



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0100890  
(43) 공개일자 2010년09월15일

- |  |  |
|--|--|
| <p>(51) Int. Cl.<br/> <i>B82B 3/00</i> (2006.01) <i>C01B 31/02</i> (2006.01)<br/> <i>B01J 23/889</i> (2006.01) <i>B01J 37/03</i> (2006.01)<br/> (21) 출원번호 10-2010-7013509<br/> (22) 출원일자(국제출원일자) 2008년12월09일<br/> 심사청구일자 없음<br/> (85) 번역문제출일자 2010년06월18일<br/> (86) 국제출원번호 PCT/EP2008/010419<br/> (87) 국제공개번호 WO 2009/080204<br/> 국제공개일자 2009년07월02일<br/> (30) 우선권주장<br/> 10 2007 062 421.4 2007년12월20일 독일(DE)</p> | <p>(71) 출원인<br/> <b>바이엘 테크놀로지 서비스즈 게엠베하</b><br/> 독일 51368 레버쿠젠<br/> (72) 발명자<br/> <b>볼프, 아우렐</b><br/> 독일 42489 빌프라트 파일헨베크 18<br/> <b>미헬, 폴커</b><br/> 독일 51065 쾰른 아우구스타스트라체 13<br/> (뒷면에 계속)<br/> (74) 대리인<br/> <b>양영준, 위혜숙</b></p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 질소 도핑된 탄소 나노튜브의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 유동층에서 질소 도핑된 탄소 나노튜브(NCNT)를 제조하는 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

**물렉츠코, 레슬라브**

독일 41542 도르마겐 퀴텐베크 1

**아쓰만, 옌스**

독일 40723 힐덴 린덴스트라쎄 28

**부히홀츠, 지구르트**

독일 50767 쾰른 뷔디거 베크 11

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

적어도

- a) 용매(L) 중의 1종 이상의 금속(M)의 금속염(MS)의 용액으로부터 1종 이상의 금속(M)을 침전시켜 고형물(F)를 포함하는 현탁액(S)을 제공하는 단계,
- b) 상기 현탁액(S)으로부터 고형물(F)을 분리시키고 경우에 따라 후처리하여 이중 금속 촉매(K)를 제공하는 단계,
- c) 상기 이중 금속 촉매(K)를 유동층 내로 도입하는 단계,
- d) 탄소와 질소를 포함하는 1종 이상의 출발 물질(E), 또는 적어도 하나는 탄소를 포함하고 적어도 하나는 질소를 포함하는 2종 이상의 출발 물질들(E)을 상기 이중 금속 촉매(K) 상에서 유동층에서 반응시켜 질소 도핑된 탄소 나노튜브(NCNT)를 제공하는 단계, 및
- e) 상기 유동층으로부터 상기 질소 도핑된 탄소 나노튜브(NCNT)를 배출하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 질소 도핑된 탄소 나노튜브(NCNT)의 제조 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 1종 이상의 금속(M)이 전이 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 금속염(MS)이 상기 용매(L)에 가용성인 1종 이상의 금속(M)의 금속염(MS)을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 단계 a)에서의 침전을 침전제를 첨가하여 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 1종 이상의 금속(M)과 함께 촉매 활성이 있는 혼합 화합물을 형성하는 1종 이상의 추가의 성분(I)을 단계 a)에서의 침전시에 첨가하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 단계 b)에서의 분리를 여과한 후에 고형물(F)를 1회 이상 세척하는 형태로 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 고형물(F)의 후처리를 제공하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 8

제7항에 있어서, 상기 단계 b)에서의 후처리가 상기 고형물(F)의 1회 이상의 건조 및/또는 상기 고형물(F)의 하소를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 이중 금속 촉매(K)가  $M_1:M_2:I_1O:I_2O$  형태의 혼합물 및/또는 합금을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 10

제9항에 있어서,  $M_1$ 은 Mn이고 2 내지 65%의 질량 분율로 존재하고,  $M_2$ 는 Co이고 2 내지 80%의 질량 분율로 존재하고,  $I_1O$ 는  $Al_2O_3$ 이고 5 내지 75%의 질량 분율로 존재하고,  $I_2O$ 는 MgO이고 5 내지 70%의 질량 분율로 존재하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 이중 금속 촉매(K)가 외경이 20  $\mu m$  내지 1500  $\mu m$  범위, 바람직하게는 30  $\mu m$  내지 600  $\mu m$  범위, 특히 바람직하게는 30  $\mu m$  내지 100  $\mu m$  범위인 입자들을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 단계 d)에서의 반응을 300℃ 내지 1600℃, 바람직하게는 500℃ 내지 1000℃, 특히 바람직하게는 600℃ 내지 850℃ 범위의 온도에서 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 단계 d)에서 유동층이, 적어도 반응 영역에서, 유동층에 존재하는 모든 입자들의 최소 유동화 속도의 1.1배 내지 60배인 기체 속도가 설정되도록 작동하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조된 질소 도핑된 탄소 나노튜브(NCNT)의, 중합체, 세라믹 또는 금속에서 전기 전도도 및/또는 열 전도도 및/또는 기계적 성질을 개선하기 위한 복합체의 성분으로서의 용도.

#### 청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조된 질소 도핑된 탄소 나노튜브(NCNT)의, 전도체 트랙 및/또는 전도성 구조물을 제조하기 위한 용도.

### 명세서

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 유동층에서 질소 도핑된 탄소 나노튜브(NCNT)를 제조하는 방법에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 탄소 나노튜브는 적어도 이이지마(Iijima)에 의해서 1991년에 탄소 나노튜브가 문헌[S. Iijima, Nature 354, 56-58, 1991]에 개시된 이래로 당업자들에게 일반적으로 잘 알려지게 되었다. 그 이후로, 탄소 나노튜브라는 용어는 탄소를 포함하고 직경이 3 내지 80 nm 범위이며 길이가 그 직경의 수 배, 적어도 10배인 원통체를 언급하고 있다. 이러한 탄소 나노튜브의 또 다른 특징은 정렬된 탄소 원자의 층이며, 여기서 탄소 나노튜브는 일반적으로 상이한 형태를 갖는 코어를 갖는다. 탄소 나노튜브에 대한 동의어의 예로는 "탄소 피브릴(fibril)" 또는 "중공형 탄소 섬유" 또는 "탄소 뱀부(bamboo)" 또는 (권취된 구조의 경우에는) "나노스크롤(nanoscroll)" 또는 "나노롤(nanoroll)"을 들 수 있다.

[0003] 이러한 탄소 나노튜브는 그 치수 및 특정 성질에 기인하여 복합 재료를 제조하는데 있어서 공업적으로 중요하다. 또한, 전자 및 에너지 용도에도 중요한 사용 가능성이 있는데, 그 이유는 탄소 나노튜브가 흑연 탄소에 비해서, 예를 들면 전도성 카본 블랙 형태의 흑연 탄소에 비해서 일반적으로 고유 전도도가 더 높기 때문이다. 탄소 나노튜브의 사용은, 탄소 나노튜브가 전술한 성질(직경, 길이 등)면에서 매우 균일할 때에 특히 유리하다.

[0004] 염기성 촉매를 제조하기 위해서 탄소 나노튜브를 제조하는 공정을 수행하는 동안 헤테로원자로, 예를 들면 제5 주족의 원자(예: 질소)로 탄소 나노튜브를 도핑할 수 있다는 것도 잘 알려져 있다.

[0005] 질소 도핑된 탄소 나노튜브를 제조하는 일반적으로 알려진 방법은 종래의 탄소 나노튜브에 대한 통상의 제조 방

법, 예를 들면 전기 아크, 레이저 삭마 및 접촉 공정에 근거한 것이다.

