 <b>(19) 대한민국특허청(KR)</b> <b>(12) 공개특허공보(A)</b>	<b>(11) 공개번호</b> 10-2012-0090383 <b>(43) 공개일자</b> 2012년08월17일
<b>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)</b> D01F 9/12 (2006.01) D01D 5/24 (2006.01) D06M 15/333 (2006.01) <b>(21) 출원번호</b> 10-2011-0010764 <b>(22) 출원일자</b> 2011년02월07일 심사청구일자 2011년02월07일	<b>(71) 출원인</b> 숭실대학교산학협력단 서울특별시 동작구 상도로 369 (상도동) <b>(72) 발명자</b> 정영진 서울특별시 서초구 잠원로14길 41, 한신아파트 325동 1204호 (잠원동) 정연수 강원도 동해시 천곡1길 3, 유공타워 404호 (천곡동) <b>(74) 대리인</b> 김미숙, 윤여강, 김지용

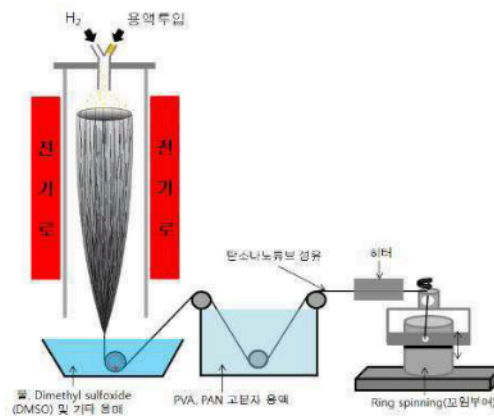
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 탄소나노튜브 섬유제조

### (57) 요약

본 발명은 아세톤, 촉매 및 활성제를 포함하는 용액을  $\mu\text{m}$  단위의 미세입자로 분사하는 단계를 포함하는 탄소나노튜브 섬유의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 탄소나노튜브 섬유 제조 방식은 종래 불연속적 방식과 달리 탄소나노튜브 제조용 용액을  $500\ \mu\text{m}$  이하의 직경으로 분사하는 방식을 이용하여 구조 및 섬유의 직경제어가 용이한 연속적 방식으로 탄소나노튜브 섬유를 제조하는 방식으로, 탄소나노튜브 고유의 물성을 그대로 보유하여 높은 순도, 인장강도 및 전기전도도를 보유하는 획기적인 탄소나노튜브 섬유의 제조 방법에 해당한다. 본 발명의 탄소나노튜브 섬유는 탄소나노튜브가 가지는 고유의 성질을 그대로 활용하여, 전자파차폐, 전자기파 흡수, 센서, 배터리, 의료용, 파워케이블, 스마트의류, 전계방출소자, 태양전지전극, 압전소자 등의 다양한 응용분야에 사용될 수 있다.

### 대 표 도 - 도3



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

다음의 단계를 포함하는 탄소나노튜브 섬유 제조 방법:

- (a) 아세톤, 촉매 및 활성제를 포함하는 탄소나노튜브 섬유 제조용 용액을 제조하는 단계;
- (b) 온도 500-1,500℃의 수직 전기로의 상단부에 상기 용액을 1-100 ml/hr 속도로 직경 500  $\mu\text{m}$  이하 단위의 미세입자로 분사하는 단계;
- (c) 상기 분사된 용액이 분사 속도 및 중력에 의해 전기로를 통과하며 탄소나노튜브 집합체를 형성하는 단계; 및
- (d) 상기 단계 (c)에서 형성된 탄소나노튜브 집합체를 수직 전기로의 하단부에 결합된 수축 욕조에 통과시켜 섬유화된 탄소나노튜브 섬유를 수득하는 단계.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 촉매는 전체 탄소나노튜브 섬유 제조용 용액 기준 0.1-4.0 wt%이며 상기 활성제는 0.05-3.0 wt%인 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 촉매는 메탈로센(metallocene)이며 상기 활성제는 싸이오펜(thiophene)인 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 직경 500  $\mu\text{m}$  이하 단위의 미세입자는 1-100  $\mu\text{m}$  단위의 미세입자인 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 분사는 탄소나노튜브 섬유 제조용 용액을 가스 상태로 주입하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 분사는 수소 가스를 이용하여 분사하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 수소 가스는 수직 전기로 하단부를 통하여 배출되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 수축 욕조는 유기용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 유기용매는 물, 알코올, DMSO(Dimethyl sulfoxide) 및 아세톤으로 구성된 군으로부터 선택되는 1 이상의 용매인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 수직 전기로 및 수축 욕조는 서로 결합되어 외부 유체의 흐름으로부터 영향을 받지 않도록 하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 방법은 섬유화된 탄소나노튜브 섬유를 코팅 욕조에 통과시켜 코팅하는 단계 (e)를 추가적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 12

제 11 항에 있어서, 상기 코팅 욕조는 폴리비닐알코올 또는 폴리아크릴로니트릴 용액을 포함하는 것으로 하는 방법.

