

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012년 8월 16일 (16.08.2012)



(10) 국제공개번호
WO 2012/108619 A1

- (51) 국제특허분류:
C08L 33/06 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)
C08F 20/10 (2006.01) *H01B 1/24* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/009552
- (22) 국제출원일: 2011년 12월 12일 (12.12.2011)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0011073 2011년 2월 8일 (08.02.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **광주과학기술원 (GWANGJU INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)** [KR/KR]; 광주광역시 북구 첨단과기로 123(오룡동), 500-712 Gwangju (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **게켈러커트 (GECKELER, Kurt, E.)** [DE/KR]; 광주광역시 북구 첨단과기로 261(오룡동) 광주과학기술원 신소재공학과, 500-712 Gwangju (KR). **니시데히로유키 (NISHIDE, Hiroyuki)** [JP/KR]; 광주광역시 북구 첨단과기로 261(오룡동) 나노바이오재료 전자공학과, 500-712 Gwangju (KR). **최석주 (CHOI, Seok Ju)** [KR/KR]; 광주광역시 북구 첨단

과기로 261(오룡동) 나노바이오재료 전자공학과, 500-712 Gwangju (KR). **최원성 (CHOI, Wonsung)** [KR/KR]; 광주광역시 북구 첨단과기로 261(오룡동) 응용화학과, 500-712 Gwangju (KR).

(74) 대리인: **특허법인 대아 (DAE-A INTERNATIONAL IP & LAW FIRM)**; 서울특별시 강남구 역삼동 830-71 한양빌딩 3층, 135-936 Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

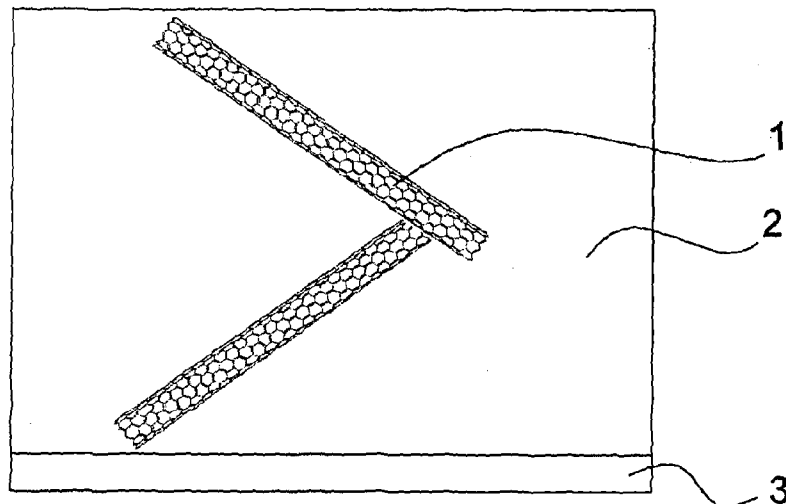
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: CARBON NANOTUBE-RADICAL POLYMER COMPOSITE AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

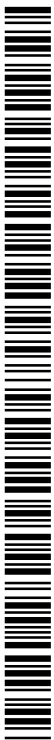
(54) 발명의 명칭: 탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체 및 이의 제조방법

[Fig. 1]



(57) Abstract: The present invention relates to a carbon nanotube-radical polymer composite and to a production method therefor, and relates to a polymer composite comprising carbon nanotubes and a radical polymer; being a carbon nanotube-radical polymer composite that has outstanding electrical conductivity and transparency and can be used in permeable batteries or flexible batteries, and also relates to a production method therefor.

(57) 요약서: 본 발명은 탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 탄소나노튜브와 라디칼 고분자로 이루어지는 고분자 복합체로서 전기전도도와 투명도가 우수하여 투과성 배터리 또는 휘어지는 배터리에 사용 가능한 탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.



WO 2012/108619 A1



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, —
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

청구범위 보장 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를
접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙
48.2(h))

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 탄소나노튜브와 라디칼 고분자로 이루어지는 고분자 복합체로서 전기전도도와 투명도가 우수하여 투과성 배터리 또는 휘어지는 배터리에 사용가능한 탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 탄소나노튜브는 벌집모양의 길다란 탄소구조를 가지고 있고 원통직경이 수십 나노미터(nm는 10억분의 1m)에 불과한 물질이며 탄소 6개로 이뤄진 육각형들이 서로 연결되어 관 모양을 형성하고 있는 물질로서 구리와 전기전도도가 비슷하고 열전도율은 다이아몬드와 같고 강도는 강철보다 1백배나 우수한 특성을 갖는다.
- [3] 1991년 일본 NEC의 이지마 수미오 박사가 탄소의 구조를 조사하는 과정에서 우연히 발견된 물질로서, 탄소나노튜브는 지름이 머리카락 1만분의 1에 불과한 벌집모양의 길다란 관으로 전기기계적 특성이 우수하여 차세대 반도체의 소재로 연구되고 있다.
- [4] 상기 탄소나노튜브는 다양한 복합재료의 성분으로 활용되고 있고 특이한 구조 및 물성, 예를 들면 높은 전기 전도성, 열적 안정성 및 기계적 강도로 인한 다기능성은 정보통신기기의 필수인 평면표시소자, 고집적 메모리소자, 2차 전지 및 초고용량 캐패시터, 수소저장물질, 화학 센서, 고강도/초경량 복합재료, 정전기 제거 복합 재료, 전자파 차폐물질 등에 응용성이 뛰어나며, 기존의 소자가 갖는 한계를 넘어설 가능성을 지니고 있어, 이에 관한 다양한 연구가 이루어지고 있다.
- [5] 그러나 탄소나노튜브는 탄소나노튜브가 갖는 긴 길이 및 반테르발스 힘에 의하여 상호 응집함으로써 고분자 재료 내에서 낮은 분산도를 가지므로 그 응용성 및 생산성면에서 문제점이 있고, 또한, 상기 탄소나노튜브는 검정색을 띠고 있어 이로 인하여 투명한 배터리 등에는 적용하지 못하는 한계를 가지고 있다.
- [6] 따라서, 상기와 같은 문제점을 해결하여 탄소나노튜브의 잠재성을 이용하여 다양한 분야에서 적용할 수 있는 연구가 필요한 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