- [0006] 전기 아크 및 레이저 삭마 공정은 특히 직경이 큰 수트(soot), 비정질 탄소 및 섬유가 당해 제조 공정에서 부산물로서 형성됨으로써, 얻어지는 탄소 나노튜브를 대개 복잡한 후처리 단계로 처리하여야 한다는 것을 특징으로 하므로, 당해 공정으로부터 얻어지는 생성물 및 당해 공정 자체는 경제적인 면에서 바람직하지 못하다.
- [0007] 이와는 달리, 접촉 공정은 탄소 나노튜브를 경제적으로 제조한다는 장점을 제공하는데, 그 이유는 당해 공정에 의해서 양질의 생성물을 높은 수율로 제조할 수 있기 때문이다. 접촉 공정의 경우에, 지지된 시스템을 사용하는 공정과 "부유(floating) 촉매" 공정 사이에는 일반적으로 차이가 있다.
- [0008] 지지된 시스템을 사용하는 공정은 일반적으로 그 자체가 활성을 가질 수도 있는 지지체 매트릭스상에 위치한 촉매를 이용하는 반면에, 부유 촉매 공정이라는 용어는 일반적으로 탄소 나노튜브를 제조하기 위한 반응 조건하에서 전구체로부터 촉매가 형성되는 공정을 언급한 것이다.
- [0009] 말도네이도 등은 문헌 [Maldonado et al., Carbon 2006, 44(8), 1429-1437]에서 종래 기술에 의한 "부유 촉매" 공정의 전형적인 실시양태를 개시하고 있다. 질소 도핑된 탄소 나노튜브의 제조 방법은  $\text{NH}_3$  및 크실렌 또는 피리딘의 존재하에서 촉매 성분(페로센)을 동일계상 부착시키는 것을 특징으로 한다. 이와 같은 방법의 일반적인 단점은 당해 방법을 수행하기 위해 값비싼 유기금속 화합물질을 사용하는 것이 불가피하다는 것이다. 또한, 유기금속 화학 화합물의 대다수는 건강에 매우 해롭거나 적어도 발암성이 있는 것으로 의심된다.
- [0010] WO 2005/035841 A2호는 전도성 코어 및 상기 코어상에 부착된 질소 도핑된 탄소 나노튜브의 층을 포함하는 전극의 제조를 포함한 방법을 개시하고 있다. 이 방법은 상기 정의에 의한 "부유 촉매" 방법이며 이와 관련된 단점을 갖는다.
- [0011] 반 돔멜 등과 매터 등은 문헌 [S. van Dommele et al., and Surf. Sci. and Cat., 2006, 162, 29-36, ed.: E.M. Gaigneaux et al.; P. H. Matter et al., J. Mol. Cat A: Chemical 264 (2007), 73-81]은 각각 종래 기술에 의한 지지된 공정의 전형적인 실시양태를 개시하고 있으며, 개시된 실시양태는 탄소 및 질소 공급원으로서 아세토니트릴 또는 피리딘을  $\text{SiO}_2$  또는  $\text{MgO}$  매트릭스상에 탄소 나노튜브 형태로 부착시키기 위해, 상기 매트릭스상의 코발트, 철 또는 니켈을 포함하는 지지된 촉매상에 질소 도핑된 탄소 나노튜브를 사용한다. 이러한 제조 방법은 구체적으로 실험실에서 고정층 반응기에서 수행된다는 것을 특징으로 한다.
- [0012] 상기 방법의 대안이 되는 방법이 US 2007/0157348호에 개시되어 있으며, 여기서는  $\text{H}_2\text{O}$  플라즈마를 사용하여 고정층에서 촉매에 의해 질소 도핑된 탄소 나노튜브를 제조한다. 상기 방법은 구체적으로 기재 표면상에 촉매 금속층을 생성하는 것을 포함하며, 상기 기재 표면상에서 차후에 탄소 나노튜브가 형성된다. 따라서, 이것은 탄소 나노튜브를 제조하기 위한 지지된 공정의 변형예에 대한 구체적인 실시양태이다.
- [0013] 바로 앞서 설명한 방법들(지지된 공정 및 "부유 촉매" 공정)은 접촉 화학 기상 부착(접촉 화학 증착(catalytic chemical vapour deposition; CCVD))이라는 집합적인 용어로도 당업자에게 일반적으로 알려져 있다. 모든 CCVD 공정의 특징은 촉매로서 사용되고 언급된 금속 성분이 합성 과정에서 소모된다는 것이다. 이러한 소모는 일반적으로 예를 들면 전체 입자상에 탄소가 부착되어 입자가 완전히 피복되는 것(당업자에게는 "인캡핑(encapping)"으로 알려져 있음)에 기인한 금속 성분의 불활성화로 말미암은 것일 수 있다.
- [0014] 일반적으로 재활성화는 불가능하거나 경제적으로 실현 불가능하다. 앞서 말한 촉매의 소모에 기인하여, 사용된 촉매를 주성분으로 하는 탄소 나노튜브의 높은 수율은 촉매 및 공정에 대한 상당한 부담이 된다. 탄소 나노튜브의 공업적인 제조를 위해서, 나노튜브의 특정한 성질을 유지하고 사용된 에너지 및 작용 물질들을 최소화함과 동시에 높은 시공간 수율을 실현하는 것이 모든 공업적인 공정에서 추구하는 바이다.
- [0015] 예를 들면, 종래의 반 돔멜 등 및 매터 등의 방법, 그리고 US 2007/0157348호의 방법은 이러한 목적에 비추어 볼 때 유리하지 못하는데, 그 이유는 이 방법들을 고정층 반응기에서 수행하므로 불활성화된 촉매의 교환 및 교체에 매우 힘겹게만 이루어질 수 있기 때문이다. 이와 같은 지지된 실시양태들은 질소 도핑된 탄소 나노튜브를 제조하기 위한 출발 물질의 반응에 이용 가능한 촉매 금속 부위가 입자 또는 기재의 표면에만 존재한다는 점에서 불리한 것으로 생각된다. 이로 말미암아 상기 실시양태들은 입자 또는 기재의 양당 달성할 수 있는 질소 도핑된 탄소 나노튜브의 수율 면에서 고유의 한계를 갖기에 이른다. 더욱이, 사용된 반응기의 유형이 장기 연속 작업에는 적합하지 못하는데, 그 이유는 탄소 나노튜브를 제조하는 동안 고정층의 부피에 큰 변화가 있기 때문이다. 그러므로, 이러한 유형의 반응기를 경제적인 방식으로 대규모화하는 불가능하다.

[0016] 이러한 제한을 받지 않는 방법은 구체적으로 유동층 방법이다. DE 10 2006 017 695 A1호는 유동층에서의 탄소 나노튜브의 제조를 포함하는 방법을 개시하고 있다. 특히, 새로운 촉매를 도입하고 생성물을 배출하여 연속적으로 탄소 나노튜브를 제조할 수 있는 수단이 되는 유동층의 유리한 작업 방식이 개시되어 있다. 사용된 출발 물질은 헤테로원자를 포함할 수 있는 것으로 설명되어 있다. 탄소 나노튜브의 질소 도핑을 유발할 수 있는 출발 물질의 사용에 관해서는 개시된 바가 없다.

[0017] 사용된 촉매 대비 높은 수율을 달성하고 탄소 나노튜브의 유리한 제품 특성을 얻기 위한 대안이 DE 10 2006 007 147호에 개시되어 있다. 여기에는, 높은 분율의 촉매 활성 금속 성분을 포함함으로써 목적하는 높은 수율을 달성하는 촉매가 개시되어 있다. 또한, 사용된 출발 물질이 헤테로 원자를 포함할 수 있다고 설명되어 있다. 탄소 나노튜브의 질소 도핑을 유발할 수 있는 출발 물질의 사용에 관해서는 개시된 바가 없다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0018] 그러므로, 본 발명의 목적은 질소 도핑된 탄소 나노튜브를 제조할 수 있으며 종래 기술에 의한 도핑되지 않은 탄소 나노튜브의 유리한 특성, 예컨대 3 내지 150 nm의 외경 및 L:D > 10의 중형비(직경 대 측면 치수의 비)를 잃는 일 없이 대규모화할 수 있는 방법을 제공하는 것이다. 이러한 방법은 바람직하게는 연속적인 작업이 가능해야 한다.

