



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년07월22일

(11) 등록번호 10-1538596

(24) 등록일자 2015년07월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
**C01B 31/02** (2006.01) **B82B 3/00** (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2014-0190712  
 (22) 출원일자 2014년12월26일  
 심사청구일자 2014년12월26일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP2005008446 A\*  
 JP2010129169 A  
 KR101042001 B1  
 \*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  
**임창진**  
 서울 광진구 광나루로17길 22, 101호 (군자동)  
 (74) 대리인  
**특허법인이상**

전체 청구항 수 : 총 11 항

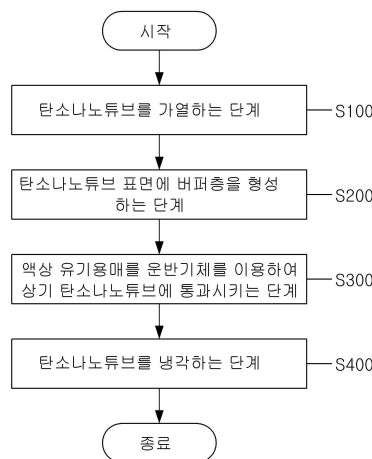
심사관 : 최문정

(54) 발명의 명칭 **초소수성 특징을 갖는 탄소나노튜브 제조방법 및 그 제조방법에 의해 제조된 탄소나노튜브**

**(57) 요약**

초소수성 특징을 갖는 탄소나노튜브 제조방법 및 그 제조방법에 의해 제조된 탄소나노튜브를 제공한다. 초소수성 특징을 갖는 탄소나노튜브 제조방법은 탄소나노튜브를 가열하는 단계, 액상의 할로젠화 물질을 운반기체를 이용하여 상기 탄소나노튜브에 통과시켜 상기 탄소나노튜브 표면에 버퍼층을 형성하는 단계, 액상 유기용매를 운반기체를 이용하여 상기 탄소나노튜브에 통과시켜 상기 버퍼층 상에 비정질탄소층을 형성하는 단계 및 상기 탄소나노튜브를 냉각하는 단계를 포함할 수 있다. 따라서, 다중벽 탄소나노튜브 제조방법과 상관없이 버퍼층 형성 및 간단한 기체(용매 버블링)처리 공정만으로 다중벽 탄소나노튜브의 표면특성을 초소수성으로 변화시킬 수 있으며 공정이 단순하고 제조 시 소모비용이 적어 경제적이며 강한 화학결합을 통한 특성변화이기 때문에 내구성이 강해서 다양한 적용 가능성이 보인다.

**대표도 - 도1**



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415135382

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업융합기술산업핵심기술개발사업

연구과제명 계면 초평활화를 위한 154 kV 초고압 전력케이블용 나노카본 소재기술 개발(3차년도)

기여율 1/1

주관기관 (주)제이오

연구기간 2014.06.01 ~ 2015.05.31

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

탄소나노튜브를 가열하는 단계;

액상의 할로젠화 물질을 운반기체를 이용하여 상기 탄소나노튜브에 통과시켜 상기 탄소나노튜브 표면에 버퍼층을 형성하는 단계;

액상 유기용매를 운반기체를 이용하여 상기 탄소나노튜브에 통과시켜 상기 버퍼층 상에 비정질탄소층을 형성하는 단계; 및

상기 탄소나노튜브를 냉각하는 단계를 포함하는 초소수성 특징을 갖는 탄소나노튜브 제조방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브인 초소수성 특징을 갖는 탄소나노튜브 제조방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브를 가열하는 단계는 650℃ 내지 800℃의 온도에서 가열하는 것을 특징으로 하는 초소수성 특징을 갖는 탄소나노튜브 제조방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

상기 할로젠화 물질은 클로로폼을 포함하는 초소수성 특징을 갖는 탄소나노튜브 제조방법.

**청구항 5**

제1항에 있어서,

상기 운반기체는 N<sub>2</sub> 또는 Ar을 포함하는 초소수성 특징을 갖는 탄소나노튜브 제조방법.

**청구항 6**

제1항에 있어서,

상기 버퍼층은 C-Cl 결합 구조를 포함하는 초소수성 특징을 갖는 탄소나노튜브 제조방법.

**청구항 7**

제1항에 있어서,

상기 유기용매는 OH기를 포함하는 유기용매인 초소수성 특징을 갖는 탄소나노튜브 제조방법.

**청구항 8**

제7항에 있어서,

상기 유기용매는 알코올을 포함하는 초소수성 특징을 갖는 탄소나노튜브 제조방법.

**청구항 9**

제8항에 있어서,

상기 유기용매는 메탄올, 에탄올 또는 이소프로필 알코올(IPA)을 포함하는 초소수성 특징을 갖는 탄소나노튜브 제조방법.

**청구항 10**

탄소나노튜브를 가열하는 단계;

액상의 할로젠화 물질을 운반기체를 이용하여 상기 탄소나노튜브에 통과시켜 상기 탄소나노튜브 표면에 버퍼층을 형성하는 단계;

상기 탄소나노튜브에 에칭 가스를 통과시키는 단계; 및

상기 탄소나노튜브를 냉각하는 단계를 포함하는 초소수성 특징을 갖는 탄소나노튜브 제조방법.

**청구항 11**

제10항에 있어서,

상기 에칭 가스는 H<sub>2</sub> 가스를 포함하는 초소수성 특징을 갖는 탄소나노튜브 제조방법.

**청구항 12**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 탄소나노튜브에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 다양한 기체처리를 통하여 초소수성 특징을 갖는 탄소나노튜브 제조방법 및 그 제조방법에 의해 제조된 탄소나노튜브에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 기존의 초소수성의 탄소나노튜브를 만드는 방법으로 하기와 같이 두가지로 나눌 수 있다.

[0003] 첫 번째 방법은 탄소나노튜브 어레이(CNT arrays)를 조정(align)시키거나 숲(forest) 형태로 만드는 등 표면 구조를 기하학적으로 변화시켜 제조하는 방법이다. 이 방식은 물리적 형상변화를 고려해야 하며 PECVD나 RF-plasma deposition법으로 고가의 장비가 필요하고 내구성이 약해 작은 충격에도 align된 CNT가 무너지는 등 손상이 된다는 큰 단점이 있다.

[0004] 두 번째 방법은 화학적 처리로 탄소나노튜브 표면의 화학적 조성을 변화시켜 제조하는 방법이다. 기존의 화학적 처리 방식은 탄소나노튜브의 표면을 산화처리 후 초소수성의 특성을 가진 고분자 물질을 코팅하는 방법을 많이 사용하였다. 예를 들어, 대한민국 공개특허 제10-2012-0034370호(2012.04.12.)에서는 산화 처리된 탄소나노튜브를 불소 고분자로 표면처리한 후, 고체기판에 탄소나노튜브 분산액과 불소 고분자 혼합액을 코팅하여 초소수성을 지닌 탄소나노튜브 필름을 제조하는 방법에 대하여 개시되어 있다. 그러나 이러한 산화과정을 거치게 되면 탄소나노튜브의 전기전도성 등 고유특성이 감소하고 데미지를 많이 입게 된다.

