



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0082707
(43) 공개일자 2010년07월19일

(51) Int. Cl.

B82B 3/00 (2006.01) C01B 31/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0092361

(22) 출원일자 2009년09월29일

심사청구일자 2009년09월29일

(30) 우선권주장

1020090001904 2009년01월09일 대한민국(KR)

(71) 출원인

세종대학교산학협력단

서울 광진구 군자동 98 세종대학교

(72) 발명자

서영수

서울특별시 노원구 상계동 주공아파트 122동 701호

정우람

서울특별시 광진구 군자동 373-5번지

(74) 대리인

서형미

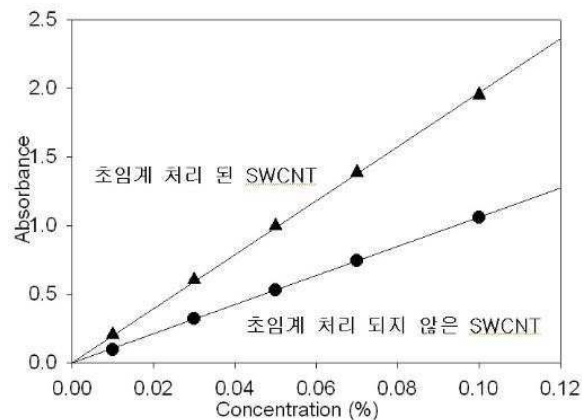
전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 탄소나노튜브의 정제 방법 및 분산 방법

(57) 요약

본 발명은, 탄소나노튜브 고유의 우수한 특성을 변화시키지 않고 탄소나노튜브에 포함되어 있는 다양한 불순물들을 용이하고 효과적으로 제거하여 고순도 탄소나노튜브를 높은 수율로 얻을 수 있는 탄소나노튜브의 정제 방법 및 탄소나노튜브의 용이하고 효과적인 분산 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도4



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20070350

부처명 한국학술진흥재단

연구사업명 기초연구지원기초과학 (단독)

연구과제명 초임계유체의 고배향성 흑연 층간 침투 현상 연구

주관기관 세종대학교산학협력단

연구기간 2007년 12월 01일 ~ 2008년 11월 30일

특허청구의 범위

청구항 1

불순물을 함유하는 탄소나노튜브를 초임계 유체 용매, 계면활성제 및 보조용매를 함유하는 초임계 혼합물과 접촉시킴으로써, 탄소나노튜브의 분산성을 향상시키고 탄소나노튜브에 포함된 불순물들을 추출 제거하는 것을 포함하는, 탄소나노튜브의 정제 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 초임계 유체 용매가 초임계 이산화탄소인, 탄소나노튜브의 정제 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 초임계 유체 용매가 초임계 에탄을 추가로 포함하는 것인, 탄소나노튜브의 정제 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 초임계 유체 용매로서 이산화탄소 : 에탄의 비율이 1:0.1 ~ 1:1인 탄소나노튜브의 정제 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브, 또는 다중벽 탄소나노튜브인, 탄소나노튜브의 정제방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 탄소나노튜브에 포함된 불순물이 잔존하는 촉매, 미량 귀금속, 할로겐 원소 및 무정형 탄소질 중 하나 이상인, 탄소나노튜브의 정제 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 불순물이 나노입자 형태인, 탄소나노튜브의 정제 방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 탄소나노튜브에 포함된 불순물로서 촉매가 전이 금속 촉매인, 탄소나노튜브의 정제 방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 상기 탄소나노튜브에 포함된 불순물이 Ni, Co, Cu, Fe, Pd, Al, Si 또는 이들의 혼합물을 포함하는 전이 금속 촉매의 나노입자이거나 또는 Cl인, 탄소나노튜브의 정제 방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 초임계 혼합물과 불순물을 함유하는 탄소나노튜브의 접촉 시간이 0.1 시간 이상인, 탄소나노튜브의 정제 방법.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 접촉과정 전·후의 탄소나노튜브를 열처리하는 공정을 추가로 포함하는, 탄소나노튜브의 정제 방법.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 보조용매가 물과 알코올의 혼합 용매 또는 1종 이상의 유기용매인, 탄소나노튜브의 정제 방법.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 불순물을 함유하는 탄소나노튜브를 상기 초임계 혼합물과 접촉하기 전에 묽은 산 용액으로 전처리하는 것을 추가로 포함하는, 탄소나노튜브의 정제 방법.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 초임계 혼합물이 첨가제로서 에틸렌 디아민 테트라아세트산 (Ethylene diamine tetraacetic acid: EDTA)을 추가 포함하는, 탄소나노튜브의 정제 방법.

청구항 15

탄소나노튜브를 초임계 유체 용매 및 보조용매를 함유하는 초임계 혼합물과 접촉시킨 후 분산 용매에 분산시키는 것을 포함하는, 탄소나노튜브의 분산 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 초임계 혼합물이 계면활성제를 추가로 포함하는 것인, 탄소나노튜브의 분산 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 초임계 혼합물이 첨가제로서 에틸렌 디아민 테트라아세트산 (Ethylene diamine tetraacetic acid: EDTA)을 추가 포함하는, 탄소나노튜브의 분산 방법.

청구항 18

제15항 또는 제16항에 있어서, 상기 초임계 유체 용매가 초임계 이산화탄소인, 탄소나노튜브의 분산 방법.

청구항 19

제15항 또는 제16항에 있어서, 상기 초임계 유체 용매가 초임계 에탄을 추가로 포함하는 것인, 탄소나노튜브의 분산 방법.

청구항 20

제15항 또는 제16항에 있어서, 상기 초임계 유체 용매로서 이산화탄소 : 에탄의 비율이 1:0.1 ~ 1:1 인 탄소나노튜브의 분산 방법.

청구항 21

제15항 또는 제16항에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브 또는 다중벽 탄소나노튜브인, 탄소나노튜브의 정제 방법.

청구항 22

제15항 또는 제16항에 있어서, 상기 초임계 혼합물과 탄소나노튜브의 접촉 시간이 0.1 시간 이상인, 탄소나노튜브의 분산 방법.

청구항 23

제15항 또는 제16항에 있어서, 상기 분산 용매에 분산된 탄소나노튜브 분산액을 초음파 처리를 하는 것을 추가로 포함하는, 탄소나노튜브의 분산 방법.

청구항 24

제15항 또는 제16항에 있어서, 상기 보조용매가 물과 알코올의 혼합 용매인, 탄소나노튜브의 분산 방법.

청구항 25

제15항 또는 제16항에 있어서, 상기 분산 용매가 수기 용매, 유기계 용매, 1종 이상의 유기 혼합 용매 또는 수계-유기계 혼합 용매인, 탄소나노튜브의 분산 방법.

