



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년02월03일
(11) 등록번호 10-0881317
(24) 등록일자 2009년01월23일

(51) Int. Cl.⁹
C01B 31/02 (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2004-7010680
(22) 출원일자 2004년07월08일
심사청구일자 2007년08월09일
번역문제출일자 2004년07월08일
(65) 공개번호 10-2004-0076884
(43) 공개일자 2004년09월03일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2002/009506
국제출원일자 2002년09월17일
(87) 국제공개번호 WO 2003/057623
국제공개일자 2003년07월17일
(30) 우선권주장
JP-P-2002-00001803 2002년01월08일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
Chem. Phys. Lett., 1999, Vol. 309, pp.165-170
Science, 1996, Vol. 273, pp. 483-487
Nature, 1997, Vol. 386, pp. 377-379

(73) 특허권자
도꾸리쯔교세이호징 가가꾸 기쥬쯔 신키 기꼬
일본 사이따마켄 가와구찌시 혼쵸 4쵸메 1방 8고
넛폰 덴키 가부시키 가이샤
일본 도쿄도 미나토구 시바 5-7-1
(72) 발명자
이이지마스미오
일본국 아이치켄 나고야시 덴바쿠쿠 히라바리
1-1110-402
유다사카마사코
일본국 이바라키켄 츠쿠바시 토코다이 2-8-3
코시오아키라
일본국 이바라키켄 츠쿠바시 니노미야 2-15-4-406
(74) 대리인
하상구, 하영욱

전체 청구항 수 : 총 5 항

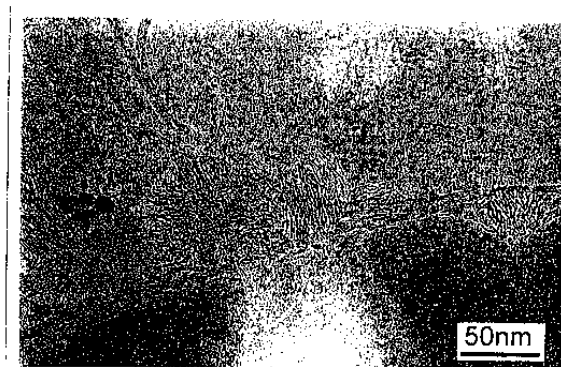
심사관 : 박종철

(54) 카본나노튜브-카본나노혼 복합체와 그 제조방법

(57) 요약

카본나노튜브를 액용매에 넣어서 초음파를 조사하여 카본나노튜브를 액용매에 분산시키는 공정1과, 이 카본나노튜브가 분산된 액용매에 카본나노혼 집합체를 첨가하여 액용매를 제거하는 공정2를 포함하는 제조방법에 의해, 카본나노튜브 및 카본나노혼 집합체의 표면을 보다 유효하게 활용할 수 있어, 이용가능성을 확대할 수 있는 새로운 카본나노튜브-카본나노혼 복합체를 얻는다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

카본나노튜브와 카본나노혼 집합체가 분산되어 응집되어 있는 것을 특징으로 하는 카본나노튜브-카본나노혼 복합체.

청구항 2

카본나노튜브를 액용매에 넣어서 초음파를 조사하여 카본나노튜브를 액용매에 분산시키는 공정1과, 이 카본나노튜브가 분산된 액용매에 카본나노혼 집합체를 첨가하여 액용매를 제거하는 공정2를 포함하는 것을 특징으로 하는 카본나노튜브-카본나노혼 복합체의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 액용매가 유기용매인 것을 특징으로 하는 카본나노튜브-카본나노혼 복합체의 제조방법.

청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서, 공정1에서 얻은 카본나노튜브 분산 액용매를 여과하고, 다시 액용매에 넣는 공정1A를 포함하는 것을 특징으로 하는 카본나노튜브-카본나노혼 복합체의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 공정1A에서 여과후의 카본나노튜브를 산소분위기중에서 가열한 후, 액용매에 넣는 공정1B를 포함하는 것을 특징으로 하는 카본나노튜브-카본나노혼 복합체의 제조방법.