#### 청구항 13

제 1 항에 있어서, 상기 방법은 섬유화된 탄소나노튜브 섬유를 코팅 욕조에 통과시켜 코팅하는 단계 (e) 및 꼬임장치를 이용하여 상기 탄소나노튜브 섬유에 꼬임을 부여하는 단계 (f)를 추가적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 14

제 13 항에 있어서, 상기 방법은 꼬임을 부여하는 단계 (f) 전에 열처리하는 단계(pre-f) 또는 후에 열처리하는 단계(post-f)를 추가적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 탄소나노튜브 섬유.

#### 청구항 16

제 15 항에 있어서, 상기 탄소나노튜브 섬유는 1-100  $\mu\text{m}$  단위의 직경을 갖는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 섬유.

#### 청구항 17

제 15 항에 있어서, 상기 탄소나노튜브 섬유는 탄소나노튜브의 함량이 80-99 wt%인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 섬유.

## 청구항 18

제 15 항에 있어서, 상기 탄소나노튜브 섬유는 인장강도가 4-40 g/d인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 섬유.

## 청구항 19

제 15 항의 탄소나노튜브 섬유를 포함하는 소재.

## 명세서

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 아세톤, 촉매 및 활성제를 포함하는 용액을  $\mu\text{m}$  단위의 미세입자로 분사하는 단계를 포함하는 탄소나노튜브 섬유의 제조방법 및 그에 따른 탄소나노튜브 섬유에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 탄소나노튜브 필라멘트는 고분자에 탄소나노튜브가 혼합되어 복합체로 만들어지는 것과 순수하게 탄소나노튜브만으로 제조되는 것으로 나눌 수 있다. 전자의 경우는 탄소나노튜브를 기지 물질인 고분자를 용매 또는 열로 녹인 후 탄소나노튜브와 혼합하여 복합체로 제조하며 탄소나노튜브의 분산기술이 핵심기술이며, 후자의 경우에는 기판위에 탄소나노튜브를 생성 후에 후공정을 통하여 필라멘트를 만드는 방법이 대표적이다.

[0003] 탄소나노튜브 용액을 주사기를 이용하여 폴리비닐알코올(Polyvinyl alcohol, PVA) 용액이 담긴 비이커에 방사하는 방법들은 여러 문헌(Science 2000: 290:1331-1334, Carbon 2002: 40: 1741-1749, Applied Physics Letters 2002: 81:1210-1212, Nature 2003: 423: 703)에 보고되었으며, 이렇게 제조된 탄소나노튜브 필라멘트는 고분자가 혼합되어 있어서 탄소나노튜브의 고유한 특성이 발현되기 어렵다. 또한 탄소나노튜브를 용매에 분산시키기 위해서 계면활성제를 사용하므로 이는 불순물로서 탄소나노튜브 고유한 물성을 발현시키는데 장애가 된다.

[0004] 비-연속(Batch) 방식으로서는 Jiang(Nature 2002: 419:801)이 기판위에 탄소나노튜브를 브러쉬(brush) 형태로 생성한 후에 합성장치에서 기판을 꺼낸 후, 이들 탄소나노튜브 브러쉬를 풀어내어 탄소나노튜브 실(yarn)을 제조하였다. 이 방식은 기판위에 탄소나노튜브를 생성해야 하므로 연속적인 생산이 어려우며, 기판의 크기에 제한이 있으므로 필라멘트의 길이에 한계가 있다. 또한 기판에 촉매를 증착시키는 등의 별도의 공정이 필요하다.

[0005] 종래에는 탄소나노튜브가 분산된 용액을 고분자용액이 담긴 회전하는 용기내부로 직접방사하여, 고분자용액이 탄소나노튜브 입자 사이에 침투하여 탄소나노튜브를 접착하여 섬유를 만드는 방법이 있으나, 고분자물질이 혼합되어 있어서 탄소나노튜브의 고유의 우수한 성질이 발현되지 못하는 문제가 있다. 다른 방법으로는 전기로(furnace)안에서 실리콘 웨이퍼와 같은 기판위에 탄소나노튜브를 브러쉬(brush) 형태로 생성시킨 후에, 기판을 전기로에서 꺼내어 탄소나노튜브를 누에고치에서 실을 풀어내듯이 풀어내는 방법이 있다. 이 방법에 의한 탄소나노튜브 섬유의 길이는 기판의 크기에 따라 제한을 받으며 공정자체가 연속공정이 아니어서 대량생산이 어렵다.

