



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0143798  
(43) 공개일자 2015년12월23일

- |  |   |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/><i>C01B 21/064</i> (2006.01) <i>B82Y 30/00</i> (2011.01)<br/><i>B82Y 40/00</i> (2011.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/><i>C01B 21/064</i> (2013.01)<br/><i>B82Y 30/00</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-7032760</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2014년04월04일<br/>심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2015년11월16일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/CA2014/050340</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2014/169382<br/>국제공개일자 2014년10월23일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>61/813,324 2013년04월18일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인<br/>내셔널 리서치 카운슬 오브 캐나다<br/>캐나다, 온타리오 케이1에이 오알6, 오타와, 몬트리올 로드 1200</p> <p>(72) 발명자<br/>김근수<br/>캐나다, 온타리오 케이1케이 3브이3, 오타와, 아파트. 104, 노스 리버 로드. 969<br/>킹스톤, 크리스토퍼 티.<br/>캐나다, 온타리오 케이2케이 2브이2, 오타와, 벤코리 크레스. 102<br/>시마르드, 베노이트<br/>캐나다, 온타리오 케이4에이 3에이치9, 오타와, 아르크-앙-시엘 스트리트 613</p> <p>(74) 대리인<br/>김순용</p> |
|--|---|

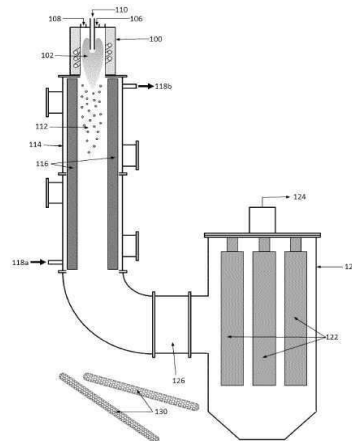
전체 청구항 수 : 총 38 항

(54) 발명의 명칭 **보론 나이트라이드 나노튜브 및 이의 제조방법**

(57) 요약

보론 나이트라이드 나노튜브 (BNNT)의 제조 방법은 안정한 유도 플라즈마에 보론, 질소 및 수소 중 하나 이상의 공급원을 제공하여 플라즈마 내 보론, 질소 및 수소의 반응 혼합물을 형성하는 단계, 및 상기 반응 혼합물을 냉각하여 BNNT를 형성하는 단계를 포함한다. 방법은 고 수율로 연속적으로 작고(10 nm 이하의 직경), 상당히 순수한 BNNT를 축매로서 금속을 사용할 필요 없이 대기압 또는 대기압 근처에서 매우 효율적으로 생성할 수 있다. 방법은 탄소로 도핑된 BNNT(예를 들어, BCNNT)를 생성하기 위하여 탄소의 하나 이상의 공급원을 제공하는 단계에 의해 변경될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**B82Y 40/00** (2013.01)

**C01B 21/0641** (2013.01)

*C01P 2002/88* (2013.01)

*C01P 2004/03* (2013.01)

*C01P 2004/04* (2013.01)

*C01P 2004/13* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

안정한 유도 플라즈마에 보론, 질소 및 수소 중 하나 이상의 공급원을 제공하여 플라즈마 내 보론, 질소 및 수소의 반응 혼합물을 형성하는 단계, 및 상기 반응 혼합물을 냉각하여 BNNT를 형성하는 단계를 포함하는 보론 나이트라이드 나노튜브 (BNNT)의 제조 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

보론의 하나 이상의 공급원은 원소 보론, 보론 나이트라이드, 보론 산화물, 붕산, 금속 붕화물, 암모니아 보레인, 암모니아 보레인의 유도체, 보라진, 보라진 유도체, 보레인 또는 이들의 임의의 혼합물을 포함하는 것인, 방법.

#### 청구항 3

제1항 내지 제2항 중 어느 한 항에 있어서,

보론의 하나 이상의 공급원은 육방정계 보론 나이트라이드를 포함하는 것인, 방법.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

보론의 하나 이상의 공급원은 고체 공급 원료로서 제공되는 것인, 방법.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

보론의 하나 이상의 공급원은 무금속인 것인, 방법.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

질소의 하나 이상의 공급원은 보론 나이트라이드,  $N_2$ ,  $NH_3$ ,  $NH_4OH$ , 보라진 또는 이들의 임의의 혼합물을 포함하는 것인, 방법.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

질소의 하나 이상의 공급원은 육방정계 보론 나이트라이드 및  $N_2$ 의 혼합물을 포함하는 것인, 방법.

#### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

수소의 하나 이상의 공급원은  $H_2$ ,  $NH_3$ ,  $NH_4OH$ , 보레인 또는 이들의 임의의 혼합물을 포함하는 것인, 방법.

#### 청구항 9

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

수소의 하나 이상의 공급원은  $H_2$ 를 포함하는 것인, 방법.

**청구항 10**

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

질소의 하나 이상의 공급원은 가스이고, 수소의 하나 이상의 공급원은 가스이고, 가스는 차단 가스(sheath gas)로 안정한 유도 플라즈마에 제공되는 것인, 방법.

**청구항 11**

제10항에 있어서,

차단 가스는 비활성 가스를 추가로 포함하는 것인, 방법.

**청구항 12**

제11항에 있어서,

비활성 가스는 아르곤을 포함하는 것인, 방법.

**청구항 13**

제10항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

수소의 하나 이상의 공급원은 5-40%의 양으로 차단 가스에 존재하는 것인, 방법.

**청구항 14**

제10항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

수소의 하나 이상의 공급원은 5-20%의 양으로 차단 가스에 존재하는 것인, 방법.

**청구항 15**

제10항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

질소의 하나 이상의 공급원은 10-95%의 양으로 차단 가스에 존재하는 것인, 방법.

**청구항 16**

제10항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

질소의 하나 이상의 공급원은 35-65%의 양으로 차단 가스에 존재하는 것인, 방법.

**청구항 17**

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

반응 혼합물은 안정한 유도 플라즈마에 2 기압(atm) 미만의 압력하에 있는 것인, 방법.

**청구항 18**

제17항에 있어서,

압력은 0.6기압 초과인 것인, 방법.

**청구항 19**

제17항에 있어서,

압력은 0.8기압 초과인 것인, 방법.

**청구항 20**

제17항에 있어서,

압력은 0.95 기압 초과인 것인, 방법.

**청구항 21**

제17항에 있어서,  
압력은 0.9 기압 내지 1.9 기압의 범위인 것인, 방법.

**청구항 22**

제17항에 있어서,  
압력은 0.95 기압 내지 1.9 기압의 범위인 것인, 방법.

**청구항 23**

제17항에 있어서,  
압력은 0.9 기압 내지 1 기압의 범위인 것인, 방법.

**청구항 24**

제17항에 있어서,  
압력은 0.95 기압 내지 1 기압의 범위인 것인, 방법.

**청구항 25**

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 혼합물은 금속 촉매를 추가로 제공되는 것인, 방법.

**청구항 26**

제22항에 있어서,  
금속 촉매는 니켈, 철, 코발트, 세륨, 이트륨, 몰리브덴 또는 이들의 임의의 혼합물을 포함하는 것인, 방법.

**청구항 27**

제1항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서,  
반응 혼합물은 탄소의 공급원을 추가로 포함하고, 생성된 BNNT는 탄소에 도핑된 것인, 방법.

**청구항 28**

제27항에 있어서,  
탄소 공급원은 그래파이트 탄소, 비정질 탄소, 탄소 일산화물, 탄소 이산화물, 탄화수소 또는 이들의 임의의 혼합물을 포함하는 것인, 방법.

**청구항 29**

제1항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서,  
안정한 유도 플라즈마는 1,000-10,000 K의 범위에 있는 온도를 갖는 것인, 방법.

**청구항 30**

제29항에 있어서,  
온도는 플라즈마 코어(core)에서 7,000-9,000 K의 범위에 있는 것인, 방법.

**청구항 31**

제1항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서,  
반응 혼합물을 냉각하는 단계는 안정적인 유도 플라즈마의 하류의 반응 존에서의 냉각을 포함하는 것인, 방법.

**청구항 32**

제1항 내지 제31항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 방법에 의해 형성된 BNNT를 수집하는 단계를 추가로 포함하는 것인, 방법.

**청구항 33**

제1항 내지 제31항 중 어느 한 항에 있어서,  
반응 존의 하류의 여과 존에서 여과에 의해 BNNT를 수집하는 단계를 추가로 포함하는 것인, 방법.

**청구항 34**

제1항 내지 제31항 중 어느 한 항에 있어서,  
보론 및 질소의 하나 이상의 공급원은 안정한 유도 플라즈마에 연속적으로 제공되어, 연속적으로 BNNT를 형성하는 것인, 방법.

**청구항 35**

제1항 내지 제34항 중 어느 한 항의 방법에 의해 생성된 보론 나이트라이드 나노튜브.

**청구항 36**

10 nm 이하의 평균 직경을 갖는 복수의 무금속 보론 나이트라이드 나노튜브를 포함하는, 조성물.

**청구항 37**

보론 나이트라이드 나노튜브를 포함하는 기판이 없는(free-standing) 투명 필름.

**청구항 38**

제37항에 있어서,  
보론 나이트라이드 나노튜브는 평균 직경 10 nm 이하를 갖는 것인, 방법.

**발명의 설명**

**기술분야**

[0001] 관련 출원의 상호-참조

[0002] 본 출원은 2013년 04월 18일에 제출된, 미국 가 특허 출원 제USSN 61/813,324호의 이익을 주장하고, 이의 전체 내용은 본 명세서에 참조로서 포함된다.

[0003] 발명의 분야

[0004] 본 발명은 보론 나이트라이드 나노튜브 및 보론 나이트라이드 나노튜브의 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0005] 탄소 나노튜브 (CNT)의 첫 번째 발견 이후, 보론 나이트라이드 나노튜브(BNNT)는 그래파이트-유사 탄소 시스템 및 육방정계 보론 나이트라이드 (h-BN) 시스템의 구조적 유사성으로 인해 많은 관심을 받아 왔다. BNNT는 단일 또는 소수 층의 h-BN 시트를 압연에 의해 만들 수 있는 탄소 나노튜브의 등전자 유사체이다. 1994년에, BNNT는 h-BN 시스템에서 CNT의 구조적 대응물로 예측되었고, 1995년에 아크 방전법에 의해 성공적으로 합성되었다.

