



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0105557
(43) 공개일자 2015년09월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/02 (2006.01) B01J 23/58 (2006.01)
B01J 27/08 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0027148
(22) 출원일자 2014년03월07일
심사청구일자 2014년03월07일

(71) 출원인
계명대학교 산학협력단
대구광역시 달서구 달구벌대로 1095 (신당동)
(72) 발명자
하기룡
대구 수성구 범안로 40, 105동 107호 (범물동, 우
방청아아파트)
박성환
대구 서구 국채보상로 316, 117동 308호 (평리동,
평리롯데캐슬)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인태백

전체 청구항 수 : 총 4 항

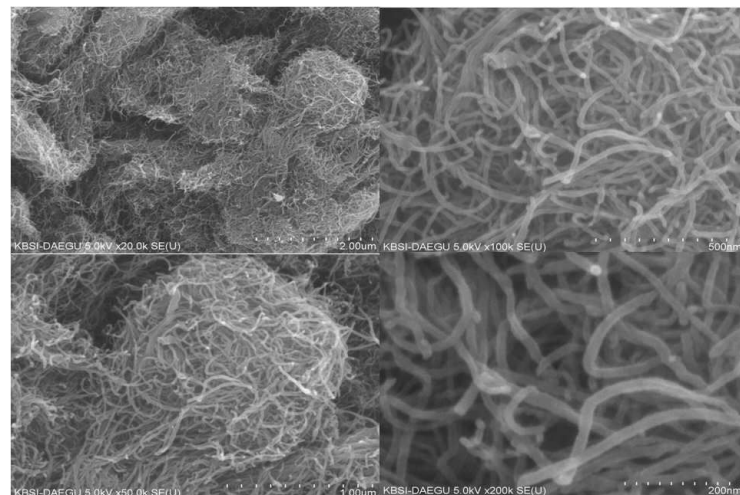
(54) 발명의 명칭 탄소나노튜브 표면 개질 방법

(57) 요약

본 발명은 탄소나노튜브를 용매에 넣은 후 제1반응물을 제조하는 단계; 상이동축매인 트리카프릴린 메틸암모늄 클로라이드(Tricaprylyl methyl ammonium chloride) 및 과망간산칼륨(KMnO₄)을 산성 용매에 첨가하여 제2반응물을 제조하는 단계; 상기 제1반응물과 제2반응물을 환류시켜 혼합물을 제조하는 단계; 상기 혼합물을 여과하고, 세척하는 단계; 및 상기 세척한 혼합물을 건조하여 열처리하는 단계를 포함하는 탄소나노튜브 표면 개질 방법을 제공한다.

따라서 경제적이고 간단한 방법으로 탄소나노튜브의 표면을 개질하여 탄소나노튜브의 표면에 관능기를 도입하고, 분산성을 향상시킬 수 있다. 표면이 개질된 탄소나노튜브는 제한적인 용매를 사용하지 않아도 용해가 가능하며, 범용성 레진 및 라텍스와 친화도가 증가하여 다양한 복합재료를 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

권재범

대구 서구 당산로47길 69, 8동 302호 (중리동, 중리일신아파트)

김성훈

대구 달성군 다사읍 세천북로7길 16

이상미

대구 서구 국채보상로50길 20, 207동 1304호 (평리동, 평리푸르지오)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013H1B8A2032183

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 지역혁신인력양성사업

연구과제명 유화중합을 이용한 다 기능성 고분자/CNT 나노코팅 소재 및 양산 공정 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 계명대학교 산학협력단

연구기간 2013.05.01 ~ 2016.03.31

명세서

청구범위

청구항 1

탄소나노튜브를 용매에 넣은 후 제1반응물을 제조하는 단계;

상이동촉매인 트리카프릴린 메틸암모늄 클로라이드(Tricaprylyl methyl ammonium chloride) 및 과망간산칼륨(KMnO_4)을 산성 용매에 첨가하여 제2반응물을 제조하는 단계;

상기 제1반응물과 제2반응물을 환류시켜 혼합물을 제조하는 단계;

