



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C08J 5/18 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년12월01일 10-0652065 2006년11월23일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	10-2005-0125094 2005년12월19일 2005년12월19일	(65) 공개번호 (43) 공개일자
----------------------------------	---	------------------------

(73) 특허권자 인하대학교 산학협력단
 인천 남구 용현동 253 인하대학교

(72) 발명자 진형준
 서울 양천구 신정6동 신시가지아파트 13단지 1305동 206호

 윤석호
 인천 연수구 동춘2동 풍림2차아파트 113동 110호

(74) 대리인 김홍균

(56) 선행기술조사문헌 JP2003192817 A JP2005326825 A * 심사관에 의하여 인용된 문헌	JP2004023509 A KR100633536 B1
--	----------------------------------

심사관 : 박노춘

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 박테리아 셀룰로오스 전도성 필름의 제조 방법 및 그에 의하여 제조된 전도성 필름

(57) 요약

본 발명은 박테리아 셀룰로오스 막에 탄소 나노 튜브를 분산시켜 전도성 필름을 제조하는 방법 및 그 방법에 의하여 제조된 셀룰로오스 전도성 필름에 관한 것이다. 본 발명에 따른 방법은 박테리아의 배양을 통해서 셀룰로오스의 막이 형성된 것을 수산화나트륨 용액에 침지시킨 후 증류수로 세척하여 순수한 박테리아 셀룰로오스 막을 형성하는 단계; 불순물이 제거된 다중벽 탄소나노튜브를 음이온성 계면활성제를 포함하는 물에 분산시키고 그리고 초음파 처리를 하여 탄소나노튜브 분산 수용액을 제조하는 단계; 및 박테리아 셀룰로오스 막을 탄소나노튜브 분산 수용액에 침지시킨 후 증류수를 이용하여 음이온 계면활성제를 제거하는 단계를 포함한다. 또한 본 발명에 따른 셀룰로오스 전도성 필름에서 셀룰로오스 부분은 박테리아 셀룰로오스이고 다중벽 탄소나노튜브가 박테리아 셀룰로오스 막 내부와 표면에 흡착이 되어 제조된 필름 양 단면 사이의 직류 전기 전도도가 상온에서 6.5×10^{-1} 내지 7.2×10^{-1} S/cm가 되는 것을 특징으로 한다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

탄소나노튜브가 흡착이 된 박테리아 셀룰로오스 전도성 필름을 제조하는 방법에 있어서, 박테리아의 배양을 통해서 셀룰로오스의 막이 형성된 것을 수산화나트륨 용액에 침지시킨 후 증류수로 세척하여 순수한 박테리아 셀룰로오스 막을 형성하는 단계;

불순물이 제거된 다중벽 탄소나노튜브를 음이온성 계면활성제를 포함하는 물에 분산시키고 그리고 초음파 처리를 하여 탄소나노튜브 분산 수용액을 제조하는 단계; 및

박테리아 셀룰로오스 막을 탄소나노튜브 분산 수용액에 침지시킨 후 증류수를 이용하여 음이온 계면활성제를 제거하는 단계를 포함하는 탄소나노튜브가 흡착이 된 박테리아 셀룰로오스 전도성 필름의 제조 방법.

청구항 2.

청구항 1에 있어서, 상기 불순물의 제거는 질산 용액 및 염산 용액을 이용하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 3.

청구항 1에 있어서, 상기 음이온성 계면활성제는 세틸트리메틸암모늄 브로마이드가 되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 4.

청구항 1에 있어서, 분산이 되는 탄소 나노 튜브의 농도는 0.03 내지 0.07 mg/mL 그리고 계면활성제의 농도는 0.2 내지 0.4 mg/mL이 되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 5.

청구항 1에 있어서, 음이온 계면활성제의 제거 후 셀룰로오스 막은 40 내지 70 °C, 오븐에서 10 내지 14시간 동안 건조가 되고 그리고 20 내지 30 시간 동안 진공 건조가 되는 단계를 더 포함하는 제조 방법.

청구항 6.

박테리아 셀룰로오스 전도성 필름에 있어서, 셀룰로오스 부분은 박테리아 셀룰로오스이고 다중벽 탄소나노튜브가 박테리아 셀룰로오스 막 내부와 표면에 흡착이 되어 제조된 필름 양 단면 사이의 직류 전기 전도도가 상온에서 6.5×10^{-1} 내지 7.2×10^{-1} S/cm가 되는 것을 특징으로 하는 박테리아 셀룰로오스 전도성 필름

청구항 7.

