



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2012년01월31일  
 (11) 등록번호 10-1108980  
 (24) 등록일자 2012년01월17일

(51) Int. Cl.  
*B82B 3/00* (2006.01) *B82Y 30/00* (2011.01)  
*B82Y 40/00* (2011.01)  
 (21) 출원번호 10-2008-0134999  
 (22) 출원일자 2008년12월26일  
 심사청구일자 2008년12월26일  
 (65) 공개번호 10-2010-0076824  
 (43) 공개일자 2010년07월06일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR100836627 B1\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 한국과학기술연구원  
 서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)  
 (72) 발명자  
 김일두  
 서울특별시 동작구 대방동 501번지 대림아파트  
 107동 1305호  
 (74) 대리인  
 박장원

전체 청구항 수 : 총 17 항

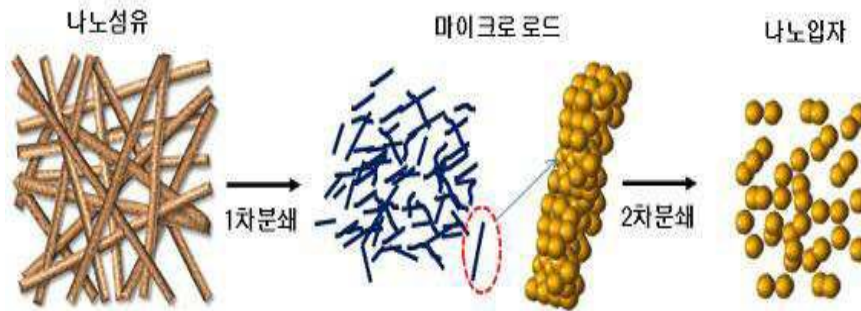
심사관 : 박종철

**(54) 마이크로 로드 및 이를 함유하는 재료와, 마이크로 로드 및 나노분말의 제조 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 나노입자들의 규칙적인 뭉침으로 인해 비표면적이 크고 기공 구조가 잘 발달한 마이크로 로드 및 그 제조 방법과 이를 함유하는 재료와, 이러한 마이크로 로드를 이용한 나노분말의 제조 방법에 관한 것으로서, 평균 크기가 5~100 nm인 금속 나노입자들 및 금속산화물 나노입자들 중 적어도 하나의 나노입자들을 포함하여 이루어지며, 폭이 50~1000 nm이고 상기 폭에 대한 길이의 비인 장단축비가 1.5 이상 200 이하인 것을 특징으로 하는 마이크로 로드 및 이를 함유하는 재료를 제공한다. 본 발명에 따른 마이크로 로드 내지 나노분말은 이차전지용 전극활물질, 전기화학 커패시터용 전극 재료, 연료전지용 전극 재료, 가스센서용 감지 소재, 촉매 등에 다양하게 응용될 수 있다.

**대표도** - 도1



**특허청구의 범위**

**청구항 1**

평균 크기가 5~100 nm인 금속 나노입자들 및 금속산화물 나노입자들 중 적어도 하나의 나노입자들을 포함하여 이루어지며, 폭이 50~1000 nm이고 상기 폭에 대한 길이의 비인 장단축비가 1.5 이상 200 이하인 것을 특징으로 하고,

상기 금속 나노입자들 사이, 상기 금속산화물 나노입자들 사이, 또는 상기 금속 나노입자와 상기 금속산화물 나노입자 사이에는 평균 크기가 1~50 nm인 기공이 형성되어 있는 것을 특징으로 하고,

상기 금속산화물 나노입자들은 2종 이상의 금속산화물을 포함하여 이루어지며, 2종 이상의 금속산화물의 고용체, 혼합 상 및 화합물 중에서 선택된 적어도 하나의 미세 구조를 갖는 것이고, 상기 금속 나노입자들 및 상기 금속산화물 나노입자들은 결정질 구조를 갖거나, 비정질 구조를 갖거나, 혹은 결정질과 비정질이 혼합되어 있는 구조를 갖는 것인 마이크로 로드.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 마이크로 로드는, 금속 나노입자들 및 금속산화물 나노입자들 중 적어도 하나의 나노입자들을 포함하여 이루어진 50~1000 nm의 직경을 갖는 나노섬유가 짧게 끊어진 것을 특징으로 하는 마이크로 로드.

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

제1항에 있어서, 상기 금속 나노입자들은 Pt, Au, Ag, Li, Si, Mn, Fe, Mg, Ca, Sn, Ti, Ni, Co, Cu, Zn, In, Mo, W, Ir 및 Ru로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 금속 또는 둘 이상의 합금으로 이루어진 나노입자들인 것을 특징으로 하는 마이크로 로드.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 상기 금속산화물 나노입자들은,

(1) SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CaO, MgO, CuO, ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, MoO<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub> 및 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 금속산화물 또는 둘 이상의 복합 금속산화물로 이루어진 나노입자들이거나, 혹은

(2) Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, CoSnO<sub>3</sub>, Ca<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, CaSnO<sub>3</sub>, ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, Mg<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, NaMnO<sub>2</sub> 및 NaFeO<sub>2</sub>으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 화합물로 이루어진 나노입자들이거나, 혹은

(3) Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, LiCoO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, LiNi<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>2</sub> (y=0.1~0.9), LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Li[Ni<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>]O<sub>2</sub> 및 LiFePO<sub>4</sub>으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 Li 함유 전이금속산화물로 이루어진 나노입자들이거나, 혹은

(4) Li 자리에 Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Nb<sup>5+</sup> 및 W<sup>6+</sup> 중 적어도 하나가 1 at% 이하로 도핑된 LiFePO<sub>4</sub>, LiMnPO<sub>4</sub>, LiNiPO<sub>4</sub>, LiCoPO<sub>4</sub>, LiAl<sub>0.05</sub>Co<sub>0.85</sub>Ni<sub>0.15</sub>O<sub>2</sub>, Li[Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>]O<sub>2</sub>, Li[Ni<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>]O<sub>2</sub>, LiNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 및 LiNi<sub>1-x</sub>Ti<sub>x/2</sub>Mg<sub>x/2</sub>O<sub>2</sub>으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 Li 함유 복합 금속산화물로 이루어진 나노입자들이거나, 혹은

(5) Pt-RuO<sub>2</sub>, Ni-Y<sub>0.08</sub>Zr<sub>0.92</sub>O<sub>2</sub> 또는 Pt-Y<sub>0.08</sub>Zr<sub>0.92</sub>O<sub>2</sub>인 금속과 금속산화물의 복합체인 복합 금속산화물로 이루어진 나노입자들이거나, 혹은

(6) Y<sub>0.08</sub>Zr<sub>0.92</sub>O<sub>2</sub>, La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> (x=0.1~0.9), La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (x=0.1~0.9), La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (x=0.1~0.9) 및 La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 복합 금속산화물로 이루어진 나노입자들인 것을 특징으로 하는 마이크로 로드.

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

제1항에 따른 마이크로 로드를 함유하는 재료.

**청구항 9**

제8항에 있어서, 상기 재료는 이차전지용 전극활물질, 전기화학 커패시터용 전극 재료, 연료전지용 전극 재료, 가스센서용 감지 소재 또는 촉매인 것을 특징으로 하는 재료.

**청구항 10**

금속 전구체 및 금속산화물 전구체 중 적어도 하나와 고분자를 혼합한 방사 용액을 준비하고;

상기 방사 용액을 전기장하에서 흡유상으로 방사하여 상기 금속 전구체 및 상기 금속산화물 전구체 중 적어도 하나와 상기 고분자가 혼합된 복합 흡유를 형성하며;

상기 복합 흡유를 열처리하여 상기 복합 흡유에서 상기 고분자가 용융 제거된, 금속 나노입자들 및 금속산화물 나노입자들 중 적어도 하나의 나노입자들을 포함하여 이루어진 나노흡유를 얻고;

상기 나노흡유를 분쇄하여 상기 금속 나노입자들 및 상기 금속산화물 나노입자들 중 적어도 하나의 나노입자들을 포함하여 이루어진 마이크로 로드를 얻는 것을 특징으로 하고,

상기 마이크로 로드는 평균 크기가 5~100 nm인 금속 나노입자들 및 금속산화물 나노입자들 중 적어도 하나의 나노입자들을 포함하여 이루어지며, 폭이 50~1000 nm이고 상기 폭에 대한 길이의 비인 장단축비가 1.5 이상 200 이하이고,

상기 금속 나노입자들 사이, 상기 금속산화물 나노입자들 사이, 또는 상기 금속 나노입자와 상기 금속산화물 나노입자 사이에는 평균 크기가 1~50 nm인 기공이 형성되어 있는 마이크로 로드의 제조 방법.

**청구항 11**

제10항에 있어서, 상기 금속 전구체는 Ir, Ru, Pt, Au, Ag, Li, Si, Mn, Fe, Mg, Ca, Sn, Ti, Ni, Co, Cu, Zn, In, Mo 또는 W 이온을 함유하는 전구체로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하며, 환원 분위기하에서의 열처리를 통해 금속을 형성할 수 있는 것을 특징으로 하는 마이크로 로드의 제조 방법.

**청구항 12**

제10항에 있어서, 상기 금속산화물 전구체는 Li, Si, Mn, Fe, Mg, Ca, Sn, Ti, Ni, Co, Cu, Zn, In, Mo, V, W, P, Ir, Ru, Na, Al, Zr, Pt, Nb, Y, La 또는 Sr 이온을 함유하는 전구체로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하며, 공기 중 또는 산화 분위기하에서의 열처리를 통해 금속산화물을 형성할 수 있는 것을 특징으로 하는 마이크로 로드의 제조 방법.