[0006] 이론적 또는 계산적 연구들은 BNNT가 높은 기계적 강도를 갖는 낮은 밀도, 높은 열전도성을 갖는 전기 절연성, 압전성, 독특한 광학/광전자 특성, 좋은 방사선 차폐능, 및 열 또는 화학적 스트레스에 대한 우수한 저항성과 같은 우수한 특성을 가지고 있음을 증명하였다. 이러한 특성 중 일부는 CNT의 특성과 비슷하거나 더 우수한 것으로 예상된다. 나노 과학 및 나노 기술에서 BNNT의 많은 새로운 응용이 기대된다

[0007] BNNT의 예상된 잠재력에도 불구하고, BNNT의 상세한 특성에 대한 소수의 실험적 연구만이 있어 왔고, 그들의 대

부분은 BNNT의 큰 직경 (>10 nm)에 한정되었다. 나노 크기에서 발생하는 독특한 현상을 완전히 이용하기 위해서는 작은 직경의 BNNT가 더욱 바람직할 것이다. BNNT에 대한 실험적 연구의 부족은 주로 잘-확립된 BNNT 합성법의 부재에 기인하고, CNT의 경우에 비해 더욱 어렵게 만든다. 특히, 작은 직경 BNNT의 대규모 합성을 위한 효과적인 방법의 부재는 BNNT 특성 및 이들의 실제 응용을 더욱 이해하는데 있어서 여전히 주요 장애물이다. 따라서, 그들의 고유한 특성을 완전히 탐구하여 BNNT의 응용을 확장하기 위해서는 초미세 BNNT (<10 nm)을 제조할 수 있는 신뢰할만한 합성 경로가 시급하다.

[0008] 구조적 유사성으로 인해, BNNT 합성의 초기 시도는 CNT 합성 방법의 다양한 변형된 버전을 이용하여 수행되었다. BNNT는 아크 방전 반응기에서 보론(B)을 포함하는 전극을 증발시킴으로써 최초로 수행되었다. 또한 레이저 증발 공정이 N<sub>2</sub> 분위기에서 B를 함유하는 표적에 레이저를 조사함으로써 개발되었다. 이러한 접근법에서 BNNT가 성공적으로 제조되었지만, 수율은 낮았고 (mg/h), 생성물은 또한 금속 나노입자 및 h-BN 플레이크와 같은 다양한 불순물을 함유하였다.

[0009] 또한, 화학 기상 증착(chemical vapor deposition, CVD) 방법이 연구되어 왔다. BNNT는 보라진(borazine, B<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>)의 분해로부터 보라이드 나노입자의 표면 상에 제조되었다. 플로팅 촉매 CVD가 니켈로센(nickelocene)의 기체상 금속 촉매와 함께 보라진을 이용하여 보고되었다. 이 방법에서, 이중-벽 BNNT가 독점적으로 제조되었다. 간단한 볼 밀링 및 어닐링 방법이 개발되었으나, 대부분의 생성물은 매우 무질서하거나 대나무-형 BNNT였다.

[0010] 최근에, 보론 산화물 CVD (BOCVD) 방법이 공급 원료로서 B 분말 및 금속산화물을 이용하여 개발되었다. 이 방법에서, 백색의 순수한 BNNT가 최초로 제조되었으나, 제조된 BNNT의 직경은 50 nm 정도였다. 이 방법에서 최근의 진전은 효율적인 금속산화물을 선택함으로써 작은 직경의 BNNT의 생산을 허용하였다. 아주 최근에는, 소위 가압 증기/응축기(pressurized vapor/condenser, PVC) 방법이 제안되었다. 고도 결정성의, 길고, 작은 직경의 BNNT가 높은 압력의 질소 분위기 하에서(2-250 atm) B 증기로부터 제조되었으나, 수득은 일(day) 당 몇 그램 이하이고, 수율은 약 0.1 g/h이하인 것으로 증명되었다.

[0011] 또한, BNNT는 DC 아크 방전 플라즈마 토치로부터 발생하는 DC 아크-제트 플라즈마를 이용하여 제조되었다. h-BN 분말 및 Ni/Y 촉매의 혼합물을 DC 플라즈마 토치로부터 발생하는 플라즈마 플룸(plume) 내로 주입하였다. BNNT의 형성이 확인되었으나, BNNT는 반응기의 제한된 영역에서 발견되었다. 또한 플라즈마 플룸의 길이를 따라 물질 입력 포트를 필요로 하는 DC 아크-제트 플라즈마 장치의 변형이 제안되었다.

[0012] 아크 방전, 레이저 증발, 볼 밀링, CVD 및 BOCVD 방법을 포함하는, 지금까지 개발된 대부분의 방법은 본질적으로 그들의 확장성을 제한하는, 기본적으로 배치 모드에서 작동한다. 또한, 이러한 방법에서 반응 시간은 일반적으로 길고, 수율은 현재 시장의 요구를 충족하지 못한다. BNNT의 상당량은 볼-밀링 방법으로부터 제조될 수 있으나 이 방법에 의해 제조된 BNNT의 특성은 지금까지 이론적 연구 중 가장 관심을 끌었던 작은 직경 BNNT의 그것과는 상이하다.

[0013] 플로팅 촉매 CVD 방법은 BNNT의 대규모 생산이 가능하나, 이 접근은 이 방법이 보라진 또는 니켈로센과 같은 독성 화학 약품을 사용하고, 또한 탄소 불순물을 함유하고 있기 때문에 상업적 규모의 작동에 바람직하지 않다. DC 아크-제트 방법은 좋은 확장성을 가지나, 이 방법에서 BNNT의 생산은 실제 연속적이지 않은 플라즈마 제트의 주변부의 영역에 오직 제한되어 효율적이지 않다.

[0014] 또한, 상기 기술된 대부분의 방법은 실용적인 응용에 앞서 추가적인 정제 단계를 필요로 하는 금속 촉매를 사용함으로써 전체 공정의 비용 및 복잡성을 증가시킨다.

[0015] 최근에 개발된 PVC 방법은 지속적 B 증발기가 CO<sub>2</sub> 레이저, 자유 전자 레이저, 또는 전자 가속기처럼 이용될 수 있기 때문에 큰 잠재력을 갖는 것으로 보인다. 그러나, 이러한 시설에 대한 초기 투자 또는 운영 비용은 상업적 규모에서는 상당히 금지될 것이다. 12 기압(atm) 근처의 고압 작동(보고된 최적의 N<sub>2</sub> 압력)은 반응기 용기를 확장하는데 또 다른 도전이 될 것이다. 현재 일 수율은 일 당 몇 g 이하이다.

[0016] 고순도 나노크기 BNNT를 제조하기 위한 효율적인 확장 방법에 대한 필요성이 존재한다.

### 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0017] 본 발명은 안정적인 유도 플라즈마에 보론, 질소 및 수소 중 하나 이상의 공급원을 제공하여 플라즈마 내 보론,

질소 및 수소의 반응 혼합물을 형성하는 단계, 및 상기 반응 혼합물을 냉각하여 BNNT를 형성하는 단계를 포함하는 보론 나이트라이드 나노튜브 (BNNTs)의 제조방법을 제공한다.

[0018] 또한, 본 발명은 상기 기술된 방법에 의해 제조된 BNNT를 제공한다. 특히, 본 발명은 10 nm 이하의 평균 직경을 갖는 다수의 무금속 보론 나이트라이드 나노튜브를 포함하는 조성물을 제공한다.

[0019] 또한, 본 발명은 보론 나이트라이드 나노튜브를 포함하는 기판이 없는(free-standing) 투명 필름을 제공한다.

**과제의 해결 수단**

[0020] 안정한 유도 플라즈마는 유도 플라즈마 토치, 예를 들어, 무선 주파수(RF) 유도 결합 열 플라즈마 토치를 이용하여 생성될 수 있다. 안정한 플라즈마는 플라즈마 존에서 플라즈마 가스로부터 형성될 수 있다. 임의의 적절한 플라즈마 가스가 사용될 수 있다. 바람직하게는, 플라즈마 가스는 보론 및 질소사이의 반응에 관여하지 않고 안정한 플라즈마를 형성한다. 이것은 플라즈마 온도 및 입자 밀도의 정밀한 제어를 가능하게 하고, 플라즈마에 직접적으로 보론 원료 물질을 포함할 수 있는 기회를 제공한다. 적절한 플라즈마 가스의 예로는 아르곤, 헬륨, 또는 이들의 혼합물이다. 아르곤이 바람직하다.

[0021] 유도 플라즈마 토치는 하나 이상의 유입구를 제공하고, 플라즈마 가스 및 보론, 질소 및 수소 공급원은 플라즈마로 제공될 수 있다. 하나 이상의 유입구는 바람직하게는 플라즈마의 상류에 있다. 플라즈마 가스 및 보론, 질소 및 수소 공급원뿐만 아니라, 하나 이상의 유입구는 또한 차단 가스(sheath gas)가 플라즈마에 제공될 수 있는 수단을 제공한다. 차단 가스는 플라즈마를 안정화하는 데 도움을 주는 비활성 가스를 포함한다. 비활성 가스의 예로는 아르곤, 헬륨 또는 이들의 혼합물이다. 아르곤이 바람직하다.

[0022] 플라즈마 가스는 바람직하게는 전용 유입구를 통해 플라즈마 존으로 주입된다. 보론의 하나 이상의 공급원은 바람직하게는 단일 유입구를 통해 플라즈마 존으로 주입된다. 질소의 하나 이상의 공급원은 하나 이상의 유입구를 통해 플라즈마 존으로 주입될 수 있다. 일부 구현예에서, 질소 공급원 중 하나는 보론 공급원과 동일한 물질일 수 있고, 따라서, 보론 공급원과 동일한 유입구를 통해 플라즈마 존으로 공급된다. 다른 구현예에서, 질소 공급원 중 하나는 보론 공급원과 별도의 물질일 수 있고, 별도의 유입구를 통해서 플라즈마 존에 공급된다. 또 다른 구현예에서, 질소의 하나 이상의 공급원이 보론의 공급원과 동일한 물질일 수 있고, 따라서 보론의 하나 이상의 공급원과 동일한 유입구를 통해 플라즈마 존에 공급되고, 질소의 하나 이상의 공급원은 별도의 유입구를 통해 플라즈마 존에 공급된다. 질소의 공급원이 가스인 경우 보론의 공급원과 분리되고, 질소의 공급원은 차단 가스와의 혼합물로 편리하게 플라즈마 존에 제공될 수 있다. 수소의 하나 이상의 공급원은 플라즈마 형태로 반응 혼합물에 임의의 형태로 제공될 수 있고, 원한다면 차단 가스 유입구와 별도의 유입구가 사용될 수 있지만, 대부분 차단 가스와의 혼합된 가스 형태로 편리하게 제공된다. 보론, 질소 및/또는 수소의 하나 이상의 공급원이 고체 또는 액체 형태인 경우, 그들을 플라즈마 존으로 운반하기 위하여 캐리어 가스를 사용하는 것이 편리할 수 있다. 캐리어 가스는 예를 들어, 아르곤, 헬륨 또는 이들의 혼합물과 같은 적절한 비활성 가스이다. 아르곤이 바람직한 캐리어 가스이다.