청구항 6에 있어서, 필름의 두께는 15 내지 25 μm 가 되는 것을 특징으로 하는 박테리아 셀룰로오스 전도성 필름.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 박테리아 셀룰로오스 막에 탄소나노튜브를 분산시켜 전도성 필름을 제조하는 방법 및 그 방법에 의하여 제조된 셀룰로오스 전도성 필름에 관한 것이다.

탄소나노튜브는 1991년 처음 발견된 후 우수한 소재 특성으로 인하여 전자 장비, 바이오 센서, 전계 방출 표시 소자 또는 수소 저장 복합 재료와 같은 분야의 응용을 위하여 연구 및 개발이 진행되고 있는 소재이다. 탄소나노튜브는 복합 재료의 응용에 있어 작은 다발 또는 날개 형태로 존재하는 소량의 첨가로 기계적 강도를 향상시키고 그리고 열 및 전기 전도성을 높일 수 있다는 이점을 가진다. 고분자 나노 복합 재료의 첨가제로 다중벽 탄소나노튜브는 강도의 향상을 위하여 사용되어 왔다. 탄소 나노 튜브는 상대적으로 큰 비체적 때문에 다른 전도성 입자와 비교할 때 고분자 나노 복합 재료의 전기 전도도를 크게 향상시킨다. 이와 같은 전기 전도도의 향상을 위하여 종래의 카본 블랙과 같은 첨가제를 탄소나노튜브로 대체하여 전기적 특성을 향상시키고자 하는 연구 및 개발이 진행되고 있다. 벌크 고분자의 전기 전도도 향상은 여러 가지 응용 분야에서 중요성을 가진다. 예를 들어 컴퓨터 본체나 외부에 노출된 자동차 부품의 경우 정전기로부터의 보호를 필요로 하고 이 경우 전기 전도도가 높은 탄소나노튜브를 사용할 수 있다. 그러나 탄소나노튜브는 높은 비체적을 가지고 있기 때문에 일반적인 복합 재료의 제조에서 사용되는 분산 방법을 적용시키기 어렵다는 문제점을 가진다. 탄소나노튜브는 반데르발스 힘에 의하여 긴 원통 모양의 안정된 다발 형태를 이루고 있으므로 복합재료로 이용하기 위하여 탄소나노튜브를 분산시키는 기술이 중요한 요소가 된다. 탄소나노튜브의 분산을 위하여 비공유 결합 또는 공유 결합으로 기능성을 가진 탄소나노튜브를 고분자 내에서 분산시키는 연구가 진행되어 왔다.

종래의 고분자-탄소나노튜브 복합 재료의 제조 공정으로 동시 중합(in situ polymerization) 방법, 유기 용매에 탄소나노튜브를 분산시키고 고분자를 용해시킨 후 가공하는 방법 및 고분자 재료를 용융시키는 과정에서 탄소나노튜브를 첨가하는 방법과 같은 것이 있다. 이와 같은 종래의 방법은 모두 탄소나노튜브의 분산이 어렵다는 단점을 가진다.

본 발명은 이와 같은 문제점을 해결하기 위한 것이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 복합 재료의 제조 공정이 단순하고 그리고 탄소나노튜브가 균일하게 분산되어 있는 박테리아 셀룰로오스 전도성 필름의 제조 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 막 내부에 탄소 나노 튜브가 균일하게 분산되고 흡착이 되어 전기 전도도가 우수한 박테리아 셀룰로오스 전도성 필름을 제공하는 것이다.

본 발명에서 제시된 방법에 따르면, 계면 활성제를 이용하여 물속에 분산시킨 탄소나노튜브는 박테리아 셀룰로오스 막 내부까지 침투되어 균일하게 흡착이 이루어진다. 글루콘아세트박터 자일리움(*Gluconacetobacter xylium*)은 셀룰로오스 생산 균주로 잘 알려져 있다. 또한 박테리아 셀룰로오스는 높은 순도 및 결정화도, 균일하고 미세한 망상 구조 그리고 높은 기계적 안정성 및 밀도가 낮은 특성을 나타낸다. 이와 같은 특징적인 구조 및 성질로 인하여 박테리아 셀룰로오스는 새로운 산업용 재료로 개발이 되고 있다. 한 가지 예로서 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌테레프탈레이트를 이용한 인공 막과 비교할 때, 박테리아 셀룰로오스로 이루어진 인공 막은 더 향상된 기계적 강도를 보여준다. 이와 같은 박테리아 셀룰로오스 막에 탄소 나노 튜브를 흡착시키는 과정에서 화학적 개질로 인한 탄소나노튜브의 고유 특성을 손상시키는 것을 최소화하기 위하여, 물에 탄소나노튜브를 안정적이고 균일하게 분산시킬 수 있는 계면 활성제를 선택하여야 한다. 탄소 나노 튜브를 분산시키기 위하여 양이온의 세틸트리메틸암모늄 브로마이드 수용액에서 탄소나노튜브를 초음파로 처리하는 방법이 사용된다. 이러한 초음파 처리는 반데르발스 힘으로부터 날개로 떨어진 탄소나노튜브들을 안정시키기 위한 것이다.