명세서

기술분야

<1> 본 출원의 발명은, 카본나노튜브-카본나노혼 복합체와 그 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 출원의 발명은, 카본나노튜브 및 카본나노혼 집합체의 표면을 보다 유효하게 활용할 수 있고, 이용가능성을 확대할 수 있는, 새로운 카본나노튜브-카본나노혼 복합체와 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 정보통신 및 화학공업 등의 넓은 분야에 있어서의 이용 가능성을 간직한 새로운 나노구조물질로서, 카본나노튜브 및 카본나노혼 집합체가 주목을 모으고, 그 특성을 이용한 여러가지 응용연구가 행해지고 있다.
- <3> 카본나노튜브는, 약 1~10nm의 나노미터 사이즈의 지름을 갖고, 길이는 수 μ m에 미치는 원통형상 탄소물질이며, 매우 규칙적인 육원환의 연속구조를 갖고 있으며, 이 미소하고 특이한 형상이나 전기적 특성 등을 이용하여, 연료전지재료 등의 여러가지 응용이 기대되고 있다.
- <4> 그리고, 카본나노혼 집합체는, 카본나노튜브의 선단이 선단각 약 20°의 뿔(horn)모양으로 뿔쭈한 형상의 카본나노혼이 원추상의 선단부를 외측으로 해서 방사상으로 집합되어, 직경 약 100nm정도의 구상 집합체를 형성한 것이다. 이 카본나노혼 집합체는, 이 독특한 구조와, 각종의 가스를 선택적으로 흡착하는 특성으로부터, 흡착제 등으로서의 이용이 기대되고 있다.
- <5> 이들 카본나노튜브 및 카본나노혼 집합체에 대해서는, 높은 수율이 얻어지는 제조방법이 이미 몇개 제안되어 있다. 그러나 대량으로 제조된 카본나노튜브는, 카본나노튜브간에 생기는 반데르 발스 힘에 의해 수십개정도가 집합된 다발(번들)을 형성해 버려, 이들을 단독으로 분산시켜 두는 것은 곤란했다. 한편, 카본나노혼 집합체는, 매우 가벼운 탄소 초미립자이기 때문에, 대량으로 제조한 경우라도 용액중에서 간단히 분산시킬 수 있다. 그러나, 단독으로는 카본나노혼 집합체끼리가 조밀하게 응집해 버려, 카본나노혼 집합체 특유의 구조를 유효하게 활용할 수는 없다는 문제가 있었다.
- <6> 그래서, 본 출원의 발명은, 이상과 같은 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 종래 기술의 문제점을 해소하여, 카본나노튜브 및 카본나노혼 집합체의 표면을 보다 유효하게 활용할 수 있어, 이용가능성을 확대할 수 있는 새로운 카본나노튜브-카본나노혼 복합체와 그 제조방법을 제공하는 것을 과제로 하고 있다.

발명의 상세한 설명

- <7> 그래서, 본 출원의 발명은, 상기의 과제를 해결하는 것으로서, 이하와 같은 발명을 제공한다.
- <8> 즉, 먼저, 첫째로는, 본 출원의 발명은 카본나노튜브와 카본나노혼 집합체가 분산되어 응집되어 있는 것을 특징으로 하는 카본나노튜브-카본나노혼 복합체를 제공한다.
- <9> 그리고, 본 출원의 발명은, 둘째로는, 카본나노튜브를 액용매에 넣어서 초음파를 조사하여 카본나노튜브를 액용매에 분산시키는 공정1과, 이 카본나노튜브가 분산된 액용매에 카본나노혼 집합체를 첨가하여 액용매를 제거하는 공정2를 포함하는 것을 특징으로 하는 카본나노튜브-카본나노혼 복합체의 제조방법을 제공한다.
- <10> 또한, 본 출원의 발명은, 상기의 발명의 카본나노튜브-카본나노혼 복합체의 제조방법에 있어서, 셋째로는, 액용매가 유기용매인 것을 특징으로 하는 제조방법을, 넷째로는, 공정1에서 얻은 카본나노튜브 분산 액용매를 여과하고, 다시 액용매에 넣는 공정1A를 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법을, 다섯째로는, 공정1A에서 여과후의 카본나노튜브를 산소분위기중에서 가열한 후, 액용매에 넣는 공정1B를 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법을 제공한다.

