



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년12월07일
(11) 등록번호 10-1683797
(24) 등록일자 2016년12월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/02 (2006.01) C01G 3/00 (2006.01)
C01G 49/00 (2006.01) C01G 5/00 (2006.01)
C01G 51/00 (2006.01) C01G 53/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 31/02 (2013.01)
C01B 31/0293 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0030415(분할)
(22) 출원일자 2016년03월14일
심사청구일자 2016년03월14일
(65) 공개번호 10-2016-0034277
(43) 공개일자 2016년03월29일
(62) 원출원 특허 10-2014-0029869
원출원일자 2014년03월13일
심사청구일자 2014년03월13일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020120115960 A*
Z. Sun et al. Adv. Mater. 2005, Vol. 17, pp.
928-932*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
서울대학교 산학협력단
서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)
(72) 발명자
주영창
서울특별시 강남구 선릉로 120, 15동 505호 (대치동, 개포2차우성아파트)
남대현
서울특별시 관악구 신림로 77-7, 이화원빌 703 (신림동)
(74) 대리인
이인행, 김한, 김남식

전체 청구항 수 : 총 4 항

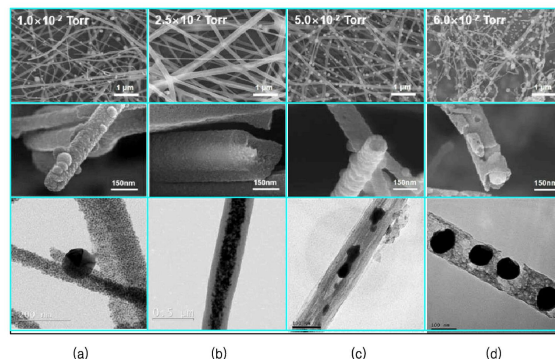
심사관 : 최문정

(54) 발명의 명칭 금속-탄소 나노섬유

(57) 요약

본 발명은 내산화 특성과 공정 단순화를 구현할 수 있는 구리-탄소 나노섬유의 제조방법을 위하여, 금속전구체 및 유기물을 포함하는 금속전구체-유기물 나노섬유를 형성하는 단계; 및 상기 유기물의 탄소가 산화되고, 동시에, 상기 금속전구체가 금속으로 환원되도록 상기 금속전구체-유기물 나노섬유를 선택적 산화 열처리함으로써, 금속-탄소 나노섬유를 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 금속은 탄소보다 산화반응성이 낮고, 상기 선택적 산화 열처리는 복수의 열처리 단계가 아닌 하나의 열처리 단계로 수행되며, 상기 선택적 산화 열처리가 수행되는 산소분압의 크기에 따라 서로 상이한 구조를 가지는 금속-탄소 나노섬유를 형성할 수 있는, 구리-탄소 나노섬유의 제조방법을 제공한다.

대표도



(52) CPC특허분류

C01G 3/00 (2013.01)

C01G 49/00 (2013.01)

C01G 5/00 (2013.01)

C01G 51/00 (2013.01)

C01G 53/00 (2013.01)

C01P 2004/13 (2013.01)

C01P 2004/16 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

탄소체와 금속입자를 포함하는 금속-탄소 나노섬유이며,

상기 탄소체는 중공을 한정하는 튜브 형상을 가지며, 상기 금속입자는 상기 탄소체의 외면 상과 상기 중공 내에 분산 배치되며, 상기 탄소체의 외면의 일부는 얇아져 파열된, 금속-탄소 나노섬유.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 금속은 탄소보다 산화반응성이 낮은, 금속-탄소 나노섬유.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

상기 금속은 구리, 니켈, 코발트, 철 또는 은을 포함하는, 금속-탄소 나노섬유.

청구항 6

제 3 항에 있어서,

상기 탄소체와 금속입자를 포함하는 금속-탄소 나노섬유는 금속전구체 및 유기물을 포함하는 금속전구체-유기물 나노섬유를 형성하는 단계 및 상기 유기물의 탄소가 산화되고, 동시에, 상기 금속전구체가 금속으로 환원되도록 상기 금속전구체-유기물 나노섬유를 선택적 산화 열처리하는 단계를 순차적으로 수행함으로써 구현되는, 금속-탄소 나노섬유.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 나노섬유 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더 상세하게는 금속-탄소 나노섬유 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 나노구조는 부피당 표면적 비율이 높기 때문에 일반적인 재료에 비해 에너지, 전자, 화학, 환경적인 응용처에서 더 우수한 특성을 구현할 수 있다. 이는 구조에 따라 0D 구조부터 2D 구조로 분류되는데, 특히 1D 나노구조는 종횡비에 따라 전도 특성이 달라지게 된다. 특히 1D 나노구조에서의 전기적 특성은 구조체 자체의 저항과 구조체 사이의 컨택(contact) 저항에 의해 영향을 받는데, 1D 나노구조가 길고 얇을수록 전기 전도도가 좋다. 1D 나노구조의 전기 전도 메커니즘은 퍼콜레이션(percolation) 이론을 기반으로 한다. 이에 대해서 좀 더 자세히 살펴보면, 나노구조체가 길수록 일정 거리 내에 직렬로 존재하는 컨택의 수가 감소하게 된다. 그리고 얇을수록 일정 거리 내에 병렬로 존재하는 컨택의 수는 증가하게 되고, 이러한 컨택의 직렬, 병렬 분포에 따라 전체 저항의 감소를 유도하는 효과를 얻을 수 있다. 종횡비에 따라 1D 나노구조를 분류했을 때 나노로드(nanorod), 나노와이어(nanowire), 나노섬유(nanofiber)로 구분 지을 수 있다. 이들 중, 나노와이어는 와이어 자체의 두께와 길이를 용액 내 용질의 농도로 정하기 때문에 종횡비 조절이 용이하지 않다는 한계가 있다. 그리고 나노와이어 자체의

길이 또한 10 마이크로미터 수준이기 때문에 종횡비(aspect-ratio)가 크지 않아 나노 구조체 자체의 전기 전도도 측면에서 한계점을 보인다.

[0003] 이러한 배경에서 1D 나노구조 중 가장 높은 종횡비를 구현할 수 있는 것이 전기방사를 통해 제작되는 나노섬유이다. 나노섬유(nanofiber)는 기존의 나노와이어가 보이는 한계를 극복할 수 있는 해결책을 제시해줄 수 있다는 점에서 중요성을 지닌다. 나노섬유는 전기방사를 통해 제작된다. 전기방사(electrospinning)는 용액을 기반으로 한 나노섬유 제작 방법이며, 낮은 공정비용으로 많은 양의 나노구조를 생산할 수 있는 이점이 있다. 전기방사는 용액에 수십 kV의 고전압을 가하여, 정전기적 반발력을 유도한 상태에서 시린지(syringe)를 펌프(pump)를 통해 누르는 방식으로 나노섬유를 제작한다. 특히 용액에 가하는 전압 조절을 통해 나노섬유의 두께를 간단히 조절할 수 있고, 길이 또한 100 마이크로미터 이상이기 때문에 종횡비가 크다. 이뿐만 아니라 나노섬유의 배열을 통해 특성을 향상시킬 수 있다. 기본적으로 전기방사에 이용되는 용액은 나노섬유를 구성하기 위한 고분자 매트릭스(polymer matrix)와 용매(solvent)로 구성된다. 반도체 등과 같은 재료가 포함된 나노섬유를 제작하기 위해서는 기존 용액에 전구체(precursor) 또는 나노입자(nanoparticle)를 용액에 같이 용해시켜야 한다. 전기방사 이후에 후속 열처리 공정(calcination)을 통해 나노섬유 내에 포함된 재료의 구성, 상, 구조를 제어할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명에서는 금속-탄소 나노섬유 및 그 제조방법을 제안한다. 이는 탄소 나노섬유 자체가 전기 전도도를 보이고, 금속의 종류에 따라 에너지, 전자, 센서, 촉매 등과 같은 다양한 분야에 응용될 수 있다. 금속-탄소 나노섬유의 제작을 위해서는 금속 전구체와 고분자 매트릭스로 구성된 전기방사 직후의 나노섬유에 후속 열처리 공정이 필요하다. 본 발명은 후속 열처리 과정에서의 조건 제어 방법 및 이에 따른 다양한 형태의 금속-탄소 나노섬유를 제안한다.

[0005] 나노섬유의 기능성을 높이기 위해서는 코어/셸(core/shell), 중공(hollow), 다공성(porous) 구조를 포함하는 이차구조와 다양한 재료를 나노섬유에 복합체로 형성할 수 있는 기술이 필요하다. 우선 이차구조의 경우, 코어/셸은 내부와 외부의 재료를 다르게 구성하여 이중특성을 구현할 수 있다. 그리고 할로우와 다공성 구조는 나노섬유의 표면적을 기존보다 증가시킬 수 있는 장점을 지닌다. 이들은 코액시얼 전기방사(coaxial electrospinning)를 통해 제작될 수 있다. 이는 시린지에 다른 종류의 용액을 이용하여 동시에 펌핑하여 만드는 방식으로 이차구조의 종류에 따라서 용액 간의 혼화성(miscibility), 용매의 휘발성과 같은 조건이 제어되어야 한다. 재료의 복합은 금속, 반도체, 고분자, 탄소기반 재료와 같은 다양한 재료의 조합이 가능하며, 종류에 따른 특성을 구현할 수 있다는 장점이 있다. 이는 가스-고체 반응(gas-solid reaction), 졸겔법(sol-gel method), 직접 분산(direct-dispersion), 인시츄 광환원(in-situ photoreduction) 등을 통해 제작될 수 있다. 이러한 이차구조와 복합 재료를 구성하는 기존의 방법에는 공정 자체가 외부 조건에 민감하고, 복잡하다는 한계점이 있다. 그리고 이 두 방법을 동시에 구현할 수 있는 효율적인 제작방법이 존재하지 않는다. 그리고 각 구조나 복합 재료를 제작할 때 필요한 원재료가 다르기 때문에 실용성이 떨어진다.

[0006] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 포함하여 여러 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 나노섬유의 이차구조와 복합 재료를 동시에 구현할 수 있는 방법 및 이에 따라 제작된 다양한 구조를 포함한다. 특히 후속 열처리에서 산소 분압의 변수 제어를 통하여 공정을 체계화 시키고, 각 조건에 따라 형성되는 금속-탄소 나노섬유의 구조 및 특성을 제시한다. 그리고 기존에서는 금속 나노섬유를 만드는데 산화, 환원 두 단계의 열처리 과정이 필요하였다. 이러한 공정으로 형성된 나노섬유는 산화와 환원의 반대되는 두 단계의 열처리를 순차적으로 거치므로 극심한 열적 손상을 받을 수 있다. 본 발명에서 제시하는 후속 열처리법은 기존의 두 단계의 열처리 과정을 한 단계로 낮출 수 있으므로 공정상 효율도 뛰어나다.

[0007] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 포함하여 여러 문제점들을 해결하기 위한 것을 목적으로 한다. 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 관점에 의한 금속-탄소 나노섬유의 제조방법이 제공된다. 상기 금속-탄소 나노섬유의 제조방법은 금속전구체 및 유기물을 포함하는 금속전구체-유기물 나노섬유를 형성하는 단계 및 상기 유기물의 탄소가 산화되고, 동시에, 상기 금속전구체가 금속으로 환원되도록 상기 금속전구체-유기물 나노섬유를 선택적 산화 열처리함으로써, 금속-탄소 나노섬유를 형성하는 단계를 포함하고, 상기 금속은 탄소보다 산화반응성이 낮고, 상기 선

택적 산화 열처리는 복수의 열처리 단계가 아닌 하나의 열처리 단계로 수행되며, 상기 선택적 산화 열처리가 수행되는 산소분압의 크기에 따라 서로 상이한 구조를 가지는 금속-탄소 나노섬유를 형성할 수 있다.

