



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년02월11일

(11) 등록번호 10-1593347

(24) 등록일자 2016년02월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 31/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7011514

(22) 출원일자(국제) 2012년09월28일

심사청구일자 2014년04월29일

(85) 번역출제출일자 2014년04월29일

(65) 공개번호 10-2014-0089526

(43) 공개일자 2014년07월15일

(86) 국제출원번호 PCT/US2012/057811

(87) 국제공개번호 WO 2013/049498

국제공개일자 2013년04월04일

(30) 우선권주장

13/249,315 2011년09월30일 미국(US)

13/309,894 2011년12월02일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP09505551 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

피피지 인더스트리즈 오하이오 인코포레이티드

미국 오하이오주 44111클레블랜드 3800 웨스트
143 스트리트

(72) 발명자

형 쉐-형

미국 펜실베이니아주 15090 웨스포트 도그우드 드라이브 2436

배니어 노엘 알

미국 펜실베이니아주 15090 웨스포트 포토맥 코트 405

(74) 대리인

제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 16 항

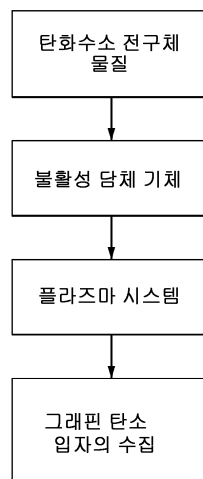
심사관 : 최문정

(54) 발명의 명칭 탄화수소 전구체 물질을 이용한 그래핀 탄소 입자의 제조

(57) 요약

본 발명은 그래핀 탄소 입자의 제조 방법을 개시한다. 상기 방법은 탄화수소 전구체 물질을 열 대역(20)으로 도입하는 단계, 열 대역에서 탄화수소 전구체 물질을 가열하여 탄화수소 전구체 물질로부터 그래핀 탄소 입자를 형성하는 단계, 및 그래핀 탄소 입자를 수집하는 단계를 포함한다. 탄화수소 전구체 물질은 2개의 탄소 단편 종을 형성할 수 있는 메테인 및/또는 탄화수소를 포함한다. 또한, 상기 방법을 수행하는 장치(20) 및 상기 방법에 의해 제조되는 그래핀 입자가 개시된다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

2개의 탄소 단편 종을 형성할 수 있는 탄화수소 전구체 물질 또는 메테인을 포함하는 탄화수소 전구체 물질을 열 대역(20)으로 도입하는 단계,

열 대역(20)에서 탄화수소 전구체 물질을 3,500℃ 초과 온도에서 가열하여 탄화수소 전구체 물질로부터 그래핀 탄소(graphenic carbon) 입자를 형성하는 단계로서, 이때 그래핀 탄소 입자의 적어도 일부가 복수의 적층된(stacked) 층을 포함하고, 그래핀 탄소 입자가 3:1 초과 평균 종횡비(aspect ratio)를 갖는, 단계, 및

그래핀 탄소 입자를 수집하는 단계

를 포함하는, 그래핀 탄소 입자의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

탄화수소 전구체 물질이 n-프로판올, 에테인, 에틸렌, 아세틸렌, 비닐 클로라이드, 1,2-다이클로로에테인, 알릴 알콜, 프로피온알데하이드 또는 비닐 브로마이드를 포함하는 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

탄화수소 전구체 물질이 n-프로판올을 포함하는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

탄화수소 전구체 물질이 메테인을 포함하는 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

열 대역(20)을 3,500℃ 초과 내지 10,000℃ 온도에서 유지하는 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1 항에 있어서,

열 대역(20)이 불활성 대기 중에 있는 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

열 대역(20)이 플라즈마(29)를 포함하는 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

불활성 기체를 플라즈마(29)로 도입하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

불활성 기체 및 탄화수소 전구체 물질을 함께 플라즈마(29)로 도입하는 방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

불활성 기체를 탄화수소 전구체와 별도로 플라즈마(29)로 도입하는 방법.

청구항 12

제 9 항에 있어서,

불활성 기체가 아르곤, 수소, 헬륨 또는 질소를 포함하는 방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

그래핀 탄소 입자가 평균 30개 이하의 탄소 원자 층을 갖는 방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

그래핀 탄소 입자가 10 nm 미만의 두께를 갖는 방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

그래핀 탄소 입자가 70 m²/g 이상의 B.E.T. 비표면적을 갖는 방법.

청구항 16

제 1 항에 있어서,

수집된 그래핀 입자가 탄화수소 전구체 물질의 중량의 10% 이상인 중량을 갖는 방법.

청구항 17

제 1 항에 따른 방법에 의해 제조되는 그래핀 탄소 입자.

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 그래핀 탄소 입자, 보다 특히 탄화수소 전구체 물질을 이용한 상기 입자의 생성에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 그래핀은 1 원자 두께인 구조를 갖는 탄소의 동소체이다. 평면 구조는 벌집형 결정 격자에 조밀하게 팩킹되는 sp^2 -결합된 탄소 원자들을 포함한다. 그래핀 물질은 sp^2 -결합된 탄소 원자들의 평균하여 겨우 1 원자 두께의 평면 시트가 함께 적층됨으로써 이러한 이상적인 구조에 접근한다.

발명의 내용

[0003] 본 발명의 양태는 탄화수소 전구체 물질을 열 대역으로 도입하는 단계, 열 대역에서 탄화수소 전구체 물질을 1,000℃ 이상의 온도로 가열하여 탄화수소 전구체 물질로부터 그래핀 탄소 입자를 형성하는 단계, 및 그래핀 탄소 입자를 수집하는 단계를 포함하는, 그래핀 탄소 입자의 제조 방법을 제공한다.

[0004] 본 발명의 또 다른 양태는 탄화수소 전구체 물질의 공급원, 플라즈마 챔버, 및 탄화수소 전구체 물질을 플라즈마 챔버로 전달하는 하나 이상의 공급 라인을 포함하는, 그래핀 탄소 입자의 제조 장치를 제공한다.

[0005] 본 발명의 상기 양태 및 다른 양태는 하기 상세한 설명으로부터 보다 명백해 질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0006] 도 1은 본 발명의 실시양태에 따라 탄화수소 전구체 물질로부터 그래핀 탄소 입자를 형성하는 방법을 예시하는 계략적인 흐름도이다.

도 2는 본 발명의 실시양태에 따라 그래핀 탄소 입자를 생성하는 플라즈마 시스템의 부분적으로 계략적인 종단면도이다.

도 3은 본 발명의 실시양태에 따라 n-프로판올 탄화수소 전구체 물질로부터 생성된 그래핀 탄소 입자의 샘플에 대한 라만(Raman) 이동 대 반사율의 플롯이다.

도 4 및 도 5는 도 3에 상응하는 그래핀 탄소 입자의 TEM 현미경 사진이다.

도 6은 에탄올 전구체 물질로부터 생성된 그래핀 탄소 입자의 샘플에 대한 라만 이동 대 반사율의 플롯이다.

도 7 및 도 8은 도 6에 상응하는 그래핀 탄소 입자의 TEM 현미경 사진이다.

도 9는 아이소프로판올 전구체 물질로부터 생성된 탄소 입자의 샘플에 대한 라만 이동 대 반사율의 플롯이다.

도 10 및 도 11은 도 9에 상응하는 탄소 입자의 TEM 현미경 사진이다.

도 12는 n-뷰탄올 전구체 물질로부터 생성된 탄소 입자의 샘플에 대한 라만 이동 대 반사율의 플롯이다.

도 13 및 도 14는 도 12에 상응하는 탄소 입자의 TEM 현미경 사진이다.

도 15는 n-펜탄올 전구체 물질로부터 생성된 탄소 입자의 샘플에 대한 라만 이동 대 반사율의 플롯이다.

도 16 및 도 17은 도 15에 상응하는 탄소 입자의 TEM 현미경 사진이다.

도 18은 n-헥세인 전구체 물질로부터 생성된 탄소 입자의 샘플에 대한 라만 이동 대 반사율의 플롯이다.

도 19 및 도 20은 도 18에 상응하는 탄소 입자의 TEM 현미경 사진이다.

도 21은 본 발명의 실시양태에 따른 메테인 전구체 물질로부터 생성된 그래핀 탄소 입자의 샘플에 대한 라만 이동 대 반사율의 플롯이다.

