



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0117012  
(43) 공개일자 2012년10월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B32B 27/06 (2006.01) B32B 9/00 (2006.01)  
C07C 53/00 (2006.01) B82B 1/00 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2012-7018113  
(22) 출원일자(국제) 2011년01월14일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2012년07월12일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/021427  
(87) 국제공개번호 WO 2011/088416  
국제공개일자 2011년07월21일  
(30) 우선권주장  
13/006,368 2011년01월13일 미국(US)  
(뒷면에 계속)

(71) 출원인  
어플라이드 나노스트럭처드 솔루션스, 엘엘씨.  
미국 메릴랜드 21220 발티모어 이스턴 블러바드  
2323  
(72) 발명자  
샤, 투샤르, 케이.  
미국 메릴랜드 21044, 컬럼비아, 리버 런 6417  
애드콕, 대니얼, 제이.  
미국, 메릴랜드 21044, 컬럼비아, 버틀러 코트  
5308  
말레키, 해리, 씨.  
미국 메릴랜드 21009, 애빙턴, 메도우 밸리 드라  
이브 3304  
(74) 대리인  
특허법인씨엔에스

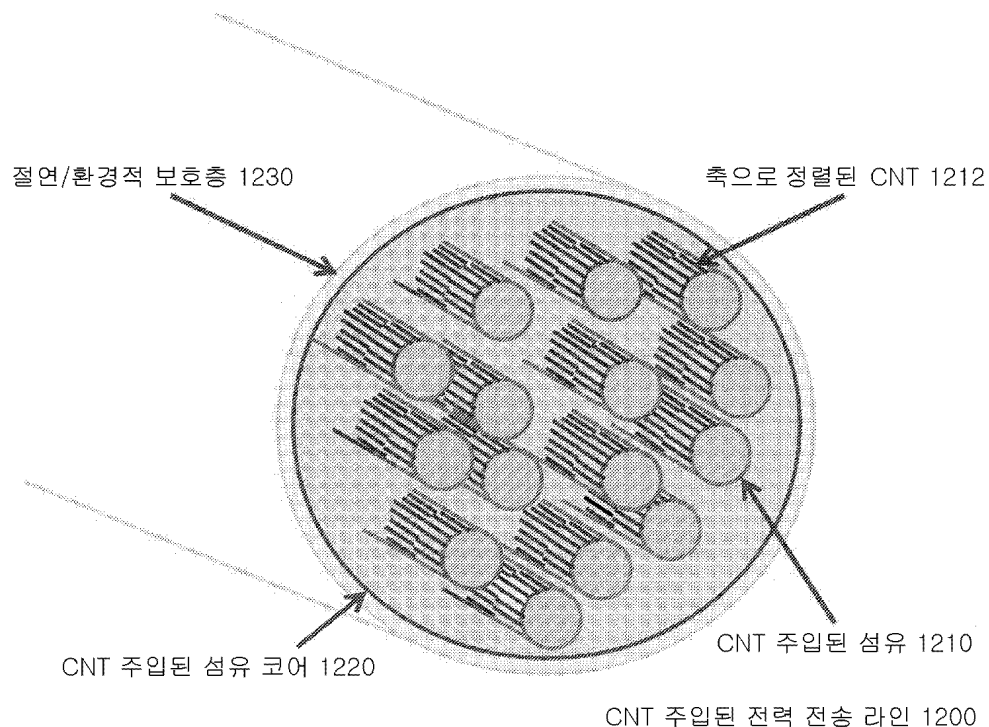
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 전력 전송 라인 향상을 위한 자가 실드 와이어로서 CNT 주입된 섬유