청구항 26

제15항 또는 제16항에 있어서, 상기 분산 용매에 분산된 탄소나노튜브 분산액을 원심분리하여 분산되지 않은 탄소나노튜브를 제거하는 것을 추가로 포함하는, 탄소나노튜브의 분산 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 탄소나노튜브 고유의 우수한 특성을 변화시키지 않고 탄소나노튜브에 포함되어 있는 다양한 불순물들을 용이하고 효과적으로 제거하여 고순도 탄소나노튜브를 높은 수율로 얻을 수 있는 탄소나노튜브의 정제 방법 및 탄소나노튜브의 용이하고 효과적인 분산 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 탄소나노구조체는 다양한 응용 가능성으로 인해 최근 십년간 가장 활발히 연구되고 있는 물질이다. 탄소나노구조체는, 2차원 벌집구조 (honeycomb)인 sp^2 탄소 원자로 구성된 평면 단일층 (그래핀, Graphene)이 구조적인 힘에 의해 0 차원의 풀러렌 (Fullerene)과 1 차원의 탄소나노튜브 (Carbon nanotube, CNT), 3 차원의 흑연 (Graphite)등 다양한 형태의 탄소나노구조체로 만들어 진 것이다 [참고문헌: "The rise of graphene", *Nature Materials*, **2007**, 6, 183-191]. 이와 같은 탄소나노구조체들은 sp^2 탄소의 물리화화학적 특성에 따라 독특한 전기/전자적인 특성, 낮은 열팽창성, 높은 열전도성, 매우 높은 기계적 강도 (강성도 및 강도 등)를 나타내고 있다. 이와 같은 특성으로 인해 다양한 분야에 적용 가능성이 기대되고 있다. 그 예로서, 탄소나노튜브와 그래핀의 경우, 실리콘 반도체를 대체할 수 있는 소자, 전계 방출 표시 소자, 전극, 초고용량 캐패시터 등 전기/전자 소자, 고기능/고강도의 고분자 또는 세라믹 나노복합체, 우수한 기체 흡착성으로 인한 수소저장매체, 가스센서, 나노담체 등의 분야에서도 그 응용 가능성을 보여주고 있다.

[0003] 탄소나노튜브의 형태는 화학기상증착(CVD: Chemical Vapor Deposition) 성장에 의해, 예를 들면, Ni, Co, Fe, 또는 Pd 촉매를 이용하여 얻어질 수 있다. 직류 플라즈마 또는 마이크로웨이브 플라즈마 CVD 성장 시에 관찰되는 다른 형태의 길게 성장된 탄소는, 표준형의 탄소나노튜브의 경우에서와 같이 나노튜브 축을 따라 정렬된 평행한 흑연 판(graphene plane) 대신 적어도 부분적으로 빗살무늬 구조의 흑연 판을 갖는 탄소 나노섬유이다. 직류 CVD 등 다양한 방법으로 합성이 이루어지고 있는 탄소나노튜브의 경우, 탄소나노튜브의 우수한 물리적 특성을 최대한 유지하기 위해서는, 합성 시에 포함되어진 다양한 형태의 불순물들의 제거 (정제)와 반데르발스 힘으로 결합되어진 탄소나노튜브 사이의 물리적인 결합을 떼어내는 과정 (분산)을 최적화하는 것이 요구되고 있다. 전자의 탄소나노튜브 정제의 경우, 대표적인 방법으로서 산 처리에 의한 Ni, Co, Cu, Fe 또는 Pd 등 잔류 금속성 촉매와 무정형 탄소 (amorphous carbon)등의 제거를 들 수 있는데, 이때 나노튜브가 절단되어 길이가 짧아지거나 표면이 산화되어 전기적, 기계적 특성이 저하되는 문제점이 대두되어 있다. 후자의 탄소나노튜브 분산의 경우, 다양한 종류의 계면활성제를 사용한 탄소나노튜브 분산이 시도되고 있으나 완벽하게 분산되어진 경우가 드물어 그 분산량이 아직 소량이며 더욱이 이온결합이나 공유결합성 분산의 경우 제거가 어려워 용도에 따라 잔류 계면활성제에 의해 중요한 기능이 손상되는 결과를 가져오고 있다.

[0004] 이상에서 본 바와 같이 탄소나노튜브 고유의 우수한 특성을 변화시키지 않고 전기, 전자 소자나 나노복합체를 개발하기 위해서는 탄소나노튜브의 화학적, 구조적 결합을 최소화하는 새로운 정제 및 분산 기술 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0005] 상기한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명의 첫 번째 기술적 과제는, 탄소나노튜브 고유의 우수한 특성을 변화시키지 않고 탄소나노튜브에 포함되어 있는 다양한 불순물들을 용이하고 효과적으로 제거

하여 고순도 탄소나노튜브를 높은 수율로 얻을 수 있는 탄소나노튜브의 정제 방법을 제공하는 것이다. 또한, 본 발명의 두 번째 기술적 과제는, 효과적이고 용이하게 많은 양의 탄소나노튜브를 분산할 수 있는 탄소나노튜브의 분산 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0006] 상기 첫 번째 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은, 불순물을 함유하는 탄소나노튜브를 초임계 유체 용매, 계면활성제 및 보조용매를 함유하는 초임계 혼합물과 접촉시킴으로써 탄소나노튜브에 포함된 불순물들을 추출 제거하는 것을 포함하는, 탄소나노튜브의 정제 방법을 제공한다.

[0007] 상기 초임계 유체 용매가 초임계 이산화탄소일 수 있다. 또한, 상기 초임계 유체 용매가 초임계 이산화탄소와 함께 초임계 에탄을 추가로 포함할 수 있다. 상기 탄소나노튜브에 포함된 불순물이 잔존하는 촉매, 미량 귀금속 및 무정형 탄소질 중 하나 이상일 수 있으며, 특히, 상기 탄소나노튜브에 포함된 불순물이 나노입자 형태일 수 있다.

[0008] 상기 보조용매가 물과 알코올의 혼합 용매, 또는 하나 혹은 그 이상의 유기용매 혼합물 일 수 있으며, 이 경우 상기 알코올은 탄소수 1 내지 6의 저급 알코올, 바람직하게는 메탄올, 에탄올 등일 수 있다.

[0009] 상기 불순물을 함유하는 탄소나노튜브를 상기 초임계 혼합물과 접촉하기 전에 묽은 산 용액으로 전처리하는 것을 추가로 포함할 수 있다.

[0010] 또한, 상기 본 발명의 두 번째 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은, 탄소나노튜브를 초임계 유체 용매 및 보조용매를 함유하고, 선택적으로 계면활성제를 추가로 함유하는 초임계 혼합물과 접촉시킨 후 분산 용매에 분산시키는 것을 포함하는, 탄소나노튜브의 분산 방법을 제공한다.

[0011] 본 발명의 상기 탄소나노튜브의 분산 방법에 따르면, 효과적이고 용이하게 많은 양의 탄소나노튜브를 분산할 수 있다.

효과

[0012] 본 발명에 의하여, 탄소나노튜브 고유의 우수한 특성을 변화시키지 않고 전기, 전자 소자나 나노복합체를 개발하기 위해서는 탄소나노튜브의 화학적, 구조적 결함을 최소화하는 새로운 정제 방법 및 분산 방법이 제공된다. 본 발명에 따라, 탄소나노튜브 고유의 우수한 특성을 변화시키지 않고 탄소나노튜브에 포함되어 있는 다양한 불순물들을 용이하고 효과적으로 제거하여 고순도 탄소나노튜브를 높은 수율로 얻을 수 있다. 또한, 본 발명에 의하여, 초임계 유체 장치를 이용하여 탄소나노튜브의 대량 정제, 분산, 표면 처리 등을 효율적으로 수행할 수 있고, 더욱이 초임계장치 내의 리사이클 공정을 통하여 초임계유체의 재사용 가능하여 유지비가 적게 드는 장점이 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 본 발명에 대해서 더욱 상세히 설명한다.

