



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년04월13일
(11) 등록번호 10-1726823
(24) 등록일자 2017년04월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D01F 9/12 (2006.01) D01D 5/00 (2006.01)
D06M 11/74 (2006.01) D06M 14/36 (2006.01)
D06M 101/40 (2006.01)
(52) CPC특허분류
D01F 9/12 (2013.01)
D01D 5/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0165349
(22) 출원일자 2015년11월25일
심사청구일자 2015년11월25일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020130134102 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
한국과학기술연구원
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
(72) 발명자
김승민
전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92
이재근
전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인필앤온지

전체 청구항 수 : 총 5 항

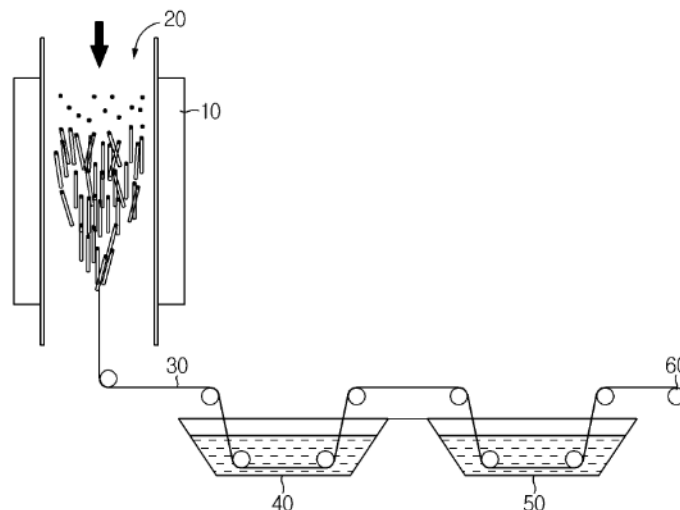
심사관 : 최중환

(54) 발명의 명칭 고성능 탄소나노튜브/탄소 복합섬유의 제조방법 및 그로부터 제조되는 탄소나노튜브/탄소 복합섬유

(57) 요약

본원 발명은 고강도 및 고전도도를 가지는 탄소나노튜브/탄소 복합섬유의 제조 방법 및 그로부터 제조되는 탄소나노튜브/탄소 복합섬유에 관한 것으로 보다 구체적으로는 탄소나노튜브를 제조하고 섬유화하는 탄소나노튜브섬유 제조단계; 상기 탄소나노튜브섬유를 고밀화하는 탄소나노튜브섬유 고밀화단계; 및 고밀화된 탄소나노튜브섬유에 탄소를 침착하는 탄소침착단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브/탄소 복합섬유의 제조방법 및 그로부터 제조되어 섬유축 방향으로 배향된 다수의 탄소나노튜브; 및 상기 탄소나노튜브와 탄소나노튜브 사이를 연결하는 탄소를 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브/탄소 복합섬유에 대한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

D06M 11/74 (2013.01)

D06M 14/36 (2013.01)

D06M 2101/40 (2013.01)

D10B 2401/063 (2013.01)

(72) 발명자

이동명

전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92

박준범

전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92

황준연

전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92

정현수

전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92

(56) 선행기술조사문헌

JP2005502792 A*

KR1020110131715 A*

KR100745736 B1

KR1020120059349 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

탄소나노튜브를 제조하고 섬유화하는 탄소나노튜브섬유 제조단계;

탄소나노튜브섬유에 장력을 가하며 연속공정으로 초강산을 이용하여 상기 탄소나노튜브섬유를 부풀게 하는 탄소나노튜브섬유 팽윤단계와 상기 초강산을 물로 세척 및 제거하는 탄소나노튜브섬유 재집속단계로 구성되는 상기 탄소나노튜브섬유를 고밀화하는 탄소나노튜브섬유 고밀화단계;

고밀화된 탄소나노튜브섬유를 가열로 안에서 600 내지 1,000 °C로 가열하는 탄소나노튜브섬유 가열단계;

상기 가열로 안으로 탄화수소 기체와 비활성 기체의 혼합기체 또는 탄화수소 기체와 수소의 혼합기체를 공급하는 탄소원 공급단계; 및

공급된 탄소원의 열분해에 의해서 생성되는 열분해 탄소로 탄소나노튜브 사이의 공간을 채우는 화학기상침착법(chemical vapor infiltration)을 이용하여 고밀화된 탄소나노튜브섬유에 탄소를 침착하는 탄소침착단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브/탄소 복합섬유의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 탄소나노튜브섬유 제조단계는 기상 에어로젤 직접방사법을 이용하여 탄소나노튜브를 제조와 동시에 섬유화하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브/탄소 복합섬유의 제조방법.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 기상 에어로젤 직접방사법은 유동 기상층 반응기를 이용하여 탄소원, 촉매 및 활성제를 포함하는 탄소나노튜브 제조원으로부터 탄소나노튜브를 제조하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브/탄소 복합섬유의 제조방법.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 탄소원은 C2 내지 C10의 포화 또는 불포화 탄화수소, 알코올 또는 케톤으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고, 상기 촉매는 구리(Cu), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 루테튬(Ru), 로늄(Rh), 팔라듐(Pd), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 백금(Pt) 및 페로센(ferrocene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상이며, 상기 활성제는 티오펜(thiophene) 또는 이황화탄소(carbon disulfide) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브/탄소 복합섬유의 제조방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 초강산은 염화황산(HSO₃Cl), 불화설폰산(FSO₃H), 삼불화아세트산(CF₃COOH), 삼불화메탄설폰산(CF₃SO₃H), 불화안티몬산(HSbF₆), 카르보란산(carborane acid)으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브/탄소 복합섬유의 제조방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원 발명은 고강도 및 고전도도를 가지는 탄소나노튜브/탄소 복합섬유의 제조 방법 및 그로부터 제조되는 탄소나노튜브/탄소 복합섬유에 관한 것이다.

[0002] 보다 구체적으로는 탄소나노튜브를 제조하고 섬유화하는 탄소나노튜브섬유 제조단계; 상기 탄소나노튜브섬유를 고밀화하는 탄소나노튜브섬유 고밀화단계; 및 고밀화된 탄소나노튜브섬유에 탄소를 침착하는 탄소침착단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브/탄소 복합섬유의 제조방법 및 그로부터 제조되어 섬유축 방향으로 배향된 다수의 탄소나노튜브; 및 상기 탄소나노튜브와 탄소나노튜브 사이를 연결하는 탄소를 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브/탄소 복합섬유에 대한 것이다.