[0023] 유도 결합 플라즈마 토치는 고온 플라즈마를 생성할 수 있다. 플라즈마의 온도는 1,000-10,000 K의 범위일 수 있다. 바람직하게는, 플라즈마 코어에서 온도는 7,000-9,000 K의 범위에 있다.

[0024] 안정한 유도 플라즈마의 압력, 및 따라서 반응 혼합물에 가해진 상기 압력이 특정 상황에서 중요할 수 있다. 약 2 기압 미만 또는 약 1.9 기압 미만의 압력이 바람직하다. 약 0.6 기압 초과 또는 약 0.8 기압 초과 또는 약 0.95 기압 초과 압력이 바람직하다. 바람직한 기압의 예시적 범위는 0.8-1.9 기압, 0.9-1.9 기압, 0.95-1.9 기압, 0.9-1 기압, 및 0.95-1 기압이다.

[0025] 보론의 하나 이상의 공급원은 임의의 물리적 형태, 예를 들어, 고체, 액체 또는 기체일 수 있다. 고체 형태는 예를 들어, 분말은 특히 주목된다. 분말화된 보론 공급원은 바람직하게는 나노미터 범위, 예를 들어 1-1000 nm, 더욱 바람직하게는 10-100 nm 또는 50-100 nm의 평균 입자 크기를 갖는다. 보론의 하나 이상의 공급원은 비제한적으로 임의의 특정 보론 화합물이다. 보론의 일부 적절한 분말 공급원은 예를 들어, 원소 보론, 보론 나이트라이드, 보론 산화물, 붕산, 금속 붕화물, 암모니아 보레인, 암모니아 보레인의 유도체, 보라진, 보라진 유도체 또는 이들의 임의의 혼합물을 포함한다. 하나의 적절한 액체 공급원은 보라진을 포함한다. 하나의 적절한 기체 공급원은 보레인을 포함한다. 보론 나이트라이드, 특히 육방정계 보론 나이트라이드 (h-BN)가 바람직하다. 무금속 보론 공급원이 특히 주목된다.

[0026] 질소의 하나 이상의 공급원은 임의의 물리적 형태, 예를 들어, 고체, 액체 또는 기체일 수 있다. 질소 공급원의



일부 예는 보론 나이트라이드,  $N_2$ ,  $NH_3$ ,  $NH_4OH$ , 보라진 또는 이들의 임의의 혼합물일 수 있다. 보론 나이트라이드 (예를 들어, h-BN)가 보론 공급원 중 하나로서 사용되는 경우, 질소 공급원이 고체 또는 액체인 경우에 보론 나이트라이드는 또한 질소 공급원으로서 역할을 한다.  $N_2$  및  $NH_3$ 는 기체 질소 공급원이다.  $NH_4OH$  및 보라진은 액체 질소 공급원이다. 바람직하게는, 질소 공급원 중 하나 이상은 가스의 형태이다.  $N_2$ 가 질소의 바람직한 가스 공급원이다.

[0027] 수소의 하나 이상의 공급원은 임의의 물리적 형태, 예를 들어, 고체, 액체 또는 기체일 수 있다. 수소의 하나 이상의 공급원의 일부 예는  $H_2$ ,  $NH_3$ ,  $NH_4OH$ , 보레인 또는 이들의 임의의 혼합물이다. 따라서,  $NH_3$  및  $NH_4OH$ 는 질소 및 수소 모두의 공급원으로 작용하고, 반면에 보레인은 보론 및 수소 모두의 공급원으로서 작용할 수 있다. 바람직하게는, 하나 이상의 수소 공급원은 가스의 형태이다.  $H_2$ 는 수송의 바람직한 가스 공급원이다.

[0028] 일반적으로, 수소는 높은 열용량으로 인해 특히 높은 전력이 요구되는 플라즈마 응용에 사용될 수 있는 것으로 알려져 있다. 그러나, 본 발명의 유도 플라즈마 공정에서, 수소는 BNNT의 형성에 특히 강한 촉매이고 필요한 성분으로 작용하는 것으로 나타났고, 그것은 CNT를 형성하기 위한 유사한 유도 플라즈마 공정에서의 수소의 사용이 어떠한 CNT 생성 없이 오직 그을음만 초래하므로 놀라운 결과이다. 따라서, US 제2009-0214799호 (Simard 2009)에 기술된 바와 같이, CNT의 형성을 위한 유도 플라즈마 공정은 실제의 합성 공정에서 수소를 사용하지 않고, 단지 CNT의 생성이 시작되기 전에 빠르게 반응기를 예열하는 것을 돕기 위한 차단 가스로 수소를 사용한다. US 제2009-0214799호에서, 수소는 CNT의 실제 합성을 위해 헬륨으로 대체된다. 마찬가지로, DC 아크 제트-플라즈마 공정 (Zettl 2013)에서, 수소가 플라즈마 가스로 사용될 수 있다고 제안되어 있지만, 지극히 높은 작동 온도(10,000-20,000°C)로부터 수소가 당업계에서 일상적으로 사용하는 단계, 플라즈마 전력을 증가하고 유지하는데 사용될 수 있는 것이 명백하다. 또한, 수소 첨가가 비-최적의 조건에서 플라즈마 전력을 증가시킬 수 있지만, 또한 고온에서 수소-유도 반응을 통해 BNNT 형성을 억제할 수 있다는 것이 일반적으로 알려져 있다. 이 이유 때문에, 수소가 Zettl (Zettl 2013)의 DC 아크-제트 플라즈마 공정 또는 다른 관련된 DC 아크-제트 플라즈마 공정(Lee 2006)에서 실제로 사용되지 않는다는 것은 놀라운게 아니다. 본 유도 플라즈마 공정에서, 수소의 존재는 BNNT 생성의 화학에 필수적이며, 높은 BNNT 수율을 얻기 위함이다. BNNT는 본 공정에서 반응 혼합물 내 수소의 부재 하에 효율적으로 생성될 수 없다.

[0029] 플라즈마 가스의 조성은 반응 혼합물의 화학뿐 아니라, 플라즈마의 열 유체 분야(예를 들면, 온도 및 속도 분야)에 중요할 수 있다. 차단 가스 조성은 특정 응용에 따라 최적화될 수 있다. BNNT의 형성에서 B- $N_2$  반응을 용이하게 하기 위해, 차단 가스는 바람직하게는  $N_2$ ,  $H_2$  및 Ar의 혼합물을 포함한다.  $N_2$  또는  $H_2$ 의 상승된 수준은 B- $N_2$  반응을 용이하게 하나, 그러한 이원자 가스는 분자 해리 및 환경에 따른 집약적인 열 교환을 위한 추가적인 에너지 요구로 인해 플라즈마 온도를 더 낮출 수 있다 (이원자 가스의 열 전도도는 일반적으로 높다).

[0030] 더 높은 Ar 함량이 높은 온도를 유지하는데 이상적이거나, 화학 반응은  $N_2$  및/또는  $H_2$ 의 고갈에 의해 제한될 수 있다. 또한, Ar 가스의 낮은 열 전도도는 플라즈마 내부의 원료 기화를 억제할 수 있다. 아르곤은 차단 가스에 존재할 필요는 없으나, 바람직하게는 1-85 부피%, 더욱 바람직하게는 약 20-45 부피%의 양으로 차단 가스에 존재한다. 질소는 바람직하게는 10-95 부피%, 더욱 바람직하게는 약 35-65 부피%의 양으로 차단 가스에 존재한다. 수소는 바람직하게는 5-40 부피%, 더욱 바람직하게는 약 5-20 부피%의 양으로 차단 가스에 존재한다. 각각의 비율은 총 결합된 백분율이 100%를 초과하지 않게 조정될 수 있다.

[0031] 일 구현예에서, 차단 가스는 34-44 부피% Ar, 38-48 부피%  $N_2$  및 8-18 부피%  $H_2$ 를 포함할 수 있다. 다른 구현예에서, 차단 가스는 10-30 부피% Ar, 40-70 부피%  $N_2$  및 10-30 부피%  $H_2$ 를 포함할 수 있다. 일 특정 실시예에서, 차단 가스는 38 부피% Ar, 46 부피%  $N_2$  및 16 부피%  $H_2$ 를 포함할 수 있다. 다른 특정 실시예에서, 차단 가스는 20 부피% Ar, 62 부피%  $N_2$  및 18 부피%  $H_2$ 를 포함할 수 있다. 또 다른 특정 실시예에서, 차단 가스는 23 부피% Ar, 50 부피%  $N_2$  및 27 부피%  $H_2$ 를 포함할 수 있다.

[0032] 본 공정에서 보론 액적(droplet)이 BNNT 성장의 시드(seed)로서 작용하기 때문에, 금속 촉매를 사용하는 것은 불필요하고, 특히 무금속 BNNT가 요구될 때 유리하다. 그러나, 하나 이상의 금속 촉매를 포함하는 것은 여전히 가능하다. 금속 촉매의 일부 실시예는 순수 금속, 금속 산화물, 금속 염 또는 이들의 임의의 혼합물이다. 혼합된 금속 산화물이 특히 주목된다. 금속 촉매는 예를 들어, 니켈, 철, 코발트, 세륨, 이트륨, 폴리브텐 또는 이

들의 임의의 혼합물을 포함할 수 있다. 이러한 금속 촉매는 일반적으로 당업계에 공지되어 있다.