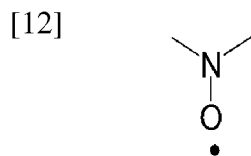
- [7] 본 발명의 목적은, 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로,

저하중 비율에서 퍼콜레이션 네트워크를 형성하는 탄소나노튜브와 고투명도를 나타내는 라디칼 고분자로 이루어지는 복합체로서, 탄소나노튜브를 하나 이상의 니트록사이드 모이어티(moiety)를 가지는 라디칼 고분자와 초음파처리 및 초원심분리에 의해 혼합하여 고분자 복합체를 제조함으로써 유연성, 높은 전기전도도, 높은 충방전율 및 고투명도를 갖는 탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

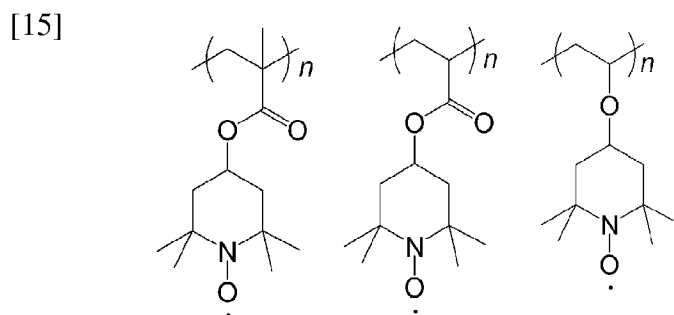
- [8] 상술한 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 탄소나노튜브 및 라디칼 고분자를 포함하는 탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체 및 이의 제조방법을 제공한다.
- [9] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 탄소나노튜브는 단일벽, 이중벽 또는 다중벽의 나노직경의 섬유상을 가지는 탄소튜브, 탄소섬유 및 탄소블로부터 선택되는 1종 이상을 포함한다.
- [10] 본 발명의 바람직한 다른 일 실시예에 따르면, 상기 라디칼 고분자는 하기 화학식 1로 표시되는 하나 이상의 니트록사이드 모이어티를 포함하는 라디칼 고분자를 포함한다

[11] [화학식 1]



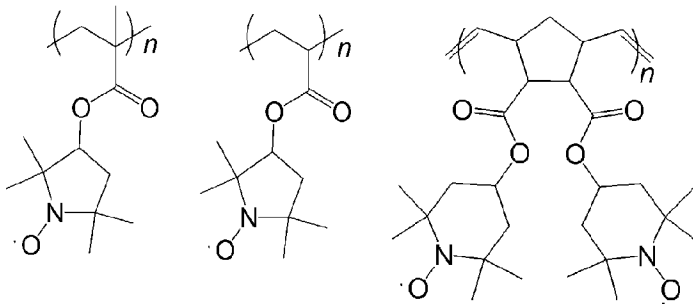
- [13] 본 발명의 바람직한 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 라디칼 고분자는 하기 화학식 2 내지 화학식 7로 표시되는 화합물로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.

[14] [화학식 2] [화학식 3] [화학식 4]



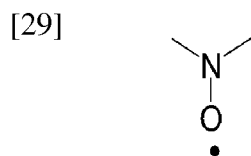
[16] [화학식 5] [화학식 6] [화학식 7]

[17]



- [18] 본 발명의 바람직한 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 라디칼 고분자는 폴리(2,2,6,6-테트라메틸피페리디닐옥시-4-일-메타크릴레이트)(PTMA)일 수 있다.
- [19] 본 발명의 바람직한 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체의 함량은 탄소나노튜브 1-20 중량% 및 라디칼 고분자 80-99 중량%로 이루어질 수 있다.
- [20] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면,
- [21] (1) 탄소나노튜브를 유기용매에 첨가한 후, 초음파처리 및 초원심분리를 하여 분산시켜 분산액을 제조하는 단계;
- [22] (2) 상기 분산액을 라디칼 고분자 용액에 첨가시켜 초음파처리하여 탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체를 제조하는 단계
- [23] 를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체의 제조방법을 제공한다.
- [24] 본 발명의 바람직한 다른 일 실시예에 따르면, 상기 유기용매는 α -디클로로벤젠, 벤젠, DMF, 모노클로로벤젠 및 N-메틸피롤리돈 등으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [25] 본 발명의 바람직한 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 유기용매의 함량은 탄소나노튜브 100 중량부에 대하여 유기용매 100-500 중량부일 수 있다.
- [26] 본 발명의 바람직한 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 라디칼 고분자 용액은 상기 라디칼 고분자 100 중량부에 대하여 유기용매 30-500 중량부를 포함할 수 있다.
- [27] 본 발명의 바람직한 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 라디칼 고분자는 하기 화학식 1로 표시되는 하나 이상의 니트록사이드 모이어티를 포함하는 라디칼 고분자를 포함한다

