



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0105634  
(43) 공개일자 2013년09월25일

- (51) 국제특허분류(Int. C1.)  
*B82B 3/00* (2006.01) *B32B 15/04* (2006.01)  
*B05D 5/12* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7007230
- (22) 출원일자(국제) 2011년08월31일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2013년03월21일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2011/050094
- (87) 국제공개번호 WO 2012/031042  
국제공개일자 2012년03월08일
- (30) 우선권주장  
13/042,397 2011년03월07일 미국(US)  
61/379,713 2010년09월02일 미국(US)

- (71) 출원인  
어플라이드 나노스트리처드 솔루션스, 엘엘씨.  
미국 메릴랜드 21220 벌티모어 이스턴 블러바드  
2323
- (72) 발명자  
사, 투샤르, 케이.  
미국 메릴랜드 20759, 폴턴, 듀크 스트리트 11368  
말렛, 브랜든, 카일  
미국 메릴랜드 21217, 벌티모어, 아파트 7, 파크  
에버뉴 1631
- 파텔, 지거, 웹.  
미국 메릴랜드 21903, 페리빌, 리버뷰 드라이브  
49
- (74) 대리인  
특허법인씨엔에스

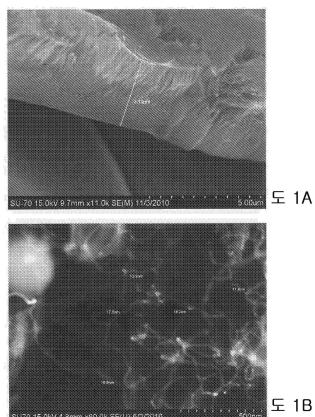
전체 청구항 수 : 총 34 항

(54) 발명의 명칭 그 위에 성장된 카본 나노튜브를 갖는 금속 기재 및 이의 제조 방법

### (57) 요 약

본 개시사항은 금속 기재상에서 카본 나노튜브를 성장시키는 방법을 기술한다. 상기 방법은 촉매-적재된 금속 기재를 형성하도록, 촉매 재료를 금속 기재상에 디포지트하는 단계; 임의로 비-촉매 재료를 촉매 재료 전에, 후에 혹은 비-촉매 재료와 동시에 상기 금속 기재상에 임의로 디포지트하는 단계; 상기 촉매-적재된 금속 기재를 카본 나노튜브 성장 조건을 갖는 카본 나노튜브 성장 반응기를 통해 전달하는 단계; 및 상기 촉매-적재된 금속 기재상에서 카본 나노튜브를 성장시키는 단계를 포함한다. 상기 촉매-적재된 금속 기재는 카본 나노튜브가 기재 상에서 성장하는 동안, 임의로 정지 상태를 유지할 수 있다. 상기 촉매 재료는 촉매 혹은 촉매 전구체일 수 있다. 상기 촉매 재료 및 임의의 비-촉매 재료는 예를 들어, 스프레이 코팅 혹은 딥 코팅 기술로 하나 이상의 용액으로부터 상기 금속 기재상에 디포지트 될 수 있다.

**대 표 도** - 도1



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

카본 나노튜브 합성용이며, 카본 나노튜브 성장 조건을 갖는 반응기에서 행하여지는, 연속 카본 나노튜브 성장 방법으로,

촉매-적재된 금속 기재를 형성하도록, 촉매 재료를 금속 기재상에 디포지트하는 단계;

상기 금속 기재상에 비-촉매 재료를 디포지트하는 단계;

여기서, 상기 비-촉매 재료는 촉매 재료 전에, 후에 혹은 촉매 재료와 동시에 디포지트되며;

상기 촉매-적재된 금속 기재를 상기 반응기를 통해 연속적인 방식으로 전달하는 단계; 및

상기 촉매-적재된 금속 기재상에서 카본 나노튜브를 성장시키는 단계를 포함하는, 연속 카본 나노튜브 성장 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 촉매 재료는 촉매 혹은 촉매 전구체를 포함하는, 연속 카본 나노튜브 성장 방법.

### 청구항 3

제2항에 있어서,

상기 촉매 재료는 상기 비-촉매 재료 전에 디포지트되는, 연속 카본 나노튜브 성장 방법.

### 청구항 4

제2항에 있어서,

상기 촉매 재료는 상기 비-촉매 재료 후에 디포지트되는, 연속 카본 나노튜브 성장 방법.

### 청구항 5

제2항에 있어서,

상기 촉매 재료는 상기 비-촉매 재료와 동시에 디포지트되는, 연속 카본 나노튜브 성장 방법.

### 청구항 6

제2항에 있어서,

상기 촉매 재료 및 상기 비-촉매 재료는 스프레이 코팅, 딥 코팅 및 이들의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 기술로 디포지트되는, 연속 카본 나노튜브 성장 방법.

### 청구항 7

제2항에 있어서,

상기 촉매 재료는 전이 금속 니트레이트, 전이 금속 아세테이트, 전이 금속 클로라이드, 및 이들의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 전이 금속염을 포함하는, 연속 카본 나노튜브 성장 방법.

#### 청구항 8

제7항에 있어서,

상기 전이 금속염은 철(Ⅱ) 니트레이트, 철(Ⅲ) 니트레이트, 코발트(Ⅲ) 니트레이트, 니켈(Ⅱ) 니트레이트, 구리(Ⅱ) 니트레이트, 철(Ⅱ) 아세테이트, 철(Ⅲ) 아세테이트, 코발트(Ⅲ) 아세테이트, 니켈(Ⅱ) 아세테이트, 구리(Ⅱ) 아세테이트, 철(Ⅱ) 클로라이드, 철(Ⅲ) 클로라이드, 코발트(Ⅲ) 클로라이드, 니켈(Ⅱ) 클로라이드, 구리(Ⅱ) 클로라이드, 및 이들의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는, 연속 카본 나노튜브 성장 방법.

#### 청구항 9

제2항에 있어서,

상기 촉매 재료는 팔라듐,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  및 이들의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는, 연속 카본 나노튜브 성장 방법.

#### 청구항 10

제2항에 있어서,

상기 비-촉매 재료는 알루미늄염, 유리, 실리케이트, 실란 및 이들의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는, 연속 카본 나노튜브 성장 방법.

#### 청구항 11

제10항에 있어서,

상기 알루미늄염은 알루미늄 니트레이트, 알루미늄 아세테이트 및 이들의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는, 연속 카본 나노튜브 성장 방법.

#### 청구항 12

제2항에 있어서,

상기 촉매 재료 및 상기 비-촉매 재료는 적어도 하나의 용액으로부터 디포지트 되는, 연속 카본 나노튜브 성장 방법.

#### 청구항 13

제12항에 있어서,

상기 촉매 재료 및 상기 비-촉매 재료는 각각 적어도 하나의 용액에서 약 0.1 mM 내지 1.0 M의 농도 범위를 갖는, 연속 카본 나노튜브 성장 방법.

#### 청구항 14

제12항에 있어서,

상기 촉매 재료 및 상기 비-촉매 재료는 각각 적어도 하나의 용액에서 약 50 mM 내지 약 1.0 M의 농도 범위를 갖는, 연속 카본 나노튜브 성장 방법.

### 청구항 15

제12항에 있어서,

상기 비-촉매 재료 대 상기 촉매 재료의 몰비는 최대 약 6:1인, 연속 카본 나노튜브 성장 방법.

### 청구항 16

제12항에 있어서,

상기 비-촉매 재료 대 상기 촉매 재료의 몰비는 최대 약 2:1인, 연속 카본 나노튜브 성장 방법.

### 청구항 17

제1항에 있어서,

상기 금속 기재는 구리, 텅스텐, 플라티늄, 티타늄, 철, 강철 합금, 스테인레스 스틸 합금, 니켈, 니켈-크롬 합금, 니켈-구리 합금, 금, 은, 황동 합금 및 이들의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는, 연속 카본 나노튜브 성장 방법.

### 청구항 18

제1항에 있어서,

상기 촉매 재료 및 상기 비-촉매 재료는 약 10 nm 내지 약 1 μm 범위의 두께를 갖는 촉매 코팅을 포함하는, 연속 카본 나노튜브 성장 방법.

### 청구항 19

카본 나노튜브 합성용이며, 카본 나노튜브 성장 조건을 갖는 반응기에서 행하여지는, 카본 나노튜브 성장 방법으로,

촉매-적재된 금속 기재를 형성하도록, 촉매 재료를 용액으로부터 금속 기재상에 디포지트하는 단계; 및

여기서, 상기 금속 기재는 약 800°C를 초과하는 융점을 가지며;

상기 촉매-적재된 금속 기재상에서 카본 나노튜브를 성장시키는 단계;

여기서, 상기 촉매-적재된 금속 기재는 그 위에서 카본 나노튜브가 성장하는 동안, 정지 상태를 유지하거나 혹은 연속적인 방식으로 반응기를 통해 전달되는, 카본 나노튜브 성장 방법.

### 청구항 20

제19항에 있어서,

상기 촉매 재료는 촉매 전구체를 포함하는, 카본 나노튜브 성장 방법.

### 청구항 21

제20항에 있어서,

상기 촉매-적재된 금속 기재가 상기 반응기를 통해 전달되는 동안에, 상기 촉매 전구체로부터 촉매 나노입자를 형성하는 단계를 추가로 포함하는, 카본 나노튜브 성장 방법.

#### 청구항 22

제20항에 있어서,

상기 촉매-적재된 금속 기재가 상기 반응기를 통해 전달되기 전에, 상기 촉매 전구체로부터 촉매 나노입자를 형성하는 단계를 추가로 포함하는, 카본 나노튜브 성장 방법.

#### 청구항 23

제22항에 있어서,

촉매 나노입자를 형성하는 단계는 상기 촉매-적재된 금속 기재상에서 상기 촉매 전구체를 가열하는 단계를 포함하는, 카본 나노튜브 성장 방법.

#### 청구항 24

제20항에 있어서,

비-촉매 재료를 용액으로부터 상기 금속 기재상에 디포지트하는 단계를 추가로 포함하며,

여기서, 상기 비-촉매 재료는 상기 촉매 재료 전에, 후에 혹은 상기 촉매 재료와 동시에 디포지트되는, 카본 나노튜브 성장 방법.

#### 청구항 25

제24항에 있어서,

상기 촉매-적재된 금속 기재를 연속적인 방식으로 상기 반응기를 통해서 전달하는 단계를 추가로 포함하는, 카본 나노튜브 성장 방법.

#### 청구항 26

제24항에 있어서,

상기 촉매 재료 및 상기 비-촉매 재료는 각각 제 1 용액 및 제 2 용액에 있고, 상기 촉매 재료는 상기 비-촉매 재료 전에 디포지트되는, 카본 나노튜브 성장 방법.

#### 청구항 27

제24항에 있어서,

상기 촉매 재료 및 상기 비-촉매 재료는 각각 제 1 용액 및 제 2 용액에 있고, 상기 촉매 재료는 상기 비-촉매 재료 후에 디포지트되는, 카본 나노튜브 성장 방법.

#### 청구항 28

제24항에 있어서,

상기 촉매 재료 및 상기 비-촉매 재료는 동일한 용액에 있고, 동시에 디포지트되는, 카본 나노튜브 성장 방법.

### 청구항 29

제24항에 있어서,

상기 촉매 재료는 전이 금속 니트레이트, 전이 금속 아세테이트, 전이 금속 클로라이드, 및 이들의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 전이 금속염을 포함하는, 카본 나노튜브 성장 방법.

### 청구항 30

제24항에 있어서,

상기 비-촉매 재료는 알루미늄염, 유리, 실리케이트, 실란 및 이들의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 물질을 포함하는, 카본 나노튜브 성장 방법.

### 청구항 31

제24항에 있어서,

상기 촉매 재료 및 상기 비-촉매 재료는 약 10 nm 내지 약 1  $\mu\text{m}$  범위의 두께를 갖는 촉매 코팅을 포함하는, 카본 나노튜브 성장 방법.

### 청구항 32

제19항에 있어서,

상기 촉매 재료는 전이 금속 니트레이트, 전이 금속 아세테이트, 전이 금속 클로라이드, 및 이들의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 전이 금속염을 포함하는, 카본 나노튜브 성장 방법.

