

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. C01B 31/02 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년09월25일 10-0627184 2006년09월15일
---------------------------------------	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2005-7006879	(65) 공개번호	10-2005-0061551
(22) 출원일자	2005년04월21일	(43) 공개일자	2005년06월22일
번역문 제출일자	2005년04월21일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP2003/013162	(87) 국제공개번호	WO 2004/037720
국제출원일자	2003년10월15일	국제공개일자	2004년05월06일

(30) 우선권주장      JP-P-2002-00307754      2002년10월23일      일본(JP)

(73) 특허권자      도꾸리쓰교세이호징 가가꾸 기쥬쓰 신키꼬 기꼬  
    일본 사이따마켄 가와구찌시 혼쵸 4쵸메 1방 8고

(72) 발명자      후쿠시마 다카노리  
    일본 도쿄도 고토구 아오미 2-79 도쿄고쿠사이고류칸 씨-910

    오가와 아쓰코  
    일본 가나가와켄 요코하마시 가나가와구 신키야스 2-8-29-202

    아이다 다쿠조  
    일본 도쿄도 분쿄구 혼코마고메 1-11-9-504

(74) 대리인      유미특허법인

심사관 : 이종국

(54) 탄소 나노 튜브 및 이온성 액체로 이루어진 겔형 조성물, 및 그 제조 방법

요약

본 발명에 따르면, 탄소 나노 튜브의 특성을 저하시키지 않으면서 용이하게 가공할 수 있다.

또한, 본 발명에 따르면, 이온성 액체의 존재 하에 탄소 나노 튜브에 전단력을 가함으로써 상기 탄소 나노 튜브를 세분화(細分化)한 다음, 필요한 경우, 상기 세분화 처리에 의해 얻어진 생성물을 원심분리함으로써, 상기 탄소 나노 튜브 및 상기 이온성 액체로 이루어진 겔형 조성물을 제조할 수 있다. 본 발명의 겔형 조성물은 가공성이 우수하여, 단순히 외력을 가한 유동 상태에서 인쇄, 도포, 압출 또는 사출 등의 수단에 의해 정해진 형상을 형성한 다음, 용매나 흡수재를 이용하여 상기 이온성 액체를 제거하는 것만으로도 가공 공정을 수행할 수 있다.

대표도

도 1

색인어

탄소 나노 튜브, 이온성 액체, 겔, 전단력, 세분화, 원심분리, 가공

명세서

기술분야

본 발명은 분자 나노테크놀로지 분야에 속하며, 특히, 탄소 나노 튜브에서 유래된 것으로서 가공성이 우수하며 신규한 재료에 관한 것이다.

배경기술

탄소 나노 튜브는 금속적인 성질에서부터 반도체 성질까지 다양하고 우수한 전기적 특성을 가지며, 표면적 및 기계 강도가 크다는 특성 때문에, 전기전자 재료에서 고성능 수지 보강재 등에 이르는 각종 분야에 이용될 수 있는 차세대 첨단 재료로서 주목받고 있으며, 전세계적으로 실용화를 위한 연구가 진행중이다.

그러나, 탄소 나노 튜브는 1개, 1개로 이루어진 튜브가 아니라, 큰 다발상(束狀)으로 존재하므로 가공성이 나쁘다는 것이 실용화하는 데 장애가 되어 왔다. 이에 따라, 탄소 나노 튜브의 가공성을 개량하기 위한 방법으로, 탄소 나노 튜브의 표면을 화학 처리하여 분산성을 개량하고자 한 시도가 있었으나, 이러한 처리로 인해 탄소 나노 튜브의 특성이 손상된다는 문제점이 있었다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 탄소 나노 튜브의 특성을 손상하지 않으면서 용이하게 가공할 수 있는 새로운 기술을 제공하는 것이다.

본 발명자는 전술한 목적을 달성하기 위하여 검토를 거듭한 결과, 이온성 액체를 이용함으로써, 가공성이 대단히 우수한 조성물을 얻을 수 있다는 것을 발견하고 본 발명을 이끌어 내었다.

본 발명에 따르면, 탄소 나노 튜브 및 이온성 액체로 이루어진 겔형 조성물을 제공한다.

또한, 본 발명은 상기 탄소 나노 튜브 및 이온성 액체로 이루어진 겔형 조성물을 제조하는 방법으로서, 상기 이온성 액체의 존재 하에 상기 탄소 나노 튜브에 전단력을 가함으로써 상기 탄소 나노 튜브를 세분화(細分化)하는 단계를 포함하며, 바람직하게는, 상기 세분화 단계에서 얻은 생성물을 원심분리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법을 제공한다.