[0014] 본 발명의 일 측면에 의하면, 본 발명의 탄소나노튜브의 정제 방법은, 탄소나노튜브를 초임계 유체 용매, 계면활성제 및 보조용매를 함유하는 초임계 혼합물과 접촉시킴으로써 탄소나노튜브에 포함된 불순물들을 추출 제거하는 것을 포함한다.

[0015] 본 발명의 다른 측면에 의하면, 본 발명의 탄소나노튜브의 분산 방법은, 탄소나노튜브를 초임계 유체 용매 및 보조용매를 함유하고, 선택적으로 계면활성제를 추가로 함유하는 초임계 혼합물과 접촉시킨 후 분산 용매에 분산시키는 것을 포함한다.

[0016] 상기 초임계 유체란, 액체의 성질과 기체의 성질을 지닌 유체로, 온도와 압력이 각각 가스와 액체가 함께 존재할 수 있는 임계점(임계온도 및 임계압력)을 초과하는 온도와 압력상태에 있는 것을 말한다. 초임계 유체는 기체의 점도와 액체의 밀도를 가지고 거의 0에 가까운 표면장력으로 인한 높은 확산성(diffusivity)과 침투성을 가지고 있어 강력한 용매성을 가진다. 초임계 유체의 공정 중, 반응단계(extraction stage)에서 초임계 유체의 압력과 온도의 변화에 따라 용해력을 더욱 쉽게 조절할 수 있으며, 특히 초임계 유체에 보조용매

(co-solvent)를 사용하여 물질에 대한 선택성을 더욱 증가시킬 수 있다. 추출물질을 초임계 유체로 부터 회수하는 단계인 분리단계 (separation stage)에서는 압력과 온도의 조절에 의해 추출된 물질에 대한 용해력을 완전히 상실하기 때문에 쉽게 제거가 가능하고 재사용할 수 있으므로 에너지 절약형 공정이며 초임계유체의 선택에 따라 무공해 공정이 될 수 있다. 또한 비교적 저온에서 운용되어 열변성 물질을 안전하게 분리할 수 있다.

[0017] 상기와 같이 초임계유체의 우수한 기능성은 기본적으로 침투력에 의존하고 있는데, 이 침투력의 근원은 초임계유체의 밀도요동에서 찾을 수 있다. 기체와 액체의 성질을 모두 가지고 있는 초임계 유체의 활발한 열운동은 유체 밀도의 순간적인 불균일성을 가져오는데 이러한 불균일성이 주변의 분자와 강한 상관관계를 가지게 되어 침투력이 증대하게 된다.

[0018] 이에, 본 발명에 따른 탄소나노튜브의 정제 방법 및 분산 방법에 있어서, 탄소나노튜브 간의 강력한 반데르발스 힘을 약화시키기 위해서 초임계 유체 용매로서, 예를 들어, 이산화탄소 ($T_c=31.1^{\circ}\text{C}$, $P_c=72.8\text{ atm}$)에 비극성 용매를 첨가하거나, 초임계 에탄 ($T_c=32.3^{\circ}\text{C}$, $P_c=48.2\text{ atm}$), 초임계 에틸렌 ($T_c=9.3^{\circ}\text{C}$, $P_c=49.7\text{ atm}$)등을 사용함으로써 용도에 맞는 초임계유체나 초임계유체 복합체를 사용할 수 있다.

[0019] 따라서, 본 발명에서는 상기 이러한 특성을 갖는 초임계 유체를 이용함으로써, 본 발명의 탄소나노튜브의 정제 방법에서는 탄소나노튜브에 포함된 불순물을 더욱 효과적으로 제거할 수 있고, 또한 본 발명의 탄소나노튜브의 분산 방법에서는 다발(bundle) 또는 꼬인 형태 등으로 응집되어 있는 탄소나노튜브 간의 강한 반 데르 발스 힘을 약화시킴으로써 탄소나노튜브 간의 응집을 약화시켜 분산능을 향상시키는 효과를 포함한다.

[0020] 본 발명의 상기 탄소나노튜브의 정제 방법 및 분산 방법은 다양한 탄소나노튜브에 적용할 수 있으며, 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT) 및 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)에 적용가능하다. 예를 들어, SWCNT는 HiPco 공정 (high-pressure carbon monoxide disproportionation process), 아크-방전 공정 (Arc-discharge process) 또는 기타 방법을 통해 제조된 SWCNT일 수 있다. 예를 들어, MWCNT는 CVD 공정 또는 기타 방법을 통해 제조된 MWCNT일 수 있다.

[0021] 탄소나노튜브의 정제 방법

[0022] 상기 본 발명의 일 측면에 의하면, 본 발명의 탄소나노튜브의 정제 방법은, 탄소나노튜브를 초임계 유체 용매, 계면활성제 및 보조용매를 함유하는 초임계 혼합물과 접촉시킴으로써 탄소나노튜브에 포함된 불순물들을 추출 제거하는 것을 포함한다.

[0023] 이러한 본 발명의 상기 탄소나노튜브의 정제 방법에 따르면, 탄소나노튜브 고유의 우수한 특성을 변화시키지 않고 시판되고 있는 다양한 탄소나노튜브, 특히, 단일벽 탄소나노튜브에 잔류하는 촉매, 미량금속, 무정형 탄소질 등의 불순물들을 용이하고 효과적으로 제거하여 고순도 탄소나노튜브를 높은 수율로 얻을 수 있다.

[0024] 본 발명에서는, 탄소나노튜브 표면에 화학적인 결함을 일으키는 산처리나 UV 처리 등을 하지 않고 보조 용매와 보조시약을 사용하여 초임계 유체 용매의 침투력을 응용하여 탄소나노튜브와 물리적인 흡착을 이루고 있는 불순물들을 제거한다. 보조시약으로는 불순물의 나노입자를 코어-셸 미셀 (core-shell micelle) (마이크로 에멀전)의 형태로 가용화할 수 있는 다양한 계면활성제 등을 사용할 수 있다.

[0025] 상기 본 발명에 따르면, 시판되고 있는 탄소나노튜브에 잔류하는 촉매, 미량금속, 무정형 탄소질 등의 불순물들을 다양한 초임계 조건하에서 분리 정제할 수 있다.

[0026] 본 발명에 따른 탄소나노튜브의 정제 방법에 있어서, 탄소나노튜브 간의 강력한 반데르발스 힘을 약화시키기 위해서 초임계 유체 용매로서, 예를 들어, 이산화탄소 ($T_c=31.1^{\circ}\text{C}$, $P_c=72.8\text{ atm}$)에 용매를 첨가하거나, 초임계 에탄 ($T_c=32.3^{\circ}\text{C}$, $P_c=48.2\text{ atm}$), 초임계 에틸렌 ($T_c=9.3^{\circ}\text{C}$, $P_c=49.7\text{ atm}$)등을 사용함으로써 용도에 맞는 초임계유체나 초임계유체 복합체를 사용할 수 있다.

[0027] 본 발명의 일 구현예에 의하면, 상기 초임계 유체 용매가 초임계 이산화탄소일 수 있다.