(57) 요약

와이어는 섬유 축으로 평행하게 정렬된 주입된 탄소 나노튜브인 복수의 탄소 나노튜브 주입된 섬유를 포함한다. 와이어를 위한 전자기 실드는 섬유 축에 대하여 방사상으로 정렬된 주입된 탄소 나노튜브인 복수의 탄소 나노튜브 주입된 섬유를 포함한다. 복수의 탄소 나노튜브 주입된 섬유는 와이어에 평행한 섬유 축에 대하여 원주상으로 배열된다. 자가-실드 와이어는 1) 주입된 탄소 나노튜브가 섬유 축에 평행하게 정렬되는 복수의 탄소 나노튜브 주입된 섬유를 포함하는 와이어; 그리고 2) 탄소 나노튜브가 섬유 축에 대하여 방사상으로 정렬되는 복수의 탄소 나노튜브 주입된 섬유를 포함하는 전자기 실드를 포함한다. 와이어의 탄소 나노튜브 주입된 섬유의 축과 전자기 실드 세어의 탄소 나노튜브 주입된 섬유의 축은 평행하다.

대표도



(30) 우선권주장

61/295,621 2010년01월15일 미국(US)

61/385,923 2010년09월23일 미국(US)

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

자가-실드 와이어로 사용하기 위한 복합재에 있어서,

복합재 매트릭스에 배열된 복수의 CNT 주입된 섬유를 포함하는 탄소 나노튜브(CNT) 주입된 섬유 코어로서, 상기 CNT 주입된 섬유 코어의 각각의 CNT 주입된 섬유가 섬유 물질의 표면 상에 직접 주입된 CNT를 갖는 복합재 섬유 물질을 포함하는, 상기 탄소 나노튜브(CNT) 주입된 섬유 코어; 및

상기 CNT 주입된 섬유 코어의 최외각 층 상에 형성된 열 가소성 물질의 필름을 포함하는, 복합재.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 CNT 주입된 섬유 코어를 둘러싼 복수의 CNT 주입된 섬유를 포함하는 CNT 주입된 섬유 실드를 더 포함하며, 상기 CNT 주입된 섬유 실드의 각각의 CNT 주입된 섬유는 섬유 물질의 표면 상에 직접 주입된 CNT를 갖는 복합재 섬유 물질을 포함하며, 상기 CNT 주입된 코어는 와이어에 전하 이동 매질을 제공하는,

복합재.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 CNT 주입된 코어는 와이어에 전하 이동 매질을 제공하도록 형성되는,

복합재.

### 청구항 4

제1항에 있어서,

전하 이동 매질을 제공하도록 구성되며 상기 CNT 주입된 코어를 둘러싼 전도성 와이어를 더 포함하는,

복합재.

### 청구항 5

제4항에 있어서,

상기 전도성 와이어는 알루미늄과 구리 중 하나로 이루어지는,

복합재.

### 청구항 6

제2항에 있어서,

상기 CNT 주입된 섬유 실드의 각각의 CNT 주입된 섬유는 상기 섬유 물질의 축에 방사상으로 정렬되고 상기 섬유 물질의 축에 수직인,

복합재.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 CNT 주입된 섬유 코어의 각각의 CNT 주입된 섬유는 상기 섬유 물질의 축을 따라 축으로 정렬되고 상기 섬유 물질의 축에 수직인,

복합재.

#### 청구항 8

제6항에 있어서,

상기 CNT 주입된 섬유 코어의 각각의 CNT 주입된 섬유는 상기 섬유 물질의 축을 따라 정렬되고 상기 섬유 물질의 축에 수직인,

복합재.

#### 청구항 9

제2항에 있어서,

상기 열 가소성 물질의 필름은 상기 CNT 주입된 섬유 코어와 상기 CNT 주입된 섬유 실드 사이에 형성되는,

복합재.

#### 청구항 10

제1항에 있어서,

복수의 전이 금속 나노입자를 더 포함하는,

복합재.

#### 청구항 11

제10항에 있어서,

상기 나노입자는 철을 포함하는,

복합재.

