



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년01월19일
(11) 등록번호 10-1820543
(24) 등록일자 2018년01월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/02 (2006.01) H01L 51/42 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7014485
(22) 출원일자(국제) 2010년11월05일
심사청구일자 2015년10월27일
(85) 번역문제출일자 2012년06월04일
(65) 공개번호 10-2012-0101675
(43) 공개일자 2012년09월14일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2010/069666
(87) 국제공개번호 WO 2011/055776
국제공개일자 2011년05월12일
(30) 우선권주장
JP-P-2009-255135 2009년11월06일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
Carbon 44 (2006) 2142~2146

(73) 특허권자
가꼬우호진 시바우라 고교 다이가꾸
일본 도쿄도 고토꾸 도요스 3쵸메 7반 5고
(72) 발명자
고니시 도시후미
일본 도쿄도 고토꾸 도요스 3쵸메 7반 5고 가꼬우호진 시바우라 고교 다이가꾸 내
모치즈키 다카유키
일본 도쿄도 고토꾸 도요스 3쵸메 7반 5고 가꼬우호진 시바우라 고교 다이가꾸 내
마쓰이 고이치로
일본 도쿄도 고토꾸 도요스 3쵸메 7반 5고 가꼬우호진 시바우라 고교 다이가꾸 내
(74) 대리인
강일우, 오수안, 조휘건, 전재윤, 이상혁, 이경희

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 양정화

(54) 발명의 명칭 **나노 카본 재료 함유 겔의 제조방법**

(57) 요약

본 발명의 과제는, 사용하는 겔화 매체를 광범위한 물질군으로부터 선택할 수 있고, 카본 나노 튜브 이외의 나노 카본 재료에도 적용할 수 있고, 극히 간단한 수법으로 행할 수 있는 나노 카본 재료 함유 겔의 제조방법을 제공하는 것이다. 그 해결 수단으로서의 본 발명의 나노 카본 재료 함유 겔의 제조방법은, 나노 카본 재료와 이하의 조건을 만족하는 겔화 매체(단 이온 액체를 제외한다)를, 겔화 매체가 액체상태 또는 용융 상태로 교반 혼합하는 것에 의한 것을 특징으로 한다. (1) 상온에서 액체상태이거나, 또는 가열에 의해서 용융하는 것 (2) 치환기를 가지고 있어도 좋은 방향족 탄화수소 단환, 치환기를 가지고 있어도 좋은 방향족 복소 단환으로부터 선택되는 적어도 1종을 분자내에 합쳐서 2개 이상 가지는 것

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

카본 나노 튜브 또는 그래파이트인 나노 카본 재료와, 하기 (1) 및 (2)의 조건을 만족하는 겔화 매체(단 이온 액체를 제외한다)를, 겔화 매체가 액체상태 또는 용융 상태로 교반 혼합하는 것에 의한 것을 특징으로 하는 나노 카본 재료 함유 겔의 제조방법.

(1) 상기 겔화 매체는 상온에서 액체상태이거나, 또는 가열에 의해서 용융하는 것

(2) 상기 겔화 매체는 분자 내에, 치환기를 가지고 있어도 좋은 방향족 탄화수소 단환 및 치환기를 가지고 있어도 좋은 방향족 복소 단환으로부터 선택되는 적어도 1종의 환을 2개 이상 가지는 것

청구항 2

제 1 항에 있어서,

나노 카본 재료가 카본 나노 튜브인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

겔화 매체가 분자내에 헤테로 원자를 적어도 1개 가지고 있는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 4

카본 나노 튜브 또는 그래파이트인 나노 카본 재료와, 하기 (1) 및 (2)의 특성을 가지는 겔화 매체(단 이온 액체를 제외한다)를, 겔화 매체가 액체상태 또는 용융 상태로 교반 혼합하는 것에 의해서 제조되어서 이루어지는 것을 특징으로 하는, 나노 카본 재료 및 겔화 매체를 포함하는 나노 카본 재료 함유 겔[단, 용매는 함유하지 않는다].

(1) 상기 겔화 매체는 상온에서 액체상태이거나, 또는 가열에 의해서 용융하는 것

(2) 상기 겔화 매체는 분자 내에, 치환기를 가지고 있어도 좋은 방향족 탄화수소 단환 및 치환기를 가지고 있어도 좋은 방향족 복소 단환으로부터 선택되는 적어도 1종의 환을 2개 이상 가지는 것

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 카본 나노 튜브 등의 나노 카본 재료를 함유하는 겔의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 카본 나노 튜브는, 전기 전도성, 열전도성, 기계적 강도 등의 점에 있어서 우수한 특성을 가지는 차세대의 탄소 소재로서, 엘렉트로닉스 분야를 비롯한 여러가지 분야에 있어서의 이용이 기대되고 있는 것은 주지된 바와 같다. 그러나, 카본 나노 튜브는, 반데르발스 힘(van der Waals force) 등의 작용에 기인하여 용이하고 불가역적으로 응집(번들(bundle)화)하고, 그것에 따라서 특성의 저하나 가공성의 저하를 초래하는 것이 그 실용화의 장벽으로 되고 있다. 이 문제를 해결하기 위한 방법의 연구 개발은 지금까지도 정력적으로 행해지고 있다. 문제 해결의 포인트는, 응집을 일으키는 요인이라고도 할 수 있는 카본 나노 튜브가 가지는 π 표면이 가져오는 카본 나노 튜브 상호간에 작용하는 π - π 상호작용에 어떻게 대처하는가라는 점에 있다. 따라서, 카본 나노 튜브의 표면을 화학 처리하는 것으로 π 표면을 변질시켜 버리는 방법이 제안되고 있지만, 이 방법에는, 카본 나노 튜브의 표면의 화학 처리에 의해서 카본 나노 튜브 본래의 특성이 저하되어 버리는 문제가 있다. 또, 이것과는 다른 방법으로서, 카본 나노 튜브의 표면에 대해서 친화성의 높은 계면활성제 등을 분산제로서 카본 나노 튜브와 함께 용매(수계 용매나 유기용매 등)에 첨가하고, 용매중에 있어서 카본 나노 튜브와 카본 나노 튜브의 사이에 분

산제 분자를 개재시키는 것으로, 카본 나노 튜브 상호간에 작용하는 $\pi-\pi$ 상호작용을 경감 내지 차단하는 방법이 제안되고 있다. 이 방법은, 카본 나노 튜브를, 그 본래의 특성을 저하시키는 일 없이 용매중에 분산시킬 수 있는 점에 있어서 우수하다. 그러나, 카본 나노 튜브와 분산제의 회합에는 평형론이 성립하고 있기 때문에, 양자의 회합은 동적이고 가역적인 현상인 것에 대해, 카본 나노 튜브끼리의 회합(즉 응집)은 침전을 수반하기 때문에, 동적이고 불가역적인 현상이다. 그 때문에, 용매중에 카본 나노 튜브와 분산제를 공존시키는 것에 의해서 카본 나노 튜브끼리의 회합을 일시적으로 억제할 수 있어도, 카본 나노 튜브끼리의 회합을 완전하게 멈출 수는 없기 때문에, 시간의 경과와 함께 카본 나노 튜브가 재응집해 버리는 문제가 있다. 또, 카본 나노 튜브는 용매중에 분산하고 있기 때문에, 가공의 장면에 있어서, 용매를 어떻게 취급할지에 대한 문제나, 용매를 취급할 때에 카본 나노 튜브가 재응집해 버리는 문제가 있다.