상기 혼합물을 여과하고, 세척하는 단계; 및

상기 세척한 혼합물을 건조하여 열처리하는 단계를 포함하는 탄소나노튜브 표면 개질 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 제1반응물을 제조하는 단계는, 메틸렌 클로라이드(methylene chloride) 용매 100 중량부에 대하여 탄소나노튜브 0.08 내지 0.1g 중량부를 첨가하고, 분산시키는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 표면 개질 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 제2반응물을 제조하는 단계는, 아세트산 100 중량부에 대하여 트리카프릴린 메틸암모늄 클로라이드 20 내지 22 중량부 및 과망간산칼륨 100 내지 110 중량부를 첨가하여 반응시키는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 표면 개질 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 혼합물은 제1반응물을 41 내지 46 중량%, 제2반응물을 59 내지 54 중량%를 함유하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 표면 개질 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 탄소나노튜브에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 탄소나노튜브의 표면을 개질하여 용매에 대한 분산성을 향상시켜 다양한 복합재료를 제조할 수 있는 탄소나노튜브 표면 개질 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로, 탄소나노튜브는 우수한 전기적, 열적특성으로 인하여 자동차, 항공 및 우주 분야에서 널리 사용되고 있다. 탄소나노튜브의 전기적 특성으로 π -bonds라고 불리는 화학적 결합은 탄소나노튜브가 전기적으로 도통하게 하며, 열적으로는 탄소결합으로 인하여 열에 대한 손실이 적고 전도성이 뛰어난 특징을 가지고 있다.

[0003] 상기한 바와 같은 탄소나노튜브의 우수한 특성을 이용하여 산업적으로 이용하는 데는 몇 가지 제약이 따른다. 탄소나노튜브의 직경은 나노크기이고, 직경과 길이의 비율인 종횡비가 크고 반데르 발스 힘(van der waals force)의 작용으로 인한 엉킴현상이 발생하므로 우수한 성능을 발휘하기 위한 분산의 어려움을 가진다.

[0004] 또한 탄소나노튜브의 표면은 비활성이기 때문에 분산 시에 제한적인 용매와 범용성 레진, 라텍스 등과 친화도가 낮아 복합재료로 제조하기 어렵다.

[0005] 이러한 문제점을 해결하고자, 탄소나노튜브의 표면을 화학적으로 개질하는 방법으로 PCT 국제공개 WO 20063135439호에서는 오존을 이용하여 탄소나노튜브의 표면에 관능기가 부착된 탄소나노튜브의 개질방법을 개시하고 있다. 그러나 개질 과정 중에 유해 가스인 오존을 사용하고, 탄소나노튜브 표면에 다량의 산소기를 도입시키려면 매우 높은 오존 농도를 요구하는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은, 탄소나노튜브의 표면을 개질하여 분산성을 증대시킴으로써 탄소나노튜브를 이용한 범용성 레진, 라텍스 등과 복합재료를 구성할 수 있는 탄소나노튜브의 표면 개질 방법을 제공하는데 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은, 탄소나노튜브를 용매에 넣은 후 제1반응물을 제조하는 단계; 상이동축매인 트리카프릴린 메틸암모늄 클로라이드(Tricaprylyl methyl ammonium chloride) 및 과망간산칼륨(KMnO_4)을 산성 용매에 첨가하여 제2반응물을 제조하는 단계; 상기 제1반응물과 제2반응물을 환류시켜 혼합물을 제조하는 단계; 상기 혼합물을 여과하고, 세척하는 단계; 및 상기 세척한 혼합물을 건조하여 열처리하는 단계를 포함하는 탄소나노튜브 표면 개질 방법을 제공한다.

[0008] 또한, 상기 제1반응물을 제조하는 단계는, 메틸렌 클로라이드(methylene chloride) 용매 100 중량부에 대하여 탄소나노튜브 0.08 내지 0.1 중량부를 첨가하여 분산시킬 수 있다.

[0009] 또한 상기 제2반응물을 제조하는 단계는, 아세트산 100 중량부에 대하여 트리카프릴린 메틸암모늄 클로라이드 20 내지 22 중량부 및 과망간산칼륨 100 내지 110 중량부를 첨가하여 반응시킬 수 있다.