아울러, 본 발명에 따르면, 상기 탄소 나노 튜브 및 이온성 액체로 이루어진 겔형 조성물을 가공하는 방법으로서, 상기 겔형 조성물에 외력을 가한 유동 상태에서, 상기 조성물을 인쇄하고, 도포한 다음, 압출 또는 사출하여 정해진 형상을 형성하는 단계, 및 상기 이온성 액체를 용해할 수 있는 용매 또는 상기 이온성 액체를 흡수할 수 있는 흡수체에 상기 형상의 겔형 조성물을 접촉시켜, 이온성 액체를 제거하는 단계를 포함하는 가공 방법을 제공한다.

또한, 본 발명은 가공성이 대단히 우수한 탄소 나노 튜브 함유 재료(조성물)를 물리적 조작만으로 제조할 수 있는 기술을 제공하며, 1. 탄소 나노 튜브 및 2. 이온성 액체를 3. 전단력 하에 세분화하는 세 가지 요소가 필수이고, 그 중 한 요소가 결여되어도 본 발명의 겔형 조성물을 얻을 수 없다.

즉, (1) 탄소 나노 튜브와 이온성 액체를, 전단력을 가하지 않은 상태에서 단순히 교반, 혼합하는 것만으로는 본 발명의 겔형 조성물을 제조할 수 없다. (2) 또한, 동일한 탄소계 재료라도, 탄소 나노 튜브가 아닌 그래파이트, C<sub>60</sub>, 활성탄 등을 이용하는 경우에는 본 발명의 겔형 조성물이 생성되지 않는다. (3) 아울러, 통상의 유기 용매나 이온성 액체의 전구체를 이용하여 탄소 나노 튜브를 전단력 하에 세분화하는 경우에도 본 발명의 겔형 조성물이 얻어지지 않는다(후술할 비교예 참조).

따라서, 본 발명에 따르면, 탄소 나노 튜브 및 이온성 액체로 이루어진 겔형 조성물을 제조하기 위해서는 먼저, 상기 이온성 액체의 존재 하에 상기 탄소 나노 튜브에 전단력을 가하여 상기 탄소 나노 튜브를 세분화하는 공정을 수행한다.

상기 세분화 공정에서, 전단력을 부여하는 수단으로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 실험실에서와 같이 소규모로 제조하는 경우에는 수동 또는 자동으로 유발에서 분쇄 조작을 수행할 수도 있고, 다량으로 제조하고자 하는 경우에는 볼 밀, 롤러밀, 진동밀 등과 같은 고전단력을 부여할 수 있는 습식 분쇄 장치를 사용할 수 있다. 또한, 교반기 타입의 혼련기를 사용할 수 있다. 상기 세분화 공정의 수행 시간은 특별히 한정되지 않으며, 용도에 적합한 세분화 수준에 따라서 적절히 변경할 수 있지만, 일반적으로는 5분간~1시간 정도 수행한다.

진술한 세분화 공정을 수행함으로써, 흑색의 페이스트상 생성물이 얻어진다. 상기 흑색 페이스트상 생성물을 그대로 본 발명의 조성물로서 사용할 수도 있지만, 일반적으로는 원심분리하여 이용하는 것이 바람직하다. 즉, 상기 원심분리 공정을 수행함으로써, 본 발명의 겔형 조성물을 형성하는 데 관여하지 않는 잉여의 이온성 액체를 제거할 수 있다.

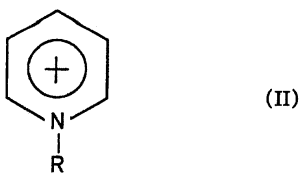
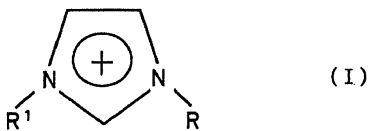
상기 탄소 나노 튜브 및 상기 이온성 액체로 이루어진 본 발명의 겔형 조성물의 생성 메커니즘이나 구조에 대해서는 아직 명확하게 설명할 수 없으나, 각종 분석 결과에 의해 대략 하기와 같은 것으로서 이해된다(후술할 실시예 참조).

(1) 전단력 하에서의 세분화 처리에 의해, 상기 탄소 나노 튜브가 화학적으로 변성되지 않으며, 각각의 탄소 나노 튜브간의 상호 얽힘 정도를 감소시켜, 그 다발이 가늘어지는 형상으로, 물리적 형상이 변화된다.

(2) 겔의 형성은 각각의 탄소 나노 튜브의 얽힘에 의한 것이 아니라, 얽힘 정도가 감소된 탄소 나노 튜브의 표면에 「양이온- $\pi$ 」 상호 작용에 의해 결합된 이온성 액체 분자가, 이온 결합을 통하여 탄소 나노 튜브의 다발을 결합시킴으로써 형성된 가교 구조(삼차원 네트워크 구조)에 기인한 것으로 추측된다.