[0005] 따라서, 상술한 문제점을 극복하면서 간단한 공정만으로 초소수성 특징을 갖는 새로운 탄소나노튜브 제조방법을 연구할 필요성이 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 간단한 기체(용매 버블링) 처리 공정만으로 초소수성 특징을 갖는 탄소나노튜브 제조방법 및 그 제조방법에 의해 제조된 탄소나노튜브를 제공함에 있다.

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는 다양한 기체 처리 공정을 통해 초소수성 특징을 갖도록 하는 탄소나노튜브 제조방법 및 그 제조방법에 의해 제조된 탄소나노튜브를 제공함에 있다.

**과제의 해결 수단**

- [0008] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 초소수성 특징을 갖는 탄소나노튜브 제조방법을 제공한다. 상기 초소수성 특징을 갖는 탄소나노튜브 제조방법은 탄소나노튜브를 가열하는 단계, 액상의 할로젠화 물질을 운반기체를 이용하여 상기 탄소나노튜브에 통과시켜 상기 탄소나노튜브 표면에 버퍼층을 형성하는 단계, 액상 유기용매를 운반기체를 이용하여 상기 탄소나노튜브에 통과시켜 상기 탄소나노튜브 표면에 비정질탄소층을 형성하는 단계 및 상기 탄소나노튜브를 냉각하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0009] 또한, 상기 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브일 수 있다.
- [0010] 또한, 상기 탄소나노튜브를 가열하는 단계는 650℃ 내지 800℃의 온도에서 가열하는 것을 특징으로 한다.
- [0011] 또한, 상기 할로젠화 물질은 클로로폼을 포함할 수 있다. 또한, 상기 운반기체는 N<sub>2</sub> 또는 Ar을 포함할 수 있다. 또한, 상기 버퍼층은 C-Cl 결합 구조를 포함할 수 있다.
- [0012] 또한, 상기 유기용매는 OH기를 포함하는 유기용매일 수 있다. 이때의 유기용매는 알코올을 포함할 수 있다. 이때의 유기용매는 메탄올, 에탄올 또는 이소프로필 알코올(IPA)을 포함할 수 있다.
- [0013] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 측면은 초소수성 특징을 갖는 탄소나노튜브 제조방법을 제공한다. 상기 초소수성 특징을 갖는 탄소나노튜브 제조방법은 탄소나노튜브를 가열하는 단계, 액상의 할로젠화 물질을 운반기체를 이용하여 상기 탄소나노튜브에 통과시켜 상기 탄소나노튜브 표면에 버퍼층을 형성하는 단계, 상기 탄소나노튜브에 에칭 가스를 통과시키는 단계 및 상기 탄소나노튜브를 냉각하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0014] 상기 에칭 가스는 H<sub>2</sub> 가스를 포함할 수 있다.
- [0015] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 또 다른 측면은 초소수성 특징을 갖는 탄소나노튜브를 제공한다. 상기 초소수성 특징을 갖는 탄소나노튜브는 상술한 탄소나노튜브 제조방법에 의해 제조된 것일 수 있다.

**발명의 효과**

- [0016] 본 발명에 따르면, 다중벽 탄소나노튜브 제조방법과 상관없이 버퍼층 형성 및 간단한 기체(용매 버블링)처리 공정만으로 다중벽 탄소나노튜브의 표면특성을 초소수성으로 변화시킬 수 있으며 공정이 단순하고 제조 시 소모비용이 적어 경제적이며 강한 화학결합을 통한 특성변화이기 때문에 내구성이 강해서 다양한 적용 가능성이 보인다.
- [0017] 또한, 초소수성화 된 탄소나노튜브는 전도성을 띄며 방수가 필요한 전자기기부품의 소재로 응용이 가능하며 오일흡착제로도 사용할 수 있다.
- [0018] 또한, 다양한 기체 또는 기화된 용매처리를 통해 표면상태를 원하는 만큼 조절이 가능하여 고분자나 다른 물질과의 컴파운딩 등에서 분산성 향상 효과를 기대할 수 있다.
- [0019] 또한, 탄소나노튜브의 표면상태의 초소수성 조절이 가능하며 에칭 원소인 OH기를 포함한 경우에도 클로로포름 등의 염화 계열 용매로 전처리로 코팅할 경우 탄소나노튜브를 에칭으로부터 보호함으로써 화학적 내구성을 높이는 효과를 볼 수 있다.
- [0020] 본 발명의 기술적 효과들은 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

**도면의 간단한 설명**

- [0021] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 초소수성 특징을 갖는 탄소나노튜브 제조방법을 나타낸 흐름도이다.
- 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 초소수성 특징을 갖는 탄소나노튜브 제조방법을 나타낸 흐름도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 초소수성 특징을 갖는 탄소나노튜브 제조시스템의 개략 블록도이다.
- 도 4는 비교예에 따른 제조 전후의 탄소나노튜브의 접촉각을 측정한 사진들이다.
- 도 5는 클로로포름 처리 전후의 탄소나노튜브의 접촉각을 측정한 사진들이다.
- 도 6은 실리컨 웨이퍼 상에 클로로포름 처리 전후의 라만 분석 결과 그래프이다.