[0028] 본 발명의 다른 구현예에 의하면, 상기 초임계 유체 용매가 초임계 이산화탄소와 함께 초임계 에탄을 추가로 포함할 수 있다. 이 경우, 이산화탄소: 에탄의 비율은 1:0.1 ~ 1:1 범위일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0029] 본 발명의 또 다른 구현예에 의하면, 상기 탄소나노튜브에 포함된 불순물이 잔존하는 촉매와 그

산화물, 미량 귀금속과 그의 산화물, 할로젠 및 무정형 탄소질 중 하나 이상일 수 있으며, 특히, 상기 탄소나노튜브에 포함된 불순물이 나노입자 형태일 수 있으며,

[0030] 본 발명의 또 다른 구현예에 의하면, 상기 탄소나노튜브에 포함된 불순물로서 잔존하는 촉매와 그 산화물은 탄소나노튜브 제조 시 사용될 수 있는 촉매의 잔류물을 의미하는 것으로서 전이 금속 촉매와 그 산화물일 수 있으며, 예를 들면, 상기 전이 금속 촉매가 Ni, Co, Cu, Fe, Pd, Al, Si 또는 이들의 혼합물 또는 산화물일 수 있고, 상기 잔존하는 촉매가 나노 입자 형태일 수 있다. 또한, 상기 탄소나노튜브에 포함된 불순물로서 CI이 잔존할 수 있다.

[0031] 본 발명의 또 다른 구현예에 의하면, 상기 초임계 혼합물과 불순물을 함유하는 탄소나노튜브의 접촉 시간은 정제 대상 탄소나노튜브의 종류에 따라 당업자가 본 발명의 효과를 달성할 수 있는 범위에서 적의 선택가능하며, 예를 들어, 상기 접촉시간은 0.1 시간 이상일 수 있으며, 구체적으로 0.1 시간 내지 5 시간 범위 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0032] 본 발명의 또 다른 구현예에 의하면, 상기 접촉공정 후의 탄소나노튜브를 열처리하는 공정을 추가로 포함할 수 있다. 이러한 열처리 공정에 의하여 탄소나노튜브에 잔류할 수 있는 유기물 등의 기타 불순물들을 제거할 수 있으며, 예를 들면, 공기의 흐름 하에 300~400℃의 온도 범위에서 10분 이상, 예를 들어, 10분 ~ 1 시간 정도 열처리할 수 있다.

[0033] 본 발명의 또 다른 구현예에 의하면, 상기 불순물을 함유하는 탄소나노튜브를 상기 초임계 혼합물과 접촉하기 전 또는 접촉 시에 묽은 산 용액으로 전처리하는 것을 추가로 포함할 수 있다. 이러한 약한 산 처리에 의하여 탄소나노튜브 내 포함된 무정형 탄소질 및 금속 불순물을 산화시켜 초임계 혼합물과의 접촉 시 불순물의 추출 제거를 더욱 용이하게 할 수 있다.

[0034]

[0035] 본 발명에 사용되는 상기 보조시약으로서 계면활성제는 탄소나노튜브에 포함되어 있는 불순물의 나노 크기 입자를 코어-셸 미셀 (core-shell micelle) (마이크로에멀전)의 형태로 가용화할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않고 사용될 수 있다. 이에, 상기 계면활성제는 양이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 양쪽성 계면활성제 또는 이들의 혼합물 등 당업계에 공지된 계면활성제들 중 본 발명의 효과를 달성할 수 있도록 적절히 선택하여 사용할 수 있다.

[0036] 예를 들어, 음이온성 계면활성제로는, 카르복시산염, 설펜산염, 황산에스테르염, 인산에스테르염 등이 있으며, 상기 카르복시산염으로는, 고급지방산 알칼리염, N-아크릴아미노산염, 알킬에테르 카본산염 등을 들 수 있으며, 상기 설펜산염으로는 알킬설펜산염, 알킬벤젠 및 알킬아미노산염, 알킬나프탈렌 설펜산염 등을 들 수 있으며, 상기 황산에스테르염으로는 알킬황산염, 알킬에테르황산염, 알킬아릴에테르황산염, 알킬아미드황산염 등을 들 수 있고, 상기 인산에스테르염으로는, 알킬인산염, 알킬에테르인산염, 알킬아릴에테르인산염 등을 들 수 있다.

[0037] 예를 들어, 양이온성 계면활성제로는, 1~3차 아민을 함유하는 단순한 지방족 아민염과 4차 암모늄염, 포스포늄염, 설펜늄염 등 이른바 오톡화합물 등을 들 수 있으며, 구체적으로, 알킬 1급~3급 아민염, 알킬 4급암모늄염, 방향족 4급 암모늄염, 복소환 4급 암모늄염 등을 들 수 있다.

[0038] 예를 들어, 양쪽성 계면활성제는 양이온성과 관능기와 음이온성 관능기를 하나 또는 그 이상 동시에 가지고 있는 것으로서 친수성기의 음이온 활성기에 의한 분류에 따라 카본산형, 설펜산형, 황산에스테르형, 인산형, 인산에스테르형 등을 들 수 있으며, 화학구조에 의한 분류에 따라, 베타인계, 이미다졸린계, β-알라닌계, 아미노계 등을 들 수 있다.

[0039] 예를 들어, 비이온 계면활성제는 수용액에서 이온으로 해리하는 기를 가지고 있지 않는 계면활성제로서 -OH기를 갖고 있는 것이며, 구체적으로,

[0040] 에테르형으로는 알킬 및 알킬아릴폴리옥시에틸렌에테르, 알킬아릴포름알데히드축합 폴리옥시에틸렌에테르, 폴리옥시프로필렌을 친유기로 하는 블록폴리머를 들 수 있으며, 에스테르에테르형으로는 글리세린에스테르의 폴리옥시에틸렌에테르, 솔비탄 에스테르의 폴리옥시에틸렌에테르, 솔비톨 에스테르의 폴리옥시에틸렌에테르를 들 수 있으며, 에스테르형으로는 폴리에틸렌글리콜지방산에스테르, 글리세린에스테르, 솔비탄에스테르, 프로필렌, 글리콜에스테르, 슈가에스테르 등을 들 수 있고, 함질소형으로는 지방산알카놀아미드, 폴리옥시에틸렌지방산아미드, 폴리옥시에틸렌알킬아민, 아민옥사이드 등을 들 수 있다.

[0041] 상기 계면활성제들 중 소듐 도데실설페이트 (SDS), Triton X-100 (TX-100), 리튬 도데실설페이트 (LDS), 폴리비닐알코올 (PVA), 세틸트리메틸 암모늄 클로라이드 (CTAC), 도데실-트리메틸 암모늄 브로마이드 (DTAB), 폴리스카라이드(텍스트린), 폴리에틸렌옥사이드 (PEO), 테트라옥틸암모늄 브로마이드 (TOAB) 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 계면활성제에 추가하여 분산능 향상 등을 위한 첨가제를 사용할 수 있으며 이러한 첨가제의 비제한적 예로서 에틸렌 디아민 테트라아세트산 (Ethylene diamine tetraacetic acid: EDTA)을 사용할 수 있다.