#### 청구항 12

제2항에 있어서,

상기 CNT 주입된 섬유 실드의 각각의 CNT 주입된 섬유는 매트릭스 물질의 적어도 일부 내에 배치되는,

복합재.

#### 청구항 13

제1항에 있어서,

상기 CNT는 상기 복합재의 약 1 중량% 내지 약 20 중량% 범위로 존재하는,  
복합재.

#### 청구항 14

제1항에 있어서,

상기 섬유 물질은 유리, 탄소 및 세라믹으로부터 선택되는,  
복합재.

#### 청구항 15

제1항에 있어서,

상기 섬유 물질 상에 주입된 제1 CNT는 0.1 미크론 내지 500 미크론 범위의 길이를 갖는,  
복합재.

#### 청구항 16

제1항에 있어서,

상기 섬유 물질 상에 주입된 상기 제1 CNT는 10 미크론 내지 50 미크론 범위의 길이를 갖는,  
복합재.

#### 청구항 17

전자기 차폐(electromagnetic interference)(EMI) 실드 어플리케이션에 사용하기 위한 복합재에 있어서,  
전도성 와이어,

상기 전도성 와이어를 둘러싼 복수의 CNT 주입된 섬유를 포함하는 CNT 주입된 섬유 실드로서, 각각의 CNT 주입된 섬유가 섬유 물질의 표면 상에 직접 주입된 CNT를 갖는 복합재 섬유 물질을 포함하며, 각각의 CNT 주입된 섬유가 상기 섬유 물질의 축을 따라 방사상으로 정렬되고 상기 섬유 물질의 축에 수직이며, 전도성 와이어가 전하 이동 매질을 제공하는, 상기 CNT 주입된 섬유 실드, 및

상기 CNT 주입된 섬유 실드의 최외각 층 상에 형성된 열 가소성 물질의 필름을 포함하는,  
복합재.

#### 청구항 18

매트릭스 물질의 적어도 일부 내에 배치된 탄소 나노튜브(CNT) 주입된 섬유 물질을 포함하는 복합재를 제조하는 방법에 있어서,

상기 매트릭스 물질 내에서 상기 CNT 주입된 섬유 물질의 조절된 배향으로 매트릭스 물질의 일부 내에 CNT 주입된 섬유 물질을 배치하는 단계;

상기 매트릭스 물질을 경화하는 단계로서, 상기 CNT 주입된 섬유 물질의 상기 조절된 배향이 상기 섬유 물질의 축에 대하여 상기 CNT 주입된 섬유 물질을 정렬하도록, 주입된 CNT의 상대적인 배향을 조절하는, 상기 매트릭스 물질의 경화 단계; 및

축 배향이 요구되는 경우, 상기 섬유 물질의 축을 따라 상기 섬유 물질의 축에 평행하게 정렬되도록, 상기 섬유 물질 상에 주입된 CNT를 재배열하는 단계

를 포함하는,

복합재 제조 방법.

## 청구항 19

복합재를 포함하는 패널에 있어서,

상기 복합재는,

복합재 매트릭스 내에 배열된 복수의 CNT 주입된 섬유를 포함하는 탄소 나노튜브(CNT) 주입된 섬유 코어로서, 상기 CNT 주입된 섬유 코어의 각각의 제1 CNT 주입된 섬유가 상기 섬유 물질의 표면 상에 직접 주입된 CNT를 갖는 복합재 섬유 물질을 포함하며, 상기 CNT 주입된 섬유 코어의 각각의 CNT 주입된 섬유가 상기 섬유 물질의 축을 따라 축으로 정렬되고 상기 섬유 물질의 축에 수직인, 상기 탄소 나노튜브(CNT) 주입된 섬유 코어;