- 도 7은 제조예에 따른 탄소나노튜브의 접촉각을 측정한 사진들이다.
- 도 8은 클로로폼 처리 전후의 탄소나노튜브의 XPS 스펙트라 그래프이다.
- 도 9는 클로로폼 처리 전후의 탄소나노튜브의 고해상도 XPS 스펙트라 그래프이다.
- 도 10은 제조예에 따른 탄소나노튜브의 XPS 스펙트라 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0022] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명에 의한 실시예를 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0023] 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, 균등 및 대용을 포함한다.
- [0024] 층, 영역 또는 기관과 같은 요소가 다른 구성요소 "상(on)"에 존재하는 것으로 언급될 때, 이것은 직접적으로 다른 요소 상에 존재하거나 또는 그 사이에 중간 요소가 존재할 수도 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.
- [0025] 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 된다는 것을 이해할 것이다.
- [0026] 또한, 본 발명에서 사용하는 용어 ‘접촉각’은 정지한 액체 표면이 고체 표면에 접촉되는 곳으로 액면과 고체면이 이루는 각을 말한다.
- [0027] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 초소수성 특징을 갖는 탄소나노튜브 제조방법을 나타낸 흐름도이다.
- [0028] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 초소수성 특징을 갖는 탄소나노튜브 제조방법은 탄소나노튜브를 가열하는 단계(S100), 탄소나노튜브 표면에 버퍼층을 형성하는 단계(S200), 액상 유기용매를 운반기체를 이용하여 상기 탄소나노튜브에 통과시키는 단계(S300) 및 탄소나노튜브를 냉각하는 단계(S400)를 포함할 수 있다.
- [0029] 먼저, 탄소나노튜브를 가열한다(S100). 예를 들어, 탄소나노튜브를 가열로(Furnace)에 넣고 일정온도까지 승온하여 가열할 수 있다.
- [0030] 이러한 탄소나노튜브를 가열하는 단계(S100)에서, 준비되는 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)일 수 있다. 이러한 탄소나노튜브는 다양한 공지된 방법을 통하여 제조된 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 화학 기상 증착법(CVD)을 이용하여 합성할 수 있다. 예를 들어, 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)를 대량 합성하기 위한 CVD 법으로서, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 지지체에 Fe, Co 또는 Ni을 담지 시킨 촉매를 이용하여 CNT를 성장시킬 수 있다.
- [0031] 이러한 탄소나노튜브를 가열하는 단계(S100)는 후술하는 탄소나노튜브의 표면에 버퍼층을 형성하는 단계(S200)에서의 열분해 반응을 수행하기 위하여 가열하는 단계이다.
- [0032] 이러한 탄소나노튜브를 가열하는 단계(S100)는 650℃ 내지 800℃의 온도에서 수행할 수 있다. 만일, 탄소나노튜브의 가열 온도가 650℃ 미만인 경우, 후술하는 탄소나노튜브의 표면에 버퍼층을 형성하는 단계(S200)에서 클로로폼의 열분해 반응을 수행하기에 충분한 에너지를 공급받지 못할 문제가 있다. 또한, 만일 탄소나노튜브의 가열 온도가 800℃를 상회하는 경우, 경제적 효율성이 감소할 수 있다.
- [0033] 그 다음에 탄소나노튜브 표면에 버퍼층을 형성할 수 있다(S200). 탄소나노튜브 표면에 버퍼층을 형성하는 단계(S200)는 후술하는 유기용매의 반응단계(S300) 시 발생하는 에칭효과에 따른 탄소나노튜브의 손실을 방지하기 위한 공정이다.
- [0034] 예를 들어, 액상의 할로젠화 물질을 운반기체를 이용하여 상기 탄소나노튜브에 통과시켜 상기 탄소나노튜브 표면에 버퍼층을 형성할 수 있다.
- [0035] 이때의 할로젠화 물질은 염화계열 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 할로젠화 물질은 클로로폼을 포함할 수 있다.
- [0036] 이러한 액상의 할로젠화 물질을 운반기체를 이용하여 상기 탄소나노튜브에 통과시켜 상기 탄소나노튜브 표면에

버퍼층을 형성할 수 있다. 이때의 운반기체는  $N_2$  또는 Ar을 포함할 수 있다.

- [0037] 예를 들어, 버블링 시스템(bubbling system)을 이용하여 액상의 할로젠화 물질을  $N_2$  운반기체를 이용하여 탄소 나노튜브로 운반할 수 있다.
- [0038] 이러한 할로젠화 물질 예컨대 클로로폼의 전처리는 클로로폼의 분해과정에서 나오는 C와 Cl이 C-Cl 결합을 형성하고 탄소나노튜브의 표면에 Cl을 가진 비정질 탄화수소가 박막 형태로 코팅되면서 다른 에칭 물질과 반응 시에 탄소나노튜브를 보호해주는 버퍼층 역할을 할 수 있다.
- [0039] 그 다음에 액상 유기용매를 운반기체를 이용하여 상기 탄소나노튜브에 통과시킬 수 있다(S300).
- [0040] 이러한 유기용매는 히드록시기(-OH)를 포함하는 유기용매일 수 있다. OH기를 포함하는 유기용매가 운반기체를 이용하여 상기 탄소나노튜브를 통과할 경우, 열분해되면서 증착효과 뿐만 아니라 에칭효과도 나타날 수 있다. 따라서, 만일, 탄소나노튜브의 표면에 버퍼층이 존재하지 않을 경우, 에칭과 증착이 동시에 일어나기 때문에 표면 상태의 변화가 적고 탄소나노튜브를 소수성화시키기 곤란하다.
- [0041] 따라서, 본 발명에서는 먼저, 탄소나노튜브의 표면에 버퍼층을 형성시킨 후 OH기를 포함하는 유기용매를 반응시킴으로써, 이러한 유기용매로부터 분해된 산소 원소로부터 탄소나노튜브를 보호해주며, 분해된 탄소원소가 버퍼층 상에 비정질탄화수소 형태로 코팅되면서 초소수성화 특징을 나타낼 수 있다.
- [0042] 예를 들어, 이때의 유기용매는 알코올을 포함할 수 있다. 예컨대, 이러한 유기용매는 메탄올, 에탄올 또는 이소프로필 알코올(IPA)을 포함할 수 있다.
- [0043] 그 다음에, 탄소나노튜브를 냉각하는 단계(S400)를 통하여 탄소나노튜브를 냉각시켜 정제된 탄소나노튜브를 얻을 수 있다. 예를 들어, 탄소나노튜브를  $N_2$  가스를 이용하여 상온까지 냉각하여 정제된 탄소나노튜브를 얻을 수 있다.
- [0044] 한편, 버퍼층 형성 단계(S200)를 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  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 인 에탄올(ethanol) 냉매를 이용할 수 있다.
- [0045] 또한, 버퍼층 형성 단계(S200)를 통하여 생성된 HCl 가스는 HCl 트랩을 통하여 포집할 수 있다. 예를 들어, 이러한 HCl 트랩은 NaOH 수용액을 이용하여 HCl 가스를 포집할 수 있다.
- [0046] 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 초소수성 특징을 갖는 탄소나노튜브 제조방법을 나타낸 흐름도이다.
- [0047] 도 2를 참조하면, 본 발명의 다른 실시예에 따른 초소수성 특징을 갖는 탄소나노튜브 제조방법은 탄소나노튜브를 가열하는 단계(S100'), 탄소나노튜브 표면에 버퍼층을 형성하는 단계(S200'), 탄소나노튜브에 에칭가스를 통과시키는 단계(S300') 및 탄소나노튜브를 냉각하는 단계(S400')를 포함할 수 있다.
- [0048] 먼저, 탄소나노튜브를 가열한다(S100'). 예를 들어, 탄소나노튜브를 가열로(Furnace)에 넣고 일정온도까지 승온하여 가열할 수 있다. 이러한 탄소나노튜브를 가열하는 단계(S100')는  $650\text{ }^\circ\text{C}$  내지  $800\text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도에서 수행할 수 있다. 만일, 탄소나노튜브의 가열 온도가  $650\text{ }^\circ\text{C}$  미만인 경우, 후술하는 탄소나노튜브의 표면에 버퍼층을 형성하는 단계(S200')에서 클로로폼의 열분해 반응을 수행하기에 충분한 에너지를 공급받지 못할 문제가 있다. 또한, 만일 탄소나노튜브의 가열 온도가  $800\text{ }^\circ\text{C}$ 를 상회하는 경우, 경제적 효율성이 감소할 수 있다.
- [0049] 그 다음에 탄소나노튜브 표면에 버퍼층을 형성할 수 있다(S200'). 탄소나노튜브 표면에 버퍼층을 형성하는 단계(S200')는 후술하는 에칭가스의 반응단계(S300') 시 발생하는 에칭효과에 따른 탄소나노튜브의 손실을 방지하기 위한 공정이다.
- [0050] 예를 들어, 액상의 할로젠화 물질을 운반기체를 이용하여 상기 탄소나노튜브에 통과시켜 상기 탄소나노튜브 표면에 버퍼층을 형성할 수 있다.
- [0051] 이때의 할로젠화 물질은 염화계열 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 할로젠화 물질은 클로로폼을 포함할 수 있다.
- [0052] 이러한 액상의 할로젠화 물질을 운반기체를 이용하여 상기 탄소나노튜브에 통과시켜 상기 탄소나노튜브 표면에