배경 기술

[0003] 탄소나노튜브(carbon nano tube, CNT)는 탄소 동소체의 일종으로 그래핀이 원통형 모양으로 말린 구조이며, 지름이 수 nm인 물질이다. 우수한 기계적, 물리적 특성으로 인해 학계에서 활발히 연구되어 왔는데, 그 인장강도가 수십 GPa, 전기 전도도가 10,000 S/cm, 열 전도율이 6,600 W/mK에 달한다. 하지만, 그간 탄소나노튜브의 길이가 짧아 복합재 응용시 그 성능의 발현이 어렵고, 직접 다루기가 어려우며, 분산에도 어려움이 있어 그 응용에 제한이 있었으나, 2000년대에 들어 탄소나노튜브를 긴 섬유형태로 제작하는 기술이 개발됨에 따라 다양한 응용의 가능성이 제시되고 있다. 탄소나노튜브섬유(carbon nano tube fiber, CNT fiber)는 탄소나노튜브들이 물리적으로 엮여 방적사 형태로 구성되거나 또는 탄소나노튜브들이 화학적으로 연결되어 섬유의 형태를 이룬 것을 의미한다.

[0004] 탄소나노튜브섬유를 제작하는 방식 중 산업화에 가장 근접한 방식이 기상 연속 방사법이다. 탄소나노튜브가 기상에서 합성될 때 솜사탕을 만들듯이 바로 섬유의 형태로 뽑아내는 방사법이다. 연속 공정이며 고품질의 길이가 긴 탄소나노튜브로 이루어진 섬유를 만들 수 있다는 장점이 있다. 하지만, 현재까지 탄소나노튜브섬유의 물성은 탄소나노튜브 그 자체의 물성에 현저히 못 미치는 수준이며, 경쟁제품인 탄소섬유의 물성에도 미치지 못하고 있다. 그 이유는 크게 세 가지로, 첫째는 탄소나노튜브섬유 내부에 빈공간들이 존재하기 때문이다. 빈공간은 탄소나노튜브가 섬유의 형태로 밀집되는 과정에서 불규칙적으로 분포할 수 있으므로 균일한 물성의 탄소나노튜브섬유를 얻기 어렵게 한다. 둘째로 탄소나노튜브섬유는 주로 탄소나노튜브 사이의 물리적 결합으로 이루어져 있기 때문이다. 셋째는 탄소나노튜브의 배향도 또는 정렬도가 좋지 않기 때문이다. 탄소나노튜브가 잘 정렬되어야 탄소나노튜브 사이의 인력이 극대화되어 탄소나노튜브 섬유의 물성이 좋아질 수 있다.

[0005] 한편, 탄소섬유는 일반적으로 고분자 섬유를 고온에서 탄화시켜 생산하는데, sp² 화학결합이 늘어나 결정성이 높아짐으로 인해 고강도의 물성을 갖게 된다. 탄소나노튜브섬유는 sp² 결합으로만 이루어진 탄소나노튜브로 구성되어 있기 때문에 이론적으로는 탄소나노튜브섬유의 물성이 탄소섬유를 능가할 가능성이 충분치 있으며, 최근 탄소나노튜브섬유의 물성을 향상시키기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0006] 탄소나노튜브를 물리적인 방법으로 집속하여 탄소나노튜브섬유를 제조하는 방법으로는 제조되는 탄소나노튜브를 물 혹은 유기 용매를 통과시킴으로써 섬유를 집속시키는 방식, 탄소나노튜브를 꼬아줌으로써 탄소나노튜브의 배향을 조절하는 방식 및 이들 둘을 모두 적용하는 방식 등이 있고, 화학적으로 탄소나노튜브 사이에 가교결합을 도입하여 탄소나노튜브들을 화학적으로 연결시켜 줌으로써 탄소나노튜브 간의 결합력을 높여주는 방식이 대표적이다. 이러한 종래기술로는 제조되는 탄소나노튜브를 스핀들을 이용하여 꼬아서 섬유 또는 부직포 형태로 제조하는 기술이 기재된 미국 등록특허 US7993620B, 탄소나노튜브 집합체를 형성한 후 육조를 통과시킨 후 고분자용액으로 코팅하고 꼬임을 부여하는 단계를 거쳐 탄소나노튜브섬유를 제조하는 기술이 기재되어 있는 한국 공개특허 제2012-0090383호와 CVD방법으로 제조된 탄소나노튜브 어레이를 유기용매를 이용하여 탄소나노튜브 안(yar

n)을 제조하는 기술에 대한 것인 미국 등록특허 US7704480B, 디비닐벤젠을 이용하여 탄소나노튜브의 적층밀도를 증가시키는 기술이 기재된 미국 공개특허 US2013-0028830A이 대표적이다.

[0007] 한편, 탄소나노튜브는 액체에 녹이거나 분산시키는 것이 굉장히 어려운 물질이나 최근 초강산(super acid)을 이용하면 열역학적 침용액을 만들 수 있다는 것이 알려졌고, 2009년 Rice University의 Matteo Pasquali가 염화황산(chlorosulfuric acid)을 이용하여 탄소나노튜브를 용해시켰다. 염화황산은 현재까지 탄소나노튜브를 녹일 수 있다고 알려진 유일한 용매이다. 또한, 화학 기상 침착법(chemical vapor infiltration, CVI)은 1962년 Bickerdike에 의해 다공성 탄소물질의 밀도를 높이기 위해 개발된 것으로 전구체가 기체로 공급되고 다공성 물질의 표면까지 침투한 후에 표면에서 화학반응을 일으켜 증착된다. 기존에 널리 쓰이던 화학 기상 증착법(chemical vapor deposition, CVD)의 특수한 응용으로 볼 수 있는데, 다공성 물질의 내부로 기체를 침투시켜 고르게 증착시킬 수 있는 점에서 차이가 있다.