[0003] 최근, 상기의 방법이 가지는 문제가 없는 새로운 방법으로서, 이온 액체(상온 용융염이나 단순히 용융염 등으로도 칭해지는 상온에서 용융 상태를 보이는 염)의 존재하에서 카본 나노 튜브에 전단력(剪斷力)을 더하여 세분화하는 것에 의해서 카본 나노 튜브 함유 겔을 얻는 방법이 특허문헌 1에 있어서 제안되고 있다. 이 방법은, 카본 나노 튜브와 이온 액체를 혼합하고 유발(mortar)에서 으갠다는 간단한 수법으로 행할 수 있고, 카본 나노 튜브는 겔 중에서 분산되고, 겔이기 때문에 가공성이 높다는 점으로부터, 매우 이용가치가 우수한 방법으로서 평가되고 있다. 그러나, 특허문헌 1에 기재된 바와 같이, 이 방법에는, 1. 이온 액체의 존재하에서, 2. 카본 나노 튜브에, 3. 전단력을 더해서 세분화한다,는 3 요소가 필수이고, 이 중 1 요소가 결여되어도 겔은 얻을 수 없다고 여겨지고 있기 때문에, 범용성에 뒤떨어지는 측면이 있다. 구체적으로는, 겔화 매체로서 이온 액체의 사용이 필수인 이상, 한정된 물질군으로부터 겔화 매체를 선택하지 않을 수 없다. 아울러, 이온 액체는 전기 전도성을 가지기 때문에, 이 방법은, 겔이 전기 전도성을 가지고 있는 것이 적절한 분야에서의 이용에는 적합하지만, 겔이 전기 전도성을 가지지 않는 것이 적절한 분야에서의 이용에는 적합하지 않다. 또, 카본 나노 튜브 이외의 나노 카본 재료, 예를 들면 카본 나노파이버나 그래핀(graphene)에서는 겔을 얻을 수 없다. 게다가, 카본 나노 튜브에 전단력을 더해서 세분화하는 조작용, 실험실 레벨에서는 간단하게 행할 수 있어도, 공업 규모에서는, 특허문헌 1에는 습식 분쇄 장치나 니더(kneader) 타입의 혼련기를 사용할 수 있다는 기재는 있지만, 반드시 간단하게 행할 수 없다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) : 일본 특허공보 제 3676337호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 따라서 본 발명은, 사용하는 겔화 매체를 광범위한 물질군으로부터 선택할 수 있고, 카본 나노 튜브 이외의 나노 카본 재료에도 적용할 수 있고, 극히 간단한 수법으로 행할 수 있는 나노 카본 재료 함유 겔의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명자들은, 상기의 점에 감안하여 열심히 검토를 거듭한 결과, 완전히 의외로, 특허문헌 1에 기재된 방법에 있어서 카본 나노 튜브 함유 겔을 얻기 위해서 필수로 여겨지고 있는 3 요소는 반드시 필수가 아니고, 이온 액체와 같은 염의 형태가 아닌 물질이어도 겔화 매체로 될 수 있다는 것을 발견하였다. 따라서, 여러가지 물질에 대해서 겔 형성능(形成能)을 조사해보자, 겔 형성능을 가지는 물질의 공통점으로서, 상온에서 액체상태이던지 또는 가열에 의해서 용융하는 물질이라는 점과, 벤젠환이나 방향족 복소 단환을 분자내에 합쳐서 2개 이상 가지는 물질(벤젠환이나 방향족 복소 단환은 축합하고 있어도 좋다)인 것이 판명되었다. 게다가, 이러한 겔 형성능을 가지는 물질을 액체상태나 용융 상태로 카본 나노 튜브와 교반 혼합하는 것만으로 겔화되고, 이 현상은 카본 나노 튜브에 특유의 것이 아니라, 카본 나노 튜브 이외의 나노 카본 재료로도 일어나는 것이 판명되었다.

[0007] 상기의 지견에 기초하여 이루어진 본 발명의 나노 카본 재료 함유 겔의 제조방법은, 청구항 1에 기재된 바와 같이, 나노 카본 재료와, 이하의 조건을 만족하는 겔화 매체(단 이온 액체를 제외하다)를, 겔화 매체가 액체상태

또는 용융 상태로 교반 혼합하는 것에 의한 것을 특징으로 한다.

- [0008] (1) 상온에서 액체상태이거나, 또는 가열에 의해서 용융하는 것
- [0009] (2) 치환기를 가지고 있어도 좋은 방향족 탄화수소 단환, 치환기를 가지고 있어도 좋은 방향족 복소 단환으로부터 선택되는 적어도 1종을 분자내에 합쳐서 2개 이상 가지는 것
- [0010] 또, 청구항 2에 기재된 제조방법은, 청구항 1에 기재된 제조방법에 있어서, 나노 카본 재료가 카본 나노 튜브인 것을 특징으로 한다.
- [0011] 또, 청구항 3에 기재된 제조방법은, 청구항 1에 기재된 제조방법에 있어서, 겔화 매체가 분자내에 헥테로 원자를 적어도 1개 가지고 있는 것을 특징으로 한다.
- [0012] 또, 본 발명의 나노 카본 재료 함유 겔은, 청구항 4에 기재된 바와 같이, 나노 카본 재료와, 이하의 특성을 가지는 겔화 매체(단 이온 액체를 제외한다)를, 겔화 매체가 액체상태 또는 용융 상태로 교반 혼합하는 것에 의해서 제조되어서 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [0013] (1) 상온에서 액체상태이거나, 또는 가열에 의해서 용융하는 것
- [0014] (2) 치환기를 가지고 있어도 좋은 방향족 탄화수소 단환, 치환기를 가지고 있어도 좋은 방향족 복소 단환으로부터 선택되는 적어도 1종을 분자내에 합쳐서 2개 이상 가지는 것