- [0009] 상기 금속-탄소 나노섬유의 제조방법에서, 상기 금속은 탄소보다 산화 반응성이 낮은 금속인 구리, 니켈, 코발트, 철 또는 은을 포함할 수 있다.
- [0010] 상기 금속-탄소 나노섬유의 제조방법에서, 상기 선택적 산화 열처리는 제 1 산소분압 내지 제 2 산소분압의 분위기에서 수행되며, 상기 제 1 산소분압보다 낮은 산소분압의 분위기에서 상기 금속전구체-유기물 나노섬유를 열처리하는 경우, 상기 금속전구체의 금속이 환원되고 상기 유기물의 탄소도 환원되며, 상기 제 2 산소분압보다 높은 산소분압의 분위기에서 상기 금속전구체-유기물 나노섬유를 열처리하는 경우, 상기 금속전구체의 금속이 산화되고 상기 유기물의 탄소도 산화될 수 있다.
- [0011] 상기 금속-탄소 나노섬유의 제조방법에서, 상기 제 1 산소분압 내지 제 2 산소분압의 분위기에서 상기 금속전구체-유기물 나노섬유를 열처리하는 경우, 상기 금속전구체-유기물 나노섬유 중의 탄소가 산화되고 남은 잔류탄소는 상기 금속-탄소 나노섬유의 구조를 지지할 수 있으며, 상기 제 2 산소분압보다 높은 산소분압의 분위기에서 상기 금속전구체-유기물 나노섬유를 열처리하는 경우, 상기 금속전구체-유기물 나노섬유 중의 탄소가 산화되고 남은 잔류탄소는 상기 금속-탄소 나노섬유의 구조를 지지할 수 없다.
- [0012] 상기 금속-탄소 나노섬유의 제조방법에서, 상기 선택적 산화 열처리는 상기 제 1 산소분압 이상이고 상기 제 2 산소분압보다 작은 제 3 산소분압 미만의 분위기에서 수행되며, 상기 제 3 산소분압 이상의 산소분압의 분위기에서 상기 금속전구체-유기물 나노섬유를 열처리하는 경우, 상기 금속전구체-유기물 나노섬유 중의 탄소가 산화되고 남은 잔류탄소의 농도구배에 따른 탄소의 확산에 의하여 상기 금속-탄소 나노섬유의 내부에 중공이 생성되고, 상기 금속전구체-유기물 나노섬유를 상기 제 1 산소분압 이상 상기 제 3 산소분압 미만의 분위기에서 선택적 산화 열처리함으로써 형성된 상기 금속-탄소 나노섬유는, 중공이 없는 섬유상의 탄소체의 기지 내부와 상기 탄소체의 외면 상에 금속 입자가 고르게 분산 배치된 구조를 가질 수 있다.
- [0013] 상기 금속-탄소 나노섬유의 제조방법에서, 상기 선택적 산화 열처리는 상기 제 3 산소분압 이상이고 상기 제 2 산소분압보다 작은 제 4 산소분압 미만의 분위기에서 수행되며, 상기 제 4 산소분압 이상의 산소분압의 분위기에서 상기 금속전구체-유기물 나노섬유를 열처리하는 경우, 상기 금속전구체-유기물 나노섬유 중의 탄소가 산화되고 남은 잔류탄소의 농도구배에 의하여 상기 금속-탄소 나노섬유의 내부에 중공이 생성되고, 상기 금속-탄소 나노섬유 중의 금속은 상기 금속-탄소 나노섬유의 코어 뿐만 아니라 외면으로도 확산되고, 상기 금속전구체-유기물 나노섬유를 상기 제 3 산소분압 이상 상기 제 4 산소분압 미만의 분위기에서 선택적 산화 열처리함으로써 형성된 상기 금속-탄소 나노섬유는, 금속 입자가 상기 코어를 형성하고 탄소가 상기 금속 입자를 둘러싸는 셸을 형성하는 코어-셸(core-shell) 구조를 가질 수 있다.
- [0014] 상기 금속-탄소 나노섬유의 제조방법에서, 상기 선택적 산화 열처리는 상기 제 4 산소분압 이상이고 상기 제 2 산소분압보다 작은 제 5 산소분압 미만의 분위기에서 수행되며, 상기 제 5 산소분압 이상의 산소분압의 분위기에서 상기 금속전구체-유기물 나노섬유를 열처리하는 경우, 상기 금속전구체-유기물 나노섬유 중의 탄소가 산화되고 남은 잔류탄소의 농도구배에 의하여 상기 금속-탄소 나노섬유의 내부에 중공이 생성되고, 상기 금속-탄소 나노섬유의 외면의 일부는 두께가 얇아져 파열(rupture)되며, 상기 금속전구체-유기물 나노섬유를 상기 제 4 산소분압 이상 상기 제 5 산소분압 미만의 분위기에서 선택적 산화 열처리함으로써 형성된 상기 금속-탄소 나노섬유는, 금속 입자가 상기 중공을 한정하는 튜브 형상의 탄소체의 기지 내부와 상기 탄소체의 외면 상과 상기 중공 내에 분산 배치된 구조를 가질 수 있다.
- [0015] 상기 금속-탄소 나노섬유의 제조방법에서, 상기 선택적 산화 열처리는 상기 제 5 산소분압 이상이고 상기 제 2 산소분압 이하인 분위기에서 수행되며, 상기 금속전구체-유기물 나노섬유를 상기 제 5 산소분압 이상 상기 제 2 산소분압 이하의 분위기에서 선택적 산화 열처리함으로써 상기 금속전구체-유기물 나노섬유 중의 탄소가 산화되고 남은 잔류탄소의 농도구배에 의하여 상기 금속-탄소 나노섬유의 내부에 중공이 생성되고, 상기 금속-탄소 나노섬유의 외면의 일부는 두께가 얇아져 파열(rupture)되어 탄소체의 외면과 중공 내에 금속이 분산된 구조를 가질 수 있다.
- [0016] 상기 금속-탄소 나노섬유의 제조방법에서, 상기 선택적 산화 열처리는 압력 뿐만 아니라 시간에 따라서도 유도될 수 있다. 일정한 압력에서 열처리 시간을 늘렸을 때에도 중공이 없는 섬유상의 탄소체의 기지 내부와 상기 탄소체의 외면 상에 금속 입자가 고르게 분산 배치된 구조, 금속 입자가 상기 코어를 형성하고 탄소가 상기 금속 입자를 둘러싸는 셸을 형성하는 코어-셸(core-shell) 구조, 금속 입자가 상기 중공을 한정하는 튜브 형상의

탄소체의 기지 내부와 상기 탄소체의 외면 상과 상기 중공 내에 분산 배치된 구조, 나노섬유의 내부에 중공이 생성되고, 상기 금속-탄소 나노섬유의 외면의 일부는 두께가 얇아져 파열(rupture)되어 탄소체의 외면과 중공 내에 금속이 분산된 구조의 순으로 형성될 수 있다. 이러한 경향성은 압력에 따라서 구조가 형성되는 속도가 달라질 수 있다. 높은 압력에서 더 빠른 속도로 중공이 형성되어, 압력이 높을수록 금속-탄소 나노섬유에서 상기 4개의 구조가 더 빨리 형성될 수 있다. 이는 압력이 높을수록 같은 시간동안 탄소가 분해되는 양이 많아져서 농도 구배가 커지게 되어, 이에 따라 탄소의 외부 확산 양이 증가하여 중공이 더 빨리 형성되기 때문이다.

[0017] 상기 금속-탄소 나노섬유의 제조방법에서, 상기 금속전구체는 구리전구체인 구리아세테이트($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)를 포함하고, 상기 유기물은 구리아세테이트와 수소 결합을 형성하는 폴리비닐알콜(PVA, poly vinyl alcohol)을 포함할 수 있다.

[0018] 상기 금속-탄소 나노섬유의 제조방법에서, 상기 유기물의 탄소가 산화되고, 동시에, 상기 금속전구체가 금속으로 환원되도록 상기 금속전구체-유기물 나노섬유를 선택적 산화 열처리함으로써, 금속-탄소 나노섬유를 형성하는 단계는, 상기 구리전구체의 아세테이트 작용기로부터, 상기 선택적 산화 열처리에 의하여, 발생한 일산화탄소(CO)를 환원제로 하여 상기 구리전구체를 구리로 자가환원(Auto-reduction)하는 단계를 포함할 수 있다.

[0019] 상기 구리-탄소 나노섬유의 제조방법에서, 상기 금속전구체-유기물 나노섬유를 선택적 산화 열처리함으로써 금속-탄소 나노섬유를 형성하는 단계는, 상기 금속전구체-유기물 나노섬유를 구성하는 탄소의 일부를 열분해(pyrolysis)가 아닌 연소(combustion)로 분해하는 단계를 포함할 수 있다.

[0020] 본 발명의 다른 관점에 의한 금속-탄소 나노섬유가 제공된다. 상기 금속-탄소 나노섬유는 상술한 제조방법에 의하여 구현된다.

발명의 효과

[0021] 상기한 바와 같이 이루어진 본 발명의 일 실시예에 따르면, 내산화 특성과 공정 단순화를 구현할 수 있는 금속-탄소 나노섬유의 제조방법을 제공할 수 있다. 나노섬유의 기능성 향상을 위한 이차 구조와 복합 재료 구현을 공정상 변수제어를 통해 동시에 구현할 수 있다. 본 공정에 의해 형성된 금속-탄소 나노섬유의 구조에 따라 다양한 성능이 구현될 수 있고 이에 따라 다양한 분야에 응용될 수 있다. 물론 이러한 효과에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 실시예들에 따른 금속-탄소 나노섬유의 제조방법을 도해하는 순서도이다.

도 2는 본 발명의 일부 실시예들에 따른 구리-탄소 나노섬유의 제조방법에서 전기방사(electrospinning)를 통해 구리전구체-유기물 나노섬유를 형성하는 단계를 도해하는 도면이다.

도 3은 본 발명의 일부 실시예들에 따른 구리-탄소 나노섬유의 제조방법에서 1단계 열처리에서의 산소분압제어를 통한 선택적 산화 열처리 공정과 본 발명의 비교예들에 따른 구리-탄소 나노섬유의 제조방법에 따른 열처리 공정의 개념을 도식적으로 도해하는 도면이다.

도 4는 본 발명의 비교예에 따른 구리 나노섬유의 제조방법에서 2단계 열처리에서의 산소분압제어를 통한 열처리 공정을 개념적으로 도해하는 도면이다.

도 5는 본 발명의 비교예에 따른 구리-탄소 나노섬유의 제조방법에서 1단계 열처리에서의 산소분압제어를 통한 자가환원 열처리 공정을 개념적으로 도해하는 도면이다.

도 6은 본 발명의 일부 실시예들에 따른 구리-탄소 나노섬유의 제조방법에서 1단계 열처리에서의 산소분압제어를 통한 선택적 산화 열처리 공정을 개념적으로 도해하는 도면이다.

도 7은 본 발명의 일부 실시예들 및 비교예에 따른 구리-탄소 나노섬유의 제조방법에서 구리의 상변화 양상을 도해하는 도면이다.

도 8은 본 발명의 일부 실시예들 및 비교예에 따른 구리-탄소 나노섬유의 제조방법으로 구현된 구리-탄소 나노섬유에서 구리와 탄소의 중량비를 나타내는 그래프이다.

도 9는 본 발명의 제 1 실시예에 따른 구리-탄소 나노섬유의 제조방법에서 구리-탄소 나노섬유의 형성 메커니즘을 도해하는 도면이다.

도 10은 본 발명의 제 2 실시예에 따른 구리-탄소 나노섬유의 제조방법에서 구리-탄소 나노섬유의 형성 메커니즘을 도해하는 도면이다.

도 11은 본 발명의 제 3 실시예에 따른 구리-탄소 나노섬유의 제조방법에서 구리-탄소 나노섬유의 형성 메커니즘을 도해하는 도면이다.

도 12는 본 발명의 제 4 실시예에 따른 구리-탄소 나노섬유의 제조방법에서 구리-탄소 나노섬유의 형성 메커니즘을 도해하는 도면이다.

도 13은 본 발명의 일부 실시예들에 따른 구리-탄소 나노섬유의 제조방법으로 구현된 구리-탄소 나노섬유를 촬영한 사진들이다.

도 14는 본 발명의 일부 실시예들에 따른 구리-탄소 나노섬유의 압력, 시간의 공정 변수에 따른 제조방법으로 구현된 구리-탄소 나노섬유를 촬영한 사진들이다.

도 15는 본 발명의 일부 실시예들에 따른 구리-탄소 나노섬유의 제조방법에서 산소 기체를 이용한 선택적 산화 열처리에서의 산소분압에 따른 저항의 양상을 도해하는 도면이다.