[0008] 이상과 같이 현재까지 탄소나노튜브섬유를 제조하기 위하여 다양한 물리적 또는 화학적 방법을 이용한 탄소나노튜브의 집속기술, 탄소나노튜브를 용해시킨 후 방사하는 기술 및 탄소나노튜브에 탄소를 침착시켜 물성을 향상하는 노력이 진행되어 왔다. 그러나 현재까지 개발된 이러한 종래기술은 개별적이고 단편적인 해결책만을 제시하고 있는 경우가 대부분이고 제조된 탄소나노튜브섬유의 물성 또한 고강도, 고전도성을 가지지 못하는 실정이다. 따라서 기존의 공정보다 간략한 두 단계 공정으로 보다 경제적이며 대량생산성을 갖출 수 있는 탄소나노튜브섬유의 제조방법의 개발이 요구되고 있을 뿐만 아니라 더욱 향상된 기계적, 전기적, 열적 물성을 가지는 탄소나노튜브섬유의 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 미국 등록특허 US7993620B
(특허문헌 0002) 한국 공개특허 KR2012-0090383A
(특허문헌 0003) 미국 등록특허 US7704480B
(특허문헌 0004) 미국 공개특허 US2013-0028830A

비특허문헌

- [0010] (비특허문헌 0001) N. Behabtu et al., Science, (2013) 339, 182.
(비특허문헌 0002) J. Qiu et al., ACS Nano, (2013) 7, 8412-8422.
(비특허문헌 0003) V. Thiagarajan et al., Composites Science and Technology, (2014) 90, 82-87.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본원 발명은 상기 문제점들을 해결하기 위해 개발된 것으로, 탄소나노튜브를 집속화하여 탄소나노튜브섬유로 제조시 섬유 내부에 불규칙적으로 분포하는 빈공간을 줄이고, 탄소나노튜브의 섬유축 방향으로 배향을 향상시키며, 추가적으로 탄소나노튜브 사이의 결합력을 증가시킬 수 있는 탄소나노튜브섬유의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0012] 또한, 본원 발명에서는 종래의 탄소나노튜브의 제조, 물리적 또는 화학적 집속화, 추가적인 탄소나노튜브 사이의 결합력 증가에 대한 개별적인 방법을 하나의 두 단계 공정으로 연결하여 보다 경제적이며 대량생산성을 갖출 수 있는 탄소나노튜브섬유의 제조방법을 제공하고자 한다.

[0013] 또한, 본원 발명에서는 고 집속 및 고 배향된 탄소나노튜브를 이용하여 우수한 기계적, 열적, 전기적 물성을 가지는 탄소나노튜브/탄소 복합섬유를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본원 발명에서는 상기 과제를 해결하기 위하여 탄소나노튜브를 제조하고 섬유화하는 탄소나노튜브섬유 제조단계; 상기 탄소나노튜브섬유를 고밀화하는 탄소나노튜브섬유 고밀화단계; 및 고밀화된 탄소나노튜브섬유에 탄소를 침착하는 탄소침착단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브/탄소 복합섬유의 제조방법을 제공한다.
- [0015] 본원 발명에 있어서, 상기 탄소나노튜브섬유 제조단계는 기상 에어로젤 직접방사법을 이용할 수 있다.
- [0016] 본원 발명에 있어서, 상기 기상 에어로젤 직접방사법은 유동 기상층 반응기를 이용하여 탄소원, 촉매 및 활성제를 포함하는 탄소나노튜브 제조원으로부터 탄소나노튜브를 제조하는 것일 수 있다.
- [0017] 본원 발명에 있어서, 상기 탄소원은 C2 내지 C10의 포화 또는 불포화 탄화수소, 알코올 또는 케톤으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고, 상기 촉매는 구리(Cu), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 루테튬(Ru), 로늄(Rh), 팔라듐(Pd), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 백금(Pt) 및 페로센(ferrocene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상이며, 상기 활성제는 티오펜(thiophene) 또는 이황화탄소(carbon disulfide) 중 어느 하나일 수 있다.
- [0018] 본원 발명에 있어서, 상기 탄소나노튜브섬유 고밀화단계는 초강산을 이용하여 탄소나노튜브섬유를 부풀게 하는 탄소나노튜브섬유 팽윤단계; 및 초강산을 물로 세척 및 제거하는 탄소나노튜브섬유 재집속단계를 포함할 수 있다.
- [0019] 본원 발명에 있어서, 상기 초강산은 염화황산(HSO_3Cl), 불화설포산(FSO_3H), 삼불화아세트산(CF_3COOH), 삼불화메탄설포산($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$), 불화안티몬산(HSbF_6), 카르보란산(carborane acid)으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0020] 본원 발명에 있어서, 상기 탄소침착단계는 화학 기상 침착법을 이용하여 열분해 탄소를 탄소나노튜브 사이의 공간을 채우는 것일 수 있다.
- [0021] 본원 발명에 있어서, 상기 화학 기상 침착법은 가열로 안에서 탄소나노튜브섬유를 600 내지 1,000 °C로 가열하는 탄소나노튜브섬유 가열단계; 및 상기 가열로 안으로 탄화수소 기체와 비활성 기체의 혼합기체 또는 탄화수소 기체와 수소의 혼합기체를 공급하는 탄소원 공급단계를 포함하는 것일 수 있다.
- [0022] 또한, 본원 발명에서는 상기 제조방법에 의하여 제조되는 섬유축 방향으로 배향된 다수의 탄소나노튜브; 및 상기 탄소나노튜브와 탄소나노튜브 사이를 연결하는 탄소를 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브/탄소 복합섬유를 제공한다.
- [0023] 또한, 본원 발명에서는 기상 에어로젤 직접방사법을 통한 탄소나노튜브섬유를 제조하고, 이를 초강산으로 고밀화하며 화학 기상 침착법으로 탄소나노튜브섬유 내부의 빈공간에 탄소를 증착하여 보다 우수하고 균일한 기계적, 전기적, 열적 성능을 가지는 탄소나노튜브/탄소 복합섬유를 제공한다.