도 22는 도 21에 상응하는 그래핀 탄소 입자의 TEM 현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0007] 본 발명의 특정 실시양태는 그래핀 탄소 입자의 제조 방법 및 장치뿐만 아니라 상기 방법 및 장치에 의해 생성되는 그래핀 탄소 입자에 관한 것이다. 본원에서 사용되는 용어 "그래핀 탄소 입자"는 벌집형 결정 격자에 조밀하게 팩킹되는 sp^2 -결합된 탄소 원자들의 1 원자 두께의 평면 시트의 하나 이상의 층을 포함하는 구조를 갖는 탄소 입자를 의미한다. 적층된(stacked) 층들의 평균 개수는 100 미만, 예를 들면 50 미만일 수 있다. 특정 실시양태에서, 적층된 층들의 평균 개수는 30 이하이다. 그래핀 탄소 입자는 실질적으로 평평할 수 있지만, 적어도 일부의 평면 시트는 실질적으로 만곡되거나 굽어지거나 휘어질 수 있다. 전형적으로, 상기 입자는 구형 또는 등축 형태를 갖지 않는다.
- [0008] 특정 실시양태에서, 본 발명에 따라 제조된 그래핀 탄소 입자는 탄소 원자 층에 수직인 방향에서 측정되는, 10 nm 이하, 예컨대 5 nm 이하, 또는 특정 실시양태에서 3 또는 1 nm 이하의 두께를 갖는다. 특정 실시양태에서, 그래핀 탄소 입자는 1 원자 층 내지 10, 20 또는 30 원자 층 두께 또는 그 이상일 수 있다.
- [0009] 특정 실시양태에서, 그래핀 탄소 입자는 탄소 원자 층에 평행한 방향에서 측정되는, 50 nm 이상, 예컨대 100 nm 초과, 몇몇 경우 100 nm 초과 내지 500 nm 이하, 또는 100 nm 초과 내지 200 nm 이하의 폭 및 길이를 갖는다. 그래핀 탄소 입자는 3:1 초과, 예컨대 10:1 초과와 비교적 높은 종횡비(종횡비는 입자의 최단 치수에 대한 입자의 최장 치수의 비로서 정의된다)를 갖는 초박 플레이크, 판 또는 시트의 형태로 제공될 수 있다.
- [0010] 특정 실시양태에서, 그래핀 탄소 입자는 비교적 낮은 산소 함량을 갖는다. 예를 들면, 그래핀 탄소 입자는 심지어 5 nm 이하 또는 2 nm 이하의 두께를 갖는 경우, 2 원자 중량% 이하, 예컨대 1.5 또는 1 원자 중량% 이하, 또는 0.6 원자 중량% 이하, 예컨대 약 0.5 원자 중량%의 산소 함량을 가질 수 있다. 그래핀 탄소 입자의 산소 함량은 예컨대 문헌[D. R. Dreyer et al., Chem. Soc. Rev. 39, 228-240 (2010)]에 기재된 바와 같이, X-선 광전자 분광법을 사용하여 결정될 수 있다.
- [0011] 특정 실시양태에서, 그래핀 탄소 입자는 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 예컨대 70 내지 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, 또는 몇몇 경우 200 내지 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 또는 200 내지 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 B.E.T. 비표면적을 갖는다. 본원에서 사용되는 용어 "B.E.T. 비표면적"은 학술지 문헌["Journal of the American Chemical Society", 60, 309 (1938)]에 기재된 브루나우어-에멧-텔러(Brunauer-Emmett-Teller) 방법을 기준으로 ASTM D 3663-78 표준에 따른 질소 흡착에 의해 결정되는 비표면적을 지칭한다.
- [0012] 특정 실시양태에서, 그래핀 탄소 입자는 1.1 이상, 예를 들면 1.2 또는 1.3 이상의 라만 분광법 2D/G 피크비를 갖는다. 본원에서 사용되는 용어 "2D/G 피크비"는 $1,580 \text{ cm}^{-1}$ 에서의 G 피크 강도에 대한 $2,692 \text{ cm}^{-1}$ 에서의 2D 피크 강도의 비율을 지칭한다.
- [0013] 특정 실시양태에서, 그래핀 탄소 입자는 비교적 낮은 벌크 밀도를 갖는다. 예를 들면, 그래핀 탄소 입자는 0.2 g/cm^3 미만, 예컨대 0.1 g/cm^3 이하의 벌크 밀도(탭(tap) 밀도)를 갖는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 목적을 위해, 그래핀 탄소 입자의 벌크 밀도는 관독가능한 눈금을 갖는 유리 측정 실린더에 그래핀 탄소 입자 0.4 g을 놓음으로써 결정된다. 실린더를 대략 1 인치 들어올리고, 실린더의 하부를 딱딱한 표면 위로 쳐서 100 번 두드림으로써, 그래핀 탄소 입자가 실린더 내에 정착하게 한다. 그 후, 입자의 부피를 측정하고, 0.4 g을 측정된 부피로 나누어 g/cm^3 으로 표현되는 벌크 밀도를 계산한다.
- [0014] 특정 실시양태에서, 그래핀 탄소 입자는 압축 밀도, 및 상기 압축 밀도 및 흑연 분말과 특정 유형의 실질적으로 평평한 그래핀 탄소 입자의 치밀화율 미만의 치밀화율을 갖는다. 보다 낮은 압축 밀도 및 보다 낮은 치밀화율은 각각 보다 높은 압축 밀도 및 보다 높은 치밀화율을 나타내는 그래핀 탄소 입자보다 더 우수한 분산 및/또는 유동학적 특성에 기여하는 것으로 현재 여겨지고 있다. 특정 실시양태에서, 그래핀 탄소 입자의 압축 밀도는 0.9 이하, 예컨대 0.8 미만, 0.7 미만, 예컨대 0.6 내지 0.7이다. 특정 실시양태에서, 그래핀 탄소 입자의 치밀화율은 40% 미만, 예컨대 30% 미만, 예컨대 25 내지 30%이다.
- [0015] 본 발명의 목적을 위해, 그래핀 탄소 입자의 압축 밀도는 압축 후 주어진 질량을 갖는 입자의 측정된 두께로부터 계산된다. 구체적으로, 측정된 두께는 그래핀 탄소 입자 0.1 g을 45 분 동안 1.3 cm 다이에서 15,000 파운드의 힘하에 냉시 압착에 가함으로써 결정되고, 이때 접촉 압력은 500 MPa이다. 그 후, 그래핀 탄소 입자의 압축 밀도는 하기 수식 1에 따라 상기 측정된 두께로부터 계산된다:

수학식 1

$$\text{압축 밀도 (g/cm}^3\text{)} = \frac{0.1 \text{ g}}{\pi \cdot (1.3\text{cm}/2)^2 \cdot (\text{측정된 두께(cm)})}$$

[0016]

[0017]

그 후, 흑연의 밀도인 2.2 g/cm^3 에 대한 상기 결정된 그래핀 탄소 입자의 계산된 압축 밀도의 비율로서 그래핀 탄소 입자의 치밀화율이 결정된다.

[0018]

특정 실시양태에서, 그래핀 탄소 입자는 혼합 직후 그리고 일정 시간 뒤에, 예컨대 10 분, 20 분, 30 분 또는 40 분 뒤에, 100 마이크로시멘스 이상, 예컨대 120 마이크로시멘스 이상, 예컨대 140 마이크로시멘스 이상의 측정된 벌크 액체 전도도를 갖는다. 본 발명의 목적을 위해, 그래핀 탄소 입자의 벌크 액체 전도도는 다음과 같이 결정된다. 먼저, 뷰틸 셀로솔브 중 그래핀 탄소 입자의 0.5% 용액을 포함하는 샘플을 배쓰 초음파분해기를 사용하여 30 분 동안 초음파 분해한다. 초음파 분해 즉시, 샘플을 표준 검정 전해질 전도도 전지($K = 1$)에 놓는다. 피셔 사이언티픽(Fisher Scientific) AB 30 전도도 미터를 샘플에 도입시켜 샘플의 전도도를 측정한다. 약 40 분 동안 전도도를 플롯한다.