도 16은 본 발명의 일 실시예에 따른 구리-탄소 나노섬유의 제조방법에서 선택적 산화 열처리를 통해 형성된 구리-탄소 나노섬유의 내산화성 평가결과를 도해하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하면 다음과 같다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있는 것으로, 이하의 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다. 또한 설명의 편의를 위하여 도면에서는 구성 요소들이 그 크기가 과장 또는 축소될 수 있다.
- [0024] 본 발명의 기술적 사상에 따른 금속-탄소 나노섬유의 제조방법은 금속전구체 및 유기물을 포함하는 금속전구체-유기물 나노섬유를 형성하는 단계 및 상기 유기물의 탄소가 산화되고 동시에, 상기 금속전구체가 금속으로 환원되도록 상기 금속전구체-유기물 나노섬유를 선택적 산화 열처리함으로써, 금속-탄소 나노섬유를 형성하는 단계를 포함하며, 상기 금속은 탄소보다 산화반응성이 낮고, 상기 선택적 산화 열처리는 복수의 열처리 단계가 아닌 하나의 열처리 단계로 수행된다.
- [0025] 상기 선택적 산화 열처리는 제 1 산소분압 내지 제 2 산소분압의 분위기에서 수행되며, 특히, 상기 선택적 산화 열처리가 수행되는 산소분압의 크기에 따라 서로 상이한 구조를 가지는 금속-탄소 나노섬유를 형성할 수 있다. 상기 제 1 산소분압과 상기 제 2 산소분압에 대한 기준은 다음과 같다.
- [0026] 상기 제 1 산소분압보다 낮은 산소분압의 분위기에서 상기 금속전구체-유기물 나노섬유를 열처리하는 경우, 상기 금속전구체의 금속이 환원되고 상기 유기물의 탄소도 환원된다.
- [0027] 상기 제 2 산소분압보다 높은 산소분압의 분위기에서 상기 금속전구체-유기물 나노섬유를 열처리하는 경우, 상기 금속전구체의 금속이 산화되고 상기 유기물의 탄소도 산화된다.
- [0028] 상기 제 1 산소분압 내지 제 2 산소분압의 분위기에서 상기 금속전구체-유기물 나노섬유를 열처리하는 경우, 상기 금속전구체-유기물 나노섬유 중의 탄소가 산화되고 남은 잔류탄소는 상기 금속-탄소 나노섬유의 구조를 지지할 수 있으나, 상기 제 2 산소분압보다 높은 산소분압의 분위기에서 상기 금속전구체-유기물 나노섬유를 열처리하는 경우, 상기 금속전구체-유기물 나노섬유 중의 탄소가 산화되고 남은 잔류탄소는 상기 금속-탄소 나노섬유의 구조를 지지할 수 없다.
- [0029] 상술한 금속은 탄소보다 산화반응성이 낮아야 하는바, 예를 들어, 상기 금속은 구리, 니켈, 코발트, 철 또는 은을 포함할 수 있다. 이하에서는, 설명의 편의를 위하여, 상기 금속이 구리인 경우에 대하여 다양한 실시예들을 설명한다. 하지만, 본 발명의 기술적 사상은 구리 뿐만 아니라 탄소보다 산화반응성이 낮은 임의의 금속에도 적용될 수 있다.
- [0030] 도 1은 본 발명의 실시예들에 따른 금속-탄소 나노섬유의 제조방법을 도해하는 순서도이다.
- [0031] 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예들에 따른 금속-탄소 나노섬유의 제조방법은 구리전구체, 유기물 및 용매를 포함하는 용액을 제공하는 단계(S10), 상기 용액에 고전압을 인가하여 형성된 정전기적 반발력(electrostatic repulsion)을 이용한 전기방사(electrospinning)를 통해 상기 용액으로부터 상기 구리전구체-유기물 나노섬유를

형성하는 단계(S20), 및 상기 유기물의 탄소가 산화되고, 동시에, 상기 구리전구체를 구리로 환원하도록 상기 구리전구체-유기물 나노섬유를 선택적 산화 열처리함으로써, 구리-탄소 나노섬유를 형성하는 단계(S30)를 포함한다. 특히, 상기 선택적 산화 열처리는 복수의 열처리 단계가 아닌 하나의 열처리 단계로 수행된다.

[0032] 도 2는 본 발명의 일부 실시예들에 따른 구리-탄소 나노섬유의 제조방법에서 전기방사(electrospinning)를 통해 구리전구체-유기물 나노섬유를 형성하는 단계를 도해하는 도면이다.

[0033] 도 2를 참조하면, 전기방사를 위한 시린지(syringe, 10) 내에 금속 전구체, 유기물 및 용매를 혼합하여 만든 용액(22)을 담는다. 전기방사(electrospinning)는 용액(22)에 고전압을 인가하여 정전기적 반발력(electrostatic repulsion)을 이용해 나노섬유(24_1)를 만드는 간단하면서도 매우 효율적인 방법이다. 나노섬유(24_1)를 생성하는데 사용되는 용액(22)은 금속 전구체와 같은 금속 고용체, 유기 매트릭스(유기물), 및 용매를 포함하여 구성될 수 있다.

[0034] 금속 고용체는 만들고자 하는 금속 나노섬유의 이온이 포함된 물질로 고용체 내의 작용기와 유기 매트릭스 사이의 조합이 중요하다. 그래서 되도록 서로 같거나 비슷한 종류의 작용기를 가진 물질을 선택하고 금속 고용체의 분산을 균일하게 하는 것이 바람직할 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 전구체는 구리 나노섬유를 만들기 위해 구리아세테이트($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)를 포함할 수 있다.

[0035] 상기 유기물, 즉, 유기 매트릭스는 전기방사를 통해 처음 형성되는 나노섬유(24_1)의 뼈대 역할을 한다. 예를 들어, 구리 나노섬유를 만들기 위해 유기 매트릭스는 구리아세테이트(CuAc)의 아세테이트기($-\text{CH}_3\text{COO}-$)와 수소 결합을 형성하고 분해 온도가 비교적 낮은 폴리 비닐 알콜(PVA, poly vinyl alcohol)을 포함할 수 있다.

[0036] 그리고 용매는 금속 고용체와 유기 매트릭스를 모두 용해시킬 수 있어야 한다. 예를 들어, 구리 나노섬유를 만들기 위해 상기 용매는 구리아세테이트와 폴리 비닐 알콜이 물에 대한 용해도가 비교적 높기 때문에 증류수(distilled water)를 사용할 수 있다.

[0037] 예를 들어, 구리전구체-유기물 나노섬유(24_1)는 용액(22)에 정전기적 반발력을 가해 섬유를 만드는 전기방사를 통해서 제작된다. 이렇게 전기방사로 형성된 구리전구체-유기물 나노섬유(24_1)에 산화, 환원의 후속 열처리(calcination)를 가하면 구리-탄소 나노섬유를 얻을 수 있다. 전기방사에서는 용액(22)에 가하는 수십 kV에 달하는 전압의 크기에 따라 생성되는 나노섬유의 두께를 간단히 조절할 수 있고 길이 또한 100 μm 이상을 구현할 수 있다. 나아가 나노섬유의 배열을 통해 투과도와 전도도를 더욱 높게 향상시킬 수 있다는 장점을 지닌다. 이러한 금속 나노섬유는 기존의 나노와이어가 보이는 한계를 극복할 수 있는 해결책을 제시해줄 수 있다는 점에서 중요성을 지닌다.

[0038] 나노섬유(24_1)를 형성하는 공정은 용액(22)의 변수에 큰 영향을 받는다. 이러한 용액(22)의 점성도(viscosity), 표면장력, 유기물의 농도, 분자량, 용매의 전도도에 따라 전기방사로 생성된 나노섬유(24_1)의 형태가 달라진다. 이 중에서 용액(22)의 점성도가 용액 변수 내에서 가장 큰 영향을 미칠 수 있다. 점성도가 매우 낮거나 매우 높은 경우에는 나노섬유(24_1)에 비드(bead)가 생성되어 투명전극에 적합하지 않은 형태가 된다. 나아가, 투명전극에 알맞은 나노섬유의 형태를 얻기 위해서는 점성도와 함께 다른 용액 변수들을 조절하여 조건을 최적화 시켜야 한다.

[0039] 한편, 나노섬유(24_1)를 형성하는 공정에서는 용액 변수 외에 전기방사 공정 변수와 환경 변수가 있다. 환경 변수에는 습도와 온도가 있는데 이는 전기방사를 위한 최적의 조건이 고정되어 있기 때문에 이를 충족시킬 수 있는 환경을 조성함으로써 분위기 변수를 조절할 수 있다.

[0040] 환경 변수보다 더 직접적으로 나노섬유(24_1)에 영향을 미치는 변수가 전기방사 공정 변수이다. 전기방사 공정 변수에는 고전압소스(12)에 의하여 인가되는 전압의 크기, 팁(11)과 콜렉터(14) 사이의 거리, 용액(22)을 주입하는 속도(feeding rate) 등이 있다. 이 중에서 인가전압은 용액(22)에서 나노섬유(24_1)의 형성에 직접적인 영향을 미치는 정전기적 반발력과 관련된다. 인가전압이 클수록 나노섬유(24_1)의 직경이 감소하게 되지만 너무 커지게 되면 전기방사 자체에 불안정성을 야기한다. 그러므로 이러한 용액 변수와 공정 변수의 조건 확립을 통해 투명전극에 응용이 가능한 최적화된 나노섬유를 형성할 수 있다.

[0041] 한편, 금속전구체-유기물 나노섬유(24_1)를 형성하는 방법으로서 상술한 전기방사법 외에도 다양한 방법이 가능하다. 예를 들어, 금속 입자가 분산된 용액을이용하는 직접 분산(direct dispersion)법, 금속 이온과 무기물 나노입자들을 이용하는 가스-고체 반응(Gas-solid reaction)법, 금속전구체에 자외선 광을 조사하여 환원반응을 유도하는 인시츄 광환원(in-situ photoreduction)법, 제 1 금속전구체와 제 2 금속전구체를 포함하는 용액에 전

기방사 및 열처리를 수행하는 졸-겔(Sol-gel)법 등에 의하여 금속전구체-유기물 나노섬유(24_1)를 형성할 수 있다.

[0042] 계속하여, 내산화성 구리-탄소 나노섬유를 1단계 열처리로 구현하기 위하여, 구리전구체-유기물 나노섬유(24_1)를 선택적 산화 열처리 하는 공정을 설명하고자 한다. 먼저, 본 발명의 기술적 사상에 의한 선택적 산화 열처리 방법을 설명하기 이전에, 산화 열처리와 환원 열처리가 순차적으로 구성되는 2단계의 열처리 방법을 비교예1로서, 탄소와 산소를 모두 환원하는 자가환원 열처리 방법을 비교예2로서, 이하에서 설명하고자 한다.

[0043] 도 3은 본 발명의 일부 실시예들에 따른 구리-탄소 나노섬유의 제조방법에서 1단계 열처리에서의 산소분압제어를 통한 선택적 산화 열처리 공정과 본 발명의 비교예들에 따른 구리-탄소 나노섬유의 제조방법에 따른 열처리 공정의 개념을 도식적으로 도해하는 도면이고, 도 4는 본 발명의 비교예1에 따른 구리 나노섬유의 제조방법에서 2단계 열처리에서의 산소분압제어를 통한 열처리 공정을 개념적으로 도해하는 도면이다.

[0044] 도 3 및 도 4를 참조하면, 구리전구체-유기물 나노섬유(24_1)는 금속전구체인 구리아세테이트를 구성하는 구리(24a)와 유기물인 폴리 비닐 알콜을 구성하는 탄소(24b)를 포함하는 복합체 나노섬유이다. 구리전구체-유기물 나노섬유(24_1)를 구리 나노섬유로 만들기 위해서는 후속 열처리 과정이 필요하다.

[0045] 구리전구체-유기물 나노섬유(24_1) 내에 존재하는 탄소(24b)가 산화되어 분해되기 위해 산소(30)를 포함하는 분위기에서 열처리를 진행한다. 이로 인해서 금속전구체 중의 구리(24a)는 산화되어 산화구리(CuO)가 되고, 유기물의 탄소(24b)는 이산화탄소(35) 등의 형태로 산화되어 구리전구체-유기물 나노섬유(24_1)에서부터 분해되기 때문에 최종적으로 산화구리(CuO) 나노섬유(24_3)가 된다. 이 산화구리 나노섬유(24_3)를 다시 환원시켜 순수한 구리 나노섬유로 만들어야 한다. 그러므로 환원을 위해 수소(H₂)가스 분위기에서 열처리를 진행해 최종적인 구리 나노섬유를 만들 수 있다.

[0046] 즉, 금속 나노섬유를 만들기 위해서는 산화, 환원의 두 단계의 열처리 과정이 필요하게 된다(도 4는 산화 단계의 열처리만 도시함). 산화와 환원이 필요한 원인에 대해서 생각해 보면 다음과 같다. 우선 산화는 전기방사에서 나노섬유 구조를 만들기 위해 사용되는 유기 매트릭스 형태의 탄소를 포함하는 유기물(24b)을 제거하기 위한 것이다. 그리고 이 과정에서 형성되는 산화구리를 다시 환원하기 위하여 수소 가스가 이용된다. 동일한 나노섬유는 산화와 환원의 반대되는 두 단계의 열처리를 순차적으로 거치므로 극심한 손상을 받는 문제점이 발생하며, 나아가, 제조 측면에서도 공정이 복잡하고 제조비용이 증가하는 문제점이 있다. 이를 해결하기 위한 방법으로서, 본 발명의 일 실시예와 비교하기 위한 본 발명의 비교예2로서, 탄소와 산소를 모두 환원하는 자가환원 열처리 방법을 설명한다.

[0047] 도 5는 본 발명의 비교예2에 따른 구리-탄소 나노섬유의 제조방법에서 1단계 열처리에서의 산소분압제어를 통한 자가환원 열처리 공정을 개념적으로 도해하는 도면이다.

