

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012년 7월 12일 (12.07.2012)



(10) 국제공개번호
WO 2012/093776 A2

- (51) 국제특허분류:
B82B 3/00 (2006.01) B82B 1/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/009157
- (22) 국제출원일: 2011년 11월 29일 (29.11.2011)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0001727 2011년 1월 7일 (07.01.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 한국 과학기술원 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [KR/KR]; 대전 유성구 과학로 335, 305-701 Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 김
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 김상옥 (KIM, Sang Ouk) [KR/KR]; 대전 유성구 구성동 한국과학기술원, 305-701 Daejeon (KR). 이원준 (LEE, Won Jun) [KR/KR]; 대전 유성구 구성동 한국과학기술원 응용공학동, 305-701 Daejeon (KR). 이덕현 (LEE, Duck Hyun) [KR/KR]; 대전 유성구 구성동 한국과학기술원 응용공학동 신소재공학과, 305-701 Daejeon (KR). 이진아

(LEE, Jin Ah) [KR/KR]; 대전 유성구 구성동 한국과학기술원 응용공학동 신소재공학과, 305-701 Daejeon (KR).

(74) 대리인: 김강욱 (KIM, Kang Wook); 서울 서초구 서초동 1509-3 아트스페이스빌딩 3층, 137-070 Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

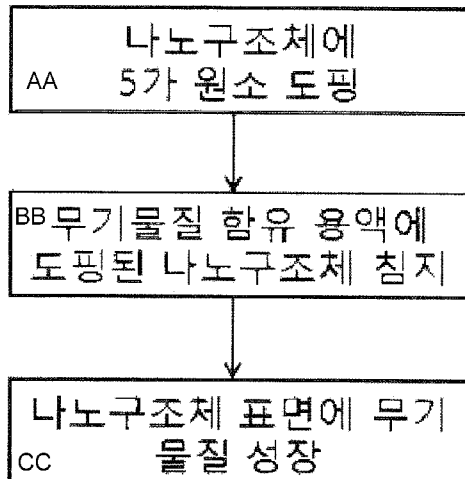
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING INORGANIC-NANOSTRUCTURE COMPOSITE MATERIAL, METHOD FOR PREPARING CARBON NANOTUBE COMPOSITE USING SAME, AND CARBON NANOTUBE COMPOSITE PREPARED THEREBY

(54) 발명의 명칭: 무기-나노구조체 복합소재 제조방법, 이를 이용한 탄소나노튜브 복합체 제조 방법 및 이에 의하여 제조된 탄소나노튜브 복합체

[Fig. 1]



- AA ... Doping of pentavalent element to nanostructure
- BB ... Dipping of doped nanostructure in inorganic material-containing solution
- CC ... Growth of inorganic material on the surface of nanostructure

(57) Abstract: Provided are a method for preparing an inorganic-nanostructure composite material, a method for preparing a carbon nanotube composite using the same, and the carbon nanotube composite prepared thereby. The method for preparing an inorganic-nanostructure composite material according to the invention comprises the steps of: doping a pentavalent element to a nanostructure; and growing an inorganic material from the pentavalent element-doped point by dipping the nanostructure on which the pentavalent element has been doped in the precursor solution of the inorganic material to be grown. Accordingly, the invention utilizes, as an inorganic material crystallization point, the resultant formed by doping the pentavalent element such as nitrogen to the nanostructure instead of the formation of a separate coating layer to an organic material-based nanostructure or the bonding of a bonding group to the surface of the organic material-based nanostructure. Therefore, the bondability of the nanostructure and the inorganic material can be increased in an economical and effective manner. Furthermore, an inorganic-nanostructure in which the inorganic material and the nanostructure are chemically bonded can be prepared.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 공개:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, —
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를
별도 공개함 (규칙 48.2(g))

무기-나노구조체 복합소재 제조방법, 이를 이용한 탄소나노튜브 복합체 제조 방법 및 이에 의하여 제조된 탄소나노튜브 복합체가 제공된다. 본 발명에 따른 무기-나노구조체 복합소재 제조방법은 나노구조체에 5가 원소를 도핑하는 단계; 및 성장시키고자 하는 무기물질의 전구체 용액에 상기 5가 원소가 도핑된 나노구조체를 침지시켜, 상기 5가 원소 도핑지점으로부터 무기물질을 성장시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하며, 본 발명에 따르면, 유기 기반의 나노구조체에 별도의 코팅층을 형성시키거나, 결합기를 표면에 결합시키는 대신, 나노구조체에 질소와 같은 5가 원소를 도핑시켜, 이를 무기물질 결정화 지점으로 활용한다. 따라서 나노구조체와 무기물질의 결합성을 경제적이고, 효과적인 방식으로 증가시킬 수 있으며, 무기물질과 나노구조체가 화학적으로 결합된 무기-나노구조체 제조가 가능하다.

명세서

발명의 명칭: 무기-나노구조체 복합소재 제조방법, 이를 이용한 탄소나노튜브 복합체 제조 방법 및 이에 의하여 제조된 탄소나노튜브 복합체

기술분야

- [1] 본 발명은 무기-나노구조체 복합소재 제조방법, 이를 이용한 탄소나노튜브 복합체 제조 방법 및 이에 의하여 제조된 탄소나노튜브 복합체에 관한 것으로, 보다 상세하게는 나노구조체를 5가 원소로 도핑시킴으로써 무기물질이 나노구조체에 효과적으로 코팅, 결합될 수 있는 무기-나노구조체 복합소재 제조방법, 이를 이용한 탄소나노튜브 복합체 제조 방법 및 이에 의하여 제조된 탄소나노튜브 복합체에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 나노구조체(Nanostructure)는 나노스케일의 미세 구조물을 의미하며, 미세기술 수요에 따라, 그 응용 범위가 점차 넓어지고 있다. 이러한 나노구조체 중 하나가 탄소에 기반한 탄소나노구조체이며, 탄소나노구조체 중 하나인 탄소나노튜브(CNT)는 지구상에 다량으로 존재하는 탄소로 이루어진 탄소 동소체로서 하나의 탄소가 다른 탄소원자와 육각형 벌집무늬로 결합된 튜브형태, 즉 탄소가 육각을 이루는 흑연 구조를 가지는 물질이며, 튜브의 직경이 나노미터 수준으로 극히 작은 영역의 물질이고, sp² 혼성화를 나타낸다. 하지만 탄소나노튜브와 같은 탄소나노구조체는 넓은 표면적과 함께 탄소가 가지는 낮은 화학반응성으로 인하여, 산성 혼합물과 함께 사용되어 지거나, 다양한 고분자물질에 결합된 복합체 형태로 사용되어 왔다. 그러나, 금속과 같은 무기물질의 경우 전형적인 유기물질인 탄소나노구조체와의 낮은 결합성을 나타내며, 이를 해소하기 위해서는 탄소나노구조체에 별도의 결합층을 코팅하는 공정이 요구되었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [3] 따라서 본 발명이 해결하려는 과제는 나노구조체에 무기물질이 효과적으로 결합, 코팅될 수 있는 무기-나노구조체 복합체 제조방법 및 이에 의하여 제조된 무기-나노구조체 복합체를 제공하는 것이다.
- [4] 본 발명이 해결하려는 또 다른 과제는 탄소나노구조체에 무기물질을 효과적으로 코팅할 수 있는 경제적인 방식의 탄소나노구조체 복합체 제조방법 및 이에 의하여 제조된 탄소나노구조체를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [5] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 나노구조체에 5가 원소를 도핑하는

단계; 성장시키고자 하는 무기물질의 전구체 용액에 상기 5가 원소가 도핑된 나노구조체를 침지시켜, 상기 5가 원소 도핑지점으로부터 무기물질을 성장시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 무기-나노구조체 복합소재 제조방법을 제공한다.

- [6] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 나노구조체는 탄소나노구조체로서, 육각의 흑연 구조를 포함하며, 상기 도핑된 5가 원소는 상기 흑연 구조의 탄소를 치환시킨다.
- [7] 본 발명의 일 실시예에서 상기 탄소나노구조체는 탄소나노튜브, 탄소나노와이어 및 그래핀으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이며, 상기 무기물질을 성장시키는 단계는 별도의 가열 공정 없이 상기 나노구조체를 상기 전구체 용액에 침지시킨 후, 소정 시간 침지 상태를 유지하는 방식으로 진행된다.
- [8] 본 발명의 일 실시예에서 상기 무기물질은 상기 금속, 금속산화물 및 바이오미네랄로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이며, 상기 바이오미네랄은 실리카(silica), 칼슘 카보네이트(Calcium carbonate), 금(Au), 타이타늄 옥사이드(Titanium oxide), 루테늄 옥사이드(Ruthenium oxide), 징크 옥사이드(Zinc oxide), 망간 다이옥사이드(Manganese dioxide), 은(Ag), 백금(Pt) 및 몰리브덴 옥사이드(Molybdenum oxide)로 구성된 군에서 선택된다.
- [9] 본 발명은 또한 상술한 방법에 의하여 제조된 무기-나노구조체 복합소재를 제공한다.
- [10] 본 발명은 상기 또 다른 과제를 해결하기 위하여, 무기물질이 코팅된 탄소나노튜브 복합체 제조방법으로, 상기 방법은 탄소나노튜브에 5가 원소를 도핑하는 단계; 및 상기 도핑된 탄소나노튜브를 무기물질로 코팅하는 단계를 포함하며, 여기에서 상기 무기물질 코팅단계는 코팅하고자 하는 무기물질이 함유된 용액에 상기 5가 원소가 도핑된 탄소나노튜브를 침지시킨 후 소정 시간 유지하는 방식으로 진행되는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 복합체 제조방법을 제공한다.
- [11] 본 발명의 일 실시예에서 상기 탄소나노튜브는 기판으로부터 수직성장한 복수 개이며, 상기 방법은 상기 코팅 단계 전에 상기 복수 개의 탄소나노튜브 사이로 상기 무기물질이 함유된 용액이 충분히 침투하도록 상기 탄소나노튜브를 친수처리하는 단계를 더 포함하며, 상기 친수처리 단계는 상기 탄소나노튜브를 친수성 용매에 침지시키는 방식으로 진행된다.
- [12] 본 발명의 일 실시예에서 상기 기판은 철, 니켈 및 구리로 구성된 군에서 선택된 촉매가 증착되어 있으며, 상기 탄소나노튜브는 플라즈마 화학증착(plasma enhanced chemical vapor deposition)방법, 스퍼터링 및 고분자의 흑연화로 구성된 군에서 선택된 방법으로 수직성장된다. 또한, 상기 무기물질은 상기 금속, 금속산화물 및 바이오미네랄로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나로서, 여기에서 상기 바이오미네랄은 실리카(silica), 칼슘 카보네이트(Calcium

carbonate), 금(Au), 타이타늄 옥사이드(Titanium oxide), 루테늄 옥사이드(Ruthenium oxide), 징크 옥사이드(Zinc oxide), 망간 다이옥사이드(Manganese dioxide), 은(Ag), 백금(Pt) 및 몰리브덴 옥사이드(Molybdenum oxide)로 구성된 군에서 선택된다.

