



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년01월20일

(11) 등록번호 10-1586155

(24) 등록일자 2016년01월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 31/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0180206

(22) 출원일자 2014년12월15일

심사청구일자 2014년12월15일

(65) 공개번호 10-2015-0105598

(43) 공개일자 2015년09월17일

(30) 우선권주장

1020140027208 2014년03월07일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문헌

JP2006306636 A*

G. Mercier et al. New J. Chem. 2013, Vol. 37, pp.790-795 (2013.01.04.)*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

세종대학교산학협력단

서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)

(72) 발명자

이내성

서울 양천구 목동서로 130, 402동 302호 (목동, 목동신시가지아파트4단지)

곽정춘

서울 광진구 동일로56길 54-2

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인이상

전체 청구항 수 : 총 13 항

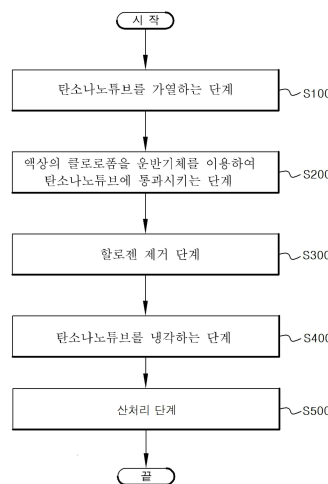
심사관 : 최문정

(54) 발명의 명칭 탄소나노튜브의 정제 방법

(57) 요약

탄소나노튜브의 정제 방법을 제공한다. 탄소나노튜브의 정제 방법은 금속 불순물 및 금속산화물 불순물을 포함하는 탄소나노튜브를 가열하는 단계, 환원 가스를 상기 탄소나노튜브에 통과시켜 상기 금속산화물 불순물을 환원시키는 환원 단계, 액상의 할로젠화 물질을 운반기체를 이용하여 상기 탄소나노튜브에 통과시켜 상기 금속 불순물 및 상기 환원된 금속산화물 불순물을 제거하는 정제 단계 및 상기 탄소나노튜브를 냉각하는 단계를 포함할 수 있다. 따라서, 운반기체를 이용하여 액상의 클로로폼을 CNT에 단순히 통과시켜 줌으로써 One-Step으로 단시간에 간단하면서도 경제적인 금속 불순물 제거에 효과적인 탄소나노튜브의 정제 방법을 제공할 수 있다. 또한, 환원단계를 통하여 금속 불순물뿐만 아니라 금속산화물 불순물도 함께 제거하여 정제 효과를 보다 향상시킬 수 있다. 또한, 할로젠 제거 단계 또는 산처리 정제 단계의 추가를 통해 정제 효율을 보다 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

임창진

서울 광진구 광나루로17길 22, 101호 (군자동)

조은경

대전 유성구 은천동로65번길 39, 907호 (봉명동,
노블레스투)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415122994

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업융합기술산업원천기술개발사업

연구과제명 계면 초평활화를 위한 154 KV 초고압 전력케이블용나노카본 소재기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 (주)제이오

연구기간 2012.06.01 ~ 2017.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

금속 불순물 및 금속산화물 불순물을 포함하는 탄소나노튜브를 가열하는 단계;

환원 가스를 상기 탄소나노튜브에 통과시켜 상기 금속산화물 불순물을 환원시키는 환원 단계;

액상의 할로젠화 물질을 운반기체를 이용하여 상기 탄소나노튜브에 통과시켜 상기 금속 불순물 및 상기 환원된 금속산화물 불순물을 제거하는 정제 단계;

상기 정제 단계 중에 상기 탄소나노튜브에 잔류된 할로젠을 제거하는 단계;

상기 탄소나노튜브를 냉각하는 단계; 및

상기 탄소나노튜브를 산처리하는 단계를 포함하고,

상기 할로젠화 물질은 클로로폼을 포함하고,

상기 탄소나노튜브를 가열하는 단계는 650℃ 내지 800℃의 온도에서 가열하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 정제 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속 불순물은 Fe, Co, Ni 또는 Al을 포함하는 탄소나노튜브의 정제 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속산화물은 Al_2O_3 또는 MgO 를 포함하는 탄소나노튜브의 정제 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 환원 가스는 H_2 를 포함하는 탄소나노튜브의 정제 방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 운반기체는 N_2 또는 Ar을 포함하는 탄소나노튜브의 정제 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 환원 단계 및 상기 정제 단계를 적어도 1회 이상 교대로 반복 수행하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 정제 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 할로젠을 제거하는 단계는 상기 탄소나노튜브의 표면을 에칭하여 할로젠을 제거하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 정제 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 할로젠을 제거하는 단계는 질소 처리, 산소 처리, 수소 처리 또는 수분 처리하는 것을 포함하는 탄소나노튜브의 정제 방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 할로젠을 제거하는 단계는 상기 탄소나노튜브의 표면을 탄소 증착물질로 코팅하여 탄소나노튜브의 표면에서 할로젠을 제거하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 정제 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 할로젠을 제거하는 단계는, 상기 탄소나노튜브에 탄화수소 가스를 주입하고 상기 탄화수소 가스를 열분해시켜 상기 탄소나노튜브의 표면에 탄소막을 코팅하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 정제 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 탄화수소 가스의 주입은 탄소와 수소를 포함하는 유기용매를 운반기체로 버블링하여 상기 탄소나노튜브에 주입하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 정제 방법.

청구항 15

삭제

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브를 산처리하는 단계는 염산 처리하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 정제방법.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브를 산처리하는 단계는,

상기 산처리를 상온에서 수행하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 정제방법.

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 탄소나노튜브의 정제 방법에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 환원가스와 액상의 할로젠화 물질을 이용하여 탄소나노튜브에 포함된 금속 불순물 및 금속산화물 불순물을 제거하는 탄소나노튜브의 정제 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 탄소나노튜브(Carbon nanotubes, CNT)는 현재 기계적 강도, 화학적 안정성, 열전도도, 전기전도도 등 우수한 특성을 기반으로 현대 산업 분야에서 다양한 적용이 기대되고 있다.

[0003] 한편, Pristine CNT에는 풀러렌, 비정질탄소 등의 탄소불순물과 합성 시에 촉매로 이용된 금속불순물이 존재한다.

[0004] 이러한 CNT에 존재하는 불순물 중 탄소불순물은 산화성 분위기에서 열처리 방식으로 비교적 쉽게 제거할 수 있다. 그러나 금속불순물은 열적 화학적으로 안정한 탄소층으로 둘러싸여 있기 때문에 화학물질의 침투가 어려워 제거하기가 쉽지 않다.

[0005] 더욱이 본 연구에서 사용된 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)의 경우 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT)에 비해 탄소불순물은 적지만 금속불순물을 많이 포함하고 있어 물리적 또는 화학적 정제가 더욱 어렵다.

[0006] CNT에 금속불순물이 존재하게 되면 산업응용 시 재료의 열적 안정성을 감소시키고 리튬이온 배터리 성능을 떨어뜨리는 원인이 되며 독성을 가지고 있어 의학적으로 사용 시 인체에 유해할 수 있는 등 고부가가치 응용에 큰 장애물이 되고 있다.

[0007] 따라서, 금속불순물은 반드시 제거되어야 하며 그것을 효과적으로 제거할 수 있는 정제 기술이 필요한 실정이다.

[0008] 현재까지 고순도의 CNT를 만들기 위한 금속을 제거하는 정제 방법들이 연구되었고 대표적으로 액상 정제법, 마이크로웨이브 법, 진공 정제법 등을 들 수 있다.

[0009] 하지만 이러한 금속 정제법은 공정이 복잡하고 장치에 대한 비용이 많이 들고 장시간의 정제 시간을 필요로 하는 단점을 가지고 있다.

[0010] 따라서, 경제적이고 안전하며 정제 효과가 뛰어난 탄소나노튜브의 금속 정제 방법에 대한 연구가 필요하다.