버퍼층을 형성할 수 있다. 이때의 운반기체는  $N_2$  또는 Ar을 포함할 수 있다.

- [0053] 예를 들어, 버블링 시스템(bubbling system)을 이용하여 액상의 할로젠화 물질을  $N_2$  운반기체를 이용하여 탄소 나노튜브로 운반할 수 있다.
- [0054] 그 다음에 탄소나노튜브에 에칭가스를 통과시킬 수 있다(S300'). 예를 들어, 이때의 에칭가스는  $H_2$  가스를 포함할 수 있다.
- [0055] 이는 탄소나노튜브의 표면이 버퍼층으로 보호되고 있기 때문에,  $H_2$  가스와 같은 다양한 에칭가스를 이용하여 탄소나노튜브를 초소수성화시킬 수 있다. 즉, 탄소나노튜브가 버퍼층으로 보호되고 있기 때문에 에칭가스 예컨대 수소가스가 탄소나노튜브에 반응시 수소가 탄소를 소량 분해하지만 탄소나노튜브의 에칭률을 낮추고 탄소와 수소가 반응하여 만들어지는 비정질 탄화수소가 증착되는 비율이 높아지면서 초소수성화를 띄게 된다.
- [0056] 그 다음에, 탄소나노튜브를 냉각하는 단계(S400')를 통하여 탄소나노튜브를 냉각시켜 정제된 탄소나노튜브를 얻을 수 있다. 예를 들어, 탄소나노튜브를  $N_2$  가스를 이용하여 상온까지 냉각하여 정제된 탄소나노튜브를 얻을 수 있다.
- [0057] 한편, 버퍼층 형성 단계(S200')를 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  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 인 에탄올(ethanol) 냉매를 이용할 수 있다.
- [0058] 또한, 버퍼층 형성 단계(S200')를 통하여 생성된 HCl 가스는 HCl 트랩을 통하여 포집할 수 있다. 예를 들어, 이러한 HCl 트랩은 NaOH 수용액을 이용하여 HCl 가스를 포집할 수 있다.
- [0059] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 초소수성 특징을 갖는 탄소나노튜브 제조시스템의 개략 블록도이다.
- [0060] 도 3을 참조하면, 탄소나노튜브를 가열로(Furnace) 내에 고정할 수 있다. 예를 들어, CNT Powder를 석영 유리관(Quartz Tube)에 넣고 가열로에 고정할 수 있다.
- [0061] 그리고 이렇게 가열로 내에 고정된 탄소나노튜브를 가열할 수 있다. 예를 들어, 가열로 내에 고정된 탄소나노튜브를 질소 기류하에서 상온에서부터 특정온도까지 승온시킬 수 있다.
- [0062] 그리고 버블링 시스템(Bubbling System)을 통하여 액상의 용매를 버블링하여 운반기체를 이용하여 가열로 내에 고정된 탄소나노튜브로 주입할 수 있다. 이때의 액상의 용매는 할로젠화 물질 또는 유기용매일 수 있다.
- [0063] 또한, 3-Way Valve를 이용하여 버블링 시스템 또는 가열로에  $N_2$ ,  $H_2$  또는  $O_2$  등의 다양한 기체 가스를 선택적으로 공급해줄 수 있다.
- [0064] 따라서, 이렇게 버블링 시스템을 통하여 가열로 내에 주입된 할로젠화 물질에 의해 상기 탄소나노튜브의 표면에 버퍼층을 형성할 수 있다. 또한, 버블링 시스템을 통하여 가열로 내에 주입된 유기용매에 의해 상기 탄소나노튜브의 표면을 탄소 증착물질로 코팅할 수 있다. 또한,  $H_2$ 와 같은 에칭가스를 가열로 내에 주입함으로써 탄소나노튜브의 표면에 비정질탄소층을 형성할 수도 있다.
- [0065] 한편, 가열로 내의 반응 단계를 통하여 생성될 수 있는 환경 파괴적인 가스 등을 포집하기 위하여 가열로와 연결된 콜드 트랩(Cold trap)을 구비할 수 있다. 예를 들어, 이러한 콜드 트랩은 온도가 약  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 인 에탄올(ethanol) 냉매를 이용할 수 있다. 또한, 가열로 내의 반응 단계를 통하여 생성된 HCl 가스는 HCl 트랩을 통하여 포집할 수 있다. 예를 들어, 이러한 HCl 트랩은 NaOH 수용액을 이용하여 HCl 가스를 포집할 수 있다.
- [0066] **비교예**
- [0067] 도 3의 시스템을 이용하여 실험을 수행하였다.
- [0068] Multi-walled carbon nanotubes(MWCNT)은 JEIO사에서 받았으며(JC-120) 평균 10nm의 직경을 가진 CNT이다.
- [0069] MWCNT 0.5g을 석영유리관(길이 65cm, 직경 3cm)에 넣고 수직형 가열로(furnace)에 고정된 후 질소분위기로 상온에서부터 반응공정 온도까지 승온하였다.