본 발명에 따른 방법에서는 물에서 셀룰로오스의 막 내부까지 탄소나노튜브를 흡착시켜 나노 크기의 충전제로 사용된다. 이러한 방법에 의하여 탄소나노튜브는 균일하고 그리고 안정적으로 셀룰로오스 막 전체에 분산이 될 수 있었다. 그리고 이와 같은 방법으로 탄소나노튜브가 분산되어 제조된 박테리아 셀룰로오스 전도성 필름은 높은 전기 전도도를 보여주었다.

아래에서 제시된 목적을 이루기 위한 본 발명의 구성을 상세하게 설명하기로 한다.

발명의 구성

본 발명의 적절한 실시 형태에 따르면, 탄소 나노 튜브가 흡착이 된 셀룰로오스 전도성 필름을 제조하는 방법은 박테리아의 배양을 통해서 셀룰로오스의 막이 형성된 것을 수산화나트륨 용액에 침지시킨 후 증류수로 세척하여 순수한 박테리아 셀룰로오스 막을 형성하는 단계; 불순물이 제거된 다중벽 탄소나노튜브를 음이온성 계면활성제를 포함하는 물에 분산시키고 그리고 초음파 처리를 하여 탄소나노튜브 분산 수용액을 제조하는 단계; 및 박테리아 셀룰로오스 막을 탄소나노튜브 분산 수용액에 침지시킨 후 증류수를 이용하여 음이온 계면활성제를 제거하는 단계를 포함할 수 있다.

본 발명의 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 상기 불순물의 제거는 질산 용액 및 염산 용액을 이용하여 이루어질 수 있다.

본 발명의 또 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 상기 음이온성 계면활성제는 세틸트리메틸암모늄 브로마이드가 될 수 있다.

본 발명의 또 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 분산이 되는 탄소 나노 튜브의 농도는 0.03 내지 0.07 mg/mL 그리고 계면활성제의 농도는 0.2 내지 0.4 mg/mL이 될 수 있다.

본 발명의 또 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 음이온 계면활성제의 제거 후 셀룰로오스 막은 40 내지 70 °C, 오븐에서 10 내지 14시간 동안 건조가 되고 그리고 20 내지 30 시간 동안 진공 건조가 되는 단계를 더 포함할 수 있다.

또한 본 발명에 따른 셀룰로오스 전도성 필름에서 셀룰로오스 부분은 박테리아 셀룰로오스이고 다중벽 탄소나노튜브가 박테리아 셀룰로오스 막 내부와 표면에 흡착이 되어 제조된 필름 양 단면 사이의 직류 전기 전도도가 상온에서 6.5×10^{-1} 내지 7.2×10^{-1} S/cm가 되는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 또 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 본 발명에 따른 셀룰로오스 전도성 필름에서 셀룰로오스 부분 박테리아 셀룰로오스이고 다중벽 탄소나노튜브가 박테리아 셀룰로오스 막 내부와 표면에 흡착이 되어 제조된 필름 양 단면 사이의 직류 전기 전도도가 상온에서 6.5×10^{-1} 내지 7.2×10^{-1} S/cm가 될 수 있다.

본 발명의 또 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 필름의 두께는 15 내지 25 μ m가 될 수 있다.

도 1은 본 발명에 따른 셀룰로오스-탄소 나노 튜브 복합 재료 필름의 제조 방법에 대한 실시 예를 도시한 것이다.

도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 박테리아 셀룰로오스 전도성 필름을 제조하는 방법은 박테리아 셀룰로오스 막을 제조하는 단계; 탄소나노튜브 분산 용액을 제조하는 단계; 및 박테리아 셀룰로오스 막을 탄소나노튜브 분산 용액에 침지하여 탄소나노튜브를 셀룰로오스 막 내부까지 분산시키는 단계를 포함한다.