[0011] 한편, Al₂O₃의 지지체에 Fe, Co, Ni을 담지 시킨 촉매를 이용하여 CNT를 성장시킬 경우, CNT에 Al₂O₃와 같은 세라믹의 금속산화물 불순물이 포함될 수 있는데, 이러한 Al₂O₃는 2,000℃ 이상의 고온에서도 안정하여 분해되지 않기 때문에 이러한 금속산화물 불순물을 제거하기 위한 연구 또한 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 간단하면서도 경제적이고 안전하며 정제 효과가 뛰어난 탄소나노튜브의 금속 불순물 또는 금속 산화물 불순물 정제 방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 탄소나노튜브의 정제 방법을 제공한다. 이러한 탄소나노튜브의 정제 방법은 금속 불순물 및 금속산화물 불순물을 포함하는 탄소나노튜브를 가열하는 단계, 환원 가스를 상기 탄소나노튜브에 통과시켜 상기 금속산화물 불순물을 환원시키는 환원 단계, 액상의 할로젠화 물질을 운반기체를 이용하여 상기 탄소나노튜브에 통과시켜 상기 금속 불순물 및 상기 환원된 금속산화물 불순물을 제거하는 정제 단계 및 상기 탄소나노튜브를 냉각하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0014] 상기 금속 불순물은 Fe, Co, Ni 또는 Al을 포함할 수 있다.
- [0015] 상기 금속산화물은 Al_2O_3 또는 MgO를 포함할 수 있다.
- [0016] 상기 환원 가스는 H_2 를 포함할 수 있다.
- [0017] 상기 할로젠화 물질은 클로로폼을 포함할 수 있다.
- [0018] 상기 운반기체는 N_2 또는 Ar을 포함할 수 있다.
- [0019] 상기 환원 단계 및 상기 정제 단계를 적어도 1회 이상 교대로 반복 수행하는 것을 특징으로 한다.
- [0020] 상기 탄소나노튜브를 가열하는 단계는 650℃ 내지 800℃의 온도에서 가열하는 것을 특징으로 한다.
- [0021] 상기 정제 단계 및 상기 탄소나노튜브를 냉각하는 단계 사이에, 상기 정제 단계 중에 상기 탄소나노튜브에 잔류된 할로젠을 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0022] 상기 할로젠을 제거하는 단계는 상기 탄소나노튜브의 표면을 에칭하여 할로젠을 제거하는 것을 특징으로 한다.
- [0023] 상기 할로젠을 제거하는 단계는 질소 처리, 산소 처리, 수소 처리 또는 수분 처리하는 것을 포함할 수 있다.
- [0024] 상기 할로젠을 제거하는 단계는 상기 탄소나노튜브의 표면을 탄소 증착물질로 코팅하여 탄소나노튜브의 표면에서 할로젠을 제거하는 것을 특징으로 한다.
- [0025] 상기 할로젠을 제거하는 단계는, 상기 탄소나노튜브에 탄화수소 가스를 주입하고 상기 탄화수소 가스를 열분해시켜 상기 탄소나노튜브의 표면에 탄소막을 코팅하는 것을 특징으로 한다.
- [0026] 상기 탄화수소 가스의 주입은 탄소와 수소를 포함하는 유기용매를 운반기체로 버블링하여 상기 탄소나노튜브에 주입하는 것을 특징으로 한다.
- [0027] 상기 탄소나노튜브를 냉각하는 단계 이후에, 상기 탄소나노튜브를 산처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0028] 상기 탄소나노튜브를 산처리하는 단계는 염산 처리하는 것을 특징으로 한다.
- [0029] 상기 탄소나노튜브를 산처리하는 단계는, 상기 산처리를 상온에서 수행하는 것을 특징으로 한다.
- [0030] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 측면은 탄소나노튜브의 정제 방법을 제공한다. 이러한 탄소나노튜브의 정제 방법은 금속 불순물을 포함하는 탄소나노튜브를 가열하는 단계, 액상의 클로로폼을 운반기체를 이용하여 상기 탄소나노튜브에 통과시켜 상기 금속 불순물을 제거하는 단계 및 상기 탄소나노튜브를 냉각하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0031] 상기 금속 불순물은 Fe, Co, Ni 또는 Al을 포함할 수 있다.
- [0032] 상기 금속 불순물을 제거하는 단계 및 상기 탄소나노튜브를 냉각하는 단계 사이에, 상기 금속 불순물을 제거하는 단계 중에 상기 탄소나노튜브에 잔류된 할로젠을 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0033] 상기 할로젠을 제거하는 단계는 상기 탄소나노튜브에 에칭 가스 또는 탄화수소 증착가스를 주입하는 것을 특징으로 한다.
- [0034] 상기 탄소나노튜브를 냉각하는 단계 이후에, 상기 탄소나노튜브를 산처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0035] 본 발명에 따르면, 운반기체를 이용하여 액상의 할로젠화 물질을 CNT에 단순히 통과시켜 줌으로써 One-Step으로 15분에서 두 시간, 더 바람직하게는 30분에서 1시간 사이의 정제 시간 동안 효과적으로 금속 불순물 제거하는

탄소나노튜브의 정제 방법을 제공할 수 있다.

- [0036] 나아가, 할로젠화 물질로 유기용매인 클로로폼을 이용함으로써, Cl_2 가스나 강산을 이용하는 기존 정제법과 비교하면 안전하고 친환경적이며, 효율적으로 금속 불순물을 제거할 수 있는 탄소나노튜브의 정제 방법을 제공할 수 있다.
- [0037] 또한, 액상의 할로젠화 물질을 이용한 정제 단계 이전에 금속산화물 불순물을 환원시키는 환원가스를 CNT에 통과시킴으로써, 정제 단계에서 금속 불순물뿐만 아니라 금속산화물 불순물도 함께 제거하여 정제 효과를 보다 향상할 수 있는 탄소나노튜브의 정제 방법을 제공할 수 있다.
- [0038] 또한, 탄소나노튜브를 클로로폼 처리 후 산처리 단계를 더 수행함으로써 Co 와 Fe의 금속 불순물과 Al_2O_3 와 MgO의 금속산화물 불순물을 더욱 제거할 수 있는 바 정제 효율을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0039] 본 발명의 기술적 효과들은 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 효과들은 아래의 기재로부터 당 업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0040] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소나노튜브의 정제 방법을 나타낸 흐름도이다.
- 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 탄소나노튜브의 정제 방법을 나타낸 흐름도이다.
- 도 3은 실시예 1 및 실시예 2의 정제 단계를 수행한 후 탄소나노튜브의 금속불순물의 농도를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 실시예 3 및 실시예 4의 정제 단계를 수행한 후의 탄소나노튜브의 금속불순물 농도를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 실시예 3의 정제 단계를 수행한 경우, 정제 시간에 따른 탄소나노튜브의 금속불순물 감소량을 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 클로로폼으로 정제 처리 전후의 MWCNT의 XPS 스펙트라 그래프이다.
- 도 7은 클로로폼으로 정제 처리 전후의 MWCNT의 Cl_{2p} 의 고해상도 XPS 스펙트럼 그래프이다.
- 도 8은 클로로폼으로 정제 처리후에 Cl 기능기를 제거하기 위한 후처리 수행된 MWCNT의 XPS 스펙트럼 그래프이다.
- 도 9는 실시예 6의 정제 단계를 수행한 경우, 정제 시간에 따른 탄소나노튜브의 금속불순물 농도 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 10은 실시예 6의 클로로폼 기상 정제단계와 할로젠 제거단계를 수행한 후 XPS로 측정된 Cl_{2p} 피크를 나타낸 그래프(a) 및 성분의 함량을 나타낸 표(b)이다.
- 도 11은 실시예 6의 산처리 정제단계를 수행한 후 탄소나노튜브에 포함된 금속불순물 농도 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 12는 실시예 6의 클로로폼 기상정제 단계, 할로젠 제거 단계, 산처리 정제 단계를 수행한 후의 탄소나노튜브의 금속불순물 농도 변화를 나타낸 그래프(a) 및 성분의 함량을 나타낸 표(b)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0041] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명에 의한 실시예를 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0042] 본 발명이 여러 가지 수정 및 변형을 허용하면서도, 그 특정 실시예들이 도면들로 예시되어 나타내어지며, 이하에서 상세히 설명될 것이다. 그러나 본 발명을 개시된 특별한 형태로 한정하려는 의도는 아니며, 오히려 본 발명은 청구항들에 의해 정의된 본 발명의 사상과 합치되는 모든 수정, 균등과 대용을 포함한다.
- [0043] 층, 영역 또는 기판과 같은 요소가 다른 구성요소 "상(on)"에 존재하는 것으로 언급될 때, 이것은 직접 다른 요소 상에 존재하거나 그 사이에 중간 요소가 존재할 수도 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.
- [0044] 비록 제1, 제2 등의 용어가 여러 가지 요소들, 성분들, 영역들, 층들 및/또는 지역들을 설명하기 위해 사용될

수 있지만, 이러한 요소들, 성분들, 영역들, 층들 및/또는 지역들은 이러한 용어에 의해 한정되어서는 안 된다 는 것을 이해할 것이다.

- [0045] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소나노튜브의 정제 방법을 나타낸 흐름도이다.
- [0046] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소나노튜브의 정제 방법은 탄소나노튜브를 가열하는 단계 (S100), 액상의 클로로폼(CHCl₃)을 운반기체를 이용하여 탄소나노튜브에 통과시키는 단계(S200), 할로젠 제거 단계(S300) 및 탄소나노튜브를 냉각하는 단계(S400)를 포함할 수 있다. 또한, 탄소나노튜브를 냉각하는 단계 (S400) 이후에 탄소나노튜브를 산처리하는 단계(S500)를 더 포함할 수 있다.
- [0047] 탄소나노튜브를 가열하는 단계(S100)에서, 탄소나노튜브는 금속 불순물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 이때의 금속 불순물은 Fe, Co, Ni 또는 Al을 포함할 수 있다.
- [0048] 탄소나노튜브는 예컨대, 화학 기상 증착법(CVD)을 이용하여 합성할 수 있다. 예를 들어, 다중벽 탄소나노튜브 (MWCNT)를 대량 합성하기 위한 CVD 법으로서, Al₂O₃의 지지체에 Fe, Co 또는 Ni을 담지 시킨 촉매를 이용하여 CNT를 성장시킬 수 있다.
- [0049] 따라서 이러한 CNT 제조방법을 이용할 경우, CNT 제조 후에 Fe, Co, Ni 또는 Al 등의 금속 불순물이 남아있을 수 있다.
- [0050] 이러한 탄소나노튜브를 가열하는 단계(S100)는 후술하는 탄소나노튜브의 정제 단계(S200)에서 클로로폼의 열분 해 반응 및 염화 금속불순물의 생성 및 승화를 수행하기 위하여 가열하는 단계이다.
- [0051] 예를 들어, 금속 불순물을 포함하는 탄소나노튜브를 가열로(Furnace)에 넣고 가열할 수 있다.
- [0052] 이러한 탄소나노튜브를 가열하는 단계는 650℃ 내지 800℃의 온도에서 수행할 수 있다.
- [0053] 만일, 탄소나노튜브의 가열 온도가 650℃ 미만인 경우, 후술하는 금속 불순물을 제거하는 단계에서 클로로폼의 열분해 반응을 수행하기에 충분한 에너지를 공급받지 못할 문제가 있다.
- [0054] 또한, 만일 탄소나노튜브의 가열 온도가 800℃를 상회하는 경우, 정제 효과가 더는 증가하지 않아 경제적 효율 성이 감소할 수 있다.
- [0055] 그 다음에, 액상의 클로로폼을 운반기체를 이용하여 상기 탄소나노튜브에 통과시키는 단계(S200)는 탄소나노 튜브에 포함된 금속 불순물을 제거하는 정제 단계이다.
- [0056] 이때의 운반기체는 질소(N₂) 또는 아르곤(Ar) 기체를 포함할 수 있다.
- [0057] 이러한 운반기체를 통하여 운반된 클로로폼이 가열된 탄소나노튜브에 통과되면서 열분해 반응이 일어나고, 이러 한 열분해 반응으로 생성된 Cl 라디칼과 HCl 가스가 클로로폼에 포함된 금속불순물과 반응하여 염화 금속불순물 을 생성한다. 이렇게 생성된 염화 금속불순물들은 대부분 해당 정제 온도에서 승화되어 기체형태로 날아가게 된 다.
- [0058] 따라서 액상의 클로로폼을 운반기체를 이용하여 상기 탄소나노튜브에 통과시키는 기상 정제법을 통하여 탄소나 노튜브에 포함된 금속 불순물을 간단하게 제거할 수 있다.
- [0059] 이러한 클로로폼의 열분해 반응은 다음 세 가지 반응으로 경쟁적으로 일어나게 된다.
- [0060] [식 1a]
- [0061] $CHCl_3 \rightarrow \cdot CCl_2 + HCl$
- [0062] [식 1b]
- [0063] $CHCl_3 \rightarrow CHCl_2 + \cdot Cl$
- [0064] [식 1c]
- [0065] $CHCl_3 \rightarrow CCl_3 + \cdot H$