- [0070] 그리고, 본 발명의 일 단계인 할로젠화 물질을 이용한 반응단계 즉 버퍼층 형성단계는 생략하였다.
- [0071] 그 다음에 가열로가 800 °C에 도달하게 되면, 바로 질소기체가 에탄올 유기용매를 통과하면서 운반기체 역할을 할 수 있도록 3-way valve의 방향을 바꿔준다. 질소는 100mL/min의 유속으로 에탄올을 통과하여 3시간 동안 주입되었다.
- [0072] 도 4는 비교예에 따른 제조 전 및 제조 후의 탄소나노튜브의 접촉각을 측정한 사진들이다. 도 4(a)는 비교예에 따른 제조 전의 탄소나노튜브(Raw)의 접촉각을 측정한 사진이고, 도 4(b)는 비교예에 따른 제조 후의 탄소나노튜브(EtOH 3h)의 접촉각을 측정한 사진이다.
- [0073] 도 4(a) 및 도 4(b)의 탄소나노튜브 모두 접촉각이 110° 임을 알 수 있다. 따라서, 버퍼층 형성 단계 없이 탄소나노튜브에 에탄올 용매 처리시 탄소나노튜브가 초소수성화 되지 않음을 알 수 있다. 이는 에탄올 용매와 탄소나노튜브의 반응시 에칭과 증착이 동시에 일어나는데 Cl 버퍼층이 없기 때문에 산소원소로 인한 탄소나노튜브의 에칭을 방지하지 못하기 때문이다.
- [0074] **제조예**
- [0075] 도 3의 시스템을 이용하여 초소수성 특성을 갖는 탄소나노튜브를 제조하였다.
- [0076] 도 3을 참조하면, Multi-walled carbon nanotubes(MWCNT)은 JEIO사에서 받았으며(JC-120) 평균 10nm의 직경을 가진 CNT이다.
- [0077] MWCNT 0.5g을 석영유리관(길이 65cm, 직경 3cm)에 넣고 수직형 가열로(furnace)에 고정된 후 질소분위기로 상온에서부터 반응공정 온도까지 승온하였다.
- [0078] 가열로가 800 °C에 도달하게 되면 질소기체가 액상의 클로로폼을 통과하면서 운반기체 역할을 할 수 있도록 3-way valve의 방향을 바꿔준다. 질소는 100mL/min의 유속으로 클로로폼을 통과하여 1시간 동안 주입되어 탄소나노튜브의 표면에 버퍼층을 형성하였다.
- [0079] 그 다음에, 운반기체인 질소기체가 액상의 유기용매(메탄올, 에탄올 및 프로판올)를 통과하면서 가열로 내로 1시간 동안 주입하였다. 또 다른 방식으로 버퍼층 형성 후에 H<sub>2</sub> 에칭가스를 1시간 동안 주입하였다.
- [0080] 이러한 반응 과정이 끝나면 가열로를 다시 질소 분위기에서 상온으로 냉각하여 초소수성 특성을 갖는 탄소나노튜브를 얻었다.
- [0081] 도 5는 클로로폼 처리 전후의 탄소나노튜브의 접촉각을 측정한 사진들이다.
- [0082] 도 5(a)는 클로로폼 처리 전의 탄소나노튜브(Raw)의 접촉각을 측정한 사진이고, 도 5(b)는 클로로폼 처리 후의 탄소나노튜브(CHCl<sub>3</sub> 3h)의 접촉각을 측정한 사진이다. 도 5(a)의 탄소나노튜브의 접촉각은 110° 이고, 도 5(b)의 탄소나노튜브의 접촉각은 114° 임을 알 수 있다. 따라서, 탄소나노튜브에 클로로폼 처리에 의하여 Cl을 포함한 비정질 탄화수소물질이 탄소나노튜브에 코팅되면서 접촉각이 약 4° 증가하며 약간 소수성화 되었다.
- [0083] 클로로폼 처리시 탄소나노튜브 표면에 형성된 버퍼층 물질에 대하여 분석하기 위하여 실리콘 기판을 Quartz에 넣고 800 °C 온도에서 클로로폼을 1시간동안 반응시켜 Si wafer 위에 코팅된 물질을 분석하였다.
- [0084] 도 6은 실리콘 웨이퍼 상에 클로로폼 처리 전후의 라만 분석 결과 그래프이다.
- [0085] 도 6(a)는 클로로폼 처리 전의 실리콘 웨이퍼(Si wafer)의 라만 분석 결과 그래프이고, 도 6(b)는 클로로폼 처리 후의 실리콘 웨이퍼(CHCl<sub>3</sub> treated Si wafer)의 라만 분석 결과 그래프이다.
- [0086] 도 6(b)를 참조하면, 1327cm<sup>-1</sup>과 1590cm<sup>-1</sup>에서 피크가 나타나 비정질 탄화수소가 형성 되었다는 것을 보여주었다.

- [0087] 도 7은 제조예에 따른 탄소나노튜브의 접촉각을 측정한 사진들이다.
- [0088] 도 7을 참조하면, 도 7(b)와 같이 클로로폼 처리 후 메탄올 처리한 경우(CHCl<sub>3</sub> 1h → Methanol 3h), 탄소나노튜브의 접촉각은 143° 이고, 도 7(c)와 같이 클로로폼 처리 에탄올 처리한 경우(CHCl<sub>3</sub> 1h → Ethanol 3h) 탄소나노튜브의 접촉각은 144° 이다. 또한, 도 7(d)와 같이 클로로폼 처리 프로판올 처리한 경우(CHCl<sub>3</sub> 1h → Propanol 3h) 탄소나노튜브의 접촉각은 147° 이다.
- [0089] 이는 에칭원소인 OH기를 포함한 알코올류를 이용하더라도 Cl 버퍼층이 에칭으로부터 탄소나노튜브를 보호해주며 동시에 분해된 탄소가 탄소나노튜브에 비정질탄화수소 형태로 코팅되면서 초소수성화 특징을 보여주는 것으로 생각된다. 또한, 반응물질의 산소대비 탄소 비율이 높을수록 더욱 초소수성화가 되는 현상을 보였다.
- [0090] 한편, 도 7(a)와 같이 클로로폼 처리 후 수소 에칭가스로 탄소나노튜브를 에칭한 경우(CHCl<sub>3</sub> 1h → H<sub>2</sub> 3h), 탄소나노튜브의 접촉각은 143° 이다. 따라서, 버퍼층으로 보호되고 있는 탄소나노튜브에 수소 가스를 반응시켜 초소수성 특징을 갖는 탄소나노튜브를 제조할 수 있음을 알 수 있다.
- [0091] 따라서, 클로로폼 처리로 버퍼층을 형성한 탄소나노튜브에 알코올을 반응시킬 경우, 상술한 도 5(b)의 단순히 탄소나노튜브에 바로 알코올을 반응시킨 경우와는 다르게 탄소나노튜브의 표면이 초소수성화 됨을 알 수 있다.
- [0092] 하기 표 1은 MWCNT 시료(JC-120)의 클로로폼 전처리를 수행한 후에, 다양한 종류의 기체(용매 버블링) 후처리를 수행한 탄소나노튜브를 측정하여 EDS 결과를 나타낸 표이다.