**청구항 13**

제10항에 있어서, 상기 고분자는 폴리비닐아세테이트, 폴리우레탄, 폴리우레탄 공중합체, 폴리에테르우레탄, 셀룰로오스 유도체, 폴리메틸메사크릴레이트(PMMA), 폴리메틸아크릴레이트(PMA), 폴리아크릴 공중합체, 폴리비닐아세테이트 공중합체, 폴리비닐알콜(PVA), 폴리퍼플루오로알콜(PPFA), 폴리스티렌(PS), 폴리스티렌 공중합체, 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리프로필렌옥사이드(PPO), 폴리에틸렌옥사이드 공중합체, 폴리프로필렌옥사이드 공중합체, 폴리카보네이트(PC), 폴리비닐클로라이드(PVC), 폴리카프로락톤, 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐플루오라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드 공중합체, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아마이드, 피치(pitch) 및 페놀 수지(phenol resin)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 마이크로 로드의 제조 방법.

**청구항 14**

제10항에 있어서, 상기 방사는 전기 방사(electro-spinning), 멜트 블로운(melt-blown), 플래쉬 방사(flash spinning) 및 정전 멜트 블로운(electrostatic melt-blown)법 중에서 선택된 어느 하나의 방법에 의한 방사인 것을 특징으로 하는 마이크로 로드의 제조 방법.

**청구항 15**

제10항에 있어서, 상기 열처리하는 300-900 °C의 온도에서 공기 중, 산화 분위기, 환원 분위기 또는 진공 중에서 수행하는 것을 특징으로 하는 마이크로 로드의 제조 방법.

**청구항 16**

제10항에 있어서, 상기 나노섬유의 직경은 50~1000 nm인 것을 특징으로 하는 마이크로 로드의 제조 방법.

**청구항 17**

제10항에 있어서, 상기 분쇄는 초음파 분쇄 후 볼 밀링(ball milling) 또는 어트리션 밀링(attrition milling)을 통해 이루어지는 것을 특징으로 하는 마이크로 로드의 제조 방법.

**청구항 18**

삭제

**청구항 19**

금속 전구체 및 금속산화물 전구체 중 적어도 하나와 고분자를 혼합한 방사 용액을 준비하고;

상기 방사 용액을 전기장하에서 섬유상으로 방사하여 상기 금속 전구체 및 상기 금속산화물 전구체 중 적어도 하나와 상기 고분자가 혼합된 복합 섬유를 형성하며;

상기 복합 섬유를 열처리하여 상기 복합 섬유에서 상기 고분자가 용융 제거된, 금속 나노입자들 및 금속산화물 나노입자들 중 적어도 하나의 나노입자들을 포함하여 이루어진 나노섬유를 얻고;

상기 나노섬유를 1차 분쇄하여 상기 금속 나노입자들 및 상기 금속산화물 나노입자들 중 적어도 하나의 나노입자들을 포함하여 이루어진 마이크로 로드를 얻으며;

상기 마이크로 로드를 2차 분쇄하여 상기 금속 나노입자들 중 적어도 하나의 금속 나노입자 또는 상기 금속산화물 나노입자들 중 적어도 하나의 금속산화물 나노입자를 포함하여 이루어진 나노분말을 얻는 것을 특징으로 하고,

상기 마이크로 로드는 평균 크기가 5~100 nm인 금속 나노입자들 및 금속산화물 나노입자들 중 적어도 하나의 나노입자들을 포함하여 이루어지며, 폭이 50~1000 nm이고 상기 폭에 대한 길이의 비인 장단축비가 1.5 이상 200 이하이고,

상기 금속 나노입자들 사이, 상기 금속산화물 나노입자들 사이, 또는 상기 금속 나노입자와 상기 금속산화물 나노입자 사이에는 평균 크기가 1~50 nm인 기공이 형성되어 있는 것인 나노분말의 제조 방법.

**청구항 20**

제19항에 있어서, 상기 1차 분쇄는 초음파 분쇄 후 볼 밀링(ball milling) 또는 어트리션 밀링(attrition milling)을 통해 이루어지며, 상기 2차 분쇄는 마이크로비드 밀링(microbid milling)을 통해 이루어지는 것을 특징으로 하는 나노분말의 제조 방법.

**청구항 21**

제19항에 있어서, 상기 나노분말의 크기는 5~200 nm인 것을 특징으로 하는 나노분말의 제조 방법.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 나노입자들의 규칙적인 뭉침으로 인해 비표면적이 크고 기공 구조가 잘 발달한 마이크로 로드 및 그 제조 방법과 이를 함유하는 재료와, 이러한 마이크로 로드를 이용한 나노분말의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 최근 들어, 나노미터(nm) 크기의 입자 크기를 갖는 소재에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히, 이러한 나노 크기의 소재들은 비표면적이 크고, 표면적/부피의 비율이 크며, 다공성 구조를 가지고 있어, 기체 확산이 빠르고 액상 전해질의 침투 특성이 우수하다. 따라서, 이러한 나노 크기의 소재들은 가스센서, 슈퍼커패시터, 의사가역커패시터(Pseudocapacitor), 이차전지, 연료전지, 촉매 재료 등에 다양하게 응용될 수 있다.

[0003] 나노 크기의 입자(즉, 나노입자)를 제조하기 위한 다양한 접근 방법이 있다.

[0004] 일 방법으로, 원료 분말들을 혼합하고, 혼합된 분말 내에 포함된 유기물질을 기화시켜 제거하는 하소(calcination) 공정, 소결(sintering) 공정 및 초미분쇄 공정(micro-bead milling)을 통해 나노입자를 제조하는 고상 반응법이 있다. 그러나, 이 고상 반응법은 분말 크기가 상당히 커서, 일반적으로 100 nm 이하의 나노입자를 제조하기는 힘든 단점이 있다. 또한, 높은 합성 온도에서 제조된 벌크 물질을 기계적으로 분쇄하여 작게 만드는 방법이기 때문에, 입자 모양이 불균일하고, 미세한 분말을 얻기 위해 장시간의 분쇄 과정이 요구된다.

[0005] 이러한 고상 반응법과는 달리, 습식 제조 방법인 공침(co-precipitation)법은 고상 반응에 의해 제조된 분말에 비해 입자 크기가 매우 작은 분말을 제조할 수 있는 장점이 있다. 또한, 고상 반응법에서 요구되는 반복적인 하소 처리 및 분쇄 과정이 필요 없기 때문에 제조 공정이 간단한 장점이 있다. 공침법은, 원료 물질에 포함되어 있는 질화물 또는 염화물을 염기성의 공침액 속에서 수산화물로 침전시키고 이를 열처리하여 산화물 나노입자를 제조하는 방법이다. 이를 위해서는 온도, 교반 조건, 공침액의 pH 등의 조건 조절이 중요하다. 특히, 4성분계 이상의 복합 금속산화물을 제조하는 경우, 공정 조건이 복잡하여 정확한 화학양론비(stoichiometric ratio)를 맞추기 어려우며, 20 nm 이하의 균일한 입자 형상을 가지는 나노입자를 제조하기 어려운 단점이 있다. 특히, 습식 제조법에 의해 미세한 나노입자를 제조하는 것은 가능하지만, 나노입자 크기가 작은 경우 불균일한 입자간의 뭉침이 존재하게 된다. 또한 제조 공정에 많은 시간이 소요된다.

**발명의 내용**

**해결 하고자하는 과제**

[0006] 본 발명은 이러한 종래의 문제점들을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은,

[0007] 첫째, 미세한 나노입자들간의 뭉침이 규칙적이고 기공 구조가 잘 발달한 마이크로 로드 및 그 제조 방법을 제공하고,

[0008] 둘째, 이러한 마이크로 로드를 높은 생산 수율을 가지고 손쉽게 대량으로 제조할 수 있는 방법을 제공하며,

[0009] 셋째, 상기 마이크로 로드를 구성하는 나노입자들이 특정 물질에 국한되는 것이 아니라, 다양한 종류의 금속, 합금, 금속산화물 및/또는 복합 금속산화물로 이루어질 수 있도록 하는 범용적인 제조 방법을 제공하고,

[0010] 넷째, 다성분계 복합 금속산화물을 원하는 조성비로 손쉽게 맞추어 대량 생산이 가능한 마이크로 로드 및 나노분말의 제조 방법을 제공하며,

[0011] 다섯째, 상기 마이크로 로드로부터 나노분말을 얻는 방법을 제공하는 데에 있다.

**과제 해결수단**

[0012] 이러한 목적들은 다음의 본 발명의 구성에 의하여 달성될 수 있다.

[0013] (1) 평균 크기가 5~100 nm인 금속 나노입자들 및 금속산화물 나노입자들 중 적어도 하나의 나노입자들을 포함하여 이루어지며, 폭이 50~1000 nm이고 상기 폭에 대한 길이의 비인 장단축비가 1.5 이상 200 이하인 것을 특징으로 하는 마이크로 로드.

[0014] (2) 상기 (1)에 따른 마이크로 로드를 함유하는 재료.