- [0066] 이때의 식 1a의 반응이 클로로폼의 주 분해반응이다.
- [0067] 또한, 이러한 세 가지 반응 중에 Cl 라디칼(radical)은 식 1b의 반응을 통해 생성된다.
- [0068] 이처럼 생성된 Cl 라디칼은 하기 식 2a나 식 2d와 같이 주로 Fe, Co, 또는 Al 등의 금속불순물과 반응하여 염화 금속불순물을 형성하게 된다.
- [0069] [식 2a]
- [0070] $2Cl \cdot + Fe \rightarrow FeCl_2(g)$
- [0071] [식 2b]
- [0072] $6Cl \cdot + 2Fe \rightarrow 2FeCl_3(g)$
- [0073] [식 2c]
- [0074] $2Cl \cdot + Co \rightarrow CoCl_2(g)$
- [0075] [식 2d]
- [0076] $3Cl \cdot + Al \rightarrow AlCl_3(g)$
- [0077] 식 1a의 반응으로 생성되는 HCl 가스 또한 하기 식 3a나 식 3d와 같이 금속불순물들과 반응하여 염화 금속불순물을 형성할 수 있다.
- [0078] [식 3a]
- [0079] $2HCl(g) + Fe \rightarrow FeCl_2(g) + H_2(g)$
- [0080] [식 3b]
- [0081] $6HCl(g) + 2Fe \rightarrow 2FeCl_3(g) + 3H_2(g)$
- [0082] [식 3c]
- [0083] $2HCl + Co \rightarrow CoCl_2(g) + H_2(g)$
- [0084] [식 3d]
- [0085] $6HCl + 2Al \rightarrow 2AlCl_3(g) + 3H_2(g)$
- [0086] 기존의 CNT 정제 방법에서 가장 큰 어려움 중 하나는 금속불순물들이 여러 겹의 탄소 층으로 둘러싸여 있어 정제 시약인 산에 노출되지 않아 제거되기 어려운 문제가 있었다.
- [0087] 그래서, 이러한 탄소층을 우선적으로 제거하는 것이 기존의 많은 CNT 정제 방법들의 주요 목표이자 과제였다.
- [0088] 본 발명에 따른 액상의 클로로폼을 이용한 기상정제 방법을 이용할 경우, 클로로폼의 열분해 반응을 통해 생성된 Cl 라디칼과 H 라디칼이 탄소를 공격한 틈으로 Cl 라디칼과 HCl 가스가 쉽게 침투하여 금속불순물과 접촉하게 되고 염화 금속불순물을 생성할 수 있다.
- [0089] 이러한 염화 금속불순물은 금속불순물보다 부피가 더 크기 때문에 탄소 층에 응력을 가하게 되며 틈이 생기게 된다. 이곳을 통해 Cl 라디칼이 더욱 쉽게 침투하면서 금속불순물과 반응한 후 염화 금속불순물을 생성할 수 있다.
- [0090] 또한, 여기서 생성된 염화 금속불순물들은 대부분 해당 정제 온도에서 승화되어 기체 형태로 날아가게 된다.
- [0091] 한편, 오존층 파괴물질로 현재 생산이 금지된 사염화탄소(CCl₄)는 클로로폼(CHCl₃)과 같이 염소(Cl)를 포함하고 있으며, 그 열분해 반응은 다음 식 4a와 같다.
- [0092] [식 4a]

- [0093] $CCl_4(g) \rightarrow C + 4Cl \cdot$
- [0094] 해당 물질의 분해과정에서는 클로로폼과는 달리 Cl 라디칼만 생성되고, 이 라디칼은 CNT 내의 금속불순물과 반응하여 염화 금속불순물을 형성할 수 있다.
- [0095] 따라서 클로로폼을 이용할 경우, Cl 라디칼뿐 아니라 H 라디칼 또는 HCl 가스가 생성되어 금속불순물을 제거하는 정제 반응에 참여하기 때문에, 사업화탄소와 같이 단지 Cl 라디칼에 의해 금속불순물을 제거하는 것보다 정제 효과가 더 뛰어날 수 있다.
- [0096] 그 다음에, 할로젠을 제거하는 단계(S300)는 상술하는 정제 단계(S200) 중에 탄소나노튜브에 할로젠 예컨대 Cl 이 잔류할 수 있다. 이렇게 정제 중에 탄소나노튜브에 잔류하여 기능화된 Cl은 추후 높은 온도에서 물과 반응시 염화수소가 발생하여 금속을 부식시킬 가능성이 있다.
- [0097] 따라서, 할로젠 제거 단계(S300)를 통하여 이러한 탄소나노튜브에 잔류된 Cl을 제거함으로써, 추후 야기될 수 있는 금속 부식 등의 문제를 방지할 수 있다.
- [0098] 이러한 할로젠을 제거하는 단계(S300)는 상기 탄소나노튜브의 표면을 에칭하여 할로젠을 제거할 수 있다. 예를 들어, 할로젠을 제거하는 단계(S300)는 질소 처리, 산소 처리, 수소 처리 또는 수분 처리하는 것을 포함할 수 있다.
- [0099] 한편, 할로젠을 제거하는 단계(S300)는 탄소나노튜브에 잔류된 할로젠을 실질적으로 제거하는 것은 아니지만, 탄소나노튜브의 표면을 탄소 증착물질로 코팅함으로써 탄소나노튜브의 표면에서 할로젠을 제거할 수 있다. 즉, 할로젠을 제거하는 단계는 탄소나노튜브의 표면을 탄소 증착물질로 코팅하여 탄소나노튜브의 표면에서 할로젠을 제거할 수 있다. 예를 들어, 탄소나노튜브에 탄화수소 가스를 주입하고 상기 탄화수소 가스를 열분해시켜 상기 탄소나노튜브의 표면에 탄소막을 코팅할 수 있다. 이때의 탄화수소 가스의 주입은 탄소와 수소를 포함하는 유기 용매를 운반기체로 버블링하여 상기 탄소나노튜브에 주입할 수 있다. 예컨대, 이때의 유기 용매로 메탄올(CH₃OH), 에탄올(C₂H₅OH), 프로판올(C₃H₇OH), 톨루엔(C₆H₅(CH₃)) 또는 자일렌(C₆H₄(CH₃)₂)을 포함할 수 있다.
- [0100] 그 다음에, 탄소나노튜브를 냉각하는 단계(S400)에서는 정제 과정을 수행한 탄소나노튜브를 냉각함으로써, 정제된 탄소나노튜브를 얻을 수 있다. 예를 들어, 탄소나노튜브를 N₂ 가스를 이용하여 상온까지 냉각시켜 정제된 탄소나노튜브를 얻을 수 있다.
- [0101] 한편, 탄소나노튜브의 정제 단계를 통하여 생성된 염화 금속불순물과 반응 후 생성되는 기타 유해물질을 콜드 트랩(Cold trap)을 통하여 포집할 수 있다. 예를 들어, 이러한 콜드 트랩은 온도가 약 -40 ℃인 에탄올(ethanol) 냉매를 이용할 수 있다.
- [0102] 또한, 탄소나노튜브의 정제 단계를 통하여 생성된 HCl 가스는 HCl 트랩을 통하여 포집할 수 있다. 예를 들어, 이러한 HCl 트랩은 NaOH 수용액을 이용하여 HCl 가스를 포집할 수 있다.
- [0103] 한편, 탄소나노튜브를 냉각하는 단계(S400) 이후에 상기 탄소나노튜브를 산처리하는 단계(S500)를 추가로 수행할 수 있다.
- [0104] 이러한 산처리 단계(S500)는 클로로폼 처리 이후에도 후술하는 실험결과에서 알 수 있듯이, Al 및 Mg가 일부 남아있게 된다. 따라서, 클로로폼을 이용한 처리단계 이후에 산처리를 통하여 Al 및 Mg 등 일부 남은 금속불순물을 추가로 제거함으로써 정제효율을 보다 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 클로로폼을 이용하여 탄소나노튜브를 정제 후, 3M 염산 용액에 탄소나노튜브를 넣고 상온에서 교반(stirring)하여 추가 정제처리를 수행할 수 있다.
- [0105] 이와 같이 산처리 단계(S500)를 수행할 경우, 산처리 단계(S500) 이후에 산처리된 탄소나노튜브를 여과시켜 세척을 수행할 수 있다.
- [0106] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소나노튜브의 정제 방법을 나타낸 흐름도이다.
- [0107] 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소나노튜브의 정제 방법은 탄소나노튜브를 가열하는 단계(S100), 환원 가스를 탄소나노튜브에 통과시키는 환원 단계(S200), 액상의 할로젠화 물질을 운반기체를 이용하여 상기 탄소나노튜브에 통과시키는 정제 단계(S300), 상기 탄소나노튜브에 잔류된 할로젠을 제거하는 단계(S400), 탄소나노튜브를 냉각하는 단계(S500) 및 산처리 단계(S600)를 포함할 수 있다.