### 청구항 33

카본 나노튜브 합성용이며, 카본 나노튜브 성장 조건을 갖는 반응기에서 행하여지는, 연속 카본 나노튜브 성장 방법으로,

촉매-적재된 금속 기재를 형성하도록, 촉매 전구체를 용액으로부터 금속 기재상에 디포지트하는 단계;

비-촉매 재료를 용액으로부터 상기 금속 기재상에 디포지트하는 단계; 및

여기서, 상기 비-촉매 재료는 상기 촉매 전구체 전에, 후에 혹은 상기 촉매 전구체와 동시에 디포지트되며;

상기 촉매-적재된 금속 기재상에서 카본 나노튜브가 성장하는 동안, 상기 촉매-적재된 금속 기재를 반응기를 통해 연속적인 방식으로 전달하는 단계를 포함하는, 연속 카본 나노튜브 성장 방법.

### 청구항 34

제33항의 연속 카본 나노튜브 성장 방법으로 제조된 그 위에서 성장된 카본 나노튜브를 갖는 금속 기재.

## 명세서

## 기술분야

- [0001] 본 출원은 35 U.S.C. § 119에 근거하여 2010.9.2일자로 출원된 미국 가출원 제61/379,713호에 대한 우선권의 이익을 주장한 것이며, 상기 출원 내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.
- [0002] 본 발명은 일반적으로 카본 나노튜브에 관한 것으로, 더욱 구체적으로 카본 나노튜브 성장에 관한 것이다.

### 배경기술

- [0003] 카본 나노튜브를 합성하기 위해서는, 카본 나노튜브의 성장을 매개(mediate)하기 위해서 일반적으로 촉매가 필요하다. 가장 일반적으로 상기 촉매는 금속 나노입자, 특히 제로-가(zero-valent) 전이 금속 나노입자이다. 예를 들어, 마이크로 캐비티(micro-cavity), 열적 또는 플라즈마-강화된 화학 증착(CVD) 기술, 레이저 제거(ablation), 아크 방전(arc discharge), 플레임 합성, 고압 카본 모녹사이드(high pressure carbon monoxide, HiPCO)를 포함하는 카본 나노튜브를 합성하는 여러 가지 방법이 알려져 있다.
- [0004] 고형 기재(solid substrates)상에서의 카본 나노튜브의 합성은 많은 이들 기술을 사용하여 행하여질 수 있다. 종종, 상기 고형 기재는 예를 들어, 실리콘 디옥사이드 혹은 알루미늄 옥사이드와 같은 내화물 재료이다. 그러나, 이 기술분야에서 금속 기재상에서 카본 나노튜브를 성장시키는 것은 매우 어려운 것으로 여겨진다. 이러한 어려움에는 몇 가지 이유가 있다. 먼저, 일부 금속은 카본 나노튜브가 전형적으로 형성되는 온도 범위 (약 550 °C 내지 약 800°C)인 융점을 가지며, 따라서, 상기 금속 기재는 열 손상되기 쉽다. 손상은 균열(cracking), 뒤틀림(warping), 퍼팅(pitting) 및 박화(thinning), 특히, 얇은 기재에서의 박화를 포함할 수 있다. 금속 기재가 카본 나노튜브 성장 온도를 초과하는 융점을 갖더라도, 카본 나노튜브 성장 조건에 대한 장기간의 노출은 동일한 타입의 열 손상을 형성함으로써 금속 기재의 구조적인 완전성(integrity, 일체성)을 손상시킬 수 있다. 나아가, 금속 촉매와 금속 기재의 상호작용은 상기 금속 촉매 내로의 원자 카본(atomic carbon)의 확산을 현저하게 제한할 수 있으며, 따라서, 카본 나노튜브의 성장이 현저하게 제한 혹은 억제될 수 있다.

- [0005] 카본 나노튜브는 다수의 용도에서 이용가능한 것으로 제안된 바 있으며, 이중 많은 부분은 금속 기재상에서 성장된 카본 나노튜브에 특히 매우 적합하다. 상기한 바와 같이, 금속 기재상에서 카본 나노튜브를 성장시키는 믿을 수 있는 방법이 이 기술분야에서 실질적으로 이로울 것이다. 본 개시사항은 이러한 필요성을 만족하는 것이며, 뿐만 아니라 관련된 이점을 제공한다.

### 발명의 내용

- [0006] 다양한 실시형태에서, 카본 나노튜브 합성용이며, 여기에 카본 나노튜브 성장 조건을 갖는 반응기에서 행하여지는 연속 카본 나노튜브 성장 방법이 기술된다. 상기 방법은 촉매-적재된 금속 기재(catalyst-laden metal substrate)를 형성하도록, 촉매 재료를 금속 기재상에 디포지트하는 단계(depositing), 상기 금속 기재상에 비-촉매 재료를 디포지트하는 단계, 상기 촉매-적재된 금속 기재를 상기 반응기를 통해 연속적인 방식으로 전달하는 단계, 및 상기 촉매-적재된 금속 기재상에서 카본 나노튜브를 성장시키는 단계를 포함한다. 상기 비-촉매 재료는 촉매 재료 전에, 후에 혹은 촉매 재료와 동시에 디포지트된다.
- [0007] 일부 실시형태에서, 카본 나노튜브 합성용이며, 카본 나노튜브 성장 조건을 갖는 반응기에서 행하여지는 연속 카본 나노튜브 성장 방법은 촉매-적재된 금속 기재를 형성하도록, 용액으로부터 약 800°C를 초과하는 융점을 갖는 금속 기재상에 촉매 재료를 디포지트하는 단계, 및 상기 촉매-적재된 금속 기재상에서 카본 나노튜브를 성장시키는 단계를 포함한다. 상기 촉매-적재된 금속 기재는 여기서 카본 나노튜브가 성장하는 동안, 정지 상태를 유지하거나 혹은 연속적인 방식으로 반응기를 통해 전달된다.
- [0008] 일부 실시형태에서, 카본 나노튜브 합성용이며, 카본 나노튜브 성장 조건을 갖는 반응기에서 행하여지는 연속

카본 나노튜브 성장 방법은 촉매-적재된 금속 기재를 형성하도록, 용액으로부터 금속 기재상에 촉매 전구체를 디포지트하는 단계, 용액으로부터 금속 기재상에 비-촉매 재료(non-catalytic material)를 디포지트하는 단계, 및 카본 나노튜브가 여기서 성장하는 동안, 상기 촉매-적재된 금속 기재를 연속적인 방식으로 반응기를 통해 전달하는 단계를 포함한다. 상기 비-촉매 재료는 촉매 전구체 전에, 후에 혹은 촉매 전구체와 동시에 디포지트된다.

[0009]

[0010] 일부 실시형태에서, 그 위에 성장된 카본 나노튜브를 포함하는 금속 기재는 본 명세서에 기술된 카본 나노튜브 성장 방법으로 제조된다.

[0011] 상기한 것은 다음의 상세한 설명을 더 잘 이해되도록 본 발명의 특징을 비교적 넓게 개략적으로 서술한 것이다. 본 개시사항의 추가적인 특징 및 장점은 이후에 기술되며, 이는 특허청구범위의 대상이다.

### 도면의 간단한 설명

[0012] 본 개시사항 및 이의 이점에 대한 보다 완전한 이해를 위하여, 이하, 본 개시사항의 특정한 실시형태를 설명하는 첨부 도면을 참고하여, 이에 대하여 상세히 설명한다.

도 1A 및 1B는 750°C의 온도에서 5분 동안 정지 상태의 화학 증기 증착(static chemical vapor deposition) 조건하에서 팔라듐 촉매를 사용하여 구리 기재상에서 성장된 카본 나노튜브의 예시적인 SEM 이미지를 나타내며;

도 2는 750°C의 온도 및 1 ft/min의 라인스피드(이는 카본 나노튜브 성장 시간 1분에 해당함)에서 1분 동안 연속 화학 증기 증착(continuous chemical vapor deposition) 조건하에서 팔라듐 촉매를 사용하여 구리 기재상에서 성장된 카본 나노튜브의 예시적인 SEM 이미지를 나타내며;

도 3A 및 3B는 750°C의 온도에서 5분 동안 정지 상태의 화학 증기 증착 조건하에서 철(iron) 나노입자 촉매를 사용하여 구리 기재상에서 성장된 카본 나노튜브의 예시적인 SEM 이미지를 나타내며, 여기서, 철 나노입자 촉매는 비-촉매 Accuglass T-11 Spin-On Glass 층 위에 디포지트 되었으며;

도 4A 및 4B는 750°C의 온도에서 30분 동안 정지 상태의 화학 증기 증착 조건하에서 철(iron) 나노입자 촉매를 사용하여 구리 기재상에서 성장된 카본 나노튜브 및 카본 나노섬유의 예시적인 SEM 이미지를 나타내며, 여기서, 철 나노입자 촉매는 비-촉매 Accuglass T-11 Spin-On Glass 층 아래에 디포지트 되었으며;

도 5A 및 5B는 800°C의 온도 및 2 ft/min의 라인스피드(이는 카본 나노튜브 성장 시간 30초에 해당함)에서 연속 화학 증기 증착(continuous chemical vapor deposition) 조건하에서 철(iron) 나노입자 촉매를 사용하여 스테인레스 스틸 와이어 메쉬상에서 성장된 카본 나노튜브의 예시적인 SEM 이미지를 나타내며, 여기서, 철 나노입자 촉매는 비-촉매 Accuglass T-11 Spin-On Glass 층 아래에 디포지트되었으며; 그리고,

도 6A 및 6B는 750°C의 온도에서 5분 동안 정지 상태의 화학 증기 증착 조건하에서 철 니트레이트(iron nitrate) 촉매를 사용하여 구리 기재상에서 성장된 카본 나노튜브의 예시적인 SEM 이미지를 나타내며, 여기서, 철 니트레이트 촉매는 비-촉매 알루미늄 니트레이트 재료와 동시에 디포지트 되었다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본 개시사항은 부분적으로, 금속 기재상에서 카본 나노튜브를 성장시키는 방법에 관한 것이다. 본 개시사항은 또한 부분적으로, 본 카본 나노튜브 성장 방법으로 제조된 그 위에서 성장된 카본 나노튜브를 포함하는 금속 기재에 관한 것이다. 본 개시사항의 카본 나노튜브 성장 방법은 배치 공정에서 정지 상태로 유지되는 금속 기재로 혹은 연속 공정에서 카본 나노튜브 합성 반응기를 통해 연속적으로 전달(운반)되는 금속 기재로 행하여질 수 있다.

[0014] 다양한 실시형태에서, 본 명세서에 기술된 상기 카본 나노튜브 성장 방법은 실질적으로 연속적인 방식으로 행하여질 수 있다. 본 개시사항의 이점을 고려할 때, 이 기술분야의 기술자는 실질적으로 연속적인 카본 나노튜브 성장 방법의 이점을 이해할 것이다. 본 연속 카본 나노튜브 성장 방법의 많은 이점은 1) 금속 기재에 대한 제

한적인 열 손상 및 2) 상업적 용도에서 카본 나노튜브를 충분히 다량으로 성장시킬 수 있는 높은 처리량이다. 이러한 연속 카본 나노튜브 성장 방법의 이점에도 불구하고, 본 카본 나노튜브 성장 방법은 또한, 다른 실시형태에서, 배치(batchwise) (정지 상태(static)) 방식으로 행하여질 수 있는 것으로 이해된다.

[0015] 카본 나노튜브는 예를 들어, 큰 표면적, 기계적 강도, 전기 전도도 및 열 전도도를 포함하는 이들의 독특한 구조 및 물성의 이점을 이용하여 많은 용도에 이용될 수 있음이 입증되었다. 금속 기재에서 성장한 경우에, 카본 나노튜브 및 금속 기재는 카본 나노튜브의 이로운 물성이 금속 기재에 이롭게 부여되는 복합 건축물을 형성한다. 그러나, 금속 기재상에서 카본 나노튜브의 성장은 이 기술분야에서 특히 어려운 것으로 증명되었다.