1. 박테리아 셀룰로오스 막의 제조

셀룰로오스를 생산하기 위하여 초산균의 일종인 글루콘아세트박터 자일리움 *pd-5* (*Gluconacetobacter xylinum pd-5*) 균주를 이용하였다. 박테리아는 셀룰로오스 생산을 위한 대표적인 배지로 알려져 있는 HS 배지에서 배양하였다. HS 배지는 포도당 2 % (w/v), 효모추출물(yeast extract) 0.5 % (w/v), 펩톤 0.27 % (w/v) 및 제2인산나트륨(disodium phosphate) 0.115 % (w/v)를 증류수에 용해시킨 후 pH 5 내지 6으로 조정되어 제조된다. 박테리아는 시험관에서 계대배양하여 100 mL HS 배지를 담은 500 mL 삼각 플라스크에 접종이 되었다. 이후 박테리아를 30 °C에서 14일 동안 배양하여 필요한 셀룰로오스 막이 얻어졌다. 얻어진 셀룰로오스 막으로부터 균을 제거하기 위하여 셀룰로오스 막은 0.25 N 수산화나트륨 용액 속에 침지가 되었고 그리고 증류수로 수차례 세척하여 중화가 되었다. 이와 같은 과정을 통하여 얻어진 셀룰로오스의 건조를 방지하기 위하여 4 °C의 증류수 내에 저장되었다.

2. 탄소나노튜브 분산 수용액의 제조

본 발명에 따른 방법은 다중벽 탄소나노튜브를 사용한다. 본 발명에 따른 방법의 실시 예의 경우 열화학 기상증착법으로 제조된 순도 97 % 이상의 탄소나노튜브가 적합하며 상업적으로 이용 가능한 예로 대한민국의 일진나노텍(주)에서 생산된

탄소나노튜브가 있다. 탄소나노튜브의 불순물로 예를 들어 금속 촉매와 같은 것을 제거하기 위하여 탄소나노튜브는 3 M의 질산 용액에서 60 °C의 온도로 12 시간 동안 가열되었다. 이후 다시 5 M의 염산 용액에서 120 °C의 온도로 6시간 동안 가열되었다. 이와 같은 과정을 통하여 정제된 탄소나노튜브의 순도는 열중량 분석법(Termogravimetric Analysis)으로 측정이 되는 경우 99% 이상이 되었다. 정제된 탄소나노튜브는 음이온성 계면활성제인 세틸트리메틸암모늄 브로마이드를 이용하여 물속에 분산이 되었다. 분산이 되는 탄소나노튜브의 농도는 0.03 내지 0.07 mg/mL, 바람직하게는 0.05 mg/mL 그리고 계면활성제의 농도는 0.2 내지 0.4 mg/mL, 바람직하게는 0.3 mg/mL이 되었다. 분산 과정에서 초음파 처리장치를 이용하여 탄소나노튜브는 28 kHz 및 600 W의 조건에서 25 °C의 온도로 7 시간 동안 초음파 처리가 되었다. 초음파 처리가 된 탄소나노튜브를 포함한 용액을 원심 분리하여 탄소나노튜브가 균일하고 안정적으로 분산된 용액을 얻었다.

3. 탄소나노튜브의 박테리아 셀룰로오스 막 내 분산

박테리아를 제거하여 정제된 셀룰로오스 막은 탄소 나노 튜브 분산 용액 내에 20 내지 30 시간, 바람직하게는 24시간 동안 침지가 되었다. 이후 셀룰로오스 막은 증류수를 담은 용기를 이용하여 24시간 동안 수차례에 걸쳐 세척이 되었다. 세척이 된 탄소 나노 튜브를 포함하는 셀룰로오스 막은 40 내지 70 °C, 바람직하게는 60 °C의 오븐에서 10 내지 14시간, 바람직하게는 12 시간 동안 건조가 되었고 그리고 20 내지 30 시간, 바람직하게는 24 시간 동안 진공 건조가 되었다.

특성의 분석

본 발명에 따른 방법에 의하여 얻어진 셀룰로오스 막의 시료 표면이 전계방출 주사 전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscopy)에 의하여 관찰되었다. 관찰을 위하여 시료는 알루미늄 원판 위에 고정되었고 스퍼터링(sputtering)에 의하여 백금 입자로 코팅이 되었다. 관찰 사진은 15 kV의 가속 전압 및 6 mm의 작동 거리(working distance) 조건에서 얻어졌다. 투과 전자 현미경(Transmission electron microscopy)은 네덜란드 필립스사의 CM 200을 사용하였고 그리고 120 kV의 가속 전압에서 관찰이 되었다. 박테리아 셀룰로오스 및 (다중벽 탄소 나노 튜브)가 응집되어 있는 상(phase)을 관찰하기 위하여 탄소로 코팅이 된 300 메시(mesh) 구리(Cu) 그리드 위에 농도 1 mg/mL 시료 용액을 한 방울 떨어뜨렸다. 약 2분 후에 거름종이를 이용하여 표면에 존재하는 물이 제거되어 공기 중에 건조시켰다. 다중벽 탄소나노튜브를 박테리아 셀룰로오스 막에 분산시켜 제조된 박테리아 셀룰로오스 전도성 필름의 전기 전도도는 내부 전원 및 임피던스 분석 장치를 포함하는 4-프로브 방법으로 측정이 되었다.