- [0108] 탄소나노튜브를 가열하는 단계(S100)에서, 탄소나노튜브는 금속 불순물 및 금속산화물 불순물을 포함할 수 있다.
- [0109] 예를 들어, 이때의 금속 불순물은 Fe, Co, Ni 또는 Al을 포함할 수 있다. 또한, 이때의 금속산화물 불순물은 Al_2O_3 또는 MgO를 포함할 수 있다.
- [0110] 탄소나노튜브는 예컨대, CVD 법을 이용하여 합성할 수 있다. 예를 들어, 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)를 대량 합성하기 위한 CVD 법은 Al_2O_3 또는 MgO의 지지체에 Fe, Co 또는 Ni을 담지 시킨 촉매를 이용하여 CNT를 성장시킬 수 있다.
- [0111] 따라서 이러한 CNT 제조방법을 이용할 경우, CNT 제조 후에 Fe, Co, Ni 또는 Al 등의 금속 불순물과 Al_2O_3 , 또는 MgO 등의 금속 산화물 불순물이 남아있을 수 있다.
- [0112] 이러한 탄소나노튜브를 가열하는 단계(S100)는 후술하는 정제 단계(S300)에서의 할로젠화 물질의 열분해 반응 및 염화 금속불순물의 생성 또는 승화를 수행하기 위하여 가열하는 단계이다.
- [0113] 이러한 탄소나노튜브를 가열하는 단계는 650℃ 내지 800℃의 온도에서 수행할 수 있다.
- [0114] 만일, 탄소나노튜브의 가열 온도가 650℃ 미만인 경우, 후술하는 정제 단계(S300)에서의 할로젠화 물질의 열분해 반응을 수행하기에 충분한 에너지를 공급받지 못할 문제가 있다.
- [0115] 또한, 만일 탄소나노튜브의 가열 온도가 800℃를 상회하는 경우, 정제 효과가 더는 증가하지 않는 포화상태가 되어 정제 효율이 감소할 수 있다.
- [0116] 그 다음에, 환원가스를 탄소나노튜브에 통과시키는 환원 단계(S200)는 환원가스에 의해 탄소나노튜브에 포함된 금속산화물 불순물을 환원시킨다.
- [0117] 이때의 환원 가스는 수소(H_2) 가스를 포함할 수 있다. 예를 들어, 금속산화물 불순물이 Al_2O_3 이고 환원가스가 H_2 인 경우, H_2 가스에 의해 Al_2O_3 를 Al로 환원시킬 수 있다. 따라서 환원된 Al은 후술하는 정제 단계(S300)에서 Cl 라디칼과 반응하여 $AlCl_3(g)$ 형태로 제거될 수 있다.
- [0118] 그 다음에, 액상의 할로젠화 물질을 운반기체를 이용하여 탄소나노튜브에 통과시키는 정제 단계(S300)는 이러한 운반된 할로젠화 물질을 이용하여 탄소나노튜브에 포함된 금속 불순물 및 상기 환원된 금속산화물 불순물을 제거할 수 있다.
- [0119] 이때의 할로젠화 물질은 염화 계열 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 이러한 염화 계열 물질은 클로로폼을 포함할 수 있다.
- [0120] 이러한 액상의 할로젠화 물질은 운반기체를 이용하여 탄소나노튜브에 운반될 수 있다. 이때의 운반기체는 질소(N_2) 또는 아르곤(Ar)을 포함할 수 있다.
- [0121] 예를 들어, 버블링 시스템(bubbling system)을 이용하여 액상의 할로젠화 물질을 N_2 운반기체를 이용하여 탄소나노튜브로 운반할 수 있다.
- [0122] 한편, 환원 단계 및 정제 단계는 n회 반복할 수 있다. 즉, 환원단계 및 정제 단계를 적어도 1회 이상 교대로 반복 수행할 수 있다. 바람직하게 2회 이상 수행할 수 있다.
- [0123] 이는 환원 단계 및 정제 단계를 1회 수행한 후에도 금속산화물 불순물이 미량으로 존재할 수 있기 때문이다.
- [0124] 따라서 1회 정제 후 남아있는 잔여 금속산화물 불순물에 환원 단계 및 정제 단계를 추가로 반복 수행함으로써 잔여 금속산화물 불순물을 더 제거할 수 있는 바, 탄소나노튜브의 정제 효율을 보다 향상할 수 있다.
- [0125] 그 다음에, 상술한 정제 단계(S300) 중에 탄소나노튜브에 잔류된 할로젠을 제거(S400)할 수 있다. 예를 들어, 상술한 정제 단계(S300)에서 이용하는 할로젠화 물질이 클로로폼인 경우, 탄소나노튜브에 잔류된 할로젠은 Cl일 수 있다.
- [0126] 정제 중에 탄소나노튜브에 잔류하여 기능화된 Cl과 같은 할로젠은 추후 금속 부식 등의 문제를 야기할 소지가 있기 때문에 이러한 할로젠을 제거하는 것이 중요하다.

- [0127] 예를 들어, 이러한 탄소나노튜브에 잔류된 할로젠을 제거하는 단계(S400)는 탄소나노튜브에 에칭 가스 또는 탄화수소 증착가스를 주입하여 수행할 수 있다.
- [0128] 예를 들어, 에칭 가스 처리는 질소 처리, 산소 처리, 수소 처리 또는 수분 처리하는 것을 포함할 수 있다. 그리고, 탄화수소 증착가스 처리는 탄소와 수소를 포함하는 유기용매를 운반기체로 버블링하여 상기 탄소나노튜브에 주입할 수 있다. 예컨대, 이때의 유기 용매로 메탄올(CH₃OH), 에탄올(C₂H₅OH), 프로판올(C₃H₇OH), 톨루엔(C₆H₅(CH₃)) 또는 자일렌(C₆H₄(CH₃)₂)을 포함할 수 있다.
- [0129] 그 다음에, 탄소나노튜브를 냉각하는 단계(S500)를 통하여 탄소나노튜브를 냉각시켜 정제된 탄소나노튜브를 얻을 수 있다. 예를 들어, 탄소나노튜브를 N₂ 가스를 이용하여 상온까지 냉각하여 정제된 탄소나노튜브를 얻을 수 있다.
- [0130] 그 다음에, 탄소나노튜브를 산처리하는 단계(S600)를 수행할 수 있다. 탄소나노튜브를 산처리하는 단계(S600)는 탄소나노튜브를 염산, 질산, 인산, 황산 또는 수산화나트륨을 포함하는 용액 처리를 포함할 수 있다. 예를 들어, 냉각된 탄소나노튜브를 상온에서 염산 처리를 수행하여 잔존하는 금속불순물 또는 금속산화물 불순물을 추가로 제거할 수 있다.
- [0131] **실시예 1**
- [0132] MWCNT A 0.5g을 석영유리관(길이 65cm, 직경 3cm)에 넣고 수직형 가열로(furnace)에 고정된 후 질소 기류하에서 상온에서부터 정제 온도까지 승온하였다.
- [0133] 가열로가 정제 온도에 도달하게 되면 질소 기체가 액상의 클로로폼(anhydrous, Aldrich)을 통과하면서 클로로폼을 기체 형태로 운반하는 역할을 한다.
- [0134] 이때의 질소는 100 ml/min의 유속으로 클로로폼을 버블링(bubbling)하면 클로로폼은 운반기체인 질소와 함께 0.16 ml/min만큼 CNT에 1시간 10분 동안 주입되었다.
- [0135] 고온의 반응기 내에서 클로로폼은 열분해 되고, 이러한 열분해 반응을 통해 생성된 Cl 라디칼과 HCl 가스로 CNT에 포함된 금속불순물을 정제하였다.
- [0136] 이러한 정제 과정이 끝나면 가열로를 다시 질소 분위기에서 상온으로 냉각하여 정제된 탄소나노튜브(CHCl₃ treated 시료)를 얻었다.
- [0137] 한편, 정제 반응 중에 미반응된 클로로폼과 고체형태의 부산물은 콜드 트랩(Cold trap)으로 포집하였고, 생성물 중 하나인 HCl 가스는 1M의 NaOH 수용액이 담긴 trap을 통하여 포집하였다.
- [0138] **실시예 2**
- [0139] MWCNT A 0.5g을 석영유리관(길이 65cm, 직경 3cm)에 넣고 수직형 가열로(furnace)에 고정된 후 질소 기류하에서 상온에서부터 정제 온도까지 승온하였다.
- [0140] 가열로가 정제 온도에 도달하게 되면 95%의 질소와 5% 수소의 혼합가스(이하, H₂(5%)라 함)를 CNT에 1시간 통과시키는 환원 단계를 수행하였다.
- [0141] 그 다음에, 운반기체인 질소 기체를 100 ml/min의 유속으로 액상의 클로로폼(anhydrous, Aldrich)을 통과시켰고, 클로로폼을 운반기체인 질소와 함께 0.16 ml/min만큼 CNT에 주입하는 정제 단계를 1시간 동안 수행하였다.
- [0142] 다시 한 번 환원 단계를 10분간 수행하여 남아있는 Al₂O₃를 환원시킨 후, 다시 정제 단계를 10분간 수행하여 CNT를 정제하였다.
- [0143] 즉, H₂(5%)/CHCl₃/H₂(5%)/CHCl₃ 단계로 CNT 정제 과정을 수행하였다.