- [13] 본 발명은 상술한 방법에 의하여 제조된 탄소나노튜브 복합체를 제공한다. 또한 본 발명은 표면에 무기물질이 코팅된 탄소나노구조체로서, 상기 탄소나노구조체에는 5가 원소가 도핑되며, 상기 코팅된 무기물질은 상기 5가 원소가 도핑된 탄소나노구조체 지점으로부터 결정화된 것을 특징으로 하는, 표면에 무기물질이 코팅된 탄소나노구조체를 제공한다.

발명의 효과

- [14] 본 발명에 따르면, 유기 기반의 나노구조체에 별도의 코팅층을 형성시키거나, 결합기를 표면에 결합시키는 대신, 나노구조체에 질소와 같은 5가 원소를 도핑시켜, 이를 무기물질 결정화 지점으로 활용한다. 따라서 나노구조체와 무기물질의 결합성을 경제적이고, 효과적인 방식으로 증가시킬 수 있으며, 무기물질과 나노구조체가 화학적으로 결합된 무기-나노구조체 제조가 가능하다. 더 나아가, 종래의 탄소나노구조체와 비교하여 본 발명에 따른 탄소나노구조체는 화학적으로 표면에 결합된 무기물질로 인하여, 전기전도도 및 화학반응성이 크게 향상되며, 특히 본 발명의 일 실시예에 따라 바이오미네랄이 코팅된 질소-도핑 탄소나노튜브(NCNT) 수직 어레이는 생체모방 연구에 관련된 생물 무기물의 합성연구에 유용하다.

도면의 간단한 설명

- [15] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 무기-나노구조체 복합소재 제조방법의 단계도이다.
- [16] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 무기물질이 코팅된 탄소나노튜브 복합체 제조방법의 단계도이다.
- [17] 도 3의 (a)는 일 실시예에 따른 질소가 도핑된 탄소나노튜브(NCNT)의 구조와 아민 전구체를 거쳐서 바이오미네랄을 형성하는 바이오미네랄화 공정을 나타낸 모식도이다. (b)~(e)는 SEM(scanning electron microscope)과 TEM(transmission electron microscope)의 분석 결과를 나타낸 사진이다[(b):NCNT의 SEM 사진 (c):NCNT의 TEM사진 (d):실리콘 옥사이드가 코팅된 NCNT의 SEM사진과 TEM사진 (e):칼슘카보네이트가 코팅된 CNT의 SEM사진과 TEM사진].
- [18] 도 4의 (a)는 일 실시예에 따른 바이오미네랄화 과정을 묘사한 모식도이다.(b)~(e)는 SEM과 TEM의 분석 결과를 나타낸 사진이다[(b):NCNT 수직 어레이의 단면 SEM 사진 (c):NCNT 수직 어레이의 평면 SEM 사진 (d):실리콘 옥사이드가 코팅된 NCNT 수직 어레이의 SEM사진 (e):칼슘카보네이트가 코팅된 NCNT 수직 어레이의 SEM사진].
- [19] 도 5는 일 실시예에 따른 바이오미네랄화 공정 후에 변화한 XPS(X-ray

- photoelectron spectroscopy) 실험 결과를 나타낸 그래프이다[(a):N과 C_{1s}가 같이 존재할 때의 탄소 피크 (b): 피리딘릭 질소(N_p), 4가 질소(N_Q) 및 산화질소(N_{ox})가 같이 존재할 때의 질소 피크 (c): 실리콘 피크(Si_{2p}) (d): 칼슘 피크(Ca_{2p})].
- [20] 도 6은 일 실시예에 따른 NCNT, 실리콘 옥사이드가 코팅된 NCNT 및 칼슘카보네이트가 코팅된 NCNT의 XRD(X-ray diffraction) 분석 결과이다.
- [21] 도 7은 일 실시예에 따른 NCNT, 실리콘 옥사이드가 코팅된 NCNT 및 칼슘카보네이트가 코팅된 NCNT의 EDX(energy-dispersive spectroscopy) 분석 결과이다.
- [22] 도 8의 (a)는 일 실시예에 따른 실리콘 옥사이드가 코팅된 NCNT의 형성 메카니즘이고, (b)는 일 실시예에 따른 칼슘카보네이트가 코팅된 NCNT의 형성 메카니즘이다.
- [23] 도 9의 (a)는 일 실시예에 따른 금이 코팅된 NCNT의 SEM 사진이고, (b)는 TEM 분석 사진이다.
- [24] 도 10의 (a)는 일 실시예에 따른 타이타늄이 코팅된 NCNT의 형성 메타니즘이고, (b)는 저배율 SEM 사진, (c)는 고배율 SEM 사진이며, (d)는 저배율 TEM, (e)는 고배율 TEM 사진이다.
- [25] 도 11의 (a)는 일 실시예에 따른 루테튬 옥사이드가 코팅된 NCNT의 SEM 사진이고, (b)는 TEM 분석 사진이며, (c)는 XRF(X-Ray Fluorescence Spectrometry) 분석 결과이다.
- [26] 도 12의 (a)는 일 실시예에 따른 징크 옥사이드가 코팅된 NCNT의 SEM 분석 사진이고, (b)는 TEM 분석 사진이며, (c)는 EDS(Energy dispersive spectroscopy) 분석 결과를 그래프로 나타낸 것이다.
- [27] 도 13의 (a)는 일 실시예에 따른 망간 옥사이드가 코팅된 NCNT의 SEM 사진이고, (b)는 TEM 분석 사진이며, (c)는 TEM-EDS 분석 결과를 그래프로 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [28] 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법 및 이하에 기술하는 실험 방법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.
- [29] 본 발명은 나노구조체 자체에 별도의 기능기를 결합시키거나, 결합층을 코팅하는 대신, 나노구조체 자체에 5가 원소(여기에서 5가 원소는 5개의 최외곽전자를 갖는 원소로서, 질소가 대표적인 예이다)를 도핑시켜, 나노구조체의 구성원소를 5가 원소로 치환시켰다. 상기 도핑 지점의 5가 원소는 특히 상기 나노구조체 표면의 원소를 치환하며, 상기 치환된 5가 원소 위치로부터 무기물질이 핵형성, 결정화된다. 본 발명에서 나노구조체는

나노스케일의 구조체로서, 특히 유기 기반의 나노구조체를 의미한다. 그 일 예로서 탄소나노튜브, 탄소나노와이어, 그래핀과 같은 탄소나노구조체가 상기 나노구조체로 사용될 수 있으며, 6개의 탄소가 육각 구조를 이루는 흑연 구조의 탄소나노구조체가 상기 나노구조체로 사용될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에서 사용되는 5가 원소인 질소는 도핑에 의하여 상기 육각 구조를 이루는 탄소 중 어느 하나 이상을 치환하게 되며, 흑연 구조의 특성상 이러한 치환된 질소는 피리딘릭 형태(pyridinic) 또는 4가 아민(quarternary) 형태가 되며, 상기 질소는 반응 활성 지점으로, 무기물질과 유기기반의 나노구조체 사이에 화학적 결합 위치를 제공한다.