본 발명에 이용되는 이온성 액체(ionic liquid)란, 잘 알려져 있는 바와 같이, 상온 용융염 또는 단순히 용융염 등으로도 칭하며, 상온(실온)을 포함하여 폭넓은 온도 범위에서 용융 상태를 나타내는 염이다.

본 발명에서는 종전부터 알려진 각종 이온성 액체를 사용할 수 있으며, 상온(실온) 또는 가급적 상온에 가까운 온도에서 용융 상태를 나타내고 안정한 것이 바람직하다. 본 발명에 이용하는 데 바람직한 이온성 액체를 예시하면, 하기 구조식 (I) ~ (IV)로 표시되는 양이온(바람직하게는, 제4급 암모늄 이온), 및 음이온( $X^-$ )로 이루어진 것을 들 수 있다:



단, 상기 구조식 (I)~(IV)에서, R은 탄소수 10 이하의 알킬기, 또는 에테르 결합을 포함하고 탄소 원자 개수와 산소 원자 개수의 합계가 10 이하인 알킬기를 나타내고, 상기 구조식 (I)에서 R<sup>1</sup>은 탄소수 1~4의 알킬기 또는 수소 원자를 나타내고, 특히 탄소수 1의 메틸기인 것이 바람직하다. 또한, 상기 구조식 (I)에서, R과 R<sup>1</sup>은 서로 동일하지 않은 것이 바람직하다. 그리고, 상기 구조식 (III) 및 (IV)에서, X는 1 내지 4의 정수이다.

아울러, 상기 음이온( $X^-$ )을 예시하면, 테트라플루오로보레이트, 헥사플루오로포스페이트, 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미데이트, 과염소산, 트리스(트리플루오로메틸설포닐)카르보네이트, 트리플루오로메탄설포네이트, 디시안아미드, 트리플루오로아세테이트, 유기 카르복시산, 및 할로젠 이온으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 들 수 있다.

본 발명에 이용되는 탄소 나노 튜브는 알려진 바와 같이, 그래펜 시트(graphene sheet)가 통 모양으로 감겨 있는 형상의 탄소계 재료이고, 그 주벽(周壁)을 이루는 수에 따라 구분되는 단층 나노 튜브(SWCNT: single-walled carbon nanotube)와 다층 나노 튜브(MWCNT: multi-walled carbon nanotube), 상기 그래펜 시트의 구조 차이에 따라 구분되는 키랄(나선)형, 지그재그형, 및 암체어형(armchair) 등의 다양한 탄소 나노 튜브가 알려져 있다. 본 발명은 이른바 탄소 나노 튜브라 불리는 것이면 어느 타입의 탄소 나노 튜브라도 적용할 수 있지만, 일반적으로는 애스펙트 비(aspect ratio)가 큰(즉, 가늘고 긴) 단층 탄소 나노 튜브를 이용하는 경우에 겔을 형성하기 쉽기 때문에, 본 발명의 겔형 조성물을 얻는 데 있어서 SWCNT를 이용하는 것이 특히 적합하다. 실제로 이용되는 탄소 나노 튜브의 바람직한 예로서, 일산화탄소를 원료로 하여 비교적 대량 생산이 가능한 HiPco(Carbon Nanotechnologies Co.에서 입수할 수 있음)를 들 수 있으나, 이것에 한정되지 않는다.

상기 탄소 나노 튜브와 상기 이온성 액체의 비율은 간단한 시험에 의해 결정할 수 있으며, 상기 이온성 액체는 상기 탄소 나노 튜브에 대하여, 상기 세분화 공정을 수행한 다음, 원심분리 공정의 수행 시에 흑색 페이스트상 생성물(탄소 나노 튜브 + 이온성 액체)로부터 투명한 이온성 액체가 분리되기에 충분한 양으로 이용된다. 상기 탄소 나노 튜브와 상기 이온성 액체의 비율은 상기 탄소 나노 튜브와 상기 이온성 액체의 종류에 따라 좌우되며, 일반적으로는 상기 이온성 액체를 상기 탄소 나노 튜브에 대하여 100배 이상의 중량으로 사용한다.

또한, 상기 탄소 나노 튜브의 순도가 낮아질 수록, 겔 형성능이 저하되기 때문에, 본 발명에 사용되는 탄소 나노 튜브는 그 합성 시의 촉매 잔존물과 같은 불순물이 가급적 적은 것이 바람직하다. 일반적으로는, 겔 형성을 효율적으로 수행할 수 있기 때문에 순도 70% 이상의 탄소 나노 튜브를 이용하는 것이 바람직하며, 상기 탄소 나노 튜브의 순도는 용도에 따라서 고순도의 것에서 비교적 낮은 순도의 것까지 적절히 선택하여 이용할 수 있다.