[0016] 카본 나노튜브에 의해 금속 기재에 전달될 수 있는 이점의 비-제한적인 예로서, 금속 기재의 기계적 특성이 그 위에 카본 나노튜브를 성장시킴으로써 향상될 수 있다. 이러한 금속 기재는 예를 들어, 이들의 향상된 파괴 인성(fracture toughness) 및 내피로성(fatigue resistance)으로 인하여 구조적인 용도에 특히 이로울 수 있다. 예를 들어, 구리, 니켈, 폴라티늄, 은, 금 및 알루미늄을 포함하는 금속은 면심 입방 구조(face centered cubic, fcc)의 원자 구조를 가지며, 이는 특히 피로 파괴(fatigue failure)에 취약하다. 특히, 이를 금속 및 fcc 원자 구조를 갖는 다른 금속상에서 카본 나노튜브의 성장은 피로 균열의 전파를 방지하며, 따라서, 피로 파괴를 경험하기 전에 금속이 격을 수 있는 스트레스 사이클의 수를 증가시켜서, 이들의 기계적 강도를 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0017] 카본 나노튜브가 금속 기재에 전달될 수 있는 이점의 다른 비-제한적인 예는 금속의 전기적 특성의 향상이다. 예를 들어, 배터리에서 집전 장치로 사용되는 금속 필름은 그 위에 카본 나노튜브가 성장하는 경우에, 향상된 집전 성능을 나타낼 수 있다. 그 위에 성장된 카본 나노튜브를 포함하는 금속 기재는 슈퍼캐패시터 및 다른 전기 장치에서 전극으로 또한 사용될 수 있다. 상기 카본 나노튜브는 전극의 전기 전도도를 향상시킬 뿐만 아니라, 이들은 또한, 전반적인 전극 표면적 및 이의 효율을 추가로 증가시킬 수 있다.

[0018] 일부 실시형태에서, 금속 기재에서 성장된 카본 나노튜브는 상기 금속 기재에 화학적으로 혹은 기계적으로 부착될 수 있다. 본 방법에 의해 금속 기재상에서 성장된 카본 나노튜브(즉, 주입된 카본 나노튜브)는 단순히 반데르발스 물리적 부착(physiosorption) 상호작용에 의해 제자리에 유지되는 예비-합성된 카본 나노튜브에 비하여 금속 기재에 보다 강하게 부착된다. 따라서, 그 위에 성장된 카본 나노튜브를 갖는 본 금속 기재는 그 위에 디포지트된 예비-형성된 카본 나노튜브를 갖는 금속 기재(예를 들어, 카본 나노튜브 용액 혹은 서스펜션)와 구별된다. 일부 실시형태에서, 상기 카본 나노튜브는 금속 기재에 직접적으로 결합(bond)될 수 있다. 다른 실시형태에서, 상기 카본 나노튜브는 카본 나노튜브의 합성을 매개하기 위해 사용되는 촉매 재료에 의해 및/또는 금속 기재에 디포지트되는 비-촉매 재료(non-catalytic material)에 의해 금속 기재에 간접적으로 결합될 수 있다.

[0019] 본 명세서에 사용된 용어 "나노입자(nanoparticle)"는 나노입자가 구형일 필요는 없지만, 등가 구형 직경으로 약 0.1 nm 내지 약 100 nm 사이의 직경을 갖는 입자를 지칭한다. 본 명세서에 사용된 용어 "촉매 나노입자(catalytic nanoparticle)"는 카본 나노튜브 성장을 매개하는 촉매 활성을 갖는 나노입자를 지칭한다.

[0020] 본 명세서에서 사용된 용어 "전이 금속(transition metal)"은 주기율표의 d-블록(3 내지 12 그룹)에 있는 임의의 원소 또는 이러한 원소들의 합금을 지칭하고, 용어 "전이 금속염(transition metal salt)"은 예를 들어, 전이 금속 옥사이드(oxides), 니트레이트(nitrates), 클로라이드(chlorides), 브로마이드(bromides), 요오다이드(iodides), 플루오라이드(fluorides), 아세테이트(acetates), 카바이드(carbides), 니트라이드(nitrides) 등과 같은 어떠한 전이 금속 화합물을 지칭한다. 카본 나노튜브 합성에 적합한 촉매 나노입자를 형성하는 예시적인 전이 금속은 예를 들어, Ni, Fe, Co, Mo, Cu, Pt, Au, Ag, 이의 합금, 이의 염 및 이의 혼합물을 포함한다.

[0021] 본 명세서에 사용된 용어 "스풀가능한 길이(spoolable lengths)" 또는 "스풀가능한 치수(spoolable dimension)"는 길이로 제한되지 않는 적어도 하나의 치수를 가지며, 따라서 상기 섬유 재료가 스풀(spool) 또는

맨드릴(mandrel) 상에 저장되는 섬유 재료를 지칭한다. "스풀가능한 길이(spoolable lengths)" 또는 "스풀가능한 치수(spoolable dimension)"의 재료는 그 위에 카본 나노튜브가 연속 성장되도록 하는 적어도 하나의 치수를 갖는다. 그러나, 스팔가능한 길이의 재료는 또한, 필요에 따라, 배치 방식으로 공정처리될 수 있다.

- [0022] 본 명세서에서 사용된 용어 "연속 카본 나노튜브 성장 방법"은 카본 나노튜브를 성장시키는 다-단계 공정이며, 이는 실질적으로 중단되지 않는 방식으로 작동되며, 이에 따라, 카본 나노튜브 합성 반응기를 통하여 금속 기재를 전달함으로써, 그 길이 전체에 성장된 카본 나노튜브를 갖는 금속 기재가 되도록 한다. 일부 실시형태에서, 연속 카본 나노튜브 성장 방법에서 상기 금속 기재는 스팔가능한 길이일 수 있다.
- [0023] 본 명세서에서 사용된 용어 "전달(convey) 및 "전달하는 단계(conveying)"는 이동시키거나 혹은 운반시키는 것을 의미한다.
- [0024] 본 명세서에서 사용된 용어 "촉매 재료"는 촉매 및 촉매 전구체를 말한다. 본 명세서에서 사용된 용어 "촉매 전구체"는 적합한 조건하에서 촉매로 변형될 수 있는 물질을 말한다.
- [0025] 다양한 실시형태에서, 카본 나노튜브 합성용이며, 카본 나노튜브 성장 조건을 갖는 반응기에서 행하여지는 연속 카본 나노튜브 성장 방법이 기술된다. 상기 방법은 촉매-적재된 금속 기재(catalyst-laden metal substrate)를 형성하도록, 촉매 재료를 금속 기재상에 디포지트하는 단계(depositing), 상기 금속 기재상에 비-촉매 재료를 디포지트하는 단계, 상기 촉매-적재된 금속 기재를 상기 반응기를 통해 연속적인 방식으로 전달하는 단계 및 상기 촉매-적재된 금속 기재상에서 카본 나노튜브를 성장시키는 단계를 포함한다. 상기 비-촉매 재료는 촉매 재료 전에, 후에 혹은 촉매 재료와 동시에 디포지트된다.
- [0026] 일부 실시형태에서, 카본 나노튜브 합성용이며, 카본 나노튜브 성장 조건을 갖는 반응기에서 행하여지는 연속 카본 나노튜브 성장 방법은 촉매-적재된 금속 기재를 형성하도록, 용액으로부터 금속 기재상에 촉매 전구체를 디포지트하는 단계, 용액으로부터 금속 기재상에 비-촉매 재료(non-catalytic material)를 디포지트하는 단계, 및 카본 나노튜브가 여기서 성장하는 동안, 상기 촉매-적재된 금속 기재를 연속적인 방식으로 반응기를 통해 전달하는 단계를 포함한다. 상기 비-촉매 재료는 촉매 전구체 전에, 후에 혹은 촉매 전구체와 동시에 디포지트된다.
- [0027] 일부 실시형태에서, 카본 나노튜브 합성용이며, 카본 나노튜브 성장 조건을 갖는 반응기에서 행하여지는 연속 카본 나노튜브 성장 방법은 촉매-적재된 금속 기재를 형성하도록, 용액으로부터 약 800°C를 초과하는 용점을 갖는 금속 기재상에 촉매 재료를 디포지트하는 단계, 및 상기 촉매-적재된 금속 기재에서 카본 나노튜브를 성장시키는 단계를 포함한다. 상기 촉매-적재된 금속 기재는 여기서 카본 나노튜브가 성장하는 동안 정지 상태를 유지하거나 혹은 연속적인 방식으로 반응기를 통해 전달된다.
- [0028] 금속 기재에서 성장되는 카본 나노튜브의 종류는 무제한으로 달라질 수 있다. 다양한 실시형태에서, 금속 기재에서 성장되는 카본 나노튜브는 예를 들어, 단일벽 카본 나노튜브(single-wall carbon nanotube), 이중벽 카본 나노튜브(double-wall carbon nanotube), 다중벽 카본 나노튜브(multi-wall carbon nanotube) 및 이의 임의의 조합을 포함하는 복수의 풀러렌류(fullerene family)류의 실린더-형태의 카본 동소체 중의 어떠한 것일 수 있다. 이 기술분야의 기술자는 금속 기재상에서 성장되는 카본 나노튜브의 종류는 카본 나노튜브의 성장 조건을 조절함으로써 달라질 수 있음을 이해할 것이다. 일부 실시형태에서, 카본 나노튜브는 풀러렌-유사(fullerene-like) 구조로 캡핑(cap)될 수 있다. 즉, 카본 나노튜브는 이러한 실시형태에서 폐쇄된 말단을 갖는다. 그러나, 다른 실시형태에서, 카본 나노튜브는 말단이 개방되어 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 폐쇄된(closed) 카본 나노튜브 말단은 적절한 산화제(예를 들어, HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)로 처리되어 개방될 수 있다. 일부 실시형태에서, 카본 나노튜브는 금속 기재상에서 성장된 후에 다른 재료를 캡슐화(encapsulate)할 수 있다. 일부

실시형태에서, 카본 나노튜브는 금속 기재상에서 성장된 후에, 공유결합으로 작용화(관능화, functionalization)될 수 있다. 일부 실시형태에서, 플라즈마 공정이 카본 나노튜브의 작용화 촉진에 사용될 수 있다.

[0029] 카본 나노튜브는 이들의 키랄성(chirality)에 따라 금속성, 반금속성 또는 반도체가 될 수 있다. 카본 나노튜브의 키랄성을 나타내는 성립된 명명법 체계가 이 기술분야의 기술자에게 알려져 있으며, 이중 지수( $n, m$ )로 구별되며,  $n$ 과  $m$ 은 튜브형 구조(tubular structure)로 형성되는 경우에 육각형 그래파이트의 절단 및 포장(wrapping)을 기술한다. 다양한 실시형태에서, 본 실시형태에 따라 금속 기재상에서 성장된 카본 나노튜브는 어떠한 특정한 키랄성 혹은 키랄 형태의 혼합물일 수 있다.

[0030]

[0031] 키랄성 뿐만 아니라, 카본 나노튜브의 직경이 또한 전기 전도성 및 연관된 열 전도성 특성에 영향을 준다. 카본 나노튜브의 합성에서, 카본 나노튜브의 직경은 주어진 크기의 측매 나노입자를 사용하여 조절될 수 있다. 전형적으로, 카본 나노튜브의 직경은 대략 이의 형성을 촉진하는 측매 나노입자의 직경이다. 따라서, 일 측면에서, 카본 나노튜브의 물성은 예를 들어, 카본 나노튜브의 합성에 사용되는 측매 나노입자의 크기 조절에 의해 조절될 수 있다. 비제한적인 예로서, 약 1 nm 내지 5 nm의 직경을 갖는 측매 나노입자는 주로 단일-벽 카본 나노튜브를 성장시키는데 사용될 수 있다. 더 큰 측매 나노입자는 주로 다중-벽 카본 나노튜브의 제조에 사용될 수 있으며, 다중-벽 카본 나노튜브는 이의 다수의 나노튜브 층으로 인하여 더 큰 직경을 갖는다. 단일-벽 및 다중-벽 카본 나노튜브의 혼합물이 또한, 카본 나노튜브 합성에서 더 큰 측매 나노입자를 사용하여 성장될 수 있다.