[0006] 본 발명에 따른 탄소나노튜브 섬유의 제조는 탄소나노튜브의 구조 및 섬유의 직경제어가 용이한 연속제조방법으로서 탄소공급원과 촉매, 활성제 등으로 구성된 분산용액을 제조하는 단계, 탄소나노튜브 합성단계, 이를 섬유화하여 권취하는 단계 및 이와 함께 공정 중에 탄소나노튜브 섬유집합체를 고밀도화, 코팅 및 꼬임을 부여하는 단계 등으로 구성된다.

[0007] 본 명세서 전체에 걸쳐 다수의 논문 및 특허문헌이 참조되고 그 인용이 표시되어 있다. 인용된 논문 및 특허문헌의 개시 내용은 그 전체로서 본 명세서에 참조로 삽입되어 본 발명이 속하는 기술 분야의 수준 및 본 발명의 내용이 보다 명확하게 설명된다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0008] 본 발명자들은 종래의 불연속 방식이 아닌 연속공정으로 순수하게 탄소나노튜브로만 구성된 탄소나노튜브 섬유를 개발하고자 노력하였다. 그 결과, 종래 불연속적 방식과 달리 탄소나노튜브 제조용 용액을 500  $\mu\text{m}$  이하의 직경으로 분사하는 방식을 이용하면 구조 및 섬유의 직경제어가 용이한 연속적 방식으로 탄소나노튜브 섬유를 제조하는 것이 가능하며, 탄소나노튜브 고유의 물성을 그대로 보유하여 높은 순도, 인장강도 및 전기전도도를 보유하는 탄소나노튜브 섬유를 제조할 수 있다는 사실을 확인함으로써, 본 발명을 완성하게 되었다.
- [0009] 따라서, 본 발명의 목적은 순수한 탄소나노튜브 섬유의 제조방법을 제공하는 데 있다.
- [0010] 본 발명의 다른 목적은 상기 제조방법으로 제조한 탄소나노튜브 섬유를 제공하는데 있다.
- [0011] 본 발명의 다른 목적 및 이점은 하기의 발명의 상세한 설명, 청구범위 및 도면에 의해 보다 명확하게 된다.

### 과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명의 일 양태에 따르면, 본 발명은 다음의 단계를 포함하는 탄소나노튜브 섬유의 제조 방법을 제공한다:
- [0013] (a) 아세톤, 촉매 및 활성제를 포함하는 탄소나노튜브 섬유 제조용 용액을 제조하는 단계;
- [0014] (b) 온도 800-1,500 $^{\circ}\text{C}$ 의 수직 전기로의 상단부에 상기 용액을 1-100 ml/hr 속도로 직경 500 $\mu\text{m}$  이하 단위의 미세입자로 분사하는 단계;
- [0015] (c) 상기 분사된 용액이 분사 속도 및 중력에 의해 전기로를 통과하며 탄소나노튜브 집합체를 형성하는 단계; 및
- [0016] (d) 상기 단계 (c)에서 형성된 탄소나노튜브 집합체를 수직 전기로의 하단부에 결합된 수축 욕조에 통과시켜 섬유화된 탄소나노튜브 섬유를 수득하는 단계.
- [0017] 본 발명자들은 탄소나노튜브 고유의 물성을 그대로 보유하는 순도 높은 탄소나노튜브 섬유를 개발하고자 노력하였다. 그 결과, 상기 단계를 포함하는 방식을 이용하여 제조할 경우 구조 및 섬유의 직경제어가 용이한 연속적 방식으로 탄소나노튜브 고유의 물성인 인장강도 및 전기전도도를 우수하게 보유하는 탄소나노튜브 섬유를 제조할 수 있다는 것을 확인하게 되었다.
- [0018] 본 발명의 방법을 각각의 단계에 따라 상세하게 설명하면 다음과 같다:
- [0019] 단계 (a): 탄소나노튜브 섬유 제조용 용액의 제조
- [0020] 본 발명의 방법에 따르면, 우선 아세톤, 촉매 및 활성제를 포함하는 탄소나노튜브 섬유 제조용 용액을 제조한다.
- [0021] 탄소나노튜브 합성을 위한 탄소공급원은 탄소를 포함하는 유기용매를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 에탄올(ethanol) 또는 아세톤(acetone), 보다 바람직하게는 아세톤을 사용한다.
- [0022] 상기 촉매는 0.01-10.0 wt%, 바람직하게는 0.1-4.0 wt%를 함유하며, 다양한 촉매가 이용가능하나, 바람직하게는 메탈로센(metallocene), 보다 바람직하게는 페로센(ferrocene)을 사용하여 본 발명의 탄소나노튜브 섬유를 제조한다.
- [0023] 상기 활성제는 0.01-10.0 wt%, 바람직하게는 0.05-3.0 wt%를 함유하며, 다양한 활성제가 이용가능하나, 바람직하게는 싸이오펜(thiophene)을 사용하여 본 발명의 탄소나노튜브 섬유를 제조한다.
- [0024] 상기 촉매 및 활성제를 유기용매, 바람직하게는 아세톤에 혼합하여 탄소나노튜브 섬유 제조용 용액을 제조하