- [0144] 도 3은 실시예 1 및 실시예 2의 정제 방법을 수행한 후 탄소나노튜브의 금속불순물의 농도를 나타낸 그래프이다. 이때의 불순물 농도 분석은 유도결합형 플라즈마 분광 분석법(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, ICP-AES)을 통하여 수행하였다.
- [0145] 도 3을 참조하면, 정제 방법을 수행하지 않은 MWCNT A CNT의 경우, 금속불순물의 총 농도(Al+Fe+Co)는 14,823ppm이었다.
- [0146] 그리고 실시예 1의 정제 방법을 수행한 것인 CHCl₃ treated CNT의 경우, 882ppm으로 약 94%의 금속불순물이 감소하였다.
- [0147] 또한, 실시예 2의 정제 과정을 수행한 것인 H₂(5%)/CHCl₃/H₂(5%)/CHCl₃ treated CNT의 경우 448ppm으로 Raw CNT 대비 97%가 감소하였다. 결과적으로 CHCl₃ treated CNT 대비 49.2%가 더 감소하는 효과를 보였다.

[0148] **실시예 3**

- [0149] MWCNT B 0.5g을 석영유리관에 넣고 수직형 가열로(furnace)에 고정한 후 질소 기류하에서 정제 온도까지 승온하였다.
- [0150] 가열로가 정제 온도에 도달하게 되면, 질소 기체가 액상의 클로로폼(anhydrous, Aldrich)을 통과하면서 클로로폼을 기체 형태로 MWCNT B가 고정된 가열로로 운반하는 역할을 한다.
- [0151] 이때의 질소는 100 ml/min의 유속으로 클로로폼을 통과하게 되며 각각 1시간 동안 주입되었다.
- [0152] 고온의 반응기 내에서 클로로폼은 열분해 되고, 분해과정에서 생성된 HCl 가스, Cl 라디칼 및 H 라디칼로 CNT에 포함된 금속불순물을 정제하였다.
- [0153] 이러한 정제 과정이 끝나면 가열로를 다시 질소 분위기에서 상온으로 냉각하여 정제된 탄소나노튜브(CHCl₃ treated 시료)를 얻었다.
- [0154] 한편, 정제반응 중에 미반응된 클로로폼과 고체형태의 부산물은 콜드 트랩(Cold trap)으로 포집하였고, 생성물 중 하나인 HCl 기체는 1M의 NaOH 수용액이 담긴 trap을 통하여 포집하였다.

[0155] **실시예 4**

- [0156] MWCNT B 0.5g을 석영유리관에 넣고 수직형 가열로(furnace)에 고정한 후 질소 기류하에서 상온에서부터 정제 온도까지 승온하였다. 가열로가 정제온도에 도달하게 되면 액상의 사염화탄소(anhydrous, Aldrich)를 질소로 버블링하여 주입하였다.
- [0157] 이때의 질소는 100 ml/min의 유속으로 사염화탄소를 통과하여 1시간 동안 주입되었다.
- [0158] 반응기에서 사염화탄소는 열분해 되고, 열분해 과정에서 생성된 Cl 라디칼과 CNT에 포함된 금속불순물이 반응하여 정제되었다.
- [0159] 이러한 정제 과정이 끝나면 가열로에 다시 질소를 흘려주어 상온으로 냉각한 후 정제된 탄소나노튜브(CCl₄ treated 시료)를 얻었다.
- [0160] 한편, 이러한 정제반응 중에 발생하는 미 반응물과 부산물은 콜드 트랩(Cold trap)을 이용하여 포집하였고, 또 생성물 중 하나인 HCl 가스는 1M의 NaOH 수용액이 담긴 trap을 통하여 포집하였다.

- [0161] 도 4는 실시예 3 및 실시예 4의 정제 방법을 수행한 후의 탄소나노튜브의 금속불순물의 농도를 나타낸 그래프이다. 이때의 불순물 농도 분석은 ICP-AES를 통하여 수행하였다.
- [0162] 도 4를 참조하면, 정제방법을 수행하지 않은 것인 MWCNT B Raw의 경우, 금속불순물의 총 농도(Al+Fe+Co)는 12,406ppm이었다.
- [0163] 그리고 실시예 3의 정제 방법을 수행한 것인 CHCl₃ treated CNT의 경우, 481ppm으로 약 96%의 금속불순물이 감

소하였다.

[0164] 또한, 실시예 4의 정제 과정을 수행한 것인 CCl₄ treated CNT의 경우 597ppm으로 Raw CNT 대비 95%가 감소하였다.

[0165] 따라서 CCl₄ treated CNT 대비 CHCl₃ treated CNT가 약 19%의 금속불순물이 더 감소함을 알 수 있다.

[0166] 도 5는 실시예 3의 정제 단계를 수행한 경우, 정제 시간에 따른 탄소나노튜브의 금속불순물 감소량을 나타낸 그래프이다. 이때의 불순물 농도 분석은 ICP-AES를 통하여 수행하였다.

[0167] 도 5를 참조하면, 탄소나노튜브에 클로로폼을 통과한 후 30분의 정제시간을 통하여 불순물 감소가 충분히 수행됨을 알 수 있다.

[0168] 또한, 15분에서 두 시간, 더 바람직하게는 30분 내지 1시간의 정제 시간 동안 가장 큰 정제 효과를 보임을 알 수 있다.

[0169] **실시예 5**

[0170] 상술한 실시예 3의 정제 방법과 동일하게 수행하되, 가열된 MWCNT B에 클로로폼을 통과시켜 탄소나노튜브를 정제한 후, 이렇게 정제된 탄소나노튜브를 냉각하기 전에 할로젠 제거 단계를 추가로 수행하였다. 이때의 할로젠은 Cl이다.

[0171] 이러한 할로젠 제거 단계로 ① 질소 처리(N₂), ② 에탄올 처리(EtOH), ③ 산소 처리(O₂) 및 ④ 수소 처리(H₂)를 각각 수행하였다.

[0172] 질소 처리(N₂)의 경우, 탄소나노튜브를 클로로폼 정제 후 정제 온도(약 800℃)와 같은 온도에서 3시간 동안 N₂를 정제된 탄소나노튜브에 통과시켜 탄소나노튜브에 잔류된 Cl을 제거하였다.

[0173] 에탄올 처리(EtOH)의 경우, 탄소나노튜브를 클로로폼으로 정제 후 정제 온도(약 800℃)와 같은 온도에서 3시간 동안 에탄올을 N₂ 버블링 하여 정제된 탄소나노튜브에 통과시켜 탄소나노튜브에 잔류된 Cl을 제거하였다.

[0174] 산소 처리(O₂)의 경우, 탄소나노튜브를 클로로폼으로 정제 후 정제 온도(800℃)와 같은 온도에서 3시간 동안 N₂ 99%와 O₂ 1%의 혼합가스를 정제된 탄소나노튜브에 통과시켜 탄소나노튜브에 잔류된 Cl을 제거하였다.

[0175] 하기 표 1은 MWCNT 시료(JC-120)의 클로로폼 정제 과정을 수행한 후에, 다양한 종류의 기체 처리를 통해 할로젠을 제거하고 측정된 EDX 결과를 나타냈다.

표 1

[0176]

Sample	JC-120 (wt%)						
	C	O	Cl	Al	Fe	Co	Total
As-received	91.72	7.05	-	0.59	0.44	0.20	100
CHCl ₃ (N ₂) 1h	91.77	2.78	5.45	-	-	-	100
CHCl ₃ -N ₂ 3h	95.52	3.45	1.03	-	-	-	100
CHCl ₃ -EtOH 3h	96.45	5.94	0.08	-	-	-	100
CHCl ₃ -O ₂ 3h	93.89	5.88	0.23	-	-	-	100
CHCl ₃ -H ₂ 3h	96.22	3.57	0.21	-	-	-	100

[0177] 표 1을 참조하면, 정제 전(As-received)에는 MWCNT에 Al, Fe 및 Co 등이 포함되어 있다.

[0178] N₂ 운반기체를 이용하여 클로로폼으로 1시간 정제과정을 거친 경우(CHCl₃(N₂) 1h), MWCNT의 EDX 분석결과 As-received에 있던 Al, Fe, Co 등이 완전하게 제거되었고 Cl이 약 5wt% 기능화 되었다. 이는 클로로폼 분해과정에

서 나온 chlorine이 MWCNT 팁 끝 그리고 바깥벽의 C=C 결합과 반응하여 기능화된 것으로 보인다. 또한 산소(O)가 정제 후 감소한 것을 알 수 있는데 이는 MWCNT 합성 시 촉매 지지체로 사용되었던 Al_2O_3 가 반응 중에 제거된 효과이다.

[0179] 클로로폼 정제 후 남아있는 Cl을 제거하기 위해 N_2 , O_2 , EtOH, H_2 및 Ar으로 후처리를 하였다. N_2 3시간 처리($CHCl_3-N_2$ 3h)의 경우 $800^\circ C$ 에서 단순히 흘려줌으로써 Cl이 감소하였다. 이는 열처리 효과만으로도 약 80%의 Cl의 제거가 가능하다는 뜻이다.

[0180] 에탄올을 버블링하여 질소와 함께 처리한 경우($CHCl_3-EtOH$ 3h), $\cdot H$ 라디칼로 에칭되며 Cl 기능기가 완전하게 제거되고 산소의 함량이 상대적으로 늘어나게 된다.

[0181] 그 외에 O_2 3시간 처리($CHCl_3-O_2$ 3h)와 H_2 3시간 처리($CHCl_3-H_2$ 3h)의 경우도 Cl 기능기가 효과적으로 제거됨을 알 수 있다.

[0182] 도 6은 클로로폼으로 정제 처리 전후의 MWCNT의 XPS 스펙트럼 그래프이다.

[0183] 도 6을 참조하면, 정제 전(As received) MWCNT와 $800^\circ C$ 1시간 클로로폼 처리 후 시료($CHCl_3$ treated)의 survey scan을 나타내며 도 7에서 보다시피 클로로폼 처리 후 Cl이 기능화 되어 Cl 2p peak가 나타났고 여기서 Cl은 1% 이내의 극히 적은 양이 기능화 되었다.