[0042] 본 발명에 사용되는 보조용매는 상기 계면활성제가 코어-셸 미셀 (마이크로에멀전)을 형성하도록 하는 용매이면 특별히 제한되지 않고 사용될 수 있다. 바람직하게, 물, 알코올, 유기용매 또는 이들의 혼합 용매가 사용될 수 있다. 더욱 바람직하게는 물과 저급 알코올의 혼합물, 혹은 하나 또는 둘 이상의 유기용매를 사용할 수 있으며, 특히 물과 메탄올, 또는 물과 에탄올의 혼합물을 사용할 수 있으며, 이 경우 상기 혼합 비율은 계면활성제의 종류 및 탄소나노튜브의 종류에 따라 적절히 선택될 수 있으며, 예를 들어, 물 대 알코올의 혼합 비율은 1 : 0.5 ~ 2범위일 수 있다.

[0043]

[0044] 본 발명의 또 다른 구현예에 있어서, 본 발명의 탄소나노튜브 정제 방법에 있어서, 초임계 처리 전에 약한 산화 처리하여 결정성의 탄소나노튜브에는 영향이 없고 무정형 탄소질에 약한 산화를 유도하고 불순물 입자의 크기 감소 등을 유도함으로써 용매에 대한 용해도를 증가시키어 제거하는 방법 등을 사용할 수 있다. 이러한 약한 산화 처리는 묽은 산 용액으로 처리하는 것을 포함할 수 있으며, 예를 들어, 0.1% 산 용액으로 처리할 수 있다.

[0045]

본 발명의 탄소나노튜브 정제 방법은 단일벽 탄소나노튜브 및 다중벽 탄소나노튜브에 포함된 불순물들을 모두 효율적으로 제거할 수 있다. 특히, 본 발명의 정제 방법은 탄소나노튜브에 잔류하는 전이 금속 촉매를 효과적으로 제거할 수 있으며, 구체적으로, Ni, Co, Cu, Fe, Al, Si, 또는 Pd 등의 금속 촉매를 효과적으로 제거할 수 있다. 또한, 상기 탄소나노튜브에 포함된 불순물로서 Cl이 잔존할 수 있다.

[0046]

본 발명의 탄소나노튜브 정제 방법에 의하여 탄소나노튜브에 포함된 불순물을 80% 이상, 90% 이상, 또는 95% 이상 제거할 수 있다.

[0047]

탄소나노튜브의 분산 방법

[0048]

본 발명의 다른 측면에 의하면, 본 발명의 탄소나노튜브의 분산 방법은, 탄소나노튜브를 초임계 유체 용매 및 보조용매를 함유하는 초임계 혼합물과 접촉시킨 후 분산 용매에 분산시키는 것을 포함한다.

[0049]

본 발명의 일 구현예에 의하면, 상기 초임계 혼합물이 계면활성제를 추가로 포함할 수 있다. 상기 계면활성제는 상기 본 발명의 탄소나노튜브의 정제 방법에서 기술한 것들을 사용할 수 있다.

[0050]

본 발명에 따른 탄소나노튜브의 정제 방법 및 분산 방법에 있어서, 탄소나노튜브 간의 강력한 반데르발스 힘을 약화시키기 위해서 초임계 유체 용매로서, 예를 들어, 이산화탄소 (Tc=31.1℃, Pc=72.8 atm)에 비극성 용매를 첨가하거나, 초임계 에탄 (Tc=32.3℃, Pc=48.2 atm), 초임계 에틸렌 (Tc=9.3℃, Pc=49.7 atm)등을 사용함으로써 용도에 맞는 초임계유체나 초임계유체 복합체를 사용할 수 있다.

[0051]

본 발명의 다른 구현예에 의하면, 상기 초임계 유체 용매가 초임계 이산화탄소일 수 있다. 본 발명의 또 다른 구현예에 의하면, 상기 초임계 유체 용매가 초임계 이산화탄소와 함께 초임계 에탄을 추가로 포함할 수 있다. 이 경우, 이산화탄소: 에탄의 비율은 1:0.1 ~ 1:1 범위일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0052]

본 발명의 또 다른 구현예에 의하면, 상기 초임계 혼합물과 불순물을 함유하는 탄소나노튜브의 접촉 시간은 정제 대상 탄소나노튜브의 종류에 따라 당업자가 본 발명의 효과를 달성할 수 있는 범위에서 적의 선택가능하며, 예를 들어, 상기 접촉시간은 0.1 시간 이상, 구체적으로 0.1 시간 내지 5 시간 범위 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0053]

본 발명의 또 다른 구현예에 의하면, 상기 초임계 혼합물과 접촉 후 분산 용매에 분산된 탄소나노튜브 분산액을 초음파 처리를 하는 것을 추가로 포함할 수 있다.

[0054] 본 발명의 또 다른 구현예에 의하면, 본 발명의 상기 분산 방법에 있어서, 계면활성제를 사용하지 않는 경우, 상기 보조용매가 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드 등의 아미드류, 피롤리돈류, 히드록시에스테르류, 유기 할로겐화물, 니트로 화합물류 및 니트릴 화합물류로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 유기 용매일 수 있다.

[0055] 본 발명의 또 다른 구현예에 의하면, 본 발명의 상기 분산 방법에 있어서, 계면활성제를 사용하는 경우, 상기 보조용매가 물과 알코올의 혼합 용매일 수 있으며, 이 경우 상기 알코올은 저급 알코올, 예를 들어, 메탄올 또는 에탄올 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본 발명에 사용되는 보조용매는 상기 계면활성제가 코어-셸 미셀 (마이크로에멀전)을 형성하도록 하는 용매이면 특별히 제한되지 않고 사용될 수 있다. 바람직하게, 물, 알코올, 또는 이들의 혼합 용매가 사용될 수 있다. 바람직하게는 물과 저급 알코올의 혼합물을 사용할 수 있으며, 특히 물과 메탄올 또는 물과 에탄올의 혼합물을 사용할 수 있으며, 이 경우 상기 혼합 비율은 계면활성제의 종류 및 탄소나노튜브의 종류에 따라 적절히 선택될 수 있으며, 예를 들어, 물 대 알코올의 혼합 비율은 3 : 1 내지 1 : 5 범위일 수 있다.

[0056] 본 발명의 또 다른 구현예에 의하면, 본 발명의 상기 분산 방법에 있어서, 계면활성제를 사용하는 경우, 상기한 탄소나노튜브의 정제 방법에서 사용할 수 있는 것으로 언급된 계면활성제들을 사용할 수 있으며, 또한, 상기 계면활성제에 추가하여 분산능 향상 등을 위한 첨가제를 사용할 수 있으며 이러한 첨가제의 비제한적 예로서 에틸렌 디아민 테트라아세트산 (Ethylene diamine tetraacetic acid: EDTA)을 사용할 수 있다.

[0057] 본 발명의 또 다른 구현예에 의하면, 상기 분산 용매가 수계 또는 유기계, 또는 1종 이상의 유기 혼합 용매, 수계-유기계 혼합 용매로서, 물; 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 프로판올, 부탄올, 테르피네올 등의 알코올류; 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드 등의 아미드류; N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸피롤리돈 등의 피롤리돈류; 디메틸술폭시드, γ -부티로락톤, 락트산메틸, 락트산에틸, β -메톡시이소부티로산메틸, α -히드록시이소부티르산메틸 등의 히드록시에스테르류; 디클로로에탄, 디클로로벤젠, 트리클로로에탄 등의 유기 할로겐 화물; 니트로메탄, 니트로에탄 등의 니트로 화합물류; 및 아세트니트릴, 벤조니트릴 등의 니트릴 화합물류로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 유기 용매일 수 있다.