- [0033] 반응 혼합물에 탄소의 하나 이상의 공급원을 추가로 제공함으로써 탄소-도핑된 BNNT (예를 들어, B-C-N 나노튜브, BCNNT)을 제조하는 것이 또한 가능하다. 탄소의 하나 이상의 공급원은 임의의 물리적 형태, 예를 들어 고체, 액체 또는 기체일 수 있다. 탄소의 일부 예는 원소 탄소(예를 들어, 그래파이트 탄소, 비정질 탄소), 탄소 일산화물, 탄소 이산화물, 탄화수소(예를 들어, 아세틸렌, 메탄), 또는 이들의 임의의 혼합물이다. 보론 나이트라이드 나노튜브의 탄소 도핑은 밴드 갭 조작을 허용하여 특정 응용을 위한 전기적 및/또는 열적 특성을 조정한다.
- [0034] 유도 플라즈마 토치는 유도 플라즈마 토치가 BNNT가 형성되고(즉, 핵 형성), 성장하고, 그 후 성장을 중단(즉, 종결)하는 반응 챔버에 결합된 유도 플라즈마 반응기의 부분일 수 있다. 예를 들어, 반응 챔버는 내화물(예를 들어, 그래파이트, BN)로 채워진 강철 챔버일 수 있다. 또한 반응기는 상기 공정에 의해 제조된 BNNT가 수집되는 수집 존을 포함하는 수집 챔버를 포함할 수 있다.
- [0035] 유도 플라즈마 토치의 플라즈마 존은 반응 챔버에서 반응 존과 유체연통에 있다. 플라즈마 존에서 형성된 반응 혼합물은 반응 존의 하류로 이동하고, 거기서 반응 혼합물을 팽창으로 인해 냉각되기 시작한다. 본 공정에서 얻을 수 있는 반응 존에서의 높은 냉각 속도는 작은-크기의 보론 액체의 핵 형성을 위한 강한 구동력을 제공하고, 이것은 작은 직경의 BNNT를 형성하는데 중요하다. 냉각 속도는 약  $10^4$ - $10^6$  K/s의 범위, 예를 들어 약  $10^5$  K/s 일 수 있다. 반응 챔버를 통해 온도 기울기를 조정함으로써, 공정에서 생성되는 BNNT의 형상과 크기를 조정하는 것이 가능하다. 그 때, 공정에서 생성된 BNNT는 반응 챔버의 하류에서 수집 챔버의 수집 존에서 수집되고, 수집 존은 반응 존과 유체연통에 있다. 수집 챔버는 바람직하게는 여과 장치, 예를 들면 하나 이상의 필터를 포함하는 진공 여과 장치를 포함한다. 형성된 BNNT는 수집 챔버 또는 반응챔버와 수집 챔버사이의 반응기의 벽면에 수집될 수 있다.
- [0036] 본 공정에서 생성된 BNNT는 이미 비교적 순수하고, 주로 비정질 보론 및 비-튜브형 BN 나노구조 불순물을 제거하기 위하여 추가적인 간단한 정제 공정을 할 수 있다. 일부 정제 공정은 열 정제 및 액체 추출을 포함한다.
- [0037] 본 공정에서 생성된 보론 나이트라이드 나노튜브 (BNNTs)는 10 nm 이하, 예를 들어 1-10 nm의 평균 직경을 갖는 것이 유리하다. 단일-벽 BNNT가 또한 형성될 수 있으나, BNNT는 일반적으로 다중-벽이다. 다중-벽 BNNT는 일반적으로 소수-벽의 보론 나이트라이드 나노튜브 (FWBNNT)이다. BNNT는 적층된 유연한 천-유사 물질, 피브릴-유사 물질 및 얇은 투명 막을 포함하는 상이한 형상으로 대량 생산될 수 있다. 얇은 투명 막은 기판이 없을 수 있다. 이러한 막은 100-200 nm 정도의 두께를 갖을 수 있다.
- [0038] 특히 중요한 구현예에서, 본 공정은 대기압 또는 근접한 압력(예를 들어, 약 0.8-1.9 기압, 더욱 바람직하게는 0.9-1.9 기압 또는 0.95-1.9 기압의 범위에서)에서 안정한 유도 플라즈마에 보론, 질소 및 수소의 하나 이상의 공급원을 제공하여 플라즈마 내 보론, 질소 및 수소의 반응 혼합물을 형성하는 단계 및 상기 반응 혼합물을 냉각하여 BNNT를 형성하는 단계를 포함한다. 이 구현예는 무금속 보론 원료로부터 무금속 BNNT를 생성할 때, 금속 촉매의 사용 없이 비교적 순수한 BNNT의 높은 수율을 실현할 수 있어서 유용하다. DC 플라즈마 방법 및 PVC 방법은 이것에 적합하지 않다.
- [0039] 본 발명의 공정은 종래 기술의 공정에 비해 하나 이상의 이점을 제공할 수 있고, 예를 들어, 본 공정은 진정한 연속적인 공정이고, 보론 증기를 생성하는데 매우 효율적이고, BNNT를 고 수율로 생산할 수 있고, 더 작은 직경의 BNNT에 매우 선택적이고, 합리적으로 순수한 BNNT를 생산할 수 있고, 대기압 또는 약 대기압에서 수행될 수 있고, 다양한 형상의 BNNT 물질을 생산할 수 있고, 화학적으로 정제하거나 기능화하는데 더 쉽고, 더욱 환경친화적이고, 확장성이 있다. 본 공정은 대량의 원료의 효율적으로 처리하는데 적합하므로, 작은 직경의 BNNT의 상업적 규모의 생산을 연속적으로 가능하게 한다.
- [0040] 진정한 연속 공정: 기존 기술과 달리, 본 공정은 보론 소스를 함유하는 소모성 전극 또는 고체 표적의 수명에 제한되지 않는다. 공급 원료의 임의의 형태(예를 들어, 고체, 액체 또는 기체)는 연속적으로 공정내로 전달될 수 있다. 유도 플라즈마 토치는 또한 유지보수가 필요없는 장치이다.
- [0041] 보론 증기를 생성하는 고효율: 풍부한 보론 증기의 공급은 성공적인 BNNT 합성의 중요한 초기 단계이다. 본 공정에서, 유도 플라즈마 토치는 이러한 목적으로 사용된다. 유도 플라즈마가 그들의 높은 엔탈피 및 높은 온도로 인하여 보론 증기를 생성하는데 다른 기존의 열원에 비해 확연한 이점을 가지나, 어떠한 이전의 시도도 BNNT 합성에서 유도 플라즈마를 사용하지 않았다. 열원으로서 DC 플라즈마의 사용이 보고되었으나 (Lee 2006; Zettl 2013), DC 플라즈마는 비효율적이고, 낮은 수율을 갖는다. 유도 플라즈마는 다른 유형의 플라즈마에 비해 하기

의 이점을 갖으며, 작은 직경의 BNNT의 성공적인 합성을 유도한다: i) 공급 원료는 플라즈마 코일에 비해 온도가 낮은 테일(tail)보다는 플라즈마 코어 내로 직접적으로 주입된다; ii) DC 플라즈마에 비해 더 큰 부피의 플라즈마이다; iii) 유도 플라즈마 제트의 속도는 DC 플라즈마 제트의 속도보다 더 낮아 플라즈마 내에 공급원료의 체류 시간을 증가시킴으로써 기화 효율을 향상시킨다; 및 vi) 반응물 가스는 또한 플라즈마 안정성을 교란시키는 것 없이 플라즈마 코어 내로 직접적으로 주입될 수 있다.

[0042] 높은 수율: 본 공정의 수율은 다른 종래 공정에 비해 매우 높다. 공정 시간은 플라즈마 제트 내에 공급 원료의 짧은 체류 시간으로 인해 수 밀리초만큼 빠를 수 있고, 따라서 처리량을 상당히 증가시킨다. 수율은 약 10 g/h, 또는 약 20 g/h, 또는 전례가 없는 높은 수율일 수 있다. 작은 직경 BNNT의 대량 합성에 대한 종래 기술에서, 증명된 수율은 일반적으로 배치 당 오직 약 200 mg이었다. 따라서, 작은 직경 BNNT의 킬로그램-규모의 합성이 가능하게 된다.

[0043] 작은 직경 BNNT에 높은 선택성: 본 공정에서, 플라즈마 토치 내 생성된 보론 증기는 빠르게 급냉되고 (약  $10^5$  K/s), 반응 챔버의 입구에서 플라즈마 제트 팽창시 과포화된다. 이러한 유도 플라즈마의 뛰어난 급냉 속도는 작은 직경 보론 액적의 풍부한 핵 형성에 대한 강한 추진력을 제공하고, 또한 형성된 액적이 지속적으로 성장하는 것을 방지한다. 본 공정에서, 따라서 금속 촉매나 추가적인 콘테서의 도움없이 작은 직경 BNNT를 배타적으로 생산하는 것이 가능하다.

[0044] 적당한 순도: 본 공정에서, 생성된 대부분의 BNNT는 소수 개의 벽이며, 그들의 직경은 10 nm 이하이고, 50% 이상 순수하고, 예를 들어 70% 이상 순수하다. 따라서, 본 공정은 적당한 순도 및 품질을 갖는 작은 직경 BNNT의 대규모 합성에 적합하다.

[0045] 대기압 작동: BNNT의 "루트 성장 메커니즘(root growth mechanism)"에 따르면, 고압 작동은 보론 액적과 질소 원간의 격렬한 충돌을 통해 BN 형성을 용이하게 하는 것이 바람직할 것이다. 예를 들면, PVC 방법에서 (Smith 2009; Smith 2012), 어떠한 BNNT도 2 기압하의  $N_2$  압력에서 생성되지 않으며, 최적의 압력은 약 12 기압인 것으로 보고되었다. 그러나, 고압 작동은 대규모에서는 매우 도전적일 수 있다. 본 공정에서, 특히 수소 원이 반응 물질로 도입된다면, BNNT는 대기압에서조차 적당한 순도로 합성될 수 있다. 대기압 작동은 값비싼 저압 및 고압 장비에 대한 필요성을 제거함으로써 설비 비용을 상당히 감소시키기 때문에 매우 바람직하다.

[0046] 생성물의 형태의 다양성: 기존 기술로 제작된 대부분의 BNNT 물질은 반응기 벽 또는 면-유사 피브릴로부터 급힌 증착물로 제한된다. 그러나, 생성된 물질의 실제 응용 또는 과학적인 조사는 다양한 형태의 물질을 요구할 것이다. 본 공정은 동일한 런(run)에서 몇 개의 상이한 형태를 갖는 BNNT 물질을 생산할 수 있다: i) 필터 표면 상에 적층된 유연한 천-유사 물질; ii) 필터의 상부에 피브릴-유사 물질; 및 iii) 반응기 및 필터 챔버사이의 직선 구간에 얇고 투명한 필름.

[0047] 화학적으로 정제하거나 기능화하는데 더 용이: 본 공정의 주요 불순물은 비정질 보론 및 기타 비-관형 B 나노구조물이다. 예비적인 정제 연구는 CNT 경우에 만연하던 거칠거나 유독한 화학적 루트를 사용하는 것 없이 그러한 불순물이 생성된 BNNT 물질로부터 상대적으로 쉽게 제거될 수 있다는 것을 나타낸다. 본 공정과 간단한 정화 프로토콜을 결합하는 것은 고순도 작은 직경의 BNNT를 대규모로 제공하는데 새로운 가능성을 열 것이다. 작은 직경은 가혹한 매체(저 및 고 pH, 극단적인 산화 조건 및 높은 압력)에 오랜 노출을 요구하는 경향이 있는 더 큰 직경(>10 nm)의 경우보다 화학적 기능화를 더 쉽게 만든다.

[0048] 환경친화적: 무독성 공급 원료(예를 들어, h-BN 분말) 및 비활성 작동 가스가 사용될 수 있기 때문에, 전 공정이 환경친화적이다.

[0049] 확장성: 유도 플라즈마 기술은 성숙된 기술이고, 현재 약 메가와트(MW) 수준의 고전력 토치를 합리적인 비용으로 사용할 수 있기 때문에 좋은 확장성을 갖는다.