[0032] 본 명세서의 다양한 실시형태에서, 금속 기재상에서 성장된 카본 나노튜브의 직경은 약 1 nm 내지 약 500 nm 범위일 수 있다. 일부 실시형태에서, 카본 나노튜브의 직경은 약 1 nm 내지 약 10 nm 범위일 수 있다. 다른 실시형태에서, 카본 나노튜브의 직경은 약 1 nm 내지 약 30 nm 범위일 수 있거나, 혹은 약 5 nm 내지 약 30 nm 범위일 수 있거나, 혹은 약 15 nm 내지 약 30 nm 범위일 수 있다. 일부 실시형태에서, 카본 나노튜브의 직경은 약 10 nm 내지 약 50 nm 범위일 수 있거나, 혹은 약 50 nm 내지 약 100 nm 범위일 수 있다. 다른 실시형태에서, 카본 나노튜브의 직경은 약 100 nm 내지 약 300 nm 범위일 수 있거나, 혹은 약 300 nm 내지 약 500 nm 범위일 수 있다. 더 많은 측매 재료의 함량이 더 큰 카본 나노튜브 직경, 특히 직경이 약 100 nm 보다 큰 카본 나노튜브 직경에 유리한 경향이 있다. 또한, 주어진 측매 재료의 사용량에서, 카본 나노튜브 합성이 연속적인 방식으로 행하여지는지 혹은 배치 방식으로 행하여지는지에 따라 다른 직경의 카본 나노튜브가 얻어질 수 있다.

[0033] 일부 실시형태에서, 금속 기재상에서 성장되는 카본 나노튜브의 평균 길이는 약 1  $\mu\text{m}$ , 약 2  $\mu\text{m}$ , 약 3  $\mu\text{m}$ , 약 4  $\mu\text{m}$ , 약 5  $\mu\text{m}$ , 약 6  $\mu\text{m}$ , 약 7  $\mu\text{m}$ , 약 8  $\mu\text{m}$ , 약 9  $\mu\text{m}$ , 약 10  $\mu\text{m}$ , 약 15  $\mu\text{m}$ , 약 20  $\mu\text{m}$ , 약 25  $\mu\text{m}$ , 약 30  $\mu\text{m}$ , 약 35  $\mu\text{m}$ , 약 40  $\mu\text{m}$ , 약 45  $\mu\text{m}$ , 약 50  $\mu\text{m}$ , 약 60  $\mu\text{m}$ , 약 70  $\mu\text{m}$ , 약 80  $\mu\text{m}$ , 약 90  $\mu\text{m}$ , 약 100  $\mu\text{m}$ , 약 150  $\mu\text{m}$ , 약 200  $\mu\text{m}$ , 약 250  $\mu\text{m}$ , 약 300  $\mu\text{m}$ , 약 350  $\mu\text{m}$ , 약 400  $\mu\text{m}$ , 약 450  $\mu\text{m}$ , 약 500  $\mu\text{m}$  및 사이의 모든 값을 포함하는 것으로, 약 1  $\mu\text{m}$  내지 약 500  $\mu\text{m}$  사이의 범위일 수 있다. 일부 실시형태에서, 카본 나노튜브의 평균 길이는 약 0.5  $\mu\text{m}$  및 사이의 모든 값을 포함하는 것으로, 약 1  $\mu\text{m}$  미만일 수 있다. 일부 실시형태에서, 카본 나노튜브의 평균 길이는 예를 들어, 약 1  $\mu\text{m}$ , 약 2  $\mu\text{m}$ , 약 3  $\mu\text{m}$ , 약 4  $\mu\text{m}$ , 약 5  $\mu\text{m}$ , 약 6  $\mu\text{m}$ , 약 7  $\mu\text{m}$ , 약 8  $\mu\text{m}$ , 약 9  $\mu\text{m}$ , 약 10  $\mu\text{m}$  및 사이의 모든 값을 포함하는 것으로, 약 1  $\mu\text{m}$  내지 약 10  $\mu\text{m}$  사이의 범위일 수 있다. 또 다른 실시형태에서, 카본 나노튜브의 평균 길이는 예를 들어, 약 510  $\mu\text{m}$ , 약 520  $\mu\text{m}$ , 약 550  $\mu\text{m}$ , 약 600  $\mu\text{m}$ , 약 700  $\mu\text{m}$ , 약 800  $\mu\text{m}$ , 약 900  $\mu\text{m}$ , 약 1000  $\mu\text{m}$  및 사이의 모든 값을 포함하는 것으로 약 500  $\mu\text{m}$  보다 클 수 있다.

[0034]

[0035] 일부 실시형태에서, 본 방법의 상기 측매 재료는 측매 혹은 측매 전구체일 수 있다. 즉, 상기 측매 재료는 카본 나노튜브의 형성을 직접적으로 촉진할 수 있거나 혹은 이는 카본 나노튜브를 합성하기 위한 반응기에서 카본 나노튜브 성장 조건에 노출되기 전에 혹은 노출되는 동안 측매로 전환되는 재료일 수 있다.

- [0036] 다양한 실시형태에서, 촉매 재료는 전이 금속, 전이 금속 합금, 전이 금속염 혹은 이들의 조합일 수 있다. 일부 실시형태에서, 상기 촉매 재료는 촉매 나노입자의 형태일 수 있다. 일부 실시형태에서, 상기 촉매 재료는 예를 들어, 전이 금속 니트레이트(nitrate), 전이 금속 아세테이트, 전이 금속 클로라이드, 전이 금속 플루오라이드(fluoride), 전이 금속 브로마이드, 혹은 전이 금속 요오다이드(iodide)와 같은 전이 금속염 혹은 전이 금속염의 조합일 수 있다. 다른 실시형태에서, 전이 금속 카바이드(carbides), 전이 금속 니트라이드(nitrides) 혹은 전이 금속 옥사이드가 촉매 재료로 사용될 수 있다.
- [0037] 본 방법의 실시에 적합한 예시적인 전이 금속염으로는 예를 들어, 철(II) 니트레이트, 철(III) 니트레이트, 코발트(III) 니트레이트, 니켈(II) 니트레이트, 구리(II) 니트레이트, 철(II) 아세테이트, 철(III) 아세테이트, 코발트(III) 아세테이트, 니켈(II) 아세테이트, 구리(II) 아세테이트, 철(II) 클로라이드, 철(III) 클로라이드, 코발트(III) 클로라이드, 니켈(II) 클로라이드, 구리(II) 클로라이드, 및 이들의 조합을 포함한다. 이들 전이 금속염의 하이드레이트(hydrates)가 또한 사용될 수 있다. 또 다른 실시형태에서, 상기 촉매 재료는 예를 들어, 팔라듐,  $\text{Fe}_0$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  및 이들의 조합과 같은 물질을 포함할 수 있으며, 이중 어떠한 것이 나노입자 형태일 수 있다.
- [0038] 일부 실시형태에서, 비-촉매 재료가 또한, 상기 촉매 재료와 함께 본 방법에 사용될 수 있다. 카본 나노튜브는 비-촉매 재료가 없더라도 본 방법을 사용하여 금속 기재상에서 성장될 수 있으나, 촉매 재료와 함께 비-촉매 재료를 사용함으로써 일반적으로 카본 나노튜브 성장 속도(growth rate)가 향상된다. 이론이나 메카니즘으로 한정되는 것으로 아니지만, 비-촉매 재료는, 그러하지 않으면 카본 나노튜브의 성장을 억제할 수 있는, 촉매 재료와 금속 기재의 상호작용을 제한한다. 나아가, 상기 비-금속 재료는 또한, 촉매 전구체가 활성 촉매로 해리(dissociation)되는 것을 용이하게 할 수 있다. 또한, 비-촉매 재료는 금속 기재의 표면을 보호하고 이를 카본 나노튜브 성장 도중에 손상으로부터 차단하는 열 배리어(thermal barrier)로서 작용할 수 있다.
- [0039] 비-촉매 재료를 촉매 전구체와 함께 사용함으로써, 촉매 전구체를 카본 나노튜브 성장에 적합한 활성 촉매로 전환하는 별도의 처리 없이, 금속 재료상에서 카본 나노튜브를 성장시킬 수 있다. 즉, 촉매 전구체는, 카본 나노튜브 성장 조건에 노출되는 경우에, 금속 기재상에서 카본 나노튜브가 직접 성장할 수 있도록, 본 방법에서 비-촉매 재료와 함께 사용될 수 있다. 그러나, 다른 실시형태에서, 필요하면, 촉매 전구체의 별도의 처리 조작(예를 들어, 가열)이 카본 나노튜브 성장 조건에 노출하기 전에, 촉매 전구체를 활성 촉매로 전환하기 위해 사용될 수 있다. 일부 실시형태에서, 본 방법은 촉매-적재된 금속 기재가 반응기에서 카본 나노튜브 성장 조건에 노출되는 동안, 촉매 전구체로부터 촉매 나노입자를 형성하는 것을 포함한다. 일부 실시형태에서, 본 방법은 촉매-적재된 금속 기재가 반응기를 통해 전달되는 동안, 촉매 전구체로부터 촉매 나노입자를 형성하는 것을 포함한다. 다른 실시형태에서, 본 방법은 촉매-적재된 금속 기재가 반응기에서 카본 나노튜브 성장 조건에 노출되기 전에, 예를 들어, 촉매-적재된 금속 기재상에서 금속 전구체를 가열하는 것과 같은, 촉매 전구체로부터 촉매 나노입자를 형성하는 것을 포함한다. 일부 실시형태에서, 본 방법은 촉매-적재된 금속 기재가 반응기를 통해 전달되기 전에, 촉매 전구체로부터 촉매 나노입자를 형성하는 것을 포함한다.
- [0040] 본 방법의 실시에 적합한 비-촉매 재료는 일반적으로 카본 나노튜브 성장 조건에서 불활성인 재료이다. 상기한 바와 같이, 이러한 비-촉매 재료는 촉매 재료를 안정화시키고, 이에 따라 카본 나노튜브 성장을 용이하게 하도록 추가적으로 사용할 수 있다. 일부 실시형태에서, 비-촉매 재료는 알루미늄-함유 화합물 혹은 실리콘-함유 화합물일 수 있다. 예시적인 알루미늄-함유 화합물로는 알루미늄 염(예를 들어, 알루미늄 니트레이트 및/또는 알루미늄 아세테이트)를 포함하며, 이는 하이드레이트(수화물)를 포함한다. 예시적인 실리콘-함유 화합물로는 유리 및 유사한 실리콘 디옥사이드 배합물, 실리케이트 및 실란을 포함한다. 일부 실시형태에서, 알콕시실란, 알루목산(alumoxane), 알루미나 나노입자, 스펀 온 글라스(spin on glass) 혹은 유리 나노입자가 비-촉매 재료로 사용될 수 있다.
- [0041] 비-촉매 재료가 본 발명에 사용되는 경우에, 상기 촉매 재료는 상기 촉매 전에, 후에 혹은 상기 촉매 재료와 동

시에 디포지트될 수 있다. 일부 실시형태에서, 촉매 재료는 비-촉매 재료 전에 디포지트될 수 있다. 즉, 이러한 실시형태에서, 촉매 재료는 금속 기재와 비-촉매 재료 사이에 디포지트된다. 다른 실시형태에서, 촉매 재료는 비-촉매 재료 후에 디포지트될 수 있다. 즉, 이러한 실시형태에서, 비-촉매 재료는 금속 기재와 촉매 재료 사이에 디포지트된다. 또 다른 실시형태에서, 촉매 재료는 비-촉매 재료와 동시에 디포지트될 수 있다. 디포지션 순서와 상관없이, 촉매 재료 및 비-촉매 재료의 조합은 금속 기재상에 촉매 코팅을 형성한다. 일부 실시형태에서, 촉매 코팅은 약 10 nm 내지 약 1  $\mu\text{m}$  범위의 두께를 갖는다. 다른 실시형태에서, 촉매 코팅은 약 10 nm 내지 약 100 nm 범위 혹은 약 10 nm 내지 약 50 nm 범위의 두께를 갖는다.