아래에서 본 발명에 따른 방법에서 각각의 단계에서 나타나는 특징에 대하여 구체적으로 설명을 하기로 한다.

본 발명에 따른 방법에서 사용되는 셀룰로오스 막은 포도당만을 탄소원으로 하여 박테리아를 2주 동안 플라스크 안에서 배양하여 얻어졌다. 셀룰로오스를 동결 건조하여 전계 방출 주사 전자현미경으로 분석한 결과를 도 2에서 제시하였다. 도 2를 살펴보면, 물속에서 팽윤된 셀룰로오스 막은 겔 상태의 무작위 방향성을 가진 30 nm 직경의 미세 섬유가 얽혀있는 모습으로 나타난다. 0.25 M의 수산화나트륨 수용액으로 균을 제거한 후에 셀룰로오스 막의 색은 황색에서 백색으로 변화되었다. 박테리아 셀룰로오스 막은 미세한 섬유들이 그물 형태로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

정제된 탄소나노튜브는 탄소 나노 튜브들 사이의 반데르발스 힘을 방해하여 안정화시키기 위하여 세틸트리메틸 암모늄 브로마이드 수용액에서 초음파처리가 된다. 본 발명에 따른 방법에서 세틸트리메틸 암모늄 브로마이드는 계면활성제가 되고 그리고 필요에 따라 계면활성제는 다른 것이 선택이 될 수 있다. 최적의 계면 활성제의 농도에서 탄소나노튜브는 단일 상(single phase)으로 균일하게 분산이 된다. 계면활성제의 양의 너무 작거나 또는 높은 경우에는 초음파로 처리가 된 후에 도 커다란 탄소나노튜브의 다발이 용액 내에 존재한다는 문제가 발생한다. 이와 같은 문제를 해결할 수 있는 최적의 계면 활성제의 농도는 탄소나노튜브가 용매에 대하여 0.03 내지 0.07 wt%, 바람직하게는 0.05 wt%인 경우 0.25 내지 0.35 wt%, 가장 바람직하게는 0.3 wt%가 된다. 균일한 탄소나노튜브 분산 수용액이 제조된 후, 물속에서 충분히 팽윤이 된 셀룰로오스가 브롬화세틸메틸 암모늄을 포함하는 탄소나노튜브 분산 수용액에 약 24시간 동안 상온에서 침지가 된다. 이후 셀룰로오스에 흡착이 된 계면활성제를 제거하기 위하여 증류수로 수차례에 걸쳐 세척이 되고 24시간 동안 상온에서 진공 건조가 된다. 이와 같은 공정을 통하여 탄소나노튜브가 흡착이 된 셀룰로오스의 막 표면을 전계 방출 주사 전자현미경을 통하여 관찰하면 탄소나노튜브가 셀룰로오스 막 위에 조밀하게 흡착되어 있는 것을 볼 수 있다. 그리고 액체 질소 안에서 셀룰로오스 막을 절단하여 단면을 관찰하면 셀룰로오스 막 표면은 두 개의 영역으로 구분이 된다는 것을 알 수 있다. 두 영역 중의 하나에 해당하는 셀룰로오스 섬유 가닥으로 이루어진 영역은 연속적으로 이어져 있고 그리고 다른 하나의 영역에 해당하는 탄소나노튜브로 이루어진 영역은 셀룰로오스 사이에 흩어져 있다.

본 발명에 따른 방법에 의하여 제조된 박테리아 셀룰로오스 전도성 필름의 표면(왼쪽) 및 단면(오른쪽)의 전계방출 주사 전자현미경 사진이 도 3에 도시되어 있다.

도 3에서 밝게 나타나는 영역은 탄소나노튜브로 이루어진 영역에 해당한다. 탄소 나노 튜브는 높은 전기 전도도를 가지고 있으므로 서로 응집이 되지 않고 셀룰로오스 막 안에 균일하게 흩어져 있는 형태가 전계방출 주사전자현미경을 통해서 쉽게 관찰이 된다. 이와 같은 고분자 격자 내부의 탄소나노튜브의 균일한 분산은 전체적으로 일정한 전기전도도를 가지는 복합재료의 제조를 가능하도록 한다. 전계 방출 주사 전자현미경(FESEM) 및 투과 전자현미경(TEM)으로 관찰한 결과, 탄소 나노 튜브는 24시간 동안 초음파로 처리한 후에도 셀룰로오스 막 표면에 강하게 부착되어 있었고 그리고 탄소 나노 튜브의 지름은 15 내지 20 nm가 되는 것으로 밝혀졌다. 도 4는 본 발명에 따라 제조된 셀룰로오스 전도성 필름의 투과전자현미경 사진을 나타낸 것으로서 탄소나노튜브가 셀룰로오스 막 내부에 흡착이 된 상태를 도시한 것이다.