[0058] 본 발명의 또 다른 구현예에 의하면, 상기 분산 용매에 분산된 탄소나노튜브 분산액을 원심분리하여 분산되지 않은 탄소나노튜브를 제거하고 상등액으로서 탄소나노튜브 분산액을 수득하는 것을 추가로 포함할 수 있다.

[0059] 본 발명에 따른 탄소나노튜브의 분산 방법에 의하여 분산 용매 100 중량부에 대하여 탄소나노튜브 0.1 중량부 이상 분산시킬 수 있으며, 예를 들어, 0.1 중량부 내지 10 중량부를 분산시킬 수 있다.

[0060] 본 발명에 따른 탄소나노튜브의 분산 방법은 탄소나노튜브 자체의 특성을 손상시키지 않고 탄소나노튜브를 용매에 잘 분산시킬 수 있고 장기 보존 시에도 응집되지 않아 분산 안정성이 우수하며, 도전성, 막형성성 및 성형성이 우수한 이점을 가진다.

[0061]

[0062] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 상기한 바와 같은 본 발명의 탄소나노튜브의 정제 방법 및 분산 방법에 관한 실시예를 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 이하에서 설명하는 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0063] 탄소나노튜브를 초임계 혼합물과 접촉하여 처리하는 공정

[0064] 본 발명에 따른 탄소나노튜브의 정제 방법 및 분산 방법에 있어서 초임계 혼합물과 탄소나노튜브를 접촉하여 처리하는 것은 도 1의 초임계 유체 처리 장치를 사용하여 수행될 수 있다.

[0065] 즉, 도 1에 보이는 바와 같이, 초임계 유체 장치는 크게 세부분으로 나눌 수 있는 바, 초임계 상태 조성을 위한 예비혼합조 (Pre-mixing chamber)(14), 반응조 (Reaction chamber)(15), 및 초임계 유체와 액상 용매의 제거를 위한 분리조 (Separating chamber) (17) 등을 포함한다.

[0066] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소나노튜브의 정제 방법 에 있어, 불순물을 함유하는 탄소나노튜브를 초임계 혼합물과 접촉하여 처리하는 공정은, 먼저, 반응조 (reaction chamber)(15)에 탄소나노튜브를 넣고, 이산화탄소를 액화장치(11)를 통하여 액화시킨 후, 예비혼합조(14)에 주입한 후 압력과 온도를 120 기

압과 100℃가 되도록 설정한다. 압력과 온도를 120 기압과 95℃로 설정한 반응조(15)에 상기 초임계 이산화탄소를 천천히 주입한 후, 120 기압과 95℃으로 30분간 유지시킨다. 계면활성제를 포함하는 보조용매를 상기 예비혼합조(14)에 주입한다. 이어서, 압력조절장치(16) (BPR = Back Pressure Regulator)를 사용하여 초임계 유체와 보조용매를 동시에 조금씩 분리조(separating chamber)(17)로 배출한다. 이 반응을 2 ~ 3시간 계속 수행한다. 상기 반응 완료 후 반응조의 압력과 온도를 대기압과 상온으로 낮춘 후 탄소나노튜브를 회수한다.

[0067] 본 발명의 다른 실시예에 따른 탄소나노튜브의 정제 방법에 있어서 탄소나노튜브를 초임계 혼합물과 접촉하여 처리하는 공정은, 초임계 유체로서 이산화탄소 또는 에탄, 또는 이들의 혼합물을 사용하여 상기한 바와 같은 동일한 장치 및 공정을 이용하여 실시할 수 있다.

[0068] 본 발명에 따른 탄소나노튜브의 정제 방법에 있어서, 분석 방법으로는 TEM(Transmission Electron Microscope), SEM/EDS (Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive X-ray Spectrometer), 라만분광법 (Raman Spectroscopy), 자외선-가시광선 흡광분광법, 중성자 산란 분광법 (neutron scattering spectrometry) 등을 사용하여 탄소나노튜브의 불순물의 감소 등의 측정하여 정제 정도를 분석할 수 있다.

[0069] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소나노튜브의 분산 방법에 있어서, 탄소나노튜브를 초임계 혼합물과 접촉하여 처리하는 공정은, 상기 본 발명의 탄소나노튜브의 정제 방법에 따른 실시예들에 대하여 기술한 것과 동일한 장치 및 공정을 이용하여 실시할 수 있으며, 이어서, 상기 초임계 혼합물과의 접촉 공정 후 회수한 탄소나노튜브를 분산 용매에 분산시킨다. 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 분산 방법에 있어서 보조용매는 그 자체로서 또는 계면활성제를 포함하는 보조용매를 사용할 수 있다.

[0070] 본 발명의 다른 실시예에 따른 탄소나노튜브의 분산 방법에 있어서, 상기 분산 용매에 분산된 탄소나노튜브 분산액을 초음파 처리를 하는 것을 추가로 포함한다.

[0071] 본 발명에 따른 탄소나노튜브의 분산 방법에 있어서, 분석 방법으로는 TEM, SEM/EDS, 라만분광법, 자외선-가시광선 흡광분광법, 중성자 산란 분광법 등을 사용하여 탄소나노튜브의 분산 정도 등을 분석할 수 있다.

[0072] 이하, 예시적인 실시예들에 의하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명에 이러한 실시예들로 제한되는 것은 아니다.

실시예

[0073] **실시예 1: Fe 불순물-함유 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT)의 초임계 처리에 의한 정제**

[0074] 도 1에 나타난 초임계 유체 처리 장치를 사용하여, Fe 등의 불순물을 함유하는 SWCNT 를 5 중량% 음이온 계면활성제 (SDS)를 포함한 물과 에탄올 1:1 혼합 용액을 보조용매로서 사용하여 초임계 이산화탄소에 첨가하여 처리하였다. 상기 SWCNT로서 HiPco 공정, 아크-방전 공정, CCVD 공정 (catalytic carbon vapour deposition) 또는 기타 방법을 통해 제조된 SWCNT를 사용하였다. 상기 초임계 처리 후 회수한 SWCNT를 80℃ 건조기에서 건조한 후 SWCNT에 함유된 Fe 불순물의 정제 정도를 SEM/EDS를 사용하여 분석하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 비교예로서 초임계처리하지 않은 SWCNT를 사용하였다. 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 상기 처리 전의 SWCNT에 함유되어 있던 Fe의 함량은 27.5% (중량비) 이었으나, 상기 한 바와 같은 초임계 혼합물을 사용하여 처리함으로써 SWCNT에 함유되어 있던 Fe 불순물의 함량이 2.3%로 감소하였으며, 이를 제거율로서 환산하면 91.6%의 Fe 불순물이 제거되었음을 확인하였다:

표 1

원 소	처 리 전 (함량비, %)	처 리 후 (함량비, %)
탄 소 (C)	65.6	92.1
산 소 (O)	4.3	3.2
철 (Fe)	27.5	2.3
기 타	2.6	2.4

실시예 2 : 기타 불순물-함유 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT)의 초임계 처리에 의한 정제

도 1에 나타난 초임계 유체 처리 장치를 사용하여 Si, Cl 등의 불순물을 함유하는 SWCNT를 5 중량% 음이온 계면활성제 (SDS) 및 EDTA 계면 활성제를 포함한 수용액과 하나 이상의 유기용매 혼합 용액 또는 수계-유기계 혼합 용액을 보조용매로서 사용하여 초임계 이산화탄소에 첨가하여 처리하였다.