### 과제의 해결 수단

[0019] 예기치 않게, 상기 목적은 적어도 하기 단계 a) 내지 e)를 포함하는 것을 특징으로 하는 질소 도핑된 탄소 나노튜브(NCNT)의 제조 방법에 의해서 달성될 수 있다:

[0020] a) 용매(L) 중의 1종 이상의 금속(M)의 금속염(MS)의 용액으로부터 1종 이상의 금속(M)을 침전시켜 고형물(F)를 포함하는 현탁액(S)을 제공하는 단계,

[0021] b) 상기 현탁액(S)으로부터 고형물(F)을 분리시키고 경우에 따라 후처리하여 이중 금속 촉매(K)를 제공하는 단계,

[0022] c) 상기 이중 금속 촉매(K)를 유동층 내로 도입하는 단계,

[0023] d) 탄소와 질소를 포함하는 1종 이상의 출발 물질(E) 또는 적어도 하나는 탄소를 포함하고 적어도 하나는 질소를 포함하는 2종 이상의 출발 물질들(E)을 상기 이중 금속 촉매(K) 상에서 유동층에서 반응시켜 질소 도핑된 탄소 나노튜브(NCNT)를 제공하는 단계, 및

[0024] e) 상기 유동층으로부터 상기 질소 도핑된 탄소 나노튜브(NCNT)를 배출하는 단계.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 본 발명의 방법의 단계 a)에 사용된 1종 이상의 금속(M)은 일반적으로 전이 금속을 포함한다. 바람직한 금속(M)은 Fe, Ni, Cu, W, V, Cr, Sn, Co, Mn 및 Mo로 이루어진 군중에서 선택된 금속(M)이다. 특히 바람직한 금속(M)은 Co, Mn, Fe 및 Mo이다.

[0026] 본 발명의 방법의 단계 a)에 일반적으로 사용되는 1종 이상의 금속(M)의 금속염(MS)은 일반적으로 용매(L)에 가용성인 1종 이상의 금속(M)의 금속염(MS)(예: 아세트산염, 질산염, 탄산염 및 염화물)을 포함한다. 1종 이상의 금속(M)의 바람직한 금속염(MS)은 질산염, 탄산염 및 염화물이다.

[0027] 본 발명의 방법의 단계 a)에 일반적으로 사용되는 용매(L)는 단쇄( $C_1$  내지  $C_6$ ) 알코올, 예를 들면 메탄올, 에탄올, n-프로판올, i-프로판올 또는 부탄올, 또는 물 및 이들의 혼합물을 포함한다. 특히 바람직한 용매는 물이다.

[0028] 본 발명의 방법의 단계 a)에서 침전은, 예컨대, 온도 변화, 농도 변화(용매 증발에 의한 것 포함), pH 변화에 의해, 및/또는 침전제 첨가에 의해 또는 이들을 병용하여 일으킬 수 있다.

[0029] 본 발명의 방법의 단계 a)에서 침전은 침전제를 첨가하거나, 적어도 침전제를 사용하는 진술한 실시양태들의 조합에 의해서 수행하는 것이 바람직하다. 적당한 침전제는 상기 용매중의 탄산암모늄, 수산화암모늄, 우레아, 알칼리금속 또는 알칼리토금속의 탄산염 및 알칼리 금속 또는 알칼리금속의 수산화물의 용액이다. 알칼리 금속

또는 알칼리토금속 수산화물의 용액이 바람직하다.

- [0030] 침전은 회분식으로 또는 연속적으로 수행할 수 있다. 연속적인 침전이 바람직하다. 상기 1종 이상의 금속(M)의 금속염 용액(MS) 및 경우에 따라서 침전제를 높은 혼합 강도를 갖는 혼합 장치에서 운송 장치에 의해 혼합하는 것이 특히 바람직하다. 정적 혼합기, Y-혼합기, 다중적층 혼합기, 밸브 혼합기, 마이크로혼합기, (2액) 노즐 혼합기가 매우 바람직하다. 이러한 장치들과 유사하고 당업자에게 잘 알려진 다른 혼합기들도 이러한 목적으로 사용할 수 있다.
- [0031] 본 발명에 의한 단계 a)의 바람직한 다른 실시양태에서, 표면 활성 물질(예; 이온성 또는 비이온성 계면활성제 또는 카르복실산)을 첨가하여 침전 양상을 개선하고 생성되는 고형물의 표면을 개질한다.
- [0032] 본 발명에 의한 단계 a)의 바람직한 또 다른 실시양태에서, 상기 1종 이상의 금속(M)과 함께 촉매 활성이 있는 혼합된 화합물을 형성하는 1종 이상의 추가의 성분(I)을 첨가한다.
- [0033] 사용 가능한 추가의 성분(I)의 예로서는 Mg, Al, Si, Zr, Ti 및 당업자에게 알려져 있고 혼합된 금속 산화물 및 이들의 염과 산화물을 형성하는 다른 원소들을 들 수 있다. 또 다른 바람직한 성분(I)는 Mg, Al 및 Si와 이들의 염 및 산화물이다.
- [0034] 본 발명의 방법의 단계 a)는, 전술한 내용에 의거하여 특히 바람직한 상이한 금속들(M)의 2종 이상의 금속염들(MS)이 7보다 큰 pH에서 탄산암모늄, 수산화암모늄, 우레아, 알칼리금속 탄산염 및 수산화물을 침전제로서 첨가함으로써 추가의 성분(I)과 함께 침전되도록 수행하는 것이 특히 바람직하다.
- [0035] 이 때, 본 발명에 의한 방법의 단계 a)로부터 형성된 현탁액(S)은 용매(L)중에 본 발명에 의한 고형물(F)를 포함하고, 여기서 고형물(F)는 사용된 금속염(MS)의 금속(M) 및/또는 상기 추가의 성분(I)의 수산화물 및/또는 탄산염 및/또는 산화물, 또는 전술한 성분들의 혼합물을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0036] 본 발명의 방법의 단계 b)에서 분리는 일반적으로 당업자에게 알려진 통상의 고체-액체 분리 방법에 의해서 현탁액(S)으로부터 고형물(F)을 분리 제거함으로써 수행한다. 이와 같은 방법의 예로서는, 여과, 용매의 증발, 원심분리 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0037] 본 발명의 방법의 단계 b)에서 분리는 연속적으로 또는 회분식으로 수행할 수 있다. 단계 b)의 연속적인 작업 방식이 바람직하다.
- [0038] 본 발명의 방법의 단계 b)에서 분리의 다른 바람직한 실시양태에서, 분리는 여과에 이어서 고형물(F)을 1회 이상 세척하는 형태로 수행된다. 이 때 세척은 당업자에게 알려진 방법, 예를 들면 막 공정에 의해서 수행할 수 있다. 여과, 압착 건조(pressing dry), 슬러리화, 세척 및 압착 건조의 형태로 또 다른 실시양태에 의해 분리를 수행하는 것이 바람직하다. 특히 여과 및 압착 건조 형태로 분리시킨 후에 여러 차례 슬러리화, 세척 및 압착 건조의 처리 단계들을 수행하는 것이 바람직하다.
- [0039] 본 발명에 있어서, 슬러리화는 고형물(F)을 용매(L)에 현탁시키는 것을 포함한다.
- [0040] 본 발명에 있어서, 압착 건조는 최대로 형성되는 고형물 케이크내에서 입자들 사이의 모세관 물의 분율에 대응하는 액체의 분율이 달성될 때까지 고형물(F)의 현탁액으로부터 액체를 압착시키는 것을 포함한다. 그러므로, 이러한 압착 건조는 본 발명의 방법의 단계 b)에서 후처리의 개념으로 건조를 수행하는 것과는 다르다.
- [0041] 본 발명의 방법의 단계 b)의 또 다른 바람직한 실시양태에 의하면 분리는 연속적으로 또는 회분식으로 수행할 수 있다. 분리를 연속적으로 수행하는 것이 특히 바람직하다. 세척을 위한 막 공정을 사용해서 분리를 연속적으로 수행하는 것이 매우 바람직하다.
- [0042] 이러한 실시양태가 특히 유리한데, 그 이유는 본 발명의 방법의 단계 a)에서 침전으로부터 본 발명의 방법의 단계 b)로 전달된 어떤 염 또는 다른 물질이라도 고형물(F)로부터 제거될 수 있으므로, 이중 금속 촉매(K)의 순도, 따라서 활성이 증가될 수 있기 때문이다.
- [0043] 본 발명의 방법의 단계 b)는 고형물(F)을 현탁액으로부터 분리 제거한 후에 후처리를 하거나 후처리를 하지 않고 수행할 수 있다. 차후에 이중 금속 촉매(K)의 품질을 향상시키기 위해서 고형물(F)의 후처리를 제공하는 것이 바람직하다.
- [0044] 본 발명의 방법의 단계 b)의 개념에서 후처리는 일반적으로 1회 이상 고형물(F)을 건조시키는 것 및/또는 고형물(F)을 하소시키는 것을 포함한다. 하소는 단계 a)에서 침전시키고 단계 b)에서 고형물(F)을 분리시킨 후에



고형물(F)가 금속(M), 추가의 성분(I) 및 경우에 따라 산소를 임의의 비율로 포함하는 혼합 상 및/또는 합금의 형태로 존재하지 않을 경우에만 필요하다.