탄소나노튜브가 셀룰로오스에 부착이 되는 현상은 정제과정에서 탄소나노튜브에 도입된 카르복실기와 같이 산소를 포함하는 성분과 셀룰로오스 사이의 상호 작용과 관련이 되는 것으로 판단된다. 비교를 위하여 다른 종류의 셀룰로오스에 해당하는 Whatman 셀룰로오스에 대하여 거름종이로 같은 공정을 수행하였다. 셀룰로오스 전도성 필름과 비교하기 위해서 전계방출 주사 전자현미경으로 Whatman 셀룰로오스 표면을 관찰하여 표면에 탄소나노튜브들이 흡착되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 미세한 망사형 구조, 높은 친수성 및 셀룰로오스 막의 형태를 변화시킬 수 있는 성질과 같은 것은 박테리아 셀룰로오스의 특성으로 Whatman 셀룰로오스는 이와는 전혀 다른 특성을 나타낸다는 것을 알 수 있었다. 글루콘아세토박터 자일리움(*G.xylium*)은 크게 팽윤된 셀룰로오스 막을 형성하여 배양액 표면의 바로 아래 부분에서 넓게 펼쳐진 막이 된다. 본 발명에 이용한 박테리아 셀룰로오스 막은 젖어 있는 막 상태에서 다공성 통로를 형성하여 높은 친수성을 나타낸다. 건조되지 않는 박테리아 셀룰로오스 막의 수분 함유도는 약 1000 %로서 약 60 %의 수분 함유도를 나타내는 면(cotton)과 같은 일반 셀룰로오스에 비하여 훨씬 높은 값을 나타낸다. 그러므로 본 발명에 이용한 박테리아 셀룰로오스 막은 탄소나노튜브 분산액에 침지시키는 경우 세틸트리메틸 암모늄 브로마이드에 의하여 분산이 된 탄소나노튜브가 셀룰로오스 막의 다공성 구조 내부로 이동을 하는 것이 가능하도록 한다. 이와 같은 다공성 구조는 상온에서 진공 건조가 되는 경우 조밀한 구조로 변하고 아울러 물속에서 비가역적 성질을 가지게 된다. 이와 같은 사실은 진공 건조된 셀룰로오스 막에 탄소나노튜브를 도입하는 실험을 통하여 확인할 수 있다. 이러한 실험 결과를 전계 방출 주사 전자 현미경으로 관찰하고 도 5로 제시하였다. 관찰 결과로서 탄소 나노 튜브는 단지 박테리아 셀룰로오스 필름의 표면에만 흡착이 되어 있다는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 실험 및 관찰 결과로서 진공 건조가 된 후 물속에 다시 침지시킨 박테리아 셀룰로오스의 수분 보유력이 크게 감소하게 되고 그리고 물속에서 팽윤이 되어 있는 셀룰로오스와 비교할 때 탄소나노튜브가 셀룰로오스 막 안쪽으로 이동할 수 있는 다공성 구조를 유지하지 못한다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 과정에서 계면활성제의 효과를 확인하기 위하여 계면활성제가 없는 상태로 물속에서 팽윤이 된 박테리아 셀룰로오스에 대하여 실험을 행하였다. 실험 결과로 셀룰로오스 표면에서 응집이 된 탄소나노튜브가 관찰이 되었다. 이와 같은 결과는 소수성을 띠는 탄소 나노 튜브는 친수성인 셀룰로오스와 용화되기 어렵기 때문에 수용액 내에서 다시 응집이 일어난 것으로 인한 것이다. 이와 같은 실험 결과로 계면활성제는 탄소나노튜브가 친수성을 가지도록 하여 팽윤된 셀룰로오스와 용화가 되도록 한다는 것을 확인할 수 있었다. 동결 건조된 셀룰로오스 막에 대하여 위와 같은 실험을 행하여 셀룰로오스 막 안쪽으로 탄소 나노 튜브가 거의 침투하지 못한다는 것을 확인할 수 있었다. 동결 건조된 셀룰로오스 막은 다공성 구조를 유지하고 있지만 낮은 수분 보유력으로 인하여 막 안쪽으로 침투되는 탄소나노튜브의 양을 증가시킬 수 없는 것으로 판단이 된다.