상기 SWCNT는 HiPco 공정, 아크-방전 공정, CCVD 공정 (catalytic carbon vapour deposition) 또는 기타 방법을 통해 제조된 SWCNT를 사용할 수 있으나, 본 실시예에서는 CCVD (catalytic carbon vapour deposition) 공정 방법으로 제조된 SWCNT를 사용하였다.

상기 초임계 처리 후 회수한 SWCNT를 80°C 건조기에서 건조한 후 SWCNT에 함유된 Si, Cl 등의 불순물 정제 정도를 SEM/EDS를 사용하여 분석하여 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 비교예로서 초임계 처리하지 않은 SWCNT를 사용하였다. 하기 표 2에 나타난 바와 같이, 상기 처리 전의 SWCNT에 함유되어 있던 규소 및 염소의 함량은 각각 5.30%, 1.17% (중량비 기준)이었으나, 상기 한 바와 같은 초임계 혼합물을 사용하여 처리함으로써 SWCNT에 함유되어 있던 Si, Cl 불순물의 함량이 1.15%, 0.43%로 감소하였으며, 이를 제거율로 환산하면 70% 내외의 불순물이 제거되었음을 확인할 수 있었다:

[표 2] SWCNT에 함유된 Si, Cl 불순물의 함량 분석

원 소	처 리 전 (함량비, %)	처 리 후 (함량비, %)
탄 소 (C)	84.85	86.74
산 소 (O)	7.78	10.97
규 소 (Si)	5.30	1.15
염 소 (Cl)	1.17	0.43
기 타	0.9	0.71

도 2는 상기와 같이 처리한 SWCNT의 SEM 측정 사진을 나타낸 것이다. A는 초임계 처리 전 SWCNT를 나타내며 B는 초임계 처리 후 SWCNT를 나타낸다. 이는 표 2의 불순물 함량 분석 결과를 입증할 수 있는 자료로서, 상당량의 불순물들이 초임계 처리를 통해 제거되었음을 육안으로 확인할 수 있었다. 비교예로서 초임계 처리하지 않은 SWCNT를 사용하였다.

실시예 3: 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT)의 초임계 처리에 의한 분산(1)

도 1에 나타난 초임계 유체 처리 장치를 사용하여, SWCNT를 DMF를 보조용매로서 첨가하여 초임계 이산화탄소 처리하였다. 상기 SWCNT로서 HiPco 공정으로 제조된 SWCNT를 사용하였다. 상기 초임계 처리 후 회수한 SWCNT 2mg에 10ml의 DMF를 넣고 15분간 초음파로 분산시켰다. 원심분리기를 사용하여 5,000 x g에서 2분간 원심분리한 후, 상등액을 수득하였다. 비교예로서 초임계처리하지 않은 SWCNT 2mg에 10 ml의 DMF를 넣고 15분간 초음파로 분산시킨 분산 용액을 사용하였다. 도 3에서 왼쪽 그림은 초임계 처리하지 않은 비교예 SWCNT의 분산 용액이며 오른쪽 그림은 초임계 처리된 후 분산된 SWCNT의 분산 용액을 나타낸다. 이러한 도 3으로부터, 초임계 처리된 후 SWCNT이 이러한 초임계 처리를 하지 않은 SWCNT보다 더 많은 양이 분산됨을 육안으로도 확인할 수 있다. 더욱이, 계면활성제를 사용하지 않은 초임계 처리만으로도 SWCNT의 상당량 분산됨을 알 수 있다.

실시예 4 : 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT)초임계 처리에 따른 분산(2)

[0088] 도 1에 나타난 초임계 유체 처리 장치를 사용하여, SWCNT를 5 중량%의 SDS와 5 중량%의 EDTA 및 기타 계면활성제를 포함한 물과 유기용매, 에탄올을 보조용매로 첨가하여 초임계 이산화탄소 처리하였다. 상기 SWCNT는 HiPco 공정, 아크-방전 공정, CCVD 공정 (catalytic carbon vapour deposition) 또는 기타 방법을 통해 제조된 SWCNT를 사용할 수 있으나, 본 실시예에서는 CCVD (catalytic carbon vapour deposition) 공정 방법으로 제조된 SWCNT를 사용하였다. 상기 초임계 처리 후 회수한 SWCNT 각각 0.1mg, 0.3mg, 0.5mg, 0.7mg, 1mg에 10ml의 0.5 중량% SDS를 포함한 물에 넣고 10~15분간 초음파로 분산시켰다. 원심분리기를 사용하여 5,000 x g에서 2분간 원심분리한 후, 상등액을 수득하였다. 비교예로서 초임계처리하지 않은 SWCNT 각각 0.1mg, 0.3mg, 0.5mg, 0.7mg, 1mg에 10ml의 0.5% SDS를 포함한 물에 넣고 10분간 초음파로 분산시킨 후 5,000 x g에서 2분간 원심분리한 후, 상등액을 수득하였다. 도 4는 550nm의 파장에서 초임계 처리 전과 후 SWCNT 용액의 Absorbance를 나타내고 있다. 초임계유체 처리 후의 시료가 초임계유체 처리하지 않은 시료에 비하여 1.81배의 Absorbance를 가지고 있는 것으로 측정되었다. 이는 초임계유체 처리 후의 시료가 원심분리에 의하여 제거된 침전물의 양이 적음을 알 수 있다. 즉, 분산성이 향상되었음을 알 수 있다.

[0089] 실시예 5: 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)의 초임계 처리에 의한 분산

[0090] 도 1에 나타난 초임계 유체 처리 장치를 사용하여, MWCNT를 5% 음이온 계면활성제 (SDS)를 포함한 물과 에탄올 1:1 혼합 용액을 보조용매로 첨가하여 초임계 이산화탄소로 처리하였다. 상기 MWCNT로서 CVD 공정으로 제조된 MWCNT를 사용하였다. 이러한 초임계 처리 후의 MWCNT 2mg에 5% 음이온 계면활성제 (SDS)를 포함한 10ml의 물을 넣고 15분간 초음파로 분산시켰다. 원심분리기를 사용하여 5,000 x g에서 2분간 원심분리한 후, 상등액을 수득하였다. 비교예로서 초임계처리하지 않은 MWCNT 2mg에 5% 음이온 계면활성제 (SDS)를 포함한 10ml의 물을 넣고 15분간 초음파로 분산시킨 분산 용액을 사용하였다.

[0091] 도 5에서 왼쪽은 초임계 처리하지 않은 MWCNT 분산 용액이며 오른쪽은 초임계 처리한 MWCNT 분산 용액이다. 이러한 도 5로부터, 초임계 처리된 후 MWCNT이 이러한 초임계 처리를 하지 않은 MWCNT보다 많은 양이 분산됨을 육안으로도 확인할 수 있다. UV-Vis 스펙트로미터(spectrometer) 측정 결과인 도 6에서도 초임계 처리한 MWCNT 분산 용액의 흡광도가 처리하지 않은 MWCNT 분산 용액보다 더욱 높음을 확인할 수 있다. 이는 초임계 유체가 MWCNT의 분산성을 향상시켜 주었음을 나타낸다.