상기 CNT 주입된 섬유 코어를 둘러싼 복수의 CNT 주입된 섬유를 포함하는 CNT 주입된 섬유 실드로서, 상기 CNT 주입된 섬유 실드의 각각의 CNT 주입된 섬유가 상기 섬유 물질 표면 상에 직접 주입된 CNT를 갖는 복합재 섬유 물질을 포함하며, 상기 CNT 주입된 섬유 실드의 각각의 CNT 주입된 섬유가 상기 섬유 물질의 축에 방사상으로 정렬되고 상기 섬유 물질의 축에 수직인, 상기 CNT 주입된 섬유 실드; 및

상기 CNT 주입된 섬유 실드의 최외각 층으로 형성된 열-가소성 물질의 필름

을 포함하며,

상기 패널은 자가 실드 와이어로서 사용하기 위한 장치와 인터페이스하며,

상기 패널은 전기 접지를 더 포함하는,

패널.

## 청구항 20

복합재를 포함하는 패널에 있어서,

상기 복합재는,

전도성 와이어;

상기 전도성 와이어를 둘러싼 복수의 CNT 주입된 섬유를 포함하는 CNT 주입된 섬유 실드로서, 각각의 제2 CNT 주입된 섬유는 상기 섬유 물질의 표면 상에 직접 주입된 CNT를 갖는 복합재 섬유 물질을 포함하며, 각각의 CNT 주입된 섬유는 상기 섬유 물질의 축에 방사상으로 정렬되고 상기 섬유 물질의 축에 수직이며, 상기 전도성 와이어가 전하 이동 매질을 제공하는, 상기 CNT 주입된 섬유 실드; 및

상기 CNT 주입된 섬유 실드의 최외각 층 상에 형성된 열가소성 물질의 필름

을 포함하며,

상기 패널은 자가-실드 와이어로서 사용하기 위한 장치와 인터페이스하며,

상기 패널은 전기 접지를 더 포함하는,

패널.

## 명세서

## 기술분야

[0001] [관련 출원에 대한 기재]

[0002] 본 출원은 그 전문이 모든 목적을 위하여 본 명세서에 참조로 편입된, 2010년 1월 15일자로 출원된 "자가-실드 와이어로서 CNT 주입된 섬유"라는 명칭의 미국 가출원 61/295,621호 및 2010년 9월 23일자로 출원된 "전력 전송 라인 향상된 CNT 주입된 섬유"라는 명칭의 미국 가출원 61/385,923호로부터 35 U.S.C. § 119 하에서 우선권을 주장한다.

[0003] [기술 분야]

[0004] 본 발명의 일 측면은 전력 전송 분야에 관한 것으로, 더 구체적으로 전력 전송 향상을 위한 자가-실드 와이어로서 탄소 나노튜브(CNT) 주입된 섬유에 관한 것일 수 있다.

## 배경 기술

[0005] 다양한 형태의 추가적인 강화를 갖는 알루미늄 도체를 통하여 전력을 운반하며, 미국(및 전세계에 걸쳐 수 km 이상의 지역)을 횡단하는, 전력 전송 라인은 300,000 Km 이상이다. 전력 전송 산업의 중요한 문제점은 스패(span)이 라인 자체의 강도/강성에 의해 제한되는 서스펜딩 전력 라인과 관련된 기반시설 비용뿐만 아니라, 전송/분배 손실(2007년에 최대 6.5%)과 관련된 비용이다. 시간이 흐를수록, 라인은 처지기 시작해서 보수가 필요하다.

[0006] 또한, 전력 전송 및 데이터 전송 라인은, 부분적으로 다른 라인에 의해 생성된 크로스토크(crosstalk), 부유 인덕턴스(stray inductance) 또는 캐패시턴스 및 외부 소스에 의해 생성된 노이즈, 간섭 때문에 신호가 왜곡된다. 신호 왜곡은 2 개의 와이어의 꼬임이 전자기 신호를 상쇄시키는 경우에, 꼬여진 페어의 사용을 통하여 및/또는 와이어 피복재료/절연에서 층을 이루는 마그네틱 포일과 같은 실드 물질의 결합을 통하여 극복되었다. 이와 같은 기술이 크로스토크 및 노이즈와 관련된 문제점을 감소시킨 것으로 보이지만, 이와 같은 기술은 꼬여진 페어 또는 실드 와이어를 이용하는 성분에 상당한 중량 및 비용을 추가시킬 수 있다.