본 발명에 따른 방법에 의하여 제조가 된 탄소나노튜브가 흡착된 박테리아 셀룰로오스 전도성 필름에 대한 전기 전도도를 측정하였다. 4-프로브 방법을 이용하여 측정된 필름 양단면 사이의 직류 전기 전도도는 상온에서 6.5×10^{-1} 내지 $7.2 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 가 되었다. 이와 같은 전기 전도도의 향상은 막 사이에 대부분의 탄소나노튜브가 고르게 분포되어 있다는 사실에 기인한 것으로 보인다. 본 발명에 따른 실시 예에서 사용된 탄소나노튜브 만의 전기 전도도는 $2.3 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 이다. 이러한 탄소나노튜브 자체의 전기 전도도를 고려할 때 본 발명에 따른 셀룰로오스 전도성 필름은 상당히 향상된 전기 전도도를 가진다는 것을 알 수 있다. 열중량분석법(TGA)을 사용하여 셀룰로오스 막에 흡착된 탄소나노튜브의 양을 확인하려고 시도하였지만 셀룰로오스 필름이 600 °C에서도 완전히 분해가 되지 않고 숯 형태로 남아 있기 때문에 측정이 어려웠다. 영국 Whatman 사의 셀룰로오스 필터에 대해서도 탄소나노튜브를 도입할 수 있지만 필터의 구멍 크기로 인하여 전기 전도도를 측정할 수 없었다. 최근 보고에 따르면 용융 혼합을 이용하여 제조한 복합 재료 필름의 경우 12 wt%의 많은 양의 탄소 나노 튜브를 함유하면 약 $3.5 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 의 전기 전도도를 나타낸다고 한다. 이러한 결과와 비교할 때 본 발명에 따른 셀룰로오스 막의 제조 방법은 탄소 나노 튜브를 고르게 분산시켜 간단한 공정으로 높은 전기 전도도를 가지는 전도성 필름을 제조할 수 있도록 한다.

위에서 본 발명이 실시 예로서 상세하게 설명이 되었다. 제시된 실시 예는 예시적인 것으로서 이 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않고 제시된 실시 예에 대한 많은 변형 및 수정 발명을 만들 수 있다는 것은 자명하다. 그러므로 본 발명은 이와 같은 변형 및 수정 발명에 의하여 제한이 되지 않으며 다만 아래에 첨부된 특허청구 범위 외의 제한이 된다.

발명의 효과

본 발명에 따른 방법에 의하면 박테리아 셀룰로오스 막을 세틸트리메틸 암모늄 브로마이드(CTAB) 계면활성제를 포함하는 탄소나노튜브 분산 수용액에 침지시켜 탄소나노튜브가 흡착된 박테리아 셀룰로오스 전도성 필름이 제조되었다. 본 발명에 따른 방법에 의하여 제조된 탄소나노튜브가 균일하게 분산이 된 전기전도성을 가진 셀룰로오스 필름은 상온에서 6.5×10^{-1} 내지 $7.2 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 전기 전도성을 가진 것으로 나타났다. 이러한 전기 전도성은 기존의 고분자-탄소나노튜브 복합 재료에 비하여 크게 향상된 값으로서 본 발명에 따른 박테리아 셀룰로오스-전도성 필름이 다양한 분야에서 산업 소재로 사용될 수 있도록 한다.

본 발명에 따른 박테리아 셀룰로오스 전도성 필름은 전자 장치, TV, 컴퓨터 및 개인용 휴대폰에서 발생하는 전자파 차폐재로 사용될 수 있다. 또한 인쇄 회로 기판의 고유전율 커패시터의 제조를 위한 전도성 재료로서 활용이 가능하다.

다른 한편으로 본 발명에 따른 박테리아 셀룰로오스 전도성 필름은 고분자 재료의 기계적 강도 및 전기적 특성의 향상의 위한 첨가제로 사용이 가능할 뿐만 아니라 본 발명에 따라 제조된 필름의 두께가 15 내지 25 μm 가 되기 때문에 필름 제품의 보강 재료로 사용이 될 수 있도록 한다. 이러한 특성은 디스플레이의 개발에 응용이 가능하도록 한다. 또한 본 발명에 따른 박테리아 셀룰로오스 전도성 필름은 생체 적합성 및 전기 활성 고분자 특성으로 인하여 인공 근육에도 사용될 수 있다는 이점을 가진다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 셀룰로오스 전도성 필름의 제조 방법에 대한 실시 예를 도시한 것이다. 도 1에서 a: 물속에 팽윤이 된 박테리아 셀룰로오스, b: 계면활성제를 이용한 탄소나노튜브의 분산용액, c: 진공 건조를 시킨 순수한 박테리아 셀룰로오스 및 d: 진공 건조를 시킨 박테리아 셀룰로오스-탄소나노튜브 복합재료 필름을 각각 나타낸다.