발명의 실시를 위한 형태

- [30] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 무기-나노구조체 복합소재 제조방법의 단계도이다. 여기에서 무기-나노구조체 복합소재는 무기물질이 나노구조체와 결합된 물질소재를 의미하며, 보다 구체적으로는 무기물질이 유기 기반의 나노구조체(organic nanostructure)를 코팅하는 형태의 복합 소재를 의미한다.
- [31] 도 1을 참조하면, 먼저, 나노구조체에 5가 원소를 도핑한다. 상기 5가 원소 도핑은 당업계에서 통용되는 다양한 방식으로 수행될 수 있는데, 예를 들면, 스퍼터링 공정 등으로 5가 원소를 도핑할 수 있다. 도핑된 상기 5가 원소는 이후 진행되는 무기물질과 나노구조체 사이의 결합을 촉진시키므로, 본 발명의 경우 상기 5가 원소의 도핑양에 따라 무기물질의 표면코팅 속도 및 두께 등을 제어할 수 있다.
- [32] 이후 코팅시키고자 하는 무기물질을 함유하는 용액에 상기 5가 원소가 도핑된 나노구조체를 침지시킨다. 상기 무기물질 함유 용액은 무기물질 자체를 함유할 수 있으나, 이와 달리 상기 용액은 5가 원소와의 반응에 따라 나노구조체 표면에 원하는 무기물질층이 형성될 수 있는 전구체 용액일 수 있다. 상기 용액으로의 침지에 따라 상기 5가 원소 도핑지점으로부터 무기물질이 성장한다.
- [33] 본 발명의 일 실시예에서 상기 나노구조체는 탄소나노구조체와 같은 유기 나노구조체이며, 상기 탄소나노구조체는 6개의 탄소가 육각을 이루는 흑연 구조를 포함한다. 따라서 외부의 물리적인 힘에 의하여 도핑되는 5가 원소는 육각 구조를 깨뜨리면서 나노구조체에 주입되며, 이로써 5가 원소는 도핑 후 진행되는 화학반응의 활성지점(active site)이 된다. 여기에서 흑연 구조를 포함하는 탄소나노구조체는 탄소나노튜브, 탄소나노와이어 또는 그래핀일 수 있으나, 본 발명의 범위는 이에 제한되지 않는다.
- [34] 또한, 나노구조체에 코팅되는 무기물질은 금속이나, 금속 산화물 또는 바이오미네랄일 수 있다. 여기에서 상기 바이오미네랄은 바이오미네랄화, 즉 마이크로나 나노 스케일의 유기 매트릭스위에 무기물로 결정화되어, 증착되는 천연 자기 조립 방법으로 증착될 수 있는 무기물질을 통상적으로 지칭하며, 본 발명에서는 통상의 금속, 금속산화물과 이러한 천연 자기 조립화될 수 있는

바이오미네랄을 서로 분리하여 지칭하나, 상기 바이오미네랄의 일부는 상기 금속 또는 금속 산화물에 포함될 수 있다. 현재까지 바이오미네랄은 약 10종 정도 보고되고 있으며, 이러한 바이오미네랄을 얻기 위한 바이오미네랄화는 천연의 상태, 즉 주위 압력, 실온이나 그 이하, 중성에 가까운 pH, 염기성 수용액의 분위기에서 발생할 수 있다. 이러한 바이오미네랄화 기작은 기체 증착에 대하여 흥미있는 대안으로 여겨지는데, 그 이유는 기체 증착 방법과 비교하여, 염기성 수용액의 가격이 더 저렴하고, 더 빠른 증착 속도와 낮은 에너지 소비율을 나타내므로 유리하다. 하지만, 바이오미네랄화에 있어서 주조 물질로 사용될 수 있는 물질의 종류에는 구 한계가 있으므로 합성물을 제조하는데 있어서 부분적으로만 사용되어왔다. 즉, 생물 무기물(바이오미네랄)의 형성에 있어서 주조 물질의 기능성은 필수불가결한 요소로서, 효과적인 주조물질의 제조는 매우 중요하다. 하지만, 종래에는 주조물질로 사용되는 유기 매트릭스의 약한 열적 안정성과, 지속성 열화 등의 문제로 바이오미네랄이 액상 환경에서 증착될 수 있는 유기 매트릭스의 종류가 극히 제한되었다. 하지만, 본 발명은 이러한 바이오미네랄화에 있어서, 도핑된 탄소나노구조체를 주조물질로 사용함으로써, 액상에서 바이오미네랄이 효과적으로 나노구조체에 증착되었다.

- [35] 본 발명에서 바이오미네랄은 실리카(silica), 칼슘 카보네이트(Calcium carbonate), 금(Au), 타이타늄 옥사이드(Titanium oxide), 루테튬 옥사이드(Ruthenium oxide), 징크 옥사이드(Zinc oxide), 망간 다이옥사이드(Manganese dioxide), 은(Ag), 백금(Pt) 및 몰리브덴 옥사이드(Molybdenum oxide)로 구성된 군에서 선택된 어느 하나 이상일 수 있으나, 본 발명에서 상기 5가 원소가 도핑된 나노구조체와 결합하는 무기 물질의 종류는 상술한 예에 의하여 제한되지 않는다. 또한, 본 발명에서 상기 나노구조체는 육각의 흑연구조를 포함하는 탄소나노구조체이며, 본 발명의 일 실시예에서는 탄소나노구조체 중 탄소나노튜브를 사용하여, 무기물질이 코팅된 탄소나노튜브 복합체를 제조하였다.
- [36] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 무기물질이 코팅된 탄소나노튜브 복합체 제조방법의 단계도이다. 도 2를 참조하면, 먼저 탄소나노튜브에 5가 원소를 도핑한다. 도핑된 5가 원소는 탄소나노튜브의 표면 탄소 중 일부를 치환하게 되며, 도핑된 5가 원소가 무기물질의 결정화에 있어서의 핵형성(nucleation) 위치를 제공한다. 이후, 상기 5가 원소가 도핑된 탄소나노튜브를 무기물질로 코팅하는데, 이때 상기 무기물질의 코팅은 코팅하고자 하는 무기물질이 함유된 용액에 상기 5가 원소가 도핑된 탄소나노튜브를 침지시키는 소위 침지 방식으로 진행된다. 본 발명은 특히 이러한 침지 공정에 있어서, 온도를 상온으로 유지하였으며, 이로써 경제적인 복합체 제조가 가능하다.
- [37] 하기 설명되는 실시예에서 상기 탄소나노튜브는 기관으로부터 수직성장한 복수 개이며, 상기 코팅 단계 전에 상기 복수 개의 탄소나노튜브 사이로 상기 무기물질이 함유된 용액이 충분히 침투하도록 상기 탄소나노튜브는

친수처리된다. 본 발명의 일 실시예에서는 에탄올과 같은 친수용매에 탄소나노튜브를 침지시키는 방식으로 탄소나노튜브의 전처리가 진행되었다. 또한, 상기 탄소나노튜브의 수직성장은 철, 니켈 및 구리로 구성된 군에서 선택된 촉매가 증착되어 있는 기판에서 플라즈마 화학증착(plasma enhanced chemical vapor deposition)방법, 스퍼터링 및 고분자의 흑연화로 구성된 군에서 선택된 어느 하나의 방법으로 수행될 수 있다. 상기 무기물질의 종류는 상술한 바와 같이 용액 상태에서 나노구조체에 도핑된 5가 원소와 반응하여, 결정화될 수 있는 임의의 모든 종류가 본 발명의 무기물질에 속한다.

- [38] 본 발명의 일 실시예에서는, 무기물질을 함유하는 용액에 상기 질소가 도핑된 탄소나노튜브를 침지시키는 방식으로 탄소나노튜브에 무기물질을 코팅하였으며, 이때, 탄소나노튜브에 도핑된 질소가 결합 및 핵형성 위치로서 활용될 수 있음을 확인하였는데, 본 발명의 일 실시예는 무기-나노구조체 복합소재의 제조방법이 바이오미네랄화에 응용될 수 있으며, 이때 질소가 도핑된 탄소나노튜브를 유기 매트릭스로 사용할 경우 바이오무기물 막과 같은 복합 소재의 합성에 있어 새롭고 유용한 방법을 제시할 수 있음을 확인할 수 있었다.
- [39] 본 발명의 일 실시예는 (a) 기판에 NCNT를 수직 방향으로 성장시켜 NCNT 수직 어레이를 제조하는 단계; (b) 상기 NCNT 수직 어레이를 바이오미네랄을 포함하는 침지용액에 침지시켜 바이오미네랄이 코팅된 NCNT를 제조하는 단계; (c) 상기 바이오미네랄이 코팅된 NCNT 수직 어레이를 워싱(washing)하는 단계; 및 (d) 상기 워싱된 바이오미네랄이 코팅된 NCNT 수직 어레이에서 잔류 수분을 제거하는 단계를 포함하는 무기물질이 코팅된 탄소나노튜브 복합체의 제조방법 및 이에 의하여 제조된 탄소나노튜브 복합체에 관한 것으로, 여기에서 무기물질로 바이오미네랄이 사용되었으나, 본 발명의 범위는 이에 제한되지 않는다.
- [40] 본 발명의 상기 실시예에 있어서, 상기 기판은 Si, SiO₂, Si/SiO₂, ITO(Indium Tin Oxide) 및 FTO(Fluoride doped Tin Oxide)를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 SiO₂를 사용할 수 있다. SiO₂ 기판의 경우, HF등을 사용하여 제작된 CNT 매트와 기판을 분리하여 ITO, FTO 및 플렉서블한 플라스틱 등을 재료로 하여 제작된 다른 기판에 올려 사용이 가능하여 이 발명에서 바람직하게 사용될 수 있다. 본 발명에 있어서, 기판은 전자빔을 이용한 진공증착(electron beam evaporation)에 의해서 얇은 막 철 촉매로 코팅되어진다. 상기 전자빔을 이용한 진공증착은 매우 높은 전압을 가하여 필라멘트에서 방출된 열전자들을 증발원에 충돌시킴으로써 발생하는 열에 의해 증착하고자 하는 재료를 증발시켜 기판에 증착시키는 방법으로서, 이는 고진공(10^{-5} torr 이하)하에서 수냉 도가니를 사용하므로 저항가열식의 단점인 오염이 비교적 적고 고에너지를 가진 열전자를 접촉하기 때문에 고융점 재료도 증착을 할 수 있으며 증착속도 조절이 용이하여 최근에 널리 사용되고 있는 방법이다.