[0019]

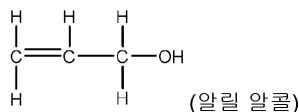
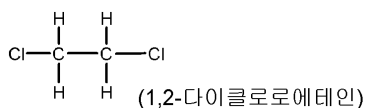
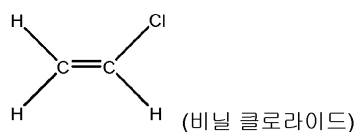
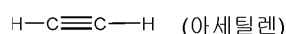
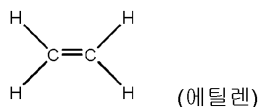
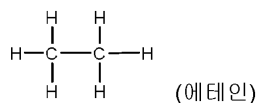
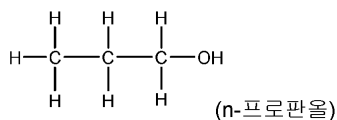
특정 실시양태에 따라, 전도성 그래핀 탄소 입자들 간에 원거리 상호연결성으로서 정의되는 퍼콜레이션(percolation)이 발생한다. 상기 퍼콜레이션은 그래핀 입자가 분산되는 물질의 저항률을 감소시킬 수 있다. 전도성 그래핀 입자는 입자가 연속 또는 거의 연속인 망을 형성하도록 복합 기질 내에서 최소 부피를 차지할 수 있다. 그러한 경우, 그래핀 탄소 입자의 중량비는 퍼콜레이션에 필요한 최소 부피에 영향을 줄 수 있다. 더 나아가, 그래핀 탄소 입자의 표면 에너지는 기질 물질의 표면 에너지와 동일하거나 유사할 수 있다. 다르게는, 입자는 이들이 가공됨에 따라 응집되거나 탈혼합되는 경향이 있을 수 있다.

[0020]

본 발명의 실시양태에 따라, 그래핀 탄소 입자는 열 대역에서 고온으로 가열되는 탄화수소 전구체 물질로부터 생성된다. 탄화수소 전구체 물질은 탄소 및 수소를 함유하는 임의의 유기 분자일 수 있고, 본원에 기재된 바와 같이, 불활성 조건하에 승온으로 가열되는 경우 2개의 탄소 단편 중, 즉 2개의 탄소 원자가 함께 결합되어 있는 종이 산출되는 분자 구조를 갖는다. 2개의 탄소 단편 중은 탄소를 단독으로 포함할 수 있지만, 특정 실시양태에서, 하나 이상의 수소 원자를 포함할 수 있다. 임의의 특정 이론에 얽매하고자 하지 않지만, 고온 열 대역에서, 분해가 일어나고, 수소 원자는 완전히 또는 부분적으로 손실될 수 있다. 남아 있는 2개의 탄소 단편 중은 본 발명의 실시양태에 따라 비교적 높은 생성물 수율로 그래핀 탄소 입자를 형성한다.

[0021]

특정 실시양태에서, 열 처리 과정 동안 2개의 탄소 단편 중을 생성하는 소분자 탄화수소 전구체 물질을 사용하여 높은 품질의 그래핀 탄소 입자를 생성시킨다. 탄화수소 전구체 물질의 예는 n-프로판올, 에테인, 에틸렌, 아세틸렌, 비닐 클로라이드, 1,2-다이클로로에테인, 알릴 알콜, 프로피온알데하이드, 비닐 브로마이드 등을 포함한다. 열분해시에 2개의 탄소 단편 중을 산출하는 다른 공급 물질이 또한 사용될 수 있다. 2개의 탄소 단편 중을 형성할 수 있는 몇몇 탄화수소 전구체의 구조가 하기에 나타나 있다:



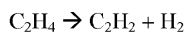
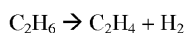
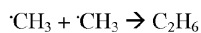
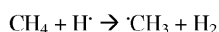
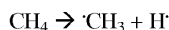
[0022]

[0023]

본 발명의 실시양태에 따라, 그래핀 탄소 입자는 열 대역에서 고온으로 가열되는 메테인 전구체 물질로부터 생성된다. 본원에서 사용되는 용어 "메테인 전구체 물질"은 상당량의 메테인, 전형적으로 50 중량% 이상의 메테인을 포함하는 물질을 의미한다. 예를 들면, 메테인 전구체 물질은 95% 이상 또는 99% 이상의 순도 또는 그 이상의 순도를 갖는 기체 또는 액체 메테인을 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 메테인 전구체는 99.9% 이상 또는 99.99% 이상의 순도를 가질 수 있다. 하나의 실시양태에서, 메테인 전구체는 천연 가스 형태로 제공될 수 있다.

[0024]

임의의 특정 이론에 얽매이지 않더라도, 고온 열 대역에서, 메테인의 분해 또는 열분해는 2개의 탄소 단편종의 제형을 포함할 수 있다:



[0025]

[0026]

특정 실시양태에서, B, N, O, F, Al, Si, P, S 및/또는 Li의 원소를 포함하는 저 농도의 추가의 공급 물질 또는 도판트가 열 대역에 도입되어 낮은 수준의 도핑 원자 또는 원자들을 함유하는 도핑된 그래핀이 생성될 수 있다. 전형적으로, 도판트 공급 물질은 메테인의 농도에 대하여 15 중량% 미만을 차지한다. 또한, 그래핀의 작용화 또는 도핑은 공정의 냉각 대역에서, 예컨대 퀀치(quench) 위치에서 또는 그 근처에서 상기 도판트 또는 반응성 유기 분자를 도입시킴으로써 실행될 수 있다. 예를 들면, 퀀치 단계에서 도입된 저 농도의 산소는 하이드록실, 에폭시 및/또는 카복실 기에 의한 그래핀의 작용화를 초래할 수 있다.

[0027]

도 1은 본 발명의 방법의 특정 실시양태를 나타내는 흐름도이다. 본 발명에 따라 선택되는 하나 이상의 탄화수

소 전구체 물질이 공급 물질로서 제공된다. 본 발명의 특정 방법에 따라, 탄화수소 전구체 공급 물질은 불활성 담체 기체와 접촉된다. 적합한 불활성 담체 기체는 아르곤, 수소, 헬륨, 질소 및 이들의 조합물을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.

[0028] 다음으로, 본 발명의 특정 실시양태에 따라, 수소 전구체 물질이 예를 들면 플라즈마 시스템에 의해 열 대역에서 가열된다. 특정 실시양태에서, 수소 전구체 물질은 1,000℃ 내지 20,000℃, 예컨대 1,200℃ 내지 10,000℃의 온도 범위로 가열된다. 예를 들면, 열 대역의 온도는 1,500℃ 내지 8,000℃, 예컨대 2,000℃ 내지 5,000℃에 이를 수 있거나, 또는 3,500℃ 초과 내지 10,000℃에 이를 수 있다. 열 대역은 본 발명의 실시양태에 따라 플라즈마 시스템에 의해 발생될 수 있지만, 임의의 다른 적합한 가열 시스템, 예컨대 전기적으로 가열된 관형 노 등을 비롯한 여러 가지 유형의 노를 사용하여 열 대역을 생성할 수 있는 것으로 이해된다.

[0029] 본 발명의 특정 방법에서, 기체 스트림은 하나 이상의 퀀치 스트림 주입 포트를 통해 플라즈마 챔버로 주입되는 하나 이상의 퀀치 스트림과 접촉한다. 예를 들면, 기체 스트림 내에서 퀀치 스트림이 서로 충돌하게 되는 유속 및 주입 각도에서 퀀치 스트림이 주입된다. 퀀치 스트림은 기체 스트림을 냉각시켜 그래핀 탄소 입자의 형성을 촉진하거나 입자 크기 또는 형태를 제어할 수 있다. 퀀치 스트림에 사용하기 적합한 물질은 불활성 기체, 예컨대 아르곤, 수소, 헬륨, 질소 등을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.

[0030] 특정 실시양태에서, 다양한 퀀치 스트림의 특정 유속 및 주입 각도는 다양할 수 있고, 기체 스트림 내에서 서로 충돌하여 기체 스트림의 빠른 냉각이 일어날 수 있다. 예를 들면, 퀀치 스트림은 단일 확장보다는 오히려 회석을 통해 기체 스트림을 주로 냉각시킬 수 있고, 이에 따라 그래핀 탄소 입자의 형성 전, 동안 및/또는 후에 기체 스트림의 빠른 냉각이 유발된다. 그러한 냉각은 하기 기재된 바와 같이, 입자가 수렴 요소, 예컨대 수렴-발산 노즐 안으로 그리고 노즐을 통해 통과하기 전에 특정 실시양태에서 발생될 수 있다.

[0031] 본 발명의 특정 실시양태에서, 퀀치 스트림과 기체 생성물 스트림이 접촉한 후, 초미세 입자가 수렴 요소를 통해 통과할 수 있으며, 이때 플라즈마 시스템은 그의 오염물을 최소화하도록 설계된다. 특정 실시양태에서, 수렴 요소는 수렴-발산(드 라발(De Laval)) 노즐을 포함한다. 이러한 실시양태에서, 수렴-발산 노즐이 생성물 스트림을 어느 정도 냉각시키도록 작용할 수 있지만, 퀀치 스트림은 냉각 대부분을 수행하여 상당량의 그래핀 탄소 입자가 노즐의 상류에서 형성된다. 이러한 실시양태에서, 수렴-발산 노즐은 주로 고압에서 반응기의 작동을 허용하는 초크 위치로서 작용할 수 있으며, 이에 따라 그 안에서 물질의 체류 시간이 증가한다.