실시예

- <13> 본 출원의 발명은, 상기와 같은 특징을 갖는 것이지만, 이하에 그 실시의 형태에 대해서 설명한다.
- <14> 먼저, 본 출원의 발명이 제공하는 카본나노튜브-카본나노혼 복합체는, 카본나노튜브와 카본나노혼 집합체가 분산되어 응집되어 있는 것을 특징으로 하고 있다. 이 분산의 상태는, 카본나노튜브가 번들을 전혀 형성하고 있지 않거나, 또는 극소 몇개로 이루어지는 번들로 되어 얽히고, 그 각각의 카본나노튜브의 사이에 카본나노혼 집합체가 대략 균일한 분포상태로 들어간 상태이며, 카본나노튜브 및 카본나노혼 집합체의 각각이 서로 분산되어 서로의 응집을 막고 있다.
- <15> 따라서, 본 출원의 발명의 카본나노튜브-카본나노혼 복합체에 있어서, 예를 들면, 카본나노혼 집합체에 주목하면, 카본나노혼 집합체에 특유의 표면구조인, 카본나노혼 선단간에 형성되는 공간을 매우 유효하게 활용할 수 있게 된다. 또, 카본나노튜브에 있어서도, 번들이 형성되지 않으므로, 유효 비표면적이 증가하게 된다.
- <16> 이상과 같은 이 카본나노튜브-카본나노혼 복합체는, 카본나노튜브를 액용매에 넣어서 초음파를 조사하여 카본나노튜브를 액용매에 분산시키는 공정1과, 이 카본나노튜브가 분산된 액용매에 카본나노혼 집합체를 첨가하여 액용매를 제거하는 공정2를 포함하는, 본 출원의 발명의 카본나노튜브-카본나노혼 복합체의 제조방법에 의해 제조할 수 있다.
- <17> 본 출원의 발명의 방법에 있어서, 카본나노튜브로서는, 지름 및 길이 등에 제한은 없고, 또 원통이 한겹의 단층 카본나노튜브 또는 원통이 복수의 다층 카본나노튜브 중 어느 것이어도 좋고, 카본나노튜브의 내부 용량이나 사용목적 등에 따라서 임의의 것을 사용할 수 있다.
- <18> 또, 카본나노혼 집합체에 대해서도 마찬가지로, 그 지름 등에 제한은 없고, 카본나노혼이 달리아꽃형상으로 집합된 달리아형상 카본나노혼 집합체 또는 꽃봉오리형상으로 집합된 꽃봉오리형상 카본나노혼 집합체 중 어느 것이어도 좋고, 사용목적 등에 따라서 임의의 것을 사용할 수 있다.
- <19> 액용매에 대해서도 각종의 것을 사용할 수 있으며, 예를 들면, 물, 황산이나 염산 등의 산, 이황화탄소 등의 무기용매, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 탄화수소나 알콜, 에테르, 및 그 유도체 등의 유기용매, 폴리메타크릴산메틸(PMMA), 폴리에틸렌(PE), 폴리염화비닐(PVC) 등의 고분자를 용매에 용해시킨 고분자 용액 및 이들의 혼합물 등을 적절히 선택해서 사용할 수 있다. 본 출원의 발명에 있어서, 액용매로서 취급하기 쉬운 것은 유기용매이다.
- <20> 본 출원의 발명의 공정1에서는, 이 액용매에 카본나노튜브를 넣어, 필요에 따라 교반기 등으로 교반해서 카본나노튜브와 액용매를 혼합시킨 후, 초음파를 조사한다. 카본나노튜브는, 액용매 1리터당 예를 들면 0.1~0.5g정도를 넣도록 하는 것이 바람직한 예로서 나타내어진다. 여기에서 액용매에 분산된 카본나노튜브는, 초음파가 조사됨으로써 번들이 풀어지고, 그 일부는 절단되거나 결함 및 미세구멍 등을 형성하고, 또 결함부에서 액용매분자와 반응하거나 한다. 즉, 통상의 카본나노튜브는 반데르 발스 힘의 강한 응집력으로 인해 빠르게 번들을 재형성해 버리지만, 본 출원의 발명의 방법에 의하면, 카본나노튜브를 구성하는 그라파이트시트의 육원환 네트워크가 불연속으로 되어, 카본나노튜브간에 작용하는 반데르 발스 힘에 의한 응집력이 약화되어, 분산상태를 유지할 수