- [41] 본 발명의 실험에서 사용된 나노구조체인 탄소나노튜브는 질소가 도핑된 질소도핑탄소나노튜브(NCNT)이며, 본 발명은 NCNT가 CNT의 다른 물리적 성질은 저하시키지 않으면서 정도, 전기적 전도도 및 화학적 반응성을 향상시키는 독특한 성질을 가지고 있다는 점에 기초한 것이다. 또한, 본 발명자는 기판에서 NCNT를 수직 방향으로 성장시키기 위한 방법으로 스퍼터링, 고분자의 흑연화, 고온에서 NH_3 가스를 사용하는 CVD성장을 포함하는 몇 가지 방법을 사용하였으며, 이 중 스퍼터링이나 고분자의 흑연화의 경우 합성 후 바로는 수직배열이 불가능하고 외부장을 이용하여 2 단계로서만 수직배열이 가능한 단점이 있다. 또한, NCNT의 수직성장에 있어서 열 CVD 법도 사용 가능하나 PECVD 법에 비하여 외부장의 힘이 적기 때문에 수직성장된 CNT의 길이와 직선도가 떨어지는 약점을 가지고 있다. 열 CVD법으로 합성된 CVD의 경우 짧은 CNT 활용이 필요한 경우에 사용이 가능하다. 상기 방법들 중 특히 고온에서 NH_3 가스를 사용하는 CVD성장하는 방법(plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD)은 화학반응성의 증가와 표면적 확장이 입증되어진 NCNT의 수직적 어레이를 합성할 수 있는 이점이 있어, 이 발명에서 바람직하게 사용될 수 있다.
- [42] 본 발명에 있어서, 상기 PECVD는 수소와 암모니아 가스의 혼합물을 흘리는 분위기하에서 750°C 로 가열되어 수행된다. 이 때, 혼합 가스는 $0.2\sim 0.6\text{torr}$ 의 압력으로 흘러진다. 암모니아는 혼합 가스내에 $20\sim 40\text{vol}\%$ 범위로 포함되어 있으며, 주위의 가스에 대한 전체 유량율은 등방성 모양으로 촉매 입자를 만들기 위해 강화되어진다. 챔버의 압력은 4.5torr 로 증가하고, DC 플라즈마는 바닥 기판과 관련된 540V 의 음극 DC 전압과 함께 활성화 되어진다. 이후, $30\text{초}\sim 90\text{초}$ 동안 $3\sim 7\text{sccm}$ 의 유량율로 탄화수소 가스가 천천히 흘러줌으로써 촉매 어레이로부터 수직 성장된 복수 개의 탄소나노튜브 어레이를 제조할 수 있다.
- [43] 본 발명에 있어서, 상기 NCNT 수직 어레이는 질소 도핑에 의하여 그 구조 내에 4가 아민 및 피리딘릭 아민을 포함하기 때문에 바이오미네랄화와 같은 무기물질 코팅에 있어서, 우수한 구조물(template)로 사용될 수 있다. 특히 표면 도핑 5가 원소는 무기물질 증착을 위한 위치가 될 뿐 아니라 습윤성의 향상과 함께 더 낮은 표면에너지를 제공한다. 따라서, 상기 표면 도핑 5가 원소에 의하여 실리카, 칼슘 카보네이트와 같은 일반적인 무기물질은 정교한 층상 구조를 가진 NCNT 수직 어레이의 표면에 증착될 수 있으며, 이로써 나노혼성 물질을 우수한 구조물과 함께 쉽고 빠르게 준비할 수 있고 다른 무기물의 증착에도 활용할 수 있다(도 3의 (a)).
- [44] 도 3의 (a)를 참조하면, 본 발명에 따라 5가 원소가 도핑된 탄소나노구조체에 금속, 금속산화물, 또는 바이오미네랄과 같은 무기물질이 코팅된 복합 탄소나노구조체를 얻을 수 있는 것을 알 수 있다. 본 발명의 일 실시예에서 사용된 무기물질 코팅은 바이오미네랄과 같은 무기물질이 포함된 pH $6\sim 8.5$ 인 침지용액을 이용하여, 단순한 침지코팅(dip-coating) 방식으로 수행된다. 상기

침지 공정 전 NCNT 수직 어레이를 친수성 용매에 먼저 침지시켰는데, 만약, 에탄올과 같은 친수성 용매에 침지시키지 않은 경우 본 실험에서 사용된 20 μ m 깊이까지 무기물질 함유 용액의 침투가 힘들었으며 10 μ m 부근에서 침투가 중단되는 현상을 관찰할 수 있었다. 하지만, 10 μ m 이하의 수직성장 NCNT 경우 친수성 용매를 사용하지 않더라도 바이오미네랄이 코팅이 되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 침지코팅 공정에 사용되는 수용액은 NCNT 수직 어레이의 붕괴가 일어나지 않도록 하는 모세관과 장력을 만들어 낼 수 있는 장점이 있다. NCNT의 구조와 아민 전구체를 거쳐 무기물질이 코팅되는 공정을 도 3의 (a)에서 모식도로 나타내었고, 도 4의 (a)에서는 본 발명에 따른 무기-나노구조체 복합소재 제조공정의 개략도를 나타내었다.

- [45] 본 발명에 있어서, 5가 원소 도핑 나노구조체인 NCNT에 바이오미네랄인 실리카를 코팅시켰을 때, FE-SEM 및 HR-TEM으로 실리카 코팅된 특별한 형태의 NCNT 복합체를 관찰할 수 있다. FE-SEM 시험을 하는 과정에서 샘플이 파괴되면서 실리카 코팅된 NCNT의 작은 조각이 생겨날 때, NCNT가 실리카 입자들의 집합체로 덮혀 있다는 것을 알 수 있다. HR-TEM을 사용하여 형태를 세밀하게 관찰하면, NCNT의 내부 표면은 실리카 필름에 의해서 덮여져 있고 실리카 필름의 두께는 4 ± 1 nm임을 알 수 있다. 이를 통해, 실리카 코팅화 과정에서 실리카 필름이 NCNT에 매우 얇게 접점되어 있다는 점과 우수한 접착력을 가지고 있다는 사실을 나타낸다. 하지만, CNT 코팅의 경우 원래의 CNT의 경우에는 CNT의 표면에 실리카가 부분적으로 증착되는 모습이 관찰되는데, 이상의 결과는 실리카와 NCNT 사이에 특별한 상호작용이 존재함을 증명한다. 또한, 도 5는 x-ray photoelectron spectroscopy(XPS)로 NCNT 수직 어레이 주조물과 비교된 무기물질(실리카) 코팅 NCNT 복합체의 스펙트럼을 조사한 것이다. NCNT 위로 무기물질 코팅이 형성되는 것이 가능한 이유를 연구하기 위하여, 탄소와 질소 XPS가 NCNT의 구조와 화학적인 조성의 연구를 위하여 사용되어졌다. NCNT 수직어레이 주조물은 탄소 XPS 스펙트럼에서 매우 강한 질소가 탄소 피크와 함께 나타난다(285.5eV). 그러나, 무기물질 코팅 공정 후에 C_N 피크는 사라지고 C_{1s} 피크 강도 또한 감소된다. (도 5의 (a)) 탄소 XPS 결과에 근거하였을 때, 질소가 도핑된 CNT의 위치와 무기물질 사이에는 특별한 상호작용이 발생하는 것을 알 수 있다. 상세한 메커니즘을 이해하기 위하여, 질소 XPS를 통한 연구를 추가로 진행하였다. 전자가 풍부한 질소 치환체가 흑연층에 있는 탄소에 대체되었을 때, 4가지 타입이 XPS 피크를 관찰할 수 있었다 (피리딘 질소(N_P), 피롤릭 질소(N_{PYR}), 4가 질소(N_Q), 산화질소(N_{OX})). 비나선형 질소 XPS는 피리딘 질소(398eV), 4가 질소(400.8eV), 산화질소(402~406eV)의 스펙트럼을 나타낸다. 피롤릭 질소에 대한 피크(399eV)는 N_P 와 N_Q 에 가려진다. 복합체 제조 후에 무기물질이 코팅된 NCNT 어레이는 N_{PYR} 에 대한 하나의 피크만 나타낸다(도 5의(b)). 이러한 결과에 따르면, 무기물질 코팅과 좀더 관련된 N_P 와 N_Q 는 무기물 코팅 박막을 형성하는데 있어서

중요한 초기 핵형성 위치를 제공한다고 생각할 수 있다. 이 사실은 5가 원소 도핑 탄소나노구조체에 무기물질 코팅되는 현상에 대한 중요 핵심 원리가 될 수 있다. 본 실험예에서 사용된 무기물질인 실리카와 칼슘카보네이트 막의 형성 메카니즘은 알려져 있지 않다. 그러나 아미노 그룹은 실리카와 칼슘카보네이트의 반응을 위한 핵형성 위치로 역할을 한다고 생각되어진다. 또한, 실리카에 있는 실리콘의 Si_{2p} 피크가 약 103.5eV로 상승하는 것이 보고되었다. 도 5의 (c)에서 보여지는 것처럼, 104eV에서 나타난 피크는 NCNT 위에 코팅된 실리카로부터 유발된 것임을 알 수 있다. 칼슘카보네이트 코팅된 NCNT의 경우에는 두 종류의 칼슘 피크가 347348eV의 영역에서 나타나는데, 이는 이전에 보고된 결과와 일치했다.(도 5의(d)).

[46] 본 발명에 있어서, 상기 (c)단계의 워싱은 3차 증류수를 사용하였으며, 워싱할 때에는 코팅이 이루어진 개체 위에 증류수를 10번 이상 뿌려주거나 코팅이 이루어진 개체를 증류수에 담그는 등의 방식을 사용하였고 워싱에 소요되는 시간에는 제한을 두지 않았다. 본 실험에 사용된 무기물질 함유 용액은 물에 대한 용해도가 높기 때문에 NCNT 가닥에 결합이 되지 않은 무기물질이 워싱 과정 동안 물에 용해되어 제거될 수 있다. 본 발명에 있어서, 상기 (d)단계의 잔류수분 제거는 450~550°C에서 20~40분동안 수행되는 것을 특징으로 한다. 이와 같이, 고온에서 고진공으로 잔류 용액을 빠르게 증발시키는 것을 통해 무기물질로 코팅된 NCNT 수직 어레이를 대면적(1cm×1cm)으로 유지하여 활용할 수 있게 한다.