**표 1**

[0093]

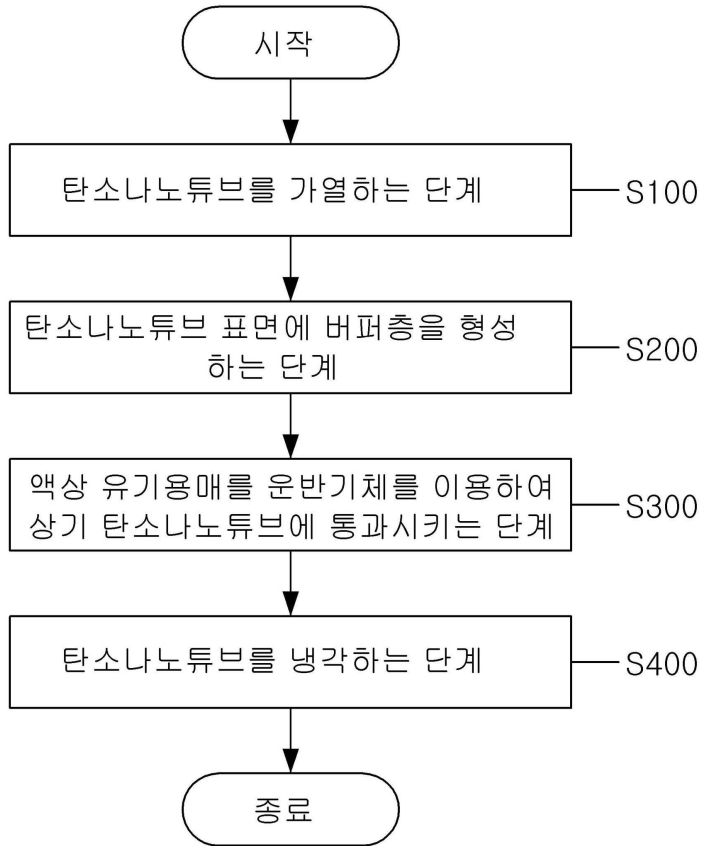
Sample	JC-120 (wt%)						Total
	C	O	Cl	Al	Fe	Co	
As-received	91.72	7.05	-	0.59	0.44	0.20	100
CHCl <sub>3</sub> (N <sub>2</sub> ) 1h	91.77	2.78	5.45	-	-	-	100
CHCl <sub>3</sub> -N <sub>2</sub> 3h	95.52	3.45	1.03	-	-	-	100
CHCl <sub>3</sub> -EtOH 3h	96.45	5.94	0.08	-	-	-	100
CHCl <sub>3</sub> -O <sub>2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

- [0094] 표 1을 참조하면, 클로로폼 1시간 전처리 과정을 거친 MWCNT의 EDX 분석결과 Cl이 약 5wt% 기능화 되었다. 이는 클로로폼 분해과정에서 나온 chlorine(염소:Cl) 탄소(C), 수소(H) 등이 Cl을 포함한 비정질 탄화수소를 형성하며 CNT표면에 코팅된 것으로 보인다.
- [0095] 또한, 후처리로 에탄올(EtOH)과 수소기체(H<sub>2</sub>)를 3시간동안 반응시켰을 경우 각각 0.08wt%와 0.21wt%의 Cl이 검출되었다. EtOH과 H<sub>2</sub>의 경우 원래 탄소나노튜브를 에칭하는 효과도 있으나, Cl 버퍼층으로 인해 탄소나노튜브가 에칭으로부터 보호됨과 동시에 에탄올에서 분해된 C, H들이 증착(deposition)되면서 표면을 코팅하게 되고 탄소나노튜브 표면에서 검출되는 Cl이 줄어든 것으로 보인다.
- [0096] 도 8은 클로로폼 처리 전후의 탄소나노튜브의 XPS 스펙트라 그래프이다. 또한, 도 9는 클로로폼 처리 전후의 탄소나노튜브의 고해상도 XPS 스펙트라 그래프이다.
- [0097] 도 8을 참조하면, 클로로폼 처리 후 Cl이 기능화 되어 Cl2p peak이 나타났고 여기서 Cl은 1% 이내의 극히 적은 양이 기능화 되었다.
- [0098] 또한, 도 9를 참조하면, 클로로폼 처리한 시료는 3/2와 1/2 level에서 스핀 궤도 분열이 일어난다. 200.8eV와 202.2eV에서 피크가 나타나며 이는 탄소나노튜브 표면에 C-Cl(Ph-Cl) bond가 형성되었으며 Cl을 함유한 비정질 탄소물질이 코팅되어있음을 뜻한다.

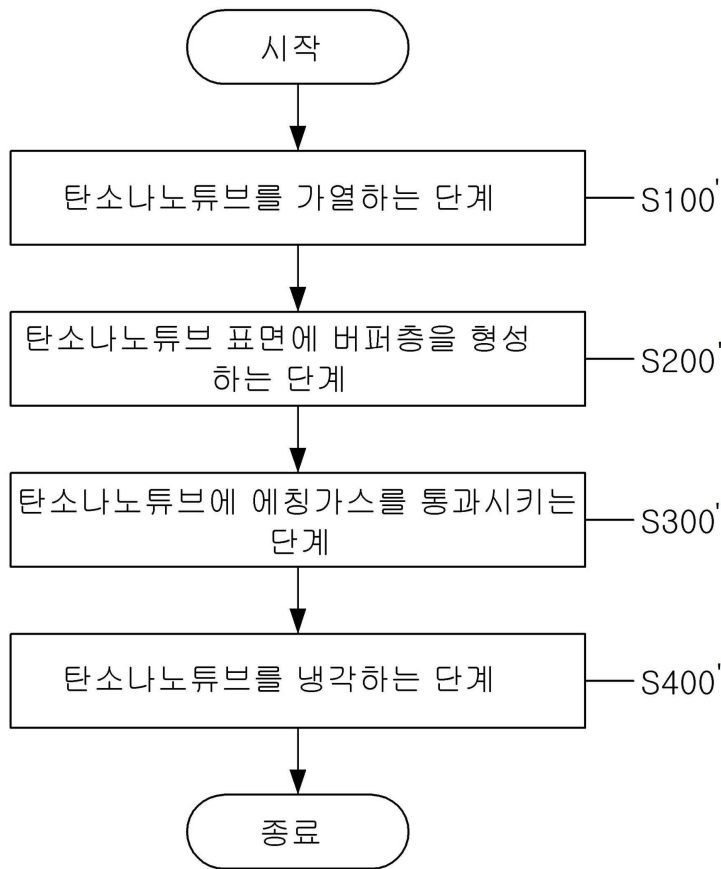
- [0099] 도 10은 제조예에 따른 탄소나노튜브의 XPS 스펙트라 그래프이다. 도 10은 클로로폼으로 1시간 전처리 후 에탄올 후처리(CHCl<sub>3</sub>-EtOH 3h), 수소(5%) 후처리(CHCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> 3h) 한 시료의 C1 2p peak을 보여준다. 도 10을 참조하면, 후처리후에 XPS분석으로 표면에서 C1이 검출되지 않을 정도로 비정질탄소물질이 코팅되었음을 보여준다.
- [0100] 본 발명에 따르면, 다중벽 탄소나노튜브 제조방법과 상관없이 비퍼층 형성 및 간단한 기체(용매 버블링)처리 공정만으로 다중벽 탄소나노튜브의 표면특성을 초소수성으로 변화시킬 수 있으며 공정이 단순하고 제조 시 소모비용이 적어 경제적이며 강한 화학결합을 통한 특성변화이기 때문에 내구성이 강해서 다양한 적용 가능성이 보인다.
- [0101] 또한, 초소수성화 된 탄소나노튜브는 전도성을 띄며 방수가 필요한 전자기기부품의 소재로 응용이 가능하며 오일흡착제로도 사용할 수 있다.
- [0102] 또한, 다양한 기체 또는 기화된 용매처리를 통해 표면상태를 원하는 만큼 조절이 가능하여 고분자나 다른 물질과의 컴파운딩 등에서 분산성 향상 효과를 기대할 수 있다.
- [0103] 또한, 탄소나노튜브의 표면상태의 초소수성 정도를 조절이 가능하며 예칭 원소인 OH기를 포함한 경우에도 클로로포름 등의 염화 계열 용매로 전처리로 코팅할 경우 탄소나노튜브를 예칭으로부터 보호함으로써 화학적 내구성을 높이는 효과를 볼 수 있다.
- [0104] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시 예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시 예들 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