발명의 효과

- [0015] 본 발명에 의하면, 사용하는 겔화 매체를 광범위한 물질군으로부터 선택할 수 있고, 카본 나노 튜브 이외의 나노 카본 재료에도 적용할 수 있고, 극히 간단한 수법으로 행할 수 있는 나노 카본 재료 함유 겔의 제조방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은, 실시예 1에 있어서의 바이알(vial)의 내용물이 겔인 것을 나타내는 사진(바이알을 반전시킨 상태로 상부의 흑색의 내용물이 겔이다)이다.
- 도 2는, 실시예 4에서 얻은 겔중에서 카본 나노 튜브가 3차원 망목구조를 형성하고 있는 것을 나타내는 SEM 화상이다.
- 도 3은, 실시예 4에서 얻은 겔중의 카본 나노 튜브가 높은 분산성을 가지고 있는 것을 나타내는 흡수 스펙트럼이다.
- 도 4는, 실시예 4와 동일하게 하여 얻은 겔이 가지는 전기 전도성을 나타내는 그래프이다.
- 도 5는, 실시예 4와 동일하게 하여 얻은 겔이 가지는 광전 변환 기능을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 본 발명의 나노 카본 재료 함유 겔의 제조방법은, 나노 카본 재료와, 이하의 조건을 만족하는 겔화 매체(단 이온 액체를 제외하다)를, 겔화 매체가 액체상태 또는 용융 상태로 교반 혼합하는 것에 의한 것을 특징으로 하는 것이다.
- [0018] (1) 상온에서 액체상태이거나, 또는 가열에 의해서 용융하는 것
- [0019] (2) 치환기를 가지고 있어도 좋은 방향족 탄화수소 단환, 치환기를 가지고 있어도 좋은 방향족 복소 단환으로부터 선택되는 적어도 1종을 분자내에 합쳐서 2개 이상 가지는 것
- [0020] 이하, 그 상세를 설명한다.
- [0021] (나노 카본 재료)
- [0022] 본 발명의 적용 대상으로 되는 나노 카본 재료로서는, 카본 나노 튜브, 카본 나노파이버(carbon nanofiber), 그래파이트(graphite), 그래핀(graphene), 카본 나노혼(carbon nanohorn), 피파드(peapod), 풀러렌(fullerene) 등의, 크기(카본 나노 튜브에 있어서는 직경, 카본 나노파이버에 있어서는 섬유 지름)가 나노미터 스케일인 탄소 소재가 예시된다. 카본 나노 튜브는, 단층 카본 나노 튜브(SWNTs)여도 좋고 다층 카본 나노 튜브(MWNTs)여도

좋다.

- [0023] (겔화 매체)
- [0024] 본 발명의 겔화 매체는 이하의 조건을 만족하는 물질이다(단 이온 액체를 제외한다).
- [0025] (1) 상온에서 액체상태이거나, 또는 가열에 의해서 용융하는 것
- [0026] (2) 치환기를 가지고 있어도 좋은 방향족 탄화수소 단환, 치환기를 가지고 있어도 좋은 방향족 복소 단환으로부터 선택되는 적어도 1종을 분자내에 합쳐서 2개 이상 가지는 것
- [0027] (1)의 조건은, 본 발명의 겔화 매체에 요구되는 물리화학적 성질에 대한 조건이다. 상온에서 액체상태이거나 또는 가열에 의해서 용융할 필요가 있는 것은, 본 발명의 겔화 매체는, 액체상태 또는 용융 상태로 나노 카본 재료와 혼합 교반 할 필요가 있기 때문이다. 상온에서 액체상태이거나 또는 가열에 의해서 용융하는 물질에는, 상온에서 액체상태인 물질이나, 상온에서 고체상태로서 가열에 의해서 상온 이상의 온도에서 용융 상태로 되는 물질 등이 포함된다. 한편, 본 발명에 있어서 상온이란, 예를 들면 실온을 의미하고, 구체적으로는 15℃~25℃가 예시된다. 가열에 의해서 용융 상태로 되는 물질을 용융 상태로 하기 위한 가열의 정도는, 물질의 융점에 의존하기 때문에, 개개의 물질에 따라서 다르지만, 본 발명의 겔화 매체는 유기물질인 것에 감안하면, 그 상한은 통상 300℃이다.
- [0028] (2)의 조건은, 본 발명의 겔화 매체에 요구되는 화학 구조에 대한 조건이다. 본 발명의 겔화 매체가 될 수 있는지 아닌지에 관해서, (1)의 조건과 (2)의 조건은 전혀 관련성을 가지지 않는 독립된 조건이 아니라고 생각할 수 있지만, (1)의 조건을 만족하는 물질이어도 (2)의 조건을 만족하지 않는 물질, 예를 들면, 벤젠, 아닐린, 벤조니트릴, 피리딘, 에틸알코올 등은 본 발명의 겔화 매체가 될 수 없다.
- [0029] 방향족 탄화수소 단환이란, 방향족성을 가지는 탄화수소 단환을 의미하고, 그 대표예로서는 벤젠을 들 수 있지만, 6π 전자 구조를 가지는 시클로펜타디에닐 아니온(cyclopentadienyl anion)이나 시클로헵타트리엔늄 이온(cycloheptatrienium ion) 등의 이온성의 것이어도 좋다. 방향족 탄화수소 단환의 원수(員數)는 5~10이 바람직하다. 환(環)의 원수가 너무 작아도 너무 커도 나노 카본 재료와 효과적인 상호작용을 나타내는 것이 곤란하게 되므로 겔 형성능이 저하된다.
- [0030] 방향족 복소 단환이란, 방향족성을 가지는 복소 단환을 의미하고, 질소 원자, 산소 원자, 유황 원자 등의 헤테로 원자를 1개 이상 포함하는 것이면 어떠한 것이어도 좋다(헤테로 원자를 2개 이상 포함하는 경우는 동일 헤테로 원자를 포함해도 좋고 다른 헤테로 원자를 포함해도 좋다). 그 구체적인 예로서는, 질소 원자를 포함하는 방향족 복소 단환인 피롤, 이미다졸, 피라졸, 트리아졸, 테트라졸, 피리딘, 피라진, 피리미딘, 피리다진, 트리아진, 산소 원자를 포함하는 방향족 복소 단환인 푸란(furan), 유황 원자를 포함하는 방향족 복소 단환인 티오펜, 인 원자를 포함하는 방향족 복소 단환인 포스폴(phosphole), 질소 원자와 산소 원자를 포함하는 방향족 복소 단환인 옥사졸이나 이소옥사졸, 질소 원자와 유황 원자를 포함하는 방향족 복소 단환인 티아졸이나 이소티아졸 등을 들 수 있다. 방향족 복소 단환의 원수는 5~10이 바람직하다. 환의 원수가 너무 작아도 너무 커도 나노 카본 재료와 효과적인 상호작용을 나타내는 것이 곤란하게 되므로 겔 형성능이 저하된다.
- [0031] 본 발명의 겔화 매체가 분자내에 합쳐서 2개 이상 가지는 방향족 탄화수소 단환이나 방향족 복소 단환의 분자내에 있어서의 존재 형태는 특별히 한정되는 것은 아니고, 서로 직접적으로 결합하여 존재해도 좋고, 다른 원자(탄소 원자, 질소 원자, 산소 원자, 유황 원자, 인 원자 등)를 통해서 결합하여 존재해도 좋다. 또, 이들은, 축합환의 구성단환으로서 서로 축합해서 존재해도 좋고, 직접적으로 결합하여 존재해도 좋고, 다른 원자를 통해서 결합하여 존재해도 좋다. 축합환의 구체적인 예로서는 이하의 것을 들 수 있다.
- [0032] A. 방향족 탄화수소 축합환 : 6원환끼리
- [0033] 나프탈렌, 페난트렌, 피렌, 아세나프텐, 아세나프틸렌, 안트라센, 벤조[a]안트라센, 벤조[a]피렌, 벤조[e]피렌, 벤조[b]플루오란텐, 벤조[g,h,i]페릴렌, 벤조[j]플루오란텐, 벤조[k]플루오란텐, 크리센, 디벤조[a,h]안트라센, 플루오란텐, 플루오렌, 인데노[1,2,3-c,d]피렌, 테트라센, 트리페닐렌, 테트라켄, 펜타센, 피센, 페릴렌
- [0034] B. 헤테로 원자를 가지는 방향족 축합환 : 5원환+6원환
- [0035] 벤조푸란, 이소벤조푸란, 인돌, 이소인돌, 벤조티오펜, 벤조(c)티오펜, 벤조포스폴, 벤조이미다졸, 푸린(purine), 인다졸, 벤조옥사졸, 벤조이소옥사졸, 벤조티아졸
- [0036] C. 헤테로 원자를 가지는 방향족 축합환 : 6원환+6원환