[47] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것이 아니라는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[48]

[49] 실시예 1

[50] 실리카-나노구조체 복합소재 제조

[51] 실시예 1-1

[52] 5가 원소 도핑 나노구조체 제조

[53] 본 실시예에서는 나노구조체로 탄소나노튜브가 사용되었으며, 특히 기판 상에서 수직성장된 후, 5가 원소인 질소가 도핑된 탄소나노튜브(NCNT) 어레이가 탄소나노구조체로 사용되었다. 본 실시예에서 NCNT성장은 PECVD방법에 의하여 철 촉매가 증착된 실리콘 옥사이드 기판위에서 수행하였다. 실리콘 옥사이드 기판은 수소와 암모니아 가스의 혼합기체(암모니아: 40sccm 수소: 60sccm 아세틸렌: 5sccm 또는 암모니아: 20sccm 수소: 80sccm 아세틸렌: 5sccm)를 흘리는 분위기하에서 750°C로 가열하였으며, 이때 혼합 기체의 압력은 0.4torr로 유지하였다. 가열한 기판의 온도를 3분미만의 시간 동안 천천히 하강시켰다. 챔버의 압력을 4.5torr로 올린

후, 접지 기판에 대하여 540V의 DC전압(Direct Current)을 가하여, DC 플라즈마를 활성화하였다. 1분동안 5sccm(standard cubic centimeter per minute)의 유량율로 아세틸렌 소스가스를 흘려줌으로써 촉매 어레이로부터 성장된 밀집한 수직의 NCNT 어레이를 제조하였다.

- [54] E-SEM(environmental scanning electron microscope)과 HR-TEM(high-resolution transmission electron microscopy) 확인 결과, NCNT가 성공적으로 제조되었음을 알 수 있었다(도 3의 (b) 및 (c)). 도 3의 (c)에서 NCNT는 다른 질소 도핑된 CNT에서 보여지는 것처럼 대나무와 같은 구조를 나타내었다. 여기서, NCNT의 대나무 형태 구조의 형성에는 질소의 존재가 주요한 요소가 된다는 사실이 제시되어있다. 또한, NCNT안에 질소의 존재는 energy-dispersive spectroscopy(EDX)(도 7)에 의해서 확인되어졌다. NCNT의 길이 및 지름의 분포를 측정하였을 때, NCNT의 길이는 약 10~20um 이고, 지름은 15~20nm인 것으로 밝혀졌다. 도 5의 (a)와 (b)에서는 NCNT 수직 어레이의 XPS 실험 결과를 그래프로 나타내었고, 도 6에서는 XRD의 분석결과를 그래프로 나타내었다.

[55]

[56] 실시에 1-2

[57] 무기물질 코팅

- [58] 실시예 1-1에서 제조된, 5가 원소 도핑 탄소나노튜브인 NCNT 수직 어레이를 친수성 용매인 에탄올에 1분 동안 담갔다가 꺼냈다. 이로써 무기물질 용액의 침투 효과를 향상시켰으며, 이는 상술한 바와 같다. 이후, 실리카를 포함하는 침지용액(무기물질 함유 용액)에 상온에서 4시간 동안 침지시키고, 증류수로 워싱하였다. 본 실시예에서 상기 실리카를 포함하는 침지용액은 소듐실리케이트 용액(26.5wt% SiO₂, Sigma Aldrich) 60mg 및 Tris. HCl 완충용액(6ml. 0.5M)을 혼합하여 제조하였다.

- [59] 도 3의 (d)에서 실리카가 코팅된 NCNT 수직 어레이의 SEM 및 TEM 사진을 나타내었으며, 도 4의 (d)에서는 실리카가 코팅된 NCNT 수직 어레이의 SEM 사진을 나타내었다. 실리카 코팅된 NCNT에 대한 NCNT의 XRD 패턴은 도 4에 나타내었으며, 실리카가 무정형의 형태로 존재하고 있으므로, 회절 피크는 관찰되지 않았다. 43°에서의 브로드한 피크는 CNT의 흑연화 구조의 (103)에 의해서 나타났다. 도 5에서는 실리카가 코팅된 NCNT 수직 어레이의 EDX분석 결과를 나타내었고, 도 8의 a에서는 실리카가 코팅된 NCNT 수직 어레이의 형성 메커니즘을 나타내었다.

[60]

[61] 실시에 1-3

[62] 건조 및 소성

- [63] 실시예 1-2에 따라 실리카가 코팅된 NCNT수직 어레이를 소성로(개성과학상사, Tube Furnace) 에 넣은 후 500°C에서 30분 동안 소성하여 수분을 제거함으로써, 수직적인 구조를 유지한 채, 무기물질인 실리카가 코팅된

탄소나노복합체인 NCNT 수직 어레이를 제조하였다.

[64]

[65] 실시예 2

[66] 칼슘카보네이트-나노구조체 복합소재 제조

[67] 무기물질로 칼슘카보네이트가 사용된 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 탄소나노튜브 복합체를 제조하였다.

[68] 본 실시예에서는 칼슘카보네이트(Aldrich)의 존재하에 Mili-Q 탈염수만으로 이산화탄소 가스를 4시간 동안 버블링시키고, 과량의 고체 칼슘 카보네이트는 필터를 통하여 제거하였으며, 여액은 이산화탄소로 30분동안 더 퍼지시킨 3mL의 과포화된 칼슘 비카보네이트 용액을 pH8.5의 암모니아 용액(1M HCl로 적정)과 혼합, 침지 용액을 제조하였다.

[69] 도 3의 (e)에서 명백하게 NCNT의 표면에 형성된 칼슘카보네이트 기둥이 나타났고, 칼슘카보네이트 격자에 의해서 감춰진 NCNT의 격자를 관찰할 수 있는, 칼슘 카보네이트가 코팅된 NCNT 수직 어레이의 SEM 및 TEM 사진을 나타내었으며, 도 4의 (e)에서는 칼슘 카보네이트가 코팅된 NCNT 수직 어레이의 SEM 사진을 나타내었다. 칼슘카보네이트가 코팅된 NCNT에 대한 NCNT의 XRD 패턴은 도 4에 나타내었다. XRD패턴에서 켈사이트 격자의 회절 피크는 (104), (110), (113), (202), (018), 및(116)의 켈사이트(calcite)에서 각각 기인되어 29.4°,35.9°,39.4°,43.1°,47.5° 및 48.5°에 나타남으로써 확인할 수 있었다. 43°에서의 브로드한 피크는 CNT의 흑연화 구조의 (103)에서 기인했다. 도에서는 칼슘 카보네이트가 코팅된 NCNT 수직 어레이의 EDX분석 결과를 나타내었고, 도 8의 b에서는 칼슘 카보네이트가 코팅된 NCNT 수직 어레이의 형성 메커니즘을 나타내었다.

[70]

[71] 실시예 3

[72] 금-나노구조체 복합소재

[73] NCNT 수직 어레이의 표면에 금을 코팅하는 것을 제외하고는 실시예 1과 같은 방법으로 금이 코팅된 NCNT 수직 어레이를 제조하였다.

[74] 본 실시예에서는 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 1g / Deionized Water (100ml) (25.4mM 농도)을 만들어서 염산에 의해서 적정된 암모니아 용액(pH 8.5)용액과 혼합, 침지용액을 제조하였다. 금이 코팅된 NCNT를 확인한 SEM 및 TEM 분석 결과를 도 9에 나타내었다.

[75]

[76] 실시예 4

[77] 타이타늄-나노구조체 복합소재

[78] NCNT 수직 어레이의 표면에 타이타늄을 코팅하는 것을 제외하고는 실시예 1과 같은 방법으로 타이타늄이 코팅된 NCNT 수직 어레이를 제조하였다.

[79] 본 실시예에서는 Titanium(IV) bis(ammonium lactato)dihydroxide solution을

3ml와 3ml의 염산에 의해서 적정된 암모니아 용액(pH 8.5)용액을 혼합하여 타이타늄 전구체 용액을 제조하였다. 타이타늄이 코팅된 NCNT를 확인한 SEM 및 TEM 분석 결과와 형성과정을 나타낸 모식도를 도 10에 나타내었다.

[80]

[81] 실시에 5[82] 루테튬산화물-나노구조체 복합소재

[83] NCNT 수직 어레이의 표면에 루테튬 산화물(루테튬 옥사이드)을 코팅하는 것을 제외하고는 실시예 1과 같은 방법으로 루테튬 산화물이 코팅된 NCNT 수직 어레이를 제조하였다.

[84] 본 실시예에서는 RuCl_2 를 염산에 의해서 적정된 암모니아 용액(pH 8.5) 6ml에 녹여 0.5M농도로 무기물질 함유 용액을 제조하였다. 루테튬 산화물이 코팅된 NCNT를 확인한 SEM, TEM 및 XRF 분석 결과를 도 11에 나타내었다.

[85]

[86] 실시에 6[87] 아연산화물-나노구조체 복합소재

[88] NCNT 수직 어레이의 표면에 아연산화물(징크 옥사이드)을 코팅하는 것을 제외하고는 실시예 1과 같은 방법으로 아연산화물이 코팅된 NCNT 수직 어레이를 제조하였다.

[89] 본 실시예에서는 Zinc acetate dihydrate를 DI(Deionized water)에 녹여 0.1M을 만들고, 염산에 의해서 적정된 암모니아 용액(pH 8.5) 용액과 혼합하여 무기물질 함유 용액을 제조하였다. 아연 산화물이 코팅된 NCNT를 확인한 SEM, TEM 및 EDS 분석 결과를 도 12에 나타내었다.