[0010] 또한 상기 혼합물은 제1반응물 41 내지 46 중량%, 제2반응물 59 내지 54 중량%를 함유할 수 있다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따른 탄소나노튜브표면 개질 방법에 의하면 경제적이고 간단한 방법으로 탄소나노튜브의 표면을 개질하여 탄소나노튜브의 표면에 관능기를 도입하고, 분산성을 향상시킬 수 있다. 표면이 개질된 탄소나노튜브는 제한적인 용매를 사용하지 않아도 용해가 가능하며, 범용성 레진 및 라텍스와 친화도가 증가하여 다양한 복합재료를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 탄소나노튜브 표면의 SEM(scanning electron microscope)이미지이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 탄소나노튜브의 도데실벤젠설페이트나트륨(sodium dodecyl benzene sulfate)에 대한 분산성을 나타내는 사진이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 탄소나노튜브의 분광분석법에 자외선 흡수 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 4는 개질되지 않은 탄소나노튜브 표면의 SEM이미지이다.

도 5는 테트라프로필암모늄 브로마이드(tetrapropylammonium bromide)를 상이동축매로 하여 개질한 탄소나노튜브 표면의 SEM이미지이다.

도 6은 본 발명의 실시예에 따른 탄소나노튜브의 열적안정성을 나타내는 열무게 측정(TGA thermogram) 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본 발명자는 탄소나노튜브의 분산성 증가를 위해 노력하던 중 종래의 산화공정에 의한 표면 개질 방법에 상이동축매를 도입하여 탄소나노튜브 표면에 작용기를 도입하였다. 특히 상이동축매로 주로 사용되는 테트라프로필암모늄 브로마이드(tetrapropylammonium bromide; TPABr) 대신에 트리카프릴린 메틸암모늄 클로라이드(Tricaprylyl methyl ammonium chloride)를 상이동축매로 사용하는 경우, 탄소나노튜브의 분산성과 열적 안정성이 크게 증가하는 것을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

[0014] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0015] 탄소나노튜브를 용매에 넣은 후 제1반응물을 제조하는 단계; 상이동축매인 트리카프릴린 메틸암모늄 클로라이드(Tricaprylyl methyl ammonium chloride) 및 과망간산칼륨(KMnO_4)을 산성 용매에 첨가하여 제2반응물을 제조하

는 단계; 상기 제1반응물과 제2반응물을 환류시켜 혼합물을 제조하는 단계; 상기 혼합물을 여과하고, 세척하는 단계; 및 상기 세척한 혼합물을 건조하여 열처리하는 단계를 포함하는 탄소나노튜브 표면 개질 방법을 제공한다.

- [0016] 상기 제1반응물을 제조하는 단계는, 메틸렌 클로라이드(methylene chloride) 용매 100 중량부에 대하여 탄소나노튜브 0.08 내지 0.1 중량부를 첨가하고, 분산시킬 수 있다.
- [0017] 이 때 탄소나노튜브의 첨가량이 상기 범위를 벗어나는 경우 용매에 용해되지 않는 문제가 야기될 수 있다.
- [0018] 상기 제1반응물을 제조하는데 있어서 용매는 메틸렌 클로라이드(methylene chloride), 톨루엔(toluene) 및 클로로포름(chloroform)으로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, 메틸렌 클로라이드(methylene chloride) 용매를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0019] 탄소나노튜브는 비활성이어서 극성을 띄지 않으므로 분산이 잘 되지않는다. 이 경우 탄소나노튜브를 개질하여 표면에 극성 작용기가 생성되도록 하면 극성용매와 친화력이 높아져 분산이 용이하다.
- [0020] 상기 제2반응물을 제조하는 단계는, 아세트산 100 중량부에 대하여 트리카프릴린 메틸암모늄 클로라이드 20 내지 22 중량부 및 과망간산칼륨 100 내지 110 중량부를 첨가하여 반응시킬 수 있다.
- [0021] 상기 산성 용액은 Lactic acid(락틱산), Malic acid(말릭산) 및 acetic acid(아세트산)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 일 수 있다.
- [0022] 상기 트리카프릴린 메틸암모늄 클로라이드는 산화공정에 의한 탄소나노튜브의 개질과정에 있어서 상이동축매로 사용되며, 상기 범위를 벗어나는 경우 탄소나노튜브의 분산성이 감소되거나 탄소나노튜브 표면의 결함이 증가되어 탄소나노튜브의 구조적 붕괴를 가져올 우려가 있다.
- [0023] 상기 상이동축매는 탄소나노튜브가 유기용매에 분산되어 있고, 물에 녹아있는 산화제가 교반에 의해 혼합되면 두 용액의 계면에서 이온의 전달을 통해 탄소나노튜브의 표면에 친핵성 치환반응을 일으킨다.
- [0024] 또한 상기 혼합물을 제조하는 단계는 제1반응물 110 내지 120 중량부에 대하여 제2반응물 150 내지 160 중량부를 혼합할 수 있다.
- [0025] 혼합 조건이 상기 범위를 벗어나는 경우 탄소나노튜브의 분산성 및 열적 안정성이 감소될 우려가 있다.
- [0026] 또한 상기 혼합물을 여과하고, 세척하는 단계는 감압플라스크의 뷔흐너 깔대기(buchner funnel) 상에 구비된 직경 90 mm 테프론 필터에 환류시킨 혼합물을 통과시키며, 흰색 액체가 추출될 때까지 염산을 가할 수 있으며, pH 5 내지 6이 되도록 다시 혼합물을 세척하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0027] 상기 공정을 통하여 표면이 개질된 탄소나노튜브를 수득할 수 있다.
- [0028] 한편 본 발명에서 사용되는 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브(multi-wall carbon nanotube)일 수 있다.