[28] [화학식 1]

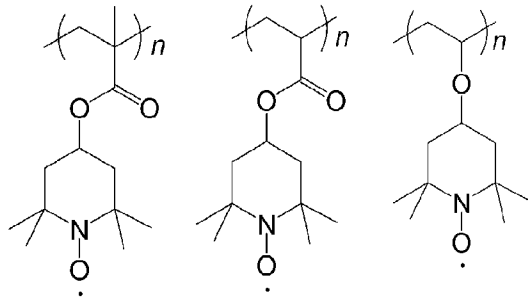


- [30] 본 발명의 바람직한 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 라디칼 고분자는 하기

화학식 2 내지 화학식 7로 표시되는 화합물로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.

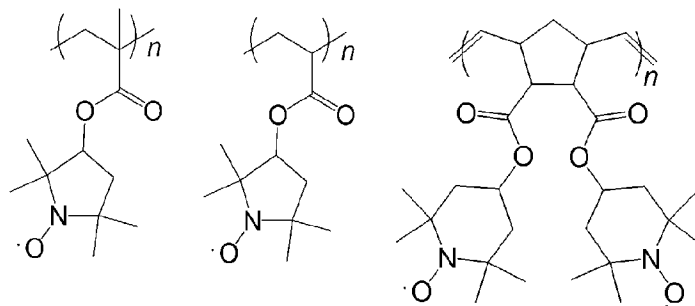
[31] [화학식 2] [화학식 3] [화학식 4]

[32]



[33] [화학식 5] [화학식 6] [화학식 7]

[34]



[35] 본 발명의 바람직한 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 라디칼 고분자는 폴리(2,2,6,6-테트라메틸피페리디닐옥시-4-일-메타크릴레이트)(PTMA)일 수 있다.

[36] 본 발명의 바람직한 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체는 탄소나노튜브 1-20 중량% 및 라디칼 고분자 80-99 중량%로 이루어질 수 있다.

[37] 본 발명의 바람직한 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 (1) 단계의 분산은 유기용매 내에 탄소나노튜브를 첨가시켜 0-30 °C에서 30 분 내지 2 시간 동안 초음파처리 및 13,000-19,000 g에서 20 분 내지 1시간 동안 초원심분리를 이용하여 수행할 수 있다.

[38] 본 발명의 바람직한 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 (2) 단계는 상기 분산액을 라디칼 고분자 용액에 첨가시켜 0-30 °C에서 1-10 분 동안 초음파처리하여 수행할 수 있다.

발명의 효과

[39] 본 발명에 따른 탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체 및 이의 제조방법에 따르면 탄소나노튜브의 네트워크와 라디칼 고분자를 기본으로 하여 이루어짐으로써 유연성, 향상된 전기전도도, 높은 충방전율 및 고투명도를 가져 두꺼운 필름으로서 높은 충방전율 성능을 나타내는 휘어지는 배터리 및 투명창에서 적용가능한 투명 배터리에 적용가능하며, 센서, 나노전자,

전기변색소자(electrochromic device) 및 태양전지 등의 다양한 분야에서 기존 물질이 갖는 한계를 극복할 수 있는 신규 재료로서 다양한 산업적 응용을 기대할 수 있다.

도면의 간단한 설명

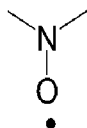
- [40] 도 1에서, 1은 탄소나노튜브, 2는 라디칼 폴리머, 3은 전류공급판을 나타낸 것으로 본 발명에 따른 탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체의 그림을 나타낸 것이며, 탄소나노튜브(1)는 반데르발스 상호작용을 통해 라디칼 고분자(2)로 잘 감싸져서 유기용매, 예를 들면 클로로포름에도 용해된다.
- [41] 도 2는 본 발명에 따른 본 발명에 따른 탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체(a) 및 라디칼 고분자의 방전커브(b)를 나타낸 그래프로서, 본 발명에 따른 탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체로 이루어진 전극이 라디칼 고분자로만 이루어진 전극보다 높은 속도 성능을 가지고 있다는 것을 나타낸 것으로, 본 발명에 따른 탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체는 10 초 내에 총 캐패시티의 72%까지 충전하는 것을 나타낸다. 도 2(a)의 커브는 왼쪽부터, 10C, 30C, 100C, 300C, 600C를 나타내는 것으로 1C는 1시간 내에 완전 방전되는 것이고, 2C는 30 분 이내에 완전 방전되는 것을 의미한다.
- [42] 또한, 도 2(c)에서 ●는 탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체를 ○는 라디칼 고분자를 의미하는 것으로 본 발명에 따른 탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체가 라디칼 고분자에 비해 보다 높은 캐패시티(capacity)를 가짐을 알 수 있다.

