이용해 이온성 액체에서 탄소나노튜브를 추출하였다. 백금 나노입자와 합성된 탄소나노튜브의 구조적 특성은 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 탄소나노튜브에 단분산된 밀도가 높은 백금 나노입자가 탄소나노튜브에 삽입되거나 결합된 것을 확인하였다.

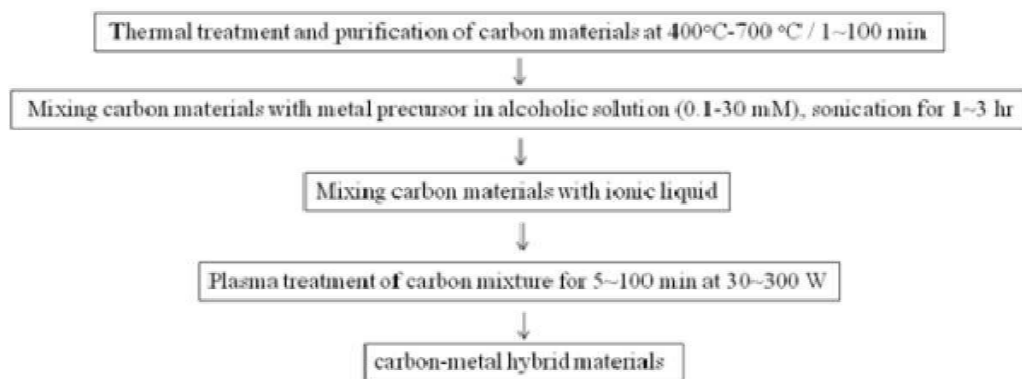
[0049] 실시예 6 1-부틸-3-메틸이미다졸늄 테트라플루오르보레이트를 이용한 탄소나노튜브-백금 복합체의 투과전자현미경 관측 및 에너지분산분광분석

[0050] 1-부틸-3-메틸이미다졸늄 테트라플루오르보레이트를 사용하여 Ar 플라즈마 처리된 탄소나노튜브의 투과전자현미경(TEM)으로 단분산된 밀도가 높은 백금 나노입자가 탄소나노튜브에 삽입되거나 결합된 것을 관측하였다.

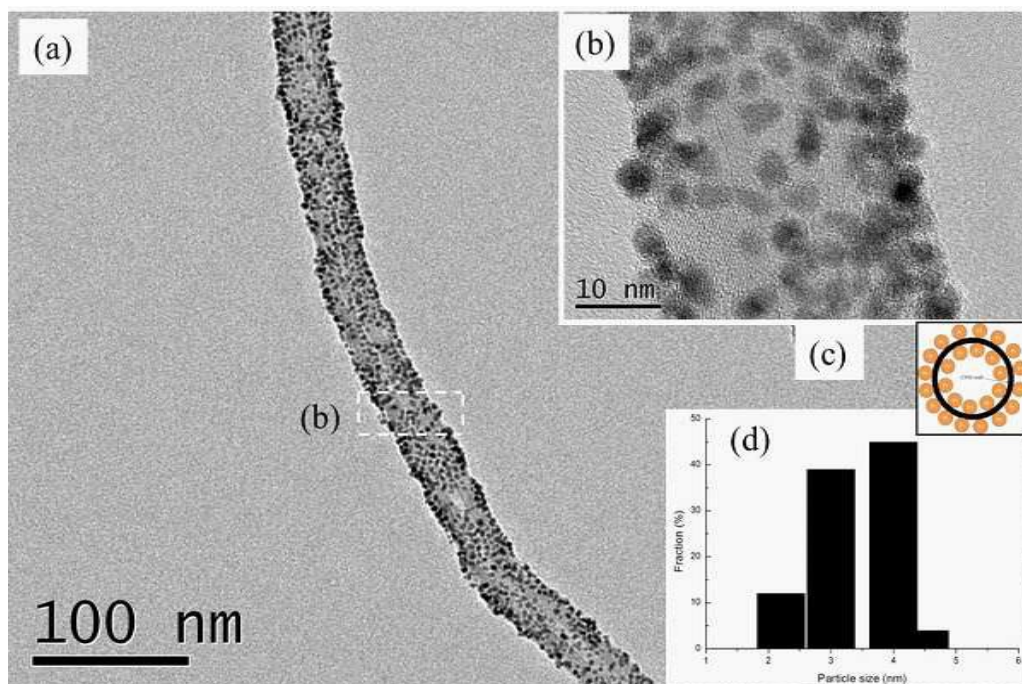
[0051] 도 6 내지 7은 1-부틸-3-메틸이미다졸늄 테트라플루오르보레이트를 이용하여 Ar 플라즈마 처리된 샘플로 얻어진 투과전자현미경(TEM) 사진과 에너지분산분광(EDS) 스펙트럼이다. 에너지분산분광(EDS) 분석은 보다 정확하게 탄소나노튜브에 물질이 쌓여진 조성을 확인할 수 있었다. 도 7은 에너지분산분광 스펙트럼으로 2.1 keV에서 백금의 피크를 관찰 할 수 있었다.