[0032] 도 1에서 나타난 바와 같이, 본 발명의 특정 실시양태에서, 그래핀 탄소 입자가 플라즈마 시스템을 빠져나간 후, 수집된다. 임의의 적합한 수단, 예컨대 백 필터, 사이클론 분리기 또는 기질 상의 침착을 사용하여 그래핀 탄소 입자를 기체 흐름으로부터 분리할 수 있다.

[0033] 본 발명의 실시양태에 따라, 비교적 높은 수율로 생성물이 수득된다. 예를 들면, 수집된 그래핀 입자의 중량은 플라즈마 시스템으로 공급되는 탄화수소 전구체 물질의 중량의 10 또는 12% 이상일 수 있다.

[0034] 도 2는 본 발명의 특정 실시양태에 따라 그래핀 탄소 입자를 생성하는 장치의 부분적으로 계략적인 단면도이다. 도 2에 나타난 실시양태에서 탄화수소 전구체 물질을 플라즈마 챔버(20)로 도입하기 위해 사용되는, 공급물 주입구(50)를 포함하는 플라즈마 챔버(20)가 제공된다. 다른 실시양태에서, 공급물 주입구(50)는 공급 물질마다 개개의 주입구(도시되지 않음)로 대체될 수 있다. 또한, 하나 이상의 담체 기체 공급물 주입구(14)가 제공되며, 이를 통해 담체 기체가 화살표(30)의 방향으로 플라즈마 챔버(20)로 흐른다. 담체 기체 및 탄화수소 전구체 물질은 플라즈마(29)로 향하여 흐르는 기체-스트림을 형성한다. 냉각 주입구(23) 및 출구(25)가 이중벽 플라즈마 챔버(20)에 존재할 수 있다. 이러한 실시양태에서, 냉각제 흐름은 화살표(32, 34)로 표시된다.

[0035] 도 2에 나타난 실시양태에서, 플라즈마 토치(21)가 제공된다. 토치(21)는 스트림이 플라즈마 챔버(20)의 주입구를 통해 운반됨에 따라 플라즈마(29) 내에서 또는 근처에서 공급 물질을 열적으로 분해하거나 기화시킬 수 있다. 도 2에 나타난 바와 같이, 공급 물질은 특정 실시양태에서 아크가 플라즈마 발생기 또는 토치의 환상 애노드(13)에 부착되는 위치의 하류로 주입된다.

[0036] 플라즈마는 적어도 부분적으로(1 내지 100%) 이온화되는 고온 발광 기체이다. 플라즈마는 기체 원자, 기체 이온 및 전자로 구성된다. 열 플라즈마는 기체가 전기 아크를 통해 통과됨으로써 생성될 수 있다. 전기 아크는 마이크로초 이내에 아크를 통해 통과하는 기체를 저항 및 방사 가열에 의해 매우 높은 온도로 빠르게 가열할 것이다. 종종, 플라즈마는 9,000 K 이상의 온도에서 발광한다.

[0037] 플라즈마는 임의의 다양한 기체로 생성될 수 있다. 플라즈마에서 발생하는 임의의 화학 반응의 발생을 뛰어나게 제어할 수 있는데, 왜냐하면 기체가 불활성, 예컨대 아르곤, 헬륨, 질소, 수소 등일 수 있기 때문이다. 그

러한 불활성 기체를 사용하여 본 발명에 따라 그래핀 탄소 입자를 생성할 수 있다. 도 2에서, 플라즈마 기체 공급물 주입구가 31로 도시되어 있다.

[0038] 기체 생성물 스트림이 플라즈마(29)를 빠져 나옴에 따라, 플라즈마 챔버(20)의 출구를 향해 진행한다. 추가의 스트림이 반응 챔버로 선택적으로 주입된 후 퀀치 스트림이 주입될 수 있다. 추가의 스트림에 대한 지금 주입구가 도 2에서 33으로 나타나 있다.

[0039] 도 2에서 나타난 바와 같이, 본 발명의 특정 실시양태에서, 기체 스트림은 복수개의 퀀치 스트림과 접촉하며, 이는 플라즈마 챔버(20)의 주변을 따라 위치하는 복수개의 퀀치 스트림 주입 포트(40)를 통해 화살표(41)의 방향으로 플라즈마 챔버(20)에 들어간다. 상술한 바와 같이, 퀀치 스트림의 특정 유속 및 주입 각도는 기체 스트림 내에서, 몇몇 경우 기체 스트림의 중심에서 또는 그 근처에서 퀀치 스트림(41) 서로 간의 충돌을 유발하여 기체 스트림의 빠른 냉각을 유발함으로써 그래핀 탄소 입자의 입자 크기 및/또는 형태를 제어할 수 있다. 이는 회석을 통한 기체 스트림의 퀀칭을 유발할 수 있다.

[0040] 본 발명의 특정 방법에서, 기체 스트림과 퀀치 스트림의 접촉은 그래핀 탄소 입자의 형성을 유발하고/하거나 크기 또는 형태를 제어할 수 있으며, 그 후 상기 그래핀 탄소 입자는 수렴 요소 안으로 그리고 요소를 통해 통과한다. 본원에서 사용되는 용어 "수렴 요소"는 이를 통한 흐름의 통과를 제한하여, 수렴 요소의 상류 및 하류의 압력 차이로 인하여 플라즈마 챔버에서의 흐름의 체류 시간을 제어하는 장치를 지칭한다.

[0041] 특정 실시양태에서, 수렴 요소는 도 2에 도시된 것과 같은 수렴-발산(드 라발) 노즐을 포함하고, 이는 플라즈마 챔버(20)의 출구 내에 위치한다. 노즐의 수렴 또는 상류 구역, 즉 수렴 요소는 기체 통과를 제한하며, 플라즈마 챔버(20) 내에서 물질의 체류 시간을 제어한다. 스트림이 노즐(22)의 수렴 부분을 통해 통과함에 따라 스트림의 단면 크기에서 발생하는 수축은 회전 및 진동 운동을 비롯한, 무작위 방향으로부터의 적어도 일부의 흐름의 운동을 플라즈마 챔버 축에 평행한 직선 운동으로 변화시키는 것으로 여겨진다. 특정 실시양태에서, 플라즈마 챔버(20)의 치수 및 물질 흐름은 제한된 노즐 목부 내에서 음속을 획득하도록 선택된다.

[0042] 한정된 흐름의 스트림이 노즐(22)의 발산 또는 하류 부분으로 들어감에 따라, 이는 노즐 출구의 원뿔형 벽을 따라 점진적인 부피 증가의 결과로서 초고속 압력 감소에 가해진다. 노즐 치수의 적절한 선택에 의하여, 플라즈마 챔버(20)는 대기압 또는 대기압 보다 약간 낮은 압력에서, 또는 몇몇 경우 가압된 조건에서 작동되어 목적하는 체류 시간을 달성할 수 있지만, 노즐(22)의 하류에서 챔버(26)는 진공 생성 장치, 예컨대 진공 펌프(60)의 작동에 의해 진공 압력에서 유지될 수 있다. 노즐(22)을 통해 통과한 후, 그래핀 탄소 입자는 냉각 챔버(26)로 들어갈 수 있다.

[0043] 도 2에 나타난 노즐은 수렴 부분 및 하류 발산 부분을 포함하지만, 다른 노즐 형태가 사용될 수 있다. 예를 들면, 하류 발산 부분은 직선 부분으로 대체될 수 있다. 수렴 부분으로부터 직선 부분으로의 전이에서 또는 그 근처에서 퀀치 스트림이 도입될 수 있다.

[0044] 도 2로부터 명백해지는 바와 같이, 본 발명의 특정 실시양태에서, 그래핀 탄소 입자는 냉각 챔버(26)로부터 냉각 구역(45)을 거쳐 수집소(27)로 흐를 수 있고, 상기 냉각 구역은 예를 들면 자켓식 냉각관을 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 수집소(27)는 백 필터 또는 다른 수집 수단을 포함한다. 원한다면, 하류 스크러머(28)를 사용하여 흐름 내의 물질을 응축시키고 수집한 후 흐름은 진공 펌프(60)로 들어간다.