[0092] 이상에서 기술된 실시예들은 본 발명의 적용예를 나타낼 수 있는 많은 가능한 특별한 실시예들의 단지 몇몇으로 이해되어야 할 것이다. 수많은 다양한 변형예들이 본 발명의 기술적 사상 및 범위로부터 벗어남이 없이 당업자에 의해 이루어질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0093] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 초임계 유체 처리 장치를 나타낸다.

[0094] 도 2는 초임계 처리하지 않은 SWCNT의 SEM 사진과 본 발명의 실시예에 따라 초임계 처리된 후 정제된 SWCNT의 SEM의 사진을 나타낸다.

[0095] 도 3은 초임계 처리하지 않은 SWCNT의 분산 용액 (비교예)과 본 발명의 실시예에 따라 초임계 처리된 후 분산된 SWCNT의 분산 용액의 사진을 나타낸다.

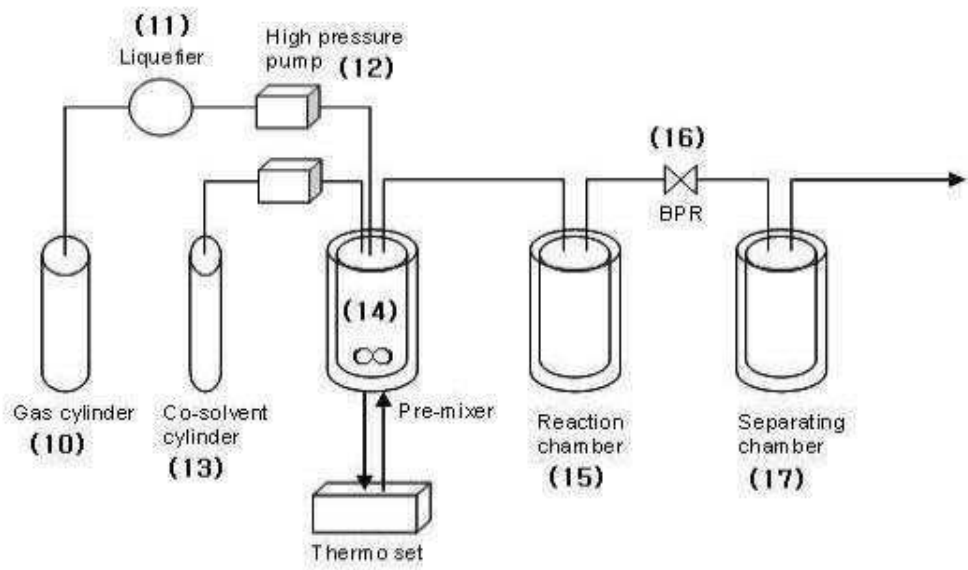
[0096] 도 4는 초임계 처리하지 않은 SWCNT의 분산 용액 (비교예)과 본 발명의 실시예에 따라 초임계 처리된 후 분산된 SWCNT 분산 용액의 흡광도를 나타낸다.

[0097] 도 5는 초임계 처리하지 않은 MWCNT의 분산 용액 (비교예)과 본 발명의 실시예에 따라 초임계 처리된 후 분산된 MWCNT의 분산 용액의 사진을 나타낸다.

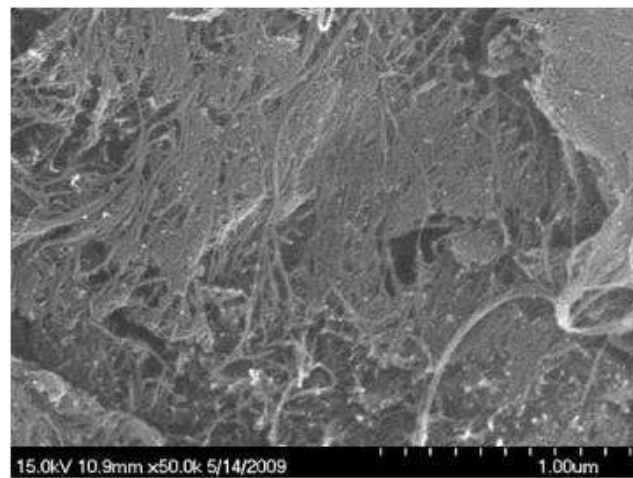
[0098] 도 6는 초임계 처리하지 않은 MWCNT 분산 용액 (비교예)과 본 발명의 실시예에 따라 초임계 처리된 후 분산된 MWCNT 분산 용액의 흡광도를 나타낸다.

도면

도면1

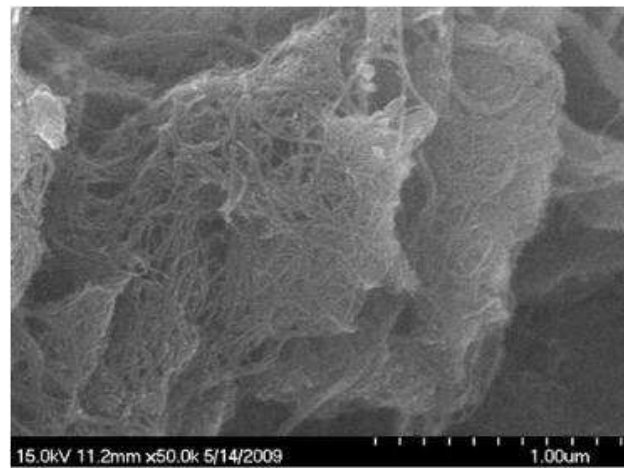


도면2a



A. 초임계 처리되지 않은 SWCNT

도면2b



B. 초임계 처리된 SWCNT

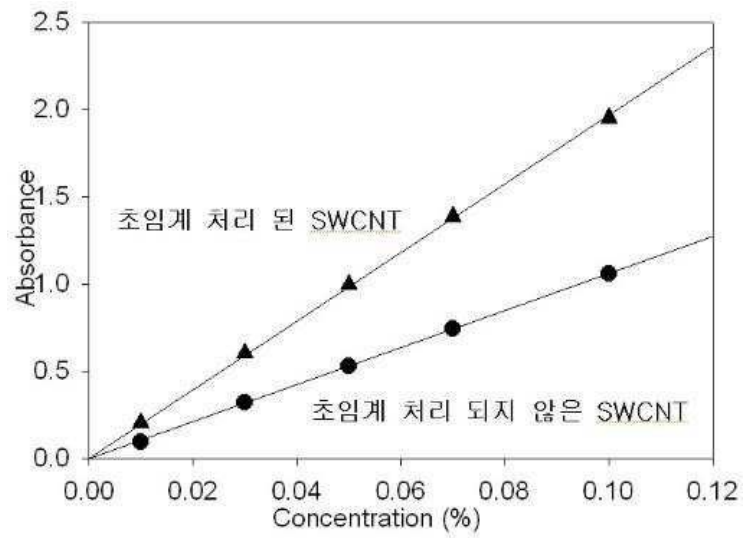
도면3



SD : 초임계 처리되지 않은 시료

SDC : 초임계 처리된 시료

도면4



도면5



MS :초임계 처리되지 않은 시료

MSC : 초임계 처리된 시료

도면6