[43]

발명의 실시를 위한 형태

- [44] 본 발명에서는 탄소나노튜브와 라디칼 고분자를 포함하는 탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체를 제조함으로써, 이들의 뛰어난 전기화학적 특성 및 높은 투명도를 확인하였다.
- [45] 본 발명에 따른 탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체는 탄소나노튜브 및 하기 화학식 1로 표시되는 하나 이상의 니트로사이드 모이어티를 포함하는 라디칼 고분자를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [46] [화학식 1]

[47]



- [48] 본 발명에 사용되는 탄소나노튜브는 높은 전기전도성과 저하중에서의 퍼콜레이션 네트워크의 형성과 같은 뛰어난 특성을 가져 배터리에 있어서, 전류 공급판에 적합하게 사용가능한 물질로서, 마이크로스케일 구조에 의해 특성화된 탄소섬유는 라디칼 고분자와 혼합하여 대전량 분포(charge distribution)를 상승시킬 수 있다. 상기 탄소나노튜브는 높은 전기 전도도를

나타내는 라디칼 고분자에서 분산이 매우 잘 된다. 따라서, 탄소나노튜브는 탄소나노튜브의 높은 전기전도도를 근거로 하여 라디칼 고분자로 전자를 분산시킬 수 있다. 이것은 전해액으로 침투가능하다.

[49] 또한, 상기 탄소나노튜브는 전도성 입자로서 라디칼 고분자와 혼합되어 고분자 복합체로 이루어져 전도성을 부여한다. 전도성이 부여된 복합체는 전자파 차폐 성질을 가지고, 가공도 용이하므로 핸드폰 케이스와 같은 다양한 분야에 응용이 가능하다. 또한 탄소나노튜브가 포함된 복합체는 기계적 강도도 향상된다.

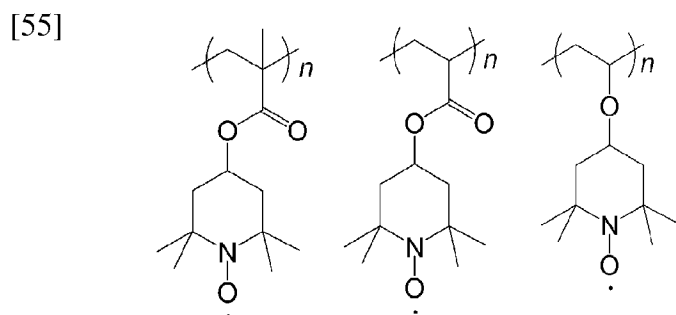
[50] 상기 탄소나노튜브는 단일벽, 이중벽 또는 다중벽까지 나노직경의 섬유상을 가지는 어떠한 형태의 탄소튜브, 탄소섬유 및 탄소뿔 등으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.

[51] 상기 탄소나노튜브는 시판 중인 탄소나노튜브일 수 있으며, 필요에 따라 시판 중인 탄소나노튜브를 추가적으로 건조 및/또는 정제한 것일 수 있다.

[52] 본 발명에 사용되는 라디칼 고분자는 양극, 전기전도 탄소 섬유, 및 전류 공급관으로 이루어지는 라디칼 배터리내에서 일반적으로 라디칼 고분자로 이루어지는 양극-활성 물질로서 적용할 수 있다. 또한, 상기 라디칼 고분자는 탄소나노튜브의 단점을 보완하기 위해 사용되는 것으로, 80 중량%의 탄소섬유를 포함하는 상대적으로 높은 조성물로 이루어지는 복합체의 형태내에서 원자량-근거로된 이론적 캐패시터는 일반적인 라디칼 배터리와 견줄만하나, 상기의 경우에 탄소섬유가 다량 포함되어 있어, 이로 이루어진 전극은 모두 검정색을 띠므로 투명 배터리용 라디칼 고분자의 이점을 제한한다. 따라서, 탄소나노튜브는 높은 전기 전도성을 나타내지만, 그 색으로 인하여 투과성 재질(transmissive material)로 사용하기에는 불가피하다. 따라서, 본 발명에 사용되는 라디칼 고분자를 첨가함으로써 투명성을 나타내도록 하여 투과성 배터리에 사용할 수 있다.

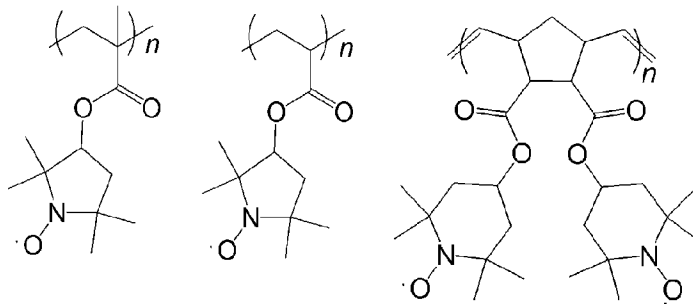
[53] 본 발명에 사용되는 라디칼 고분자는 니트록사이드 모이어티를 하나 이상 포함하는 화합물이면 특별히 한정은 없고, 예를 들면, 하기 화학식 2 내지 화학식 7로 표시되는 화합물로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.

[54] [화학식 2] [화학식 3] [화학식 4]



[56] [화학식 5] [화학식 6] [화학식 7]

[57]