[0045] 특정 실시양태에서, 플라즈마 챔버(20) 내의 물질에 대한 체류 시간은 대략 밀리초 정도이다. 탄화수소 전구체 물질은 작은 오르피스를 지나는 압력하에(예컨대 1 내지 300 psi) 주입되어 플라즈마를 침투하고 그와 혼합되기에 충분한 속도가 달성될 수 있다. 또한, 다수의 경우 주입된 스트림은 플라즈마 기체의 흐름에 대하여 수직(90° 각도)으로 주입된다. 몇몇 경우, 90° 각도로부터 30° 만큼의 양 또는 음의 편차가 바람직할 수 있다.

[0046] 고온의 플라즈마는 공급 물질을 빠르게 분해하고/하거나 기화시킬 수 있다. 플라즈마 챔버(20)의 길이를 따라 온도 구배 및 기체 흐름 패턴의 상당한 차이가 존재할 수 있다. 플라즈마 아크 주입구에서, 흐름은 난류이고, 챔버의 축에서 약 20,000 K 이하의 온도 내지 챔버의 벽에서 약 375 K와 같은 고온 구배가 존재할 수 있는 것으로 여겨진다. 노즐 목부에서, 흐름은 층류이고, 그의 제한된 개방 영역을 가로질러 매우 낮은 온도 구배가 존재하는 것으로 여겨진다.

[0047] 종종, 플라즈마 챔버는 수 냉각식 스테인리스 스틸, 니켈, 티타늄, 구리, 알루미늄 또는 다른 적합한 물질로 제조된다. 또한, 플라즈마 챔버는 활발한 화학 및 열적 환경을 견디는 세라믹 물질로 제조될 수 있다.

[0048] 플라즈마 챔버 벽은 방사, 대류 및 전도의 조합에 의해 내부적으로 가열될 수 있다. 특정 실시양태에서, 플라

즈마 챔버 벽의 냉각은 그의 표면에서 원치 않은 용융 및/또는 부식을 방지한다. 이러한 냉각을 제어하는데 사용되는 시스템은 선택된 벽 물질에 의해 허용될 수 있을 만큼 높은 온도에서 벽을 유지해야만 하고, 종종 예상되는 벽 온도에서 플라스마 챔버 내의 물질에 대하여 불활성이다. 또한, 대류 및 전도에 의해 가열 처리될 수 있는 노즐 벽과 관련하여서도 마찬가지이다.

[0049] 종종, 플라스마 챔버의 길이는 먼저 사용자가 그 안에서 표적 역치 온도를 정할 수 있는 신장된 관을 사용하여 실험적으로 결정된다. 그리고 나서, 플라스마 챔버는 물질이 고온에서 충분한 체류 시간을 가져 평형 상태에 도달하고 목적하는 최종 생성물의 형성을 달성할 만큼 충분히 길게 설계될 수 있다.

[0050] 플라스마 챔버(20)의 내경은 플라스마의 유동 특성 및 이동하는 기체 스트림에 의해 결정될 수 있다. 이는 필요한 기체 흐름을 허용하기에 충분히 커야하지만, 챔버 벽을 따라 재순환 소용돌이 또는 침체 대역이 형성될 만큼 커서는 안 된다. 그러한 불리한 흐름 패턴은 기체를 조기에 냉각시키고 원치 않은 생성물을 침전시킬 수 있다. 다수의 경우, 플라스마 챔버(20)의 내경은 플라스마 챔버의 주입구 말단에서의 플라스마 직경의 100%보다 더 크다.

[0051] 특정 실시양태에서, 노즐의 수렴 구역은 제 1 급경사 각도(예컨대, 45° 초과)에서 보다 적은 각도(예컨대, 45° 미만)로의 원활한 전이를 유지하여 노즐 목부에 이르는 직경의 높은 종횡비 변화를 갖는다. 종종, 노즐 목부의 목적은 기체를 압축하고 흐름의 음속을 달성하는 것이다. 노즐 목부에서 그리고 노즐의 하류 발산 구역에서 달성되는 속도는 플라스마 챔버와 노즐의 발산 구역의 하류 구역 간의 압력 차이에 의해 제어된다. 이러한 목적을 위해, 하류에 음압이 적용될 수 있거나, 상류에 양압이 적용될 수 있다. 본 발명에서 사용하기 적합한 유형의 수렴-발산 노즐은 미국 특허 제 RE37,853 호의 컬럼 9의 65줄 내지 컬럼 11의 32줄에서 기재되어 있고, 이러한 인용된 부분은 본원에서 참고로서 혼입된다.

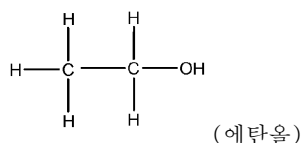
[0052] 하기 실시예는 본 발명의 특정 실시양태를 예시하고자 함이며, 본 발명의 범위를 제한하고자 하지 않는다.

[0053] 실시예 1

[0054] 도 2에 나타난 것과 유사한 DC 열 플라스마 반응기 시스템을 사용하여 그래핀 탄소 입자를 생성하였다. 주요 반응기 시스템은 아르곤 담체 기체의 60 표준 리터/분 및 토치로 전달되는 힘 26 kW를 사용하여 작동되는 DC 플라스마 토치(미국 코네티컷주 덴버리 소재의 프렉스 에어 테크놀로지 인코포레이티드(Praxair Technology, Inc.)로부터 시판되는 모델 SG-100 플라스마 스프레이 건)를 포함하였다. n-프로판올 전구체(미국 메사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이사(Alfa Aesar)로부터 시판됨)를 플라스마 토치 출구로부터 약 0.5 인치 하류에 위치하는 기체 보조식 액체 분무기를 통해 12 g/분의 속도로 반응기에 공급하였다. 분무기에서, 아르곤 15 표준 리터/분을 전달하여 액체 전구체의 원자화를 보조하였다. 14 인치 길이의 반응기 구역에 이어서, 방사상으로 60° 떨어져서 위치한 6 1/8 인치 직경의 노즐에 포함되는 복수개의 퀀치 스트림 주입 포트를 구비하였다. 185 표준 리터/분의 속도로 퀀치 스트림 주입 포트를 통해 퀀치 아르곤 기체를 주입하였다. 생성된 입자를 백 필터에서 수집하였다. 수집된 고체 물질은 공급 물질의 13중량%였고, 이는 13% 수율에 상응한다. 라만 분석 및 고분해능 투과 전자 현미경(TEM)을 사용하는 입자 형태의 분석은 3.6 nm 미만의 평균 두께를 갖는 그래핀 층 구조의 형성을 나타낸다. 도 3에 나타난 라만 플롯은 플롯 상에서 1348 및 1580에서의 짧은 피크에 대하여 2692에서의 날카롭고 긴 피크로 인해 그래핀 탄소 입자가 형성되었음을 증명한다. 도 4의 TEM 이미지는 박판-유사형 그래핀 입자를 나타내지만, 도 5의 더 높은 배율의 TEM 이미지는 몇몇 적층된 원자 층을 갖는 판들 중 하나의 엣지(edge)도를 나타낸다.

[0055] 실시예 2

[0056] 하기에 나타난 분자 구조를 갖는 에탄올(미국 메사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이사로부터 시판됨)을 공급 물질로서 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1을 반복하였다.

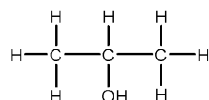


[0057]

[0058] 수집된 고체 물질은 겨우 공급 물질의 1중량%였고, 이는 1% 수율에 상응한다. 도 6 내지 8에서 예시된 입자 형태의 라만 및 TEM 분석은 그래핀 층 구조의 형성을 나타낸다.

[0059] 실시예 3

[0060] 하기에 나타난 분자 구조를 갖는 아이소프로판올(미국 메사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이사로부터 시판됨)을 공급 물질로서 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1을 반복하였다.

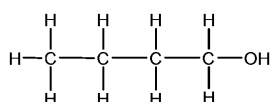


[0061] (아이소프로판올)

[0062] 수집된 고체 물질은 공급 물질의 5중량%였고, 이는 5% 수율에 상응한다. 도 9 내지 11에서 예시된 입자 형태의 라만 및 TEM 분석은 입자가 그래핀 층 구조를 갖지 않음을 나타낸다. 구체적으로, 라만 플롯은 2692 영역에서 뚜렷하지 않고 퍼지는 피크를 포함하고, 1348 및 1587 영역에서 현저한 피크를 포함한다. 도 10 및 11의 TEM 이미지에서 나타난 바와 같이, 입자는 판이 아닌 유사물인 경향이 있다.