[0048] 도 3 및 도 5를 참조하면, 본 발명의 비교예2는 상기 비교예1에서의 첫번째 열처리에서 산소분압을 매우 낮추어서 산화가 일어나지 않는 분위기에서 자가환원(Auto-reduction)을 유도하는 것을 특징으로 한다. 자가환원은 구리아세테이트와 같은 아세테이트 작용기가 붙은 구리전구체를 이용하여 바로 구리(24a)로 환원시키는 열처리 방법을 의미한다. 이러한 자가환원이 가능한 금속은 구리를 비롯한 니켈, 코발트, 철 등 탄소보다 산화반응성이 작아야 하는 조건을 만족한다. 본 발명에서는 구리전구체(CuAc)를 자가환원하여 나노섬유의 제작 과정에 적용한 기초 실험을 진행하였다. 아르곤 가스를 이용해 산소분압을 구리(24a)와 탄소(24b)가 산화될 수 있는 기준 이하로 낮춘 상태에서 열처리를 하면 탄소(24b)의 일부는 열분해(pyrolysis) 반응을 하고, 구리전구체를 구성하는 구리(24a)는 자가환원에 의해 산화물로 되지 않고 바로 구리(24a)가 된다. 이를 통해 만든 구리-탄소 나노섬유(24_4)는 일반 전도체와 마찬가지로 저항이 일정한 옴릭 콘택(ohmic contact) 거동을 보인다. 하지만 상기 비교예1에서의 2단계의 열처리 과정을 통해 만들어진 구리 나노섬유에 비해 자가환원에 의해 만들어진 구리-탄소 나노섬유는 탄소가 산화되지 않기 때문에 완전히 분해되지 않아, 잔류탄소(residual carbon)의 영향력으로 전기 전도성이 떨어지는 단점을 지닌다.

[0049] 도 6은 본 발명의 일부 실시예들에 따른 구리-탄소 나노섬유의 제조방법에서 1단계 열처리에서의 산소분압제어를 통한 선택적 산화 열처리 공정을 개념적으로 도해하는 도면이다.

[0050] 도 3 및 도 6을 함께 참조하면, 본원의 일 실시예에 의한 선택적 산화 열처리 공정은 상술한 문제점들을 해결하기 위하여 도입된다. 즉, 본원의 일 실시예에서는 전기방사 이후의 열처리 과정에서 산소분압을 조절하여 높은 산화 안정성을 지니는 나노섬유를 한 단계의 열처리 과정만으로 만드는 방법을 제시하고자 한다. 이는 산소분압에 따른 구리와 탄소의 산화 반응성과 변화를 완전히 이해하고 응용함으로써 가능하다. 기존의 2단계 열처리(비

교예1)에서, 산화를 위해 열처리를 진행한 조건에서는 구리(24a)와 탄소(24b)가 모두 산화된다. 이로 인해 탄소(24b)는 모두 산화되지만 구리(24a)마저 산화되기 때문에 환원을 위한 추가적인 열처리가 필요하게 된다. 이와 같은 공정을 통해 제작된 보통의 구리 나노섬유는 결정질 구리가 외부에 직접적으로 노출되어 있고, 특히 부피당 표면적이 크기 때문에 산화가 매우 빠른 속도로 진행된다.

[0051] 이와 반대로, 자가환원을 유도하기 위해 산소분압을 매우 낮춰서 구리(24a)와 탄소(24b)가 모두 환원되는 분위기에서는, 1단계 열처리를 통해 바로 순수 구리를 얻을 수 있다(비교예2). 하지만 탄소(24b)가 산화되어 연소(combustion)로 완전히 분해되는 것이 아니라, 열분해(pyrolysis)를 통하여 분해되므로, 잔류 탄소가 상당하게 어느 정도 남아있게 된다. 그리고 이러한 방법으로 만들어진 나노섬유는 구리 나노입자가 비정질의 탄소 안에 촘촘히 분산된 구조로 형성된다. 이러한 비정질 탄소 매트릭스에 배열된 구리(24a) 나노입자의 전기 전도는 전자의 호핑(hopping)을 통해서 이루어진다고 알려져 있다. 실제 저항을 측정하였을 때, 옴릭 콘택(ohmic contact)이 됨을 확인하였지만 자가환원을 통해 형성된 구리-탄소 나노섬유(24_4)의 경우, 잔류하는 탄소(24b)의 양이 많기 때문에 전기 저항이 비교적 높아 전도도가 좋지 않다는 단점을 지닌다.

[0052] 앞서 비교예들에서 소개한 두 종류의 후속 열처리 방법은 구리와 탄소가 모두 산화되거나, 환원된다는 점에서 본 발명의 일 실시예에서 제시하고자 하는 열처리 방법과는 차이점을 보인다. 본 발명의 일 실시예에서는 탄소와 구리의 산화반응성이 다른 점을 이용하여, 구리(24a)가 환원되고 탄소(24b)만 산화되어 분해되는 선택적 산화 열처리(selective oxidation) 방법을 제시한다.

[0053] 이는 기존의 공기 분위기에서의 열처리가 지니던 장점과 자가환원을 통한 열처리가 지니던 장점을 모두 취할 수 있기에 큰 의의가 있다. 즉 자가환원을 통해 구리(24a)를 1단계의 열처리를 통해서 바로 환원시키면서도, 산화를 통해 탄소(24b)를 분해할 수 있기 때문에 잔류하는 탄소(24b)의 양이 줄어들게 된다. 즉, 이로 인해서 구리(24a)가 내부에 구리-탄소 나노섬유(24_2)와 평행한 방향의 축을 따라 일렬로 응집되고, 그 표면을 산화 방지막 역할을 하는 비정질의 탄소(24b)가 감싸는 구조를 개발하게 되었다. 이러한 비교예들에서 구현한 구리 나노섬유가 지니지 못했던 산화 방지 기능과 함께 자가환원보다 향상된 전기 전도성을 지니는 나노섬유를 제조할 수 있다.

[0054] 본 발명의 일 실시예에 따른 구리-탄소 나노섬유의 제조방법에서 선택적 산화 열처리 공정은 제 1 산소분압 내지 제 2 산소분압의 분위기(즉 제 1 산소분압 이상 제 2 산소분압 이하)에서 수행되는데, 제 1 산소분압보다 낮은 산소분압의 분위기에서 구리전구체-유기물 나노섬유(24_1)를 열처리하는 경우, 상기 구리전구체의 구리(24a)가 환원되고 상기 유기물의 탄소(24b)도 환원되며, 제 2 산소분압보다 높은 산소분압의 분위기에서 구리전구체-유기물 나노섬유(24_1)를 열처리하는 경우, 상기 구리전구체의 구리(24a)가 산화되고 상기 유기물의 탄소(24b)도 산화되게 된다. 예를 들어, 상기 제 1 산소분압은 탄소(24b)의 산화점에 해당하는 산소분압이며, 상기 제 2 산소분압은 구리(24a)의 산화점에 해당하는 산소분압일 수 있다.

[0055] 상기 제 1 산소분압 내지 제 2 산소분압의 분위기에서 구리전구체-유기물 나노섬유(24_1)를 열처리하는 경우, 구리전구체-유기물 나노섬유(24_1) 중의 탄소(24b)가 산화되고 잔류하는 탄소(24b)는 구리-탄소 나노섬유(24_2)의 구조를 지지할 수 있으나, 만약, 상기 제 2 산소분압보다 높은 산소분압의 분위기에서 구리전구체-유기물 나노섬유(24_1)를 열처리하는 경우, 구리전구체-유기물 나노섬유(24_1)중의 탄소(24b)가 모두 산화되기 때문에 나노섬유의 구조가 붕괴되거나, 나노섬유가 형성되어도 구리가 외부에 직접 접촉하여 내산화성이 취약해진다.

[0056] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 탄소(24b)와 구리(24a)의 산화반응성이 다른 점을 이용하여, 구리전구체를 구성하는 구리(24a)가 환원되고 유기물을 구성하는 탄소(24b)만 산화되어 분해되는, 선택적 산화 열처리(selective oxidation) 방법을 제시하며, 기존의 공기 분위기에서의 열처리가 지니던 장점과 자가환원을 통한 열처리가 지니던 장점을 모두 취할 수 있기에 큰 의의가 있다.

[0057] 선택적 산화 열처리로 구현되는 구리-탄소 나노섬유(24_2)는 구리(24a)의 산화를 방지하도록, 비정질의 탄소(24b)로 구성된 나노섬유 내부에 구리(24a)의 나노입자가 나노섬유의 길이방향으로 일렬로 응집되어 형성된 구조체를 포함할 수 있다. 나아가, 구리-탄소 나노섬유(24_2)에 배치된 구리(24a)의 나노입자는, 나노섬유의 코어(core) 부분에 해당하는 나노섬유 내부에 상대적으로 더 높은 밀도를 가지며 상기 코어를 감싸는 테두리 부분에 상대적으로 더 낮은 밀도를 가지도록 분산배치될 수 있다. 또한, 내부(코어)에 일렬로 응집되는 구리(24a)의 나노입자들은 서로 연결되도록 배치됨으로써 나노섬유의 전기 전도도 특성을 확보할 수 있다.

[0058] 이에 반하여, 도 5와 같이, 자가환원 열처리로 구현되는 구리-탄소 나노섬유(24_4)에서는 구리(24a)의 나노입자들이 섬유의 코어에 높은 분산밀도를 가지지 않고 섬유 전체에 걸쳐 일정하게 분포되는 양상이 나타난다. 나아

가, 자가환원 열처리로 구현되는 구리-탄소 나노섬유(24_4)에서는 구리(24a)의 나노입자들의 분포가 서로 연결되지 않고 이격되어 배치되는 양상이 상대적으로 많아, 섬유 내부에 서로 연결되도록 일렬로 응집되는 구리(24a) 나노입자들을 포함하는 선택적 산화 열처리로 구현된 나노섬유(24_2)보다, 전기 전도도가 상대적으로 낮다. 따라서, 선택적 산화 열처리로 구현되는 구리-탄소 나노섬유(24_2)는 이러한 비교예들에서 구리 나노섬유가 지니지 못했던 산화 방지 기능과 함께 자가환원보다 향상된 전기 전도성을 지닐 수 있다.

[0059] 본 발명의 일 실시예에 따른 선택적 산화 열처리 공정에서 구리를 환원하는 공정은 화학식 1 내지 화학식 4와 같은 반응을 포함할 수 있다.

[0060] (화학식 1)

[0061] $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \rightarrow \text{CuCO}_3 + \text{CH}_3\text{COCH}_3$

[0062] (화학식 2)

[0063] $\text{CuCO}_3 \rightarrow \text{CuO} + \text{CO}_2$

[0064] (화학식 3)

[0065] $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_6$

[0066] (화학식 4)

[0067] $\text{CuO} + \text{CO} \rightarrow \text{Cu} + \text{CO}_2$

[0068] 이러한 반응에 의해, 아세테이트에서 자동적으로 환원제(예를 들어, 일산화탄소(CO))가 발생하여 열처리 과정에서 순수한 구리 상을 얻을 수 있다.

[0069] 이하에서는, 본 발명의 일 실시예에 따른 구리-탄소 나노섬유의 제조방법에서 선택적 산화 열처리 공정이 가능함을 열역학적인 관점에서 설명하고자 한다.

[0070] 선택적 산화 열처리에서 이용되는 금속전구체인 구리아세테이트(CuAc)가 환원되는 것은 아세테이트 작용기에서 열처리 과정에서 발생하는 환원제인 일산화탄소(CO) 때문이다. 즉 선택적 산화 열처리 과정에서도 자가환원에 의해서 구리가 환원되는 것이기 때문에, 이 열처리에서 요구되는 산소분압을 찾기 위해서는 자가환원에서 발생하는 구리의 반응을 고려해야 한다.

[0071] 우선 구리아세테이트가 분해될 때에는, 산화구리(CuO)가 형성된 이후에, 산화구리가 일산화탄소(CO)에 의해 환원되게 된다. 그러므로 엘링감 도표에서 일산화탄소의 산화반응에 대한 깁스 자유에너지를 확인해야 한다. 실제 엘링감 도표에서는 일산화탄소의 산화 반응이 나타나 있지 않기 때문에 탄소가 산화되어, 일산화탄소와 이산화탄소가 형성되는 반응을 이용해야 한다. 이산화탄소가 형성되는 반응에서 일산화탄소가 형성되는 반응을 역으로 바꾸어 합하게 되면, 주어진 온도와 압력에서 실제 일산화탄소가 산화되어 이산화탄소가 되는 반응에서의 깁스에너지알 수 있게 된다. 한 가지 유의해야 할 점은, 자가환원 반응이 진행됨에 따라 일산화탄소의 산화반응성 그래프는 기울기가 증가하게 된다. 이는 엘링감 도표에서 일산화탄소와 이산화탄소의 비율에 따라 달라지는데, 자가환원에 의해 일산화탄소가 소비되어 이산화탄소가 되기 때문에 이와 같은 거동을 보이는 것이다. 선택적 산화 열처리를 하기 위한 산소분압을 찾기 위해서는 일련의 과정을 거쳐 얻은 일산화탄소의 산화반응에 대한 깁스 자유에너지를 엘링감 도표에 표시한 뒤, 이를 실제 구리의 산화반응과 비교할 수 있다.