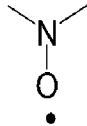
- [58] 상기 라디칼 고분자는 화학식 2로 표시되는 폴리(2,2,6,6-테트라메틸피페리디닐옥시-4-일-메타크릴레이트)(PTMA)가 가장 바람직한데, 이는 PTMA가 탄소나노튜브를 감싸기에 구조적으로 가장 적절하기 때문에 바람직하다.
- [59] 본 발명에 따른 상기 탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체는 탄소나노튜브 1-20 중량% 및 라디칼 고분자 80-99 중량%로 이루어지는 것이 바람직한데, 탄소나노튜브 1 중량% 미만 및 라디칼 고분자 99 중량%를 초과하면 탄소나노튜브간 상호연결 부분이 적어 복합체의 전기전도도가 낮아질 수 있어 바람직하지 않고, 라디칼 고분자 80 중량% 미만 및 탄소나노튜브 20 중량%를 초과하면 탄소나노튜브의 분산성이 낮아져 복합체의 전체적인 물성이 저하될 수 있고 다량의 탄소나노튜브가 포함되어 투명성이 떨어질 수 있어 바람직하지 않다.
- [60] 본 발명에 따른 탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체의 제조방법은
- [61] (1) 탄소나노튜브를 유기용매에 첨가한 후, 초음파처리 및 초원심분리를 하여 분산시켜 분산액을 제조하는 단계;
- [62] (2) 상기 분산액을 라디칼 고분자 용액에 첨가시켜 초음파처리하여 탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체를 제조하는 단계
- [63] 를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [64] 상기 탄소나노튜브는, 그 종류에 특별히 한정이 없고, 예를 들면 단일벽, 이중벽 또는 다중벽의 섬유상을 가지는 어떠한 형태의 탄소튜브, 탄소섬유 및 탄소빨 등으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있고, 상기 탄소나노튜브는 시판 중인 탄소나노튜브일 수 있으며, 필요에 따라 시판 중인 탄소나노튜브를 추가적으로 건조 및/또는 정제한 것일 수 있다.
- [65] 상기 유기용매는, 그 종류에 특별히 한정이 없고, 예를 들면 *o*-디클로로벤젠, 벤젠, DMF, 모노클로로벤젠, N-메틸피롤리돈 등으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있고, 혼합비율은 특별히 한정이 없으며, 예를 들면 1:9-9:1일 수 있다.
- [66] 상기 유기용매의 함량은 탄소나노튜브 100 중량부에 대하여 유기용매 100-500 중량부인 것이 바람직한데, 상기 범위를 벗어나면 분산이 제대로 이루어지지 않아 바람직하지 않다.
- [67] 상기 라디칼 고분자 용액은 상기 라디칼 고분자 100 중량부에 유기용매 30-500

중량부를 포함하는 것이 바람직한데, 상기 유기용매는, 그 종류에 특별히 한정 없이, 예를 들면 α -디클로로벤젠, 벤젠, DMF, 모노클로로벤젠, N-메틸피롤리돈 등으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있고, 혼합비율은 특별히 한정 없으며, 예를 들면 1:9-9:1일 수 있다.

[68] 상기 라디칼 고분자는 하기 화학식 1로 표시되는 하나 이상의 니트로사이드 모이어티를 포함하는 것이 바람직하다.

[69] [화학식 1]

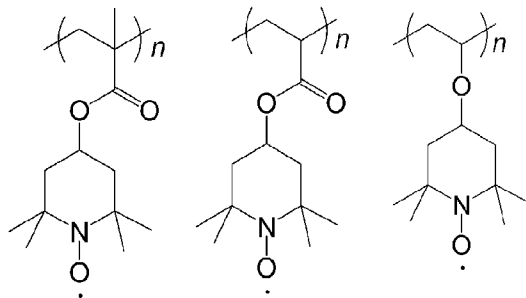
[70]



[71] 구체적으로, 상기 라디칼 고분자는 하기 화학식 2 내지 화학식 7로 표시되는 화합물로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.

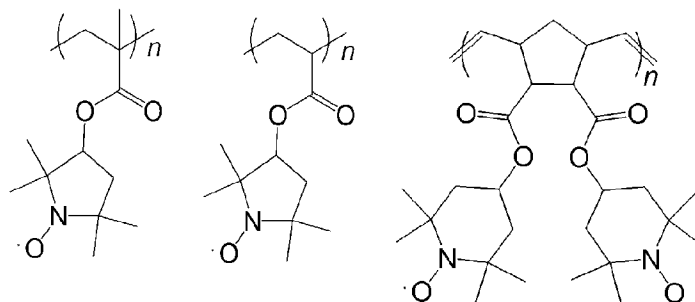
[72] [화학식 2] [화학식 3] [화학식 4]

[73]



[74] [화학식 5] [화학식 6] [화학식 7]

[75]



[76] 본 발명에 따른 상기 탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체는 탄소나노튜브 1-20 중량% 및 라디칼 고분자 80-99 중량%로 이루어질 수 있는데, 이에 특별히 한정 없다.

[77] 상기 (1) 단계는 유기용매 내에 탄소나노튜브를 첨가시켜 0-30 °C에서 30 분 내지 2 시간 동안 초음파처리 및 13,000-19,000 g에서 20 분 내지 1시간 동안 초원심분리를 이용하여 수행하는 것이 바람직한데, 상기 범위를 벗어나면 분산이 제대로 이루어지지 않아 바람직하지 않다.

[78] 상기 (2) 단계는 상기 분산액을 라디칼 고분자 용액에 첨가시켜 0-30 °C에서

1-10 분 동안 초음파처리하여 수행하는 것이 바람직한데, 상기 범위를 벗어나면 고분자 자체의 안정성을 유지하기가 어렵기 때문에 바람직하지 않다.

[79] 본 발명에 따른 탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체는 전기전도도와 투명도가 우수하여 투명창에서 사용가능한 투명 배터리에 적용가능하다.