[0050] BNNT는 예를 들어, 강한 경량 제품 (예를 들어, 경량의 투명 갑옷) 및 전자 절연체와 같은 다양한 응용을 갖는다. BNNT는 BNNT가 투명한 점을 제외하고는 CNT에 유사한 기계적 특성을 갖으며, 고온 및/또는 화학적으로 열악한 환경에서 CNT보다 더욱 실용적인 것으로 추측된다. 따라서, BNNT복합체는 가시성을 손상시키는 것 없이, 감소된 중량 및 증가된 강도를 갖는 새로운 종류의 투명한 갑옷 디자인에 적합하다. 약 5.5eV의 높은 밴드 갭으로 인해, BNNT는 기본적으로 전기 절연체이다. 그러나, 통상의 전기 절연체와는 달리, BNNT는 높은 열전도도를 갖는다. 높은 열 소멸률을 갖는 절연체 물질은 절연 기관, 특히 고 집적 회로로서 매우 좋을 것이다. BNNT의 밴드 갭 조작은 그들을 탄소로 도핑하는 제어된 방법으로 또한 가능하고, 광루미네선스, 나노-크기 전자소자 및 센서

를 포함하는 인쇄가능한 전자소자에서 광범위한 응용을 갖는다.

[0051] 본 발명의 추가적 특징이 하기 상세한 설명의 과정에서 기술되거나 명백해 질것이다.

**도면의 간단한 설명**

[0052] 본 발명을 더욱 명확하게 이해할 수 있도록, 구현예가 첨부된 도면을 참조하여 예로서 상세하게 지금 기술될 것이다:

도 1은 본 발명에 따른 BNNT 합성 공정을 나타내는 유도 플라즈마 반응기의 개략도이다;

도 2는 수소 공급원 없이 생성된 시료 물질의 상이한 배율에서의 주사전자현미경(SEM) 이미지를 나타내며, 이것은 수소 공급원이 본 발명의 BNNT의 형성에 중요하다는 것을 나타낸다;

도 3은 금속 촉매(Ni)를 가지고 생성된 BNNT 시료의 상이한 배율에서의 SEM 이미지를 나타내며, 이것은 BNNT의 효과적인 합성을 위하여 금속 촉매가 또한 본 발명에 사용될 수 있다는 것을 나타낸다;

도 4는 금속 촉매 없이 본 발명에서 생성된 천-유사 BNNT를 나타내며, (a)는 거시적 사진이고, (b)는 천-유사 물질에서 BNNT를 나타내는 SEM 이미지이다;

도 5는 금속 촉매 없이 본 발명에서 생성된 피브릴-유사 BNNT를 나타내며, (a) 및 (b)는 거시적 사진이고, (c)는 피브릴-유사 구조를 나타내는 저배율의 SEM 이미지이고, (d)는 밀집된 BNNT 및 이의 고순도를 나타내는 고배율SEM 이미지이다;

도 6은 (a) 금속 촉매 없이 본 발명에서 생성된 얇고 투명한 BNNT 필름의 거시적 사진을 나타내며, (b) 석영 디스크상에 전사된 얇고 투명한 BNNT 필름(두께: 160 nm 및 198 nm) 상에서 수행된 자외선-가시광선(UV-Vis) 투과 및 흡수 측정의 결과이고, 여기서 약 200 nm(삽입)의 흡수는 시료내에 h-BN 물질이 존재함을 나타낸다;

도 7은 (a) 금속 촉매 없이 본 발명에서 생성된 BNNT 물질의 고해상도 투과전자현미경(HRTEM) (스케일 바는 20nm); (b) 5nm의 직경을 갖는 소수-벽 BNNT의 고해상도 HRTEM 이미지 (스케일 바는 5nm); (c) 튜브가 보론 및 질소 모두를 포함하는 것을 나타내는 본 발명에서 생성된 BNNT의 전자 에너지 손실 스펙트럼이다;

도 8은 금속 촉매 없이 본 발명에서 생성된 a) 피브릴-유사 및 (b) 천-유사 BNNT 물질의 열중량분석(thermogravimetry, TG) 및 유도체 열중량분석(derivative thermogravimetry, DTG) 플롯을 나타내며, 여기서 600℃ 후에 관찰된 중량 증가는 주로 시료내의 비정질 B의 산화에 기인한다;

도 9는 (a) NH<sub>4</sub>OH로 세척된, 및 (b) 물로 세척된 후 고온 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>로 가열함으로써 정제된 금속 촉매 없이 본 발명에서 생성된 BNNT의 SEM 이미지를 나타낸다; 및

도 10은 공기중에서 열 산화에 의해 정제된 금속 촉매 없이 본 발명에서 생성된 BNNT의 SEM 이미지를 나타낸다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0053] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 보론 나이트라이드 나노튜브(BNNT)의 합성에 적절한 유도 플라즈마 반응기의 개략도가 나타난다. 기본적인 디자인은 종래 기술에서 이미 기술된 바와 같은 탄소나노튜브(CNT)에 대한 유사한 유도 플라즈마 반응기로부터 채택하였다 (Simard 2009).

[0054] 일 구현예에서, 반응기는 플라즈마 존에서 고온 열 플라즈마 제트(102)을 생성할 수 있는 2-5 MHz 무선 주파수(RF) 유도 결합 플라즈마 토치(100) (예를 들어, Tekna 플라즈마 시스템 (주)로부터의 Tekna PL-50)을 포함한다. 안정한 플라즈마는 중앙의 비활성 플라즈마 가스 (예를 들어, 아르곤)을 고온(예를 들어, 8000K)으로 가열함으로써 유지될 수 있다. 중앙의 플라즈마 가스는 중앙의 유입구(106)을 통해서 플라즈마 존으로 제공된다. 차단 가스는 또한 차단 가스 유입구(108)을 통해 플라즈마 존으로 유입될 수 있고, 차단 가스는 열 플라즈마를 안정화시키는 것을 돕는다. 차단 가스는 비활성 가스 (예를 들어, 아르곤) 및/또는 질소 (예를 들어, N<sub>2</sub>) 및 수소 (예를 들어, H<sub>2</sub>) 공급원을 제공하는 하나 이상의 반응가스를 포함할 수 있다. 보론-포함하는 공급 원료 (예를 들어, 무금속 h-BN)가 공급 원료 유입구(110)을 통해 열 플라즈마에 공급될 수 있고, 공급 원료는 운반 가스 (예를 들어, 아르곤)에 의해 운반될 수 있다. 공급 원료가 분말인 경우, 분말 공급기가 공급 원료를 플라즈마 존내로 주입하기 위하여 사용될 수 있다.

- [0055] 보론-포함하는 공급 원료 및 질소- 및 수소-포함하는 반응 가스는 보론 및 질소 종의 반응 혼합물을 형성하기 위하여 고온 유도 플라즈마 제트 (102)내로 연속적으로 주입될 수 있다. 보론-포함하는 공급 원료는 플라즈마에서 거의 즉시(<1 ms) 기화하여 풍부한 보론 증기를 방출하고, 보론 나이트라이드 공급 원료의 경우는 또한 질소를 방출한다. 플라즈마 내로 주입된 질소-포함하는 반응 가스는 또한 반응성 질소 라디칼 (예를 들어,  $N$ ,  $N^+$ ,  $N_2^+$ )을 생성하여 보론에 대한 질소 반응성을 향상시켜 BNNT를 형성한다.
- [0056] 반응성 보론 및 질소 종의 반응 혼합물은 반응 챔버 (114)에서 플라즈마 존으로부터 플라즈마 존과 유체 연통에 있는 반응 존(112) 내로 운반된다. 반응 존은 공정 온도를 유지하고, 온도 구배를 제어하기 위하여 내화 라이너 (refractory liner)(116)을 포함한다. 보론 증기는 플라즈마 제트 팽창을 통해서 빠르게 냉각되고, 반응기에서 온도가 내려감에 따라 나노-크기의 보론 액적이 형성된다. BNNT는 이러한 보론 액적로부터 플라즈마에서 형성된 질소 종을 흡수함으로써 연속적으로 성장하는 것으로 생각된다. 널리 받아들여지는 BNNT의 "루트 성장 메커니즘 (root growth mechanism)"에 기반하면, 보론 증기의 효율적인 생성 및 반응기 내부에서 증기의 제어된 냉각은 작은 직경 BNNT의 실용적인 전구체로 알려진, 작은 직경 보론의 풍부한 핵 형성에 특히 중요하다. 이러한 보론 액적과 질소 종의 활발한 상호작용은 보론 액적으로부터 BNNT의 급속한 성장에 또한 중요하다.
- [0057] BNNT가 반응 챔버 (114)를 통해 지나감에 따라 이들은 성장은 느려지고, 마침내 종결된다. 성장 공정이 증기가 반응 챔버로 들어가서 핵 형성을 시작할 때부터 형성된 BNNT가 마침내 반응 챔버를 떠날 때까지의 전체 반응 경로에 대해 발생하는 것을 주목해야 한다. 반응 챔버에서 증기의 초기 냉각은 보론 액적의 핵 형성을 허용하고 그 때 질소 종과 반응하여 BNNT의 형성을 시작할 수 있다. BNNT는 반응 챔버를 통해 그들의 경로에서 성장을 계속한다. 반응 혼합물이 반응 챔버에서 추가로 냉각됨에 따라, BNNT의 연속된 성장은 마침내 종결된다. 반응 챔버는 워터 재킷으로 냉각된다. 물은 물 유입구(118a)을 통해 워터 재킷 내로 흐르고, 물 배출구(118b)를 통해 밖으로 흐른다.
- [0058] 반응 챔버를 통과하는 동안 형성된 BNNT는 파이프(126)을 통해 반응 챔버와 유체 연통하는 여과 챔버(120)을 포함하는 진공 여과 장치를 이용하여 수집된다. 진공 포트(124)에 연결된 진공 펌프는 여과 챔버에서 다공성 필터 (122)를 통해 BNNT-함유 가스를 끌어내고, 여기서 가스가 밖으로 배출될 때, BNNT가 필터상에 증착된다. 그 때 보론 나이트라이드 나노튜브(130)은 필터 또는 파이프에 수집될 수 있다.
- [0059] 따라서, 본 발명에서, 유도 플라즈마 토치로부터 생성된 높은 엔탈피 방향성 흐름(즉, 플라즈마 제트)이 어떠한 급속 촉매도 요구하지 않는 보론-포함하는 공급 원료(예를 들어, 고체 h-BN 분말)로부터 연속적이고 효과적인 보론 증기의 생성을 위해 사용된다.
- [0060] 본 발명의 공정에서 사용된 유도 플라즈마 반응기가 US 제2009-0214799 호에 기술된 것에 기반하지만(Simard 2009), BNNT에 대한 본 공정 및 탄소 나노튜브 (CNT)에 대한 종래 기술의 공정 사이에는 많은 중요한 차이가 있다.
- [0061] US 제2009-0214799호에서 핵 형성 메커니즘은 시드(seed) 역할을 하는 금속 나노입자를 요구하고, 따라서 금속 촉매의 존재는 중요하다. 본 발명에서, 비정질 보론 액적은 시드 또는 성장 기관으로서의 역할을 하고, 그래서 어떠한 금속 촉매도 필요하지 않는다. 또한, US 제2009-0214799호의 공정에서 CNT의 성장은 금속 입자의 표면 위에 탄소 클러스터의 침전을 포함한다. 즉, 어떠한 화학 반응도 발생하지 않으며, 금속 촉매의 선택은 탄소 용해도, 복사 열 전달 및 금속의 기타 특성을 고려하여 중요하다. 본 발명에서, 보론 액적(보론 증기가 냉각될 때 형성됨) 내로 질소의 혼입은 보론 및 질소의 화학 반응에 의해 발생하여 BN을 형성하고, 이 때 보론 액적 상에서 BN이 침전한다. 이것은 BNNT의 높은 수율을 달성하는 것을 허용할 만큼 빠르고 활발하다.
- [0062] 이러한 차이때문에, US 제2009-0214799호에 기술된 공정 조건을 이용하여 BNNT를 형성하기 위한 초기 시도는 BNNT (도 2)를 생성하지 못했다. CNT에 대한 유사한 유도 플라즈마 공정이 동일한 공급 원료가 사용된 경우조차 작동 조건에 따라 상이한 물질들(예를 들어, 풀러렌, SWCNT, 및 탄소 블랙)을 생성할 수 있다는 것이 종래 기술에 알려져 있다.
- [0063] BNNT에 대한 핵 형성 및 성장 메커니즘이 CNT 생성에 대한 것과 매우 상이하다는 것을 감안할 때, 효율적인 BNNT 생성을 위한 신규 공정이 본 명세서에서 발명되었다.
- [0064] *실시예 1a: 92 kPa (0.91 atm)의 압력에서 아르곤-질소-수소 플라즈마를 이용한 h-BN 분말*