며 용액조성은 제조하고자 하는 탄소나노튜브의 종류에 따라 달라질 수 있다.

[0025] 단계 (b): 수직전기로의 상단부에서 미세입자로 분사

[0026] 이어서, 상기 (a)단계에서 제조한 탄소나노튜브 섬유 제조용 용액을 수직 전기로의 상단부에 분사한다.

[0027] 본 발명의 가장 중요한 특징 중 하나는 상기 용액을 500 $\mu$ m 단위의 직경으로, 바람직하게는 1-100  $\mu$ m 단위, 보다 바람직하게는 10-50  $\mu$ m 단위, 가장 바람직하게는 10-20  $\mu$ m 단위의 크기 혹은 기체 상태로 주입하는 것이다. 분사되는 미세입자의 크기가 커질수록 탄소나노튜브가 합성되지 않거나 합성된다 하더라도 저품질의 섬유가 제조되거나 섬유 형성이 어렵기 때문에 탄소나노튜브 섬유 제조 시 초기에 탄소나노튜브 섬유 제조용 용액의 직경을 500 $\mu$ m 이하의 단위로 분사하는 것이 매우 중요하다(참고: 실시예 6). 상기  $\mu$ m 단위의 용액을 분사하는 방식은 그 직경이  $\mu$ m 단위의 크기인 한 제한되지 않으며, 이류체 분무노즐 등을 사용하여  $\mu$ m 단위의 직경으로 용액을 분사할 수 있다.

[0028] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명의 분사는 가스를 이용하여 분사한다.

[0029] 본 발명에서 이용 가능한 가스는 제한되지 않으나, 바람직하게는 수소 가스를 이용하여 일정속도로 분사하며, 보다 바람직하게는 300-4,000 ml/min의 속도, 가장 바람직하게는 500-2,000 ml/min의 속도로 수소가스를 상기 탄소나노튜브 섬유 제조용 용액과 함께 전기로 상단부에 분사한다.

[0030] 단계 (c): 탄소나노튜브 집합체 형성 단계

[0031] 다음으로, 상기 (b)단계에서 분사한 탄소나노튜브 섬유 제조용 용액이 전기로의 상단부에서 하단부를 거쳐 통과하면서 탄소나노튜브 집합체를 형성하는 단계를 거치게 된다.

[0032] 본 발명에서 이용 가능한 전기로(furnace)는 수직으로 세워진 수직 전기로인 한 제한되지 않으며, 수직전기로의 상단부는 원료 투입구를 포함하며, 하단부는 출구로 구성되어 상단부로 분사된 탄소나노튜브 섬유 제조용 용액과 가스가 상기 분사 속도 및 중력의 영향에 의하여 하단부로 배출이 되게 된다. 본 발명의 전기로의 온도는 원하는 물성의 탄소나노튜브 섬유를 제조하기 위하여 다양하게 조절할 수 있으며, 바람직하게는 500-1,500 $^{\circ}$ C, 보다 바람직하게는 900-1,300 $^{\circ}$ C의 온도 범위를 갖는다.

[0033] 탄소공급원과 촉매, 활성제의 양, 용액주입속도, 수소가스 주입속도, 전기로 온도에 따라 탄소나노튜브와 탄소나노튜브로 이루어진 섬유의 구조를 제어 할 수 있으며, 다음은 다중벽 탄소나노튜브와 단일벽 탄소나노튜브를 생성하기 위한 일 실시예를 보여주는 예이다.

[0034] 페로센(ferrocene) 2.2 wt%, 싸이오펜(thiophene) 1.4 wt%, 수소 800 ml/min, 온도 1,100 $^{\circ}$ C에서는 다중벽 탄소나노튜브가 생성되며, 페로센(ferrocene) 2.2 wt%, 싸이오펜(thiophene) 0.4 wt%, 수소 1,200 ml/min, 온도 1,200 $^{\circ}$ C에서는 단일벽 탄소나노튜브가 생성된다.