[90]

[91] 실시에 7[92] 망간산화물-나노구조체 복합소재

[93] NCNT 수직 어레이의 표면에 망간산화물(망간 옥사이드)을 코팅하는 것을 제외하고는 실시예 1과 같은 방법으로 망간산화물이 코팅된 NCNT 수직 어레이를 제조하였다.

[94] 본 실시예에서는 Potassium permanganate (KMnO_4)을 증류수에 녹여 무기물질 함유 용액을 제조하였다. 망간 옥사이드가 코팅된 NCNT를 확인한 SEM, TEM 및 TEM-EDS 분석 결과를 도 13에 나타내었다.

[95]

[96] 비교예

[97] CNT성장은 PECVD방법에 의하여 철 촉매가 증착된 실리콘 산화물(실리콘 옥사이드) 기판위에서 수행하였다. 실리콘 산화물 기판은 수소와 아르곤의 혼합기체를 흘리는 분위기하에서 750°C 로 가열하였으며, 이때 혼합 기체의 압력은 0.4torr로 유지하였다. 가열한 기판의 온도를 3분미만의 시간 동안 천천히 하강시켰다. 챔버의 압력을 4.5torr로 올린 후, 접지 기판에 대하여 540V의

DC전압을 가하여, DC 플라즈마를 활성화하였다. 1분동안 5sccm의 유량율로 아세틸렌 소스가스가 천천히 흐름으로써 촉매 어레이로부터 성장된 밀집한 수직의 CNT 어레이를 제조하였다.

- [98] CNT를 이용한 침지코팅의 경우 NCNT의 경우와 달리 물리적 흡착에 기반을 두고 반응이 진행된다. 물리적 흡착의 경우 CNT 표면의 물질들이 여러 가지 외부장에 의해 쉽게 떨어질 수 있는 단점을 가지고 있으며, NCNT의 경우 나노물질과의 공유결합 및 이온결합을 이용하여 직접적인 결합을 형성하기 때문에 외부장에 보다 강한 힘을 가질 수 있다. 더불어 NCNT의 경우 탄소와 질소의 전기음성도 차이로 인하여 가지게 된 극성 때문에 흡습성이 CNT보다 우수하여 수용액 기반의 바이오미네랄 코팅에서 보다 유리한 성질을 갖게 된다.

- [99] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 첨가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

산업상 이용가능성

- [100] 종래의 탄소나노구조체와 비교하여 본 발명에 따른 탄소나노구조체는 화학적으로 표면에 결합된 무기물질로 인하여, 전기전도도 및 화학반응성이 크게 향상되며, 특히 본 발명의 일 실시예에 따라 바이오미네랄이 코팅된 질소-도핑 탄소나노튜브(NCNT) 수직 어레이는 생체모방 연구에 관련된 생물 무기물의 합성연구에 유용하다.

청구범위

- [청구항 1] 무기-나노구조체 복합소재 제조방법으로, 상기 방법은 나노구조체에 5가 원소를 도핑하는 단계; 성장시키고자 하는 무기물질의 전구체 용액에 상기 5가 원소가 도핑된 나노구조체를 침지시켜, 상기 5가 원소 도핑지점으로부터 무기물질을 성장시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 무기-나노구조체 복합소재 제조방법.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서, 상기 나노구조체는 탄소나노구조체인 것을 특징으로 하는 무기-나노구조체 복합소재 제조방법.
- [청구항 3] 제 2항에 있어서, 상기 탄소나노구조체는 육각인 흑연 구조를 포함하며, 상기 도핑된 5가 원소는 상기 흑연 구조의 탄소를 치환시키는 것을 특징으로 하는 무기-나노구조체 복합소재 제조방법.
- [청구항 4] 제 3항에 있어서, 상기 탄소나노구조체는 탄소나노튜브, 탄소나노와이어 및 그래핀으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 무기-나노구조체 복합소재 제조방법.
- [청구항 5] 제 1항에 있어서, 상기 무기물질을 성장시키는 단계는 별도의 가열 공정 없이 상기 나노구조체를 상기 전구체 용액에 침지시킨 후, 소정 시간 침지 상태를 유지하는 방식으로 진행되는 것을 특징으로 하는 무기-나노구조체 복합소재 제조방법.
- [청구항 6] 제 1항에 있어서, 상기 무기물질은 상기 금속, 금속산화물 및 바이오미네랄로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 무기-나노구조체 복합소재 제조방법.
- [청구항 7] 제 6항에 있어서, 상기 바이오미네랄은 실리카(silica), 칼슘 카보네이트(Calcium carbonate), 금(Au), 타이타늄 옥사이드(Titanium oxide), 루테튬 옥사이드(Ruthenium oxide), 징크 옥사이드(Zinc oxide), 망간 다이옥사이드(Manganese dioxide), 은(Ag), 백금(Pt) 및 몰리브덴 옥사이드(Molybdenum oxide)로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 무기-나노구조체 복합소재 제조방법.
- [청구항 8] 제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의하여 제조된 무기-나노구조체 복합소재.
- [청구항 9] 무기물질이 코팅된 탄소나노튜브 복합체 제조방법으로, 상기

방법은

탄소나노튜브에 5가 원소를 도핑하는 단계; 및
상기 도핑된 탄소나노튜브를 무기물질로 코팅하는 단계를
포함하며, 여기에서 상기 무기물질 코팅단계는 코팅하고자 하는
무기물질이 함유된 용액에 상기 5가 원소가 도핑된
탄소나노튜브를 침지시킨 후 소정 시간 유지하는 방식으로
진행되는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 복합체 제조방법.

[청구항 10]

제 9항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 기관으로부터 수직성장한 복수 개이며, 상기
방법은 상기 코팅 단계 전에 상기 복수 개의 탄소나노튜브 사이로
상기 무기물질이 함유된 용액이 충분히 침투하도록 상기
탄소나노튜브를 진수처리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로
하는 탄소나노튜브 복합체 제조방법.

[청구항 11]

제 10항에 있어서,

상기 진수처리 단계는 상기 탄소나노튜브를 진수성 용매에
침지시키는 방식으로 진행되는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브
복합체 제조방법.

[청구항 12]

제 10항에 있어서,

상기 기관은 철, 니켈 및 구리로 구성된 군에서 선택된 촉매가
증착되어 있는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 복합체
제조방법.

[청구항 13]

제 12항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 플라즈마 화학증착(plasma enhanced
chemical vapor deposition)방법, 스퍼터링 및 고분자의 흑연화로
구성된 군에서 선택된 방법으로 수직성장된 것을 특징으로 하는
탄소나노튜브 복합체 제조방법.

[청구항 14]

제 9항에 있어서,

상기 무기물질은 상기 금속, 금속산화물 및 바이오미네랄로
이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는
탄소나노튜브 복합체 제조방법.

[청구항 15]

제 14항에 있어서,

상기 바이오미네랄은 실리카(silica), 칼슘 카보네이트(Calcium
carbonate), 금(Au), 타이타늄 옥사이드(Titanium oxide), 루테튬
옥사이드(Ruthenium oxide), 징크 옥사이드(Zinc oxide), 망간
다이옥사이드(Manganese dioxide), 은(Ag), 백금(Pt) 및 몰리브덴
옥사이드(Molybdenum oxide)로 구성된 군에서 선택되는 것을
특징으로 하는 탄소나노튜브 복합체 제조방법.

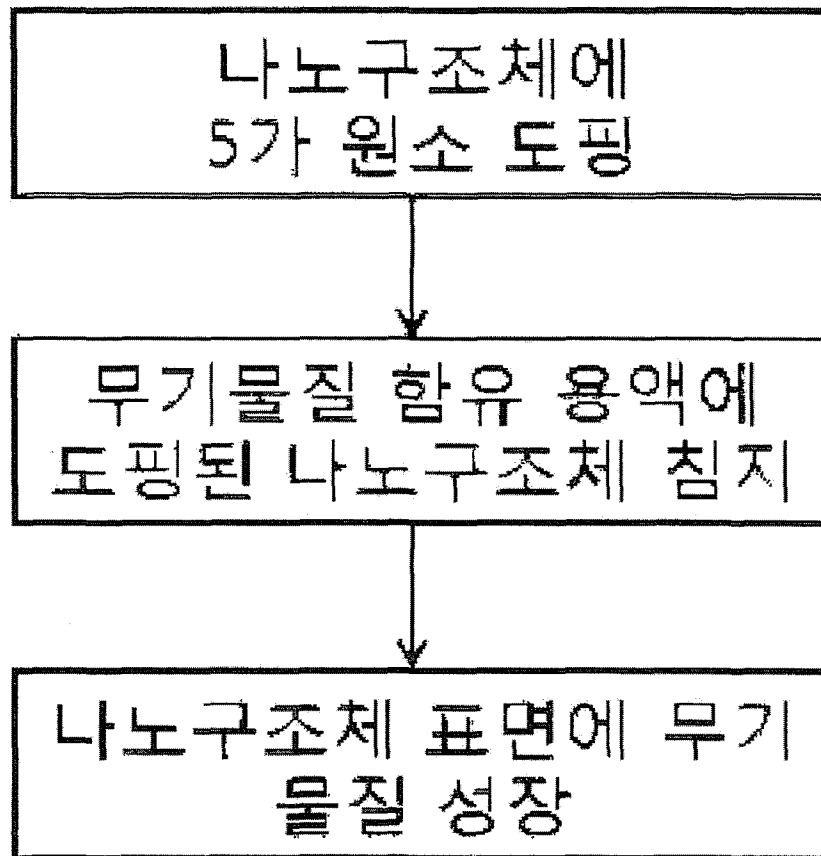
[청구항 16]