- [0045] 하소 형태의 후처리를 제공하는 경우에, 하소는 건조 이후에 수행하는 것이 바람직하다.
- [0046] 단계 a)에서 침전시키고 단계 b)에서 분리시킨 후에 고형물(F)이 금속(M), 경우에 따라 추가의 성분(I) 및 경우에 따라 산소를 임의의 비율로 포함하는 혼합 상 및/또는 합금을 포함하는 경우에, 상기 고형물(F)은 이미 본 발명에 의한 이중 금속 촉매(K)이며, 경우에 따라서 후술하는 바와 같이 건조 및 경우에 따라 분류의 형태로 후 처리해야 할 필요가 있을 뿐이다.
- [0047] 후처리 개념에서의 건조는 공기중에서 대기압(1013 hPa)하에 150℃ 내지 250℃ 범위의 온도에서 수행하는 것이 바람직하다. 특히 공기중에서 대기압(1013 hPa)하에 약 180℃의 온도하에 건조를 수행하는 것이 바람직하다.
- [0048] 본 발명의 방법의 단계 b)를 회분식으로 수행할 경우, 접촉 건조기(예: 패들 건조기)를 사용하여 건조를 수행하는 것이 바람직하다.
- [0049] 본 발명의 방법의 단계 b)를 연속적으로 수행할 경우, 건조를 위해 분무 건조를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0050] 건조 형태의 회분식 후처리에서 건조 단계에서의 고형물(F)의 일반적인 체류 시간은 4 내지 18 시간 범위이다. 약 12 시간의 체류 시간이 바람직하다.
- [0051] 건조 형태의 연속적인 후처리에서 건조 단계에서의 고형물(F)의 일반적인 체류 시간은 0.1 내지 60초, 바람직하게는 1 내지 10초 범위이다.
- [0052] 고형물(F)의 하소는 일반적으로 약 250℃ 내지 650℃, 바람직하게는 약 300℃ 내지 600℃의 온도에서 수행한다. 건조의 경우와 마찬가지로, 하소는 공기중에서 대기압(1013 hPa)하에 수행하는 것이 바람직하다.
- [0053] 하소 단계에서의 고형물(F)의 체류 시간은 일반적으로 2 내지 12 시간 범위, 바람직하게는 약 4 시간이다.
- [0054] 하소를 연속적으로 수행하고자 하는 경우, 하소는 예를 들면 본 발명의 방법의 단계 c)의 유동층과는 다른 유동층에서, 또는 회전식 튜브 퍼니스(furnace), 터널 요로, 이동층 반응기 또는 당업자에게 알려진 유사한 장치에서 수행할 수 있다. 당업자라면 일반적으로 각각의 경우에 장치를 어떻게 구성하여야 하는지를 잘 알것이다.
- [0055] 형성되는 이중 금속 촉매(K)는  $M_1:M_2:I_1O:I_2O$  형태의 혼합물 및/또는 합금을 포함하는 것이 바람직하고, 여기서 성분  $M_1$ ,  $M_2$ 는 본 발명에 의한 금속(M)을 포함하고, 성분  $I_1O$  및  $I_2O$ 는 바람직한 추가 성분(I)의 적어도 일부분의 산화물을 포함한다. 동시에, 상기 식은 100%까지 가산되는 생성물 이중 금속 촉매(K)의 성분들의 질량 분율을 나타내고 있다.  $M_1$ 은 Mn이고 상기 식에서 질량 분율은 2 내지 65%인 것이 특히 바람직하다.  $M_2$ 는 Co이고 질량 분율은 2 내지 80%인 것이 특히 바람직하다.  $I_1O$ 는  $Al_2O_3$ 이고 질량 분율은 5 내지 75%인 것이 바람직하다. 또한,  $I_2O$ 는  $MgO$ 이고 질량 분율은 5 내지 70%인 것이 바람직하다.
- [0056] Mn과 Co의 질량 분율이 유사한 이중 금속 촉매(K)가 매우 바람직하다. 이 경우에, Mn/Co 비율은 2:1 내지 1:2인 것이 바람직하고, 1.5:1 내지 1:1.5인 것이 특히 바람직하다.
- [0057] 또한, 형성되는 이중 금속 촉매(K)는 외경이 20  $\mu m$  내지 1500  $\mu m$ 인 입자들을 포함하는 것이 바람직하고, 입자들의 외경이 30  $\mu m$  내지 600  $\mu m$ 인 것이 특히 바람직하며, 30  $\mu m$  내지 100  $\mu m$ 인 것이 매우 바람직하다. 이 경우에 입자 크기 분포는 예를 들면 레이저 광 산란 또는 체분류에 의해서 측정할 수 있다.
- [0058] 당업자라면 침전시에 입자 크기를 조절하는 방법을 잘 알 것이다. 이러한 입자 크기의 조절은 예컨대 침전조에서 충분히 긴 체류 시간에 의해 달성할 수 있다.
- [0059] 이중 금속 촉매(K)가 소정의 범위보다 더 큰 입자 크기 분포의 분획을 갖는다면, 본 발명의 방법의 본 발명에 의한 단계 b)의 또 다른 바람직한 실시양태에서 후처리는 분류를 더 포함한다. 가능한 분류 방법이 당업자에게 잘 알려져 있으며, 그 예로는 체분류 또는 체분리를 들 수 있다.
- [0060] 분류 이후에 얻어지는 과도하게 큰 입자들의 분획은, 본 발명의 방법의 본 발명에 의한 단계 b)의 특히 바람직한 다른 실시양태에서, 분쇄 및 분류로 다시 처리한다.
- [0061] 상기 다른 바람직한 실시양태에 의한 이와 같은 분류, 및 특히 분쇄와 추가의 분류를 수행하는 것이 유리한데, 그 이유는 이런 식으로 공학적인 이유에서 이상적으로 사용될 수 있는 입자 크기에 대비해서 이중 금속 촉매의



촉매 비표면적을 최적화시킬 수 있기 때문이다. 비교적 작은 입자들은 응집하거나 분진을 형성하는 경향이 있어서 공학적인 견지에서는 불리한 반면에, 비교적 큰 입자들은 보다 낮은비표면적을 가지므로 본 발명의 방법의 바람직한 공간-시간 수율 면에서 불리하다.

[0062] 본 발명의 방법 및 바람직한 실시양태 및 단계 b)에 대한 추가의 실시양태들이 특히 유리한데, 그 이유는 사용된 임의의 추가 성분(I) 및 1종 이상의 금속(M)의 공침 및 후처리를 제어할 수 있으므로, 형성되는 이중 금속 촉매(K)의 다공성 및 이중 금속 촉매(K)의 표면상의 1종 이상의 금속(M)의 촉매 활성 부위의 형태를 높은 수율 및 바람직한 크기에 가까운 작은 입자크기 분포로 질소 도핑된 탄소 나노튜브를 얻을 수 있도록 설정할 수 있기 때문이다.

[0063] 따라서, 이중 금속 촉매(K)는 다공성 구조를 갖고, 그 표면은 1종 이상의 금속(M)의 촉매 활성 부위를 갖는다. 그러므로, 본 발명에 의한 이중 금속 촉매(K)를 사용해서 사용된 이중 금속 촉매(K)의 중량당 질소 도핑된 탄소 나노튜브의 보다 높은 수율을 얻을 수 있는데, 다공성 이중 금속 촉매(K)의 내부도 출발 물질에 접근할 수 있기 때문이다.