[0042] 일부 실시형태에서, 촉매 재료 및 비-촉매 재료는 예를 들어, 스프레이 코팅, 딥 코팅 혹은 유사한 용액-베이스 디포지션 기술과 같은 기술 혹은 기술의 조합으로 디포지트될 수 있다. 일부 실시형태에서, 촉매 재료 및 비-촉매 재료는 적어도 하나의 용액으로부터 디포지트될 수 있다. 일부 실시형태에서, 촉매 재료는 제 1 용액으로부터 디포지트될 수 있고, 비-촉매 재료는 제 2 용액으로부터 디포지트될 수 있다. 이러한 실시형태에서, 촉매 재료는 비-촉매 재료 전에 또는 후에 디포지트될 수 있다. 다른 실시형태에서, 촉매 재료와 비-촉매 재료는 동일한 용액으로부터 동시에 디포지트될 수 있다.

[0043] 일부 실시형태에서, 촉매 재료와 비-촉매 재료는 각각 적어도 하나의 용액에서 약 0.1 mM 내지 약 1.0 M 범위의 농도를 갖는다. 다른 실시형태에서, 촉매 재료와 비-촉매 재료는 각각 적어도 하나의 용액에서 약 0.1 mM 내지 약 50 mM, 혹은 약 10 mM 내지 약 100 mM, 혹은 약 50 mM 내지 약 1.0 mM 범위의 농도를 갖는다. 촉매 재료와 비-촉매 재료가 동일한 용액에 있는 경우에, 상기 참고 농도 범위는 전체 용액의 농도가 아니라, 용액에서 각 성분의 농도를 말한다. 각각의 성분에 대하여 약 10 mM 내지 약 100 mM의 농도 범위 용액이 금속 기재상에서 카본 나노튜브 성장을 매개하는데 전형적으로 가장 신뢰성 있다. 그러나, 상기 범위는 금속 기재, 촉매 재료와 비-촉매 재료에 따라 달라질 수 있다.

[0044] 적어도 하나의 용액에 사용되는 용매는, 일반적으로 이들이 촉매 재료 및 비-촉매 재료(존재하면)가 효과적으로 용해시키거나 분산되도록 하는 한, 제한되지 않고 달라질 수 있다. 특히 적합한 용매로는 예를 들어, 물, 알코올 (예를 들어, 메탄올, 에탄올 혹은 이소프로판올), 에스테르 (예를 들어, 메틸 아세테이트 혹은 에틸 아세테이트), 케톤 (예를 들어, 아세톤 혹은 부타논) 및 이들의 혼합물을 포함한다. 일부 실시형태에서, 용매 중에서 전이 금속염의 용해성이 달성되도록 소량의 공-용매가 첨가될 수 있으며, 이 경우에, 상기 염은 그러하지 않으면 충분히 용해되지 않는다. 이러한 공-용매의 예시적인 예로는 예를 들어, 글리메(glyme), 디글리메, 트리글리메, 디메틸포름아미드 및 디메틸су 폴사이드를 포함한다. 일반적으로, 비교적 낮은 비점을 갖는 용매가 바람직하며, 이는 이러한 용매는 카본 나노튜브 성장 조건에 금속 기재가 노출되기 전에 쉽게 제거될 수 있기 때문이다. 용매의 용이한 제거는 촉매 재료의 균일한 코팅 형성을 용이하게 할 수 있다. 비점이 높은 용매 혹은 금속 기재의 표면에 고이는 경향이 있는 것들에서, 촉매 재료의 불-균일한 분포가 일어날 수 있으며, 이로 인하여 저조한 카본 나노튜브 성장이 초래될 수 있다.

[0045] 비-촉매 재료의 포함이 본 방법에 일반적으로 이롭지만, 초과하는 경우에 카본 나노튜브의 성장이 불가능한, 비-촉매 재료 양의 상한치가 있을 수 있다. 이는 비-촉매 재료가 촉매 재료 후에 디포지트되거나 혹은 촉매 재료와 동시에 디포지트 되는 경우에, 특히 그러할 수 있다. 이러한 제한은 비-촉매 재료가 촉매 재료 전에 디포지트되는 경우에는 적용할 필요가 없다. 너무 많은 비-촉매 재료가 포함되면, 비-촉매 재료가 촉매 재료를 덮을 수 있으며, 이에 따라, 카본 원료 공급 가스의 촉매 재료로의 확산이 억제되고 카본 나노튜브 성장이 차단된다. 일부 실시형태에서, 비-촉매 재료 대 촉매 재료의 몰 비율은 최대 약 6:1이다. 다른 실시형태에서, 비-촉매 재료 대 촉매 재료의 몰 비율은 최대 약 2:1이다.

[0046] 본 방법의 금속 기재는 일반적으로, 이들이 카본 나노튜브 성장 조건에서 실질적으로 손상되지 않는 한 제한되지 않고, 달라질 수 있다. 다양한 실시형태에서, 본 개시사항의 카본 나노튜브 성장 조건은 최고 약 5  $\mu\text{m/sec}$ 의 빠른 카본 나노튜브 성장 속도(growth rate)가 되도록, 약 550°C 내지 800°C 범위의 온도를 포함한다. 카본 나노튜브 성장 조건 및 카본 나노튜브 성장 반응기에 대한 추가적인 상세한 사항은 후술한다. 특정한 금속은

상기 온도 범위 이내이거나 혹은 이보다 단지 조금 높은 융점을 갖지만, 심지어 저 융점 금속 기재(예를 들어, 융점이 약 800°C 미만)가 카본 나노튜브 성장 조건에 대한 짧은 기간의 노출 동안 실질적으로 손상되지 않을 수 있다. 그러나, 일반적으로 본 방법은 카본 나노튜브 성장 조건에 대한 보다 장시간의 노출 이점에 의해, 고 융점 금속 기재(예를 들어, 융점이 약 800°C 초과)상에서의 더 긴 카본 나노튜브의 성장에 사용될 수 있다. 그러나, 상기한 바와 같이, 카본 나노튜브 성장 온도를 초과하는 융점을 갖는 금속 기재에서도, 카본 나노튜브 성장 도중에 주의하지 않으면, 금속 기재 손상이 여전히 일어날 수 있다.

[0047] 일부 실시형태에서, 본 방법의 금속 기재는 약 800°C를 초과하는 융점을 갖는다. 본 방법의 실시에 사용될 수 있는, 약 800°C를 초과하는 융점을 갖는 예시적인 금속 기재로는 예를 들어, 구리(mp 1084°C), 텅스텐(mp 3400°C), 플라티늄(mp 1770°C), 티타늄(mp 1670°C), 철(mp 1536°C), 강철(steel) 및 스테인레스 스틸 합금(mp 1510°C), 니켈(mp 1453°C), 니켈-크롬 합금(예를 들어, ICONEI 합금, Special Metals Corporation의 등록상표, mp 1390°C-1425°C), 니켈-구리 합금(예를 들어, MONEL 합금, Special Metals Corporation의 등록상표, mp 1300°C-1350°C), 금(mp 1063°C), 은(mp 961°C) 및 황동 합금(brass alloys)(mp 930°C)을 포함한다.

[0048] 금속 기재의 형태는 본 실시형태에서 특히 제한되지 않으며 달라질 수 있다. 일반적으로, 상기 금속 기재의 형태는 연속 카본 나노튜브 성장 공정에 맞는 것일 수 있다. 일부 실시형태에서, 금속 기재는 예를 들어, 금속 섬유, 금속 필라멘트, 금속 와이어, 금속 로빙, 금속 얀, 금속 섬유 토우, 금속 테이프, 금속 리본, 금속 와이어 메쉬, 금속 튜브, 금속 필름, 금속 블레이드, 금속 직물, 금속 부직물, 금속 섬유 플라이 및 금속 섬유 매트와 같은 비-제한적인 형태일 수 있다. 예를 들어, 금속 직물, 금속 부직물, 금속 섬유 플라이 및 금속 와이어 메쉬와 같은 고차(higer order) 형태가 예를 들어, 금속 섬유, 금속 필라멘트, 및 금속 섬유 토우와 같은 저차(lower order) 금속 기재로부터 형성될 수 있다. 즉, 금속 섬유, 금속 필라멘트, 및 금속 섬유 토우는 그 위에 성장된 카본 나노튜브를 가질 수 있으며, 그 후에 고차 형태의 형성이 일어날 수 있다. 다른 실시형태에서, 이러한 고차 형태는 미리 형성되고, 그 후에 그 위에서 카본 나노튜브의 성장이 일어날 수 있다.

[0049] 필라멘트는 일반적으로 약 1 μm 내지 약 100 μm 크기 범위의 직경을 갖는 고 애스펙트 비(aspect ratio) 섬유를 포함한다. 로빙(roving)은 트위스트되고, 이물이 희박하거나 없는 섬유의 부드러운 스트랜드를 포함한다.

[0050] 일반적으로 섬유 토우는 필라멘트의 조밀하게 조합된 번들이며, 이는 일부 실시형태에서 서로 트위스트 되어 얹이 될 수 있다. 얀은 트위스트된 필라멘트의 밀접하게 조합된 번들을 포함하며, 얀에서 각 필라멘트의 직경은 비교적 균일하다. 얀은 '텍스(tex)'(1000 선형 미터(linear meter)에 대한 그램 중량으로 표현됨), 또는 '데니어(denier)'(10,000 야드(yard)에 대한 파운드 중량으로 표현됨)로 기술되는 가변 중량을 갖는다. 얀에서, 전형적인 텍스(tex) 범위는 일반적으로 약 200 내지 약 2000이다.

[0051] 섬유 브레이드는 밀하게 패킹된 섬유의 로프 유사(rope-like) 구조물을 나타낸다. 이러한 로프-유사 구조물은, 예를 들어, 얀으로부터 어셈블될 수 있다. 브레이드된 구조물은 동공 부분(hollow portion)을 포함할 수 있다. 그 대신, 브레이드된 구조물은 다른 코어 재료 주위에서 어셈블 될 수 있다.

[0052] 또한, 섬유 토우는 트위스트되지 않은 필라멘트의 연관된 번들을 포함할 수 있다. 얀과 같이, 섬유 토우에서 필라멘트의 직경은 일반적으로 균일하다. 또한, 섬유 토우는 가변 중량 및 텍스(tex) 범위를 가지며, 이는 일반적으로 약 200 내지 2000 텍스 범위이다. 더욱이, 섬유 토우는 종종 섬유 토우에서 수많은 개개의 필라멘트의 수, 예를 들어 12K 토우, 24K 토우, 48K 토우 등으로 특징지어진다.

[0053] 테이프는 예를 들어, 직조 또는 부직의 평평한 섬유 토우로 어셈블될 수 있는 섬유 재료이다. 테이프는 폭이 가변적이며, 일반적으로 리본과 유사한 양면 구조이다. 본 명세서에 기술된 다양한 실시형태에서, 카본 나노튜브는 테이프의 일면 또는 양면에서 테이프상에서 성장될 수 있다. 더욱이, 상이한 종류, 직경 또는 길이의 카

본 나노튜브는 테이프의 각각의 면에서 성장될 수 있으며, 이는 특정한 온도에서 이로울 수 있다.

[0054] 일부 실시형태에서, 섬유 재료는 직물 또는 시트-유사(sheet-like) 구조물로 조직화될 수 있다. 이로는 상기한 테이프뿐만 아니라 예를 들어, 직물, 부직물, 부직 섬유 매트, 메쉬 및 섬유 플라이를 포함한다.

[0055] 촉매 재료의 디포지션 후에, 화학 증기 증착(CVD)-베이스 공정 혹은 카본 나노튜브를 성장시키는 다른 공정이 금속 기재상에서 카본 나노튜브를 성장시키기 위해 사용될 수 있다. 예시적인 카본 나노튜브 합성 공정은 예를 들어, 마이크로-캐비티(micro-cavity), 열 혹은 플라즈마-강화된 CVD (plasma-enhanced CVD) 기술, 레이저 제거(laser ablation), 아크 방전(arc discharge), 플레임 합성(flame synthesis), 및 고압 카본 모녹사이드 (high pressure carbon monoxide, HiPCO) 합성을 포함하며, 이들 모두는 이 기술분야의 기술자에게 알려져 있다. 일부 실시형태에서, CVD-베이스 성장 공정은 플라즈마-강화될 수 있다. 일부 실시형태에서, 카본 나노튜브를 성장시키는 공정은, 카본 나노튜브 합성에 대하여 금속 기재가 반응기를 통해 연속적인 방식으로 전될되는 것에 연속하여 일어날 수 있다.