[0184] 도 7은 클로로폼으로 정제 처리 전후의 MWCNT의 Cl 2p의 고해상도 XPS 스펙트럼 그래프이다.

[0185] 도 7에서, 정제 전(As-received) MWCNT(JC-120)와 $800^\circ C$ 1시간 클로로폼 처리 후 시료($CHCl_3-1h$)의 XPS Cl 2p peak를 나타낸다. 도 7을 참조하면, 클로로폼 처리한 시료는 3/2과 1/2 level에서 스핀 궤도 분열이 일어난다. 200.8eV와 202.2eV에서 피크가 나타나며 이는 C-Cl(Ph-Cl) bond가 형성됨을 보여준다. $CHCl_3-1h$ 경우 Cl이 약 1%가 포함된다.

[0186] 즉, $CHCl_3-1h$ 의 경우에만 195 eV 내지 212 eV의 범위에 피크가 나타남을 알 수 있다. 결국, 탄소나노튜브에 클로로폼 처리 후 할로젠 제거 단계를 수행하지 않은 경우, 탄소나노튜브 표면에 Cl이 잔류함을 알 수 있다.

[0187] 도 8은 클로로폼으로 정제한 후 Cl 기능기를 제거하기 위하여 후처리된 MWCNT의 XPS 스펙트럼 그래프이다.

[0188] 도 8은 클로로폼으로 1시간 정제 후 질소 처리($CHCl_3-N_2$ 3h), 에탄올 처리($CHCl_3-EtOH$ 3h), 산소(1%) 처리($CHCl_3-O_2$ 3h), 수소(5%) 처리($CHCl_3-H_2$ 3h) 한 시료의 Cl 2p peak를 보여준다.

[0189] 도 8에서 질소나 산소 처리를 통해서 대부분의 기능화된 Cl이 제거되었고, 특히, 에탄올 처리 했을 경우에는 XPS 상에 Cl이 전혀 검출되지 않았으며 기능화된 Cl을 제거하는 데에 가장 효과적이다. 에탄올 처리의 경우 에탄올에서 분해된 $\cdot OH$ 라디칼로 에칭되며 Cl 기능기가 완전하게 제거되고 산소의 함량이 상대적으로 늘어나게 되고 이는 EDX 결과와 비교했을 때 비슷한 경향을 보여준다.

[0190] 따라서, 질소 처리(N_2), 에탄올 처리(EtOH), 산소 처리(O_2) 및 수소 처리(H_2)와 같은 Cl 제거 단계를 수행한 경우, 정제 단계를 통해 탄소나노튜브에 잔류된 Cl이 제거됨을 알 수 있다.

[0191] **실시예 6**

[0192] 도 1을 참조하여, 탄소나노튜브를 가열하는 단계(S100), 액상의 클로로폼($CHCl_3$)을 운반기체를 이용하여 탄소나노튜브에 통과시키는 단계(S200), 할로젠 제거 단계(S300), 탄소나노튜브를 냉각하는 단계(S400) 이후에 탄소나노튜브를 산처리하는 단계(S500)를 포함하여 탄소나노튜브의 정제 공정을 수행하였다.

[0193] 탄소나노튜브(JC142-P1) 0.5g을 석영유리관에 넣고 수직형 가열로에 고정된 후 질소 기류 하에서 상온에서부터

정제 온도까지 승온하였다. 가열로가 정제 온도에 도달하게 되면 질소 기체가 액상의 클로로폼을 통과하면서 클로로폼을 기체 형태로 운반하는 역할을 한다. 이때의 질소는 100ml/min의 유속으로 클로로폼을 버블링하면 클로로폼은 운반기체인 질소와 함께 0.16ml/min만큼 CNT에 주입하였다.

[0194] 이후, 클로로폼 기상정제 후 도입된 Cl을 제거하는 단계를 수행하였다. 이때 할로젠 제거로 N₂(95%)와 H₂(5%)의 혼합기체를 사용하였다. H₂처리의 경우, 클로로폼 기상정제 온도(800℃)와 같은 온도에서 H₂를 클로로폼 기상정제된 탄소나노튜브에 통과시켜 탄소나노튜브에 잔류된 Cl을 제거하였다.

[0195] 할로젠 제거 단계 후, 탄소나노튜브를 냉각하는 단계를 거치고 산처리 정제단계를 수행하였다. 할로젠 제거 단계(H₂(5%) 처리)를 수행한 탄소나노튜브 0.2g과 3M 염산 50ml를 250ml 용기에 넣고 3시간 동안 상온에서 교반하였다.

[0196] 도 9는 실시예 6의 정제 단계를 수행한 경우, 정제 시간에 따른 탄소나노튜브의 금속불순물 농도 변화를 나타낸 그래프이다.

[0197] 도 9의 그래프를 참조하면, 클로로폼 기상정제 시간이 15분 이후에는 불순물이 제거되지 않고 불순물의 농도가 일정하게 유지되었다. 클로로폼으로 MWCNT(JC142-P1)를 15분 이상 정제하더라도 금속 산화물 불순물인 Al₂O₃와 MgO가 제거되지 않고 남아있게 된다.

[0198] 도 10은 실시예 6의 클로로폼 기상 정제단계와 할로젠 제거단계를 수행한 후 XPS로 측정된 Cl 2p 피크를 나타낸 그래프(a) 및 성분의 함량을 나타낸 표(b)이다.

[0199] 도 10에서 정제 전의 탄소나노튜브(JC 142-P1)를 15분동안 클로로폼으로 기상 정제한 탄소나노튜브(Ch-15min)에 0.62%의 Cl이 도입되었다. 15분동안 클로로폼 정제한 탄소나노튜브(Ch-15min)를 H₂(5%) 기체로 1시간(Ch-H₂(1h)) 처리하면 Cl 함량이 0.19%로 낮아지고, 2시간(Ch-H₂(2h))과 3시간(Ch-H₂(3h))을 처리하면 Cl이 전혀 검출되지 않는 결과를 보인다.

[0200] 도 11은 실시예 6의 산처리 정제단계를 수행한 후 탄소나노튜브에 포함된 금속불순물 농도 변화를 나타낸 그래프이다.

[0201] 도 11을 보면, 정제 전의 탄소나노튜브(JC 142-P1)의 금속불순물은 5130ppm이고 클로로폼으로 800℃에서 15분동안 기상정제 하였을 때, 탄소나노튜브(Ch)의 금속불순물은 1640ppm으로 감소한다. 클로로폼 기상 정제 후에는 Fe와 Co가 거의 제거되고, Al과 Mg가 많이 남았다. 또한, 클로로폼으로 정제하지 않고 염산 11M과 3M로 정제한 탄소나노튜브(Ar, 3As)는 각각 970ppm과 1400ppm의 금속불순물 농도를 보인다. 산처리 정제단계 후에는 Al과 Mg가 거의 제거되고, Fe와 Co가 많이 남았다.

[0202] 도 11을 보면, 클로로폼 기상 정제단계 후 산처리 조건을 달리하여 처리한 경우(Ch-Ar, Ch-As 및 Ch-3As) 탄소나노튜브의 금속불순물 농도의 변화를 나타냈다. 클로로폼 기상정제 후 산정제 결과를 보면 Ch-Ar이 720ppm, Ch-As가 590ppm, Ch-3As은 600ppm으로 클로로폼 기상 정제 후에는 Fe와 Co가 거의 제거되지만 3가지 산정제 조건의 (11M 염산 reflux와 11M 염산 상온 교반, 3M 염산 상온 교반) 변화에 따라 금속불순물 농도 결과에서 큰 차이가 없다. 이는 클로로폼 기상정제 단계 후 잔류하는 Cl의 영향으로 산처리 정제단계 전에 할로젠 제거단계가 필요함을 의미한다.

[0203] 도 12는 실시예 6의 클로로폼 기상정제 단계, 할로젠 제거 단계, 산처리 정제 단계를 수행한 후의 탄소나노튜브의 금속불순물 농도 변화를 나타낸 그래프(a) 및 성분의 함량을 나타낸 표(b)이다.

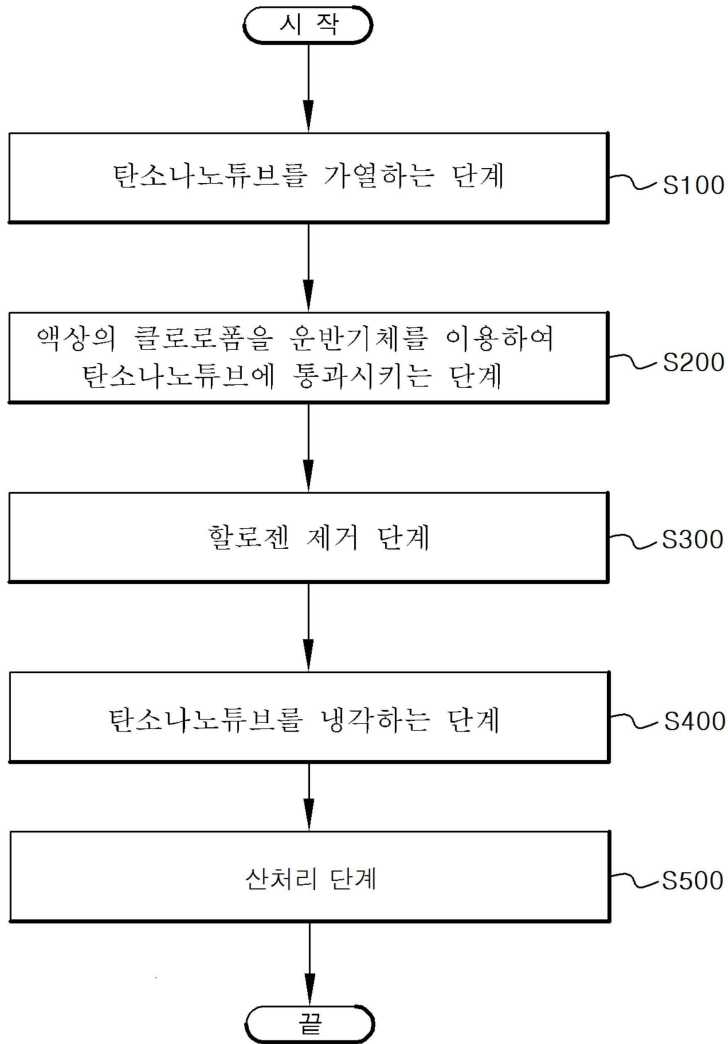
[0204] 도 12는 정제 전의 탄소나노튜브(JC 142-P1)에 5,050ppm의 금속불순물을 포함하고 있지만, 15분동안 클로로폼으로 기상 정제한 탄소나노튜브(Ch) 내에 금속불순물 농도는 1,630ppm으로 줄어든다. 15분동안 클로로폼으로 기상 정제한 탄소나노튜브를 H₂(5%) 기체로 2시간(Ch-H) 수행하여 할로젠을 제거하였을 때, 금속불순물의 감소는 없었다. 3M의 염산에서 상온 교반하여 정제한 탄소나노튜브 (Ch-H-3As)는 370ppm으로 금속불순물의 농도가 크게

감소한 결과를 보였다.