본 발명의 겔형 조성물은 상기 탄소 나노 튜브가 미세하게 분산된 상태로 이루어진 희소한 재료로서, 이온성 액체로부터 유래된 성질들인 비휘발성, 불연성(不燃性) 및 열적 안정성이 높다는 특성을 나타낸다.

상기 탄소 나노 튜브 및 상기 이온성 액체로 이루어진 본 발명의 겔형 조성물의 바람직한 특성은 그 자체 상태에서는 형태 유지성을 나타내지만, 외력을 가하면 유동성을 나타낸다.

따라서, 전술한 바와 같은 본 발명의 조성물의 특성을 이용하면, 주사기, 제트 분사 프린터, 바 코터(bar coater), 스프레이 코터(spray coater), 또는 그 밖의 적당한 기구·장치를 이용하여 상기 조성물을 인쇄하고, 도포한 다음, 압출 또는 사출하여 정해진 형상[점, 선, 문자, 패턴, 도형 등과 같은 평면적(이차원적)인 형상, 섬유형 물질, 및 입체적(삼차원적)인 형상의 성형물 등]을 형성한 후, 상기 형상의 물질로부터 이온성 액체를 제거하는 성형 가공 공정을 수행할 수 있다. 상기 정해진 형상을 갖는 물질로부터 이온성 액체를 제거하는 단계는 상기 이온성 액체를 용해할 수 있는 용매(예를 들면, 물, 알코올 등)에 접촉시키거나(예를 들면, 상기 이온성 액체를 상기 용매에 침지시켜 추출, 제거하거나, 상기 용매로 세정함), 또는 상기 이온성 액체를 흡수할 수 있는 흡수재(예를 들면, 여과지나 여과포(filter fabric))에 접촉시킴으로써 수행되며, 전술한 바와 같이 상기 이온성 액체를 제거함으로써, 탄소 나노 튜브로 이루어진 물질이 그 해당 형상을 유지하도록 할 수 있다. 이로써, 본 발명의 겔형 조성물은 탄소 나노 튜브를 함유하는 새로운 타입의 도료, 프린트 재료, 피막 재료, 성형체 재료, 반도체나 금속의 특성을 살린 전자 소자 재료, 마이크로 의학 의료 재료용 용도로서 광범위하게 이용할 수 있으리라 기대된다.

### 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 바람직하게 이용되는 이온성 액체의 화학 구조식을 도시한 것.

도 2는 탄소 나노 튜브와 이온성 액체로 이루어진, 본 발명에 따른 겔형 조성물의 투과형 현미경(TEM) 상(a)을 겔을 형성하기 전의 탄소 나노 튜브의 TEM 상(b)과 비교하여 도시한 것.

도 3은 본 발명의 겔형 조성물에 대하여 측정된 전자 흡수 스펙트럼(a)과 라만 스펙트럼(b)을 나타낸 것.

도 4는 본 발명의 겔형 조성물에 대해 측정된 동적 점탄성의 측정 결과를 도시한 것.

도 5는 본 발명의 겔형 조성물에 대해 수행한 시차주사열량계(DSC) 분석 및 X선 회절(XRD) 측정 결과를 도시한 것.

도 6은 비교를 위해 이온성 액체에 대한 DSC 분석 및 XRD 측정 결과를 도시한 것.

### 실시에

하기 실시예를 들어 본 발명의 특징을 보다 구체적으로 설명하나, 본 발명은 이들 실시예에 제한되지 않다.

#### 실시예 1: 겔형 조성물의 제조 및 용액

단층 탄소 나노 튜브 (HiPco: Carbon Nanotechnologies Co. 제조, 순도 95% 이상) 1 중량부, 이온성 액체로서 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트(BMIBF<sub>4</sub>: 도 1 참조) 200 중량부를 자동 유발에 첨가하고, 실온에서 15분 동안 분쇄한 결과, 흑색 페이스트상의 물질이 얻어졌다. 상기 페이스트를 원심분리(9,100 g에서 3시간)한 결과, 약 1 중량%의 탄소 나노 튜브(HiPco) 및 이온성 액체를 함유하는 흑색 겔형 조성물, 및 투명한 이온성 액체로 분리되었다.