[0056] 본 명세서에 기술된 실시형태에서, 카본 나노튜브 성장은 연속 (즉, 이동식) 방식으로 혹은 배치 (즉, 정지 상태(static)) 조건에서 행하여질 수 있다. 비-제한적인 실시형태에서, 카본 나노튜브의 성장은 연속 카본 나노튜브 성장에 대하여 개작된 반응기에서 일어날 수 있다. 이러한 특징을 갖는 예시적인 반응기는 2009.11.2일자로 출원되고 공유된 미국 특허 출원 제12/611,073호 및 미국 특허 제 7,261,799호에 기술되어 있으며, 이들 특허 각각의 전문은 본 명세서에 참고로 포함된다. 상기 반응기는 반응기를 통해 기재를 카본 나노튜브 성장 조건에 노출하도록, 연속적으로 전달할 수 있도록 디자인되지만, 상기 반응기는 또한, 기재가 정지 상태를 유지하는 배치 모드로 작동될 수 있다. 예시적인 카본 나노튜브 반응기 및 카본 나노튜브 성장에 대한 상세한 특정한 공정에 대한 추가적인 상세한 사항은 후술된다.

[0057] 카본 나노튜브 성장은 상승된 온도에서 일어나는 화학 증기 증착(CVD) 공정에 기초할 수 있다. 특정한 온도는 촉매 선택의 함수이지만, 전형적으로, 약 500°C 내지 약 1000°C 범위일 수 있다. 일부 실시형태에서, 상기 온도는 약 550°C 내지 약 800°C 범위일 수 있다. 다양한 실시형태에서, 상기 온도는 카본 나노튜브 성장 속도 및 /또는 얻어지는 카본 나노튜브 직경에 영향을 줄 수 있다.

[0058] 다양한 실시형태에서, 카본 나노튜브 성장은 CVD-베이스 공정으로 일어날 수 있으며, 이는 플라즈마-강화 (plasma-enhanced)될 수 있다. CVD 공정은 예를 들어, 아세틸렌, 에틸렌 및/또는 에탄올과 같은 카본-함유 원료 공급 가스에 의해 촉진될 수 있다. 일반적으로, 카본 나노튜브 합성 공정은 1차 운반 가스로서 불활성 가스 (예를 들어, 질소, 아르곤 및/또는 헬륨)를 카본-함유 원료 공급 가스와 함께 사용한다. 전형적으로, 카본 (carbon)-함유 원료 공급 가스는 총 혼합물의 약 0% 내지 약 10% 범위로 제공된다. CVD 성장을 위한 실질적인 불활성 환경은 성장 챔버로부터 수분 및 산소를 제거함으로써 준비될 수 있다.

[0059] 카본 나노튜브 성장의 방향에 영향을 미치도록, 강한 플라즈마-형성 전기장이 임의로 사용될 수 있다. 상기 플라즈마는 성장 공정 도중에 전기장을 제공하도록 발생될 수 있다. 플라즈마 스프레이 및 전기장의 기하학적 구조를 적절히 조절하여, 수직으로 정렬된 카본 나노튜브(즉, 금속 표면에 대하여 수직임)가 합성될 수 있다. 특정 조건 하에서는, 심지어 플라즈마가 존재하지 않더라도, 가까이-이격된 카본 나노튜브는 실질적으로 수직 성장 방향을 유지할 수 있으며, 그 결과 카펫(carpet) 또는 숲(forest)과 유사한 카본 나노튜브가 밀집된 어레이 (array)가 형성된다.

[0060] 일부 실시형태에서, 아세틸렌 가스가 이온화되어서, 카본 나노튜브 합성을 위한 저온 카본 플라즈마(cold carbon plasma)의 젯(jet)을 형성한다. 상기 카본 플라즈마는 촉매-적재된 금속 기재를 향한다. 따라서, 일부 실시형태에서, 금속 기재상에서 카본 나노튜브를 합성하는 방법은 (a) 카본 플라즈마를 형성하는 단계; 및 (b)

금속 기재에 배치된 촉매 재료상에 카본 플라즈마를 향하도록 하는 단계(directing)를 포함한다. 일부 실시형태에서, 카본 나노튜브 합성을 촉진하기 위해 금속 기재는 약 550°C 내지 약 800°C로 가열될 수 있다. 카본 나노튜브의 성장을 개시하기 위하여, 둘 이상의 가스가 반응기에 흘려서 주입된다: 불활성 캐리어 가스 (예를 들어, 아르곤, 헬륨, 또는 질소) 및 카본-함유 원료 공급 가스 (예를 들어, 아세틸렌, 에틸렌, 에탄올 또는 메탄).

[0061] 일부 실시형태에서, 카본 나노튜브 성장은 섬유 재료상에서 카본 나노튜브가 연속적으로 합성 및 성장되도록 디자인된 특별한 장방형 반응기내에서 일어날 수 있다. 이러한 반응기는 상기 참고 문헌으로 포함된, 공유되고, 동시-계류중인 미국 특허 출원 제12/611,073호에 기술되어 있다. 이 반응기는 카본 나노튜브의 대기압 성장을 이용하며, 이는 카본 나노튜브가 연속 카본 나노튜브 성장 공정에 용이하게 포함되도록 한다. 더욱이, 상기 반응기는 필요에 따라, 금속 기재가 정지 상태인 배치 방식으로 작동될 수 있다. 일부 실시형태에서, 카본 나노튜브는 멀티영역(multi-zone) 반응기에서, 대기압 및 약 550°C 내지 800°C 범위의 상승된 온도에서 CVD 공정으로 성장될 수 있다. 카본 나노튜브 합성이 대기압에서 일어나는 점은 상기 반응기를 금속 기재상에서의 카본 나노튜브 성장의 연속적인 공정 라인에 통합시키기는 것을 용이하게 하는 한 요소이다. 이러한 멀티-영역 반응기를 사용하는 인-라인 연속 공정에 의한 다른 장점은 카본 나노튜브 성장이, 당해 기술분야에서 전형적인 다른 절차 및 장치 형태에서의 분(minute)(또는 더 긴 시간)과는 달리, 수 초(second) 내에 일어난다는 것이다.

[0062] 상기 실시형태에 따라 디자인된 카본 나노튜브 합성 반응기는 다음의 특징을 포함할 수 있다:

[0063] 장방형 형태의 합성 반응기(Rectangular Configured Synthesis Reactors): 당해 기술분야에서 알려져 있는 전형적인 카본 나노튜브 합성 반응기의 단면은 원형이다. 이는 예를 들어, 관례적인 이유 (예를 들면, 실린더형 반응기가 종종 실험실에서 사용됨) 및 편리성 (예를 들면, 유동 역학(flow dynamics)은 실린더형 반응기에서 모델링하기 쉽고, 가열기 시스템은 원형 튜브 (예를 들어, 석영 등)를 용이하게 수용함 및 제조의 용이성을 포함하는 많은 이유가 있다. 실린더형 관례와 달리, 본 개시사항은 장방형 단면을 갖는 카본 나노튜브 합성 반응기를 제공한다. 이러한 일탈의 이유는 적어도 다음을 포함한다:

1) 반응기 용적의 비효율적인 사용. 반응기에 의해 처리되는 많은 금속 기재는 비교적 평면(예를 들어, 평평한 테이프, 시트-유사(sheet-like) 형태, 또는 스프레드 토우(spread tows) 또는 로빙(rovings))이기 때문에, 원형 단면은 반응기 용적의 사용에 비효율적이다. 이러한 비효율성은 예를 들어, 다음을 포함하는 실린더형 카본 나노튜브 합성 반응기의 몇 가지 결점을 초래한다: a) 충분한 시스템 퍼지(purge)의 유지; 증가된 반응기 용적은 동일한 수준의 가스 퍼지를 유지하기 위하여 증가된 가스 유속(gas flow rate)을 요구하며, 이는 개방 환경에서 높은 용적의 카본 나노튜브 제조에 비효율성을 초래한다; b) 증가된 카본-함유 원료공급 가스 유속; 상기 a)에서와 같이, 시스템 퍼지를 위한 불활성 가스 흐름의 상대적인 증가는 증가된 카본-함유 원료 공급 가스의 흐름 속도를 요구한다. 예시적인 12K 유리 섬유 로빙의 용적(volume)은 장방형 단면을 갖는 합성 반응기의 전체 용적보다 대략 2000배 작은 것으로 고려된다. 등가의 실린더형 반응기 (즉, 장방형 단면 반응기와 동일한 평면화된 유리 섬유 재료를 수용하는 폭을 갖는 실린더형 반응기)에서, 유리 섬유 재료의 용적은 반응기 용적보다 대략 17,500배 작다. CVD와 같은 가스 증착 공정이 전형적으로 압력과 온도에 의해서만 지배되지만, 용적은 디포지션의 효율에 현저한 영향을 미칠 수 있다. 장방형 반응기를 이용하는 경우에, 여전히 초과 용적이 존재하며, 이러한 초과 용적은 원하지 않는 반응을 촉진한다. 그러나, 실린더형 반응기는 약 8배의 원하지 않는 반응을 촉진하는데 이용가능한 용적을 갖는다. 경쟁 반응이 일어날 더 큰 기회로 인하여, 실린더형 반응기에서 원하는 반응이 더 느리게 효율적으로 일어난다. 카본 나노튜브 성장의 이러한 둔화는 연속 성장 공정의 전개에서 문제시된다. 장방형 반응기 형태의 다른 이점은 장방형 챔버에 대하여 작은 높이를 사용함으로써, 그 용적비가 더 좋아지고 반응이 더 효율적으로 될 수 있다는 것이다. 본 명세서에 기술된 일부 실시형태에서, 장방형 합성 반응기의 전체 용적은 합성 반응기를 통과하는 금속 기재의 전체 용적보다 약 3000배 이하로 크다. 또한, 일부 추가적인 실시형태에서, 장방형 합성 반응기의 전체 용적은 합성 반응기를 통과하는 금속 기재의 전체 용적보다 약 4000배 이하로 크다. 또한, 일부 실시형태에서, 장방형 합성 반응기의 전체 용적은 합성 반응기를 통과하는 금속 기재의 전체 용적보다 약 10,000배 미만으로 크다. 또한, 실린더형 반응기를 사용할 때, 더 많

은 카본-함유 원료 공급 가스가 장방형 단면을 갖는 반응기와 비교하여 동일한 흐름 퍼센트(flow percent)를 제공하기 위해서 요구된다. 일부 다른 실시형태에서, 합성 반응기는 장방형이 아닌 다각형 형태로 기술되는 단면을 갖지만, 비교적 장방형과 유사하고, 원형 단면을 갖는 반응기와 비교하여 반응기 용적에서 유사한 감소를 제공하는 것으로 인식되어야 한다; 그리고, c) 문제시되는 온도 분포; 상대적으로 작은 직경의 반응기가 사용되는 경우에, 챔버의 중심으로부터 챔버의 벽으로의 온도 구배는 최소화되지만, 상업적 규모의 제조에 사용되는 것과 같이 반응기 크기가 증가하면, 이러한 온도 구배가 증가한다. 온도 구배는 금속 기재 전반에서 생산물의 질적 변화를 초래한다 (즉, 생산물의 품질은 방사성 위치에 따라 달라진다). 이러한 문제는 장방형 단면을 갖는 반응기를 사용하는 경우에 실질적으로 방지된다. 특히, 평면 기재(substrate)가 사용되는 경우에, 반응기 높이는 기재 스케일의 크기가 상향됨에 따라 일정하게 유지될 수 있다. 반응기의 상부 및 하부 사이의 온도 구배는 실질적으로 무시할 수 있고, 결과적으로 나타나는 열 문제 및 품질 변화가 방지된다.