## 발명의 내용

[0007] 본 발명의 일 측면에서, 복수의 탄소 나노튜브 주입된 섬유를 포함하는 와이어가 설명된다. 주입된 탄소 나노튜브는 섬유 축에 평행하게 또는 수직으로 정렬될 수 있다.

[0008] 본 발명의 다른 측면에서, 전체 제품 성능을 향상시킬 수 있고, 중량 및 비용을 감소시킬 수 있는, 내장형 실드 성능을 포함한 자가-실드 와이어 또는 와이어 피복재료가 설명된다. 와이어를 위한 전자기 실드는 복수의 탄소 나노튜브 주입된 섬유를 포함할 수 있다. 주입된 탄소 나노튜브는 섬유 축에 대하여 방사상으로 정렬될 수 있다. 복수의 탄소 나노튜브 주입된 섬유는 와이어에 평행한 섬유 축을 갖는 와이어에 대하여 원주상으로 배열될 수 있다.

[0009] 본 발명의 또 다른 측면에서, 전체 제품 성능을 향상시키고, 중량 및 비용을 감소시키기 위해, 전력 전송 성능을 향상하는 것을 도울 수 있는 높은 강도의 코어를 포함하는 전력 전송 케이블이 설명된다.

[0010] 본 발명의 일부 측면에서, 자가-실드 와이어는 1) 주입된 탄소 나노튜브가 섬유 축에 평행하게 정렬되는 복수의 탄소 나노튜브 주입된 섬유를 포함할 수 있는 와이어; 및 2) 탄소 나노튜브가 섬유 축에 대하여 방사상으로 정렬되는 복수의 탄소 나노튜브 주입된 섬유를 포함할 수 있는 전자기 실드를 포함할 수 있다. 와이어의 탄소 나노튜브 주입된 섬유의 축과 전자기 실드 셰어(share)의 탄소 나노튜브 주입된 섬유의 축은 평행할 수 있다.

[0011] 하기의 상세한 설명으로부터 본 기술의 다른 구성이 당업자에게 명백하게 될 것이며, 여기서 본 기술의 다양한

구성은 예시의 방식으로 나타내고 설명되는 것을 알 수 있다. 실현될 것인 바와 같이, 본 기술은 다른 상이한 구성을 가질 수 있고, 몇 가지 세부 사항은 모두 본 기술의 범위를 벗어나지 않는 다양한 다른 측면에서 변형이 가능하다. 따라서, 도면 및 상세한 설명은 사실상 예시로서 간주되며, 제한적인 것으로 간주되지 않는다.

### 도면의 간단한 설명

[0012]

도 1은 본 발명의 장치에 이용된 연속 CVD 공정을 매개로 AS4 탄소 섬유 상에서 성장된 다중벽 CNT(MWNT)의 투과 전자 현미경(TEM) 이미지를 도시한다.

도 2는 본 발명의 장치에 이용된 연속 CVD 공정을 매개로 AS4 탄소 섬유 상에서 성장된 이중벽 CNT(DWNT)의 투과 전자 현미경(TEM) 이미지를 도시한다.

도 3은 CNT 형성(CNT-forming) 나노입자 촉매가 탄소 섬유 물질 표면에 기계적으로 주입된 배리어 코팅(barrier coating) 내부로부터 성장된 CNT의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지를 도시한다.

도 4는 본 발명의 장치에 이용된 약 40 미크론의 타겟 길이의 20% 이내로 탄소 섬유 물질에서 성장된 CNT의 길이 분포의 균일성을 나타내는 SEM 이미지를 도시한다.