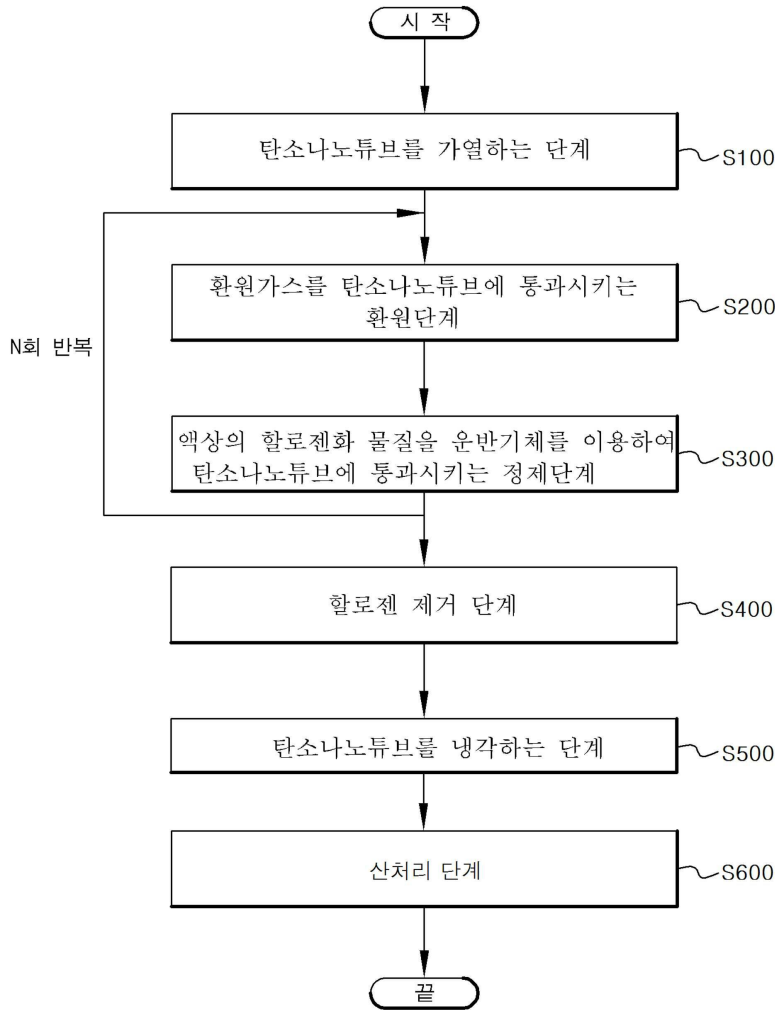
- [0205] 도 12의 결과에서, 클로로폼의 기상정제 단계와 산처리 정제 단계 사이에 할로젠을 제거하는 단계, 즉 수소(5%)를 처리한 탄소나노튜브(Ch-H-3As)와 처리하지 않는 탄소나노튜브(도 12의 Ch-3As)의 금속불순물 농도를 비교했을 때, 각각 600ppm과 370ppm으로 할로젠을 제거하는 단계를 포함하면, 금속불순물의 감소효과가 크게 나타난다. 이는 클로로폼 기상 정제단계 후 할로젠을 제거하는 단계를 포함했을 때 클로로폼에 의한 탄소 증착이나 chlorine 기능이 에칭을 통해 완전히 제거되어 산처리 정제단계에 의해 금속불순물이 더 감소하였다.
- [0206] 따라서, 클로로폼 기상정제 단계, 할로젠 제거 단계, 산처리 정제 단계로 클로로폼 기상 정제단계만으로 완전히 제거하기 어려웠던 Al과 Mg까지 제거할 수 있으며, 탄소나노튜브에 포함된 금속불순물을 완전히 제거하여 고순도의 탄소나노튜브를 획득할 수 있는 효과적인 정제방법을 제공하고 있다.
- [0207] 따라서, 본 발명에 따르면, 운반기체를 이용하여 액상의 할로젠화 물질을 CNT에 단순히 통과시켜 줌으로써 One-Step의 간단한 정제 단계로 단시간에 금속 불순물을 효과적으로 제거하는 탄소나노튜브의 정제방법을 제공할 수 있다.
- [0208] 나아가, 할로젠화 물질로 클로로폼을 이용함으로써, 안전하고 친환경적이며, 보다 효과적으로 금속 불순물을 제거할 수 있는 탄소나노튜브의 정제 방법을 제공할 수 있다.
- [0209] 또한, 생산 금지된 시약인 사염화탄소보다 유기용매로 흔히 쓰이는 클로로폼을 이용한 정제 방법의 경우 H 라디칼과 HCl 가스가 금속불순물 정제 반응에 직접 참여함으로써 Al 제거에 더 큰 효과를 볼 수 있다.
- [0210] 또한, 액상의 할로젠화 물질을 이용한 정제 단계 이전에 금속산화물 불순물을 환원시키는 환원가스를 CNT에 통과시킴으로써, 금속 불순물뿐만 아니라 금속산화물 불순물도 함께 제거하여 정제 효과를 보다 향상할 수 있는 탄소나노튜브의 정제 방법을 제공할 수 있다.
- [0211] 또한, 정제 단계 중에 상기 탄소나노튜브에 잔류된 할로젠 물질 예컨대 Cl을 제거하는 단계를 더 포함함으로써, 추후, 할로젠 물질의 잔류로 인한 금속 부식 등의 문제를 사전에 방지할 수 있다.
- [0212] 또한, 탄소나노튜브를 클로로폼 기상정제 후 산처리 정제단계를 더 수행함으로써 Al₂O₃와 MgO 등의 금속 산화물 불순물을 더욱 제거할 수 있는 바 정제 효율을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0213] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형 예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