[0064] 이중 촉매의 경우에 잘 알려진 바와 같이, 이중 금속 촉매(K)의 컨디셔닝(conditioning)이 추가의 후처리법으로서 유리할 수 있다. 이러한 컨디셔닝은 예를 들면 촉매 성질을 개선할 목적으로 반응성 대기, 또는 예를 들면 스팀을 사용해서 처리하는 것을 포함한다. 컨디셔닝은 성형 및/또는 분류 단계 이전 또는 이후에 수행할 수 있다. 특별한 경우에, 반응성 기체, 예컨대 수소, 탄화수소, CO 또는 이러한 기체들의 혼합물로 이중 촉매(K)를 컨디셔닝하는 것이 특히 반응성 이중 금속 촉매(K)를 얻기 위해서 유리할 수 있다. 이와 같은 컨디셔닝에 의하면 이중 금속 촉매(K)에 존재하는 금속 화합물의 산화 상태를 변경시킬 수 있지만, 형성되는 촉매 구조의 형태에도 영향을 미칠 수 있다. 촉매를 직접 사용하거나, 환원성 컨디셔닝 또는 이중 금속 촉매(K)에 존재하는 금속 화합물을 상응하는 카바이드로 완전히 또는 부분적으로 전환시키는 형태의 다른 컨디셔닝을 하는 것이 바람직하다.

[0065] 본 발명의 방법의 단계 c)에서 유동층 내로 이중 금속 촉매(K)를 도입하는 것은 연속적으로 또는 회분식으로 수행할 수 있다. 이중 금속 촉매(K)를 유동층 내로 연속적으로 도입하는 것이 바람직하다. 이중 금속 촉매(K)를 도입하기 전에 전술한 바와 같이 환원시키거나, 이것을 금속(M)의 산화 형태로 첨가하거나, 심지어 침전된 수산화물 또는 탄산염의 형태로 첨가할 수 있다.

[0066] 본 발명의 방법의 단계 c) 내지 e)에 사용된 유동층은 기포 형성 유동층, 난류 유동층 또는 기체 분사류가 통과하는 유동층을 포함하고 유동층이 내부적으로 또는 외부적으로 순환하는 반응 공간을 포함할 수 있다. 또한, 이중 금속 촉매(K)를 사전에 입자들이 충전된 유동층 내로 도입할 수도 있다. 이러한 입자들은 비활성 입자이고/이거나 전체적으로 또는 부분적으로 추가의 이중 금속 촉매(K)로 이루어질 수 있다. 또한, 이러한 입자들은 탄소 나노튜브 또는 질소 도핑된 탄소 나노튜브의 응집체일 수 있다.

[0067] 상기 방법을 수행하는데 사용되는 유동층은 적당한 고내열성 스틸 또는 촉매 효과에 대하여 비활성인 물질, 예를 들면 흑연 또는 용융 실리카를 포함할 수 있다. 이러한 물질들이 사용되는 이유는 본 발명에 의한 유동층을 포함하는 반응 영역내의 조건에 의해서 물질에 주어지는 특정한 요구사항 때문이다.

[0068] 상기 방법의 본 발명에 의한 단계 d)에서 반응은 일반적으로 탄소와 질소를 포함하는 1종 이상의 출발 물질(E)를 사용하거나, 적어도 하나의 출발 물질은 탄소를 포함하고 적어도 하나의 출발 물질은 질소를 포함하는 2종 이상의 출발 물질들(E)을 사용해서 수행한다. 이 반응은 탄소와 질소를 포함하는 1종 이상의 출발 물질(E)를 사용해서 수행하는 것이 바람직하다. 상기 반응은 후술하는 반응 영역내의 조건하에서 기체 형태로 존재하는 질소 함유 유기 화합물을 포함하는 1종 이상의 출발 물질(E)을 사용해서 수행하는 것이 특히 바람직하다. 상기 반응은 아세토니트릴, 디메틸포름아미드, 아크릴로니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴, 피리딘, 피롤, 피라졸, 피롤리딘 및 피페리딘으로 이루어진 군중에서 선택되는 1종 이상의 출발 물질(E)을 사용해서 수행하는 것이 매우 바람직하다.

[0069] 또한, 탄소와 질소를 포함하는 1종 이상의 출발 물질(E) 이외에도, 질소를 전혀 함유하지 않는 추가의 출발 물질(E)를 사용하는 것이 바람직하다. 메탄, 에탄, 프로판, 부탄 및 후술하는 반응 영역내의 조건하에서 기체 형태로 존재하는 고급 지방족 화합물, 그리고 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 부타디엔 및 후술하는 반응 영역내의 조건하에서 기체 형태로 존재하는 고급 올레핀, 아세틸렌 또는 후술하는 반응 영역내의 조건하에서 기체 형태로 존재하는 방향족 탄화수소로 이루어진 군중에서 선택되는 추가의 출발 물질(E)를 사용하는 것이 바람직하다.

[0070] 본 발명에 의한 유동층에서, 본 발명의 방법의 단계 d)로서의 반응을 수행하기 위한 반응 영역이 존재하며, 상

기 반응 영역은 본 발명에 의한 반응 온도, 본 발명에 의한 반응 압력 및 도입된 기체의 본 발명에 의한 기체 속도를 특징으로 한다.