- [0029] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0030] <실시예 1> 탄소나노튜브 개질

- [0031] 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브(NC7000, Nonocyl)을 준비하였다.
- [0032] 트리카프릴린 메틸암모늄 클로라이드(Tricaprylyl methyl ammonium chloride, Aliquat 336, Aldrich)를 준비하여 상이동축매로 사용하였다.
- [0033] 600ml 비이커에 정제된 탄소나노튜브 0.2 g과 메틸렌 클로라이드 (methylene chloride)용매 250 ml를 넣고 상온에서 교반기(shear mixer)를 이용하여 20,000 rpm의 속도로 30분간 분산시켜 제1반응물을 제조하였다.
- [0034] 상기 제1반응물을 600 ml에 넣고 비이커에 트리카프릴린 메틸암모늄 클로라이드 2 g, 과망간산칼륨(KMnO₄, Dae Jung, 99%) 10 g에 아세트산 10 ml를 추가로 투입한 이후에 상온에서 1시간 동안 반응시켜 제2반응물을 제조하

였다.

- [0035] 상기 제1반응물과 제2반응물을 혼합물을 500 ml 3구 둥근 플라스크에 투입하고 300 rpm으로 24시간 동안 환류시켜 혼합물을 제조하였다.
- [0036] 환류시킨 이후에 2000 ml 감압플라스크에 뷔흐너 깔때기(buchner funnel)를 올리고 90 mm 직경의 테프론 필터(Millipore, 포어 크기 5 μ m)를 통하여 혼합물을 여과하였다. 진공 펌프를 이용하여 염산을 뷔흐너 깔때기에 함께 투입하여 흰색 액체가 나올 때까지 세척하고, pH 5 내지 6이 될 때까지 탈이온수로 세척하였다.
- [0037] 혼합물의 세척과정의 종료 후에 진공 오븐을 사용하여 90℃에서 3시간 동안 건조하였다.
- [0038] 상이동촉매의 효율을 비교하기 위하여 통상의 산화공정에 사용되는 테트라프로필암모늄 브로마이드(tetraprorylammonium bromide; TPABr, Aldirich, 98%)을 상이동촉매로 준비하였다.
- [0039] 250 ml의 바이커에 탈이온수 25 ml을 넣고, TPABr 10 g을 첨가하였다. 다시 아세트산 25ml에 탈이온수 12.5 ml를 첨가한 이후에 과망간산칼륨 0.5 g 을 첨가하고 분산시켜 제2반응물로 사용하여 실시예1과 동일한 과정으로 탄소나노튜브를 개질하였다.