- [0065] 순수한 육방정계 보론 나이트라이드 (h-BN) 분말 (99.5%, 평균 입자 크기 70 nm, MK-hBN-N70, M K Impex Corp.)을 공급 원료로서 선택하였다. 수용된 h-BN 분말을 브러시로 체를 치고 (300  $\mu$ m) 하룻밤 동안 100°C에서 소성하였다. 어떠한 금속 촉매도 사용하지 않았다.
- [0066] 반응 챔버는 BNNT의 성장에 바람직한 고온 존을 확장하기 위하여, 열 절연성 탄소 펠릿으로 둘러싸인 그래파이트 라이너(80 mm id, 125 mm od 및 1000 mm 길이, SIGRAFORM®HLM, SGL 탄소 그룹)을 포함한다.
- [0067] 공급 원료를 공급하기에 앞서, 유도 플라즈마 반응기 내부의 온도를 아르곤-질소-수소 플라즈마를 이용하여 1시간 동안 안정화시켰다. 예열 단계에서, 플라즈마 작동 조건은: 차단 가스 내 90-slpm Ar, 3-slpm H<sub>2</sub> 가스 및 10-slpm N<sub>2</sub>의 3상 가스 혼합물; 중앙 가스에 30-slpm의 Ar; 운반가스에 3-slpm Ar; 50 kW의 플레이트 전력; 및 92 kPa (0.91 atm)의 반응 압력이었다.
- [0068] 이러한 플라즈마 작동 조건에서, 공급 원료는 약 0.5 g/분의 공급 속도로 분말 공급기 (KT20 twin-screw microfeeder, K-Tron, Inc.)로부터 연속적으로 방출되고, 3-slpm의 Ar 운반 가스를 이용하여 토치의 상부에 위치한 주입 탐침에 운반되었다.
- [0069] 이러한 조건에서 3시간 작동 후, 총 20.0 g의 BNNT 물질이 회수되었다. 이것은 시간 당 약 6.7 g의 수율을 나타낸다. 생성물은 2개의 상이한 물질: 고무 천-유사 물질 및 뒤엀킨 피브릴-유사 물질을 포함한다. 부산물로 비정질 B에 의한 가벼운 오염으로 인해, 성장된 물질은 스노우-화이트보다는 오히려 라이트-베이지였다.
- [0070] *실시예 1b: 92 kPa (0.91 atm)의 압력에서 아르곤-질소-수소 플라즈마를 이용한 h-BN 분말*
- [0071] 또 다른 공정을 플라즈마 작동 조건을 변환한 것을 제외하고는 실시예 1a에 기술된 바와 동일한 절차를 따라 수행하였다. 즉, 공급 원료를 공급하기에 앞서 차단 가스내 3상 가스 혼합물에서 90 slpm 대신에 110 slpm Ar을 사용하였다. 또한, 안정화 기간 후 차단 가스 내 3상 가스 혼합물을 45 slpm 대신 25 slpm Ar, 및 20 slpm 대신 30 slpm H<sub>2</sub>을 사용하는 것으로 변환하였다. 이것은 오직 20.0 g 대신 60.0 g의 BNNT를 회수하는 결과를 초래하고, 시간 당 6.7g 대신 시간 당 약 20.0 g의 수율을 나타낸다.
- [0072] *실시예 2a: 92 kPa (0.91 atm)의 압력에서 아르곤-질소-수소 플라즈마를 이용한 h-BN-Ni 혼합물 분말*
- [0073] 이 테스트는 BNNT의 효과적인 합성을 위하여 금속 촉매가 본 유도 열 플라즈마 공정에 또한 사용될 수 있다는 것을 보여주기 위하여 디자인되고 수행되었다 (도 3). 일반적인 예로서, 니켈 (Ni, 99.5%, <1  $\mu$ m 입자 크기)을 금속 촉매로 선택하였다.
- [0074] h-BN 분말 (99.5%, 70 nm의 평균 입자 크기, MK-hBN-N70, M K Impex Corp.) 및 니켈의 혼합물을 공급 원료로서 선택하였다. 수용된 h-BN 분말을 회전 혼합기를 이용하여 60 rpm에서 4시간 동안 Ni과 잘 혼합하였다. 그 후, 혼합물을 브러시로 체를 치고 (300  $\mu$ m) 하룻밤 동안 100°C에서 소성하였다. 혼합물의 최종 촉매 농도는 2.0 at.% 이었다.
- [0075] 반응 챔버는 BNNT의 성장에 바람직한 고온 존을 확장하기 위하여, 열 절연성 탄소 펠릿으로 둘러싸인 그래파이트 라이너(80 mm id, 125 mm od 및 1000 mm 길이, SIGRAFORM®HLM, SGL 탄소 그룹)을 포함한다.
- [0076] 공급 원료를 공급하기에 앞서, 반응기 내부의 온도를 아르곤-질소-수소 플라즈마를 이용하여 1시간 동안 안정화시켰다. 이 예열 단계에서, 플라즈마 작동 조건은: 차단 가스 내 90-slpm Ar, 3-slpm H<sub>2</sub> 가스 및 10-slpm N<sub>2</sub>의 3상 가스 혼합물; 중앙 가스에 30-slpm의 Ar; 운반가스에 3-slpm Ar; 50 kW의 플레이트 전력; 및 92 kPa (0.91 atm)의 반응 압력이었다.
- [0077] 안정화 기간 후, BNNT 합성을 위해 플라즈마 작동 조건을 하기와 같이 변경하였다: 차단 가스 내 45-slpm Ar, 55-slpm N<sub>2</sub> 가스 및 20-slpm H<sub>2</sub>의 3상 가스 혼합물; 중앙 가스에 30-slpm의 Ar; 운반가스에 3-slpm Ar; 50 kW의 플레이트 전력; 및 92 kPa (0.91 atm)의 반응 압력.
- [0078] 이러한 플라즈마 작동 조건에서, 공급 원료는 약 0.5 g/분의 공급 속도로 분말 공급기 (KT20 twin-screw microfeeder, K-Tron, Inc.)로부터 연속적으로 방출되고, 3-slpm의 Ar 운반 가스를 이용하여 토치의 상부에 위치한 주입 탐침에 운반된다.

- [0079] 이러한 조건에서 3시간 작동 후, 총 20.0 g의 BNNT 물질이 회수되고, 생성물은 2개의 상이한 물질: 고무 천-유사 물질 및 뒤엀킨 피브릴-유사 물질을 포함한다. 부산물로 부분적으로 결정화된 B에 의한 가벼운 오염으로 인해, 성장된 물질은 스노우-화이트보다는 오히려 다크 그레이였다.
- [0080] 실시예 2b: 92 kPa (0.91 atm)의 압력에서 아르곤-질소-수소 플라즈마를 이용한 h-BN-Ni 혼합물
- [0081] 또 다른 테스트를 플라즈마 작동 조건을 변환한 것을 제외하고는 실시예 2a에 기술된 바와 동일한 절차를 따라 수행하였다. 즉, 공급 원료를 공급하기에 앞서 차단 가스내 3상 가스 혼합물에서 90 slpm 대신에 110 slpm Ar을 사용하였다. 또한, 안정화 기간 후 차단 가스 내 3상 가스 혼합물을 45 slpm 대신 25 slpm Ar, 및 20 slpm 대신 30 slpm H<sub>2</sub>을 사용하는 것으로 변환하였다. 이것은 오직 20.0 g 대신 60.0 g의 BNNT를 회수하는 결과를 초래한다.
- [0082] 실시예 3a: 66 kPa (0.65 atm)의 압력에서 아르곤-질소-암모니아 플라즈마를 이용한 h-BN 분말
- [0083] 이 테스트는 BNNT의 효과적인 합성을 위하여 임의의 수소-포함 가스가 유도 열 플라즈마 공정에 또한 사용될 수 있다는 것을 보여주기 위하여 디자인되고 수행되었다 (도 3). 일반적인 예로서, 암모니아 (NH<sub>3</sub>, 무수, 99.99%)을 수소-포함 가스로 선택하였다.
- [0084] 순수한 h-BN 분말 (99.5%, 70 nm의 평균 입자 크기, MK-hBN-N70, M K Impex Corp.)을 공급 원료로서 선택하였다. 수용된 h-BN 분말을 브러시로 체를 치고 (300 μm) 하룻밤 동안 100°C에서 소성하였다. 어떠한 금속 촉매도 사용하지 않았다.
- [0085] 반응 챔버는 BNNT의 성장에 바람직한 고온 존을 확장하기 위하여, 열 절연성 탄소 펠릿으로 둘러싸인 그래파이트 라이너(80 mm id, 125 mm od 및 1000 mm 길이, SIGRAFORM®HLM, SGL 탄소 그룹)을 포함하였다.
- [0086] 공급 원료를 공급하기에 앞서, 반응기 내부의 온도를 아르곤-질소-수소 플라즈마를 이용하여 1시간 동안 안정화시켰다. 이 예열 단계에서, 플라즈마 작동 조건은: 차단 가스 내 90-slpm Ar, 3-slpm H<sub>2</sub> 가스 및 10-slpm N<sub>2</sub>의 3상 가스 혼합물; 중앙 가스에 30-slpm의 Ar; 운반가스에 3-slpm Ar; 50 kW의 플레이트 전력; 및 66 kPa (0.65 atm)의 반응 압력이었다.
- [0087] 안정화 기간 후, BNNT 합성을 위해 플라즈마 작동 조건을 하기와 같이 변경하였다: 차단 가스 내 45-slpm Ar, 55-slpm N<sub>2</sub> 가스 및 10-slpm NH<sub>3</sub>의 3상 가스 혼합물; 중앙 가스에 30-slpm의 Ar; 운반가스에 3-slpm Ar; 50 kW의 플레이트 전력; 및 66 kPa (0.65 atm)의 반응 압력.
- [0088] 이러한 플라즈마 작동 조건에서, 공급 원료는 약 0.5 g/분의 공급 속도로 분말 공급기 (KT20 twin-screw microfeeder, K-Tron, Inc.)로부터 연속적으로 방출되고, 3-slpm의 Ar 운반 가스를 이용하여 토치의 상부에 위치한 주입 탐침에 운반된다.
- [0089] 이러한 조건에서 3시간 작동 후, 총 20.0 g의 BNNT 물질이 회수되고, 생성물은 2개의 상이한 물질: 고무 천-유사 물질 및 뒤엀킨 피브릴-유사 물질을 포함한다. 부산물로 비정질 B에 의한 가벼운 오염으로 인해, 성장된 물질은 스노우-화이트보다는 오히려 라이트-베이지였다.
- [0090] 실시예 3b: 66 kPa (0.65 atm)의 압력에서 아르곤-질소-암모니아 플라즈마를 이용한 h-BN 분말
- [0091] 또 다른 테스트를 플라즈마 작동 조건을 변환한 것을 제외하고는 실시예 3a에 기술된 바와 동일한 절차를 따라 수행하였다. 즉, 공급 원료를 공급하기에 앞서 차단 가스내 3상 가스 혼합물에서 90 slpm 대신에 110 slpm Ar을 사용하였다. 이것은 오직 20.0 g 대신 60.0 g의 BNNT를 회수하는 결과를 초래한다.
- [0092] 실시예 4: 보른 나이트라이드 나노튜브의 특성
- [0093] 종래 기술의 공정으로 제조된 대부분의 BNNT 물질은 반응기 벽 또는 먼-유사 피브릴로부터 급된 증착물로 제한된다. 그러나, 생성된 물질의 실제 응용 또는 과학적인 조사는 다양한 형태의 물질을 요구할 것이다. 대조적으