도면

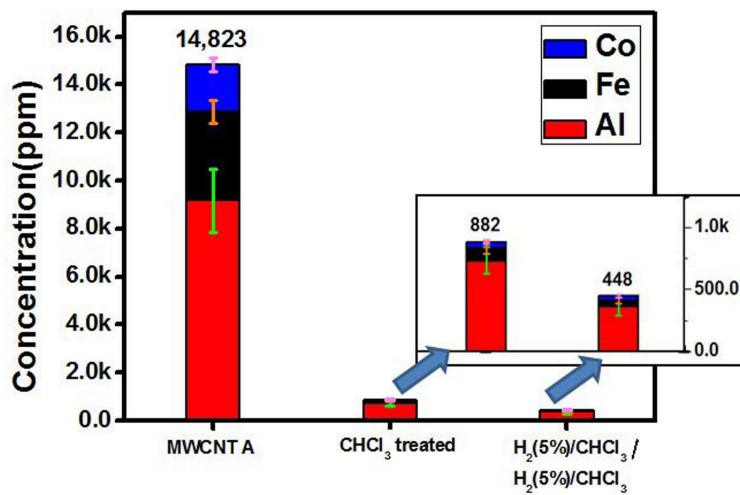
도면1



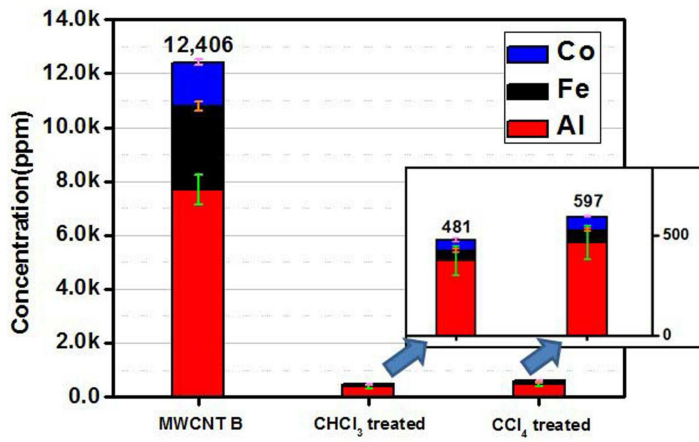
도면2



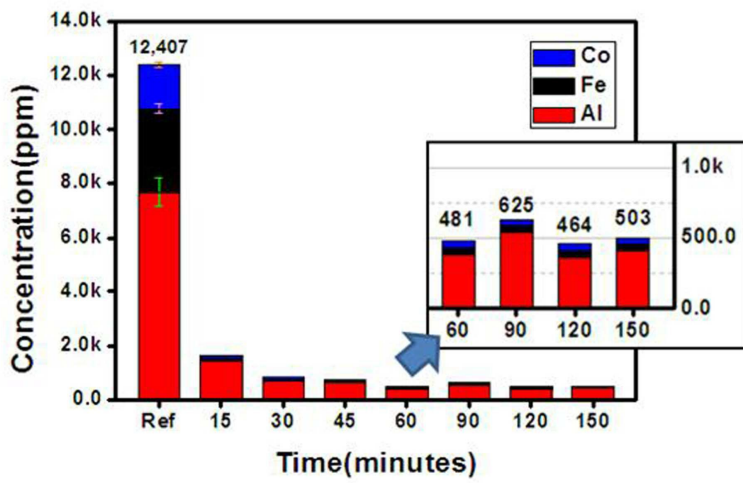
도면3



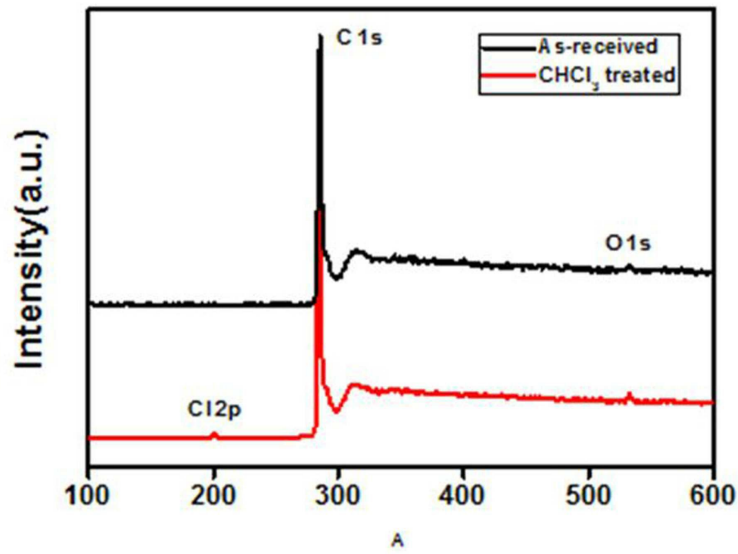
도면4



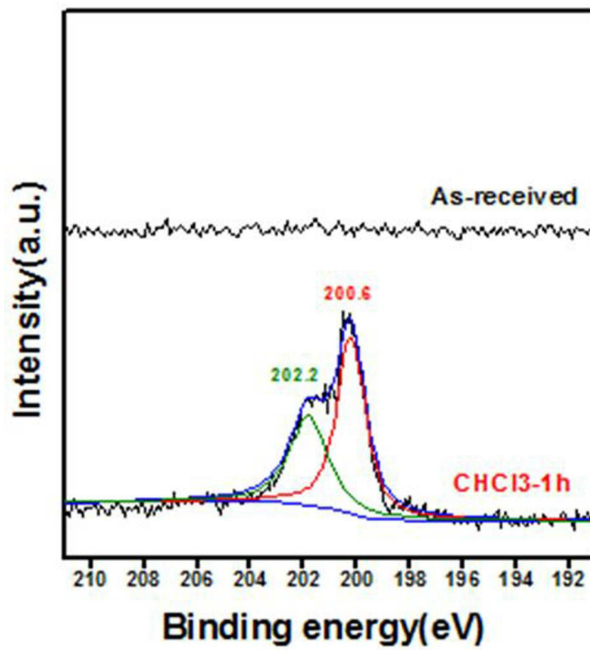
도면5



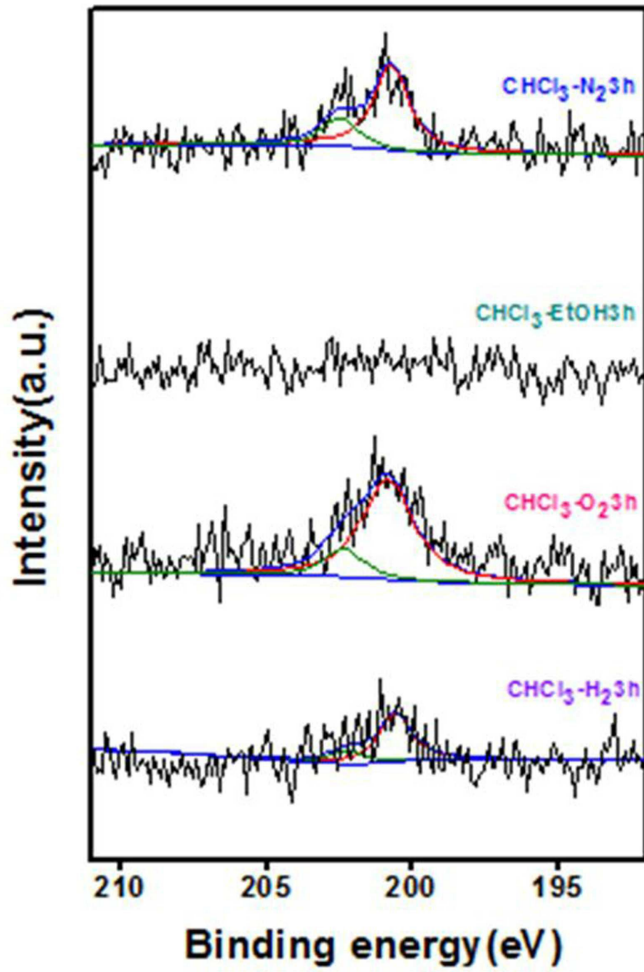
도면6



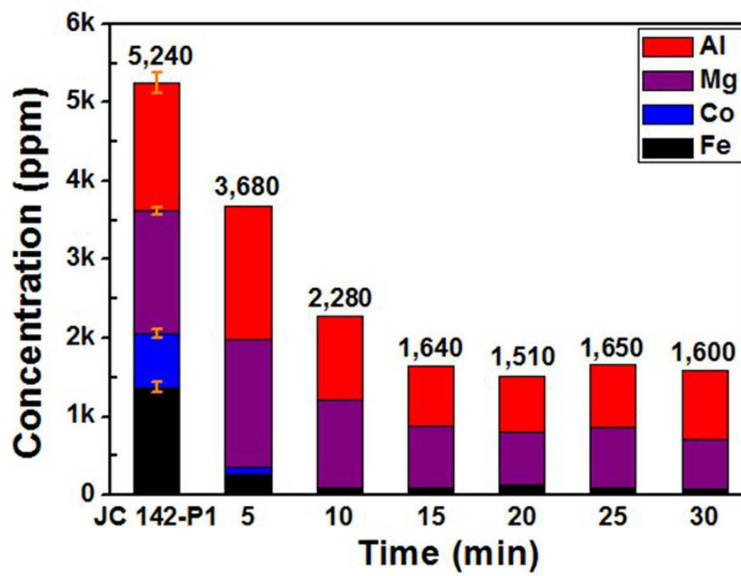
도면7



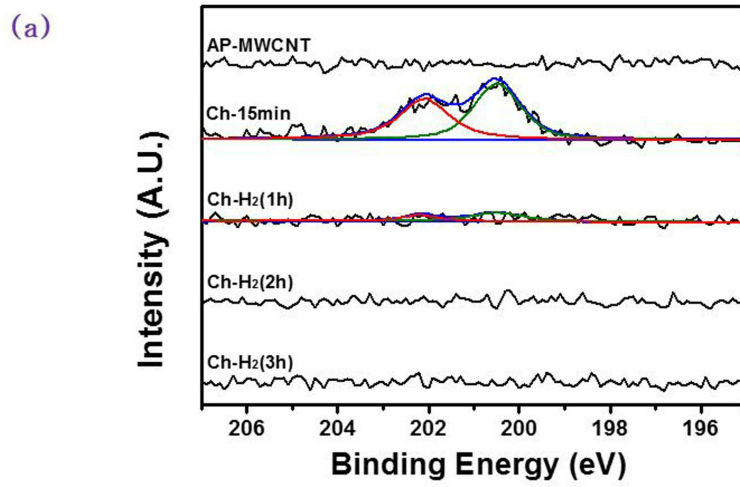
도면8



도면9



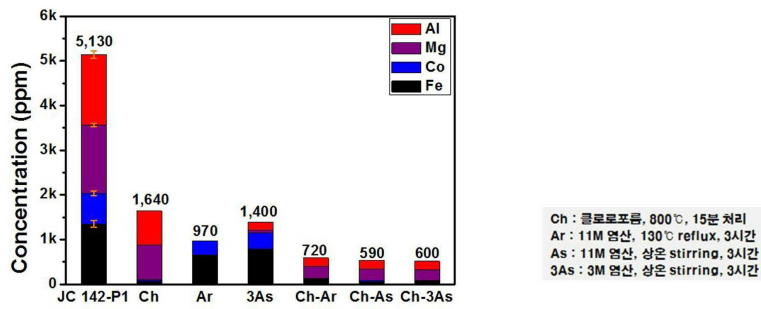
도면10



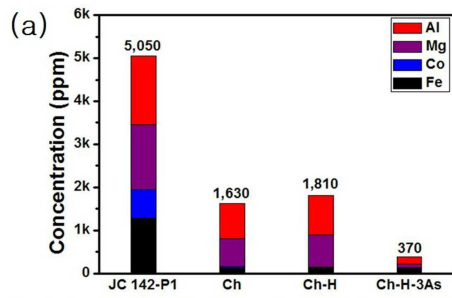
(b)

Samples	Composition (at.%)		
	C1s	O1s	Cl2p
JC 142-P1	99.35	0.65	-
Ch-15min	97.08	2.29	0.62
Ch-H ₂ (1h)	98.04	1.77	0.19
Ch-H ₂ (2h)	97.37	2.63	-
Ch-H ₂ (3h)	98.22	1.78	-

도면11



도면12



	JC 142-P1	Ch	Ch-H	Ch-H-3As
Al	1,590 ppm	822	917	167
Mg	1,510	650	741	88
Co	660	22	29	16
Fe	1,290	133	123	104
합계	5,050	1,630	1,810	370