- [0071] 도입된 기체들은 기체 상내에 본 발명에 의한 1종 이상의 출발 물질(E) 및 추가의 기체들을 포함할 수 있다. 추가의 기체들은 수소 및/또는 비활성 기체를 포함하는 것이 바람직하다. 비활성 기체는 희귀 기체 또는 질소를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0072] 반응 영역내로 도입되는 기체 혼합물의 조성은 일반적으로 수소 0-90 부피%, 질소 또는 아르곤과 같은 비활성 기체 0-90 부피% 및 기체 상태로 존재하는 1종 이상의 출발 물질(E) 5-100 부피%, 바람직하게는 수소 0-50 부피%, 질소 또는 아르곤과 같은 비활성 기체 0-80 부피% 및 기체 상태로 존재하는 1종 이상의 출발 물질(E) 10-100 부피%, 특히 바람직하게는 수소 0-40 부피%, 질소 또는 아르곤과 같은 비활성 기체 0-50 부피% 및 기체 상태로 존재하는 1종 이상의 출발 물질(E) 20-100 부피%이다.
- [0073] 상기 1종 이상의 출발 물질(E)는 반응 영역에서 기체 형태로 존재하도록, 본 발명에 의한 유동층 내로 도입하기 전에 당업자에게 일반적으로 잘 알려진 장치, 예컨대 열교환기에 의해서 기화시키거나, 다른 물질 상태로 유동층 내로 공급하고 반응 영역내로 도입되기 전에 유동층에서 기화시킬 수 있다.
- [0074] 상기 1종 이상의 출발 물질(E)을 포함하는 기체 스트림은 직접, 또는 본 발명의 방법의 단계 d)의 바람직한 다른 실시양태에 따라서, 예열된 형태로 유동층 및/또는 유동층의 반응 영역내로 도입할 수 있다. 상기 1종 이상의 출발 물질(E)을 포함하는 기체 스트림은 유동층 및/또는 유동층의 반응 영역내로 도입되기 전에 25℃ 내지 300℃로 예열되는 것이 바람직하고, 200℃ 내지 300℃로 예열되는 것이 특히 바람직하다. 이러한 목적으로 사용되는 장치는 일반적으로 당업자에게 알려져 있다.
- [0075] 본 발명의 방법의 단계 d)로서의 반응이 수행되는 반응 영역에서 본 발명에 따른 온도는 일반적으로 300℃ 내지 1600℃ 범위, 바람직하게는 500℃ 내지 1000℃ 범위, 특히 바람직하게는 600℃ 내지 850℃ 범위이다.
- [0076] 너무 낮은 온도는 일반적으로 느린 반응 속도를 유발하므로, 때때로 높은 공간-시간 수율이라는 본 발명에 의한 목적을 달성할 수 없다. 너무 높은 온도는 일반적으로 기체 상태의 1종 이상의 출발 물질(E)의 자발적인 열분해를 유발하므로, 이러한 물질은 이중 금속 촉매(K) 상에서 생성물, 즉, 질소 도핑된 탄소 나노튜브로 더 이상 전환될 수 없다.
- [0077] 본 발명의 방법의 단계 d)로서의 반응이 수행되는 반응 영역에서 본 발명에 따른 압력은 일반적으로 0.05 바아 내지 200 바아 범위, 바람직하게는 0.1 바아 내지 100 바아 범위, 특히 바람직하게는 0.2 바아 내지 10 바아 범위이다.
- [0078] 본 발명에 의한 압력 및 바람직한 압력은 본 발명에 의한 상기 온도 및 바람직한 온도와 함께 반응 영역에서 일반적으로 모든 출발 물질(E), 특히 바람직한 출발 물질(E)로 하여금 기체상에 존재할 수 있도록 하는 조건을 생성한다. 전술한 바와 같이, 1종 이상의 출발 물질(E)을 기체 상으로 유동층내에 도입하지 않는다면, 반응 영역의 상류에 이러한 조건을 갖는 유동층내의 기화 영역을 제공하거나, 전술한 바와 같은 1종 이상의 출발 물질(E)의 기화용 장치를 예를 들면 전술한 조건하에서 작동시킬 필요가 있다.
- [0079] 본 발명의 방법의 유동층은 일반적으로 단계 d)에서, 적어도 반응 영역에서, 기체 속도가 유동층에 존재하는 모든 입자들에 대한 최소 유동화 속도의 1.1 내지 60배가 되도록 설정되는 방식으로 작동한다. 상기 기체 속도는 최소 유동화 속도의 2 내지 30배인 것이 바람직하고, 5 내지 20배인 것이 특히 바람직하다. 또한, 상기 기체 속도는 유동층내 각각의 입자의 침강 속도보다 더 작게 설정되는 것이 바람직하다.
- [0080] 너무 높은 기체 속도는 비교적 미세한 응집체 입자, 구체적으로 반응을 거의 또는 전혀 거치지 않은 촉매의 배출을 유발한다. 너무 낮은 기체 속도는 비교적 큰 응집체의 탈유동화를 유발하여, 바람직하지 못한 반응기 내용물의 케이킹(caking)을 유발한다.
- [0081] 최소 유동 속도는 유동층의 작동과 관련하여 당업자에게 알려진 용어로서 문헌 [Daizo Kunii, Octave Levenspiel, "Fluidization Engineering", 2nd Edition, Butterworth-Heinemann Boston, London, Singapore, Sydney, Toronto, Wellington 1991]에 상세하게 설명되어 있다. 이러한 최소 유동화 속도를 측정하는 방법 역시 당업자에게 알려져 있다. 최소 유동화 속도는 각 입자의 침강 속도와는 다르다. 당업자라면 이러한 차이에 대한 이론적 배경을 잘 알 것이다. 그러나, 보다 나은 이해를 도모하기 위해서 말하자면, 각각의 입자의 침강 속도는 이러한 각각의 입자들의 층의 최소 유동화 속도보다 더 크다고 할 수 있다.
- [0082] 이 속도들을 각각 측정하는 것이 가능한데, 그 이유는 이중 금속 촉매(K)의 입자 크기가 본 발명의 방법 또는

그 바람직한 변형예중 하나에 의해서 정해지기 때문이다.

- [0083] 바로 앞서 설명한 조건 또는 기체 속도에 유동층 또는 적어도 유동층의 반응 영역을 작동시키는 것이 유리한데, 그 까닭은 이러한 작업이 유동층으로부터의 각 입자의 배출을 방지할 수 있는 동시에 충분한 혼합, 따라서 1종 이상의 기체상 출발 물질(E)를 포함하는 기체 스트림과 고형물의 접촉을 확보함으로써, 본 발명에 의한 이중 금속 촉매(K) 상에서 최대 전환율을 얻을 수 있기 때문이다. 유동화와 관련된 입자 특성, 예를 들면 입자 밀도 및 직경의 분포가, 본 발명의 방법에 사용되어 질소 함유 탄소 나노튜브의 높은 고유 수율(첨가된 촉매의 질량당 생성되는 생성물 질량)을 제공하는 이중 금속 촉매(K)의 경우에는 특히 넓기 때문에, 본 발명에 의한 방법을 바로 위에 설명한 실시양태에 따라서 수행하는 것이 특히 유리하다.
- [0084] 각 입자의 침강 속도보다 더 낮도록 기체 속도를 설정하는 요건을 충족시키기 위한 대안으로서, 배출된 입자를 재순환시키기 위한 장치, 예를 들면 사이클론을 유동층의 하류에 장착시킬 수 있다. 작동 이상이 있는 경우에 배출을 방지할 수 있도록 전술한 요건에 더하여 위와 같은 구성 요소를 부가할 수도 있다.
- [0085] 본 발명에 의한 실시양태 및 본 발명의 방법의 단계 d)의 바람직한 실시양태에 의하면, 본 발명에 의한 질소 도핑된 탄소 나노튜브(NCNT)가 이중 금속 촉매(K) 상에서 형성되며, 그 결과 본 발명에 의하면 이중 금속 촉매(K)의 입자들이 분해되고 질소 도핑된 탄소 나노튜브(NCNT)와 이중 금속 촉매(K)의 잔류물의 응집체 입자들이 형성된다.
- [0086] 본 발명의 방법의 단계 e)에서 질소 도핑된 탄소 나노튜브(NCNT)의 배출은 일반적으로 소정의 최대 응집체 직경에 도달한 질소 도핑된 탄소 나노튜브(NCNT)의 응집체 입자들을 유동층으로부터 제거할 수 있는 방식으로 수행된다.
- [0087] 본 발명의 방법의 단계 e)에서 배출은 회분식으로 또는 연속적으로 수행할 수 있다. 본 발명의 방법의 단계 e)의 회분식 실시양태는 성장 시간이 경과한 후에 적당한 배출 장치에 의해서 유동층으로부터 간단히 이탈시킴으로써 수행할 수 있다. 여기서, 1종 이상의 출발 물질(E)을 포함하는 기체 스트림을 유동층 내로 도입하는 것을 사전에 중단할 수 있다.
- [0088] 그러나, 본 발명의 방법의 단계 e)로서의 배출은 연속적으로 수행하는 것이 바람직하다. 특히 단계 e)를 연속적으로 수행하고 유동층이 선별(screening) 배출 장치를 구비하는 것이 바람직하다. 이와 같은 장치가 당업자에게 잘 알려져 있으며, 그 예로는 체를 들 수 있고, 여기서 미립자의 유동층 및 유동층의 반응 영역으로의 재순환 역시 이루어져야 한다. 이러한 장치에 의하면 선택된 최대 직경보다 큰 직경을 갖는 응집체만이 반응기로부터 배출되고 보다 작은 입자들은 반응기에 남아 있게 된다.
- [0089] 이러한 장치는 유동층에 내부적으로 장착시키거나, 유동층 밖에 외부적으로 배치하여 운송 도관을 통해 유동층에 연결시킬 수 있다. 예를 들면, 상기 장치는 적당한 체로 이루어지거나, 예를 들면 지그재그형 분류기에 의한 공기 분류를 수행할 수 있다.
- [0090] 선별 장치를 사용하는 연속적인 실시양태가 특히 유리한데, 그 이유는 이와 같은 방식으로 질소 도핑된 탄소 나노튜브(NCNT)의 수율 및 잔류 이중 금속 촉매(K)의 함량에 근거하여 일정한 생성물 품질을 확보할 수 있기 때문이다.
- [0091] 본 발명의 전체적인 방법 및 바람직한 실시양태에 의하면, 예기치 않게 유리한 방식으로, 유동층에서 질소 도핑된 탄소 나노튜브(NCNT)를 연속적으로 이중 촉매에 의해 생산할 수 있다. 구체적으로, 금속염 용액(MS)로부터의 연속적인 침전과 후속하는 유동층에서의 반응 단계에 맞게 조정된 특성을 달성하기 위한 후처리 단계(위 참조: 입자 크기 설정 및 적당한 처리)를 병용하여 이중 금속 촉매(K)를 제조함으로써 질소 도핑된 탄소 나노튜브(NCNT)를 제조하기 위한 예기치 못하게 유리한 실시양태가 밝혀졌다.
- [0092] 또한, 본 발명의 방법에 의해 제조된 이중 금속 촉매(K)는 차후 사용시에 질화물의 형성을 나타내지 않고, 질소 도핑된 탄소 나노튜브(NCNT)의 촉매 활성을 전혀 상실하지 않는다는 사실이 예기치 않게 밝혀졌다. 따라서, 구체적으로 하기 실시예에 개시된 바와 같은 사용된 이중 금속 촉매(K)의 질량당 질소 도핑된 탄소 나노튜브(NCNT)의 수율을 얻을 수 있다.
- [0093] 전반적으로 볼 때, 본 발명의 방법에 의하면 사용된 촉매의 질량을 기준으로 한 높은 수율과 매우 우수한 품질 및 높은 흑연계 물질의 분율을 겸비한 질소 도핑된 탄소 나노튜브(NCNT)를 제조할 수 있으며, 이와 동시에 이러한 탄소 나노튜브는 매우 좁은 기하학적 치수 분포를 갖는다.
- [0094] 본 발명에 의한 방법의 또 다른 장점으로는, 대규모화가 간단하다는 것을 들 수 있는데, 개시된 본 발명의 방법