[0040] **<실험예 1> 탄소나노튜브의 물성**

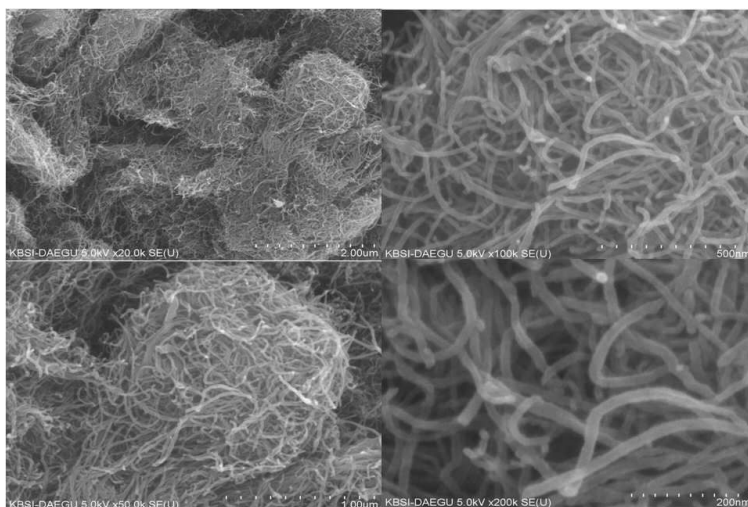
- [0041] 주사전자현미경(Hitachi, S-4300, 15kV)을 이용하여 제조된 탄소나노튜브의 표면을 관찰하였다. 또한 탄소나노튜브의 분산성과 표면이 개질된 탄소나노튜브의 분광분석을 통하여 자외선 흡수 스펙트럼을 분석하였다.
- [0042] 먼저 탄소나노튜브의 용매에 대한 분산성을 확인하기 위하여 탄소나노튜브(NC7000, Nonocyl)에 KMnO_4 과 TPABr을 첨가한 것과 탄소나노튜브에 KMnO_4 과 트리카프릴린 메틸암모늄 클로라이드를 첨가한 것을 준비하였다.
- [0043] 25 ml의 바이알에 도데실벤젠설페이트나트륨(sodium dodecyl benzene sulfate; SDBS)를 첨가하고 1분간 초음파 처리하여 실시하여 SDBS를 용해하였다.
- [0044] 상기 바이알에 탄소나노튜브 5 mg를 첨가하고, 호모지나이저를 사용하여 13,000 rpm으로 5분간 분산하였다.
- [0045] 동일한 과정을 통하여 탄소나노튜브에 KMnO_4 과 TPABr을 첨가한 것과 KMnO_4 과 트리카프릴린 메틸암모늄 클로라이드를 첨가하고 분산시켜 분산성을 확인하였다.
- [0046] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 탄소나노튜브의 도데실벤젠설페이트나트륨(sodium dodecyl benzene sulfate)에 대한 분산성을 나타내는 사진이다.
- [0047] 사진을 확인하면, 분산 후 7시간이 경과하였을 때 가장 왼쪽의 탄소나노튜브만 분산시키는 경우에는 용매에 잘 분산되지 않아 용매 바닥에 가라 앉아 있거나, 용매 내에 떠다니는 것을 확인하여 분산이 잘 되지 않았으며, 엉킴현상이 있는 것을 확인하였다.
- [0048] 이에 반하여 탄소나노튜브에 KMnO_4 과 TPABr을 첨가한 것은 사진에서 확인되듯이 분산성이 증가되었고, 또한 탄소나노튜브에 KMnO_4 과 트리카프릴린 메틸암모늄 클로라이드를 첨가한 것은 KMnO_4 과 TPABr을 첨가한 것에 비하여 용매 내에 상당량이 용해되었다.
- [0049] 따라서 탄소나노튜브에 KMnO_4 과 트리카프릴린 메틸암모늄 클로라이드를 분산시키는 경우에 분산성 및 안정성이 크게 증가된 것을 확인하였다.
- [0050] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 탄소나노튜브의 분광분석법에 자외선 흡수 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.
- [0051] 자외선 분광계(UV-visible)를 사용하여 분산된 탄소나노튜브 함유 혼합물 15ml를 바이알에 첨가하여 두 시간 간격으로 자외선 분광(UV-visible spectrum)을 측정하였다.
- [0052] 흡광도가 높은 것은 탄소나노튜브가 자외선을 많이 흡수 한 것을 나타내며, KMnO_4 과 TPABr을 첨가한 것에 비하여, KMnO_4 과 트리카프릴린 메틸암모늄 클로라이드를 첨가한 경우에 흡광도가 높은 것을 확인하여 SDBS와 결합이 잘되고 용매에 골고루 분산된 것을 확인하였다.
- [0053] 한편 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 탄소나노튜브 표면의 SEM(scanning electron microscope)이미지이고, 도

4는 개질되지 않은 탄소나노튜브 표면의 SEM이미지이며, 도 5는 TPABr을 상이동촉매로 하여 개질한 탄소나노튜브 표면의 SEM이미지이다.