제 9항 내지 제 15항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의하여 제조된

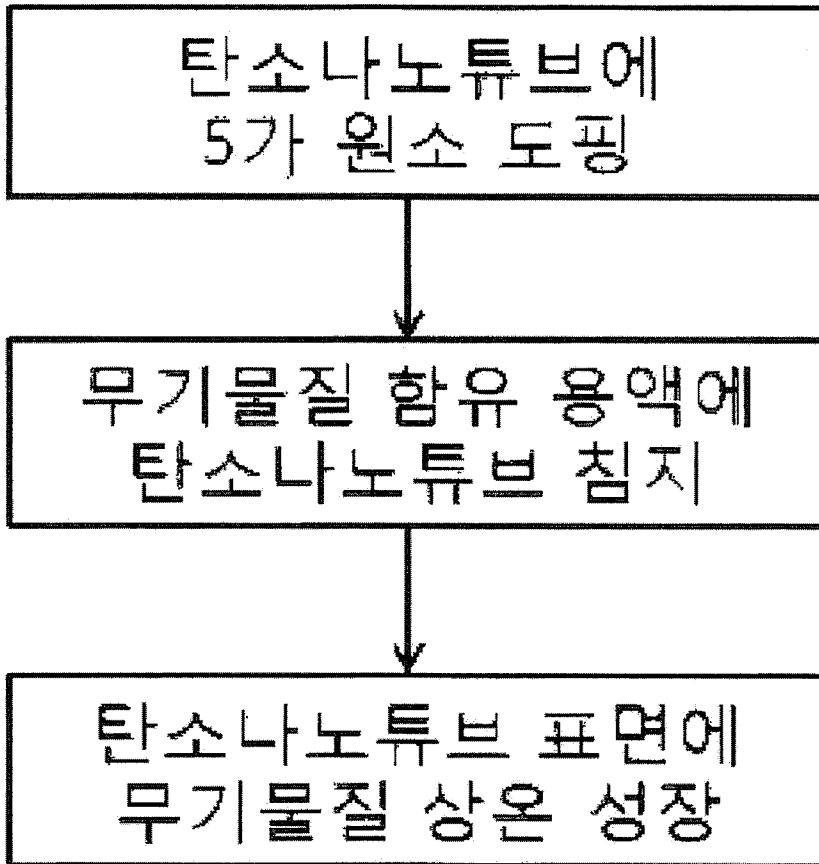
[청구항 17]

것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 복합체.
표면에 무기물질이 코팅된 탄소나노구조체로서,
상기 탄소나노구조체에는 5가 원소가 도핑되며, 상기 코팅된
무기물질은 상기 5가 원소가 도핑된 탄소나노구조체
지점으로부터 결정화된 것을 특징으로 하는, 표면에 무기물질이
코팅된 탄소나노구조체.

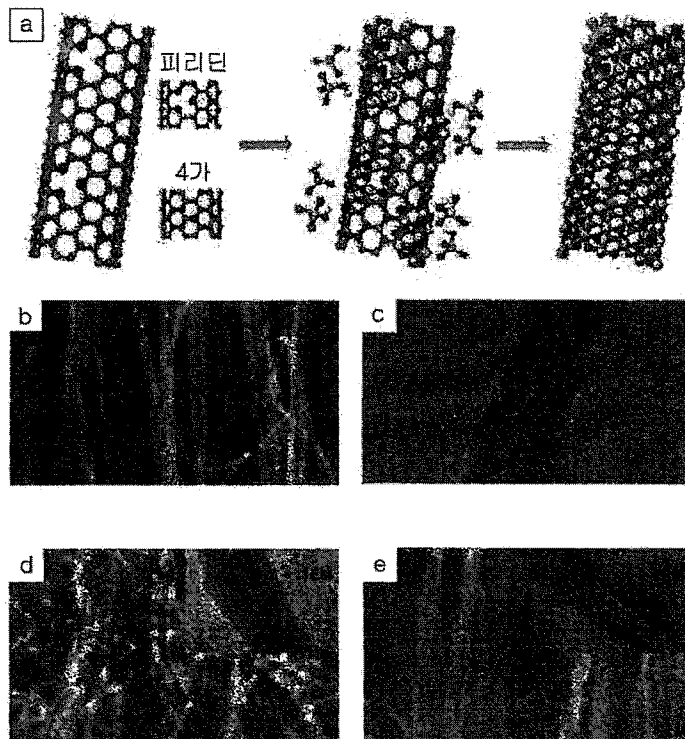
[Fig. 1]



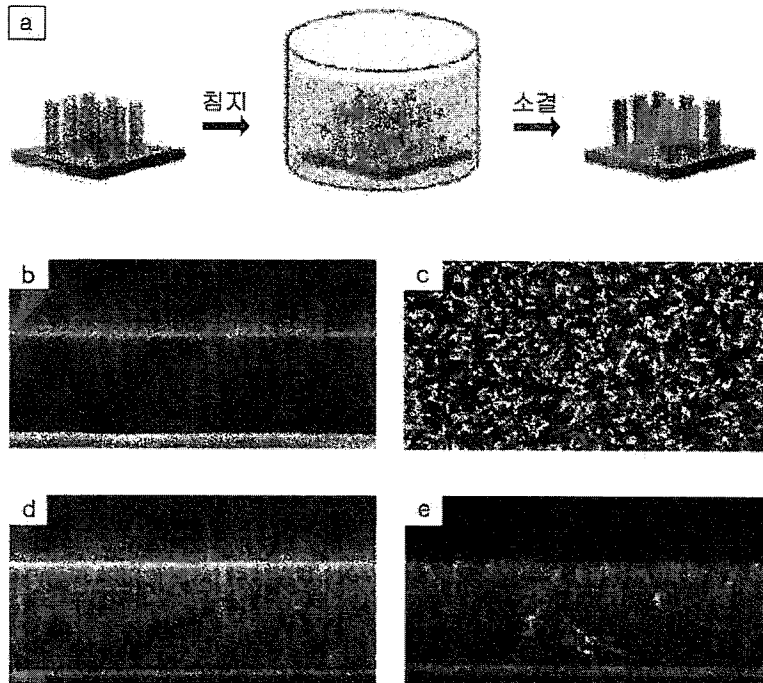
[Fig. 2]



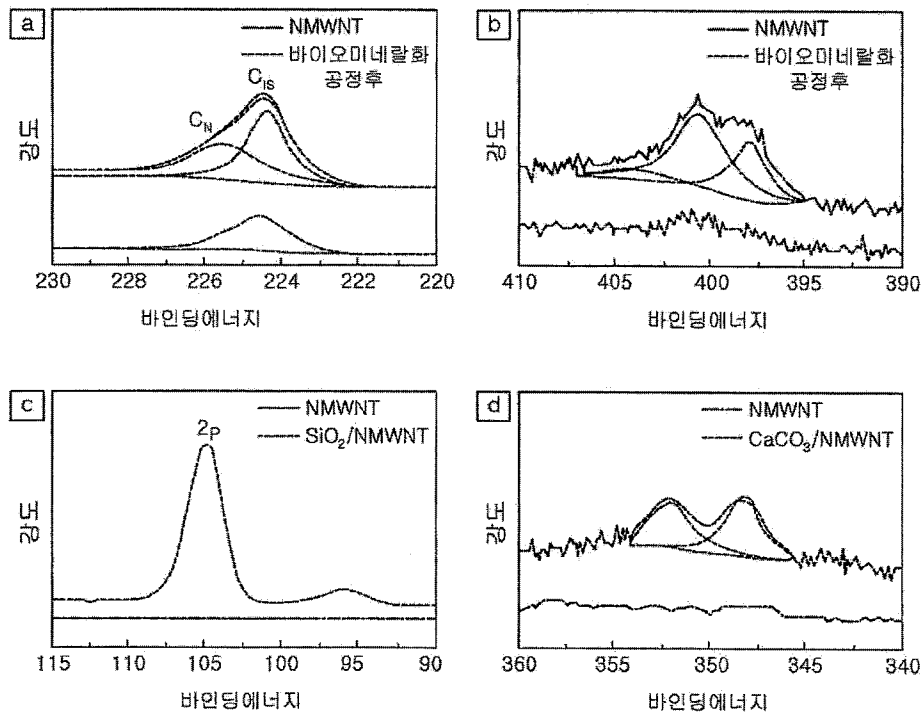
[Fig. 3]



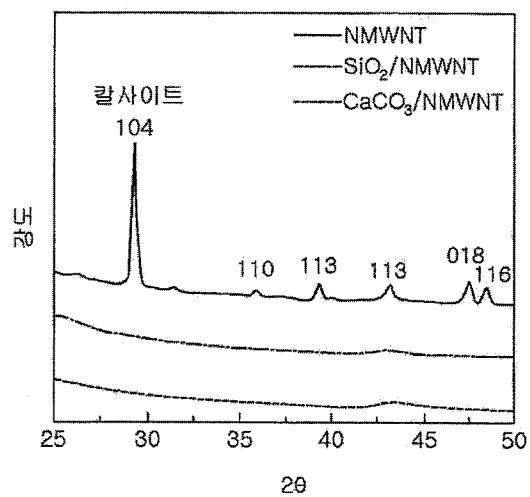
[Fig. 4]