- [0037] 퀴놀린(quinoline), 이소퀴놀린(isoquinoline), 퀴녹살린(quinoxaline), 퀴나졸린(quinazoline), 신놀린(cinnoline), 아크리딘(acridine)
- [0038] D. 그 외
- [0039] 예를 들면 시클로펜타디에닐 아ни온과 시클로헵타트리에늄 이온이 축합하여 구성되는 아줄렌(azulene)(5원환+7원환)
- [0040] 본 발명의 겔화 매체가 분자내에 가지고 있어도 좋은 치환기는 특별히 한정되는 것은 아니다. 치환기의 구체적인 예로서는, 저급 알킬기(메틸기, 에틸기, 이소프로필기, t-부틸기 등의 탄소수가 1~10의 직쇄상 또는 분기 쇄상의 알킬기), 트리플루오로메틸기, 저급 알콕시기(메톡시기, 에톡시기 등의 탄소수가 1~10의 직쇄상 또는 분기 쇄상의 알콕시기), 할로젠(염소 등), 니트로기, 수산기, 아미노기, 물건 저급 알킬아미노기(모노메틸아미노기 등의 탄소수가 1~10의 직쇄상 또는 분기 쇄상의 알킬기로 모노 치환된 아미노기), 디(di) 저급 알킬아미노기(디메틸아미노기 등의 탄소수가 1~10의 직쇄상 또는 분기 쇄상의 알킬기로 디(di) 치환된 아미노기), 트리 저급 알킬시릴기(트리메틸시릴기 등의 탄소수가 1~10의 직쇄상 또는 분기 쇄상의 알킬기로 트리 치환된 시릴기), 히드록시 저급 알킬기(히드록시메틸기, 히드록시에틸기 등의 탄소수가 1~10의 직쇄상 또는 분기 쇄상의 히드록시알킬기), 저급 알콕시카르보닐기(메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기 등의 알콕시 부분이 탄소수가 1~10의 직쇄상 또는 분기 쇄상인 알콕시카르보닐기), 포르밀기, 시아노기, 카르보닐기, 카르바모일기, 저급 알킬카르바모일기(메틸카르바모일기 등의 알킬 부분이 탄소수가 1~10의 직쇄상 또는 분기 쇄상인 알킬카르바모일기), 저급 알킬술포닐기(메틸술포닐기 등의 알킬 부분이 탄소수가 1~10의 직쇄상 또는 분기 쇄상인 알킬술포닐기), 아릴술포닐기(페닐술포닐기 등), 저급 알콕시술포닐기(메톡시술포닐기 등의 알콕시 부분이 탄소수가 1~10의 직쇄상 또는 분기 쇄상인 알콕시술포닐기), 술포모일기, 저급 알킬술포모일기(메틸술포모일기 등의 알킬 부분이 탄소수가 1~10의 직쇄상 또는 분기 쇄상인 알킬술포모일기), 디 저급 알킬포스포릴기(디메틸포스포릴기 등), 디 저급 알콕시포스포릴기(디메톡시포스포릴기 등), 디아미노포스포릴기 등을 들 수 있다.
- [0041] 한편, 예를 들면, 측쇄에 암모늄 이온을 도입한 피렌 유도체를 분산제로서 사용하여 카본 나노 튜브를 수중에 분산시키는 방법이 종래 기술로서 알려져 있다(나카시마 등, Chem. Lett., 6, 638-639, 2002). 이와 같이, (2)의 조건을 만족할 수 있는 물질을 분산제로서 사용한 나노 카본 재료의 용매(수계 용매나 유기용매 등)중으로의 분산 방법은 공지이지만, 본 발명의 나노 카본 재료 함유 겔의 제조방법은, 용매를 사용하지 않고 나노 카본 재료와 겔화 매체로 겔을 구성하는 것이고, 사용하는 겔화 매체는 이온성을 가질(염의 형태일) 필요가 없다(즉 비(非)이온성으로서 좋다). 따라서, 나노 카본 재료를 용매중에 분산시키는 종래부터 알려져 있는 방법과는 근본적으로 다르다.
- [0042] (나노 카본 재료와 겔화 매체의 교반 혼합)
- [0043] 겔화 매체가 액체상태 또는 용융 상태로 행하는 한 어떠한 방법으로 행해도 좋다. 구체적으로는, 수동 또는 진동에 의한 마노유발(agate mortar)과 유봉(pestle)을 사용한 혼합, 초음파 조사, 교반자(stirrer)를 사용한 교반, 진탕 교반, 분쇄기에 의한 고속 진동이라는 기계적 수법을 채용할 수 있다. 특별히 적어야 할 것은, 특허문헌 1에 기재된 방법에 있어서 필수로 여겨지고 있는 전단력은 반드시 필요하지 않은 것이다. 나노 카본 재료와 겔화 매체의 배합 비율은, 겔화 매체에 대해서 나노 카본 재료를 0.1%~20%로 하는 것이 바람직하고, 0.5%~10%로 하는 것이 보다 바람직하고, 1%~5%로 하는 것이 더 바람직하다(중량비). 겔화 매체에 대한 나노 카본 재료의 배합 비율이 너무 적으면 얻어지는 겔의 나노 카본 재료 함유량이 적어지게 되는 한편, 배합 비율이 너무 많으면 겔화 매체가 나노 카본 재료에 대해서 상대적으로 부족하게 되어서 충분히 그 기능을 다할 수 없게 되므로 겔화되기 어렵게 된다. 한편, 겔화 매체에 대한 나노 카본 재료의 배합 비율이 적은 경우, 겔에 포함되지 않았던 겔화 매체가 잔류하는 경우가 있지만, 이 경우에는 잔류한 겔화 매체는 원심분리하는 것으로 겔과 분리하면 좋다.
- [0044] 이상과 같이 하여 제조되는 본 발명의 나노 카본 재료 함유 겔은, 겔이기 때문에 가공성이 높으므로, 도포, 사출, 압출이라는 여러가지 수법으로 가공할 수 있다. 상온에서 고체상태로서 가열에 의해서 상온 이상의 온도에서 용융 상태로 되는 물질을 겔화 매체로서 사용하면, 얻어지는 겔은 상온에서 고체화하기 때문에, 소망하는 형상이나 장소에서 고체화시키면, 그대로 나노 카본 재료를 함유하는 성형체로서 이용할 수 있다. 또, 휘발성이 높은 물질을 겔화 매체로서 사용하면, 예를 들면 겔을 기재의 표면에 도포한 후, 감압하나 상압하에서 겔로부터 겔화 매체를 발거(拔去)하는 것으로, 나노 카본 재료로 이루어지는 구조체를 기재의 표면에 형성할 수 있다. 전자 기능성을 가지는 물질을 겔화 매체로서 사용하면, 얻어진 겔을 전자 기능성 소재로서 이용할 수 있다. 중합성을 가지는 물질을 겔화 매체로서 사용하면, 겔을 얻은 후에 겔화 매체를 중합시키는 것으로, 나노 카본 재료