[0063] 실시예 4

[0064] 하기에 나타난 분자 구조를 갖는 n-뷰탄올(미국 메사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이사로부터 시판됨)을 공급 물질로서 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1을 반복하였다.



[0065] (n-뷰탄올)

[0066] 수집된 고체 물질은 공급 물질의 9중량%였고, 이는 9% 수율에 상응한다. 도 12 내지 14에 나타난 입자 형태의 라만 및 TEM 분석은 우세한 그래핀 구조가 형성되지 않음을 나타낸다, 즉 입자는 결정질 구형 구조와 그래핀 층 구조의 혼합물을 포함한다.

[0067] 실시예 5

[0068] n-펜탄올(미국 메사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이사로부터 시판됨)을 공급 물질로서 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1을 반복하였다. 수집된 고체 물질은 공급 물질의 12중량%였고, 이는 12% 수율에 상응한다. 도 15 내지 17에 나타난 입자 형태의 라만 및 TEM 분석은 우세한 그래핀 구조가 형성되지 않음을 나타낸다, 즉 입자는 결정질 구형 구조와 그래핀 층 구조의 혼합물을 포함한다.

[0069] 실시예 6

[0070] 다이에틸 케톤(미국 메사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이사로부터 시판됨)을 공급 물질로서 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1을 반복하였다. 수집된 고체 물질은 공급 물질의 13중량%였고, 이는 13% 수율에 상응한다. 입자 형태의 라만 및 TEM 분석은 우세한 그래핀 구조가 형성되지 않음을 나타낸다, 즉 입자는 결정질 구형 구조와 그래핀 층 구조의 혼합물을 포함한다.

[0071] 실시예 7

[0072] 프로파길 알콜(미국 메사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이사로부터 시판됨)을 공급 물질로서 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1을 반복하였다. 수집된 고체 물질은 공급 물질의 12중량%였고, 이는 12% 수율에 상응한다. 입자 형태의 라만 및 TEM 분석은 입자가 그래핀 층 구조를 갖지 않음을 나타낸다.

[0073] 실시예 8

[0074] n-헥세인(미국 메사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이사로부터 시판됨)을 공급 물질로서 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1을 반복하였다. 수집된 고체 물질은 공급 물질의 30중량%였고, 이는 30% 수율에 상응한다. 도 18 내지 20에 나타난 입자 형태의 라만 및 TEM 분석은 입자가 그래핀 층 구조를 갖지 않음을 나타낸다.

[0075] 실시예 9

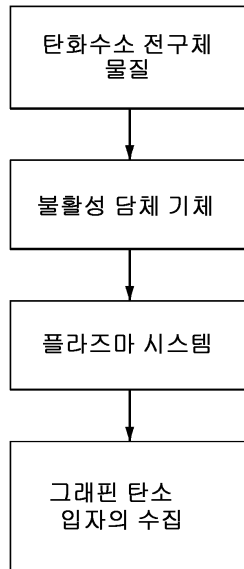
[0076] 고체 나프탈렌 입자(미국 메사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이사로부터 시판됨)를 공급 물질로서 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1을 반복하였다. 입자 형태의 라만 및 TEM 분석은 입자가 그래핀 층 구조를 갖지 않음을 나타낸다.

[0077] 실시예 10

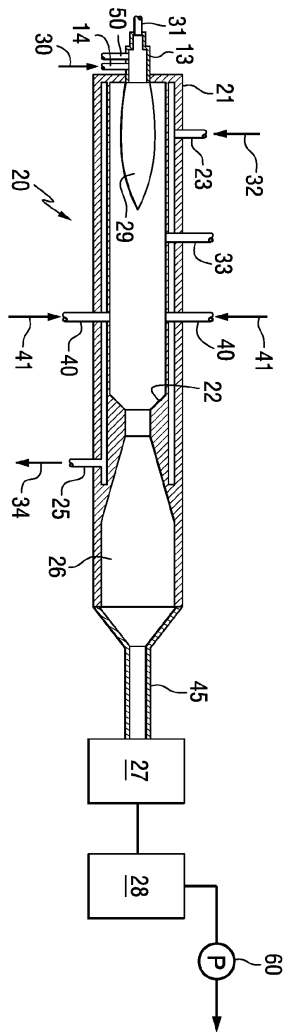
- [0078] 벤젠(미국 메사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이스로부터 시판됨)을 공급 물질로서 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1을 반복하였다. 수집된 고체 물질은 공급 물질의 67중량%였고, 이는 67% 수율에 상응한다. 입자 형태의 라만 및 TEM 분석은 입자가 그래핀 층 구조를 갖지 않음을 나타낸다.
- [0079] 실시예 11
- [0080] 도 2에 나타낸 것과 유사한 DC 열 플라즈마 반응기 시스템을 사용하여 그래핀 탄소 입자를 생성하였다. 주요 반응기 시스템은 아르곤 담체 기체의 60 표준 리터/분 및 토치로 전달되는 힘 26 kW를 사용하여 작동되는 DC 플라즈마 토치(미국 코네티컷주 덴버리 소재의 프렉스 에어 테크놀로지 인코포레이티드로부터 시판되는 모델 SG-100 플라즈마 스프레이 건)를 포함하였다. 미국 오하이오주 인디펜던트 소재의 에어가스 그레이트 레이크스(Airgas Great Lakes)로부터 시판되는 메테인 전구체 기체를 플라즈마 토치 출구로부터 약 0.5 인치 하류에서 5 표준 리터/분의 속도로 반응기에 공급하였다. 14 인치 길이의 반응기 구역에 이어서, 방사상으로 60° 떨어져서 위치한 6 1/8 인치 직경의 노즐에 포함되는 복수개의 퀀치 스트림 주입 포트를 구비하였다. 185 표준 리터/분의 속도로 퀀치 스트림 주입 포트를 통해 퀀치 아르곤 기체를 주입하였다. 생성된 입자를 백 필터에서 수집하였다. 수집된 총 고체 물질은 공급 물질의 75중량%였고, 이는 100% 탄소 전환 효율에 상응한다. 라만 분석 및 고 분해능 투과 전자 현미경(TEM)을 사용하는 입자 형태의 분석은 3.6 nm 미만의 평균 두께를 갖는 그래핀 층 구조의 형성을 나타낸다. 도 21에 나타낸 라만 플롯은 플롯 상에서 1348 및 1580에서의 짧은 피크에 대하여 2692에서의 날카롭고 긴 피크로 인해 그래핀 탄소 입자가 형성되었음을 증명한다. 도 22의 TEM 이미지는 박판-유사형 그래핀 입자를 나타낸다. 미국 조지아주 노르크로스 소재의 마이크로메리틱스 인스트루먼트 코포레이션(Micromeritics Instrument Corp.)으로부터 입수가능한 제미니(Gemini) 모델 2360 분석기를 사용할 경우, 생성된 물질의 측정된 B.E.T. 비표면적은 $270 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.
- [0081] 본 발명은 모순되는 것으로 명백히 규정되는 경우를 제외하고는, 다양한 다른 변화 및 단계 순서를 추정할 수 있는 것으로 이해된다. 게다가, 임의의 작동 실시예 또는 달리 나타낸 경우를 제외하고, 예를 들면 명세서 및 청구범위에서 사용되는 성분들의 양을 표현하는 모든 수치는 모든 경우에서 용어 "약"으로 변경되는 것으로서 이해된다. 따라서, 달리 나타내지 않는다면, 명세서 및 첨부된 청구범위에 기재된 수치 파라미터는 본 발명에 의해 획득되는 바람직한 특성에 따라 달라질 수 있는 근사치이다. 청구범위의 범위와 등가인 원칙의 적용을 제한하려는 시도로서가 아니라, 매우 최소한으로, 각각의 수치 파라미터는 적어도 기록된 유효 숫자의 개수에 비추어 보통의 반올림 기법을 적용함으로써 해석되어야 한다.
- [0082] 본 발명의 광범위한 범위에 기재된 수치 범위 및 파라미터가 근사치임에도 불구하고, 특정 실시예에 기재된 수치 값은 가능한 한 정확하게 기록된다. 그러나, 임의의 수치 값은 그들 각각의 시험 측정시에 발견되는 표준 편차로부터 반드시 생기는 특정 오차를 본질적으로 함유한다.
- [0083] 또한, 본원에 인용되는 임의의 수치 범위는 그 안에 포함된 모든 하위-범위를 포함하려는 의도로 이해되어야 한다. 예를 들면, "1 내지 10" 범위는 인용된 1의 최소 값과 인용된 10의 최대 값 사이의(그리고 이들을 포함하여), 즉, 1 이상의 최소 값 및 10 이하의 최대 값을 갖는 모든 하위 범위를 포함하려는 의도이다.
- [0084] 본 출원에서, 달리 구체적으로 명시하지 않는 한, 단수 용어는 복수를 포함하고, 복수 용어는 단수 용어를 포함한다. 또한, 본 출원에서, 달리 구체적으로 명시하지 않는 한, 용어 "또는"의 사용은 "및/또는"을 의미하지만, 용어 "및/또는"은 특정 경우에서 명시적으로 사용될 수도 있다.
- [0085] 당해 분야의 숙련자는 상술한 상세한 설명에 개시된 구상을 벗어나지 않으면서, 본 발명을 변형할 수 있음을 즉시 이해할 것이다. 그러한 변형은 청구범위가 그 문맥상 명백하게 달리 진술하지 않는다면 하기 청구범위 내에 포함되는 것으로서 간주된다. 따라서, 본원에서 상세하게 기재된 특정 실시양태는 단지 예시적인 것이며, 첨부된 청구범위의 전체 범위 및 이들의 임의의 그리고 모든 등가물이 제공되는 본 발명의 범위를 제한하지 않는다.