[0035] 단계 (d): 수축 욕조 통과 단계

[0036] 마지막으로, 상기 (c)단계에서 형성된 탄소나노튜브 집합체를 유기용매가 포함된 수축 욕조에 통과시켜 고밀도와 및 섬유화된 탄소나노튜브 섬유를 수득한다.

[0037] 상기 탄소나노튜브 집합체 형태는 본 단계를 통과하면서, 고밀도로 집적되어, 원하는 인장강도를 보유한 섬유로 제조되며, 바람직하게는 4-40 g/d, 보다 바람직하게는 6-30 g/d, 가장 바람직하게는 6-10 g/d의 인장강도를 보유하게 된다.

[0038] 또한 본 과정을 거치면서 상기 탄소나노튜브 집합체는 전기전도도가 크게 증가하며, 바람직하게는 단계 (d)를 거치기 전과 비교하여 2-20배, 보다 바람직하게는 3-15배, 가장 바람직하게는 4-10배가 증가하게 된다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 수축 단계를 거치면서  $1.02 \times 10^5$  S/m이던 전기전도도가  $9 \times 10^5$  S/m으로 약 9배나 증가하였다(참고: 비교예 1).

[0039] 본 수축 욕조가 포함하는 유기용매는, 바람직하게는 물, DMSO(Dimethyl sulfoxide), 아세톤(acetone) 또는 이들의 혼합용매를 이용할 수 있으며, 보다 바람직하게는 DMSO(Dimethyl sulfoxide) 또는 아세톤(acetone)을 이



용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0040] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명의 수직 전기로 및 수축 욕조는 서로 결합되어 외부 유체의 흐름에 의한 영향이 최소화 된다.
- [0041] 본 발명의 가장 중요한 특징 중 또 다른 하나는 수직 전기로와 수축욕조가 결합되어 전기로 출구가 개방된 상태를 구성하게 되며, 상기 분사된 탄소나노튜브 섬유 제조용 용액은 오로지 분사속도 및 중력에 의해서 탄소나노튜브 집합체 또는 탄소나노튜브 섬유를 형성하게 되고, 유입된 가스는 오로지 배출구를 통하여 배출이 되는 것이다.
- [0042] 상기 단계와 더불어, 본 발명의 탄소나노튜브 섬유에 다른 기계적/전기적 성질 또는 집속력/꼬임을 부여하기 위하여 다음의 단계를 추가하여 본 발명의 탄소나노튜브 섬유를 제조할 수도 있다:
- [0043] 단계 (e): 코팅 단계
- [0044] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명은 상기 섬유화된 탄소나노튜브 섬유를 코팅 욕조에 통과시켜 코팅하는 단계를 추가적으로 포함한다.
- [0045] 코팅 욕조는 탄소나노튜브 섬유의 표면을 코팅하기 위한 고분자용액으로 조성되며, 이들의 종류와 농도에 따라 코팅된 탄소나노튜브 섬유의 기계적/전기적 성질이 달라지게 된다. 사용가능한 고분자 용액으로서는 폴리비닐알코올을 물 또는 DMSO에 용해한 용액 또는 폴리아크릴로나이트릴(Polyacrylonitrile, PAN)을 DMSO 용매에 용해한 것도 사용가능하나 이에 한정된 것은 아니다.
- [0046] 단계 (f): 꼬임 부여 단계
- [0047] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명은 꼬임장치를 이용하여 상기 탄소나노튜브 섬유에 꼬임을 부여하는 단계를 추가적으로 포함한다.
- [0048] 꼬임장치는 탄소나노튜브 섬유의 집속력과 구조제어를 위하여 사용되며, 당업계에 공지된 다양한 꼬임 장치를 이용하여 본 발명의 탄소나노튜브 섬유에 꼬임을 부여할 수 있고 바람직하게는 링정방기를 사용하여 꼬임을 부여할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0049] 단계 (pre-f) 또는 단계 (post-f): 열처리 단계
- [0050] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명은 단계 (f) 전 열처리하는 단계 (pre-f) 단계 또는 후 열처리하는 단계 (post-f) 단계를 추가적으로 포함한다. 본 단계는 포함하거나 포함하지 않을 수도 있으며, 본 단계를 포함할 경우 상기 단계 (e)에서 코팅된 고분자 및 탄소나노튜브 물질의 안정화에 기여할 수 있다. 온도는 코팅 물질에 따라 달라질 수 있으나 폴리비닐알코올 또는 폴리아크릴로나이트릴 용액으로 코팅하였을 경우 200℃에서 10초 동안 처리하나 이에 한정된 것은 아니다.
- [0051] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명은 상기 방법으로 제조된 탄소나노튜브 섬유를 제공한다.
- [0052] 본 발명의 방법으로 제조된 탄소나노튜브 섬유는 고분자 및 계면활성제와 같은 기타물질이 존재하지 않는 탄소나노튜브만으로 섬유집합체가 형성되므로, 탄소나노튜브가 가지는 고유의 우수한 성질을 그대로 활용하는 것이 가능하며, 전자파차폐, 전자기파흡수, 센서, 배터리, 의료용, 파워케이블, 스마트의류, 전계방출소자, 태양전지전극, 압전소자 등의 다양한 응용분야에 필요한 소재로서 사용될 수 있다.
- [0053] 또한 본 발명의 탄소나노튜브 섬유는  $\mu\text{m}$ 의 직경, 바람직하게는 1-100  $\mu\text{m}$  단위의 직경, 보다 바람직하게는 1-20  $\mu\text{m}$ 의 직경을 가지며, 순수한 탄소나노튜브로만 구성된 섬유로서, 탄소나노튜브의 함량이 바람직하게는 80-99 wt%, 보다 바람직하게는 85-98 wt%의 순수 탄소나노튜브 섬유이다.