[80] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 이에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[81] 실시예 1 및 비교예 1-2

[82] 실시예 1

[83] 단일벽 탄소나노튜브(SWNT)(상품명: BU-202, 제조사: Bucky USA) 5 mg을 o-DCB(10 mL) 내에서 아이스배스에서 40 분 동안 초음파처리하여 SWNT 분산액을 얻었다. 상기 분산액을 16,000 g에서 30 분 동안 원심분리하였다. 상기 상등액(0.5 ml)을 폴리(2,2,6,6-테트라메틸피페리디닐옥시-4-일-메타크릴레이트) 5 mg을 포함하는 DCB 용액(3 mL)에 첨가하였다. 상기 결과의 혼합물을 5 분 동안 더 초음파처리한 후, 최종 혼합물(0.5 ml)을 ITO 기판 위에 1.5-2.5 cm²의 넓이에 드롭-캐스트하고 진공 오븐하 50 °C에서 건조하여 탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체 필름을 형성하였고, 상기 복합체 필름의 투명도와 전기전도도를 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[84] 비교예 1

[85] 단일벽 탄소나노튜브(SWNT)를 0.005 mg 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였고, 투명도와 전기전도도를 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[86] 비교예 2

[87] 단일벽 탄소나노튜브(SWNT)를 30 mg 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였고, 투명도와 전기전도도를 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[88] 표 1

[Table 1]

	실시예 1	비교예 1	비교예 2
투명도(%) ¹⁾	80%	86%	72%
전기전도도(S/cm) ²⁾	1	0.7	1.3

[89] 주) 1) UV-visible spectroscopy로 측정함.

[90] 2) 4-프로브 방법에 따라 측정하였다.

[91] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1은 전기 전도도와 투명도가 높은 값을 나타내어 투명 배터리에 적용가능함을 알 수 있다. 그러나, 비교예 1은

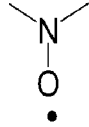
탄소나노튜브의 양이 매우 적어 투명도는 높으나 전기전도도가 크게 하락하였고, 비교예 2의 경우에는 탄소나노튜브가 다량 첨가되어 전기전도도는 향상되었으나 투명도가 72% 이어서 투명 배터리에 사용하기에는 부적합할 수 있다.

- [92] 상기 도 1을 참조하면, 실시예 1의 탄소나노튜브-라디칼 복합체는 어닐링 및 건조하는 동안에 매트릭스 내에 표면화 또는 침적없이 잘 분산되었음을 알 수 있다. 실시예 1은 550 nm에서 80% 이상의 투명도를 나타내었다. 또한 실시예 1의 복합체는 높은 분산도로 인해 블랙 투명한 외형을 나타내는 탄소 나노튜브를 추가로 첨가할 필요가 없다.
- [93] 또한, 실시예 1은 투명도가 높아 투명창에서 적용가능한 배터리에 적용할 수 있다. 따라서, 실시예 1은 전기변색소자, 태양전지 및 투명한 배터리에 적용할 수 있다.
- [94] 또한, 실시예 1의 예비 전도도는 0.83%의 낮은 임계점을 나타내었고, 0.78V에서 가역 환원파를 나타내었으며, 반쪽 전지(half cell)는 99 mAh/g의 캐패시터를 나타내었고, 780 nm의 필름 두께를 갖는 이론 캐패시터는 90%(111 mAh/g) 이었다.

청구범위

- [청구항 1] 탄소나노튜브 및 하기 화학식 1로 표시되는 하나 이상의 니트로사이드 모이어티를 포함하는 라디칼 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체.

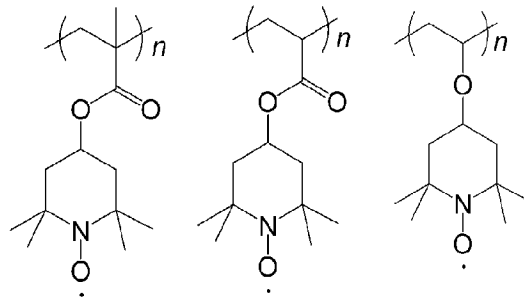
[화학식 1]



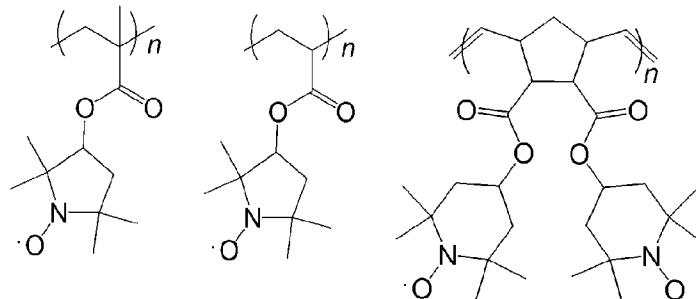
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 단일벽, 이중벽 또는 다중벽의 나노직경의 섬유상을 가지는 탄소튜브, 탄소섬유 및 탄소궤로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체.

- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 라디칼 고분자는 하기 화학식 2 내지 화학식 7로 표시되는 화합물로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체.

[화학식 2] [화학식 3] [화학식 4]



[화학식 5] [화학식 6] [화학식 7]



- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 라디칼 고분자는 폴리(2,2,6,6-테트라메틸피페리디닐옥시-4-일-메타크릴레이트)(PTMA)인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체.

- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체는 탄소나노튜브 1-20 중량% 및 라디칼 고분자 80-99 중량%로

이루어지는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체.