도면

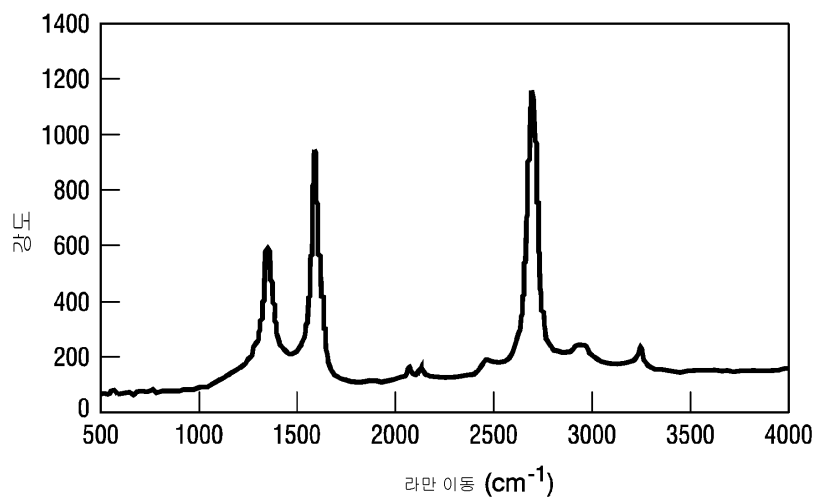
도면1



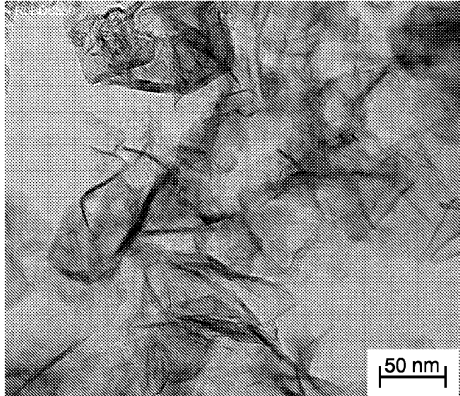
도면2



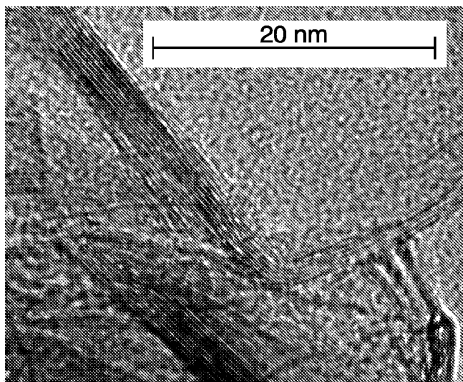
도면3



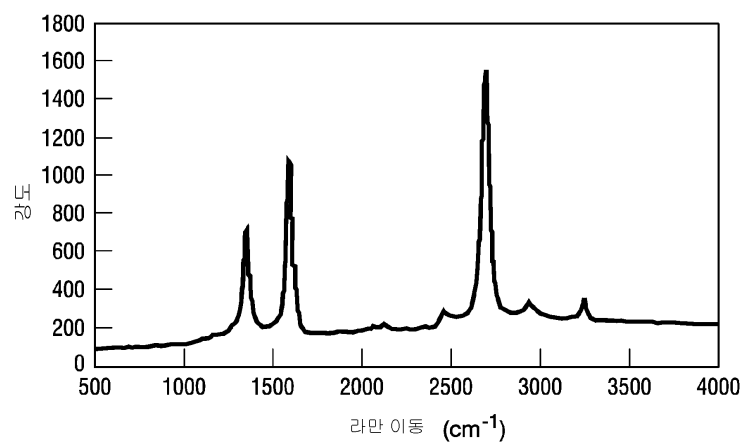
도면4



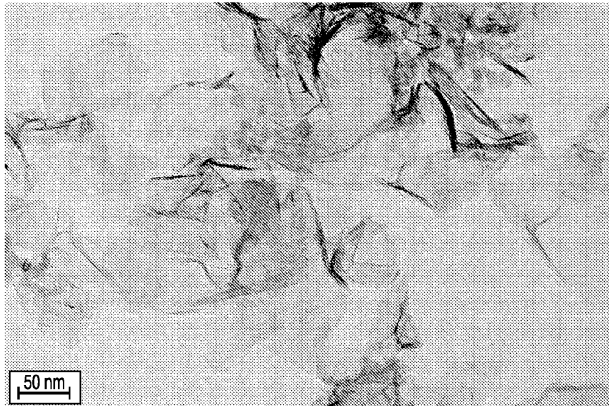
도면5



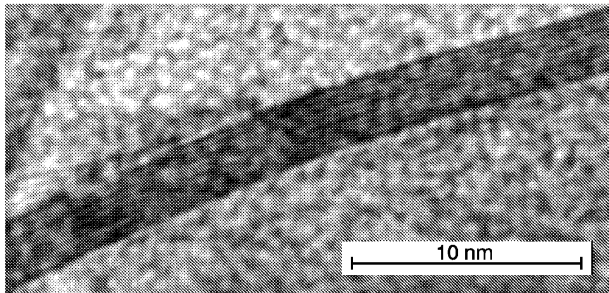
도면6



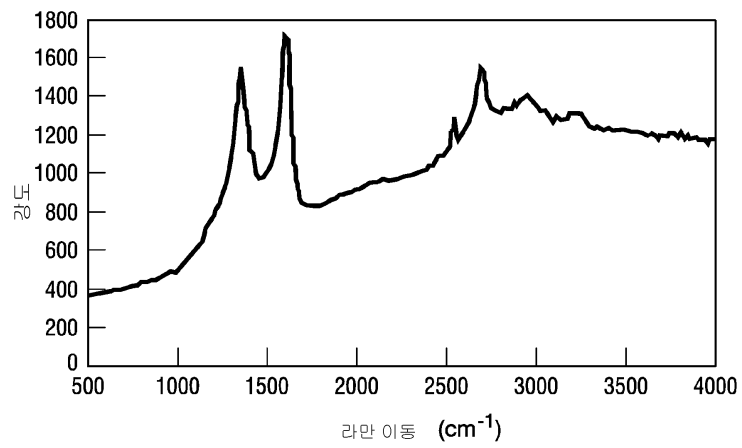
도면7



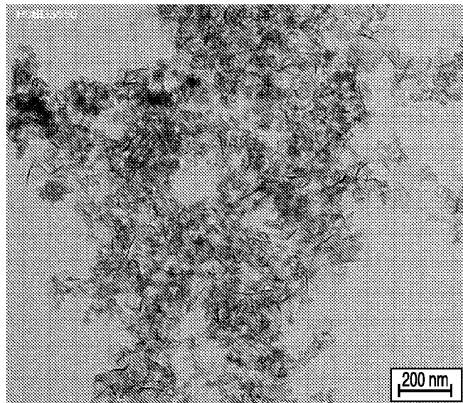
도면8



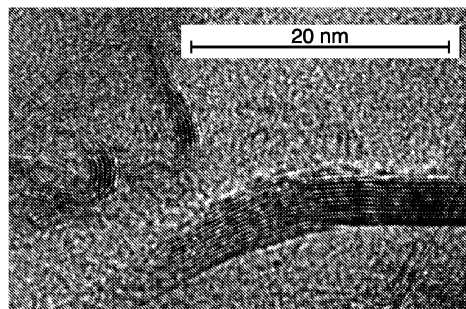
도면9



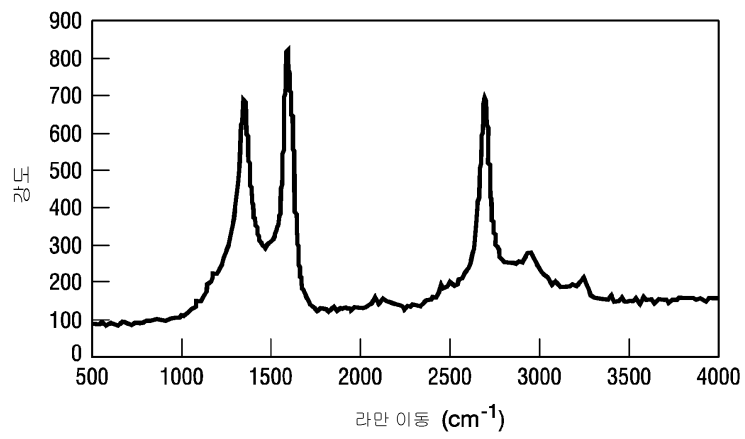