의 처리 단계들의 모든 실시양태를 연속적으로 간단한 방식에 따라 당업자에 의해 용이하게 대규모화될 수 있는 장치에 의해 수행할 수 있기 때문이다.

[0095] 본 발명의 방법 및 그 바람직한 변형예에 의해 제조된 질소 도핑된 탄소 나노튜브(NCNT)는 이중 금속 촉매(K)의 함량이 낮기 때문에 사실상 항상 추가의 처리없이 사용될 수 있다.

[0096] 그럼에도 불구하고 추가의 처리가 필요하다면, 질소 도핑된 탄소 나노튜브(NCNT)를 해당하는 목적으로 당업자에 게 일반적으로 잘 알려진 방법을 더 사용해서 정제할 수 있다(예: 촉매 및 지지체 잔류물을 화학적으로 용해하는 방법, 극소량으로 형성된 비정질 탄소를 산화시키는 방법 또는 비활성 또는 반응성 기체중에서 열에 의해 후 처리하는 방법).

[0097] 또한, 생성된 탄소 나노튜브를 화학적으로 기능화하여 예를 들면 매트릭스에 대한 향상된 결합력을 얻거나, 의도하는 방식으로 표면 성질을 소정의 용도에 맞출 수 있다.

[0098] 본 발명에 의해 제조된 질소 도핑된 탄소 나노튜브(NCNT)는 많은 물질에, 기계적 강화, 전기 전도도 증가, 착색, 난연성 증가를 목적으로 첨가제로서 사용될 수 있다.

[0099] 본 발명에 의해 제조된 질소 도핑된 탄소 나노튜브(NCNT)를 중합체, 세라믹 또는 금속에 전기 및/또는 열 전도도 및/또는 기계적 특성을 개선하기 위해서 복합체의 성분으로서 사용하는 것이 바람직하다.

[0100] 또한, 본 발명에 의해 제조된 질소 도핑된 탄소 나노튜브(NCNT)를 전도체 트랙 및 전도성 구조물을 제조하는데 사용하는 것이 바람직하다.

[0101] 전지, 커패시터, VDU(평판 VDU) 또는 조명 장치 및 전계 효과 트랜지스터에 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0102] 본 발명에 의해 제조된 질소 도핑된 탄소 나노튜브(NCNT)의 다른 용도로는 저장 매체, 예를 들면 수소 또는 리튬용 저장 매체로서 사용하는 용도, 막에 예컨대 기체 정제용 막에 사용하는 용도, 촉매로서 또는 예컨대 화학 반응에 촉매 활성인 성분들에 대한 지지체 물질로서 사용하는 용도, 연료 전지에 사용하는 용도, 의료 분야에, 예를 들면 세포 조직 성장 제어를 위한 골격으로서 사용하는 용도, 진단 분야에, 예를 들면 마커(marker)로서 사용하는 용도, 및 화학 및 물리 분석에(예를 들면 원자력 현미경에) 사용하는 용도를 들 수 있다.

[0103] 이하에서는 몇가지 실시예에 의거하여 본 발명의 방법 및 본 발명에 따라 사용된 촉매를 더욱 상세히 설명하고자 하나, 후술하는 실시예가 본 발명의 보호범위를 제한하는 것은 결코 아니다.

## [0104] 실시예

### [0105] 본 발명에 의한 촉매의 제조

#### [0106] 실시예 1:

[0107] 탈이온수 2441.4 ml 중의  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  947.3 g, 탈이온수 2441.4 ml 중의  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  830.1 g, 탈이온수 1709 ml 중의  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  1757.8 g 및 탈이온수 1709 ml 중의  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  1494.1 g의 네 가지 용액을 제조하였다. 상기 Mn 함유 용액과 Co 함유 용액 및 Al 함유 용액과 Mg 함유 용액을 각각 혼합하고 실온에서 5분 동안 교반하였다. 이어서 수득한 두 가지 용액을 마찬가지로 혼합하고 5분 동안 교반하였다. 흐림 현상이 있다면 묽은  $\text{HNO}_3$ 를 적가하여 용해시켰다. 이런 식으로 수득한 용액을 이하에서는 용액 A라 하였다. 이하에 용액 B로서 언급한 용액은, 탈이온수 4882.8 ml에 NaOH 1464.8 g을 교반시킴으로써 제조하였다. 실온에서, 두 가지 용액 A와 B를 펌프에 의해서 밸브 혼합기를 통해 운반함으로써 충분히 연속적으로 혼합되도록 확보하였다. 수득한 현탁액 스트림을 탈이온수 약 500 ml의 초기 공급원료를 함유한 용기에 교반하에 pH를 10으로 유지시키면서 수집하였다. 용액 A의 부피 유속은 2.8 l/h이었다. 용액 B의 부피 유속은 일정한 pH를 보장하도록 연속적으로 조정하였다. 이런 식으로 수득한 고형물을 여과한 후에 치환 세척에 의해서 NaOH를 세척 제거하였다. 여과 케이크를 밤새 180℃하에 공기중에서 건조시킨 후에 공기중에서 400℃하에 4 시간 동안 하소시켰다. 하소에 의해서 흑색 고형물 1046.9 g을 수득하였다. 사용된 성분들의 이론적 비율은  $\text{Mn}:\text{Co}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{MgO} = 17:18:44:21$ 이었다.

#### [0108] 실시예 2:

[0109] 탈이온수 1439 ml 중의  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  863.4 g, 탈이온수 1439 ml 중의  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  736.8 g, 탈이온수 575.6 ml 중의  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  264.8 g 및 탈이온수 431.7 ml 중의  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  230.2 g의 네 가지 용액을



제조하였다. 상기 Mn 함유 용액과 Co 함유 용액 및 Al 함유 용액과 Mg 함유 용액을 각각 혼합하고 실온에서 5 분 동안 교반하였다. 이어서 수득한 두 가지 용액을 마찬가지로 혼합하고 5분 동안 교반하였다. 흐름 현상이 있다면 묽은  $\text{HNO}_3$ 를 적가하여 용해시켰다. 이런 식으로 수득한 용액을 이하에서는 용액 A라 하였다. 이하에 용액 B로서 언급한 용액은, 탈이온수 2099.3 ml에 NaOH 544.3 g을 교반시킴으로써 제조하였다. 실온에서, 두 가지 용액 A와 B를 펌프에 의해서 밸브 혼합기를 통해 운반함으로써 충분히 연속적으로 혼합되도록 확보하였다. 수득한 현탁액 스트림을 탈이온수 약 500 ml의 초기 공급원료를 함유한 용기에 교반하에 pH를 10으로 유지시키면서 수집하였다. 용액 A와 용액 B의 부피 유속은 각각 2.8 l/h 및 약 1.5 l/h이었다. 용액 B의 부피 유속은 일정한 pH를 보장하도록 연속적으로 조정하였다. 이런 식으로 수득한 고형물을 여과한 후에 치환 세척에 의해서 NaOH를 세척 제거하였다. 여과 케이크를 밤새 180℃하에 공기중에서 건조시킨 후에 공기중에서 400℃하에 4 시간 동안 하소시켰다. 하소에 의해서 흑색 고형물 550 g을 수득하였다. 사용된 성분들의 이론적 비율은  $\text{Mn}:\text{Co}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{MgO}=36:39:16:9$ 이었다.