발명의 효과

- [0024] 본원 발명의 제조방법에 따르면 보다 균일하고 우수한 기계적, 전기적, 열적 물성을 가지는 탄소나노튜브/탄소 복합섬유를 제조할 수 있다.
- [0025] 본원 발명에 따른 탄소나노튜브/탄소 복합섬유는 탄소나노튜브 간의 결합력이 증가하여 기계적 강도가 우수하고, 인장하중이 가해졌을 때 탄소나노튜브 사이에 미끄러짐이 줄어들어 따라 영률(Young's modulus) 또한 증가한다.
- [0026] 또한, 본원 발명에 따른 탄소나노튜브/탄소 복합섬유는 탄소나노튜브섬유 내부의 빈공간이 탄소로 채워짐으로써 결합부위가 줄어들어 따라 전기 전도도와 열 전도도도가 향상된다.
- [0027] 또한, 본원 발명의 제조방법에 따르면 종래의 탄소나노튜브의 제조, 물리적 또는 화학적 집속화, 추가적인 탄소나노튜브 사이의 결합력 증가에 대한 개별적인 방법을 두 단계의 간단한 공정으로 연결하여 보다 경제적이며 대량생산성을 갖출 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 본원 발명의 일 구현예에 따른 탄소나노튜브/탄소 복합섬유를 제조하는 공정 중 탄소나노튜브섬유 고밀화단계를 나타낸 개념도이다.
- 도 2는 본원 발명의 일 구현예에 따른 공정단계별 탄소나노튜브섬유의 단면과 측면의 변화를 도식화하여 나타낸 것이다.
- 도 3 (a)는 본원 발명의 일 구현예에 따른 탄소나노튜브섬유의 응력-신장(force-elongation curve) 곡선이고, (b)는 고밀화된 탄소나노튜브섬유의 응력-신장(force-elongation curve) 곡선을 나타낸 것이다.
- 도 4 (a)는 본원 발명의 일 구현예에 따른 탄소나노튜브섬유의 비응력-변형율(specific stress-strain curve) 곡선이고, (b)는 탄소나노튜브/탄소 복합섬유의 비응력-변형율(specific stress-strain curve) 곡선을 나타낸 것이다.
- 도 5 (a)는 본원 발명의 일 구현예에 따른 탄소나노튜브섬유의 주사전자현미경의 사진이고, (b)는 고밀화된 탄소나노튜브섬유의 주사전자현미경의 사진이다.
- 도 6 (a)는 본원 발명의 일 구현예에 따른 탄소나노튜브섬유의 주사전자현미경의 사진이고, (b)는 탄소나노튜브/탄소 복합섬유의 주사전자현미경의 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 이하, 본원 발명에 대해 상세하게 설명하기로 한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본원 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [0031] 본 명세서의 전반에 걸쳐 사용되는 용어인 “탄소나노튜브섬유(carbon nano tube fiber, CNT fiber)”는 탄소나노튜브들이 물리적으로 엮여 방적사 형태로 구성되거나 또는 탄소나노튜브들이 화학적으로 연결되어 섬유의 형태를 이룬 것을 의미한다.
- [0032] 또한, “탄소나노튜브(carbon nano tube, CNT)”는 단일벽(single wall), 이중벽(double wall), 다중벽(multi wall) 탄소나노튜브(carbon nano tube, CNT)를 포함하는 의미이다.
- [0033] 또한 “섬유(fiber)”는 가늘고 긴 실 모양의 형태를 지칭하는 것으로 필라멘트(filament) 또는 양(yarn)을 포함하는 의미이다.
- [0034] 또한, “탄소나노튜브/탄소 복합섬유”는 탄소나노튜브섬유 내부의 빈공간이 탄소를 채워지거나, 탄소나노튜브 사이의 공간 또는 결합부위에 탄소가 침착되어 섬유상으로 이루어지는 탄소기반 복합소재를 포함하는 의미이다.
- [0036] 이하, 본원 발명의 바람직한 실시 예를 첨부한 도면과 같이 본원이 속하는 기술 분야에서 일반적인 지식을 가진 자가 쉽게 실시할 수 있도록 본원의 구현 예 및 실시 예를 상세히 설명한다. 특히 이것에 의해 본원 발명의 기술적 사상과 그 핵심 구성 및 작용이 제한을 받지 않는다. 또한, 본원 발명의 내용은 여러 가지 다른 형태의 장비로 구현될 수 있으며, 여기에서 설명하는 구현 예 및 실시 예에 한정되지 않는다.
- [0038] 본원 발명의 탄소나노튜브/탄소 복합섬유의 제조방법은 탄소나노튜브를 제조하고 섬유화하는 탄소나노튜브섬유 제조단계; 상기 탄소나노튜브섬유를 고밀화하는 탄소나노튜브섬유 고밀화단계; 및 고밀화된 탄소나노튜브섬유에 탄소를 침착하는 탄소침착단계를 포함한다.
- [0040] 도 1은 본원 발명의 일 구현예에 따른 탄소나노튜브/탄소 복합섬유를 제조하는 공정 중 탄소나노튜브섬유 고밀화단계를 나타낸 개념도로 유동 기상층 반응기(10)의 상부로 탄소나노튜브 제조원(20)인 탄소원, 촉매 및 활성제가 투입되어 반응기의 하부로 이동하면서 탄소나노튜브가 형성되고, 형성된 탄소나노튜브는 서로 집속되어 탄소나노튜브섬유(30)가 형성된다. 형성된 탄소나노튜브는 틀러에 의하여 연속적으로 초강산 수조(40)를 통과한 후 세척용 수조(50)를 거쳐서 고밀화된 탄소나노튜브섬유(60)가 된다.
- [0042] 먼저, 본원 발명에 있어서 상기 탄소나노튜브섬유 제조단계에 대하여 설명한다.
- [0043] 본원 발명에 있어서, 상기 탄소나노튜브섬유 제조단계는 기상 에어로젤 직접방사법을 이용할 수 있고, 상기 기상 에어로젤 직접방사법은 유동 기상층 반응기를 이용하여 탄소원, 촉매 및 활성제를 포함하는 탄소나노튜브 제조원으로부터 탄소나노튜브를 제조하는 것 일 수 있다.