다른 이온성 액체, 즉, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트(EMIBF<sub>4</sub>), 1-헥실-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트(HMIBF<sub>4</sub>), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드(BMITf<sub>2</sub>N), 및 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트(BMIPF<sub>6</sub>)(도 1 참조)를 이용하여, 전술한 바와 동일한 방법으로 겔형 조성물을 제조하였다. 상기 이온성 액체로서, EMIBF<sub>4</sub> 및 HMIBF<sub>4</sub>를 이용한 경우에는 상기 BMIBF<sub>4</sub>를 이용한 경우와 마찬가지로, 탄소 나노 튜브(HiPco)를 약 1 중량% 함유하는 겔형 조성물이 얻어졌다. 또한, 상기 이온성 액체로서 BMITf<sub>2</sub>N 및 BMIPF<sub>6</sub>을 사용한 경우에는 겔을 더욱 효율적으로 형성할 수 있었으며, 약 0.5 중량%의 탄소 나노 튜브(HiPco)를 이용하여 겔형 조성물을 얻을 수 있었다.

이들 겔형 조성물을 주사기에 넣어 사상(絲狀)으로 압출할 수 있었기 때문에, 유리판 상에 압출하여 그림을 그렸다. 그런 다음, 상기 묘화물(描畵物)에 여과지를 접촉한 결과, 여과지에 이온성 액체가 흡수되었으며, 흑색의 묘화물은 안정적으로 유지되었다.

#### 비교예: 유기 용매 및 다른 탄소계 재료의 사용

실시예와의 비교를 위해, 전술한 바와 같은 상기 이온성 액체 대신, 범용 유기 용매인 디클로로벤젠, 에탄올, 또는 N,N-디메틸포름아미드(DMF), 또는 이온성 액체의 전구체에 해당하는 1-메틸이미다졸을 이용하고, 실온에서 탄소 나노 튜브(HiPco)를 실시예 1에서와 같이 자동 유발 내에서 높은 전단력을 가하여 2시간 이상 세분화하는 공정을 수행하였으나, 각각의 경우 모두 겔이 생성되지 않았다.

또한, 상기 탄소계 재료로서, 탄소 나노 튜브(HiPco) 대신, 그래파이트(1~2 μm, Aldrich 제조), 활성탄, 또는 C<sub>60</sub>(순도 99.9%, TCI 제조)를 이용하여 실시예 1과 같이 높은 전단력을 가함으로써 세분화 공정을 수행하였으나, 각각의 경우 모두 겔이 형성되지 않은 것으로 확인되었다.

#### 실시예 2: 겔형 조성물의 구조 해석

##### (1) 전자 현미경 관찰 및 광학 스펙트럼 측정:

실시예 1에서 얻어진 겔형 조성물(이온성 액체: BMIBF<sub>4</sub>)을 탈이온수에 분산시킨 경우의 탄소 나노 튜브(HiPco)의 TEM (투과형 전자 현미경)상도 도 2a에 나타낸다. 비교를 위해, 에탄올로 초음파 처리만을 수행한 탄소 나노 튜브(HiPco)로서, 겔을 형성하기 전의 상기 탄소 나노 튜브의 TEM 상도 도 2b에 나타낸다. 각각의 도면으로부터, 탄소 나노 튜브에 전단력을 가함으로써 세분화 처리하여 겔이 형성되면, 탄소 나노 튜브의 얽힘 정도가 감소하여 그 다발이 가늘게 되어 있다는 것을 알 수 있다.

또한, 상기 겔형 조성물을 석영 플레이트 사이에 사이에 끼워 측정된 전자 흡수 스펙트럼을 도 3a에 나타낸다. 도 3a로부터, 단층 탄소 나노 튜브(HiPco)와 관련하여 종래에 보고된 바 있는 전자 스펙트럼, 즉, 반도체성 나노 튜브에서 유래한 730~1000 nm 및 1100~1700 nm의 스펙트럼, 및 금속성 나노 튜브에 유래한 540~680 nm의 스펙트럼을 확인할 수 있다. 또한, 상기 겔 조성물의 라만 스펙트럼(여기 파장: 488 nm)을 도 3b에 나타낸다. 도 3b로부터, 잘 알려져 있는 탄소 나노 튜브(HiPco)의 라만 스펙트럼을 관찰할 수 있다( $1588\text{ cm}^{-1}$  및  $201\text{ cm}^{-1}$ ). 이들 결과로부터, 탄소 나노 튜브에 전단력을 가하여 세분화하는 세분화 처리는 탄소 나노 튜브의 화학적 변성을 야기하지 않고, 물리적 형상 변화만을 초래하는 것으로서 이해할 수 있다.

(2) 동적 점탄성 측정:

탄소 나노 튜브(HiPco) 15 mg 및 이온성 액체(BMIBF<sub>4</sub>) 2.0 ml를 자동 유발에 첨가하고 실온에서 1시간 동안 분쇄한 다음, 원심분리(9,100g×1 시간)하여 얻어진 겔형 조성물에 대하여 동적 점탄성을 측정하였다. 그리고, 그 결과는 도 4에 나타낸 바와 같다.