[0065] 2) 가스 도입. 일반적으로, 이 기술분야에서는 튜브형 노(tubular furnace)가 사용되기 때문에, 전형적인 카본 나노튜브 합성 반응기는 일 단부에서 가스를 도입하고 반응기를 통해 다른 단부(other end)에서 인출한다. 본 명세서에서 기술된 일부 실시형태에서, 가스는 반응기의 측면을 통하여 또는 반응기의 상부 플레이트 및 하부 플레이트를 통하여 대칭적으로, 반응기의 중심 또는 타겟 성장 영역 내로 유입될 수 있다. 이것은 유입되는 원료 공급 가스가 카본 나노튜브 성장이 가장 활발한 시스템의 최고온 부분에서 연속적으로 보충되기 때문에 전체 카본 나노튜브 성장 속도(growth rate)를 향상시킨다.

[0066] 영역(Zoning). 상대적인 냉각 퍼지(purge) 영역을 제공하는 챔버는 장방형 합성 반응기의 양 단부로부터 연장된다. 출원인은 고온 가스가 외부 환경 (즉, 장방형 반응기의 외부)과 혼합되면, 금속 기재의 열화(degradation)가 증가될 수 있음을 알아내었다. 냉각 퍼지 영역은 내부 시스템과 외부 환경 사이에 버퍼(buffer)를 제공한다. 이 기술 분야에 알려져 있는 카본 나노튜브 합성 반응기 형태는 전형적으로 기재가 조심스럽게(그리고 천천히) 냉각될 것을 요구한다. 본 발명의 장방형 카본 나노튜브 성장 반응기의 출구에서 냉각 퍼지 영역은 연속적인 인-라인 공정에서 요구되는 바와 같이 단기간의 시간 내에 냉각을 달성한다.

[0067] 비접촉, 고온 벽(hot-walled), 금속 반응기. 일부 실시형태에서, 고온 벽의 금속 반응기(예를 들어, 스테인리스 스틸)가 사용된다. 이러한 타입의 반응기의 사용은 금속, 및 특히 스테인리스 스틸이 카본 중착(즉, 그을음(soot) 및 부산물 형성)에 더 취약함으로 직관에 반하는 것으로 보일 수 있다. 따라서, 대부분의 카본 나노튜브 합성 반응기는 석영으로 제조된다. 이는 이러한 경우에 카본 디포지션(적고, 석영이 세척하기에 용이하며, 석영이 시료 관찰을 용이하게 하기 때문이다. 그러나, 출원인은, 스테인리스 스틸에서 증가된 그을음 및 카본 디포지션이 더 균일하고, 더 효율적이고, 더 빠르고, 그리고 더 안정한 카본 나노튜브 성장을 야기하는 것을 관찰하였다. 이론에 근거한 것은 아니지만, 대기 오퍼레이션(atmospheric operation)과 함께, 반응기에서 일어나는 CVD 공정은 확산이 제한됨을 나타내었다. 즉, 카본 나노튜브 형성 촉매가 "과잉 공급(overfed)"되고, 과다한 카본은 반응기 시스템의 비교적 높은 분압으로 (부분 진공하에서 작동되는 것보다) 인해 반응기 시스템에서 이용 가능하다. 결과적으로, 개방 시스템에서 - 특히 클린(clean) 시스템에서 - 과다한 카본은 카본 나노튜브-형성 촉매의 입자에 부착할 수 있으며, 이는 이들의 카본 나노튜브 합성 능력을 떨어뜨린다. 일부 실시형태에서, 반응기의 벽에 카본이 단층으로 디포지트되면, 카본은 그 자체 위에 쉽게 디포지트될 것이다. 일부 이용 가능한 카본이 이러한 메카니즘으로 인하여 "회수(withdrawn)"되기 때문에, 라디칼 형태의 잔류 카본 원료 공급 재료는 촉매가 피독되지 않는 속도로 카본 나노튜브-형성 촉매와 반응한다. 기존 시스템이 연속 공정에 사용되면 "깨끗하게(cleanly)" 작동하지만, 감속된 성장 속도로 인하여 카본 나노튜브가 크게 감소된 수율로 제조된다.

[0068] 일반적으로, 상기한 바와 같이 카본 나노튜브 합성을 "더티(dirty)"로 수행하는 것이 유익하지만, 이에 불구하고 장치의 특정한 부분(예를 들어, 가스 매니폴드(manifold) 및 유입구)은 그을음이 장애물(blockage)을 생성하는 경우에, 카본 나노튜브 성장 공정에 부정적인 영향을 줄 수 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해서, 카본 나노튜브 성장 반응 챔버의 이러한 부분은 예를 들어, 실리카, 알루미나, 또는 MgO와 같이 그을음 억제 코팅(soot

inhibiting coating)으로 보호될 수 있다. 실제로, 장치의 이러한 부분은 이들 그을음 억제 코팅제로 딥 코팅될 수 있다. INVAR (ArcelorMittal에서 상업적으로 이용가능한 니켈-강철 합금)와 같은 금속이 이러한 코팅제로 사용될 수 있는데, INVAR는 유사한 CTE(coefficient of thermal expansion; 열팽창계수)를 가지므로, 고온에서 코팅제의 적합한 접착을 확실시하고, 중요한 영역에서 그을음이 상당히 크게 성장하는 것을 방지하기 때문이다.

[0069] 결합된 촉매 환원 및 카본 나노튜브 합성. 본 명세서에서 기술된 카본 나노튜브 합성 반응기에서, 촉매 환원 및 카본 나노튜브 성장은 모두 반응기 내에서 일어날 수 있다. 이 기술분야에 알려져 있는 전형적인 공정에서, 환원 단계는 수행되는데 전형적으로, 1 ~ 12 시간이 소요된다. 적어도 부분적으로, 카본-함유 공급 원료 가스가 실린더형 반응기를 사용하는 이 기술 분야에서 전형적인 바와 같이 단부가 아닌, 반응기의 중심에 도입된다 는 사실로 인하여, 두 오퍼레이션 모두 본 개시사항에 따른 반응기에서 일어난다. 환원 공정은 금속 기재가 가열된 영역으로 도입됨에 따라 일어난다. 이 지점에서, 가스는 (수소 라디칼 상호작용에 의하여) 촉매의 환원 전에, 벽과 반응해서 냉각되는 시간을 갖는다. 이는 환원이 일어날 수 있는 전이 영역이다. 시스템의 가장 뜨거운 등온 영역에서, 카본 나노튜브 성장이 반응기의 중심 근처의 가스 유입구에 인접해서 일어나는 가장 큰 성장 속도(growth rate)로 일어난다.

[0070] 본 발명의 다양한 실시형태의 실시에 실질적으로 영향을 미치지 않는 변형은 본원에서 제공되는 발명의 정의에 또한 포함되는 것으로 이해된다. 따라서, 다음의 실시예는 본 발명을 예시하는 것이며, 이로써 제한하지 않는 것이다.

[0071] 실시예 1: 750°C에서 정지 상태의 CVD 조건하에서 팔라듐 촉매를 사용한 구리 기재상에서 카본 나노튜브 성장. 이 실시예에서는, 물에 대한 0.5 wt% 농도의 팔라듐 분산물이 상기 촉매 재료의 디포지트에 사용되었다. 이 경우에, 비-촉매 재료는 구리 기재에 디포지트되지 않았다. 상기 0.5 wt% 팔라듐 분산물은 얇은 액체층을 형성하도록, 딥 코팅 공정으로 전기 도금된 구리 호일 기재에 적용되었다. 그 후, 상기 기재는 히트 건(heat gun)으로 600°F에서 5 분 동안 건조되었다. 기재가 반응기를 통해 연속적으로 전달되지 않고, 정지 상태를 유지하도록 반응기를 작동시킨 것을 제외하고, 카본 나노튜브는 상기한 반응기를 사용하여 카본 나노튜브 성장 조건에서 성장되었다. 이 촉매 시스템을 사용한 정지 상태의 성장 조건하에서, 성장 온도 및 반응기 내에서의 체류 시간에 따라, 직경이 5 nm 내지 30 nm 범위 그리고 길이가 0.1 μm 내지 300 μm 범위인 카본 나노튜브가 얻어졌다. 750°C 온도에서 5분 동안 정지 상태의 화학 증기 증착 조건하에서 행한 카본 나노튜브 성장은 길이가 약 3 μm 그리고 직경이 18 nm 내지 25 nm 범위인 카본 나노튜브를 생성하였다. 도 1A 및 1B는 750°C의 온도에서 5분 동안 정지 상태의 화학 증기 증착 조건하에서 팔라듐 촉매를 사용하여 구리 기재상에서 성장된 카본 나노튜브의 예시적인 SEM 이미지를 나타낸다. 도 1A는 11,000 x 배율이고, 도 1B는 80,000 x 배율이다.

[0072] 실시예 2: 750°C에서 연속 CVD 조건하에서 팔라듐 촉매를 사용한 구리 기재상에서 카본 나노튜브 성장. 구리 기재를 이의 카본 나노튜브 성장 조건에 대한 노출 시간 동안 1 ft/min의 공정 속도로 반응기를 통해 전달한 것을 제외하고는 실시예 1의 카본 나노튜브 성장을 반복하였다. 연속 카본 나노튜브 성장 조건하에서, 길이가 최고 23 μm 그리고 평균 직경이 15 nm인 카본 나노튜브가 얻어졌다. 도 2는 750°C의 온도 그리고 1 ft/min의 라인스피드 (이는 카본 나노튜브 성장 시간 1분에 해당함)에서 1분 동안 연속 화학 증기 증착 조건하에서 팔라듐 촉매를 사용하여 구리 기재상에서 성장된 카본 나노튜브의 예시적인 SEM 이미지를 나타낸다. 도 2는 3,000 x 배율이다. 따라서, 반응기가 정지 상태의 방식으로 가동된 경우에 얻어진 것에 비하여, 연속 카본 나노 튜브 성장 조건하에서 현저하게 긴 카본 나노튜브가 얻어졌다.

[0073] 실시예 3: 750°C에서 정지 상태의 CVD 조건하에서 철 촉매 및 비-촉매 재료를 사용한 구리 기재상에서 카본 나노튜브 성장. 비-촉매 재료가 금속 기재상에 디포지트되고 팔라듐을 철 나노입자 촉매로 대체한 것을 제외하고는 실시예 1의 카본 나노튜브 성장을 반복하였다. 이소프로판올 중의 Accuglass T-11 Spin-On Glass (Honeywell International, Inc., Morristown, New Jersey) 4 vol% 용액이 딥 코팅 공정으로 도금된 구리 호일 (foil) 금속 기재에 적용되었다. 그 후, 상기 구리 기재는 히트 건을 사용하여 600°F에서 5 초 동안 건조되었

다. 헥산 용매 중의 0.09 wt% 철 나노입자 (8 nm 직경) 촉매 용액이 딥 코팅 공정으로 적용되었으며, 상기 구리 기재는 압축 공기 스트림을 사용하여 5초 동안 건조되었다. 이 촉매 시스템을 사용한 정지 상태의 성장 조건하에서, 성장 온도 및 반응기 내에서의 체류 시간에 따라, 직경이 5 nm 내지 15 nm 범위 그리고 길이가 0.1  $\mu\text{m}$  내지 100  $\mu\text{m}$  범위인 카본 나노튜브가 얻어졌다. 750°C 온도에서 5분 동안 정지 상태의 화학 증기 증착 조건하에서 행한 카본 나노튜브 성장은 길이가 약 3  $\mu\text{m}$  그리고 직경이 8 nm 내지 15 nm 범위인 카본 나노튜브를 생성하였다. 도 3A 및 3B는 750°C의 온도에서 5분 동안 정지 상태의 화학 증기 증착 조건에서 철 나노입자 촉매를 사용하여 구리 기재상에서 성장된 카본 나노튜브의 예시적인 SEM 이미지를 나타내며, 여기서 철 나노입자 촉매는 비-촉매 Accuglass T-11 Spin-On Glass 층 위에 디포지트되었다. 도 3A는 2,500 x 배율이고, 도 3B는 120,000 x 배율이다.