[0015] (3) 금속 전구체 및 금속산화물 전구체 중 적어도 하나와 고분자를 혼합한 방사 용액을 준비하고;

- [0016] 상기 방사 용액을 전기장하에서 섬유상으로 방사하여 상기 금속 전구체 및 상기 금속산화물 전구체 중 적어도 하나와 상기 고분자가 혼합된 복합 섬유를 형성하며;
- [0017] 상기 복합 섬유를 열처리하여 상기 복합 섬유에서 상기 고분자가 용융 제거된, 금속 나노입자들 및 금속산화물 나노입자들 중 적어도 하나의 나노입자들을 포함하여 이루어진 나노섬유를 얻고;
- [0018] 상기 나노섬유를 분쇄하여 상기 금속 나노입자들 및 상기 금속산화물 나노입자들 중 적어도 하나의 나노입자들을 포함하여 이루어진 마이크로 로드를 얻는 것을 특징으로 하는 마이크로 로드의 제조 방법.
- [0019] (4) 금속 전구체 및 금속산화물 전구체 중 적어도 하나와 고분자를 혼합한 방사 용액을 준비하고;
- [0020] 상기 방사 용액을 전기장하에서 섬유상으로 방사하여 상기 금속 전구체 및 상기 금속산화물 전구체 중 적어도 하나와 상기 고분자가 혼합된 복합 섬유를 형성하며;
- [0021] 상기 복합 섬유를 열처리하여 상기 복합 섬유에서 상기 고분자가 용융 제거된, 금속 나노입자들 및 금속산화물 나노입자들 중 적어도 하나의 나노입자들을 포함하여 이루어진 나노섬유를 얻고;
- [0022] 상기 나노섬유를 1차 분쇄하여 상기 금속 나노입자들 및 상기 금속산화물 나노입자들 중 적어도 하나의 나노입자들을 포함하여 이루어진 마이크로 로드를 얻으며;
- [0023] 상기 마이크로 로드를 2차 분쇄하여 상기 금속 나노입자들 중 적어도 하나의 금속 나노입자 또는 상기 금속산화물 나노입자들 중 적어도 하나의 금속산화물 나노입자를 포함하여 이루어진 나노분말을 얻는 것을 특징으로 하는 나노분말의 제조 방법.

**효 과**

- [0024] 본 발명에 의해 제조된 마이크로 로드는 미세한 나노입자들이 균일하고 규칙적으로 뭉쳐 있으므로, 입자간 접촉 저항이 작고, 비표면적이 크며, 입자들간 기공 구조가 잘 발달되어 있다. 이에 따라, 상기 마이크로 로드 내로의 기체 확산이 빠르고 액체 전해질의 침투가 잘 된다. 따라서, 본 발명에 따른 마이크로 로드는 가스센서용 감지 소재, 이차전지용 전극활물질(음극활물질 및 양극활물질), 연료전지용 전극 재료, 전기화학 커패시터용 전극 재료, 촉매 재료 등에 응용될 수 있다.
- [0025] 또한, 방사에 의한 복합 섬유 제조 과정에서 졸-겔(sol-gel) 반응을 수반하기 때문에 다양한 전구체의 조합을 통해 2성분계에서 다성분계에 이르는 금속, 금속산화물, 복합 금속산화물을 손쉽게 제조할 수 있다. 이에 따라, 응용 분야의 요구되는 사양에 따라 다양한 특성을 갖는 금속, 금속산화물 및/또는 복합 금속산화물 마이크로 로드를 손쉽게 대량으로 제조할 수 있다.
- [0026] 또한, 나노섬유의 분쇄 정도에 따라 나노섬유가 짧게 끊어진 형태인 마이크로 로드 형상부터 초미세한 나노입자까지 다양한 크기의 결과물을 얻을 수 있다.
- [0027] 또한, 금속, 합금, 금속산화물 및/또는 2종 이상의 복합 금속산화물로 이루어진 나노입자는 열처리 온도 조건에 따라 결정질 구조, 비정질 구조, 또는 결정질과 비정질이 혼재된 구조를 자유롭게 가질 수 있다. 이에 따라, 응용 분야의 요구되는 사양에 따라 최적의 결정 구조를 손쉽게 구현할 수 있다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

- [0028] 본 발명은 섬유상으로 방사된 1종 이상의 금속 전구체 및/또는 1종 이상의 금속산화물 전구체와 고분자의 복합 섬유를 열처리하여 나노입자들을 포함하여 이루어진 나노섬유를 얻은 후, 이를 분쇄하여 분쇄 정도에 따라 상기 나노섬유가 짧게 끊어진 형태의 마이크로 로드에서부터 나노분말 내지 나노입자에 이르는 다양한 크기의 재료를 제공한다 (도 1 참조).
- [0029] 본 발명에 따른 마이크로 로드는 나노입자들을 포함하여 이루어지며, 폭이 50~1000 nm이고 상기 폭에 대한 길이의 비인 장단축비가 1.5 이상 200 이하인 것을 특징으로 한다. 여기서, 상기 나노입자들의 평균 크기는 5~100 nm이다. 또한, 상기 나노입자들은 (1) 1종 또는 2종 이상의 금속으로 이루어진 금속 나노입자들이거나, 혹은 (2) 1종 또는 2종 이상의 금속산화물로 이루어진 2성분계 또는 3성분계 이상의 금속산화물 나노입자들이거나, 혹은 (3) 상기 (1)의 금속 나노입자들과 상기 (2)의 금속산화물 나노입자들이 혼합되어 있는 것일 수도 있다.
- [0030] 상기 마이크로 로드는, 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 하나의 나노입자들을 포함하여 이루어진 50~1000 nm의 직경을 갖는 나노섬유가 짧게 끊어진 것이다.



- [0031] 본 발명에 따른 마이크로 로드는 미세한 나노입자들이 균일하고 규칙적으로 묻쳐 있으므로, 입자간 접촉저항이 작고, 비표면적이 크며, 입자들간 기공 구조가 잘 발달되어 있다. 이와 관련하여, 상기 마이크로 로드를 구성하는 상기 금속 나노입자들 사이, 상기 금속산화물 나노입자들 사이, 또는 상기 금속 나노입자와 상기 금속산화물 나노입자 사이에는 평균 1~50 nm의 크기 분포를 갖는 기공이 형성되어 있는 것이 바람직하다. 이는 상기 마이크로 로드 내로의 기체 확산이 빠르게 잘 일어나게 하거나 액체 전해질의 침투가 잘 되게 하기 위함이다.
- [0032] 상기 금속 나노입자는 Pt, Au, Ag, Li, Si, Mn, Fe, Mg, Ca, Sn, Ti, Ni, Co, Cu, Zn, In, Mo, W, Ir 및 Ru로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 금속 또는 둘 이상의 합금으로 이루어진 나노입자일 수 있다. 다만, 본 발명이 상기 금속 나노입자의 종류를 한정하는 것은 아니다.
- [0033] 또한, 상기 금속산화물 나노입자는 (1) SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CaO, MgO, CuO, ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, MoO<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub> 및 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 금속산화물 또는 둘 이상의 복합 금속산화물로 이루어진 나노입자이거나, 혹은 (2) Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, CoSnO<sub>3</sub>, Ca<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, CaSnO<sub>3</sub>, ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, Mg<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, NaMnO<sub>2</sub> 및 NaFeO<sub>2</sub>으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 화합물로 이루어진 나노입자이거나, 혹은 (3) Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, LiCoO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, LiNi<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>2</sub> (y=0.1~0.9), LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Li[Ni<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>]O<sub>2</sub> 및 LiFePO<sub>4</sub>으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 Li 함유 전이금속산화물로 이루어진 나노입자이거나, 혹은 (4) Li 자리에 Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Nb<sup>5+</sup> 및 W<sup>6+</sup> 중 적어도 하나가 1 at% 이하로 도핑된 LiFePO<sub>4</sub>, LiMnPO<sub>4</sub>, LiNiPO<sub>4</sub>, LiCoPO<sub>4</sub>, LiAl<sub>0.05</sub>Co<sub>0.85</sub>Ni<sub>0.15</sub>O<sub>2</sub>, Li[Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>]O<sub>2</sub>, Li[Ni<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>]O<sub>2</sub>, LiNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 및 LiNi<sub>1-x</sub>Ti<sub>x/2</sub>Mg<sub>x/2</sub>O<sub>2</sub>으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 Li 함유 복합 금속산화물로 이루어진 나노입자이거나, 혹은 (5) Pt-RuO<sub>2</sub>, Ni-Y<sub>0.08</sub>Zr<sub>0.92</sub>O<sub>2</sub> 또는 Pt-Y<sub>0.08</sub>Zr<sub>0.92</sub>O<sub>2</sub>와 같은 금속과 금속산화물의 복합체인 복합 금속산화물로 이루어진 나노입자이거나, 혹은 (6) Y<sub>0.08</sub>Zr<sub>0.92</sub>O<sub>2</sub>, La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> (x=0.1~0.9), La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (x=0.1~0.9), La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (x=0.1~0.9) 및 La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 복합 금속산화물로 이루어진 나노입자일 수 있다. 다만, 본 발명이 상기 금속산화물 나노입자의 종류를 한정하는 것은 아니다.
- [0034] 상기 금속산화물 나노입자가 2종 이상의 금속산화물을 포함하여 이루어질 경우, 상기 금속산화물 나노입자는 2종 이상의 금속산화물의 고용체, 상 분리된 2종 이상의 금속산화물의 혼합 상, 2종 이상의 금속산화물로 이루어진 화합물 중 적어도 하나의 미세 구조를 가질 수 있다.
- [0035] 또한, 상기 나노입자(이하, '금속 나노입자'와 '금속산화물 나노입자'를 총칭함)는 열처리 온도에 따라 결정질 구조, 비정질 구조, 혹은 결정질과 비정질이 혼합되어 있는 구조를 가질 수 있다. 이에 따라, 본 발명에 따른 마이크로 로드는 응용 분야에서 요구하는 사양에 맞춰 결정 구조를 손쉽게 최적화할 수 있다.
- [0036] 또한, 본 발명은 위와 같은 마이크로 로드를 함유하는 재료를 제공한다.
- [0037] 이러한 재료로는 이차전지용 전극활물질, 전기화학 커패시터용 전극 재료, 연료전지용 전극 재료, 가스센서용 감지 소재 또는 촉매를 예로 들 수 있다. 예컨대, 본 발명에 따른 마이크로 로드를 이차전지용 전극활물질로 사용할 경우, 상기 마이크로 로드와, 도전재(예컨대, 카본 블랙)와, 바인더를 혼합한 코팅 조성물을 집전체 위에 닥터 블레이드법 등에 의해 도포하여 전극활물질 박층을 형성할 수 있다. 또한, 전기화학 커패시터용 전극 재료에의 응용을 위해, 비정질 구조를 가지는 상기 마이크로 로드와, 도전재(예컨대, 카본 블랙)와, 바인더(예컨대, PTFE, PVDF 등)를 혼합한 코팅 조성물을 집전체 위에 닥터 블레이드법 등에 의해 도포하여 슈퍼커패시터용 전극 박층을 형성할 수도 있다.
- [0038] 한편, 본 발명에 따른 마이크로 로드의 제조 방법은, 크게 (1) 방사 용액의 준비 단계, (2) 방사에 의한 복합 섬유 형성 단계, (3) 복합 섬유의 열처리에 의한 나노섬유의 제조 단계, (4) 1차 분쇄에 의한 마이크로 로드의 제조 단계로 나눌 수 있다. 또한, 본 발명은 위에서 얻은 마이크로 로드를 2차 분쇄하여 나노분말을 얻는 단계를 추가로 포함할 수도 있다. 이하, 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0039] **방사 용액의 준비**

[0040] 먼저, 방사(spinning)를 위하여, 1종 이상의 금속 전구체 및/또는 1종 이상의 금속산화물 전구체와, 고분자와,

용매를 혼합한 방사 용액을 준비한다.