부여된 변형률( $\gamma$ )이 작은 경우( $\gamma = 0.01, 0.1$ ), G'(저장 탄성률)에 플래토(plateau) 영역이 관찰되기 때문에, 이 겔형 조성물 중에 탄성 네트워크 구조가 형성되어 있는 것으로 여겨지며, 변형률이 높은 경우( $\gamma = 1.0$ ), G' 및 G''(손실 탄성률)가 현저하게 저하되어 각진동수(angular frequency)에 따라 변화되기 때문에 겔이 파괴되는 것이라고 여겨진다. 또한, 도 4에 도시한 바와 같이, 부여된 변형률이 대단히 작은 경우에도( $\gamma < 1.0$ ), 저장 탄성률(G')이 각진동수( $\omega$ )에 의존하기 때문에, 겔을 구성하는 네트워크 구조는 탄소 나노 튜브의 얽힘과 같이 강한 힘에 의한 것이 아니라, 비교적 약한 물리적 상호 작용에 의해 형성되는 것이라 추측된다.

(3) 열 분석 및 X선 회절 측정:

실시예 1에서 제조한 0.5 중량%의 탄소 나노 튜브(HiPco)를 함유하는 겔형 조성물(이온성 액체: BMITf<sub>2</sub>N)에 대하여 시차주사열량계(DSC) 분석 및 X선 회절(XRD) 측정을 수행하였다.

그 DSC 분석 결과는 도 5a에 도시한 바와 같다. -52°C에서의 발열 피크와 -4°C에서의 흡열 피크 사이의 중간상(中間相)에 대해 수행한 XRD 측정 결과는 도 5b에 도시한 바와 같다. 이들 DSC 분석 결과 및 XRD 측정 결과는, 저온에서 다결정 구조를 형성하는 이온성 액체 BMITf<sub>2</sub>N에 대해서만 수행한 DSC 분석 결과 및 XRD 측정 결과(도 6a 및 도 6b)와는 전혀 다르다. 또한, 본 분석에 이용된 탄소 나노 튜브가 X선 회절을 나타내지 않는 것으로 확인되었다. 따라서, 도 5b에 도시된 바와 같이 단순한 XRD 회절 패턴이 얻어지는 까닭은 상기 이온성 액체가 넓은 영역에 걸쳐 단일 모드로 분자 배열하고 있기 때문이라 여겨진다. 그리고, 도 5b에 나타낸 d값(4.60Å)은 결정 EMIPF<sub>6</sub>과 관련하여 보고되어 있는 이미다졸륨 이온 이 이온쌍(ionic pair)을 형성하는 경우의 면간 거리(4.53Å)와 거의 일치한다.

상기 (2) 및 (3)의 결과로부터, 본 발명의 겔형 조성물에서의 겔의 형성은, 얽힘 정도가 감소된 탄소 나노 튜브의 표면에 「양이온- $\pi$ 」 상호 작용에 의해 결합한 이온성 액체의 분자가 이온 결합을 통해 서로 배열하여, 탄소 나노 튜브끼리를 결합시킴으로써 형성되는 3차원 네트워크 구조에 의한 것이라 여겨진다.

실시예 3

실시예 1의 탄소 나노 튜브(HiPco) 대신에 금속 촉매 잔사를 20 중량% 함유하는 저순도의 탄소 나노 튜브를 이용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 조건에서 겔형 조성물을 제조한 결과, 탄소 나노 튜브를 약 2.5 중량%, 및 이온성 액체를 함유하는 흑색 겔형 조성물을 얻었다.

실시예 4

실시예 1의 탄소 나노 튜브(HiPco) 대신에 레이저법으로 제조된 그래파이트를 30 중량% 함유하는 저순도의 탄소 나노 튜브를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 조건에서 겔형 조성물을 제조한 결과, 탄소 나노 튜브를 약 1.5 중량%, 및 이온성 액체를 함유하는 흑색 겔형 조성물을 얻었다.

**산업상 이용 가능성**



전술한 바와 같이 본 발명에 따르면, 상기 이온성 액체의 존재 하에 상기 탄소 나노 튜브에 전단력을 가함으로써 상기 탄소 나노 튜브를 세분화(細分化)하는 단계를 포함하는 간단한 방법에 의해, 상기 탄소 나노 튜브와 상기 이온성 액체로 이루어진 겔형 조성물을 얻을 수 있다. 이렇게 하여 얻어지는 겔형 조성물은 가공성이 우수하여, 단순히 외력을 가한 유동 상태에서 인쇄, 도포, 압출 또는 사출 등의 수단에 의해 정해진 형상을 형성한 다음, 용매나 흡수재를 이용하여 상기 이온성 액체를 제거하는 것만으로도 가공 공정을 수행할 수 있다.