도 5는 CNT 성장에 대한 배리어 코팅제의 효과를 나타내는 SEM 이미지를 도시한다. 배리어 코팅이 적용된 위치에서 밀집, 정렬된 CNT가 성장했고, 배리어 코팅제가 적용되지 않은 위치에서는 어떠한 CNT도 성장하지 않았다.

도 6는 본 발명의 장치에 이용된 약 10% 이내로 섬유에 걸쳐 CNT 밀도의 균일성을 나타내는 탄소 섬유 상에서의 CNT의 저배율 SEM을 도시한다.

도 7은 본 발명의 예시적인 실시예에 따른 CNT 주입된 섬유 물질의 제조 방법을 도시한다.

도 8은 열 전도성 및 전기 전도성 향상을 목표하기 위하여, 연속적인 공정으로, 탄소 섬유 물질에 CNT가 주입될 수 있는 방법을 도시한다.

도 9는 기계적 특성, 특히 전단 강도와 같은 계면 특성의 향상을 목표하기 위하여, "리버스(reverse)" 배리어 코팅 공정을 사용하여, 연속적인 공정으로, 섬유 물질에 CNT가 주입될 수 있는 방법을 도시한다.

도 10은 기계적 특성, 특히 전단 강도 및 층간 파괴 인성과 같은 계면 특성의 향상 목표를 위하여, "하이브리드(hybrid)" 배리어 코팅을 사용하는, 또 다른 연속적인 공정에서, 섬유 물질에 CNT가 주입될 수 있는 방법을 도시한다.

도 11은 층간 파괴 인성에 대한 IM7 탄소 섬유에 주입된 CNT의 효과를 도시한다. 기준 물질은 언사이즈드(unsized) IM7 탄소 섬유인 반면에, CNT 주입된 물질은 섬유 표면에 주입된 15 미크론 길이의 CNT를 갖는 언사이즈드 탄소 섬유이다.

도 12는 본 발명의 일 측면에 따라, 코어 및 도체 모두로서 기능하고, 주입된 탄소 나노튜브가 섬유 축에 평행한 복수의 탄소 나노튜브 주입된 섬유를 포함하는, CNT 주입된 섬유를 갖는 전력 전송 라인을 도시한다.

도 13은 본 발명의 일 측면에 따라, 와이어에 대하여 원주상으로 배열되는 복수의 탄소 나노튜브 주입된 섬유를 포함하고, 주입된 탄소 나노튜브는 섬유 축에 대하여 방사상으로 배치되는, 와이어를 위한 전자기 실드를 도시한다.

도 14는 본 발명의 일 측면에 따라, 도 12의 와이어 둘레에 배치된 도 13의 전자기 실드를 갖는 자가-실드 와이어를 도시한다.

도 15는 본 발명의 일 측면에 따라, 코어 둘레에 배치된 각각의 도체 물질을 갖는, 도 12의 코어로서 기능하는 CNT 주입된 섬유를 갖는 전력 전송 라인을 도시한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013]

하기에 설명되는 상세한 설명은 본 기술의 다양한 구성의 설명으로서 의도되고, 본 기술이 실행될 수 있는 구성만을 나타내는 것으로 의도되지 않는다. 첨부된 도면은 본 명세서에 포함되고, 상세한 설명의 일부를 구성한다. 상세한 설명은 본 기술의 완전한 이해를 제공하는 목적을 위해 특정한 세부사항을 포함한다. 그러나, 당업자는 이러한 특정한 세부사항 없이도 본 기술이 실행될 수 있다는 것을 인식할 수 있을 것이다. 일부



예에서, 주지된 구조체 및 성분은 본 기술의 개념을 모호하게 하는 것을 피하기 위해 블록 선도로 도시한다. 이해를 쉽게 하기 위해, 유사한 성분은 동일 요소 숫자로 라벨이 붙여진다.