[0041] 여기서, 상기 금속 전구체는 환원 분위기하에서의 열처리를 통해 금속을 형성할 수 있는 전구체로서, 예컨대 Ir, Ru, Pt, Au, Ag, Li, Si, Mn, Fe, Mg, Ca, Sn, Ti, Ni, Co, Cu, Zn, In, Mo 또는 W 이온을 함유하는 전구체를 1종 이상 포함할 수 있다. 다만, 본 발명이 상기 금속 전구체의 종류로 한정되는 것은 아니다.

[0042] 또한, 상기 금속산화물 전구체는 공기 중 또는 산화 분위기하에서의 열처리를 통해 금속산화물을 형성할 수 있는 전구체로서, 예컨대 Li, Si, Mn, Fe, Mg, Ca, Sn, Ti, Ni, Co, Cu, Zn, In, Mo, V, W, P, Ir, Ru, Na, Al, Zr, Pt, Nb, Y, La 또는 Sr 이온을 함유하는 전구체를 1종 이상 포함할 수 있다. 다만, 본 발명이 상기 금속 전구체의 종류로 한정되는 것은 아니다.

[0043] 상기 고분자는 방사 용액의 점도를 증가시켜 방사 시 섬유상을 형성시키고, 상기 금속 전구체 및/또는 상기 금속산화물 전구체와의 상용성에 의해 방사된 섬유의 구조를 제어하는 역할을 한다. 이러한 고분자로는 폴리비닐 아세테이트, 폴리우레탄, 폴리우레탄 공중합체, 폴리에테르우레탄, 셀룰로오스 아세테이트와 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트와 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트와 같은 셀룰로오스 유도체, 폴리메틸메스아크릴레이트(PMMA), 폴리메틸아크릴레이트(PMA), 폴리아크릴 공중합체, 폴리비닐아세테이트 공중합체, 폴리비닐알콜(PVA), 폴리퍼플루오로알콜(PFFA), 폴리스티렌(PS), 폴리스티렌 공중합체, 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리프로필렌 옥사이드(PPO), 폴리에틸렌옥사이드 공중합체, 폴리프로필렌옥사이드 공중합체, 폴리카보네이트(PC), 폴리비닐 클로라이드(PVC), 폴리카프로락톤, 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐폴루오라이드, 폴리비닐리덴폴루오라이드 공중합체, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아마이드, 피치(pitch) 및 페놀 수지(phenol resin)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나일 수 있다. 다만, 본 발명이 위에서 열거한 고분자의 종류에 한정되는 것은 아니다.

[0044] 상기 용매로는 물, 에탄올(ethanol), THF(Tetrahydrofuran), DMF(N,N'-dimethylformamide), DMAc(N,N'-Dimethylacetamide), NMP(N-methylpyrrolidone), 아세트니트릴(Acetonitrile) 등의 극성 용매와, 톨루엔(toluene), 클로로포름(chloroform), 메틸렌클로라이드(methylene chloride), 벤젠(benzene), 자일렌(xylene) 등의 비극성 용매가 사용될 수 있다. 다만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0045] 방사 용액 제조 과정의 일례를 살펴보면, 먼저 금속산화물 전구체와 친화력이 우수한 폴리비닐아세테이트를 디메틸포름아미드 용매에 용해시켜 5~20 중량%의 고분자 용액을 제조한다. 이때, 폴리비닐아세테이트는 무게평균 분자량이 500,000~1,500,000 g/mol인 것이 바람직하다. 다음으로, 상기 고분자 용액에 금속산화물 전구체를 상기 고분자 용액에 대하여 1~60 중량%의 양으로 첨가하고, 촉매로서 아세트산을 틴아세테이트에 대하여 0.01~60 중량%의 양으로 첨가한 후, 상온에서 1~10시간 반응시킨다. 필요 시에는 Cetyltrimethyl Ammonium Bromide(CTAB)를 넣고 수분 간 교반해준다. 여기서, CTAB는 상기 금속산화물 전구체의 전하 특성을 조절해 줌으로써 방사를 원활하게 해주는 첨가제 역할을 한다.

[0046] **방사에 의한 복합 섬유의 형성**

[0047] 다음으로, 상기 방사 용액을 전기장하에서 섬유상으로 방사하여 상기 1종 이상의 금속 전구체 및/또는 상기 1종 이상의 금속산화물 전구체와 상기 고분자가 혼합된 복합 섬유를 형성한다. 방사를 하게 되면, 상기 1종 이상의 금속 전구체 및/또는 상기 1종 이상의 금속산화물 전구체와 상기 고분자 간의 상 분리 또는 상호 혼합 과정을 통해 상기 복합 섬유가 형성된다.

[0048] 여기서, 상기 방사는 전기 방사(electro-spinning), 멜트 블로운(melt-blown), 플래쉬 방사(flash spinning) 및 정전 멜트 블로운(electrostatic melt-blown)법 중에서 선택된 어느 하나의 방법에 의한 방사일 수 있다.

[0049] 예컨대, 전기 방사 시 전압 5~30 kV를 인가하고, 방사 용액의 토출 속도를 10~50  $\mu$ l/분으로 조절하여 섬유의 직경이 50~1000 nm인 초극세 복합 섬유를 대량으로 제조할 수 있다. 전기 방사에 의한 줄-겔 반응은 수분에 의해 좌우되므로, 방사 장치 주위의 온도 및 습도가 중요한 공정 변수로 작용한다.

[0050] **복합 섬유의 열처리에 의한 나노섬유의 제조**

[0051] 다음으로, 상기 복합 섬유를 열처리하여 상기 복합 섬유에서 상기 고분자가 용융 제거된 나노섬유를 얻는다. 여기서, 상기 나노섬유는 1종 이상의 금속 나노입자들 및/또는 1종 이상의 금속산화물 나노입자들을 포함하여 이루어진다.



- [0052] 전 단계에서 대량으로 제조된 상기 복합 섬유를 수거하여 고온 열처리 과정을 진행한다. 이때, 열처리 온도와 시간은 사용된 금속 전구체 또는 금속산화물 전구체의 결정화 및 소성 온도를 고려하여 결정한다. 열처리는 금속 전구체 또는 금속 산화물 전구체의 종류에 따라 400~900 °C의 온도 범위에서 이루어질 수 있다. 경우에 따라서는, 300~400 °C의 저온 열처리 과정을 통해 비정질 구조를 갖는 나노입자들을 포함하여 이루어진 나노섬유를 얻을 수도 있다. 또한, 이러한 열처리는 공기 중, 산화 분위기, 환원 분위기 또는 진공 중에서 수행될 수 있다.
- [0053] 이와 같이 하여 얻어진 나노섬유는 초미세한 나노입자들로 구성되어 있어 비표면적이 크고 반응 면적이 극대화된다. 여기서, 상기 나노섬유의 평균 직경은 50~1000 nm이고, 상기 나노섬유를 구성하는 나노입자들의 평균 크기는 5~100 nm이며, 이 나노입자들 사이에는 1~50 nm 크기의 기공이 형성되어 있는 것이 바람직하다. 이러한 나노입자의 크기는 열처리 온도에 의해 변화된다. 필요에 따라서는, 고분자의 점도 및 용매의 조절을 통해 1~3 μm 직경의 마이크로 섬유의 제조도 가능하다.
- [0054] 상기 나노섬유를 구성하는 나노입자는 사용되는 전구체의 종류 및 열처리 분위기에 따라 금속, 합금, 금속산화물, 또는 2종 이상의 금속산화물의 복합체인 복합 금속산화물로 이루어질 수 있다. 예컨대, 금속 또는 합금으로 이루어진 나노입자는 환원 분위기(N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>, 또는 Ar 가스 분위기)하에서의 열처리를 거쳐서 얻어진다. 여기서, 상기 합금은 SnSi, SnCo, Zn<sub>2</sub>Sn, SnP 등을 포함하며 특정 합금비에 제약을 두지는 않는다. 또한, 금속산화물 또는 복합 금속산화물로 이루어진 나노입자는 공기 중 또는 산화 분위기하에서의 열처리를 거쳐서 얻어진다.
- [0055] 또한, 상기 복합 금속산화물로 이루어진 나노입자의 미세 구조를 살펴보면, 상기 나노입자는 사용되는 전구체의 상대비에 따라 2종 이상의 금속산화물의 고용체(solid solution), 상 분리된 2종 이상의 금속산화물 상들의 혼합 상(mixed phase) 및/또는 2종 이상의 금속산화물로 이루어진 화합물을 포함하여 이루어질 수 있다. 즉, 2종 이상의 전구체의 상대비가 고용한도 내라면, 상기 나노입자는 2종 이상의 금속산화물의 고용체로 이루어지게 된다. 또한, 상대비가 고용한도를 초과하면, 고용한도를 넘어서는 비율에서는 상 분리가 일어나게 되어, 상기 나노입자는 상기 고용체와 상 분리된 2종 이상의 금속산화물 상들의 혼합 상으로 이루어지게 된다. 또한, 사용되는 2종 이상의 전구체가 서로 고용체를 형성하지 않는 경우라면, 상기 나노입자는 상 분리된 2종 이상의 금속산화물 상들의 혼합 상으로 이루어지게 된다. 나아가, 사용되는 2종 이상의 전구체가 특정 조성비를 가질 경우에는, 상기 나노입자는 특정 조성비를 갖는 새로운 화합물로 이루어질 수 있다. 본 발명에 있어서, "복합 금속산화물"이라는 용어는 금속과 금속산화물의 복합체도 포함하는 개념이다. 따라서, 2종 이상의 금속산화물의 복합체인 복합 금속산화물뿐만 아니라, 금속과 금속산화물의 복합체인 복합 금속산화물의 미세 구조도 금속과 금속산화물의 고용체, 혼합 상 및/또는 화합물로 이루어질 수 있다.