따라서, 본 발명의 겔형 조성물은 탄소 나노 튜브를 함유하는 새로운 타입의 도료, 프린트 재료, 피막 재료, 성형체 재료, 반도체나 금속 특성을 살린 전자 소자 재료, 마이크로 의약 의료 재료용 용도로서 광범위하게 이용될 수 있다.

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1.**

탄소 나노 튜브 및 이온성 액체로 이루어진 겔형 조성물.

**청구항 2.**

제1항에 있어서,

상기 탄소 나노 튜브가 단층 탄소 나노 튜브인 것을 특징으로 하는 겔형 조성물.

**청구항 3.**

제1항 기재의 탄소 나노 튜브 및 이온성 액체로 이루어진 겔형 조성물의 제조 방법으로서, 상기 이온성 액체의 존재 하에 상기 탄소 나노 튜브에 전단력을 가함으로써 상기 탄소 나노 튜브를 세분화(細分化)하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 4.**

제3항에 있어서,

상기 세분화 단계에 의해 얻어진 생성물을 원심분리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 5.**

제1항 기재의 탄소 나노 튜브 및 이온성 액체로 이루어진 겔형 조성물의 가공 방법으로서,

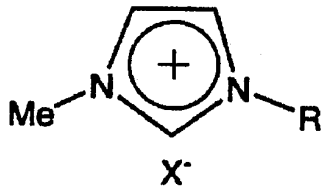
상기 겔형 조성물에 외력을 가한 유동 상태에서, 상기 조성물을 인쇄하고, 도포한 다음, 압출 또는 사출하여 정해진 형상을 형성하는 단계; 및

상기 이온성 액체를 용해할 수 있는 용매 또는 상기 이온성 액체를 흡수할 수 있는 흡수재에 상기 형상의 겔형 조성물을 접촉시켜, 이온성 액체를 제거하는 단계

를 포함하는 가공 방법.

**도면**

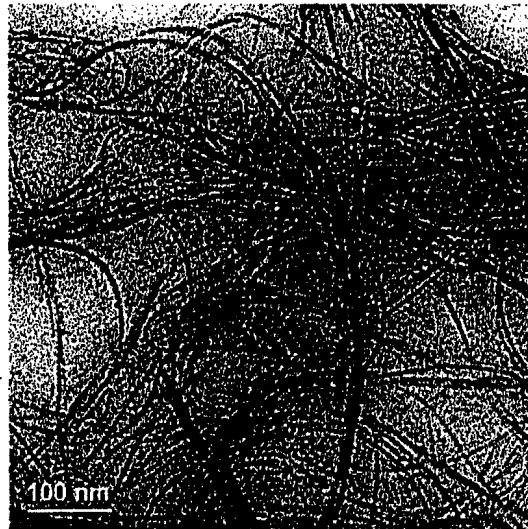
도면1



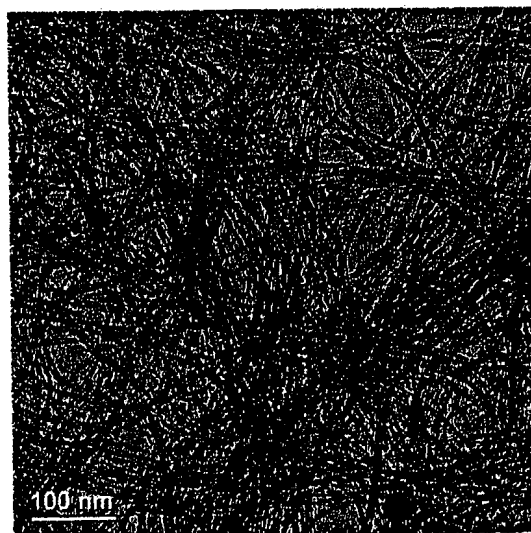
- EMIBF<sub>4</sub> : R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X = BF<sub>4</sub>
- BMIBF<sub>4</sub> : R = *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, X = BF<sub>4</sub>
- HMIBF<sub>4</sub> : R = *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, X = BF<sub>4</sub>
- BMIPF<sub>6</sub> : R = *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, X = PF<sub>6</sub>
- BMITf<sub>2</sub>N : R = *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, X = (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N