[0072] 도 7은 본 발명의 일부 실시예들 및 비교예에 따른 구리-탄소 나노섬유의 제조방법에서 구리의 상변화 양상을 도해하는 도면이고, 도 8은 본 발명의 일부 실시예들 및 비교예에 따른 구리-탄소 나노섬유의 제조방법으로 구현된 구리-탄소 나노섬유에서 구리와 탄소의 중량비를 나타내는 그래프이다. 구체적으로, 상술한 제 1 산소분압 내지 제 2 산소분압의 범위 내인 1.0×10^{-2} Torr, 2.5×10^{-2} Torr, 6.0×10^{-2} Torr 또는 1.0×10^{-1} Torr의 산소분압 분위기에서 선택적 산화 열처리함으로써 형성된 본 발명의 일부 실시예들에 의한 구리-탄소 나노섬유와, 상기 제 1 산소분압보다 낮은 1.0×10^{-2} Torr의 산소분압 분위기에서 자가환원 열처리함으로써 형성된 본 발명의 비교예에 의한 나노섬유와, 상기 제 2 산소분압보다 높은 7.6×10^2 Torr의 산소분압 분위기에서 일반 열처리함으로써 형성된 본 발명의 비교예에 의한 나노섬유에 대한 특성을 나타내었다.

[0073] 도 7을 참조하면, 상기 제 2 산소분압보다 높은 산소분압 분위기에서 일반 열처리함으로써 형성된 나노섬유에서

만 구리가 산화되었으며, 상기 제 2 산소분압보다 낮은 산소분압 분위기에서 열처리함으로써 형성된 나노섬유에 서는 구리가 산화되지 않았음을 확인할 수 있다.

- [0074] 도 8을 참조하면, 선택적 산화 열처리에서 탄소가 분해된 정도를 분석하기 위해 XPS를 이용하여 구리와 탄소의 양을 측정하였으며, 탄소가 분해되는 주된 메커니즘이 열분해(pyrolysis)에서 연소(combustion)로 변경되는 영역이 상술한 제 1 산소분압 내지 제 2 산소분압의 범위 내인 것을 확인할 수 있다. 한편, 상기 제 2 산소분압보다 높은 산소분압 분위기에서 열처리함으로써 형성된 본 발명의 비교예에 의한 나노섬유에서는 탄소가 대부분 연소로 분해되어 나노섬유 내에서 탄소의 중량비가 현저하게 낮아짐을 확인할 수 있다.
- [0075] 한편, 본 발명자는 선택적 산화 열처리가 수행되는 상기 제 1 산소분압 내지 상기 제 2 산소분압의 범위 내에서도 산소분압의 크기에 따라 서로 상이한 다양한 구조를 가지는 금속-탄소 나노섬유를 형성할 수 있음을 확인하였는 바, 이하에서는 이에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0076] 도 9 내지 도 12는 본 발명의 실시예들에 따른 구리-탄소 나노섬유의 제조방법에서 구리-탄소 나노섬유의 형성 메커니즘을 도해하는 도면이다.
- [0077] 도 9를 참조하면, 상기 제 1 산소분압 이상이고 상기 제 2 산소분압보다 작은 제 3 산소분압 미만의 분위기에서 (예를 들어, 1.0×10^{-2} Torr), 구리전구체-유기물 나노섬유를 선택적 산화 열처리함으로써 형성된 본 발명의 제 1 실시예에 따른 구리-탄소 나노섬유(24_2)가 개시된다.
- [0078] 상기 제 3 산소분압 이상의 산소분압의 분위기에서 상기 금속전구체-유기물 나노섬유를 열처리하는 경우, 상기 구리전구체-유기물 나노섬유 중의 탄소가 산화되고 남은 잔류탄소의 농도구배에 따른 탄소의 확산에 의하여 구리-탄소 나노섬유의 내부에 중공(도 10 내지 도 12의 H)이 생성된다. 구리-탄소 나노섬유의 코어보다 외면에서 탄소의 산화가 더 많이 발생되어 코어보다 외면에서 탄소의 농도가 더 낮으므로 탄소의 확산은 나노섬유의 외부로 더 활발하며 이에 따라 나노섬유의 코어에 빈 공간인 중공(H)이 발생한다.
- [0079] 구리전구체-유기물 나노섬유(24_1)를 상기 제 1 산소분압 이상 상기 제 3 산소분압 미만의 분위기에서 선택적 산화 열처리함으로써 형성된 본 발명의 제 1 실시예에 따른 구리-탄소 나노섬유(24_2)는, 구리 입자(24a)와 탄소체(24b)로 구성될 수 있는데, 탄소체(24b)는 내부에 중공이 없는 섬유상으로 존재하며, 구리 입자(24a)는 탄소체(24b)의 기지 내부와 탄소체(24b)의 외면 상에 고르게 분산 배치될 수 있다. 특히, 도 9의 (b)에 도시된 구리-탄소 나노섬유(24_2)는 도 9의 (a)에 도시된 구리-탄소 나노섬유(24_2)에서 구리(24a)가 구리-탄소 나노섬유(24_2)의 코어에서 외면 방향으로 확산됨으로써 형성된다. 이러한 확산은 구리와 탄소의 열팽창계수 차이에 의한 응력이 완화됨으로써 유발된다.
- [0080] 도 10을 참조하면, 상기 제 3 산소분압 이상이고 상기 제 2 산소분압보다 작은 제 4 산소분압 미만의 분위기에서(예를 들어, 2.5×10^{-2} Torr), 구리전구체-유기물 나노섬유를 선택적 산화 열처리함으로써 형성된 본 발명의 제 2 실시예에 따른 구리-탄소 나노섬유(24_2)가 개시된다.
- [0081] 상기 제 4 산소분압 이상의 산소분압의 분위기에서 구리전구체-유기물 나노섬유를 열처리하는 경우, 상기 구리전구체-유기물 나노섬유 중의 탄소가 산화되고 남은 잔류탄소의 농도구배에 의하여 구리-탄소 나노섬유의 내부에 중공(도 11 내지 도 12의 H)이 생성되고, 구리-탄소 나노섬유 중의 구리(24a)는 상기 구리-탄소 나노섬유의 코어 뿐만 아니라 외면으로도 확산할 수 있다.
- [0082] 구리전구체-유기물 나노섬유(24_1)를 상기 제 3 산소분압 이상 상기 제 4 산소분압 미만의 분위기에서 선택적 산화 열처리함으로써 형성된 본 발명의 제 2 실시예에 따른 구리-탄소 나노섬유(24_2)는, 구리(24a) 입자가 나노섬유의 코어를 형성하고 탄소(24b)가 구리(24a) 입자를 둘러싸는 셸을 형성하는 코어-셸(core-shell) 구조를 가진다. 특히, 도 10의 (b)에 도시된 구리-탄소 나노섬유(24_2)는 도 10의 (a)에 도시된 구리-탄소 나노섬유(24_2)에서 구리(24a)가 구리-탄소 나노섬유(24_2)의 코어 방향으로 확산됨으로써 형성된다. 이러한 확산은 구리와 탄소의 열팽창계수 차이에 의한 응력이 완화됨으로써 유발된다. 또한, 구리(24a) 입자들 중에서 작은 입자에서 큰 입자로 변환하는 것이 관찰되는바, 이는 소위 오스트발트 라이프닝(Ostwald ripening) 현상으로 이해될 수 있다.
- [0083] 도 11을 참조하면, 상기 제 4 산소분압 이상이고 상기 제 2 산소분압보다 작은 제 5 산소분압 미만의 분위기에서(예를 들어, 5.0×10^{-2} Torr), 구리전구체-유기물 나노섬유를 선택적 산화 열처리함으로써 형성된 본 발명의 제 3 실시예에 따른 구리-탄소 나노섬유(24_2)가 개시된다.

- [0084] 상기 제 5 산소분압 이상의 산소분압의 분위기에서 구리전구체-유기물 나노섬유를 열처리하는 경우, 상기 구리전구체-유기물 나노섬유 중의 탄소가 산화되고 남은 잔류탄소의 농도구배에 의하여 구리-탄소 나노섬유의 내부에 중공(도 12의 H)이 생성되고, 구리-탄소 나노섬유의 외면의 일부는 얇아져 파열(도 12의 R)될 수 있다.
- [0085] 구리전구체-유기물 나노섬유(24_1)를 상기 제 4 산소분압 이상 상기 제 5 산소분압 미만의 분위기에서 선택적 산화 열처리함으로써 형성된 본 발명의 제 3 실시예에 따른 구리-탄소 나노섬유(24_2)는, 구리(24a) 입자가 중공(H)을 한정하는 튜브 형상의 탄소체(24b)의 기지 내부와 탄소체(24b)의 외면 상과, 그리고, 중공(H) 내에 분산 배치된 구조를 가질 수 있다. 이 경우, 중공(H)을 한정하는 튜브 형상의 탄소체(24b)는 내부에 구리(24a) 입자가 배치될 수 있을 정도의 두께를 확보하고 있다.
- [0086] 특히, 도 11의 (b)에 도시된 구리-탄소 나노섬유(24_2)는 도 11의 (a)에 도시된 구리-탄소 나노섬유(24_2)에서 구리(24a)가 구리-탄소 나노섬유(24_2)의 코어 방향 또는 외면으로 확산됨으로써 형성된다. 이러한 확산은 구리와 탄소의 열팽창계수 차이에 의한 응력이 완화됨으로써 유발된다. 나아가, 이러한 확산은 튜브 형상의 탄소체(24b)의 기지 내부에 형성된 나노채널(nanochannel, 25)을 통하여 이루어질 수도 있다. 또한, 소위 오스트발트 라이프닝(Ostwald ripening) 현상으로 작은 구리(24a) 입자에서 큰 구리(24a) 입자로 변환하는 것이 관찰될 수 있다.
- [0087] 도 12를 참조하면, 상기 제 5 산소분압 이상이고 상기 제 2 산소분압 이하인 분위기에서(예를 들어, 6.0×10^{-2} Torr), 구리전구체-유기물 나노섬유를 선택적 산화 열처리함으로써 형성된 본 발명의 제 4 실시예에 따른 구리-탄소 나노섬유(24_2)가 개시된다.
- [0088] 구리전구체-유기물 나노섬유(24_1)를 상기 제 5 산소분압 이상 상기 제 2 산소분압 이하의 분위기에서 선택적 산화 열처리함으로써 형성된 본 발명의 제 4 실시예에 따른 구리-탄소 나노섬유(24_2)는 구리(24a) 입자가 중공(H)을 한정하는 튜브 형상의 탄소체(24b)의 외면 상과 중공(H) 내에 분산 배치된 구조를 가질 수 있다. 이 경우, 중공(H)을 한정하는 튜브 형상의 탄소체(24b)는 기지 내부에 구리(24a) 입자가 배치될 수 있을 정도의 두께를 확보하지는 못하며, 외면의 일부는 얇아져 파열(R)될 수 있다.
- [0089] 특히, 도 12의 (b)에 도시된 구리-탄소 나노섬유(24_2)는 도 12의 (a)에 도시된 구리-탄소 나노섬유(24_2)에서 구리(24a)가 구리-탄소 나노섬유(24_2)의 코어 방향 또는 외면으로 확산됨으로써 형성된다. 이러한 확산은 구리와 탄소의 열팽창계수 차이에 의한 응력이 완화됨으로써 유발된다. 나아가, 이러한 확산은 튜브 형상의 탄소체(24b)의 기지 내부에 형성된 나노채널(nanochannel)을 통하여 이루어질 수도 있다. 또한, 소위 오스트발트 라이프닝(Ostwald ripening) 현상으로 작은 구리(24a) 입자에서 큰 구리(24a) 입자로 변환하는 것이 관찰될 수 있다.
- [0090] 도 13은 상술한 본 발명의 일부 실시예들에 따른 구리-탄소 나노섬유의 제조방법으로 구현된 구리-탄소 나노섬유를 촬영한 사진들이다. 구체적으로, 도 13의 (a)는 구리전구체-유기물 나노섬유(24_1)를 상기 제 1 산소분압 이상 상기 제 3 산소분압 미만의 분위기인, 1.0×10^{-2} Torr 산소분압 분위기에서 선택적 산화 열처리함으로써 형성된 본 발명의 제 1 실시예에 따른 구리-탄소 나노섬유(24_2)를 촬영한 사진들이며, 도 13의 (b)는 구리전구체-유기물 나노섬유(24_1)를 상기 제 3 산소분압 이상 상기 제 4 산소분압 미만의 분위기인, 2.5×10^{-2} Torr 산소분압 분위기에서 선택적 산화 열처리함으로써 형성된 본 발명의 제 2 실시예에 따른 구리-탄소 나노섬유(24_2)를 촬영한 사진들이며, 도 13의 (c)는 구리전구체-유기물 나노섬유(24_1)를 상기 제 4 산소분압 이상 상기 제 5 산소분압 미만의 분위기인, 5.0×10^{-2} Torr 산소분압 분위기에서 선택적 산화 열처리함으로써 형성된 본 발명의 제 3 실시예에 따른 구리-탄소 나노섬유(24_2)를 촬영한 사진들이며, 도 13의 (d)는 구리전구체-유기물 나노섬유(24_1)를 상기 제 5 산소분압 이상 상기 제 2 산소분압 이하의 분위기인, 6.0×10^{-2} Torr 산소분압 분위기에서 선택적 산화 열처리함으로써 형성된 본 발명의 제 4 실시예에 따른 구리-탄소 나노섬유(24_2)를 촬영한 사진들이다. 이들 나노섬유의 구조에 대해서는 앞에서 상술하였으므로 여기에서는 설명을 생략한다.
- [0091] 도 14는 상기 선택적 산화 열처리의 압력 및 시간에 구조 형성 양상을 나타낸다. 이에 따르면 일정한 압력에서 열처리 시간을 늘렸을 때에도 중공이 없는 섬유상의 탄소체의 기지 내부와 상기 탄소체의 외면 상에 금속 입자가 고르게 분산 배치된 제 1 구조(예를 들어, 도 9에 개시된 구조), 금속 입자가 상기 코어를 형성하고 탄소가 상기 금속 입자를 둘러싸는 셸을 형성하는 코어-셸(core-shell) 형태의 제 2 구조(예를 들어, 도 10에 개시된 구조), 금속 입자가 상기 중공을 한정하는 튜브 형상의 탄소체의 기지 내부와 상기 탄소체의 외면 상과 상기 중공 내에 분산 배치된 제 3 구조(예를 들어, 도 11에 개시된 구조), 나노섬유의 내부에 중공이 생성되고, 상기