[0056] **마이크로 로드의 제조**

- [0057] 다음으로, 위에서 얻은 나노섬유를 1차 분쇄하여 마이크로 로드를 얻는다. 여기서, 마이크로 로드는 1종 이상의 금속 나노입자들 및/또는 1종 이상의 금속산화물 나노입자들을 포함하여 이루어진다. 본 발명에 있어서, 용어 "나노섬유"의 "나노"는 섬유의 직경을 의미하고, 용어 "마이크로 로드"의 "마이크로"는 로드의 길이를 의미한다.
- [0058] 상기 1차 분쇄는 초음파 분쇄 후, 볼 밀링(ball milling) 또는 어트리션 밀링(attrition milling)을 통해 이루어질 수 있다. 1차 분쇄를 통해 상기 나노섬유는 잘게 분쇄된다. 밀링은 균일한 분쇄를 위하여 5~24시간 동안 진행되는 것이 바람직하며, 분쇄 후에는 폭이 50~1000 nm이고 상기 폭에 대한 길이의 비인 장단축비가 1.5 이상 200 이하인 마이크로 로드가 형성된다. 길이는 100 nm~10 μm인 것이 바람직하다. 특히, 상기 마이크로 로드는 평균 5~100 nm 크기의 미세한 나노입자들로 구성이 되어 있다.

[0059] **나노분말의 제조**

- [0060] 다음으로, 위에서 얻은 마이크로 로드를 2차 분쇄하여 나노분말을 얻는다. 여기서, 상기 나노분말은 상기 금속 나노입자들 중 적어도 하나의 금속 나노입자 또는 상기 금속산화물 나노입자들 중 적어도 하나의 금속산화물 나노입자를 포함하여 이루어진다. 즉, 상기 나노분말은 1개의 나노입자일 수도 있고, 수 개의 나노입자가 뭉친 것일 수도 있다.

- [0061] 상기 2차 분쇄는 마이크로비드 밀링(microbid milling)을 통해 이루어질 수 있다. 마이크로 비드 밀링은 5~24시간 동안 진행되는 것이 바람직하며, 2차 분쇄 후에는 5~200 nm, 바람직하게는 5~100 nm 크기의 미세한 나노분말을 얻을 수 있다.
- [0062] 본 발명에 의해 얻어지는 나노분말 내지 나노입자의 구성 성분으로는 금속, 금속산화물, 복합 금속산화물 등 특정 물질에 제약을 두지 않는다. 예컨대, 상기 금속으로는 Pt, Au, Ag, Ni, Cu, Ti, Sn, Si 등을 예로 들 수 있으며, SnSi, SnCo, Zn<sub>2</sub>Sn, SnP와 같은 합금의 형태도 가능하다. 상기 금속산화물로는 SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CaO, MgO, CuO, ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, MoO<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub> 또는 WO<sub>3</sub> 등을 예로 들 수 있으며, RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub> 등의 전도성 금속산화물도 가능하다. 3성분계의 금속산화물 복합체(즉, 복합 금속산화물)로는 Sn<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, (ZnO)<sub>1-x</sub>(SnO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>, (CoO)<sub>1-x</sub>(SnO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>, (CaO)<sub>1-x</sub>(SnO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>, (ZnO)<sub>1-x</sub>(CoO)<sub>x</sub>, (MgO)<sub>1-x</sub>(SnO<sub>2</sub>)<sub>x</sub> 또는 (MnO)<sub>1-x</sub>(SnO<sub>2</sub>)<sub>x</sub> (여기서, x=0.01~0.99)과, 화합물 형태인 Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, CoSnO<sub>3</sub>, Ca<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, CaSnO<sub>3</sub>, ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, Mg<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> 또는 Mn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> 등을 예로 들 수 있다. 또한, 4성분계의 금속산화물 복합체(즉, 복합 금속산화물)로는 (ZnO)<sub>x</sub>(SnO<sub>2</sub>)<sub>y</sub>(CoO)<sub>z</sub>, (ZnO)<sub>x</sub>(SnO<sub>2</sub>)<sub>y</sub>(CaO)<sub>z</sub>, (TiO)<sub>x</sub>(SnO<sub>2</sub>)<sub>y</sub>(CaO)<sub>z</sub>, (TiO)<sub>x</sub>(SnO<sub>2</sub>)<sub>y</sub>(ZnO)<sub>z</sub>, (MgO)<sub>x</sub>(SnO<sub>2</sub>)<sub>y</sub>(ZnO)<sub>z</sub> 또는 (MnO)<sub>x</sub>(SnO<sub>2</sub>)<sub>y</sub>(ZnO)<sub>z</sub> (여기서, x+y+z=1) 등을 예로 들 수 있다. 5성분계의 금속산화물 복합체로는 (NiO)<sub>a</sub>(ZnO)<sub>b</sub>(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>c</sub>(TiO<sub>2</sub>)<sub>d</sub>(SnO<sub>2</sub>)<sub>e</sub> (a+b+c+d+e=1) 등을 예로 들 수 있다. 또한, 상기 나노분말 내지 나노입자는 이차전지용 음극활물질로 활용되는 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>로 구성될 수도 있으며, 혹은 양극활물질로 활용되는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, NaMnO<sub>2</sub>, NaFeO<sub>2</sub>, LiCoO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, LiNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Li[Ni<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>]O<sub>2</sub>, LiFePO<sub>4</sub>, 또는 리튬 자리에 Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Nb<sup>5+</sup> 또는 W<sup>6+</sup> 등이 1 at% 이하로 도핑된 LiFePO<sub>4</sub>, LiAl<sub>0.05</sub>Co<sub>0.85</sub>Ni<sub>0.15</sub>O<sub>2</sub>, Li[Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>]O<sub>2</sub>, Li[Ni<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>]O<sub>2</sub>, LiNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, LiNi<sub>1-x</sub>Ti<sub>x/2</sub>Mg<sub>x/2</sub>O<sub>2</sub>, LiCoPO<sub>4</sub>, LiMnPO<sub>4</sub> 또는 LiNiPO<sub>4</sub> 등으로 구성될 수도 있다. 또한, 상기 나노분말 내지 나노입자는 연료전지용 음극 재료인 Ni-YSZ 또는 Pt-YSZ 등으로 구성될 수도 있고, 혹은 양극 재료인 La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>(x=0.1~0.9), La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>(x=0.1~0.9), La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>(x=0.1~0.9) 또는 La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> 등으로 구성될 수도 있다. 또한, 전기화학 커패시터용 전극 재료의 경우, 상기 나노분말 내지 나노입자는 저온 열처리를 거쳐서 제조된 비정질 구조의 RuO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>-MnO<sub>2</sub>, NiO, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO-Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등으로 구성될 수도 있다. 위에서 열거한 물질 이외에도 다양한 소재를 이용하여 본 발명에 따른 마이크로 로드 및 나노분말을 제조할 수 있다.
- [0063] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 이러한 실시예는 본 발명을 좀 더 명확하게 이해하기 위하여 제시되는 것일 뿐 본 발명의 범위를 제한하는 목적으로 제시하는 것은 아니며, 본 발명은 후술하는 특허 청구범위의 기술적 사상의 범위 내에서 정해될 것이다.
- [0064] **[실시예 1] 주석산화물(SnO<sub>2</sub>) 마이크로 로드 및 나노입자의 제조**
- [0065] 폴리비닐아세테이트, 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF), 주석산화물 전구체로 틴아세테이트를 이용하여 주석산화물 마이크로 로드를 제조하였다.
- [0066] 먼저, 폴리비닐아세테이트(분자량 Mw: 1,300,000) 2.4 g을 디메틸포름아미드 15 ml에 넣어 하루 정도 용해시킨 고분자 용액과, 틴아세테이트 6 g을 디메틸포름아미드 15 ml에 용해시킨 용액을 혼합하였다. 이 용액에 cetyltrimethyl ammonium bromide 0.05 g을 넣어준 후 2시간 동안 교반하였다.
- [0067] 이렇게 준비된 용액을 20 ml 주사기에 채워 넣은 후 서서히 분출시켜(10 μl/min) 전기 방사(습도: 35%, 가용전압: 13.7 kV, 주변온도: 30 ℃)하였다. 이에 따라, 용매가 증발하면서 졸-겔 반응에 의해 주석산화물 전구체/폴리비닐아세테이트(PVAc) 복합 섬유들이 서로 얽힌 웹(web)(이하, '복합 섬유 웹')을 얻을 수 있었다.
- [0068] 상기 복합 섬유 웹을 450 ℃에서 30분간 열처리하여 고분자를 제거시키고 주석산화물 나노섬유들이 서로 얽힌 웹(이하, '나노섬유 웹')을 대량으로 제조할 수 있었다. 도 2는 열처리 후에 얻어진 주석산화물 나노섬유 웹의 주사전자현미경 사진을 보여준다. 직경이 200~600 nm 크기의 주석산화물 나노섬유들이 잘 형성되어 있음을 확인할 수 있다.
- [0069] 이어서, 상기 나노섬유 웹을 초음파 분쇄와 볼 밀링(지르코니아 볼, 24시간 밀링)하여 마이크로 로드를 제조하

였다. 도 3의 주사전자현미경 사진에서 보여지듯이 주석산화물 마이크로 로드는 200~600 nm의 폭을 가지며, 500 nm~10  $\mu\text{m}$ 의 길이를 가지게 된다. 상기 마이크로 로드는 특징적으로 5-20 nm 크기의 초미세한 나노입자들로 구성되어 있다.