- [0044] 본원 발명에 있어서, 상기 탄소원은 C2 내지 C10의 포화 또는 불포화 탄화수소, 알코올 또는 케톤으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고, 상기 촉매는 구리(Cu), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 루테튬(Ru), 로늄(Rh), 팔라듐(Pd), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 백금(Pt) 및 페로센(ferrocene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상이며, 상기 활성제는 티오펜(thiophene) 또는 이황화탄소(carbon disulfide) 중 어느 하나일 수 있다.
- [0045] 본원 발명에 있어서, 상기 C2 내지 C10의 포화 또는 불포화 탄화수소, 알코올 또는 케톤으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 탄소원은 메탄올(CH_3OH), 에탄올($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 포름알데히드(CH_2O), 아세트알데히드($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), 디에틸에테르($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$), 1-프로판올 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 아세톤(CH_3OCH_3), 벤젠(C_6H_6), 톨루엔(C_7H_8), 자일렌($\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$), 큐멘(C_9H_{12}), 메탄(CH_4), 에탄(C_2H_6), 프로판(C_3H_8), 부탄(C_4H_{10}), 펜탄(C_5H_{12}), 헥산(C_6H_{14}), 시클로헥산(C_6H_{12}), 에틸렌(C_2H_4), 프로필렌(C_3H_6) 및 아세틸렌(C_2H_2)이 바람직하지만 이에 한정되지 않는다. 본원 발명에 있어서, 탄소원은 아세톤, 촉매는 페로센(ferrocene), 활성제는 티오펜(thiophene)이 보다 바람직하다.
- [0046] 본원 발명의 일 구현예에 따르면 아세톤, 페로센 및 티오펜으로 구성된 탄소나노튜브 제조용액을 일정 속도로 1,000 °C 이상으로 가열된 유동 기상층 반응기에 에 주입하여 탄소나노튜브 에어로젤을 형성한 후 이것을 일정 속도로 반응기로부터 섬유 형태로 뽑아냄으로써 탄소나노튜브섬유를 제조한다.
- [0048] 다음으로, 본원 발명에 있어서 상기 탄소나노튜브섬유 고밀화단계에 대하여 설명한다.
- [0049] 본원 발명에 있어서, 상기 탄소나노튜브섬유 고밀화단계는 초강산을 이용하여 탄소나노튜브섬유를 부풀게 하는 탄소나노튜브섬유 팽윤단계; 및 초강산을 물로 세척 및 제거하는 탄소나노튜브섬유 재집속단계를 포함할 수 있고, 상기 초강산은 염화황산(HSO_3Cl), 불화설포산(FSO_3H), 삼불화아세트산(CF_3COOH), 삼불화메탄설포산($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$), 불화안티몬산(HSbF_6), 카르보란산(carborane acid)으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다. 본원 발명에 있어서, 초강산은 염화황산(HSO_3Cl)이 보다 바람직하다.
- [0050] 본원 발명에서는 유동 기상층 반응기로부터 제조되는 탄소나노튜브가 일단 섬유의 형태를 이루게 되면 탄소나노튜브의 움직임이 크게 제한된다. 따라서 탄소나노튜브들을 재정렬 집속화하여 섬유 내부에 불균일하게 분포하는 빈공간을 없애는 것이 어렵다. 앞서 종래기술에서 검토한 바와 같이 미국의 라이스 대학(Rice University)에서 발견한 탄소나노튜브가 염화황산 속에서 열역학적 용액을 이루며 녹는 이러한 성질을 이용하여, 탄소나노튜브섬유를 염화황산에 통과시키면서 유동성을 갖도록 하게 만들 수 있는데 이 때 탄소나노튜브섬유에 장력을 가하면 섬유 내부의 탄소나노튜브들을 재정렬 및 집속화하여 고밀화시킬 수 있다.
- [0052] 본원 발명의 일 구현예에 따르면 유동 기상층 반응기로부터 방사된 탄소나노튜브섬유를 초강산인 염화황산 욕조를 지나게 한 후 물 욕조에서 집속 및 세척을 한 후 최종 권취 장치를 통해 섬유를 감아낸다. 탄소나노튜브섬유는 염화황산을 지날 때 용매에 의한 부풀음인 팽윤이 일어나고 이때 섬유가 감기는 장력에 의해서 섬유 내의 탄소나노튜브가 축 방향으로의 배향이 증가하고, 물을 지나면서 다시 집속되며 고밀화가 일어난다.
- [0053] 염화황산을 이용하면 탄소나노튜브 또는 탄소나노튜브섬유를 용해시킬 수 있으나, 본원 발명에서는 탄소나노튜브섬유를 짧은 시간 동안 염화황산 처리를 함으로써 탄소나노튜브섬유의 팽윤을 유도할 수 있고 팽윤된 상태에서 섬유가 감기는 장력에 의해서 섬유 내의 탄소나노튜브가 축 방향으로의 배향이 증가하게 되며, 물을 지나면서 일종의 응고가 일어나면서 다시 집속되며 고밀화가 일어난다. 다시 말하면 염화황산을 이용하여 탄소나노튜브섬유를 팽윤시키고 팽윤된 상태에서 장력을 이용하여 배향을 유도한 후 수세를 통하여 다시 탄소나노튜브가 배향된 상태로 고화시키는 것이다.
- [0055] 다음으로, 본원 발명에 있어서 고밀화된 탄소나노튜브섬유에 탄소를 침착하는 탄소침착단계에 대하여 설명한다.
- [0056] 본원 발명에 있어서, 상기 탄소침착단계는 화학 기상 침착법을 이용하여 열분해 탄소를 탄소나노튜브 사이의 공간을 채우는 것으로 상기 화학 기상 침착법은 가열로 안에서 탄소나노튜브섬유를 600 내지 1,000 °C로 가열하는 탄소나노튜브섬유 가열단계; 및 상기 가열로 안으로 탄화수소 기체와 비활성 기체의 혼합기체 또는 탄화수소 기체와 수소의 혼합기체를 공급하는 탄소원 공급단계를 포함한다.
- [0057] 상기 탄화수소 기체는 C2 내지 C10의 포화 또는 불포화 탄화수소, 알코올 또는 케톤으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이 바람직하고, 비활성 기체는 아르곤(Ar), 헬륨(He), 질소(N_2)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이 바람직하며, 탄화수소 기체로 아세틸렌, 비활성 기체로는 아르곤(Ar)이 더욱 바람직하다.