로, 상기 기술된 공정에서 형성된 BNNT 물질은 형태에서 큰 다양성을 나타낸다. 본 공정은 동일한 런(run)에서 i) 필터 표면 상에 적층된 유연한 천-유사 물질(도 4); ii) 필터의 상부에 피브릴-유사 물질(도 5); 및 iii) 반응기 및 필터 챔버사이의 파이프 벽 위에 얇고 투명한 필름 (도 6)을 포함하는, 몇 개의 상이한 형태를 갖는 BNNT 물질을 생산할 수 있다.

[0094] 천-유사 물질 (20 cm > 50 cm) 은 유연하고, 기계적으로 강하여, 대중적 또는 기계적 응용을 위한 거시적 규모의 스마트 물질의 제조에 직접 사용하는데 이상적이다. 이 물질은 도 4(a) 나타난 바와 같이, 얇은 막이 쉽게 박리될 수 있는 다수의 층으로 구성된다. 도 4(b)는 이 물질의 주사전자현미경 이미지(SEM)을 나타낸다. 비-튜브형 불순물이 시료에 존재하는 경우에도 순도는 상당히 높은 것으로 보인다 (50% 이상). BNNT의 길이는 수  $\mu\text{m}$  로 추정된다.

[0095] 섬유 또는 실(yarn)은 기능성 나노-물질의 매력적인 형태 중 하나이다. CNT 경우와 대조적으로, 거시적 BNNT 실은 안정적인 제조 방법의 부재로 인해 이들의 기계적 특성에 대해 시험된 적이 없다. 본 발명에서, 거시적으로 긴 섬유는 도 5(b)에 나타난 바와 같이, 피브릴-유사 물질로부터 단순히 그들을 당겨서 직접적으로 인출될 수 있다. 피브릴-유사 물질의 순도는 천-유사 물질의 순도보다 훨씬 더 높다. 대량의 섬유 물질이 소수의 비-튜브형 불순물을 갖는 이 물질의 SEM 이미지로부터 관찰된다 (도 5(d)). 생성된 물질의 순도는 충분히 높아서 반응기로부터 직접적으로 방사 섬유가 가능하다.

[0096] 본 발명에서, 얇고 투명한 BNNT 필름이 반응기 및 여과 챔버사이에 위치한 파이프에서 임의의 기관없이 인-시츄(in-situ)로 합성될 수 있다. 이 성장한 BNNT 필름은 신축성이고, 점착성이며, 매우 정전기적이고, 파이프의 전체 표면을 균일하게 덮으며, 전정기적 또는 열경사적 힘(thermophoretic forces)에 의해 차가운 벽쪽으로 BNNT의 확산에 의해 형성되는 것으로 보인다. 이 박막은 표면으로부터 쉽게 벗겨지고, 도 6(a)에 나타난 바와 같이, 고분자 지지대 없이 자립할 만큼 충분히 강하다. 특정 응용을 위하여, 이 박막은 임의의 표면에 쉽게 이전될 수 있다. 그것은 이 박막이 박막위에 메탄올을 분무하는 하나의 단일 단계를 통해 석영 디스크에 쉽게 이전될 수 있다는 것을 증명한다. UV-Vis 범위에서 투과 및 흡수 특성을 조사하기 위하여, 2개의 얇고 투명한 BNNT 필름(두께: 160nm 및 198nm)이 석영 디스크에 이전되었고, 시험되었다. 도 6(b)에 나타난 바와 같이, 우수한 투과율이 넓은 범위의 파장에 대해 160 nm-두께 필름에서 얻어졌고, 따라서 투명 방호 응용에 매우 유망적이다. 200 nm 근처에서 관찰된 흡수(도 6(b) 삽입)는 약. 6.0eV의 밴드 갭을 갖는 필름에서 h-BN 물질의 존재를 나타낸다.

[0097] 생성물의 형태에서의 다양성은 생성된 BNNT 물질의 직접 사용에서의 한계를 극복한다.

[0098] 도 7에 나타난 투과전자현미경(TEM) 이미지는 SEM 이미지에 나타난 섬유 물질이 튜브형 구조를 갖는다는 것을 확인시킨다. 대부분의 BNNT는 소수 벽을 가지며, 이들의 직경은 10 nm 미만이다. 20nm를 초과하는 큰 직경의 튜브는 시료에서 관찰되지 않는다. 또한 튜브의 TEM 이미지는 그들의 구조적 질이 튜브 표면 상에 어떠한 두드러진 결점 없이 높다는 것을 나타낸다. BNNT의 구조적 질은 고온 환경의 공정에서 향상되는 것으로 보인다. 화학적 조성 분석을 위해, 전자에너지손실 분광기(EELS) 측정을 수행하였다. 도 7(c)는 본 발명에서 생성된 BNNT의 EELS 스펙트럼을 나타낸다. 튜브가 B 및 N을 모두 포함하고 있다는 것을 확인시키는, B 및 N의 K-셸 이온화 에지가 스펙트럼에 나타날 수 있다. 두 피크 사이에 있는 탄소 피크가 아마도 탄소 그리드로부터의 시료 오염으로 인해 또한 관찰된다.

[0099] 생성된 BNNT 물질의 열 안정도를 열중량분석(TGA)에 의해 조사하였다. h-BN 물질의 열 산화 온도는 1000°C을 초과하는 것으로 알려져 있다. 도 8은 본 발명에서 제조된 피브릴-유사 및 천-유사 BNNT 물질의 열중량분석(TG) 및 유도체 열중량분석(DTG) 플롯을 나타낸다. 두 물질은 공기 산화에서 600°C까지 안정하다; 그러나, 그들은 주로 시료에 존재하는 비정질 B 불순물의 산화로 인해 600°C에서 중량이 증가하기 시작한다. 피브릴-유사 BNNT에 비해 천-유사 물질이 더 중량이 증가하기 때문에, 천-유사 물질이 비정질 B 불순물을 더욱 포함한다.

[0100] *실시예 5a: 용액 처리에 의한 보론 나이트라이드 나노튜브의 정제*

[0101] 본 발명에서 공급 원료로서 순수한 h-BN 분말의 이용은 간단하고, 확장할 수 있는 정제 공정을 가능하게 한다. 다양한 물질 특성이 생성된 BNNT 물질에서 발견된 3가지 주요 불순물: i) 미반응 h-BN 분말; ii) B-포함하는 고분자; 및, iii) 원소 B를 확인하였다. 나노-크기 h-BN 분말 및 일부 B-포함하는 고분자는 용매 극성 효과로 인해 물에 쉽게 분산된다. 천-유사 물질을 NH<sub>4</sub>OH 또는 물로 세척할 때, BNNT 고유 강도의 결과로서 물질은 천-유사 구조를 유지하고, 용액 내에서 h-BN 및 일부 B-포함하는 고분자의 물리적 분리를 향상시킨다 (도 9(a)).