금속-탄소 나노섬유의 외면의 일부는 두께가 얇아져 파열(rupture)되어 탄소체의 외면과 중공 내에 금속이 분산된 제 4 구조(예를 들어, 도 12에 개시된 구조)의 순으로 형성될 수 있다.

[0092] 예를 들어, 구리전구체-유기물 나노섬유를 상기 제 3 산소분압 이상 상기 제 4 산소분압 미만의 분위기인, 2.5×10^{-2} Torr 산소분압 분위기에서 선택적 산화 열처리함에 있어서, 열처리 시간에 따라 상기 제 1 구조 내지 상기 제 4 구조를 가지는 구리-탄소 나노섬유 중의 적어도 일부가 순차적으로 형성됨을 확인할 수 있다.

[0093] 물론, 이러한 경향성은 압력에 따라서 구조가 형성되는 속도가 달라질 수 있다. 높은 압력에서 더 빠른 속도로 중공이 형성되어, 압력이 높을수록 금속-탄소 나노섬유에서 제 1 구조 내지 제 4 구조의 네 개의 구조가 더 빨리 형성된다. 이는 압력이 높을수록 같은 시간동안 탄소가 분해되는 양이 많아져서 농도 구배가 커지고, 이에 따라 탄소의 외부 확산 양이 증가하여 중공이 더 빨리 형성되기 때문이다.

[0094] 도 15는 본 발명의 일부 실시예들에 따른 구리-탄소 나노섬유의 제조방법에서 산소 기체를 이용한 선택적 산화 열처리에서의 산소분압에 따른 저항의 양상을 도해하는 도면이다.

[0095] 도 15를 참조하면, 구리전구체-유기물 나노섬유(24_1)를 상기 제 3 산소분압 이상 상기 제 4 산소분압 미만의 분위기인, 2.5×10^{-2} Torr 산소분압 분위기에서 선택적 산화 열처리함으로써 형성된 본 발명의 제 2 실시예에 따른 구리-탄소 나노섬유에서 먼저항이 가장 낮은 양상이 나타나며, 이는 구리(24a) 입자가 나노섬유의 코어에서 일렬로 집중적으로 응집된 도전성 구조를 가지기 때문으로 이해된다.

[0096] 도 16은 본 발명의 제 2 실시예에 따른 구리-탄소 나노섬유의 제조방법에서 선택적 산화 열처리를 통해 형성된 구리-탄소 나노섬유의 내산화성 평가결과를 도해하는 그래프이다.

[0097] 도 16를 참조하면, 구리전구체-유기물 나노섬유(24_1)를 상기 제 3 산소분압 이상 상기 제 4 산소분압 미만의 분위기인, 2.5×10^{-2} Torr 산소분압 분위기에서 선택적 산화 열처리함으로써 형성된 본 발명의 제 2 실시예에 따른 구리-탄소 나노섬유에 대하여 내산화성을 평가하였으며, 평가조건은 일반적인 소자의 사용환경과 유사한 상온, 공기 분위기에서 진행하였으며 28일 동안 먼저항을 측정하여 변화를 살펴보는 방식으로 진행하였다. 대조군으로는 기존에 사용되던 구리 나노섬유를 이용하였다.

[0098] 두 나노섬유에서 구리의 산화에 의한 저항변화를 살펴본 결과, 대조군으로 설정한 구리 나노섬유와는 달리 구리-탄소 나노섬유에서는 28일 동안 10% 내외의 범위까지만 저항이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 앞서 대조군으로 설정한 구리 나노섬유의 경우는 저항이 매우 빠른 속도로 증가하여 기존보다 12배 정도 증가한 것을 확인할 수 있었다.

[0099] 대조군 뿐만 아니라 구리 나노섬유의 산화를 방지하기 ALD 공법을 활용해 코팅 막을 씌워 산화를 방지한 연구 데이터를 참고하여 비교해 보았다. 이 실험예에서도 똑같이 상온, 상압, 공기 분위기에서 산화를 진행하였는데, 여기에서 순수 구리 나노섬유는 28일이 지났을 때 60% 정도 증가하는 결과를 보였다. 그렇기에 이러한 대조군들을 확인해 보았을 때도, 본 발명의 일 실시예에 따른 구리-탄소 나노섬유는 확실히 산화방지 성능을 지닌다고 판단할 수 있다.

[0100] 본 발명의 일 실시예에 따른 구리-탄소 나노섬유 같은 경우에는, 나노섬유 구조를 제작하기 위해 용액에 첨가되었던 PVA로부터 산화방지막을 형성하였다는 점에서 큰 의의를 지닌다. 내산화성을 위해 ALD를 통해 외부 막을 씌우는 경우는 공정이 더 추가된다는 점과 함께 재료적인 측면에서도 비효율적이지만, 본 실시예들에서 제시한 방법은, 전기방사로 형성된 나노섬유의 탄소막을 완전히 분해시키는 것이 아니라, 이를 산화방지에 효율적인 구조와 두께로 선택적 산화 열처리를 통해 조절하였다는 점에서 의의가 있다.

[0101] 1단계의 열처리 과정을 통해 형성된 내산화성의 구리-탄소(Cu-C) 나노섬유는, 기존에 구리라는 재료가 가져오던 산화라는 매우 큰 문제점을 간단히 해결했다는 점에서 매우 큰 중요성을 가진다. 그리고 이 방법은 기존에 산화 문제를 해결하기 위해서 외부에서 코팅막을 씌워 새로운 공정을 추가하는 것과는 달리, 나노섬유를 만들기 위해 필요했던 재료를 다시 이용해서 내산화성 기능을 부여했다는 점에서 이 기술은 투명전극 뿐만 아니라, 현재 구리가 전극으로 쓰일 수 있는 여러 분야에 응용할 수 있다.

[0102] 또한, 상술한 바와 같이, 선택적 산화 열처리가 수행되는 상기 제 1 산소분압 내지 상기 제 2 산소분압의 범위 내에서도 산소분압의 크기에 따라 서로 상이한 다양한 구조를 가지는 금속-탄소 나노섬유를 형성할 수 있음을 확인하였는 바, 각 구조에 따라 다양한 응용 분야에 적용할 수 있다.

[0103] 예를 들어, 도 9와 같이, 중공이 없는 섬유상의 탄소체(24b)의 기지 내부와 탄소체(24b)의 외면 상에 니켈, 코

발트 또는 철과 같은 금속 입자(24a)가 고르게 분산 배치된 구조를 가지는 금속-탄소 나노섬유(24_2)는 배터리와 같은 에너지 분야에 적용될 수 있다.

[0104] 예를 들어, 도 10과 같이, 구리와 같은 금속 입자(24a)가 코어를 형성하고 탄소(24b)가 금속 입자(24a)를 둘러싸는 셸을 형성하는 코어-셸(core-shell) 구조를 가지는 금속-탄소 나노섬유(24_2)는 투명전극을 사용하는 전자 제품에 적용될 수 있다.

[0105] 예를 들어, 도 11과 같이, 구리, 산화아연 및 산화알루미늄의 입자가 상기 중공(H)을 한정하는 튜브 형상의 탄소체(24b)의 기지 내부와 탄소체(24b)의 외면 상과 중공(H) 내에 분산 배치된 구조를 가지는 금속-탄소 나노섬유(24_2)는 이산화탄소를 환원하는 용도의 환경 분야에 적용될 수 있다.

[0106] 예를 들어, 도 12와 같이, 구리 및 팔라듐의 입자가 중공(H)을 한정하는 튜브 형상의 탄소체(24b)의 외면 상과 중공(H) 내에 분산 배치된 구조를 가지는 금속-탄소 나노섬유(24_2)는 가스를 센싱하는 화학 분야에 적용될 수 있다.