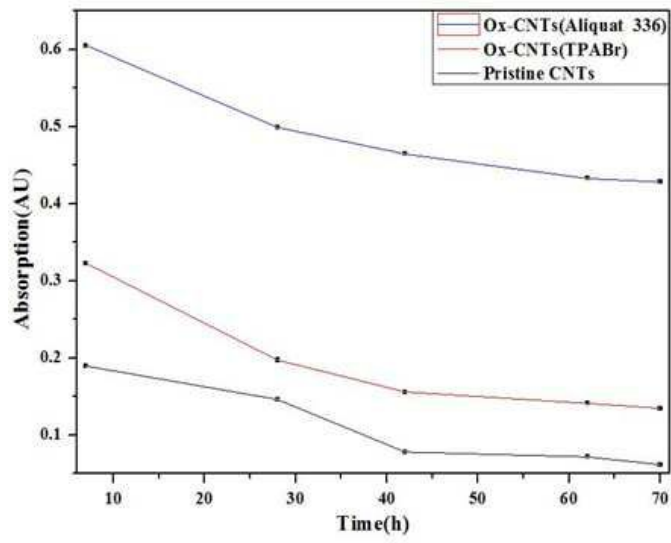
- [0054] 상기 이미지를 확인하면 개질되지 않은 탄소나노튜브의 표면은 상당한 엉킴이 있는 것을 확인할 수 있으나, 탄소나노튜브에 KMnO_4 과 TPABr을 첨가하여 개질하는 경우 엉킴이 감소한 것을 확인하였다. 다만 개질되지 않은 탄소나노튜브에 비하여 엉킴이 감소하였으나 커팅된 흔적은 적으며, 탄소나노튜브가 계속 이어져 있는 것으로 나타났다.
- [0055] 반면에 KMnO_4 과 트리카프릴린 메틸암모늄 클로라이드를 첨가하여 탄소나노튜브를 개질한 경우 $2.00\ \mu\text{m}$ 로 확대하여 보면 검정색의 빈 공간이 크게 증가하여 엉킴현상이 상당히 감소된 것으로 나타났다.
- [0056] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 탄소나노튜브의 열적안정성을 나타내는 열무게 측정(TGA thermogram) 그래프이다.
- [0057] 열중량분석기(LINESEIS, DTA PT 1600)를 사용하여 탄소나노튜브와 표면이 개질된 탄소나노튜브의 무게변화를 관찰하였다.
- [0058] 개질공정을 거치지 않는 탄소나노튜브는 구조적인 결함이 없으므로 열적안정성이 우수한 것으로 확인되었다. 그러나 TPABr로 처리한 경우 $500\ ^\circ\text{C}$ 에서 급격한 열분해가 일어난 것으로 확인되어, TPABr로 표면을 처리하는 경우 탄소나노튜브의 구조의 붕괴가 커지는 것으로 나타났다. 반면에 트리카프릴린 메틸암모늄 클로라이드로 처리한 경우 TPABr로 표면을 처리하는 경우보다 우수한 열적안정성을 나타내었다.
- [0059]
- [0060] 이상에서 살펴본 바와 같이 본 발명에 따른 탄소나노튜브 표면 개질 방법에 의하면 상이동촉매인 트리카프릴린 메틸암모늄 클로라이드를 사용하여 간단한 공정으로 탄소나노튜브의 표면을 개질할 수 있다. 표면이 개질된 탄소나노튜브는 분산성과 열적안정성이 크게 증가되어 다양한 복합재료를 제조하는 데 사용될 수 있다.
- [0061] 본 발명은 한정된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