를 함유하는 고분자를 얻을 수 있다. 이와 같이, 본 발명에 있어서는, 사용하는 겔화 매체를 여러가지 성질을 가지는 광범위한 물질군으로부터 선택할 수 있기 때문에, 나노 카본 재료의 용도 전개가 다채롭게 된다. 게다가, 나노 카본 재료와 겔화 매체로부터 겔을 제조할 때에 나노 카본 재료와는 다른 기능성 재료를 계내(系内)에 첨가한 경우, 얻어지는 겔은 양자(兩者)를 함유하는 복합 소재로서 이용할 수 있다. 따라서, 본 발명에 의하면, 나노 카본 재료의 이용 가능성을 종래 기술에서는 달성할 수 없었던 분야나 용도로까지 넓힐 수 있다.

[실시예]

이하, 본 발명을 실시예에 의해서 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이하의 기재에 의해서 조금도 한정해서 해석되는 것은 아니다.

실시예 1 :

실온에서 액체상태인 N,N-디메틸-1-나프틸아민 289mg를 바이알에 넣고, 초음파 조사하면서 SWNTs(카본 나노테크놀로지사 제품, 이하 동일) 10mg(전자에 대해서 3.5wt%)을 소량씩 첨가했더니, 첨가를 종료한 단계에서 내용물은 겔화되어 있었다. 내용물이 겔이라는 확인은, 바이알을 반전시켜도 바이알 바닥의 내용물이 유지된 채라는 것과 외관 관찰로 행하였다(도 1).

실시예 2 :

실온에서 고체상태인 N,N-디메틸-2-나프틸아민 285mg을 핫 플레이트에서 50℃로 가온한 마노유발에 넣고, 이것을 용융 상태로 한 후에, 유봉을 사용하여 혼합하면서 SWNTs 10mg(전자에 대해서 3.5wt%)을 소량씩 첨가했더니, 첨가를 종료한 단계에서 내용물은 겔화되어 있었다. 얻어진 겔을 실온까지 냉각했더니 고체화되었다. 이 고형물을 바이알에 넣고, 바이알을 핫 플레이트에서 50℃로 가온했더니, 내용물은 다시 겔화되었다(실시예 1과 동일하게 하여 내용물이 겔인 것을 확인).

실시예 3 :

실온에서 액체상태인 2-페닐피리딘 428mg을 바이알에 넣고, 초음파 조사하면서 SWNTs 8mg(전자에 대해서 1.9wt%)을 소량씩 첨가했더니, 첨가를 종료한 단계에서 내용물은 겔화되어 있었다(실시예 1과 동일하게 하여 내용물이 겔인 것을 확인).

실시예 4 :

실온에서 액체상태인 N-(2-에틸헥실)카바졸 331mg을 바이알에 넣고, 초음파 조사하면서 SWNTs 8mg(전자에 대해서 2.4wt%)을 소량씩 첨가했더니, 첨가를 종료한 단계에서 내용물은 겔화되어 있었다(실시예 1과 동일하게 하여 내용물이 겔인 것을 확인).

실시예 5 :

실온에서 액체상태인 m,m'-디톨릴아민 331mg을 바이알에 넣고, 초음파 조사하면서 SWNTs 14mg(전자에 대해서 4.2wt%)을 소량씩 첨가했더니, 첨가를 종료한 단계에서 내용물은 겔화되어 있었다(실시예 1과 동일하게 하여 내용물이 겔인 것을 확인).

실시예 6 :


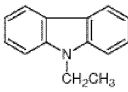
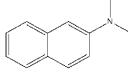
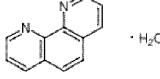
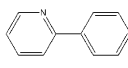
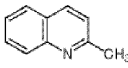
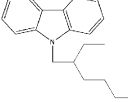
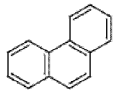
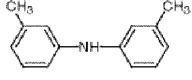
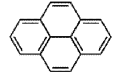
실온에서 고체상태인 9-에틸카바졸 378mg을 핫 플레이트에서 100℃로 가온한 마노유발에 넣고, 이것을 용융 상태로 한 후에, 유봉을 사용하여 혼합하면서 SWNTs 7mg(전자에 대해서 1.9wt%)을 소량씩 첨가했더니, 첨가를 종료한 단계에서 내용물은 겔화되어 있었다. 얻어진 겔을 실온까지 냉각했더니 고체화되었다. 이 고형물을 바이알에 넣고, 바이알을 핫 플레이트에서 100℃로 가온했더니, 내용물은 다시 겔화되었다(실시예 1과 동일하게 하여 내용물이 겔인 것을 확인).