도면

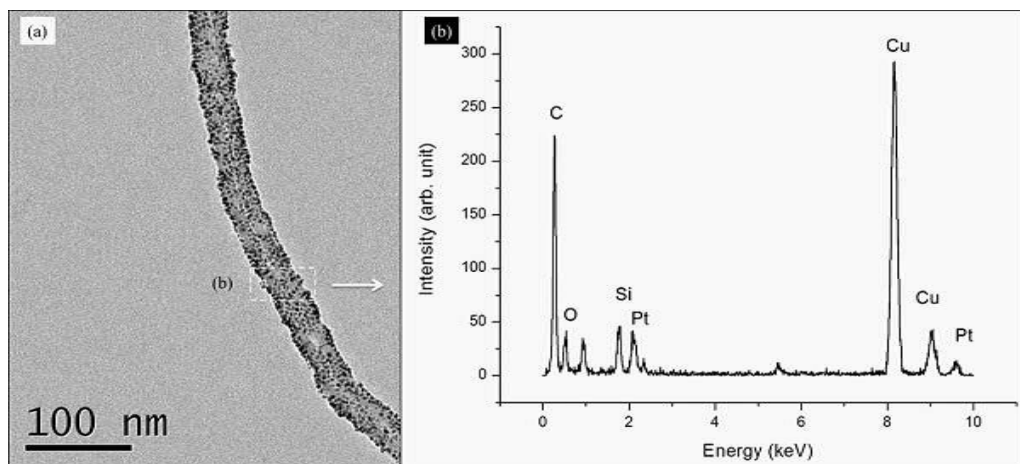
도면1



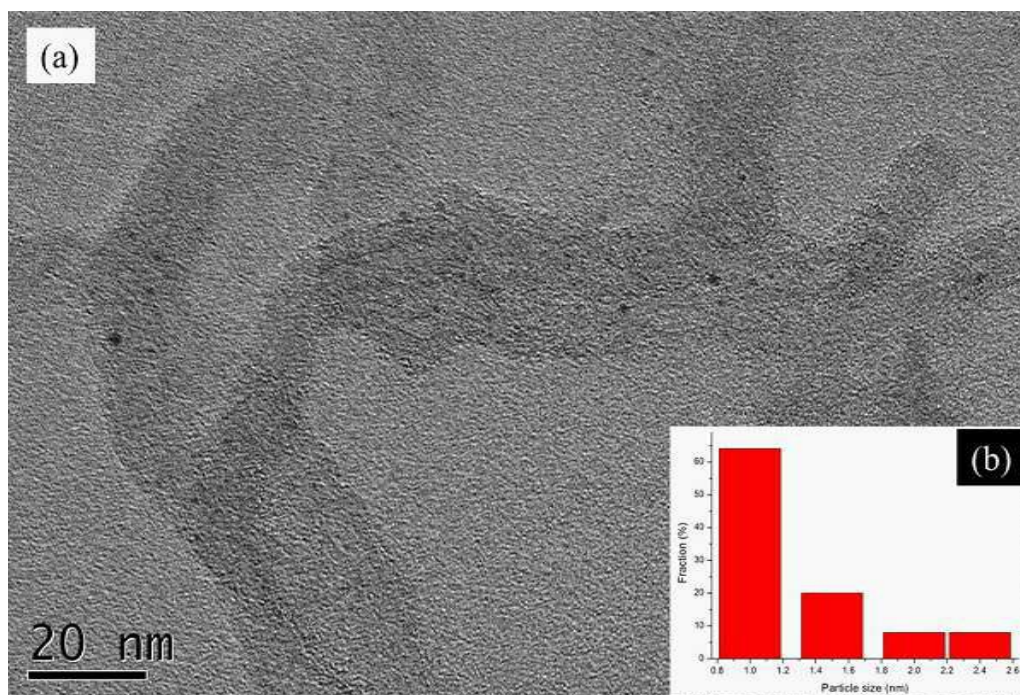
도면2