도면2

a

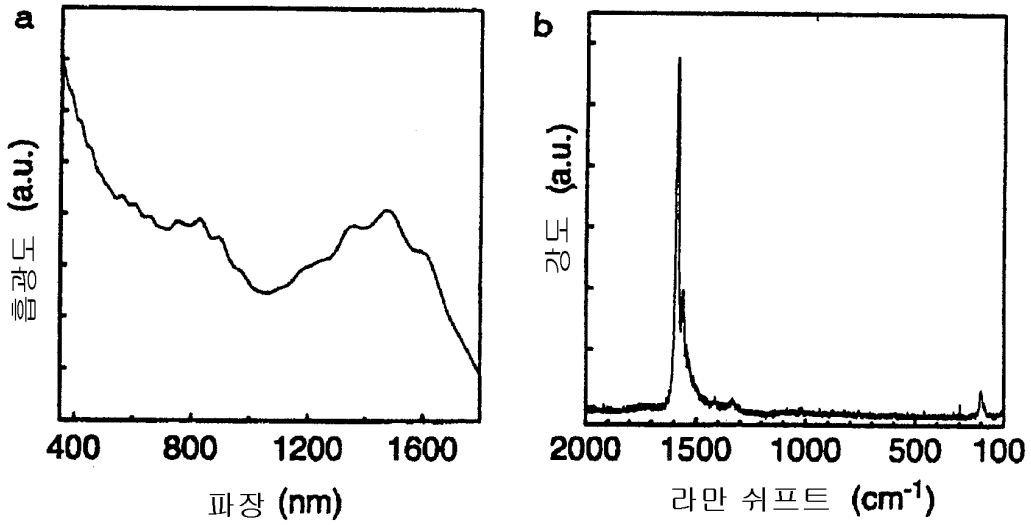


b

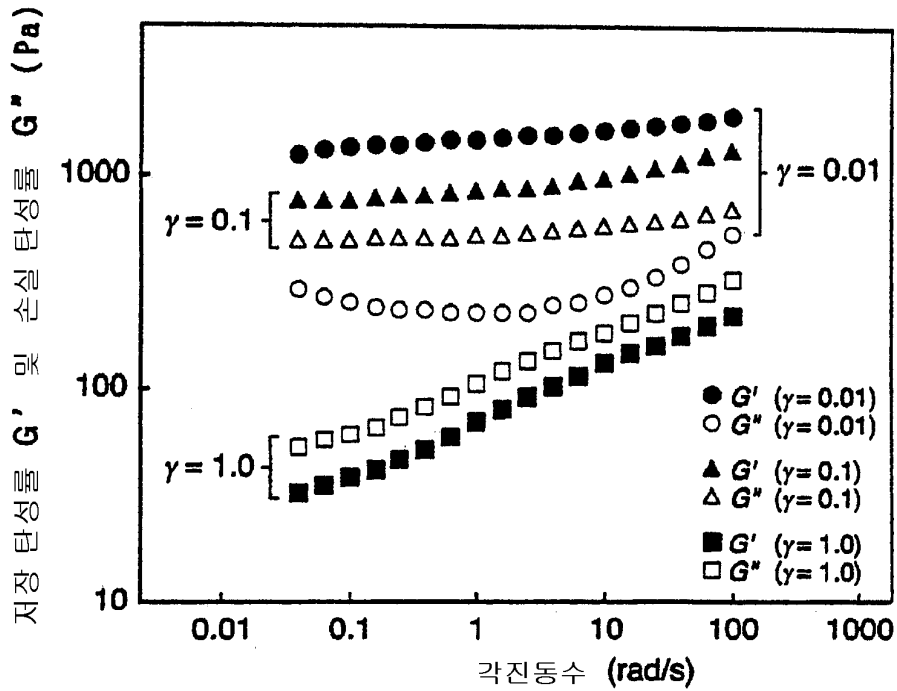




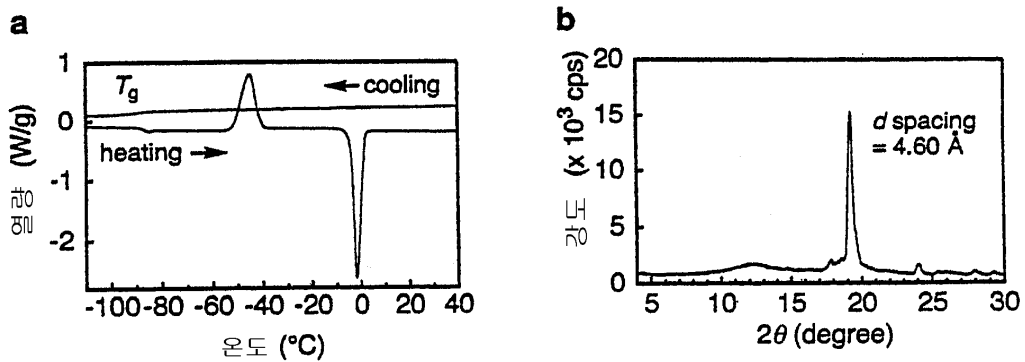
도면3



도면4



도면5



도면6