[0054] 본 발명의 탄소나노튜브 섬유 제조 방법은 상기 촉매, 활성제, 고분자 코팅의 종류 및 꼬임 부여 특징에 따라, 다양한 물성의 탄소나노튜브 섬유를 제조할 수 있으며, 인장강도에 있어서 바람직하게는 4-40 g/d, 보다 바람직하게는 6-30 g/d, 가장 바람직하게는 6-10 g/d의 인장강도를 보유하게 되어 우수한 기계적 물성을 나타내는 탄소나노튜브 섬유의 제조가 가능하다.

### 발명의 효과

[0055] 본 발명의 특징 및 이점을 요약하면 다음과 같다:

[0056] (i) 본 발명은 아세톤, 촉매 및 활성제를 포함하는 용액을  $\mu\text{m}$  단위의 미세입자로 분사하는 단계를 포함하는 탄소나노튜브 섬유의 제조방법을 제공한다.

[0057] (ii) 또한, 본 발명은 상기 방법에 의해 제조된 탄소나노튜브 섬유를 제공한다.

[0058] (iii) 본 발명의 탄소나노튜브 섬유 제조 방식은 종래 불연속적 방식과 달리 탄소나노튜브 제조용 용액을 500  $\mu\text{m}$  이하의 직경으로 분사하는 방식을 이용하여 구조 및 섬유의 직경제어가 용이한 연속적 방식으로 탄소나노튜브 섬유를 제조하는 방식으로, 탄소나노튜브 고유의 물성을 그대로 보유하여 높은 순도, 인장강도 및 전기전도도를 보유하는 획기적인 탄소나노튜브 섬유의 제조 방식이다.

### 도면의 간단한 설명

[0059] 도 1은 본 기술을 이용하여 제조된 탄소나노튜브 섬유를 나타낸다.

도 2는 수직전기로를 이용한 탄소나노튜브의 섬유화 공정을 나타낸다.

도 3은 수직전기로로부터 얻은 탄소나노튜브 섬유를 수축, 코팅 및 꼬임을 부여하는 공정을 나타낸다.

도 4는 탄소나노튜브 섬유(a), 용매로 수축시킨 섬유(b)와 고분자로 코팅한 섬유(c)를 순서대로 나타낸다.

도 5는 탄소나노튜브섬유의 투과전자현미경 사진을 나타낸다.

도 6은 꼬임이 부여된 탄소나노튜브 섬유와 매듭이 만들어진 섬유의 전자현미경 사진을 나타낸다.

도 7은 탄소나노튜브 제조 용액의 입자크기에 따른 탄소나노튜브 섬유의 성장(A: 500  $\mu\text{m}$  이하, B: 1,000  $\mu\text{m}$  및 C: 1,500  $\mu\text{m}$  이상)과 질소분위기하에서 측정한 열분석 결과를 보여준다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0060] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

[0061] 실시예

[0062] <실시예 1> 다중벽 탄소나노튜브 섬유 집합체의 제조

[0063] 촉매로 페로센(ferrocene) 2.3 wt%, 활성제로 싸이오펜(thiophene) 1.5 wt% 비율로 탄소공급원인 아세톤(acetone)과 혼합하여 초음파처리 장치로 분산시킨 용액과 수소가스를 800 ml/min의 속도로 함께 전기로에 투입한다. 이때 전기로의 온도는 1,100℃로 하여 탄소나노튜브를 합성한다.

[0064] <실시예 2> 단일벽 탄소나노튜브 섬유 집합체의 제조

[0065] 용액의 조건은 실시예 1과 같이하하며, 전기로의 온도를 1,200℃로 하여 순수 탄소나노튜브 섬유를 제조한다.