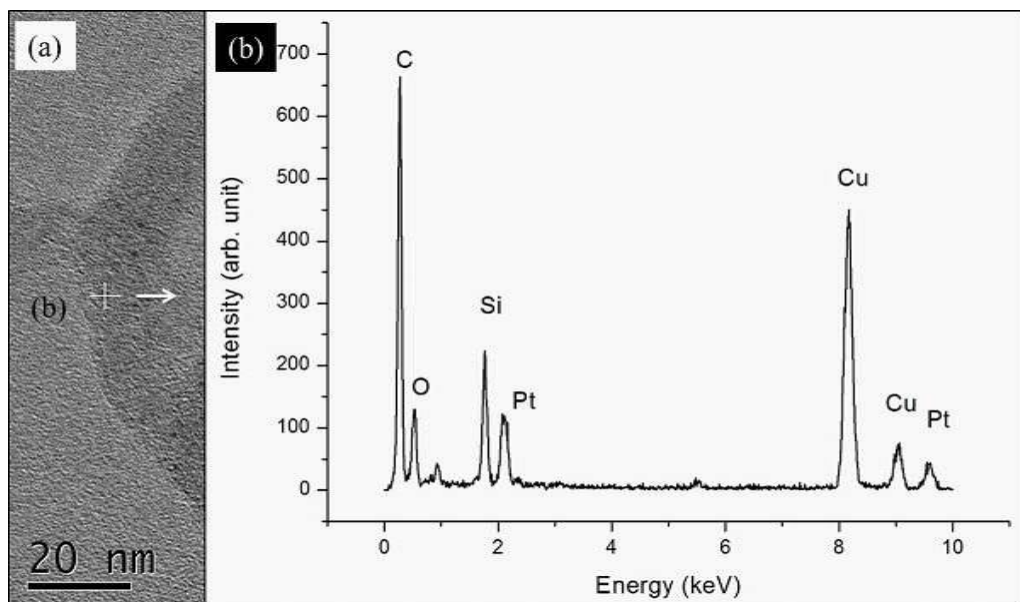
도면3



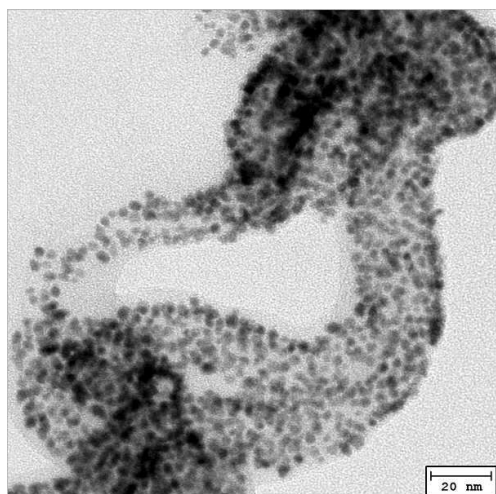
도면4



도면5



도면6



도면7