도면10



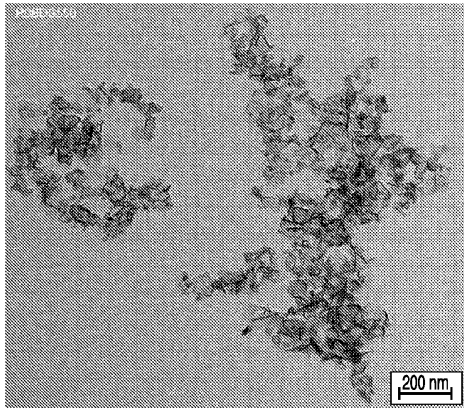
도면11



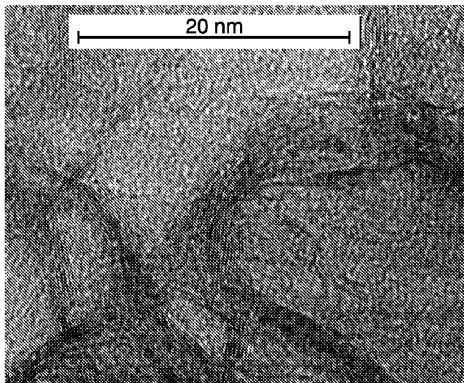
도면12



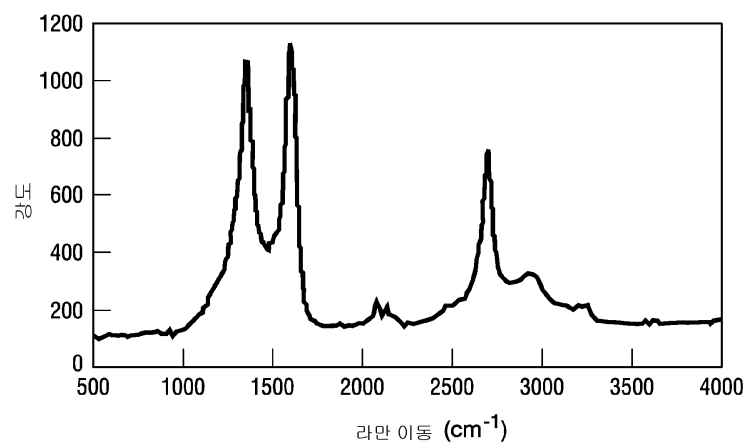
도면13



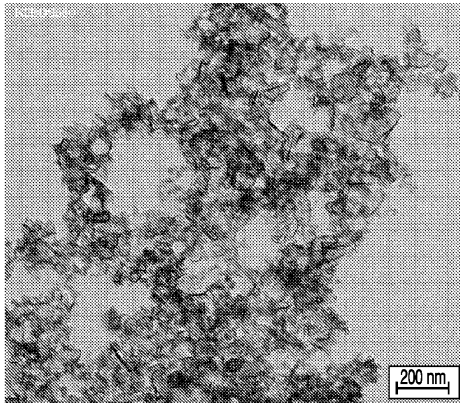
도면14



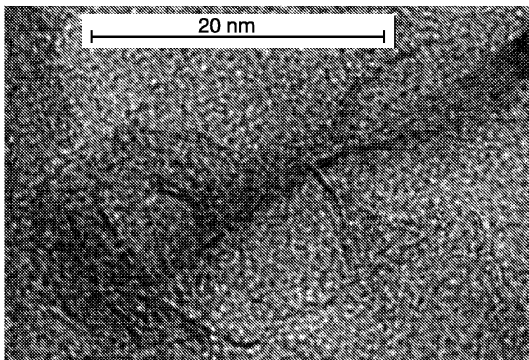
도면15



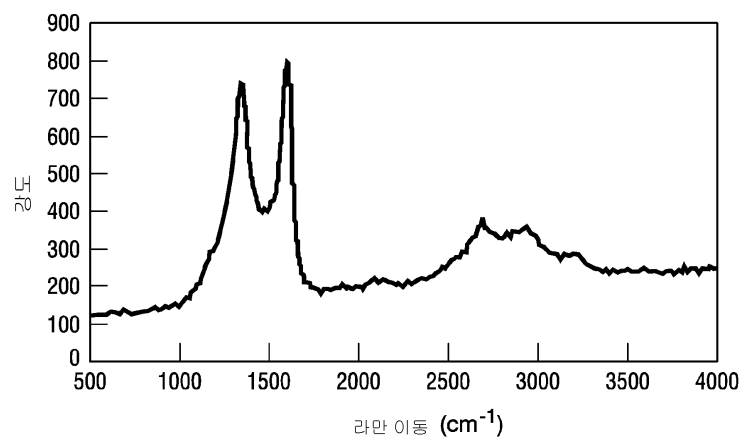
도면16



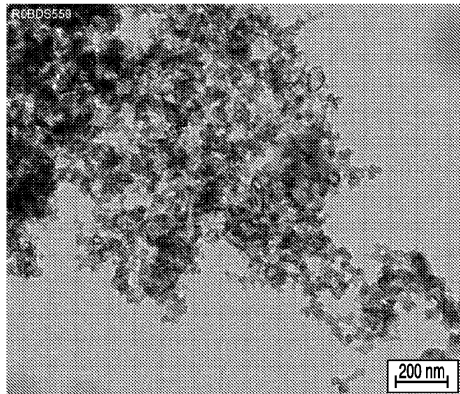
도면17



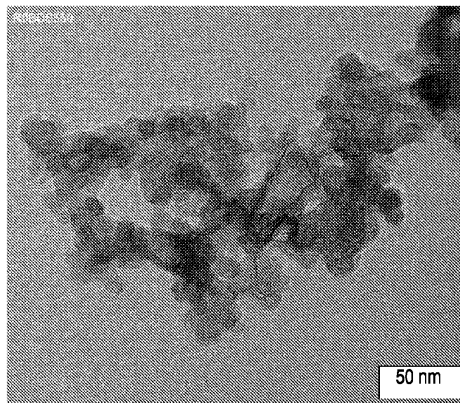
도면18



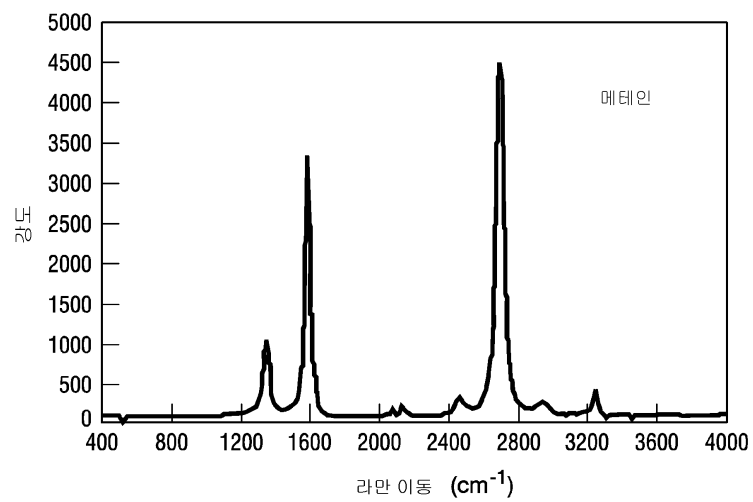
도면19



도면20



도면21



도면22