[0107] 본 발명은 도면에 도시된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

부호의 설명

[0108] 24_1 : 구리전구체-유기물 나노섬유

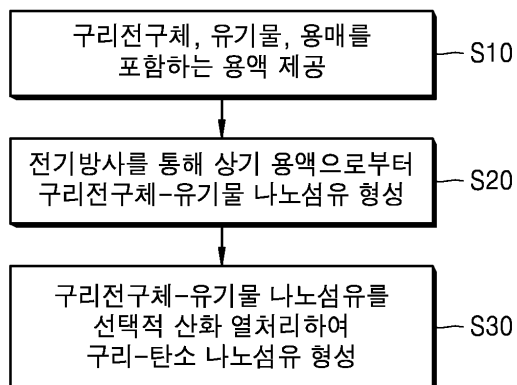
24_2 : 구리-탄소 나노섬유

24a : 구리

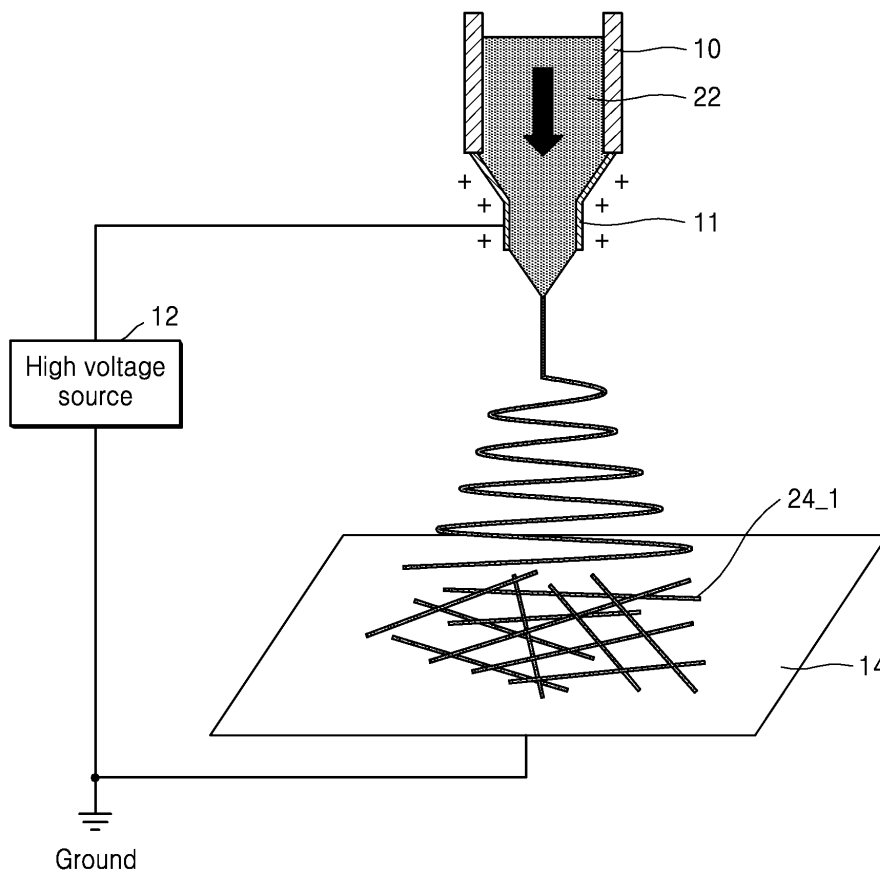
24b : 탄소

도면

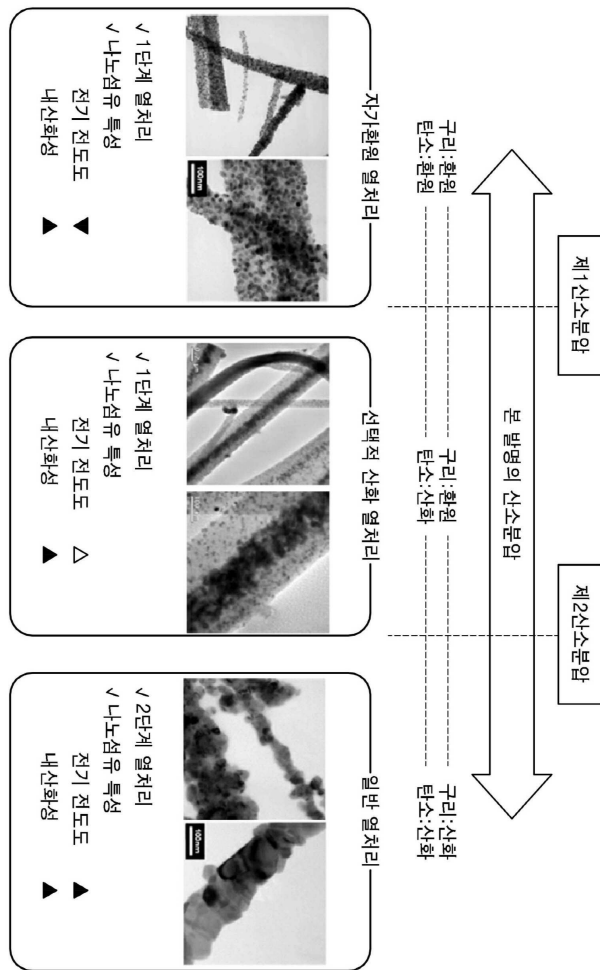
도면1



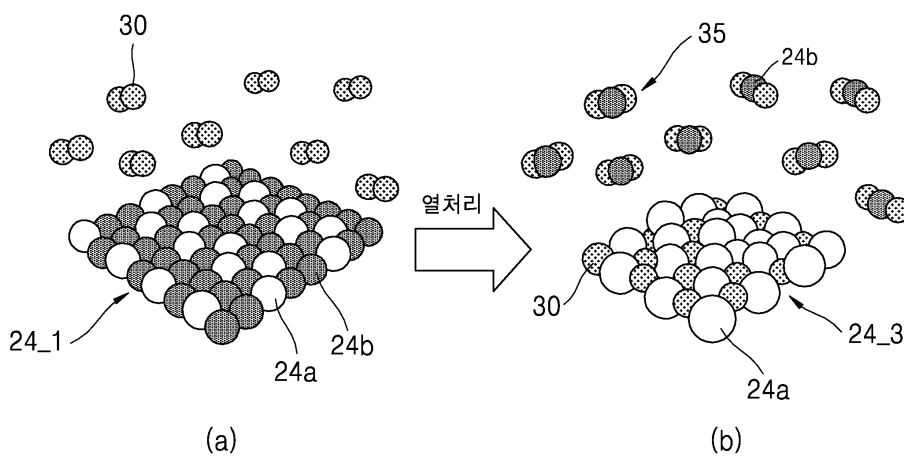
도면2



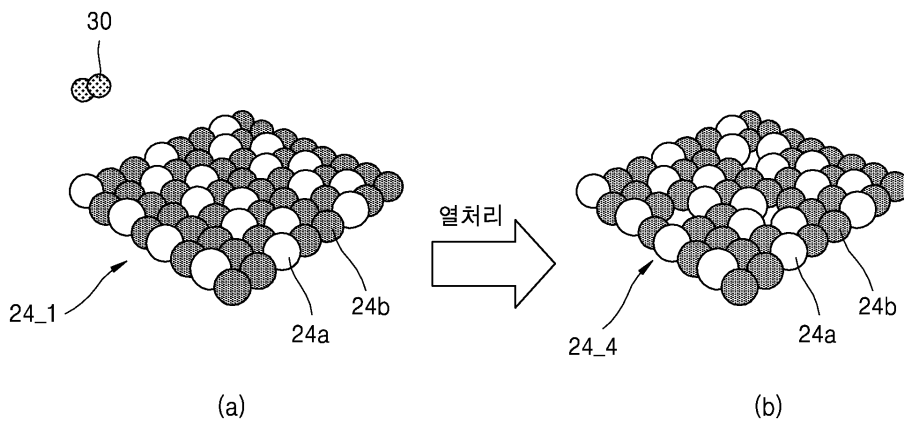
도면3



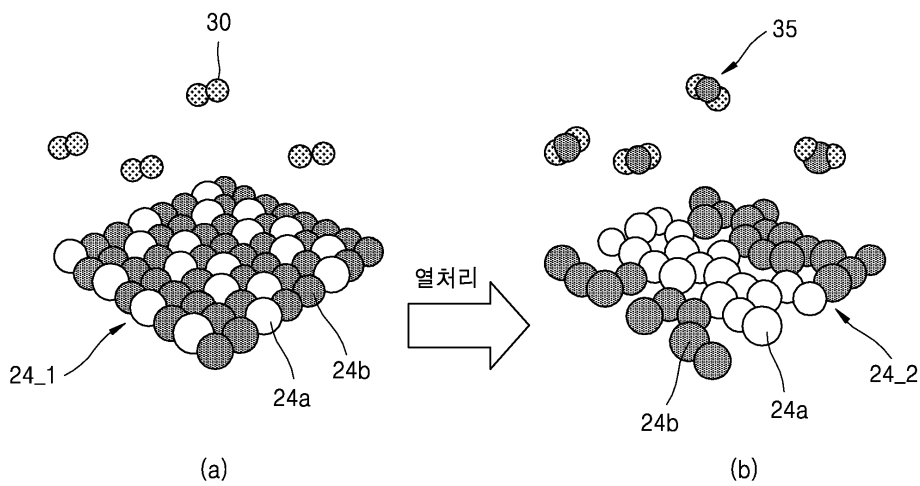
도면4



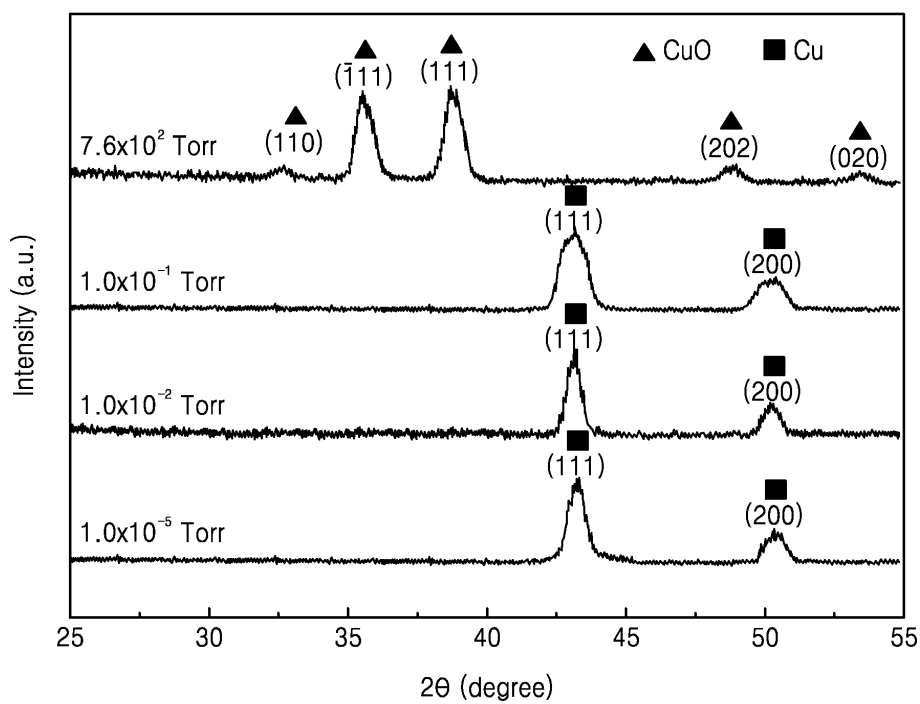