실시예 7 :

실온에서 고체상태인 1,10-페난트롤린 · 1 수화물 743mg을 핫 플레이트에서 200℃로 가온한 마노유발에 넣고, 이것을 용융 상태로 한 후에, 유봉을 사용하여 혼합하면서 SWNTs 16mg(전자에 대해서 2.2wt%)을 소량씩 첨가했더니, 첨가를 종료한 단계에서 내용물은 겔화되어 있었다. 얻어진 겔을 실온까지 냉각했더니 고체화되었다. 이 고형물을 바이알에 넣고, 바이알을 핫 플레이트에서 200℃로 가온했더니, 내용물은 다시 겔화되었다(실시예 1과 동일하게 하여 내용물이 겔인 것을 확인).

- [0061] 실시예 8 :
- [0062] 실온에서 액체상태인 2-메틸퀴놀린 357mg을 바이알에 넣고, 초음파 조사하면서 SWNTs 7mg(전자에 대해서 2.0wt%)을 소량씩 첨가했더니, 첨가를 종료한 단계에서 내용물은 겔화되어 있었다(실시예 1과 동일하게 하여 내용물이 겔인 것을 확인).
- [0063] 실시예 9 :
- [0064] 실온에서 고체상태인 페난트렌 500mg을 바이알에 넣고, 더 SWNTs 20mg(전자에 대해서 4.0wt%)을 더하고, 바이알을 핫 플레이트에서 180℃로 가온하여 전자를 용융 상태로 한 후에 30초간 초음파 조사했더니, 내용물이 겔화되었다(실시예 1과 동일하게 하여 내용물이 겔인 것을 확인).
- [0065] 실시예 10 :
- [0066] 실온에서 고체상태인 피렌 500mg을 바이알에 넣고, 더 SWNTs 20mg(전자에 대해서 4.0wt%)을 더하고, 바이알을 핫 플레이트에서 180℃로 가온하여 전자를 용융 상태로 한 후에 30초간 초음파 조사했더니, 내용물이 겔화되었다(실시예 1과 동일하게 하여 내용물이 겔인 것을 확인).
- [0067] (실시예 1~실시예 10의 정리와 고찰)
- [0068] 실시예 1~실시예 10에서 겔화 매체로서 사용한 물질의 화학 구조식을 표 1에 나타낸다(모두 공지 물질이다). 표 1로부터 분명하듯이, 본 발명에 있어서는, 실제로 여러가지 화학 구조를 가지는 물질을 겔화 매체로서 사용할 수 있지만, 화학 구조상의 공통점으로서 들 수 있는 것은 방향족 탄화수소 단환 및/또는 방향족 복소 단환을 분자내에 합쳐서 2개 이상 가지는 것이다. 실시예 1에서 사용한 N,N-디메틸-1-나프틸아민 대신에 벤젠, 아닐린, 벤조니트릴, 피리딘, 에틸알코올을 사용하여 동일 조작을 해도 겔화는 일어나지 않는다. 실시예 1~실시예 10에서 사용한 물질이 왜 본 발명의 겔화 매체로서 기능하는지에 대해서는 완전하게 분명하지는 않지만, 겔화 매체 분자가 카본 나노 튜브와 카본 나노 튜브의 사이에 일단 끼어들면, 카본 나노 튜브가 가지는 π 표면과의 사이에서의 π - π 상호작용에 의해서 카본 나노 튜브 상호간에 작용하고 있던 π - π 상호작용을 경감 내지 차단하는 것으로, 카본 나노 튜브가 분산하여 3차원 망목구조(카본 나노 튜브 네트워크)를 형성하는 동시에, 겔화 매체 분자는 그 공간내에 있어서 유동성을 상실하는 것에 의한다고 추측된다. 겔화 매체로서 사용한 10의 물질중 8의 물질이 분자내에 질소 원자를 가지지만(실시예 1~실시예 8), 질소 원자를 분자내에 가지는 것은 본 발명의 겔화 매체의 필수 조건은 아니다. 그러나, 본 발명의 겔화 매체가 분자내에 질소 원자를 가지는 것으로, 그 비(非)공유 전자쌍과 카본 나노 튜브가 가지는 π 표면과의 사이에서 전하 이동(CT: Charge Transfer) 상호작용이 생기고, π - π 상호작용과 서로 어울려서 카본 나노 튜브를 보다 강력하게 분산시킨다고 생각할 수 있다. 이 점에 감안하면, 본 발명의 겔화 매체가 분자내에 질소 원자 등의 헤테로 원자(질소 원자 외에는, 산소 원자, 유황 원자, 인 원자 등을 들 수 있다)를 가지는 것은, 본 발명에 있어서 유리하게 작용한다고 생각된다.

표 1

| 실시예 No | 겔화 매체 | 실시예 No | 겔화 매체 |
|--------|---|--------|--|
| 1 |  | 6 |  |
| 2 |  | 7 |  |
| 3 |  | 8 |  |
| 4 |  | 9 |  |
| 5 |  | 10 |  |

[0069]

[0070]

(겔화 매체로서 N-(2-에틸헥실)카바졸을 사용한 겔의 특성)

[0071]

실시예 4에서 얻은 겔의 주사형 전자현미경(SEM) 화상을 도 2에 나타낸다. 도 2로부터 분명하듯이, 카본 나노 튜브는 겔중에서 3차원 망목구조를 형성하고 있는 것을 알 수 있다. 또, 실시예 4에서 얻은 겔의 흡수 스펙트럼을 도 3에 나타낸다. 도 3으로부터 분명하듯이, 500nm~900nm의 파장역에서 미세한 파도모양 구조가 인지되기 때문에, 카본 나노 튜브의 겔중에서의 분산성이 높은 것을 알 수 있다(카본 나노 튜브가 응집하고 있는 곳의 파도모양 구조는 인지되지 않는다). 또, 7 종류의 카본 나노 튜브의 첨가량으로 실시예 4와 동일하게 하여 얻은 겔을 시판의 빗형 전극에 재치하고, 전기 화학 애널라이저를 이용하여 전압을 -0.1V부터 +0.1V까지 소인했을 때의 전류치(A)를 측정하는 것으로 전기 저항값을 해석하고, 각각의 겔의 도전율을 산출한 결과를 도 4에 나타낸다. 도 4로부터 분명하듯이, 겔의 도전율은 카본 나노 튜브의 함유량에 단순 비례하여 상승하는 것이 아니라, 포화 곡선을 나타내기 때문에, 겔이 가지는 전기 전도성은, 카본 나노 튜브로 이루어지는 3차원 망목구조의 형성의 정도에 기초하는 것을 알 수 있다. 또, 1wt%의 카본 나노 튜브의 첨가량으로 실시예 4와 동일하게 하여 얻은 겔을 시판의 빗형 전극에 재치하고, 커버 유리로 위에서부터 밀어넣어서 두께를 0.1 μ m로 하고, 10mV의 바이어스 전압하, IR 컷트 필터와 샤프 컷트 필터(투과 파장>480nm)를 장착한 500W 제논램프(xenon lamp)를 사용하고 광조사를 행하여, 광전류를 측정된 결과를 도 5에 나타낸다. 도 5로부터 분명하듯이, 이 겔은 광전 변환 기능을 가지기 때문에, 광전자 디바이스 소자 등으로서의 이용 가능성을 가지는 것을 알 수 있다.