있도록 되는 것이다.

- <21> 액용매에 조사하는 초음파는 비교적 에너지가 강한 것이 바람직하다. 이 초음파의 에너지에 대해서는 사용하는 카본나노튜브 상태나 액용매의 종류, 및 이들의 양, 또한 초음파의 조사시간 등과 관련되기 때문에 일률적으로는 말할 수 없지만, 그라파이트시트의 육원환 네트워크를 절단하기 위해서 필요로 되는 에너지를 공급하게 된다. 구체적으로는, 250~350W/cm² 정도의 초음파를 3~6시간정도 조사하는 것을 목표로 할 수 있고, 보다 구체적으로는 예를 들면, 15~30ml 정도의 액용매에 대해서 300W/cm² 정도의 초음파를 5시간 조사하는 것 등이 바람직한 예로서 예시된다. 초음파의 최적의 조사시간은 액용매의 양에 비례해서 변화되고, 예를 들면 액용매가 수ml 이면 1시간, 100ml 이면 15시간정도를 목표로 할 수 있다. 보다 바람직한 초음파의 조사조건은, 대략, 액용매가 30ml 정도일 때, 300W/cm² 정도의 초음파를 5시간정도 조사하는 것이다. 이 때, 초음파 공급수단의 칩 등을 직접 액용매에 접촉시켜서 초음파를 조사하는 것이 보다 효과적이다.
- <22> 계속해서, 공정2에서는, 이와 같이 카본나노튜브가 분산된 액용매에 카본나노혼 집합체를 첨가하고, 필요에 따라서 균일하게 되도록 교반하여, 여과하거나 해서 액용매를 제거한다. 본 출원의 발명에 있어서는 카본나노튜브와 카본나노혼 집합체의 혼합비에 대해서 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 임의의 것으로 할 수 있다. 예를 들면, 연료전지 전극으로서 이용할 경우에는, 중량비를 1:1 정도로 함으로써 양쪽 모두 과부족 없이 분산되기 때문에 바람직하다고 생각된다. 카본나노튜브 또는 카본나노혼 집합체 중 어느 하나가 극단적으로 많은 경우에는 복합체로서의 수율이 저하해 버리기 때문에 바람직하지 못하다. 그리고 액용매중에 넣어진 나노혼 집합체는 분산되어 있는 나노튜브 사이에 균일하게 들어가서, 용매를 제거한 후에도 이 상태를 유지한 채 고체상태로 된다. 이 공정에서, 카본나노혼 집합체는, 카본나노튜브의 표면에 물리흡착됨과 아울러, 카본나노튜브에 형성된 활성의 절단부위 또는 결함 및 미세구멍 부위 등에 화학흡착되어, 응집과 동시에 얽혀 간다. 이것에 의해, 상기와 같은 본 출원의 발명의 카본나노튜브-카본나노혼 복합체를 얻을 수 있다.
- <23> 또한, 예를 들면 카본나노튜브를 대량 생산하는 경우 등에는 제조공정에서 풀러렌, 비결정 카본, 촉매금속입자 등이 불순물로서 혼입되는 일이 있다. 이들 불순물은, 카본나노튜브의 간극에 대부분이 부착되어 있다. 그래서, 본 출원의 발명에 있어서는, 공정1A로서, 상기의 공정1에서 얻은 액용매를 여과함으로써, 카본나노튜브가 분산됨과 아울러 탈리된 불순물을 제거하는 것 등을 고려할 수 있다. 여과후의 카본나노튜브를 새로운 액용매에 넣은 후에는, 상기와 같은 순서로 할 수 있다.