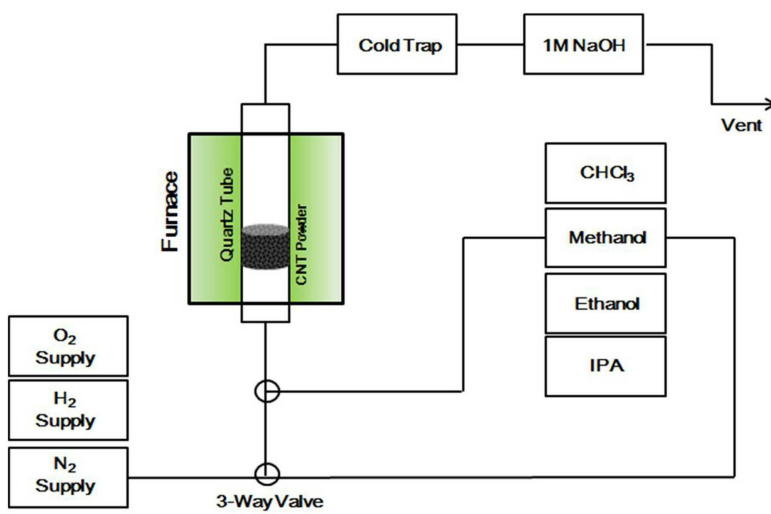
도면1



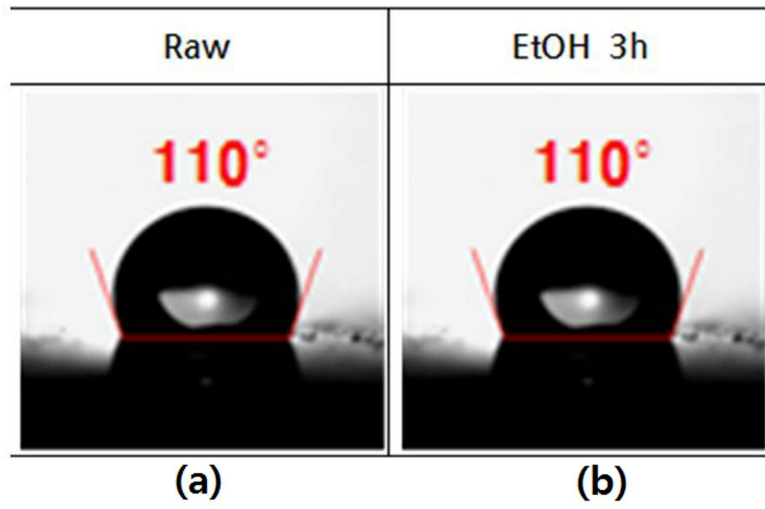
도면2



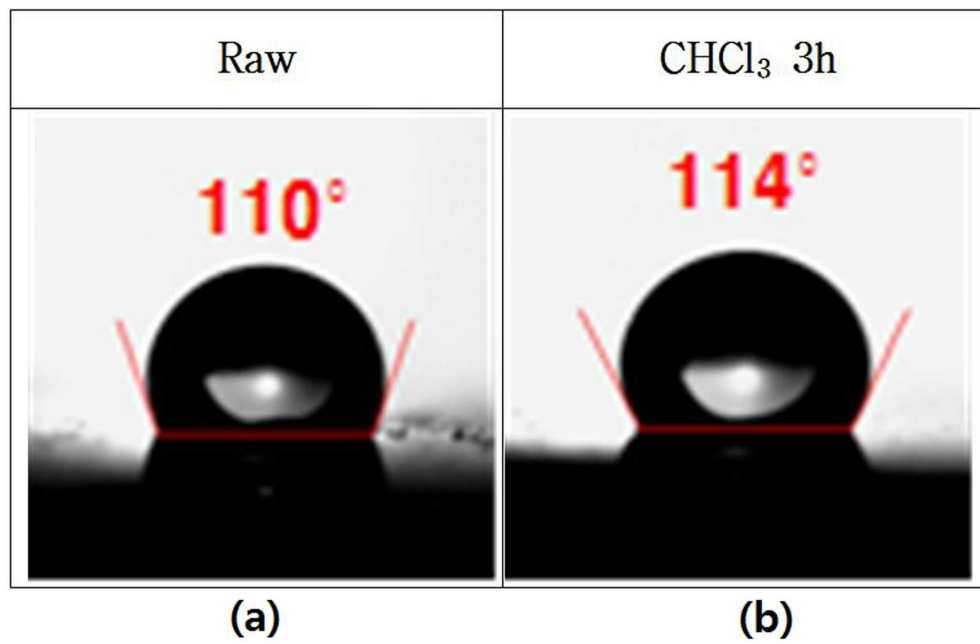
도면3



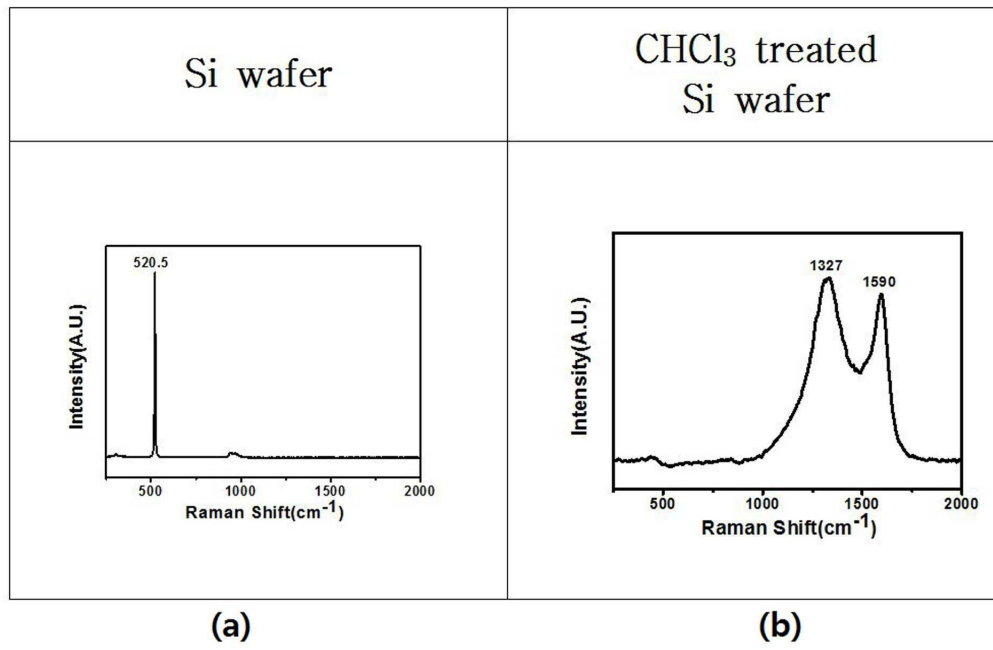