[0072]

실시예 11 :

[0073]

그래파이트를 약 30wt% 포함하는 시판의 연필의 심(芯)을 마노유발에서 유봉을 사용하여 미세하게 분쇄한 것을 2-메틸퀴논에 대해서 65wt% 첨가하는 것 이외는 실시예 8과 동일한 조작을 행한바, 첨가를 종료한 단계에서 내용물은 겔화되어 있었다(실시예 1과 동일하게 하여 내용물이 겔인 것을 확인).

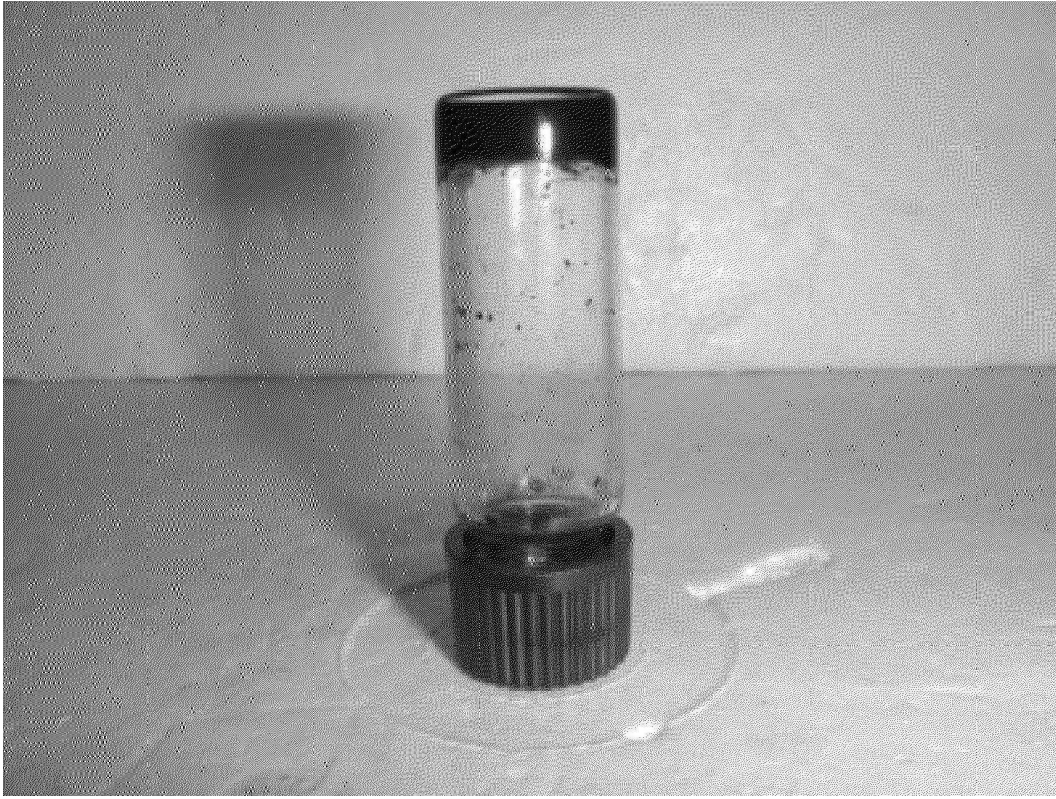
산업상 이용가능성

[0074]

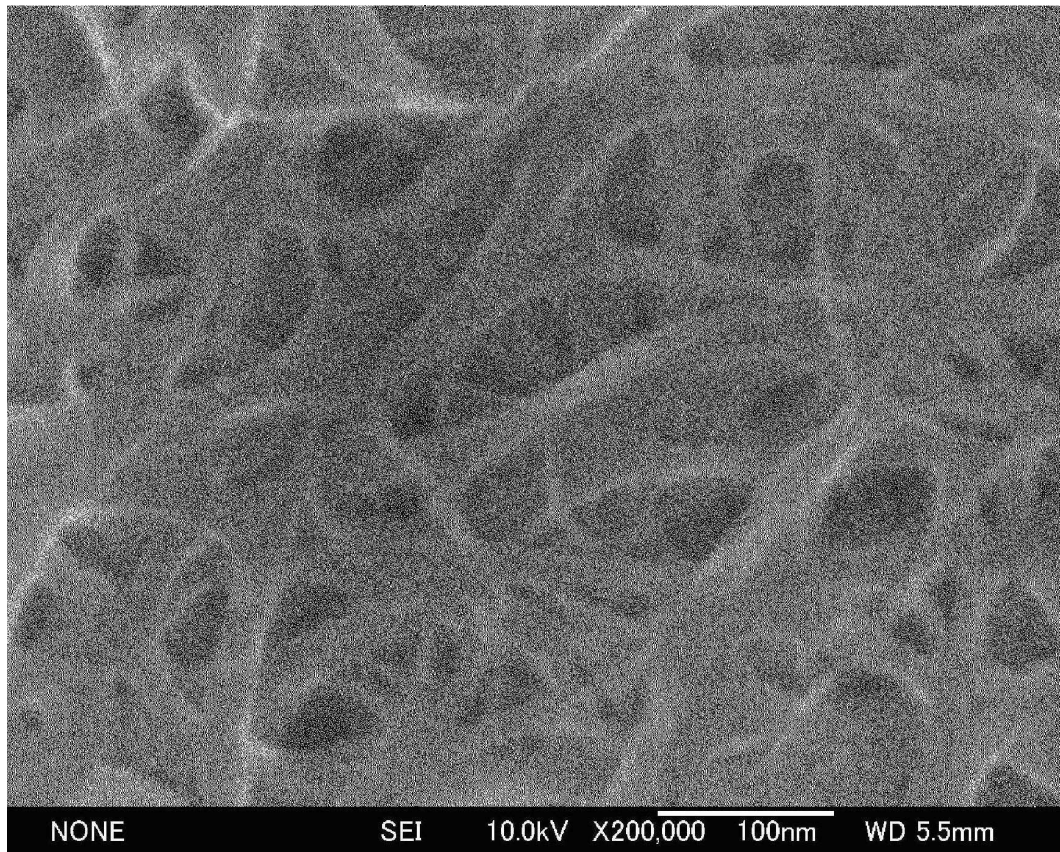
본 발명은, 사용하는 겔화 매체를 광범위한 물질군으로부터 선택할 수 있고, 카본 나노 튜브 이외의 나노 카본 재료에도 적용할 수 있고, 극히 간단한 수법으로 행할 수 있는 나노 카본 재료 함유 겔의 제조방법을 제공할 수 있는 점에 있어서 산업상의 이용 가능성을 가진다.