- <24> 또한 본 출원의 발명에 있어서는, 공정1B로서, 상기의 공정1A에서 여과한 카본나노튜브를 액용매에 넣기 전에, 산소분위기중에서 가열하는 것 등도 고려할 수 있다. 이 가열의 조건으로서는, 예를 들면, 압력 300Torr, 산소유량 100ml/min의 100% 산소분위기에서 온도 400℃ 정도에서 처리하는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 카본나노튜브와 반응한 액용매분자나 또 다른 잔류불순물 등을 제거할 수 있다.
- <25> 이렇게 해서 얻어진 카본나노튜브-카본나노혼 복합체는, 초음파처리에 의해 분산된 나노튜브사이에 나노혼 집합체가 들어간 구조를 유지할 수 있어, 각각이 서로의 응집을 막고 있다. 따라서, 카본나노혼 집합체의 구조에 특유의 혼선단 사이의 공간을 매우 유효하게 활용할 수 있다. 또한, 나노튜브의 변들을 분산시켜, 나노튜브의 표면 및 내부도 유효하게 이용하는 것이 가능하게 된다.
- <26> 이 카본나노튜브-카본나노혼 복합체에 의하면, 예를 들면 가스흡착에 있어서, 나노혼 집합체 단독으로 사용하는 것 보다, 비표면적을 증가시킬 수 있기 때문에, 그 흡착량 증가를 기대할 수 있다. 또한, 연료전지 등의 전극재료의 금속촉매담지재료로서 사용할 경우, 마찬가지로 비표면적의 증가로, 단위량당의 담지량을 늘릴 수 있어, 그 성능향상을 기대할 수 있다.
- <27> 이하에 실시예를 나타내어, 본 발명의 실시형태에 대해서 더욱 상세하게 설명한다.
- <28> 이하, 첨부한 도면을 따라 실시예를 나타내며, 본 발명의 실시형태에 대해서 더욱 상세하게 설명한다
- <29> 실시예
- <30> 금속촉매로서 Co와 Ni가 첨가된 그라파이트 펠릿을 타겟으로 하여, 1200℃, Ar기류하에서 Nd:YAG 레이저의 제2고조파에 의해 어블레이션하는 레이저 어블레이션법에 의해 단층 카본나노튜브를 제조했다. 이 단층 카본나노튜브는, 서로 다른 길이의 것이 대략 50개 정도 응집되어 변들을 형성하고 있었다.
- <31> 액용매로서 2%의 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)의 모노클로로벤젠(MCB)용액을 사용하여, 이 MCB용액 15ml와 단층 카본나노튜브 대략 5mg을 마그네틱 스테러로 2시간 혼합했다. 이 MCB용액에, 초음파 발생장치의 지름 3mm의 칩(초음파 발생용 진동막대)을 접촉시켜서 초음파를 조사했다. 초음파처리의 조건은 에너지 300W/cm², 조사시간

5시간으로 했다.