도면4



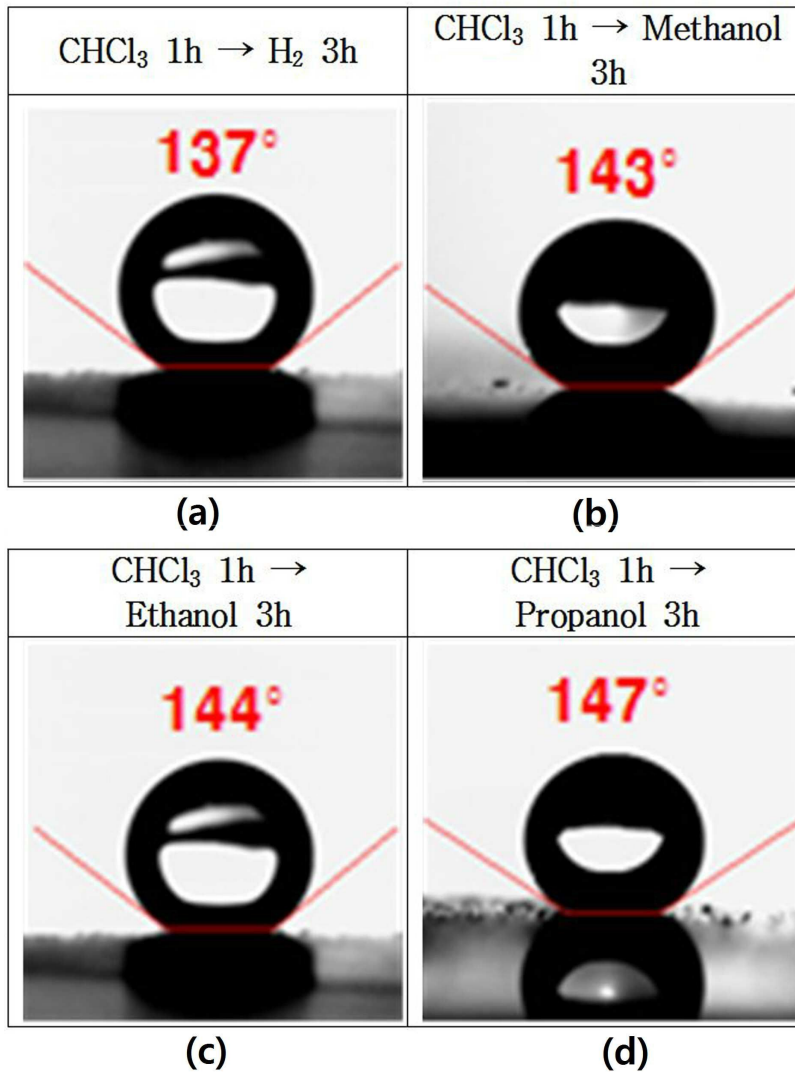
도면5



도면6

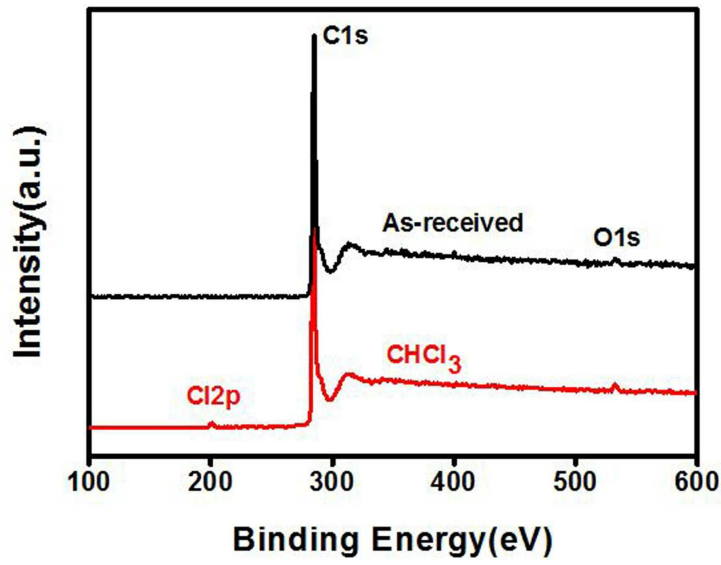


도면7

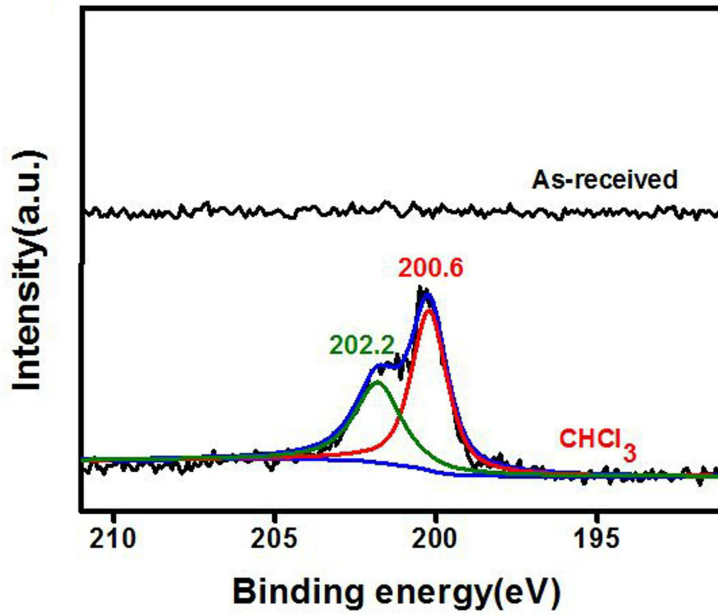




도면8



도면9



도면10