도면

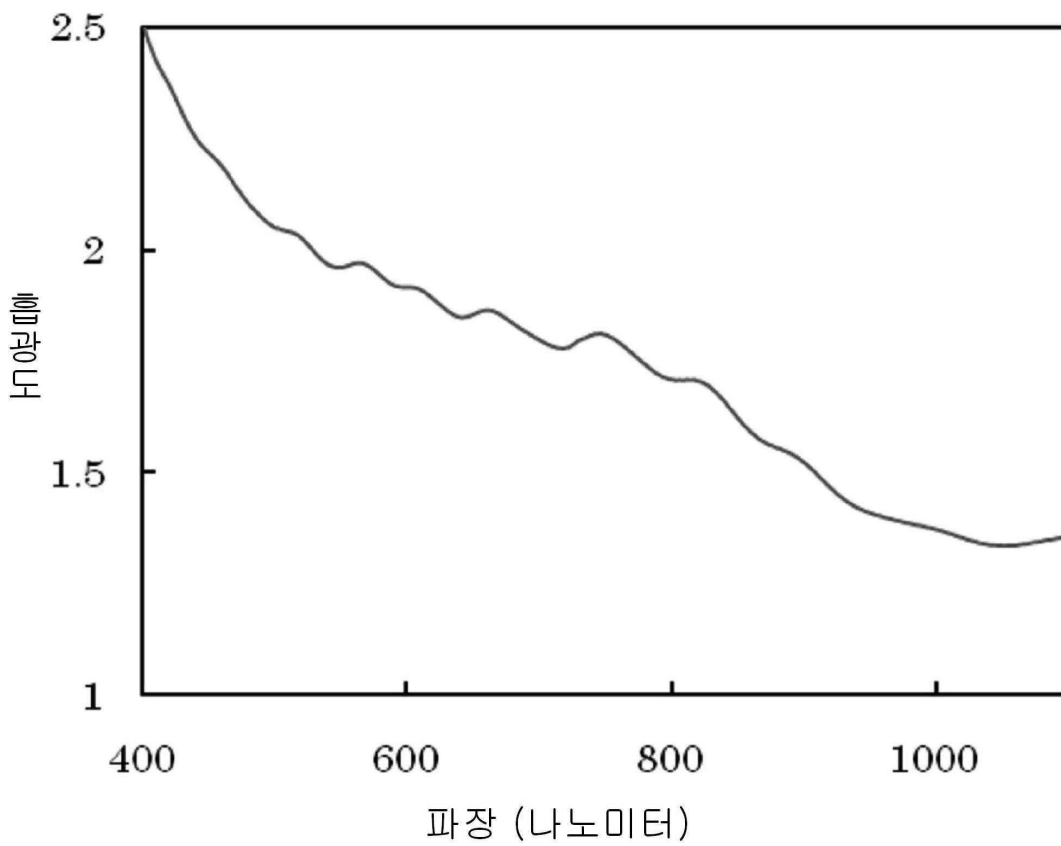
도면1



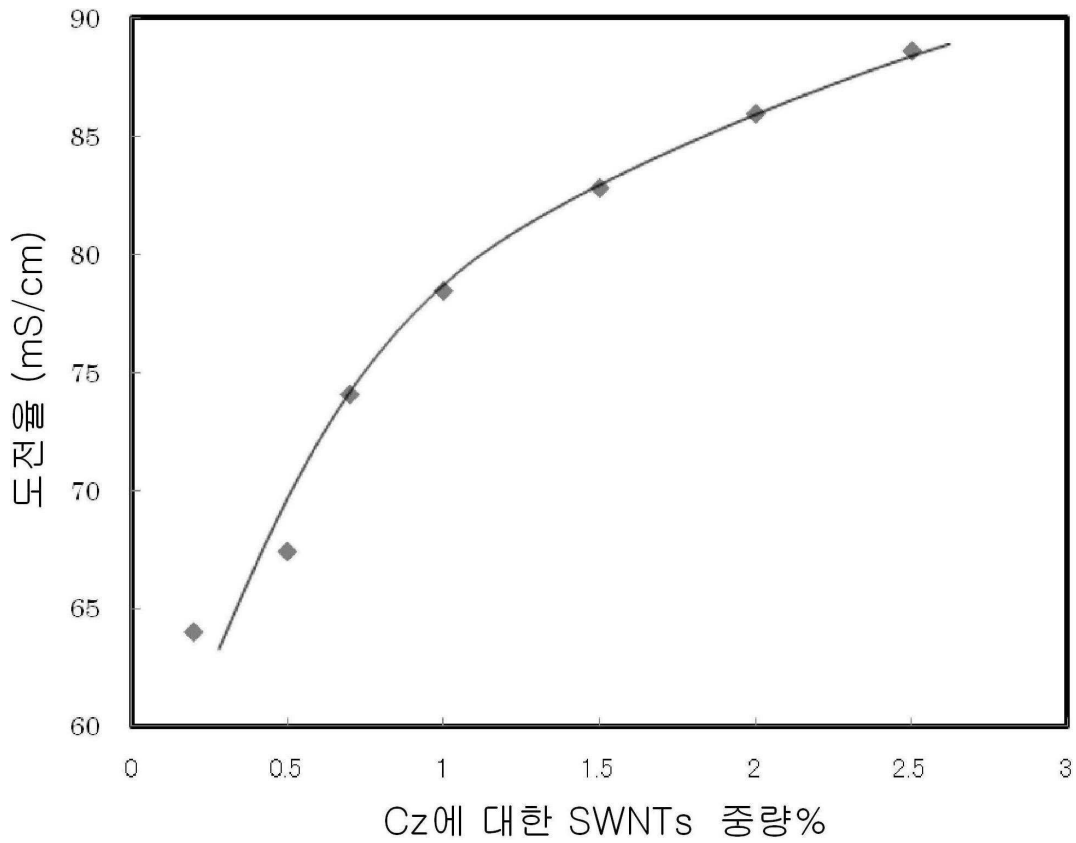
도면2



도면3



도면4



도면5