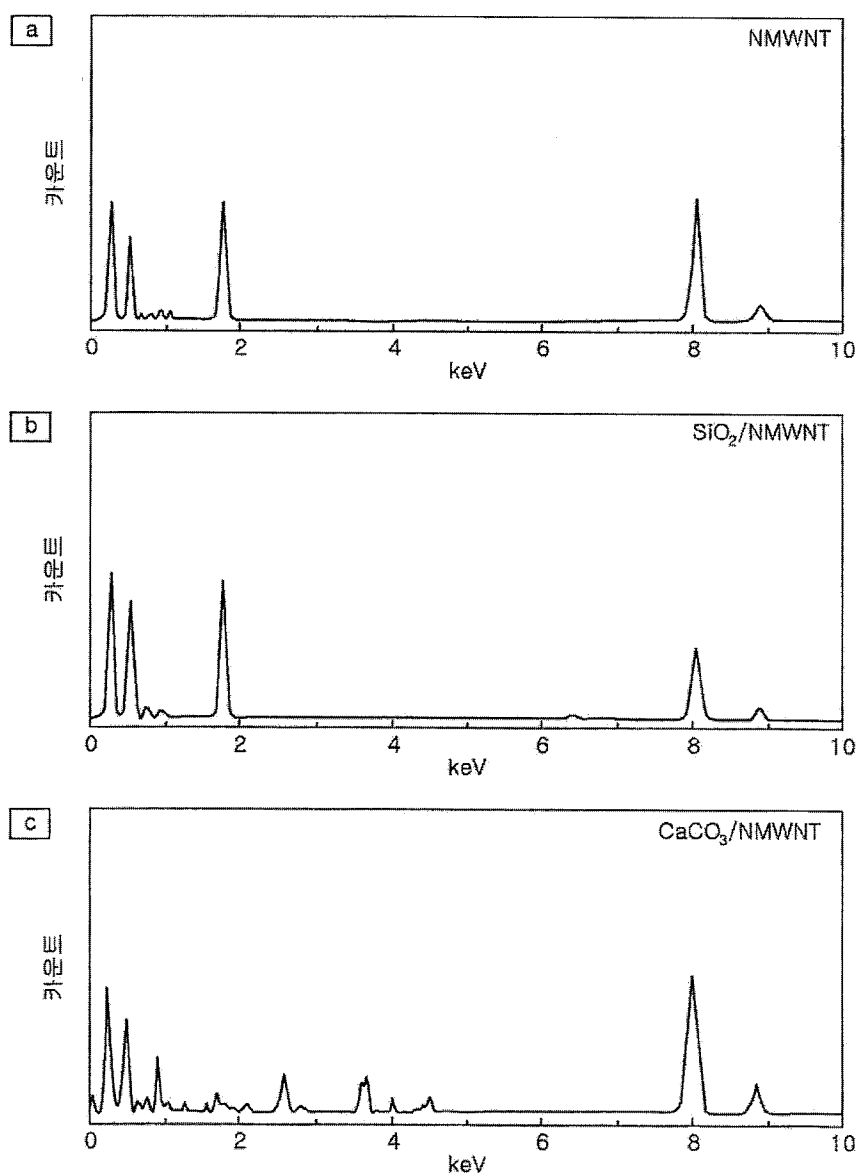
[Fig. 5]



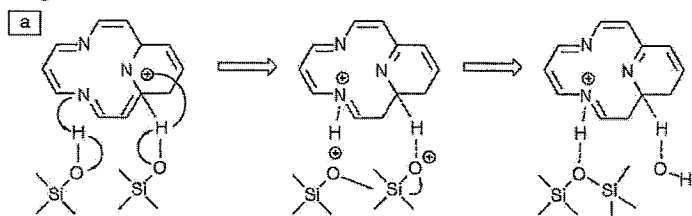
[Fig. 6]



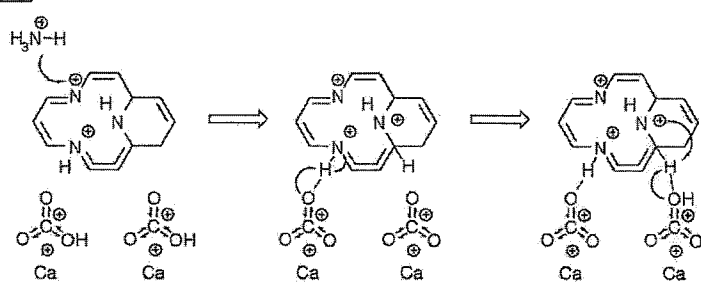
[Fig. 7]



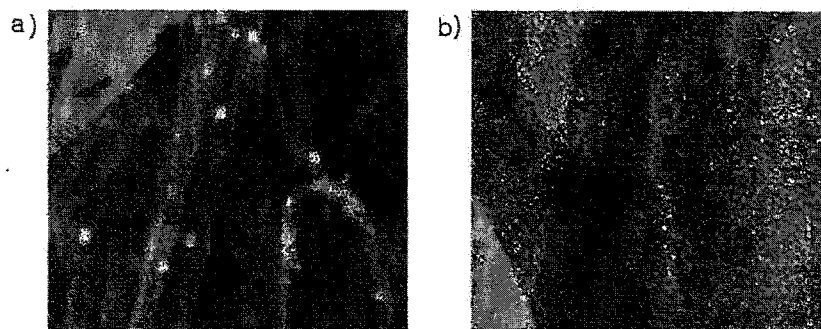
[Fig. 8]



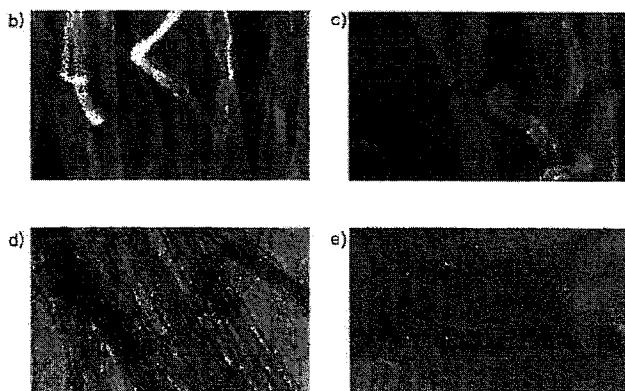
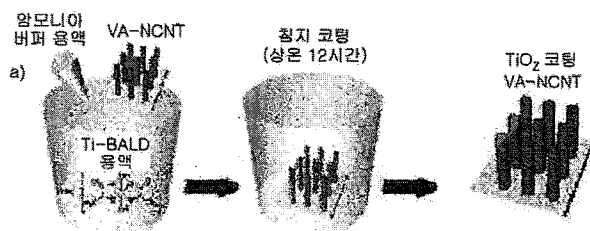
a)



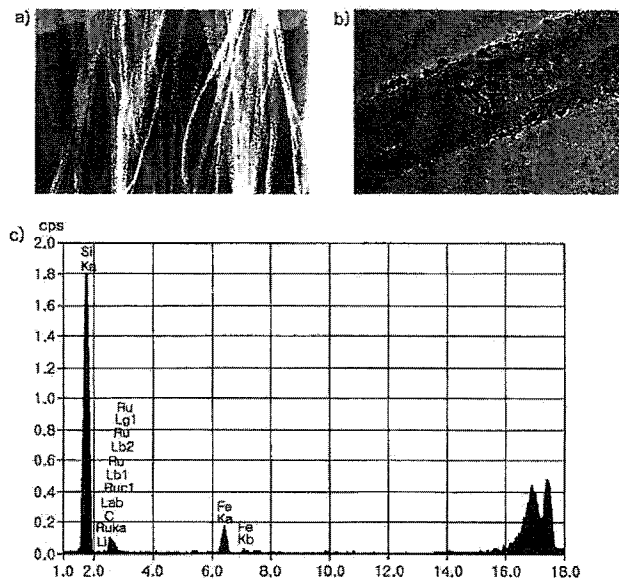
[Fig. 9]



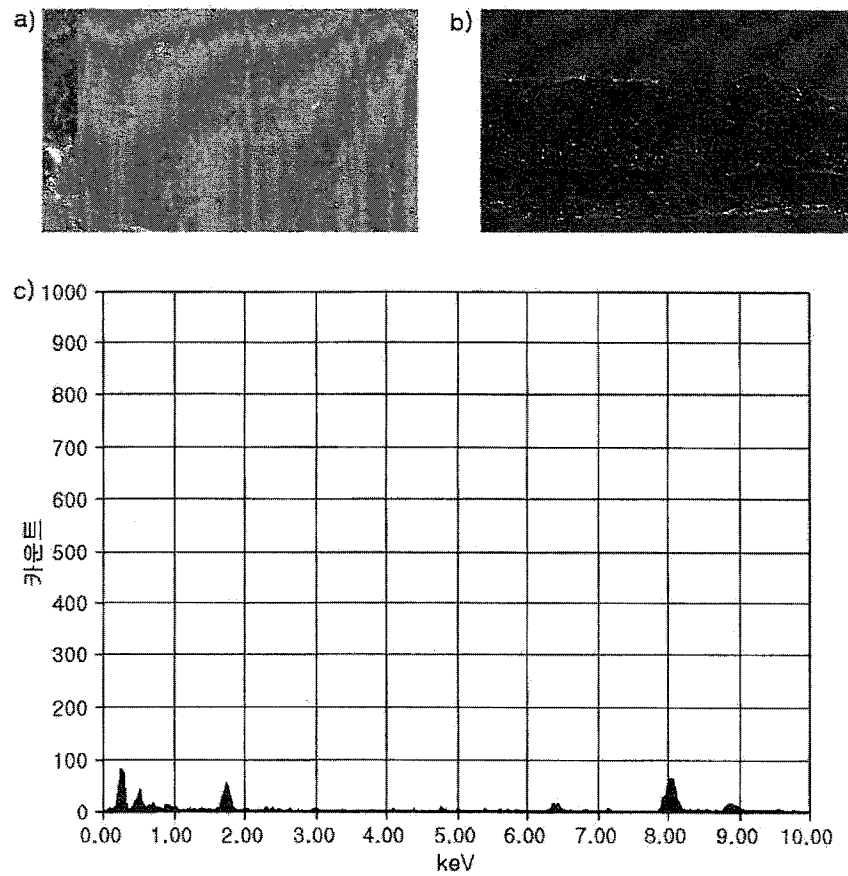
[Fig. 10]



[Fig. 11]



[Fig. 12]



[Fig. 13]