[0066] <실시예 3> 탄소나노튜브 섬유 집합체의 꼬밀도화



[0067] 실시예 1에서 제조된 탄소나노튜브 섬유집합체를 아세톤(acetone) 또는 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide)가 담긴 수축욕조에 침지시킨 후 건조한다.

[0068] <실시예 4>

[0069] 폴리비닐알코올(수평균 분자량 88,000-96,000)을 5 wt%로 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide)에 용해시킨 용액에 실시예 1에서 제조된 섬유를 침지 후 건조한다.

[0070] <실시예 5>

[0071] 폴리아크릴로나이트릴(중량평균분자량 100,000)을 5 wt%로 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide)에 용해시킨 용액에 실시예 1에서 제조된 섬유를 침지 후 건조한다.

[0072] <실시예 6> 탄소나노튜브 제조 용액입자 크기별 탄소나노튜브 섬유의 생성 유무

[0073] 본 실시예에서는 이류체 분무노즐 방식으로 1-1,500 $\mu$ m의 단위로 분사하였다. 미세입자 크기별 탄소나노튜브 섬유의 생성 유무는 이하의 표 1과 같다(도 7).

표 1

[0074] 미세입자 크기에 따른 탄소나노튜브 섬유의 생성 유무

	미세입자의 크기( $\mu$ m)		
	(A)500 이하	(B)1,000	(C)1,500 이상
탄소나노튜브 섬유의 형태	섬유형성	미형성	미형성

[0075] <비교예 1>

[0076] 실시예 1의 방법으로 제조한 탄소나노튜브 섬유, 이를 아세톤으로 수축시킨 섬유(실시예 3) 그리고 폴리비닐알코올과 폴리아크릴로나이트릴 용액으로 코팅한 탄소나노튜브 섬유(실시예 4)의 인장강도, 전기전도도를 표 2에 나타내었다.

표 2

[0077] 탄소나노튜브 섬유의 인장강도 및 전기전도도

평가항목	단위	실시예 1의 CNT 섬유	실시예 3의 수축된 CNT 섬유	실시예 4의 코팅된 CNT 섬유	실시예 5의 코팅된 CNT 섬유
강도	g/d	7.2	9.6	10.2	20.2
전도도	S/m	$1.02 \times 10^6$	$9 \times 10^6$	$9.5 \times 10^4$	$7.5 \times 10^4$

[0078] 상기 실시예를 통하여 제조된 탄소나노튜브 섬유는 상기 특징 외에 약 10 내지 30  $\mu$ m의 직경을 가지며, 열중량분석(Thermal Gravimetric Analysis, TGA) 분석결과 CNT 함량이 90 내지 92 wt%인 것으로 확인 되었다.

[0079] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현 예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