- [0058] 본원 발명의 화학 기상 침착법에 따르면 고온에서 탄화수소 물질을 공급해주면 탄소가 분해되어 탄소나노튜브 섬유와 빈틈 사이로 침투해 들어가고, 침투한 탄소가 탄소나노튜브에 중착이 된다. 중착된 탄소가 두터워짐에 따라 탄소나노튜브 사이의 빈공간이 메워지고 탄소나노튜브가 분리되어 있지 않고 탄소로 이어져 탄소나노튜브/탄소 복합섬유가 된다.
- [0059] 본원 발명의 일 구현예에 따르면 탄소나노튜브 섬유를 가열로의 내부에 위치시킨 다음 비활성 기체 분위기에서 600 내지 1,000℃의 고온으로 가열시킨다. 고온에 도달하면 온도를 유지하면서 탄화수소 가스를 비활성 기체와 수소 기체와 함께 1 내지 36시간 동안 공급한다. 이때 탄화수소와 함께 넣어주는 기체로 비활성 기체만 사용하거나 수소 기체만 사용할 수도 있다. 반응이 종료되면 상온까지 비활성 기체 분위기 속에서 냉각시킨 후 탄소나노튜브 섬유를 반응기에서 꺼낸다.
- [0061] 도 2는 본원 발명의 일 구현예에 따른 공정단계별 탄소나노튜브섬유의 단면과 측면의 변화를 도식화하여 나타낸 것이다.
- [0062] 앞서 설명한 바와 같이 유동 기상층 반응기로부터 제조되는 탄소나노튜브(CNT fiber by the direct spinning)가 일단 섬유의 형태를 이루게 되면 섬유 내부에 불균일하게 분포하는 빈공간이 존재하게 되고 탄소나노튜브 자체도 섬유 축 방향으로 배향성이 높지는 않은 상태이다. 그러나 초강산(염화황산, chlorosulfuric acid: CSA)을 이용하여 탄소나노튜브섬유를 부풀게 하는 탄소나노튜브섬유 팽윤단계; 및 초강산을 물로 세척 및 제거하는 탄소나노튜브섬유 재집속단계를 거치게 되면 탄소나노튜브 들이 섬유축 방향으로 정렬 및 재배향되면서 내부의 빈공간이 줄어들어 고밀화 탄소나노튜브섬유(densified CNT fiber)가 된다. 이후 고온에서 탄화수소 물질을 공급해주면 탄소가 분해되어 탄소나노튜브 섬유의 빈틈 사이로 침투해 들어가고, 침투한 탄소가 탄소나노튜브에 중착(CVI process)이 된다. 중착된 탄소(pyrocarbon)가 두터워짐에 따라 빈공간이 메워지고 탄소나노튜브가 분리되어 있지 않고 탄소로 이어져 고성능 탄소나노튜브/탄소 복합섬유(high performance CNT/carbon fiber)가 된다.
- [0064] 따라서 본원 발명의 제조방법에 따르면 섬유축 방향으로 배향된 다수의 탄소나노튜브; 및 상기 탄소나노튜브와 탄소나노튜브 사이를 연결하는 탄소를 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브/탄소 복합섬유를 제조할 수 있다.
- [0065] 또한, 본원 발명에 따른 기상 에어로젤 직접방사법을 통한 탄소나노튜브섬유를 제조하고, 이를 초강산으로 고밀화하며 화학 기상 침착법으로 탄소나노튜브섬유 내부의 빈공간에 탄소를 중착하면 보다 우수하고 균일한 기계적, 전기적, 열적 성능을 가지는 탄소나노튜브/탄소 복합섬유가 제조된다.
- [0067] < 비교예 1 >
- [0068] 기상 에어로젤 직접 방사법으로 탄소나노튜브섬유를 제조하였다. 수직형 전기로(Lenton 1500 °C Tube Furnace, Quartz tube, 직경 7 cm, 길이 1 m)를 1,170 °C까지 아르곤 1,000 sccm 흘려주며 온도를 높였다. 반응온도인 1,170 °C에 도달 한 뒤, 약 10분간 수소 1,000 sccm 흘려주며 반응기 내부를 수소 분위기로 바꾸어 준다. 이후 탄소원과 촉매, 활성제가 혼합된 용액(아세톤 97.8 wt%, 페로센 1.6 wt%, 티오펜 0.8 wt% 비율로 혼합된 용액)을 일정한 속도(0.2 ml/min.)로 반응기 내부에 주입시켜주면 탄소나노튜브가 다량으로 합성되며 에어로젤의 형태로 반응기 하단부로 내려온다. 합성된 탄소나노튜브 에어로젤을 물을 통과시키며 섬유의 형태로 수축시켜 일정한 속도(3 m/min.)로 권취하며 탄소나노튜브 섬유를 제조하였다.
- [0070] < 비교예 2 >
- [0071] 탄소나노튜브 어레이로부터 탄소나노튜브 섬유를 제조하였다. 기판 상에 탄소나노튜브 어레이를 형성하기 위하여, 화학기상증착법을 이용하였다. 상기 기판으로는 300 nm의 SiO₂가 증착된 실리콘(Siltron Inc. Korea, <100> 방향, 두께: 660-690 μm)을 사용하였으며, 이 기판 위에 원자층증착 방식으로 Al₂O₃를 10 nm 증착하고 그 위에 e-beam 증착법으로 철을 1 nm 증착하여 사용하였다.
- [0072] 상기 기판을 튜브형 퍼니스(Lindberg Blue M, HTF55322, 튜브 직경 4 cm, 길이 70 cm) 중앙에 위치시킨 후 아르곤을 500 sccm 흘려주며 온도를 높여주었다. 반응 온도인 670 °C에 도달 한 뒤, 아르곤 286 sccm, 수소 96 sccm, 아세틸렌 19 sccm를 3분간 흘려주어 탄소나노튜브 어레이를 합성하였다. 합성 후 수소와 아세틸렌 공급을 중단하고, 아르곤 분위기에서 상온까지 냉각시킨 후 기판을 튜브에서 빼내었다. 이후, 상기 탄소나노튜브 어레이의 끝부분을 일 방향으로 당기면서 탄소나노튜브 섬유를 제조하였다.