[청구항 6]

(1) 탄소나노튜브를 유기용매에 첨가한 후, 초음파처리 및 초원심분리를 하여 분산시켜 분산액을 제조하는 단계;
(2) 상기 분산액을 라디칼 고분자 용액에 첨가시켜 초음파처리하여 탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체를 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체의 제조방법.

[청구항 7]

제6항에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 단일벽, 이중벽 또는 다중벽의 나노직경의 섬유상을 가지는 탄소튜브, 탄소섬유 및 탄소뿔로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체의 제조방법.

[청구항 8]

제6항에 있어서, 상기 유기용매는 α -디클로로벤젠, 벤젠, DMF, 모노클로로벤젠, N-메틸피롤리돈으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체의 제조방법.

[청구항 9]

제8항에 있어서, 상기 유기용매의 함량은 탄소나노튜브 100 중량부에 대하여 유기용매 100-500 중량부인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체의 제조방법.

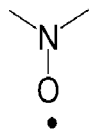
[청구항 10]

제6항에 있어서, 상기 라디칼 고분자 용액은 상기 라디칼 고분자 100 중량부에 유기용매 30-500 중량부를 포함하고, 상기 유기용매는 α -디클로로벤젠, 벤젠, DMF, 모노클로로벤젠, N-메틸피롤리돈으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체의 제조방법.

[청구항 11]

제10항에 있어서, 상기 라디칼 고분자는 하기 화학식 1로 표시되는 하나 이상의 니트록사이드 모이어티를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체의 제조방법.

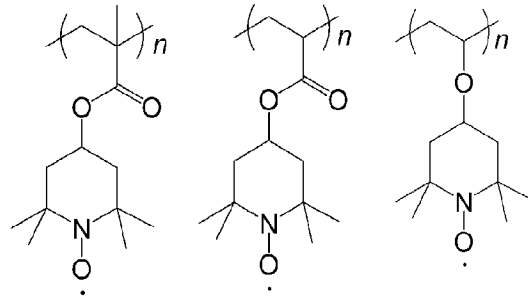
[화학식 1]



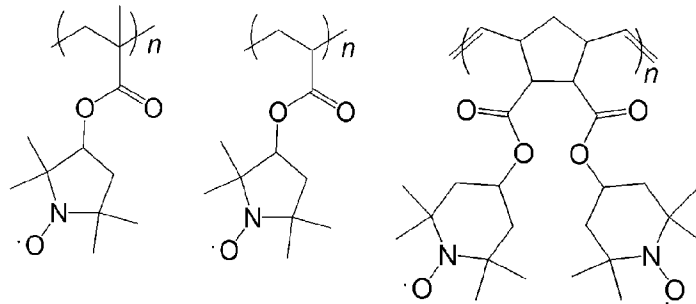
[청구항 12]

제11항에 있어서, 상기 라디칼 고분자는 하기 화학식 2 내지 화학식 7로 표시되는 화합물로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체의 제조방법.

[화학식 2] [화학식 3] [화학식 4]



[화학식 5] [화학식 6] [화학식 7]



[청구항 13]

제6항에 있어서, 상기 탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체는 탄소나노튜브 1-20 중량% 및 라디칼 고분자 80-99 중량%로 이루어지는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체의 제조방법.

[청구항 14]

제6항에 있어서, 상기 (1) 단계의 분산은 유기용매 내에 탄소나노튜브를 첨가시켜 0-30 °C에서 30 분 내지 2 시간 동안 초음파처리 및 13,000-19,000 g에서 20 분 내지 1시간 동안 초원심분리를 이용하여 수행하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체의 제조방법.

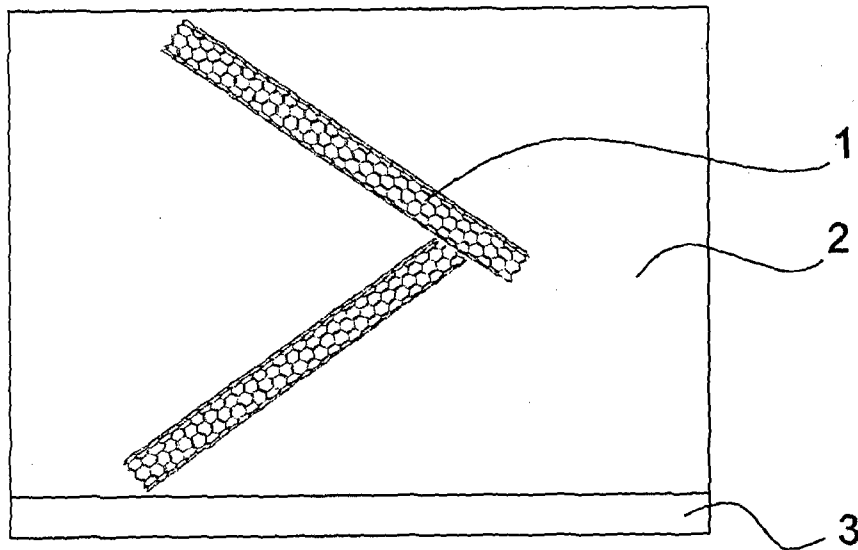
[청구항 15]

제6항에 있어서, 상기 (2) 단계는 상기 분산액을 라디칼 고분자 용액에 첨가시켜 0-30 °C에서 1-10분 동안 초음파처리하여 수행하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체의 제조방법.