도면5



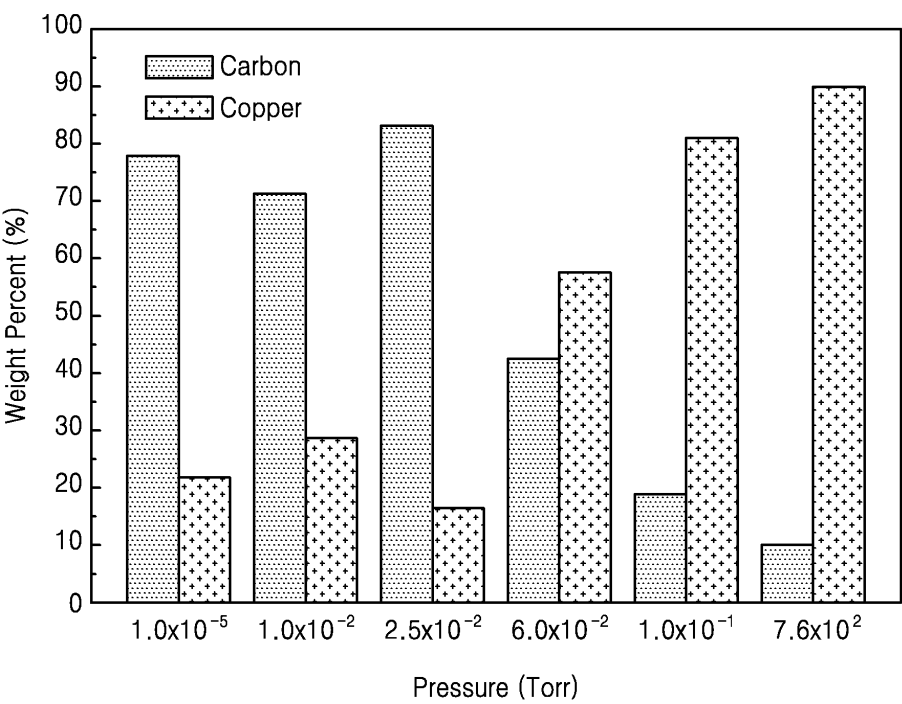
도면6



도면7

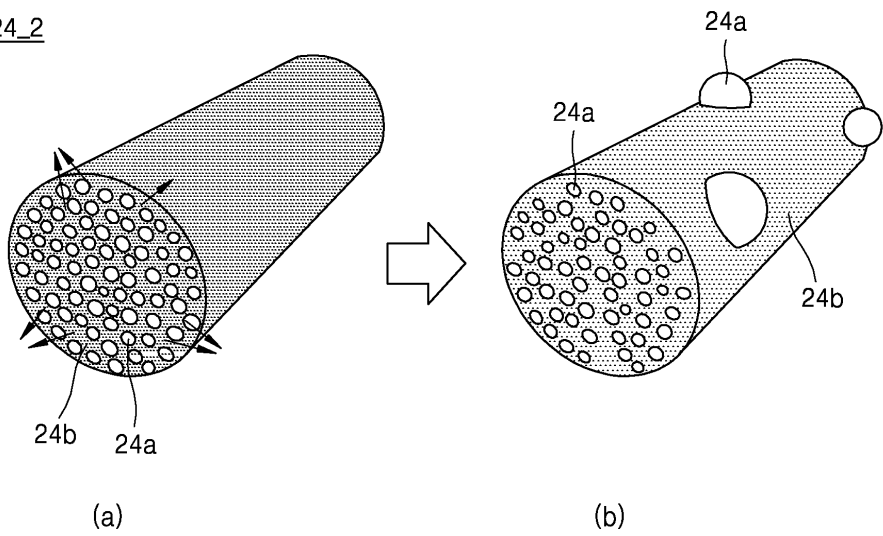


도면8



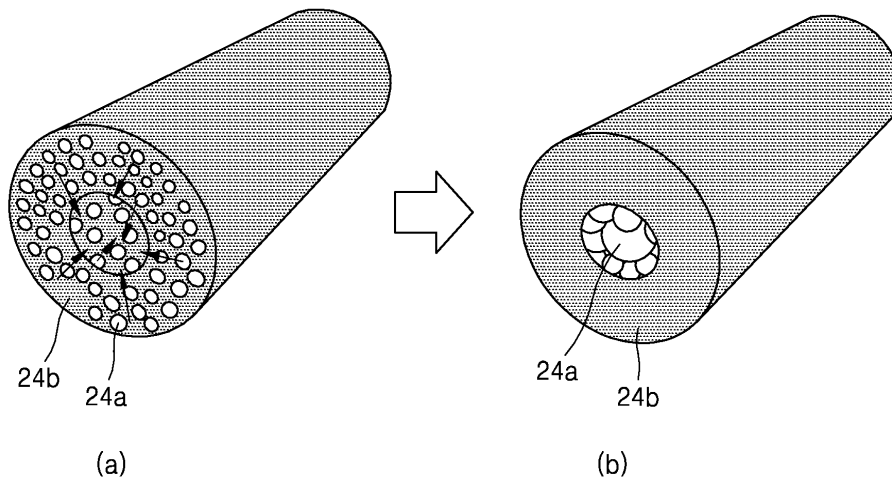
도면9

24_2



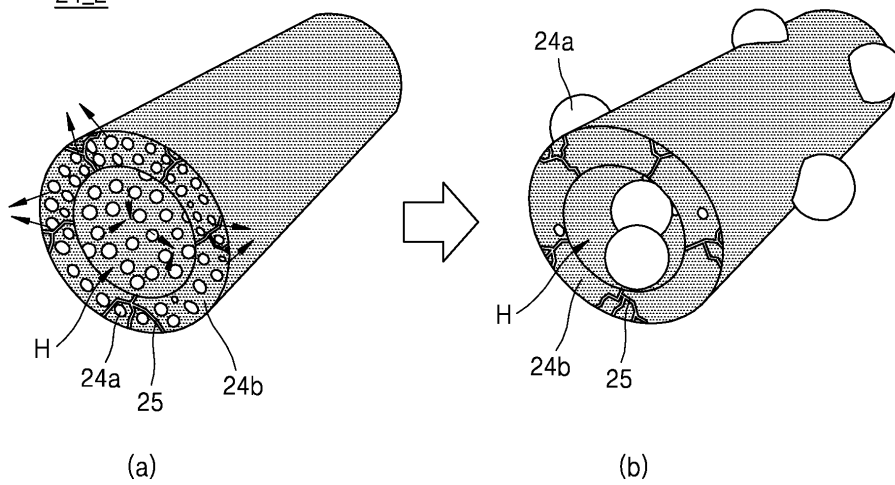
도면10

24_2



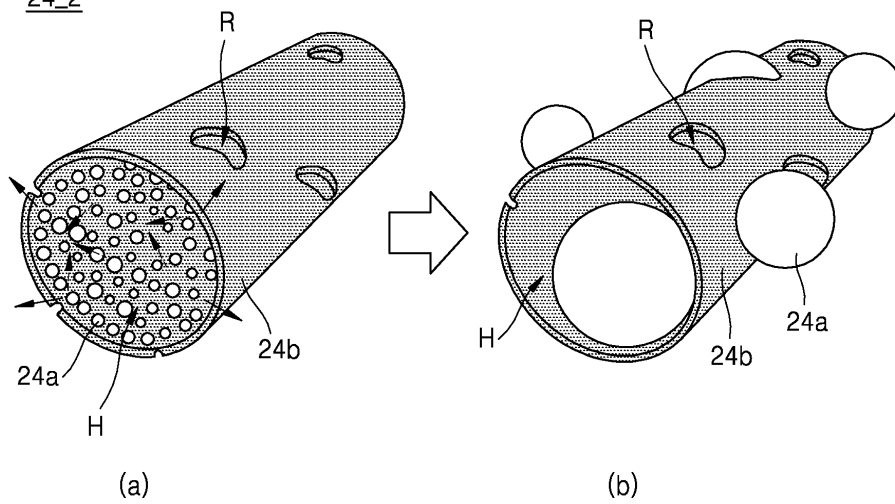
도면11

24_2

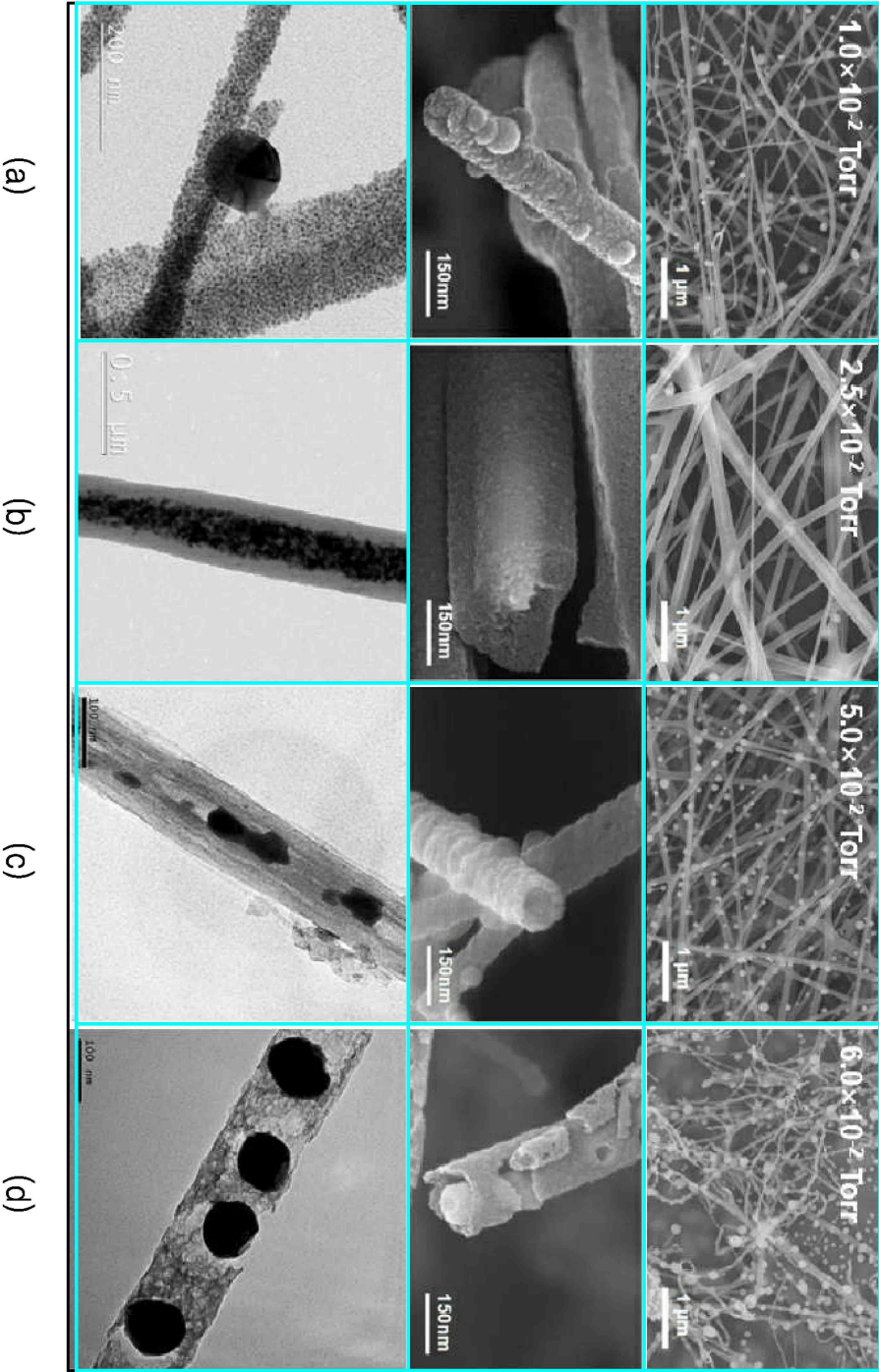


도면12

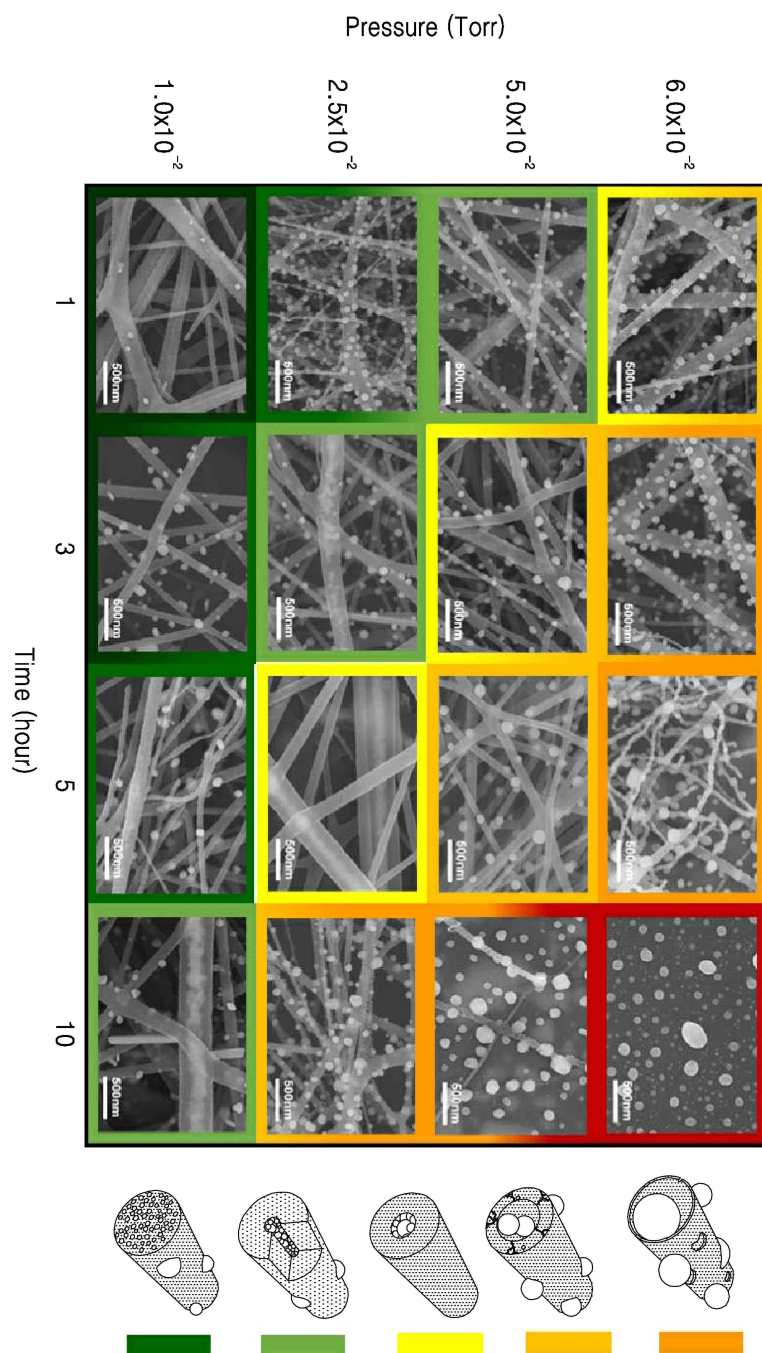
24_2



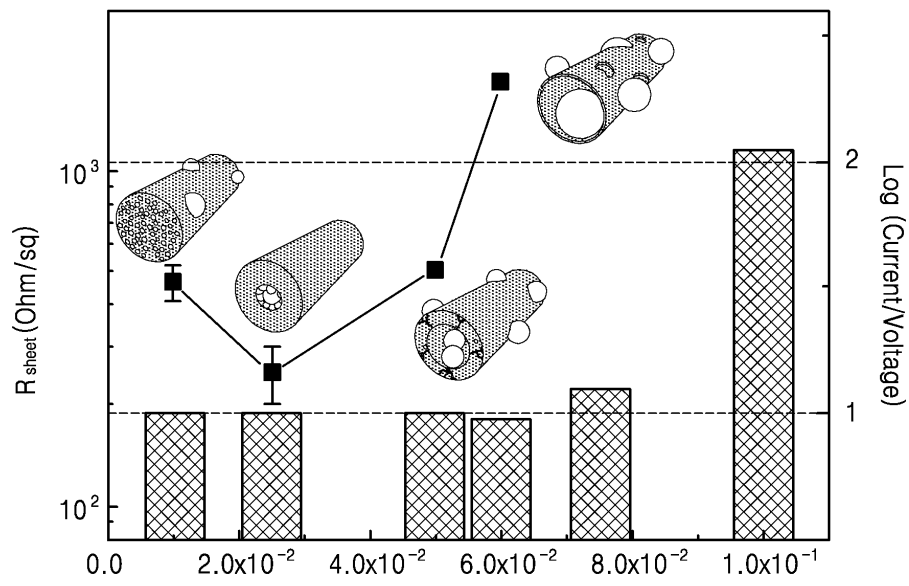
도면13



도면14



도면15



도면16