- [0074] < 실시예 1 >
- [0075] 상기 비교예 1의 방법과 동일한 방법인 기상 에어로젤 직접 방사법으로 방사한 탄소나노튜브섬유를 일정한 속도로 염화황산(chlorosulfuric acid: CSA)에 5초 동안 지나게 한 후 장력을 주면서 물을 지난다. 탄소나노튜브가 염화황산을 지날 때 팽윤이 일어나고 물을 지나면서 집속화가 일어난다. 물을 지난 탄소나노튜브를 3번 정도 물로 씻어 주고 60℃ 진공건조기에 넣어 건조시켜 탄소나노튜브섬유를 고밀화 하였다.
- [0077] < 실시예 2 >
- [0078] 상기 실시예 1의 방법으로 고밀화한 탄소나노튜브 섬유를 이용하여 화학 기상 침착법을 실시하였다. 직경 5 cm의 튜브 노(furnace)의 중앙에 탄소나노튜브 섬유를 위치시킨 후 알곤 가스 500 sccm를 흘려주며 30분만에 650℃까지 가열시켰다. 650℃에서 알곤 360 sccm, 수소 120 sccm, 아세틸렌 20 sccm 흘려주며 5시간 동안 화학 기상 침착법을 진행하였다. 그 후 알곤 500 sccm을 흘려주며 상온까지 냉각하여 탄소나노튜브/탄소 복합섬유를 제조하였다.
- [0080] < 시험예 1 >
- [0081] 상기 실시예 1과 실시예 2에 따른 고밀화된 탄소나노튜브섬유 및 탄소나노튜브/탄소 복합섬유에 대해 비인장 강도를 측정하였다. 이를 위해 FAVIMAT(Textechno) 장비를 사용하였다. 측정되는 게이지 길이는 10 mm, 스트레인 속도는 2.0 mm/min으로 비인장 강도를 측정하였다.
- [0082] 도 3의 (a)는 상기 비교예 1에 따른 탄소나노튜브섬유의 응력-신장 곡선(force-elongation curve)이고, 도 3의 (b)는 상기 실시예 1에 따른 고밀화된 탄소나노튜브섬유의 응력-신장 곡선이다.
- [0083] 유동 기상층 반응기로부터 제조되는 탄소나노튜브는 일단 섬유의 형태를 이루게 되면 섬유 내부에 불균일하게 분포하는 빈공간이 존재하게 되고 탄소나노튜브 자체도 섬유 축 방향으로 배향성이 높지는 않은 상태이며, 탄소나노튜브 간의 결합력도 약하므로 도 3의 (a)와 같이 작은 힘에 의해서 변형시 쉽게 변형이 시작되고 탄소나노튜브 간의 결합력이 약하여 작은 신장 후에 절단이 이루어지게 된다. 반면에 초강산을 이용하여 탄소나노튜브섬유를 부풀게 하는 탄소나노튜브섬유 팽윤단계; 및 초강산을 물로 세척 및 제거하는 탄소나노튜브섬유 재집속단계를 거치게 되면 탄소나노튜브 들이 섬유축 방향으로 정렬 및 재 배향되면서 내부의 빈공간이 줄어들어 고밀화 탄소나노튜브섬유가 되므로, 도 3의 (b)와 같이 인장강도가 크게 증가하고, 쉽게 절단이 이루어지지 않는 고강도의 탄소나노튜브섬유가 형성됨을 알 수 있다.
- [0084] 도 4의 (a)는 상기 비교예 1에 따른 3종의 탄소나노튜브섬유의 비응력-변형을 곡선(specific stress-strain curve)이고, 도 4의 (b)는 상기 실시예 2에 따른 2종의 탄소나노튜브/탄소 복합섬유의 비응력-변형을 곡선이다.
- [0085] 탄소나노튜브섬유가 초강산에 의한 팽윤 및 재집속화 공정과 화학 기상 침착 단계를 거치게 되면 단면적 또는 밀도의 변화가 변화하게 되는데 이러한 변화를 반영한 비응력-변형율(specific stress-strain curve)를 나타낸 것으로 초강산에 의한 팽윤 및 재집속화 및 화학 기상 침착 단계를 거친 탄소나노튜브/탄소 복합섬유는 미처리된 탄소나노튜브섬유에 비하여 고강도의 소재가 되었음을 알 수 있다.
- [0087] < 시험예 2 >
- [0088] 상기 실시예 1과 실시예 2에 따른 탄소나노튜브섬유에 대해 주사전자 현미경(FEI)으로 형태를 관찰하여 도 5에 나타내었다. 도 5의 (a)는 상기 비교예 1에 따른 탄소나노튜브섬유의 주사전자 현미경 사진이고, 도 5의 (b)는 상기 실시예 1에 따른 고밀화된 탄소나노튜브섬유의 주사전자 현미경 사진이다. 비교예 1에서는 섬유의 직경이 40.7 μ 였으나 염화황산을 통과한 실시예 1에서는 섬유의 직경이 19.5 μ 로 감소한 것을 볼 수 있다.
- [0089] 또한, 상기 실시예 2과 비교예 2에 따른 탄소나노튜브섬유의 주사전자 현미경 사진을 도 6에 나타내었다. 도 6의 (a)는 상기 비교예 2에 따른 탄소나노튜브섬유의 주사전자 현미경 사진이고, 도 6의 (b)는 상기 실시예 2에 따른 탄소나노튜브/탄소 복합섬유의 주사전자 현미경 사진이다. 상기 도 6에 따르면 비교예 2에서는 개별적인 탄소나노튜브 또는 얇은 탄소나노튜브 다발이 관찰되는 반면, 실시예 2에서는 개별적인 탄소나노튜브들이 관찰되지 않고 굵은 다발과 굵은 다발들이 연결된 형태가 관찰된다.
- [0090] 즉, 탄소나노튜브섬유를 초강산에 의한 팽윤 및 재집속화인 고밀화 공정을 거친 후 고온에서 탄화수소 물질을 공급해주면 탄소가 분해되어 탄소나노튜브 섬유의 빈틈 사이로 침투해 들어가고, 침투한 탄소가 탄소나노튜브에 증착이 이루어진다. 증착된 탄소가 두터워짐에 따라 빈공간이 메워지고 탄소나노튜브가 분리되어 있지 않고 탄소로 이어져 탄소나노튜브/탄소 복합섬유가 된다. 따라서 개별적인 탄소나노튜브들이 관찰되지 않고 굵은 다발

과 굵은 다발들이 연결된 형태가 관찰되었음을 알 수 있다.

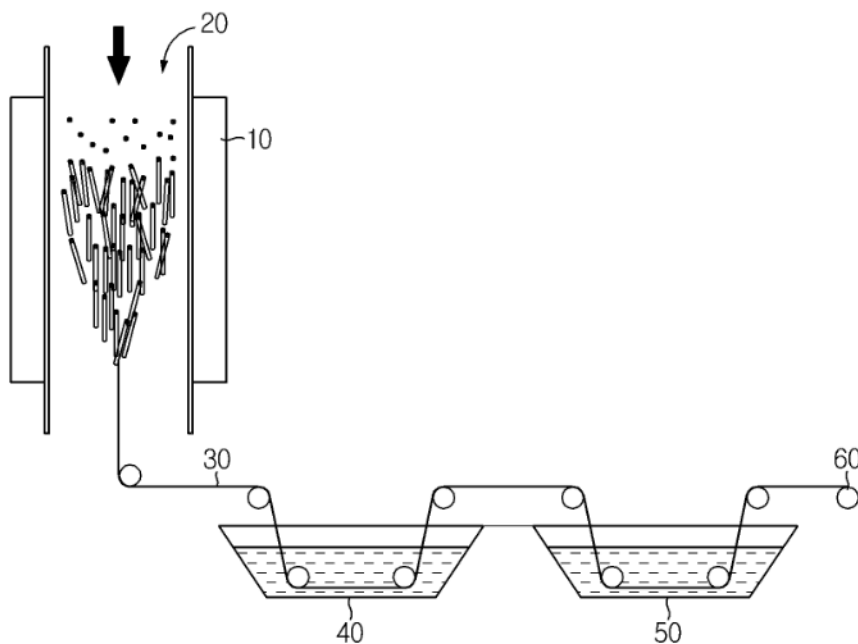
[0092] 이상에서 설명한 바와 같이 본원 발명에 따른 탄소나노튜브/탄소 복합섬유는 탄소나노튜브 간의 결합력이 증가하여 기계적 강도가 우수하고, 인장하중이 가해졌을 때 탄소나노튜브 사이에 미끄러짐이 줄어들어 따라 영률 (Young's modulus)이 증가하였다. 본원 발명에 따라 제조된 탄소나노튜브/탄소 복합섬유는 탄소나노튜브섬유 내부의 빈공간이 탄소로 채워짐으로써 결합부위가 줄어들어 따라 전기 전도도와 열 전도도가 향상될 수 있다.