도면

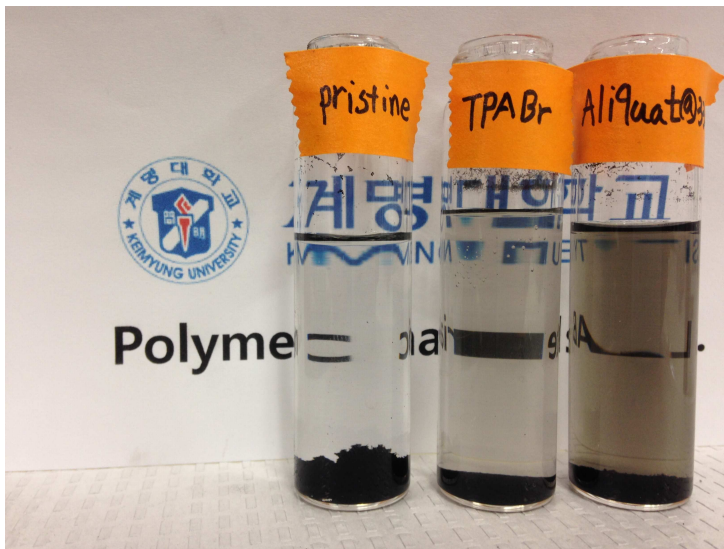
도면1



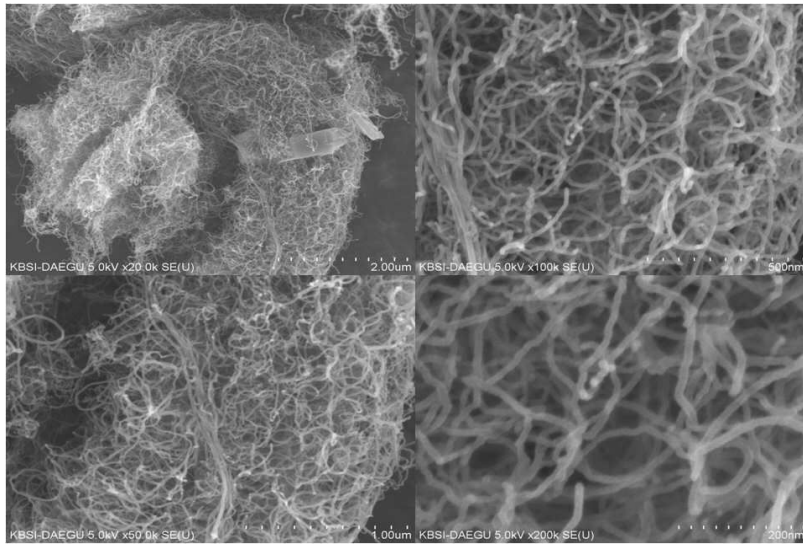
도면2



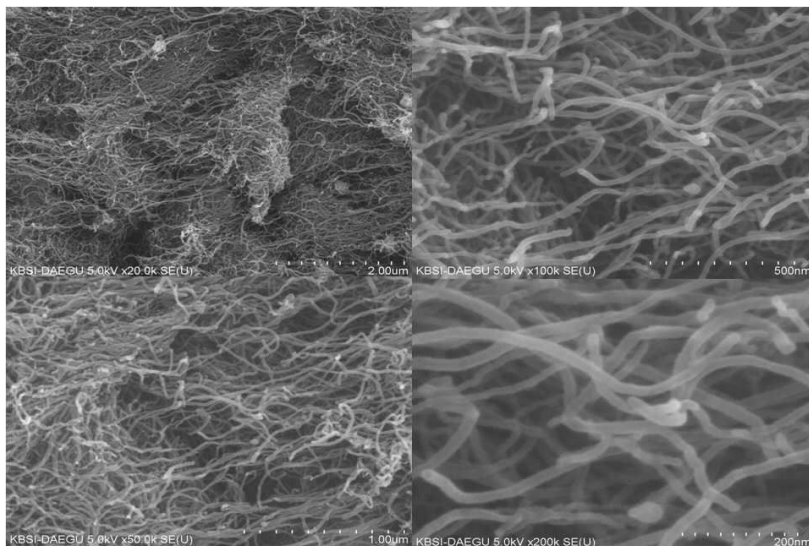
도면3



도면4



도면5



도면6