[0110] **질소 함유 탄소 나노튜브의 제조**

[0111] 본 발명의 방법에 의해 질소 도핑된 탄소 나노튜브를 제조하는 네 가지 실시예를 이하에 제시하였다. 모든 관련 실험 파라미터들은 하기 표 1에 나타내었으며, 이하에는 실시예 5(하중량이 낮은 촉매, 공급 기체에 에틸렌을 첨가하지 않음)을 상세히 설명하였다.

[0112] **실시예 5:**

[0113] 실시예 1에서 얻은 촉매 1.24 g을 내열성 스테인레스 스틸로 제조되고, 내경이 100 mm인 유동층 반응기내로 도입하였으며, 유동층 반응기에는 이미 질소 함유 탄소 나노튜브 응집체 350 g의 초기 공급원료가 존재하는 상태였다. 촉매 입자의 직경은 32  $\mu\text{m}$  내지 90  $\mu\text{m}$  범위이다. 반응기를 외부로부터 750℃의 반응 온도로 가열하고, 반응기가 비활성화된 후에, 아세토니트릴 15 g/분, 질소 25 표준 l/분 및 수소 3.6 표준 l/분으로 이루어진 반응 혼합물을 반응기의 하단에서 천공관을 통해 장치내로 공급하였다. 작업 조건하에 반응기의 하단에서 겉보기 기체 속도는 0.27 m/s이었다. 공급 기체 혼합물을 상류의 전기적으로 가열된 고정층(직경 50 mm, 높이 1000 mm, 유리 라식(Raschig) 링으로 충전됨)에서 생성시키고; 아세토니트릴을 액체 형태로 계량 펌프에 의해 상기 공급 기체 혼합물내로 공급하며; 질소와 수소를 기체 형태로 증발하는 아세토니트릴내로 도입함으로써, 과열된 기체 혼합물이 약 200℃의 온도하에 고정층으로부터 배출되어 유동층 반응기내로 도입되도록 하였다. 유동층에서 초기 공급된 촉매상에서 질소 도핑된 탄소 나노튜브가 형성되었으며, 그 결과 촉매 입자들이 분해되어 질소 도핑된 탄소 나노튜브와 촉매 잔류물의 응집체 입자들이 형성되었다. 공급 기체를 90분의 기간동안 촉매가 완전히 불활성화될 때까지 촉매에 공급하였으며; 촉매의 활성을 기체 크로마토그래피에 의해서 측정된 반응기내 수소 발포량을 통해 모니터하였다. 질소를 사용해서 반응기를 비활성으로 만든 후에, 흑색 분말 220 g을 반응기로부터 취하고 약 350 g의 생성물은 다음 처리 배치를 위해 초기 공급원료로서 반응기에 남겨두었다. 부착된 질소 도핑된 탄소 나노튜브의 구조 및 형태를 TEM 분석에 의해서 측정하였다(FEI로부터 입수한 기기, 모델: 테크나이(Tecnai) 20, 메가뷰(Megaview) III, 제조업체에 의해 규정된 방법). 혼입된 질소의 양을 ESCA 분석에 의해 측정하였다(써모피셔(ThermoFisher)로부터 입수한 기기, 에스칼랩(ESCALab) 220iXL, 제조업체에 의해 규정된 방법). 사용된 촉매에 대한 질소의 함량(수율로 언급함)을 하소 이후의 촉매의 질량( $m_{\text{촉매},0}$ ) 및 반응후의 증량 증가분( $m_{\text{합계}} - m_{\text{촉매},0}$ )에 근거하여 정의하였다. 즉, 수율=  $(m_{\text{합계}} - m_{\text{촉매},0}) / m_{\text{촉매},0}$ 로 하였다. 여기서 상세히 조사한 실시예 5의 경우에, 촉매 g 당 NCNT 8.2 g의 수율이 얻어졌으며, 생성물의 질소 함량은 4.28 중량%이었다.

[0114] 하기 표 1은 전술한 실시예 5와 유사한 방식으로 수행한 다른 실시예들을 보여준다. Mn-Co-Al-Mg 화합물을 주 성분으로 하는 촉매는 사용된 촉매의 중량에 대해 질소 도핑된 탄소 나노튜브의 높은 수율을 제공함을 알 수 있다. 사용된 촉매의 중량에 대한 질소 도핑된 탄소 나노튜브의 수율은 공급 기체에 대한 추가의 탄소 공여체로서 에틸렌을 첨가함으로써 증가시킬 수 있지만, 이 경우에 반응기로부터 취한 생성물의 질소 함량은 감소된다.

표 1

유동층 장치에서 촉매 테스트에 사용한 실험의 개관

실시에	촉매 실시에	촉매 조성 (중량 %)	온도 °C	공급기체 중의 아세토 니트릴 (g/분)	공급기체 중의 에틸렌 (표준 l/분)	공급기체 중의 H <sub>2</sub> (표준 l/분)	공급기체 중의 N <sub>2</sub> (표준 l/분)	수율 NCNT g / 촉매 g	생성물의 질소 함량 (중량 %)
3	1	Mn:Co:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :MgO 17:18:44:21	750	3.9	33	0	3.3	33.5	0.51%
4	1	Mn:Co:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :MgO 17:18:44:21	750	15.3	33	0	3.3	17.4	0.84%
5	1	Mn:Co:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :MgO 17:18:44:21	750	15.0	0	3.6	25	8.2	5.74%
6	2	Mn:Co:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :MgO 36:39:16:9	750	17.2	0	3.6	25	9.3	5.42%

[0115]

[0116]

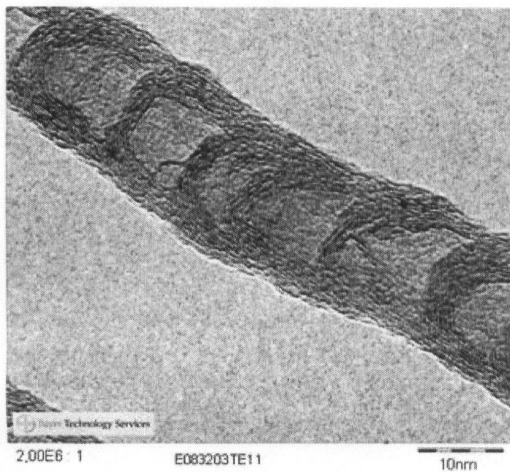
[0117]

도 1은 실시예 5에서 얻은 질소 도핑된 탄소 나노튜브의 투과 전자 현미경 사진이다.

도 2는 실시예 6에서 얻은 질소 도핑된 탄소 나노튜브의 투과 전자 현미경 사진이다.

도면

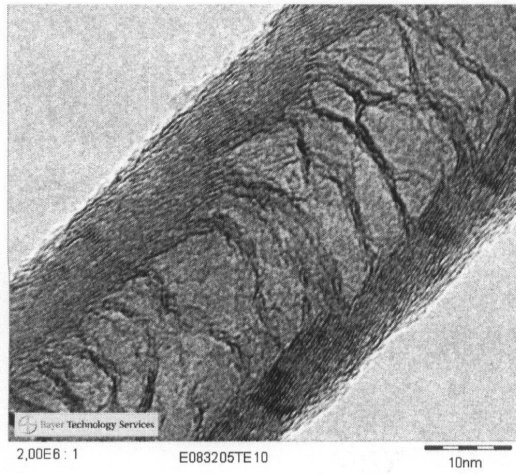
도면1



실시예 5에서 얻은 질소 도핑된 탄소 나노튜브의 투과 전자 현미경 사진



도면2



실시예 6에서 얻은 질소 도핑된 탄소 나노튜브의 투과 전자 현미경 사진