[0070] 마이크로 로드를 미분쇄하기 위해 마이크로 비드 밀링(Super APEX Milling)을 이용하여 10시간 동안 분쇄를 진행하였다. 분쇄 후에는 5-20 nm 크기로 분쇄된 나노분말을 얻을 수 있었으며, 도 4의 투과전자현미경 사진에서 보듯이, 결정이 잘 발달된 5-8 nm 크기의 SnO<sub>2</sub> 나노입자를 얻을 수 있었다.

[0071] **[실시예 2] 산화니켈(NiO) 마이크로 로드의 제조**

[0072] 실시예 2는 전술한 실시예 1과 동일한 과정을 거치되, SnO<sub>2</sub> 대신 NiO를 제조하기 위해 니켈클로라이드를 산화니켈 전구체로 이용하였다.

[0073] 먼저, 폴리비닐아세테이트(분자량 Mw: 1,300,000) 2.4 g을 디메틸포름아마이드 15 ml에 넣어 하루 정도 용해시킨 고분자 용액과, 니켈클로라이드 6 g을 디메틸포름아마이드 15 ml에 용해시킨 용액을 혼합하였다. 이 용액에 cetyltrimethyl ammonium bromide 0.05 g을 넣어준 후 2시간 교반해주었다.

[0074] 이렇게 준비된 용액을 20 ml 주사기에 채워넣은 후 서서히 분출시켜(10  $\mu\text{l}/\text{min}$ ) 전기 방사(습도: 35%, 가용전압: 13.2 kV, 주변온도: 30  $^{\circ}\text{C}$ )하였다. 이에 따라, 용매가 증발하면서 졸-겔 반응에 의해 산화니켈 전구체/폴리비닐아세테이트 복합 섬유 웹을 얻을 수 있었다.

[0075] 상기 복합 섬유 웹을 450  $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분간 열처리하여 고분자를 제거시키고 산화니켈 나노섬유 웹을 대량으로 제조할 수 있었다.

[0076] 도 5는 열처리 후에 얻어진 산화니켈 나노섬유 웹의 주사전자현미경 사진을 보여준다. 직경 200~600 nm 크기의 산화니켈 나노섬유들이 잘 형성되어 있음을 확인할 수 있다. 산화니켈 나노섬유는 미세한 나노입자들로 구성되어 있음을 주사전자현미경을 통해 관찰할 수 있다.

[0077] 나노입자들로 구성된 마이크로 로드를 제조하기 위해서, 상기 나노섬유 웹을 초음파 분쇄와 볼 밀링(지르코니아 볼, 24시간 밀링)하여 마이크로 로드를 제조하였다. 도 6의 주사전자현미경 사진에서 보여지듯이 1차 분쇄 후에 얻어진 산화니켈(NiO) 마이크로 로드는 200~600 nm의 폭을 가지며, 500 nm~10  $\mu\text{m}$ 의 길이를 가진다. 상기 마이크로 로드는 특징적으로 5-20 nm 크기의 초미세한 나노입자들로 구성되어 있다.

[0078] 마이크로 로드를 미분쇄하기 위해 마이크로 비드 밀링(Super APEX Milling)을 이용하여 10시간 동안 분쇄를 진행하였다. 분쇄 후에는 5~20 nm 크기로 분쇄된 나노분말을 얻을 수 있었으며, 이는 도 7의 주사전자현미경 사진에서 입자 크기를 확인할 수 있다.

[0079] **[실시예 3] 산화루테늄(RuO<sub>2</sub>) 마이크로 로드 및 나노입자의 제조**

[0080] 폴리비닐아세테이트, 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF), 루테늄클로라이드(RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O, Ruthenium(III) chloride hydrate (Aldrich))를 이용하여 산화루테늄(RuO<sub>2</sub>) 마이크로 로드를 제조하였다.

[0081] 먼저, 폴리비닐아세테이트(분자량 Mw: 1,000,000) 1.6 g을 디메틸포름아마이드 20 ml에 넣어 하루 정도 용해시킨 고분자 용액에, 루테늄클로라이드 5 g을 용해시켜 혼합하였다.

[0082] 이렇게 준비된 용액을 20 ml 주사기에 채워넣은 후 서서히 분출시켜(10  $\mu\text{l}/\text{min}$ ) 전기 방사(습도: 37%, 가용전압: 14 kV, 주변온도: 30  $^{\circ}\text{C}$ )하였다. 이에 따라, 용매가 증발하면서 졸-겔 반응에 의해 산화루테늄/폴리비닐아세테이트 복합 섬유 웹을 얻을 수 있었다.

[0083] 상기 복합 섬유 웹을 450  $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분간 열처리하여 고분자를 제거시키고 산화루테늄 나노섬유 웹을 대량으로 제조할 수 있었다. 도 8은 열처리 후에 얻어진 RuO<sub>2</sub> 나노섬유의 주사전자현미경 사진을 보여준다. 직경 100~500 nm 크기의 산화루테늄 나노섬유들이 잘 형성되어 있음을 확인할 수 있다.

[0084] 상기 나노섬유 웹을 초음파 분쇄와 볼 밀링(지르코니아 볼, 24시간 밀링)하여 마이크로 로드를 제조하였다. 상기 마이크로 로드는 특징적으로 5~15 nm 크기의 초미세한 나노입자들로 구성되어 있다.

- [0085] 마이크로 로드를 미분쇄하기 위해 마이크로 비드 밀링(Super APEX Milling)을 이용하여 10시간 동안 분쇄를 진행하였다. 분쇄 후에는 5~15 nm 크기로 분쇄된 산화루테튬 나노분말을 얻을 수 있었으며, 도 9의 투과전자현미경 사진에서 RuO<sub>2</sub> 나노입자 크기를 확인할 수 있었다.
- [0086] **[실시예 4] LiMnPO<sub>4</sub> 마이크로 로드의 제조**
- [0087] 폴리비닐피롤리돈(PVP), 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF), Lithium Acetylacetonate, Manganese(II) Chloride, Triphenylphosphine을 이용하여 LiMnPO<sub>4</sub> 마이크로 로드를 제조하였다.
- [0088] 먼저, 폴리비닐피롤리돈(PVP, 분자량 Mw: 1,000,000) 3 g을 디메틸포름아미드 15 ml에 넣어 하루 정도 용해시킨 고분자 용액에, Lithium Acetylacetonate, Manganese(II) Chloride, Triphenylphosphine을 각각 1.288 g, 1.528 g, 3.184 g을 첨가하여 용해시킨 용액을 혼합하였다. 이 용액에 CTAB(cetyltrimethyl ammonium bromide) 0.002 g을 넣어준 후 2시간 동안 추가적으로 교반해주었다.
- [0089] 이렇게 준비된 용액을 20 ml 주사기에 채워넣은 후 서서히 분출시켜(12 μl/min) 전기 방사(습도: 26%, 가용전압: 14 kV, 주변온도: 28.5 °C)하였다. 이에 따라, 용매가 증발하면서 줄-겔 반응에 의해 LiMnPO<sub>4</sub> 전구체/폴리비닐아세테이트 복합 섬유 웹을 얻을 수 있다.
- [0090] 상기 복합 섬유 웹을 600 °C에서 N<sub>2</sub>(95%)/H<sub>2</sub>(5%) 가스의 환원 분위기하에서 2시간 열처리하여 고분자를 제거시키고 LiMnPO<sub>4</sub> 나노섬유 웹을 대량으로 제조할 수 있었다. 또한, Li의 낮은 전기전도도 특성을 개선하기 위해 Nb, Al, Zr, Mg 등의 원소를 Li 자리에 소량 치환하여 나노섬유 웹을 제조하는 것도 가능하다. 도 10은 열처리 후에 얻어진 LiMnPO<sub>4</sub> 나노섬유 웹의 주사전자현미경 사진을 보여준다. 직경 200~800 nm 크기의 LiMnPO<sub>4</sub> 나노섬유들이 잘 형성되어 있음을 확인할 수 있다.
- [0091] 상기 나노섬유 웹을 초음파 분쇄와 볼 밀링(지르코니아 볼, 24시간 밀링)하여 마이크로 로드를 제조하였다. 도 11의 주사전자현미경 사진에서처럼 LiMnPO<sub>4</sub> 마이크로 로드는 20~500 nm의 폭을 가지며, 100 nm~10 μm의 길이를 가진다.
- [0092] **[실시예 5] La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> 마이크로 로드 및 나노입자의 제조**
- [0093] Lanthanum Chloride-7-hydrate(Crown Mw: 371.37), Strontium Chloride (Aldrich, Mw 158.53), Manganese Chloride (Aldrich, Mw: 125.84)를 La:Sr:Mn의 비가 0.8:0.2:1 이 되도록 평량을 하여, 물 7.5 g에 상기 전구체들의 총량이 3 g이 되도록 섞어서 교반을 한 후에, 에탄올 7.5 g을 첨가하였다. 그리고 촉매제로 아세트산(Acetic Acid)을 1 ml 첨가하고, CTAB을 0.5 g 첨가하여 전기 방사 용액을 제조하였다.
- [0094] 이렇게 준비된 용액을 20 ml 주사기에 채워넣은 후 서서히 분출시켜(10 μl/min) 전기 방사(습도: 40%, 가용전압: 11 kV, 주변온도: 30 °C)하였다. 이에 따라, 용매가 증발하면서 줄-겔 반응에 의해 La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> 전구체/폴리비닐피롤리돈 복합 섬유 웹을 얻을 수 있었다.
- [0095] 상기 복합 섬유 웹을 400~900 °C에서 1시간 동안 열처리하여 고분자를 제거시키고 La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> 나노섬유 웹을 대량으로 제조할 수 있었다. 도 12는 열처리 후에 얻어진 La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> 나노섬유 웹의 주사전자현미경 사진을 보여준다. 직경 200~600 nm의 La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> 나노섬유들이 잘 형성되어 있음을 확인할 수 있다.
- [0096] 상기 나노섬유 웹을 초음파 분쇄와 볼 밀링(지르코니아 볼, 24시간 밀링)하여 마이크로 로드를 제조하였다. 도 13의 주사전자현미경 사진에서 보여지듯이 La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> 마이크로 로드는 50~600 nm의 폭을 가지며, 100 nm~10 μm의 길이를 가진다. 상기 마이크로 로드는 특징적으로 5~20 nm 크기의 초미세한 나노입자들로 구성되어 있다.
- [0097] 마이크로 로드를 미분쇄하기 위해 마이크로 비드 밀링(Super APEX Milling)을 이용하여 10시간 동안 분쇄를 진행하였다. 분쇄 후에는 5~20 nm 크기로 분쇄된 나노분말을 얻을 수 있었으며, 도 14의 주사전자현미경 사진에서 입자 크기를 확인할 수 있었다.