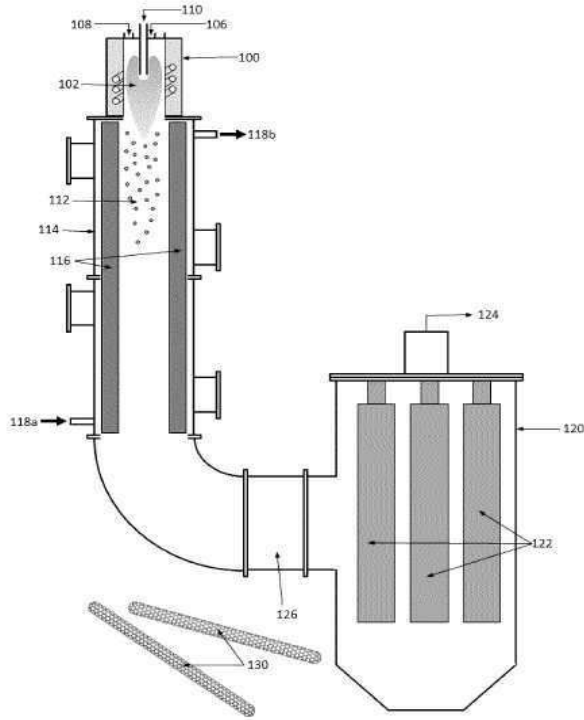


- [0102] 남아있는 베이지색 물질(비정질 B)은 원소 B 및 남은 B-포함하는 고분자를 포함하고, 수용성인 보론 산화물로 쉽게 산화될 수 있다. 비정질 B는 고온 ~30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 이용하여 쉽게 산화된다 (도 9(b)). 산화 반응은 물질을 베이지색으로부터 오프-화이트색으로 명확히 변형시킨다. 물로 몇 번 세척 후, 물질은 현탁액에서 매우 하얗게 나타난다.
- [0103] 생성된 물질의 화학적 특성의 결과로서, 정제 공정은 오직 용매로서 물과 유일한 산화제로서 수소 과산화물을 필요로 하며, 환경보호적이고, 접근 가능한 정제 방법을 제공한다.
- [0104] *실시예 5b: 공기 산화에 의한 보론 나이트라이드 나노튜브의 정제*
- [0105] 본 발명에서 공급 원료로서 순수한 h-BN 분말의 이용은 간단하고, 확장할 수 있는 정제 공정을 가능하게 한다. 다양한 물질 특성이 생성된BNNT 물질에서 발견된 3가지 주요 불순물: i) 미반응 h-BN 분말; ii) B-포함하는 고분자; 및, iii) 원소 B를 확인하였다. 이러한 불순물은 1) 피복기를 이용한 원료 재료의 피복(mulching) 또는 부풀림(fluffing); 2) 650°C 내지 850°C 범위의 온도에서 공기 산화; 및, 3) 용매로서 물 또는 메탄올을 이용한 보론 산화물, 미반응 h-BN 및 이의 유도체의 제거 및 여과를 포함하는 간단한 3 단계 공정에 의해 쉽게 제거될 수 있다.
- [0106] 참고 문헌: 이들 각각의 전체 내용이 참고로서 포함된다.
- [0107] Arenal D, et al. (2007) Root-growth mechanism for single-walled boron nitride nanotubes in laser vaporization technique. *J. Am. Chem. Soc.* 129, 16183.
- [0108] Chen H, et al. (2008) Over 1.0 mm-long boron nitride nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* 463, 130.
- [0109] Chopra NG, et al. (1995) Boron nitride nanotubes. *Science.* 269, 966.
- [0110] Cummings J, et al. (2000) Mass-production of boron nitride double-wall nanotubes and nanococoons. *Chem. Phys. Lett.* 316, 211.
- [0111] Golberg D, et al. (1996) Nanotubes in boron nitride laser heated at high pressure. *App. Phys. Lett.* 69, 2045.
- [0112] Golberg D, et al. (2007) Boron nitride nanotubes. *Adv. Mater.* 19, 2413.
- [0113] Golberg D, et al. (2010) Boron nitride nanotubes and nanosheets. *ACS Nano.* 4, 2979.
- [0114] Huang Y, et al. (2011) Bulk synthesis, growth mechanism and properties of highly pure ultrafine boron nitride nanotubes with diameters of sub-10 nm. *Nanotech.* 22, 145602.
- [0115] Kim MJ, et al. (2008) Double-walled boron nitride nanotubes grown by floating catalyst chemical vapor deposition. *Nano Lett.* 8, 3298.
- [0116] Laude T, et al. (2000) Long ropes of boron nitride nanotubes grown by a continuous laser heating. *App. Phys. Lett.* 76, 3239.
- [0117] Lee CH, et al. (2008) Effective growth of boron nitride nanotubes by thermal chemical vapor deposition. *Nanotech.* 19, 455605.
- [0118] Lee CH. (2010) Patterned growth of boron nitride nanotubes by catalytic chemical vapor deposition. *Chem. Mater.* 22, 1782.
- [0119] Lee CM, et al. (2006) Synthesis of boron nitride nanotubes by arc-jet plasma. *Curr. Appl. Phys.* 6, 166.
- [0120] Li L, et al. (2008) Synthesis of boron nitride nanotubes, bamboos and nanowires. *Physica E.* 40, 2513.
- [0121] Loiseau A, et al. (1996) Boron nitride nanotubes with reduced number of layers synthesized by arc discharge. *Phys. Rev. Lett.* 76, 4737.

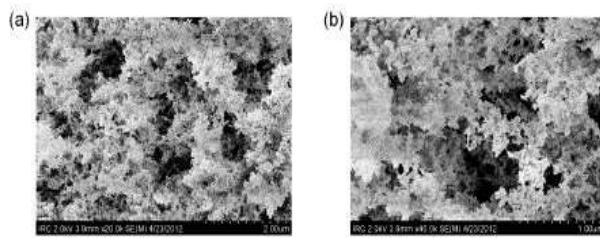
- [0122] Lourie OR, et al. (2000) CVD growth of boron nitride nanotubes. *Chem. Mater.* 12, 1808.
- [0123] Ma R, et al. (2001) CVD synthesis of boron nitride nanotubes without metal catalysts. *Chem. Phys. Lett.* 33, 61.
- [0124] Shimizu Y, et al. (1999) Boron nitride nanotubes, webs, and coexisting amorphous phase formed by the plasma jet method. *Appl. Phys. Lett.* 75, 929.
- [0125] Simard B, et al. (2009) Method and apparatus for the continuous production and functionalization of single-walled carbon nanotubes using a high frequency plasma torch. United States Patent Publication US 2009/0214799 published August 27, 2009.
- [0126] Smith MW, et al. (2009) Very long single- and few-walled boron nitride nanotubes via the pressurized vapor/condenser method. *Nanotech.* 20, 505604.
- [0127] Smith MW, Jordan K, Park C. (2012) Boron nitride nanotubes. United States Patent 8,206,674 issued June 26, 2012.
- [0128] Su D-Y, et al. (2009) Selective growth of boron nitride nanotubes by the plasma-assisted and iron-catalytic CVD methods. *J. Phys. Chem. C.* 113, 14681.
- [0129] Tang C, et al. (2002) A novel precursor for synthesis of pure boron nitride nanotubes. *Chem. Comm.* 1290.
- [0130] Treichel H, et al. (1997) Method for manufacturing microcrystalline cubic boron-nitride-layers. United States Patent US 5,629,053 issued May 13, 1997.
- [0131] Zettl AK. (2013) Method and Device to Synthesize boron Nitride Nanotubes and Derived Nanoparticles. US Patent Publication 2013/0064750 published March 14, 2103.
- [0132] Zhi C, et al. (2005) Effective precursor for high yield synthesis of pure BN nanotubes. *Solid Stat. Comm.* 135, 67.
- [0133] 본 발명의 신규 특징은 발명의 상세한 설명의 검토를 통해 당업자에게 명백할 것이다. 그러나, 청구항의 범위가 실시예에 설정된 바람직한 구현예에 의해 제한되어서는 안되고, 전체로서 명세서와 일치하는 가장 넓은 해석을 제공해야하다는 것을 이해하여야 한다.

도면

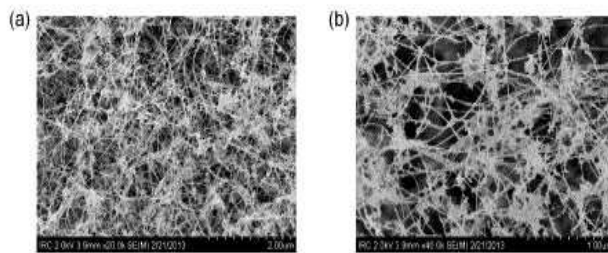
도면1



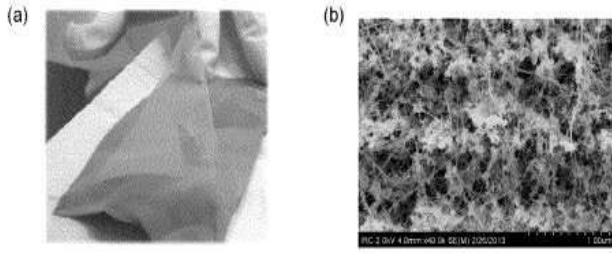
도면2



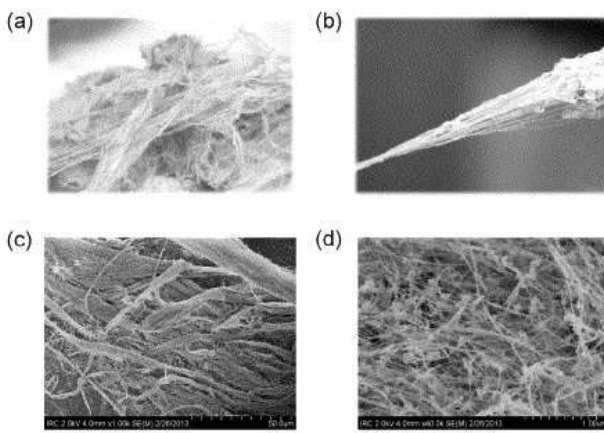
도면3



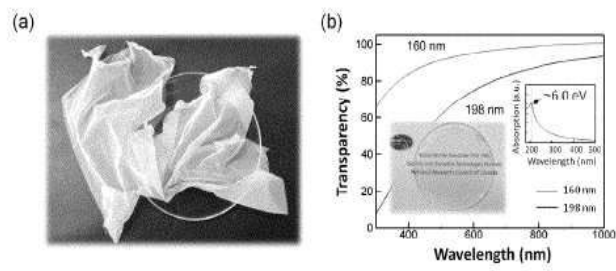
도면4



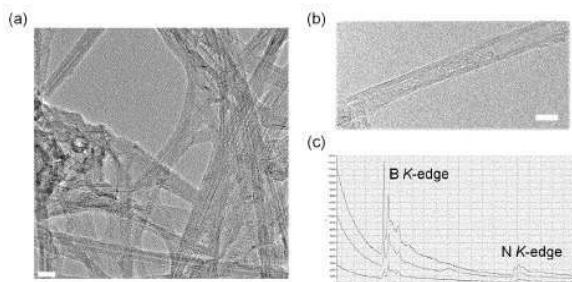
도면5



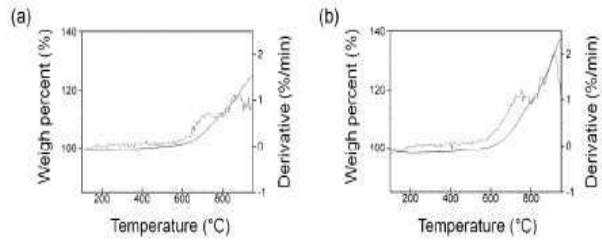
도면6



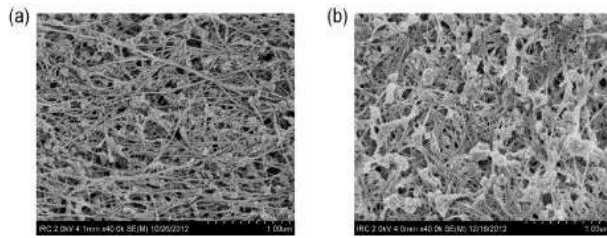
도면7



도면8



도면9



도면10