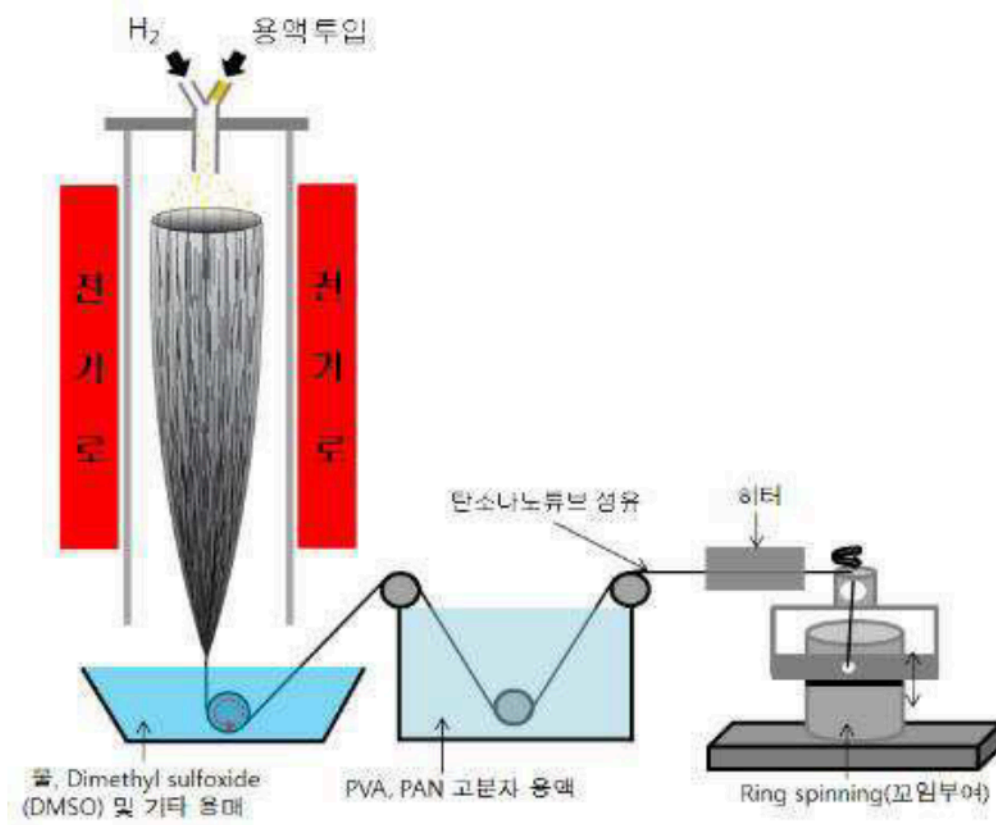
도면1



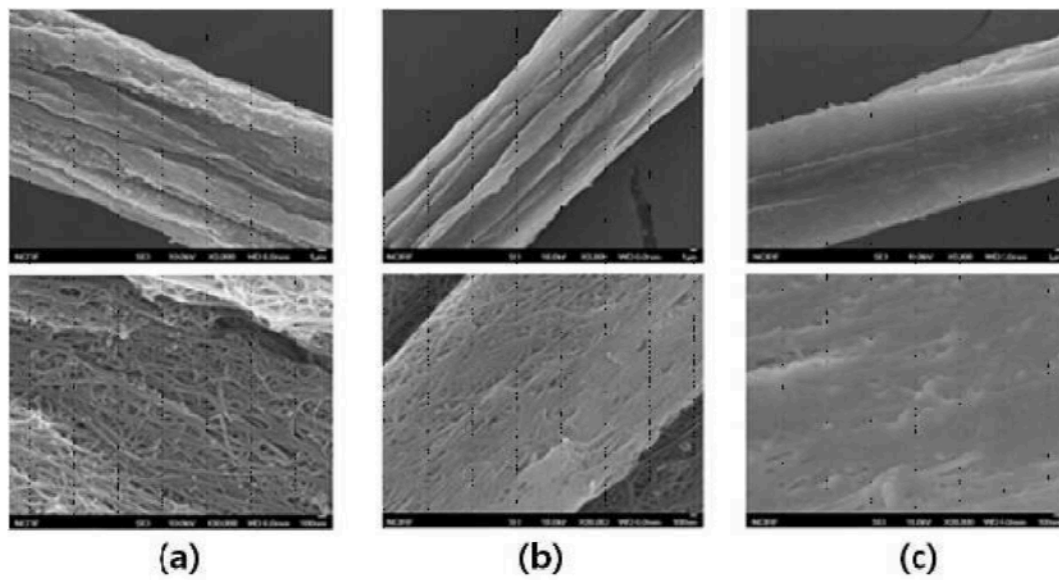
도면2



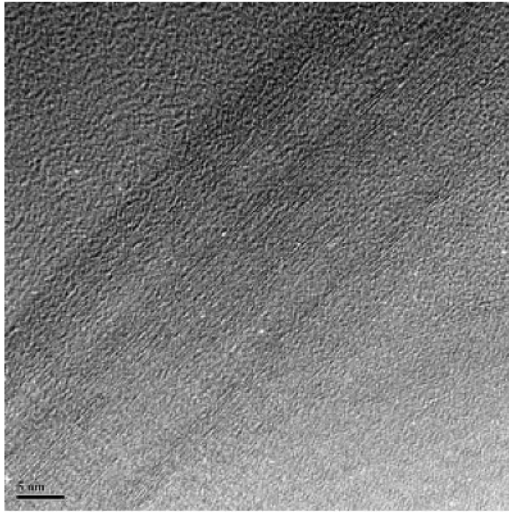
도면3



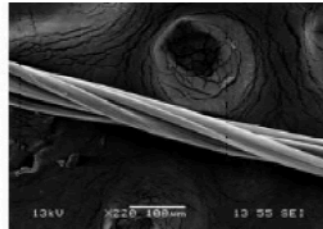
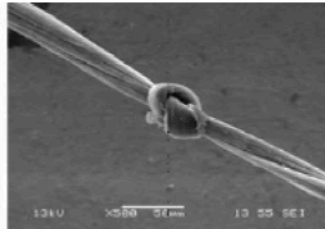
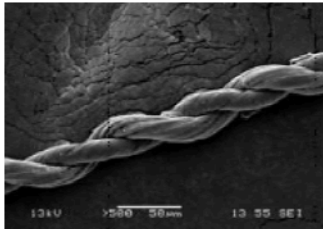
도면4



도면5



도면6



도면7