[0098] [실시예 6] Pt 마이크로 로드 및 나노입자의 제조

[0099] 폴리비닐피롤리돈(PVP), 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF), 백금 전구체로 Chloroplatinic Acid Hexahydrate ( $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ )을 이용하여 백금(Pt) 마이크로 로드 및 나노입자를 제조하였다.

[0100] 먼저, PVP(분자량 Mw: 1,300,000) 0.63 g을 DMF(0.283 g)+에탄올(0.86 g)에 혼합한 후, 백금 전구체를 0.315 g 첨가하였다. 이때, DI Water 0.86 g을 첨가하여 교반해주었다. 이 용액에 cetyltrimethyl ammonium bromide 0.05 g을 넣어준 후 2시간 교반해주었다.

[0101] 이렇게 준비된 용액을 20 ml 주사기에 채워넣은 후 서서히 분출시켜(10  $\mu$ l/min) 전기 방사(습도: 35%, 가용전압: 12 kV, 주변온도: 30  $^{\circ}$ C)하였다. 이에 따라, 용매가 증발하면서 졸-겔 반응에 의해 백금 전구체/PVP 복합 섬유 웹을 얻을 수 있었다.

[0102] 상기 복합 섬유 웹을 450  $^{\circ}$ C에서 30분간 열처리하여 고분자를 제거시키고 백금 나노섬유 웹을 대량으로 제조할 수 있었다. 열처리 후에 얻어진 백금 나노섬유 웹의 주사전자현미경 사진을 통해 직경 200~600 nm의 백금 나노섬유들이 잘 형성되어 있음을 확인할 수 있었다.

[0103] 상기 백금 나노섬유 웹을 초음파 분쇄와 볼 밀링(지르코니아 볼, 24시간 밀링)하여 마이크로 로드를 제조하였다. 도 15의 Pt 마이크로 로드의 주사전자현미경 사진을 통해 나노입자들로 구성된 마이크로 로드 형상을 관찰할 수 있다.

[0104] Pt 마이크로 로드들을 마이크로 비드 밀링 과정을 거쳐 5~20 nm 크기로 분쇄된 Pt 나노분말을 얻을 수 있었으며, 도 16의 주사전자현미경 사진에서 입자 크기를 확인할 수 있었다.

[0105] [실시예 7] Si 마이크로 로드 및 나노입자의 제조

[0106] 폴리비닐아세테이트(PVAc), 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF), 실리콘 전구체로 실리콘 아세테이트(Silicon Acetate,  $Si(OOCCH_3)_4$ , Alfa Aesar)를 이용하여 실리콘(Si) 마이크로 로드 및 나노입자를 제조하였다.

[0107] 먼저, PVAc(분자량 Mw: 1,300,000) 1.5 g을 DMF 15 ml에 혼합한 후, 실리콘 전구체를 3.96 g을 첨가하였다. 이때, 아세트산(Acetic Acid) 1 g을 넣어준 후 2시간 교반해주었다.

[0108] 이렇게 준비된 용액을 20 ml 주사기에 채워넣은 후 서서히 분출시켜(10  $\mu$ l/min) 전기 방사(습도: 31%, 가용전압: 13.4 kV, 주변온도: 15  $^{\circ}$ C)하였다. 이에 따라, 용매가 증발하면서 졸-겔 반응에 의해 실리콘 전구체/PVAc 복합 섬유 웹을 얻을 수 있었다.

[0109] 상기 복합 섬유 웹을 열처리 중에 실리콘이 산화되는 것을 방지하기 위해 진공 분위기에서 450  $^{\circ}$ C에서 30분간 열처리하여 고분자를 제거시키고 실리콘 나노섬유 웹을 대량으로 제조할 수 있었다. 일산화탄소(CO),  $H_2/N_2$ 의 혼합가스와 같은 환원 분위기에서 열처리하는 것 또한 가능하다. 열처리 후에 얻어진 실리콘 나노섬유 웹의 주사전자현미경 사진을 통해 직경 200~600 nm의 실리콘 나노섬유들이 잘 형성되어 있음을 확인할 수 있었다 (도 17 참조).

[0110] 상기 실리콘 나노섬유 웹을 초음파 분쇄와 볼 밀링(지르코니아 볼, 24시간 밀링)하여 마이크로 로드들을 제조하였다. 도 18의 Si 마이크로 로드의 주사전자현미경 사진을 통해 나노입자들로 구성된 마이크로 로드 형상을 관찰할 수 있다. 5~20 nm 크기의 실리콘 나노입자로 구성된 마이크로 로드들이 잘 형성되어 있음을 확인할 수 있다.

[0111] 위의 실시예들에서 볼 수 있듯이, 미세한 나노입자들로 구성된 마이크로 로드 및 나노입자의 제조는 특정 물질에 국한된 것은 아니다.

[0112] 이상, 본 발명을 도시된 예를 중심으로 하여 설명하였으나 이는 예시에 지나지 아니하며, 본 발명은 본 발명의 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 다양한 변형 및 균등한 기타의 실시예를 수행할 수 있다는 사실을 이해하여야 한다.

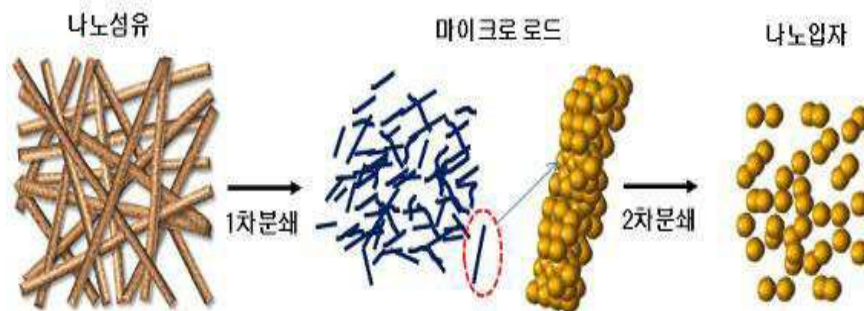
**도면의 간단한 설명**



- [0113] 도 1은 본 발명에 따른 마이크로 로드 및 나노입자의 제조 과정을 개략적으로 나타낸 도면이다.
- [0114] 도 2는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 SnO<sub>2</sub> 나노섬유 웹의 주사전자현미경 사진이다.
- [0115] 도 3은 본 발명의 실시예 1에 따라 초음파 분쇄 후 볼 밀링 처리된 SnO<sub>2</sub> 마이크로 로드의 주사전자현미경 사진이다.
- [0116] 도 4는 본 발명의 실시예 1에 따라 마이크로비드 밀링 처리된 SnO<sub>2</sub> 나노입자의 주사전자현미경 사진이다.
- [0117] 도 5는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 NiO 나노섬유 웹의 주사전자현미경 사진이다.
- [0118] 도 6은 본 발명의 실시예 2에 따라 초음파 분쇄 후 볼 밀링 처리된 NiO 마이크로 로드의 주사전자현미경 사진이다.
- [0119] 도 7은 본 발명의 실시예 2에 따라 마이크로비드 밀링 처리된 NiO 나노입자의 주사전자현미경 사진이다.
- [0120] 도 8은 본 발명의 실시예 3에 따라 제조된 RuO<sub>2</sub> 나노섬유 웹의 주사전자현미경 사진이다.
- [0121] 도 9는 본 발명의 실시예 3에 따라 초음파 분쇄 후 볼 밀링과 마이크로비드 밀링 처리된 RuO<sub>2</sub> 나노입자의 투과 전자현미경 사진이다.
- [0122] 도 10은 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 LiMnPO<sub>4</sub> 나노섬유 웹의 주사전자현미경 사진이다.
- [0123] 도 11은 본 발명의 실시예 4에 따라 초음파 분쇄 후 볼 밀링 처리된 LiMnPO<sub>4</sub> 마이크로 로드의 주사전자현미경 사진이다.
- [0124] 도 12는 본 발명의 실시예 5에 따라 제조된 La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> 나노섬유 웹의 주사전자현미경 사진이다.
- [0125] 도 13은 본 발명의 실시예 5에 따라 초음파 분쇄 후 볼 밀링 처리된 La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> 마이크로 로드의 주사전자현미경 사진이다.
- [0126] 도 14는 본 발명의 실시예 5에 따라 마이크로비드 밀링 처리된 La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> 나노입자의 주사전자현미경 사진이다.
- [0127] 도 15는 본 발명의 실시예 6에 따라 초음파 분쇄 후 볼 밀링 처리된 Pt 마이크로 로드의 주사전자현미경 사진이다.
- [0128] 도 16은 본 발명의 실시예 6에 따라 마이크로비드 밀링 처리된 Pt 나노입자의 주사전자현미경 사진이다.
- [0129] 도 17은 본 발명의 실시예 7에 따라 제조된 Si 나노섬유들의 주사전자현미경 사진이다.
- [0130] 도 18은 본 발명의 실시예 7에 따라 초음파 분쇄 후 볼 밀링 처리된 Si 마이크로 로드의 주사전자현미경 사진이다.