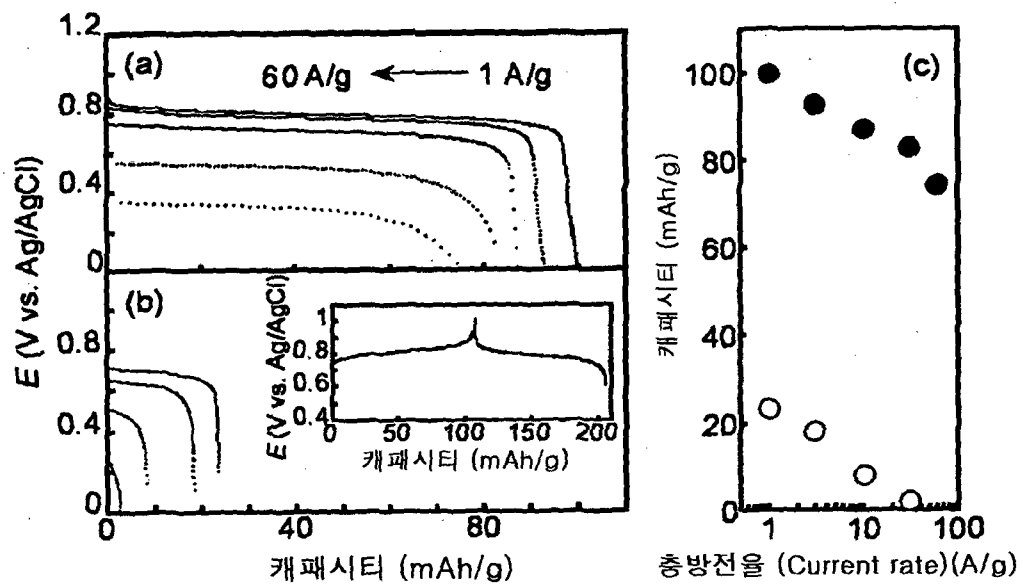
[청구항 16]

제6항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재되어 있는 탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체의 제조방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 투명 배터리.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2011/009552**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08L 33/06(2006.01)i, C08F 20/10(2006.01)i, C08K 3/04(2006.01)i, H01B 1/24(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L 33/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: PTMA, poly radical, organic radical electrode, PTMA-carbon composite, carbon nanotube, CNT wrapping

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CHOI, W. et al. "Radical Polymer-Wrapped SWNTs at a Molecular Level: High Rate Redox Mediation Through a Percolation Network for a Transparent Charge-Storage Material." In: Adv. Mater., 22 August 2011, Vol.23, pp. 4440-4443 See pages 4440-4442.	1-16
A	KIM, J.-K. et al. "Organic Radical Battery with PTMA Cathode: Effect of PTMA Content on Electrochemical Properties." In: J. Ind. Eng. Chem., 2008, Vol. 14, pp. 371-376. See the entire document.	1-16
A	LI, H.-Q et al. "A Study of Nitroxide Polyradical/Activated Carbon Composite as the Positive Electrode Material for Electrochemical Hybrid Capacitor." In: Electrochimica Acta. 2007, Vol. 52, pp. 2153-2157. See the entire document.	1-16
A	NISHIDE, H. et al. "Organic Radical Battery: Nitroxide Polymers as a Cathode-Active Material." In: Electrochimica Acta, 2004, Vol. 50, pp. 827-831. See the entire document.	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 JUNE 2012 (19.06.2012)

Date of mailing of the international search report

19 JUNE 2012 (19.06.2012)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2011/009552

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	TAHARA, S. "State of Pacific Rim Nanotech., Specially in Asia.", NEC Corporation, 18 May 2010 See the entire document.	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2011/009552

Patent document
cited in search report

Publication
date

Patent family
member

Publication
date

NONE

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08L 33/06(2006.01)i, C08F 20/10(2006.01)i, C08K 3/04(2006.01)i, H01B 1/24(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08L 33/06 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌		
국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: PTMA, poly radical, organic radical electrode, PTMA-carbon composite, carbon nanotube, CNT wrapping		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
PX	CHOI, W. et al. 'Radical Polymer-Wrapped SWNTs at a Molecular Level: High Rate Redox Mediation Through a Percolation Network for a Transparent Charge-Storage Material.' In: Adv. Mater., 22 August 2011, Vol. 23, pp. 4440-4443. 4440-4442 페이지 참조.	1-16
A	KIM, J.-K. et al. 'Organic Radical Battery with PTMA Cathode: Effect of PTMA Content on Electrochemical Properties.' In: J. Ind. Eng. Chem., 2008, Vol. 14, pp. 371-376. 문서 전체 기재 참조.	1-16
A	LI, H.-Q. et al. 'A Study of Nitroxide Polyradical/Activated Carbon Composite as the Positive Electrode Material for Electrochemical Hybrid Capacitor.' In: Electrochimica Acta, 2007, Vol. 52, pp. 2153-2157. 문서 전체 기재 참조.	1-16
A	NISHIDE, H. et al. 'Organic Radical Battery: Nitroxide Polymers as a Cathode-Active Material.' In: Electrochimica Acta, 2004, Vol. 50, pp. 827-831. 문서 전체 기재 참조.	1-16
☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2012년 06월 19일 (19.06.2012)		국제조사보고서 발송일 2012년 06월 19일 (19.06.2012)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 82-42-472-7140		심사관 정두영 전화번호 82-42-481-8699 

C (계속). 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	TAHARA, S. 'State of Pacific Rim Nanotech., Specially in Asia.', NEC Corporation, 18 May 2010. 문서 전체 기재 참조.	1-16

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

없음