도 2는 본 발명에 따른 동결 건조한 셀룰로오스(왼쪽) 및 정제된 다중벽 탄소나노튜브(오른쪽)의 전계방출 전자현미경 사진을 도시한 것이다.

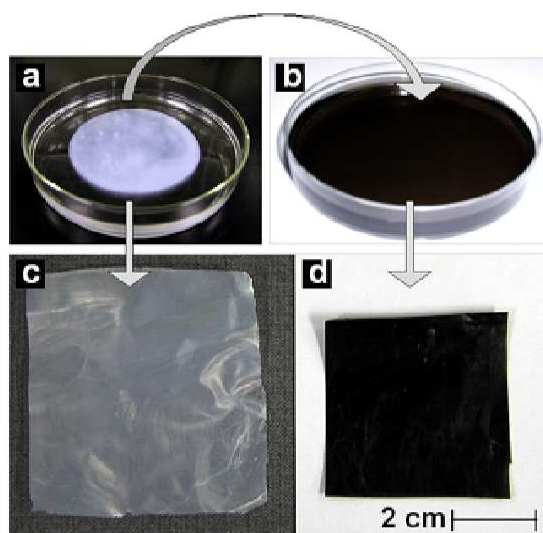
도 3은 본 발명에 따른 방법에 의하여 제조된 셀룰로오스 전도성 필름의 표면(왼쪽) 및 단면(오른쪽)의 전계방출 전자현미경 사진을 도시한 것이다.

도 4는 본 발명에 따른 방법에 의하여 제조된 셀룰로오스 탄소나노튜브 복합재료 필름의 투과 전자현미경 사진을 도시한 것이다.

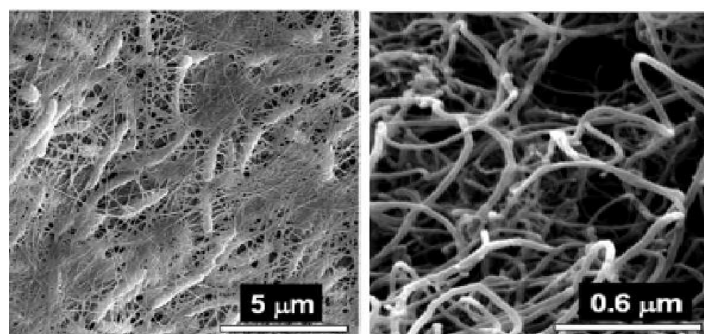
도 5는 탄소나노튜브가 셀룰로오스 막 속으로 도입되는 과정을 도시한 것이다. 도 5에서 좌측의 처음은 물속에 팽윤이 되어 있는 박테리아 셀룰로오스 및 계면활성제를 이용한 탄소나노튜브 분산 용액이 합해지는 것을 나타낸 것이다. 그리고 결과로 물속에 팽윤이 되어 있는 박테리아 셀룰로오스에 탄소나노튜브가 도입되고 이를 도시하고 있다. 이후 상온 건조가 된 후 최종적으로 박테리아 셀룰로오스/탄소나노튜브 복합재료필름이 제조되고, 이것이 우측 마지막에 도시되어 있다.

도면

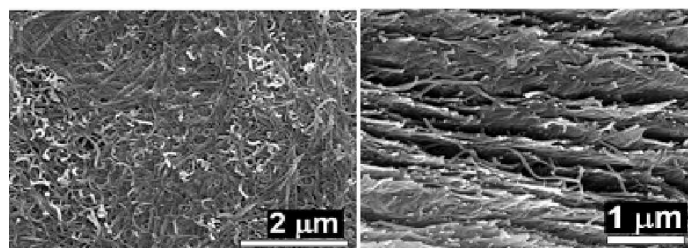
도면1



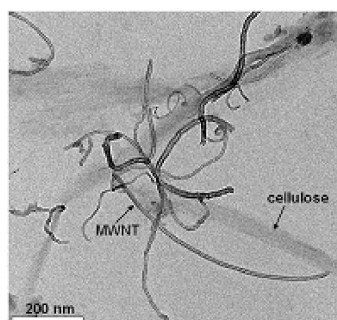
도면2



도면3



도면4



도면5