[0074] 실시예 4: 750°C에서 정지 상태의 CVD 조건에서 철 촉매 및 비-촉매 재료를 사용한 구리 기재상에서 카본 나노튜브 성장. 비-촉매 재료와 철 나노입자 촉매의 첨가 순서를 반대로 한 것을 제외하고는 실시예 3의 카본 나노튜브 성장을 반복하였다. 즉, 철 나노입자 촉매 용액이 딥 코팅으로 금속 기재상에 디포지트되고, 그 후에, 비-촉매 재료가 딥 코팅으로 첨가되었다. 이 경우에, 철 나노입자 촉매의 농도는 0.9 wt%였으며, 이소프로판을 중의 Accuglass T-11 Spin-On Glass의 농도는 1 vol%였다. 촉매가 비-촉매 재료 아래에 적용된 경우에도, 철 나노입자는 여전히 카본 나노튜브의 성장을 막아하였다. 750°C의 온도에서 30분 동안 정지 상태의 화학 증기 증착 조건에서 행하여진 카본 나노튜브 성장은 길이가 약 50  $\mu\text{m}$ 이고 직경이 150 nm 내지 300 nm 범위인 카본 나노튜브 및 카본 나노섬유를 생성하였다. 도 4A 및 4B는 750°C의 온도에서 30분 동안 정지 상태의 화학 증기 증착(static chemical vapor deposition) 조건에서 철 나노입자 촉매를 사용하여 구리 기재상에서 성장된 카본 나노튜브 및 카본 나노섬유의 예시적인 SEM 이미지를 나타내며, 여기서 철 나노입자 촉매는 비-촉매 Accuglass T-11 Spin-On Glass 층 아래에 디포지트 되었다. 도 4A는 110 x 배율이고, 도 4B는 9,000 x 배율이다. 이 경우에, 카본 나노튜브 및 카본 나노섬유 직경의 증가는 사용된 철 나노입자의 큰 농도뿐만 아니라 긴 성장 시간에 주로 기인할 수 있다.

[0075] 실시예 5: 800°C에서 연속 CVD 조건에서 철 촉매 및 비-촉매 재료를 사용한 스테인레스 스틸 와이어 메쉬 기재상에서 카본 나노튜브 성장. 800°C에서 카본 나노튜브 성장 조건에 기재를 노출시키는 동안 2 ft/min의 공정 속도로 스테인레스 스틸 와이어 메쉬 기재를 반응기를 통해 전달한 것을 제외하고는, 실시예 4의 카본 나노튜브 성장을 반복하였다. 이 경우에, 철 나노입자 촉매의 농도는 0.027 wt%였으며, 이소프로판을 중의 Accuglass T-11 Spin-On Glass의 농도는 2.5 vol%였다. 연속 카본 나노튜브 성장 조건하에서, 길이가 최고 50  $\mu\text{m}$ 이고 평균 직경이 15 nm인 카본 나노튜브가 얻어졌다. 5A 및 5B는 800°C의 온도 및 2 ft/min의 라인스피드(카본 나노튜브 성장 시간 30초에 해당함)로 연속 화학 증기 증착 조건에서 철 나노입자 촉매를 사용하여 스테인레스 스틸 와이어 메쉬 기재상에서 성장된 카본 나노튜브의 예시적인 SEM 이미지를 나타내며, 여기서 철 나노입자 촉매는 비-촉매 Accuglass T-11 Spin-On Glass 층 아래에 디포지트 되었다. 도 5A는 300 x 배율이고, 도 5B는 20,000 x 배율이다.

[0076] 실시예 6: 750°C에서 정지상태의 CVD 조건에서 철 니트레이트 및 비-촉매 재료를 사용한 구리 기재상에서 카본 나노튜브 성장. 철 니트레이트 노나하이드레이트가 촉매로서 대체되었으며, 알루미늄 니트레이트 노나하이드레이트(aluminum nitrate nonahydrate)가 비-촉매 재료로 대체된 것을 제외하고는, 실시예 3의 카본 나노튜브 성장을 반복하였다. 나아가, 상기 철 니트레이트 노나하이드레이트 및 상기 알루미늄 니트레이트 노나하이드레이트가 동시에 첨가되었다. 즉, 철 니트레이트 노나하이드레이트 촉매 재료 및 상기 알루미늄 니트레이트 노나하이드레이트비-촉매 재료는 단일한 용액으로 서로 합해졌으며 딥 코팅으로 상기 구리 기재에 동시에 디포지트되었다. 이 경우에, 철 니트레이트 촉매 용액의 농도는 이소프로판을 60 mM였으며, 동일한 용액에서 알루미늄 니트레이트의 농도는 또한 60 mM였다. 촉매 재료가 비-촉매 재료와 동시에 적용되는 경우에, 철 촉매는 여전히 카본 나노튜브의 성장을 막아할 수 있었다. 750°C의 온도에서 5분 동안 정지 상태의 화학 증기 증착 조건에서 행하여져서 성장된 카본 나노튜브는 길이가 최고 약 75  $\mu\text{m}$ 이고 직경이 15 nm 내지 25 nm 범위인 카본 나노튜브를 생성하였다. 도 6A 및 6B는 750°C의 온도에서 5분 동안 정지 상태의 화학 증기 증착 조건하에서 철 니트레이트 촉매를 사용하여 구리 기재상에서 성장된 카본 나노튜브의 예시적인 SEM 이미지를 나타내며, 여기서 철 니트레이트 촉매는 비-촉매 알루미늄 니트레이트 재료와 동시에 디포지트되었다. 도 6A는 1,800 x

배율이고, 도 6B는 100,000 x 배율이다.

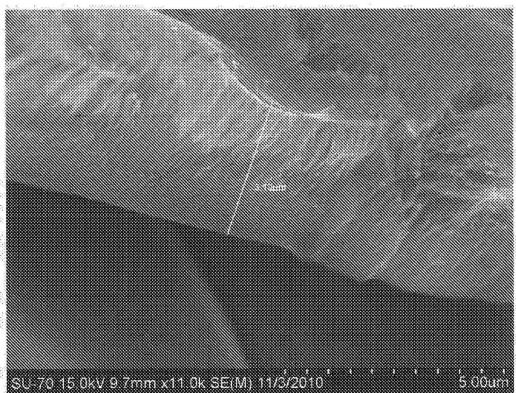
[0077] 본 발명은 개시된 실시형태를 참고하여 기술되었으나, 이 기술분야의 기술자는 이는 단지 본 발명을 설명하는 것임을 쉽게 이해할 것이다. 다양한 변형이 본 발명의 기술적 사상의 범위 내에서 행하여 질 수 있음이 이해되어야 한다.

[0078]

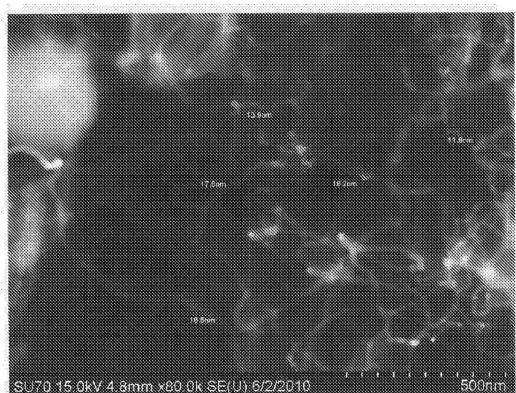
[0079]

## 도면

### 도면1



도 1A

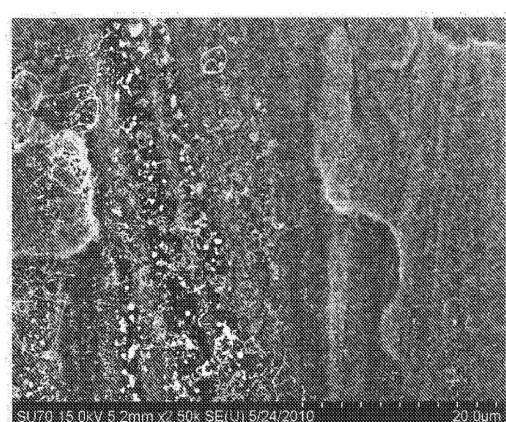


도 1B

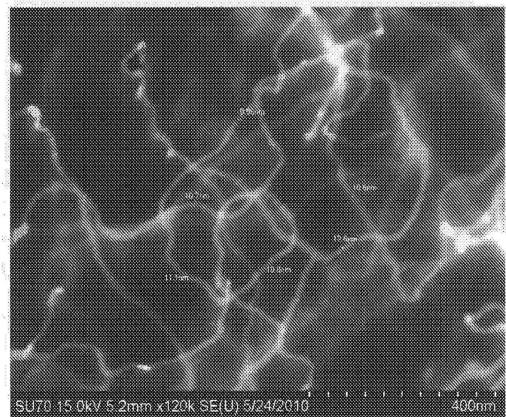
도면2



도면3

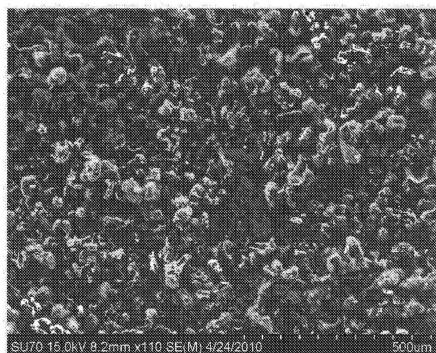


도 3A

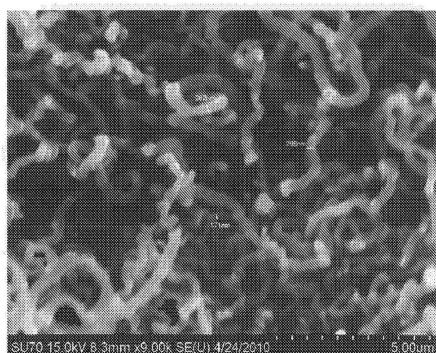


도 3B

도면4

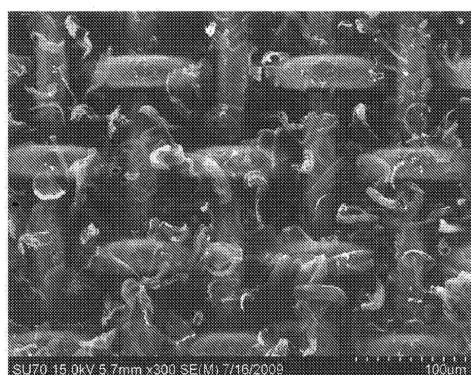


도 4A

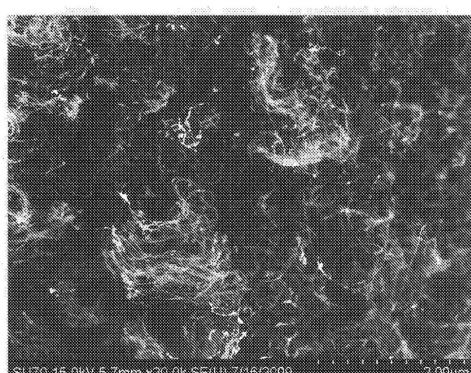


도 4B

도면5

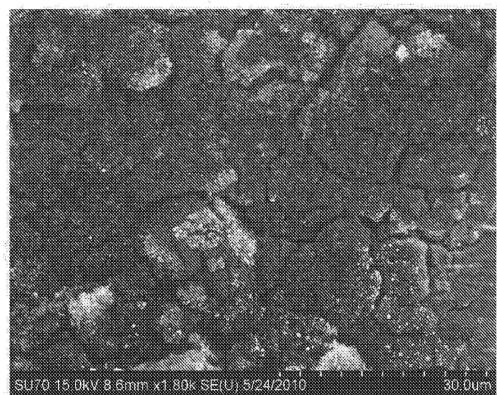


도 5A

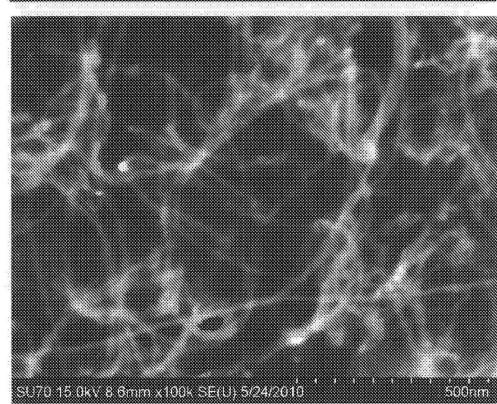


도 5B

도면6



도 6A



도 6B