부호의 설명

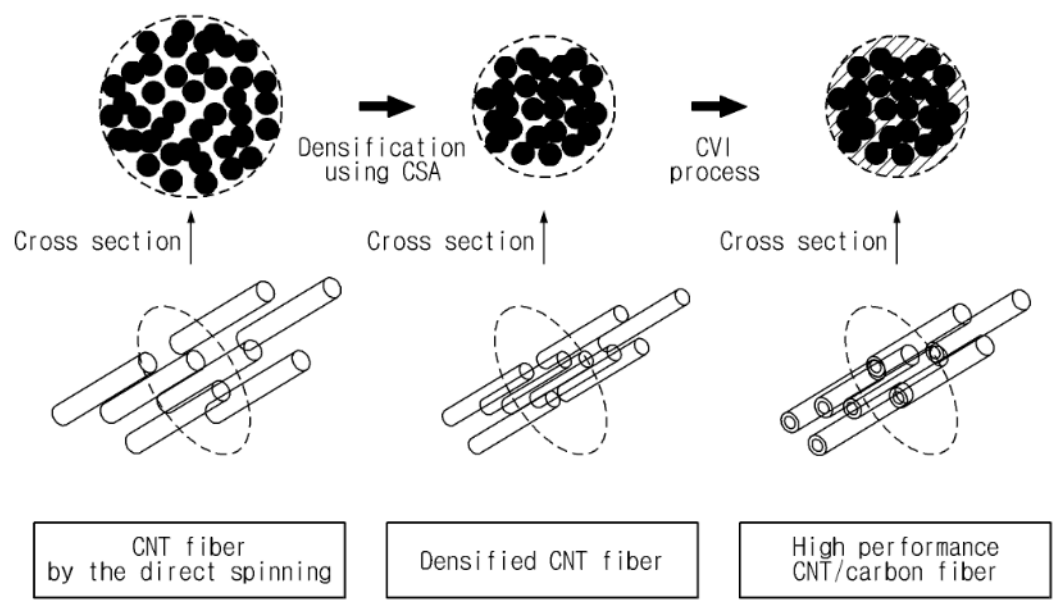
[0093] 10: 기상 유동층 반응기
20: 탄소나노튜브 제조원
30: 탄소나노튜브섬유
40: 초강산 수조
50: 세척용 수조
60: 고밀화된 탄소나노튜브섬유

도면

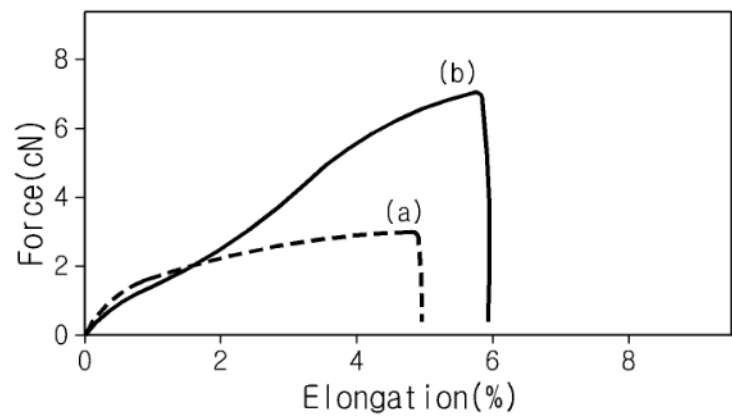
도면1



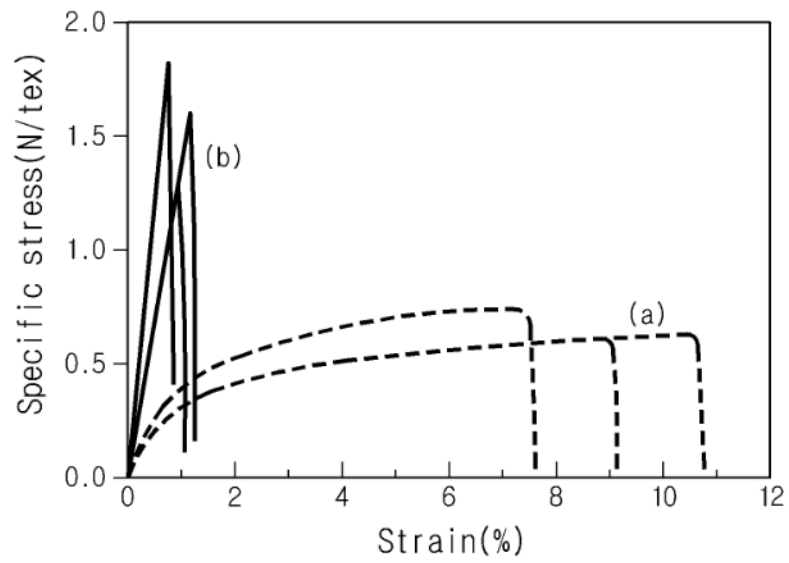
도면2



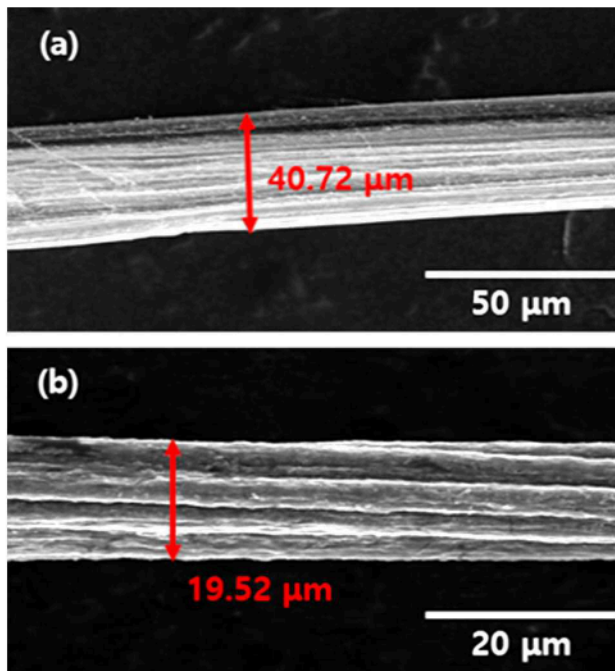
도면3



도면4



도면5



도면6