- <32> 초음파 조사후의 MCB용액을 미세구멍 지름 20 μ m 및 5 μ m의 필터로 여과함으로써, 단층 카본나노튜브와 MCB용액 및 불순물을 분리했다. 또한 이 단층 카본나노튜브로부터, 잔존하고 있는 MCB나 비결정 카본, 플러렌, 카본나노캡슐 등의 탄소질의 불순물을 제거하기 위해서, 다시 400 $^{\circ}$ C, 300Torr, 100ml/min의 산소분위기중에서 30분간 소성처리를 실시했다.
- <33> 이 단층 카본나노튜브를 다시 MCB용액에 넣고, 마그네틱 스테러로 교반했다. 이 때, MCB용액중에서 단층 카본나노튜브는 쉽게 분산되어져, 교반후에도 응집되는 일없이 분산상태를 유지하는 것이 확인되었다.
- <34> 이 단층 카본나노튜브가 분산된 MCB용액에 카본나노혼 집합체를 중량비가 1:1이 되도록 넣었다. 또, 사용한 카본나노혼 집합체는 과장 10.6 μ m, 빔지름 10mm의 CO₂ 레이저를 반응챔버(실온, 760Torr, Ar분위기)내에 설치한 ϕ 30 \times 50mm의 그라파이트 타겟에 조사해서 발생시켜, 수집 필터상에 회수한 것이다.
- <35> 다시, 이 용액을 마그네틱 스테러로 교반하고, 여과해서 고체물을 얻었다. 이 얻어진 물질을 주사형 전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과를 도1에, 투과형 전자현미경(TEM)으로 관찰한 결과를 도2에 각각 나타냈다.
- <36> 도1에 있어서 크고 작은 구상의 것이 카본나노혼 집합체를, 가는 곡선으로서 보이는 것이 카본나노튜브이다. 이 카본나노튜브는, 10개정도가 다발로 되어 있고, 카본나노혼 집합체 입자간에 들어가는 형태로 되어 있다. 이 도 1로부터, 카본나노튜브와 카본나노혼 집합체가 서로 균일하게 잘 혼합되어 있는 모양이 확인되고, 고도로 분산된 본 출원의 발명의 카본나노튜브-카본나노혼 복합체가 얻어지고 있는 것이 확인되었다.
- <37> 또한, 도2로부터는, 카본나노혼 집합체가 10개정도 다발로 된 카본나노튜브에 얽히고, 양자의 그라파이트층이 복잡하게 뒤얽혀 있는 모양이 관찰되었다. 카본나노혼 집합체가 구멍이 형성된 카본나노튜브의 표면에 물리흡착됨과 아울러, 구멍이 형성된 카본나노튜브 표면에 있어서 활성의 미세구멍 또는 결합부위에 화학흡착되고, 또한 구멍이 형성된 카본나노튜브가 반데르 발스 힘에 의해 응집되는 동시에, 수~수십개의 카본나노혼 집합체가 얽혀 있는 모양을 알 수 있었다.
- <38> 물론, 본 발명은 이상의 예에 한정되는 것은 아니고, 세부에 대해서는 여러가지 형태가 가능한 것은 말할 필요도 없다.

산업상 이용 가능성

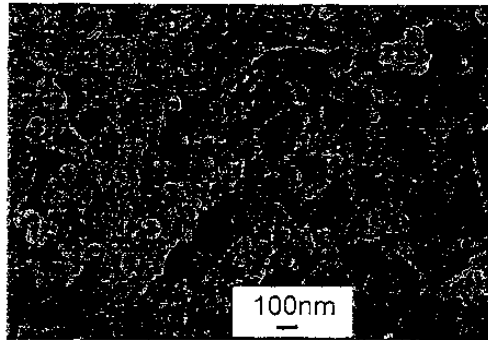
- <39> 이상 상세하게 설명한 바와 같이, 본 발명에 의해, 카본나노튜브 및 카본나노혼 집합체의 표면을 보다 유효하게 활용할 수 있어, 이용가능성을 확대할 수 있는 새로운 카본나노튜브-카본나노혼 복합체와 그 제조방법이 제공된다.

도면의 간단한 설명

- <11> 도1은, 본 출원의 발명의 카본나노튜브-카본나노혼 복합체의 SEM 관찰상의 일례이다.
- <12> 도2는, 본 출원의 발명의 카본나노튜브-카본나노혼 복합체의 TEM 관찰상을 예시한 사진이다.

도면

도면1



도면2