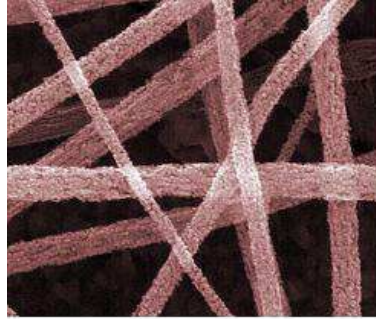
**도면**

**도면1**

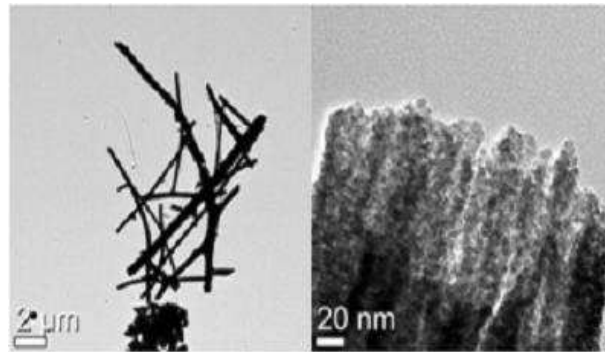




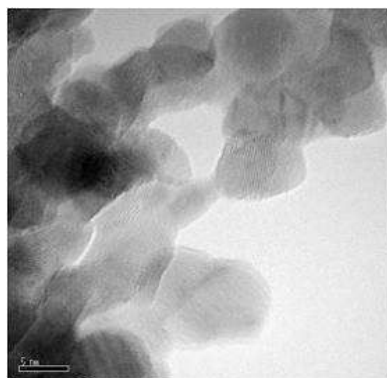
도면2



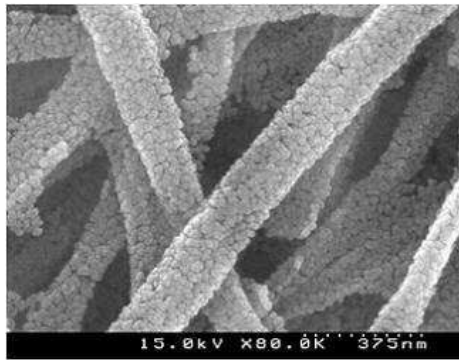
도면3



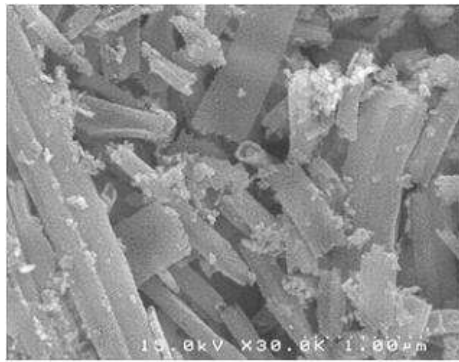
도면4



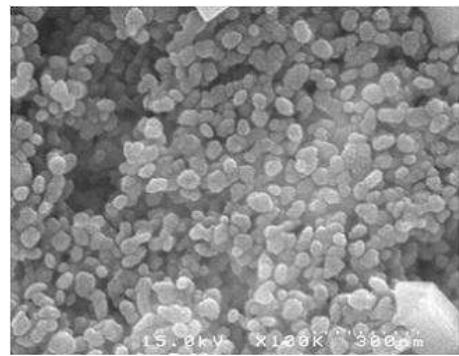
도면5



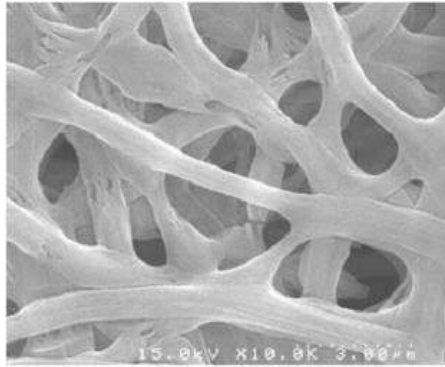
도면6



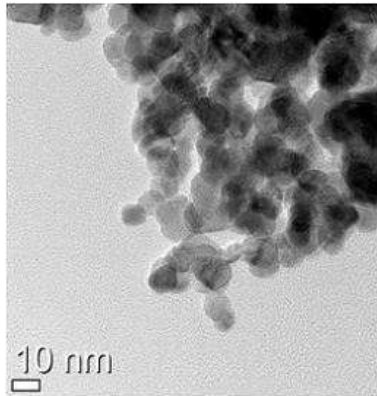
도면7



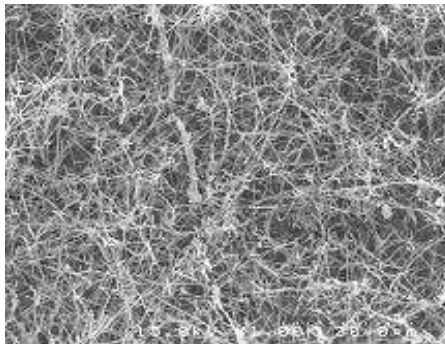
도면8



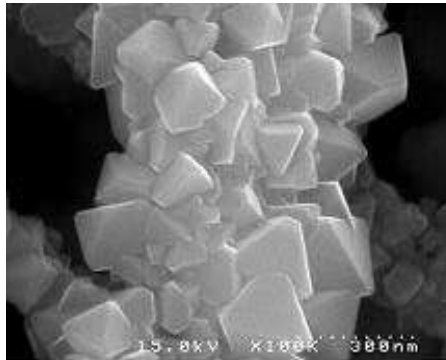
도면9



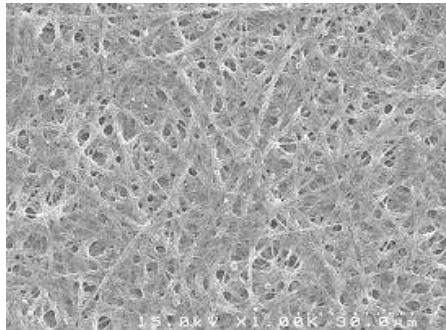
도면10



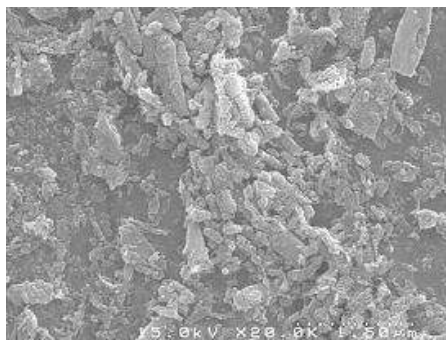
도면11



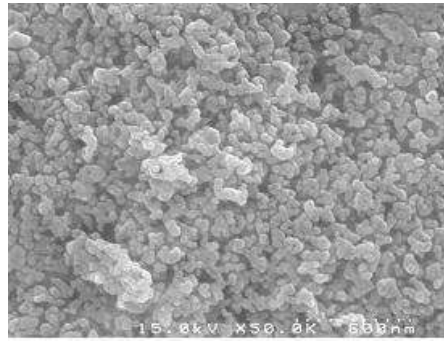
도면12



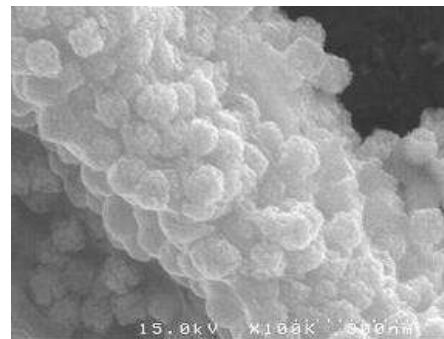
도면13



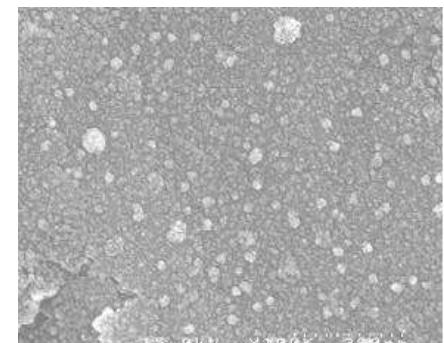
도면14



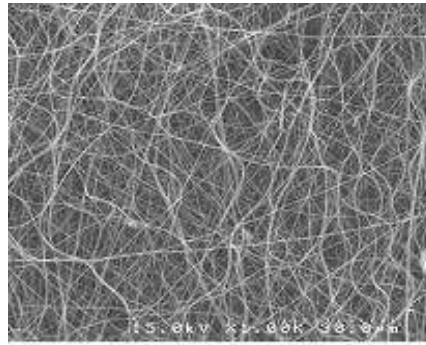
도면15



도면16



도면17



도면18