- [0014] 본 발명의 일부 측면은 중량을 감소하고 비용을 낮추는 것에 의해 전체 제품 성능을 향상시키는 반면에, 향상된 전력 전송을 제공하는 고강도 코어를 갖는 전력 전송 케이블에 관한 것일 수 있다. 본 발명의 일부 측면에서, 전력 전송 라인은 감소된 전송 손실을 갖는 전력 전송 매체를 제공하기 위해, 복합재 매트릭스 내의 복수의 탄소 나노튜브(CNT) 주입된 섬유를 포함하는 코어를 포함한다. 일 측면에서, 주입된 CNT는 향상된 전기 전도도를 제공하기 위해 섬유 축에 평행하게 정렬되고, 이것은 본 명세서에서 "축 배향(axial orientation)"으로 언급될 수 있다.
- [0015] 본 발명의 다른 측면은 복수의 CNT 주입된 섬유를 포함하는 와이어를 위한 전자기 실드에 관한 것일 수 있다. 일 측면에서, 주입된 CNT는 섬유 축에 대하여 방사상으로 정렬된다. 복수의 탄소 나노튜브 주입된 섬유는 향상된 전자기 실드를 제공하기 위해, 와이어에 평행한 섬유 축을 갖는 와이어에 대하여 원주상으로 정렬될 수 있고, 이것은 본 명세서에서 "방사상 배향(radial orientation)"으로 언급될 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일부 측면에서, 자가-실드 와이어는 1) 주입된 탄소 나노튜브가 방사상 배향에서 섬유 축에 평행하게 정렬되는 복수의 탄소 나노튜브 주입된 섬유를 포함하는 와이어; 및 2) 탄소 나노튜브가 또한 섬유 축에 대하여 방사상 배향으로 정렬된 복수의 탄소 나노튜브 주입된 섬유를 포함하는 전자기 실드를 포함한다. 와이어의 탄소 나노튜브 주입된 섬유의 축과 전자기 실드의 탄소 나노튜브 주입된 섬유의 축은 평행할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 다른 측면에서, CNT 주입된 코어는 전도성 와이어에 의해 둘러싸일 수 있다. 일 측면에서, 전도성 와이어는 전력 전송 케이블의 전력 전송 매체로서 동작될 수 있다. 전력 전송 케이블은 최외각 층으로서 절연 보호 층을 포함할 수 있다. 본 발명의 이와 같은 측면을 따라서, CNT 주입된 코어는 강화된 강성 및 강도를 제공하기 위해 축 배향에서 배열되는 CNT 주입된 섬유를 포함할 수 있으며, 전력 전송 케이블의 스패닝 거리(spanning distance)를 증가시키기 위해 특히 중요할 수 있다. 또한, CNT 주입된 코어는 추가적인 유효 도체 경로를 제공하는 것에 의해 전송 손실 감소에서 도움을 제공할 수 있다.
- [0018] 이하에서는 와이어, EM 실드 및 자가-실드의 제조를 위해 본 명세서에 기술한 CNT 주입된 섬유의 제조에 관한 조성물 및 공정을 설명하며, 이것은 단지 예시적인 것으로 이해된다. 또한, 당업자는 아래에 설명되는 바와 같은 CNT 주입된 섬유 물질에 관한 공정 및 조성물의 측면이, 예를 들어 유리, 아라미드 및 세라믹 섬유 물질에도 동등하게 적용될 수 있다는 것을 인식할 수 있을 것이다. 따라서, 아래에 설명된 방법은 단지 아래의 예시되는 바와 같은 CNT 주입된 섬유 물질이 아닌, 임의의 CNT 주입된 섬유 물질을 제조하기 위해 사용될 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일부 측면은 부분적으로, 섬유 축에 대하여 축 배향 및 방사상 배향 중 하나에 따라 배열된 탄소 나노튜브 주입된("CNT-주입된") 섬유 물질에 관한 것일 수 있다. 탄소 섬유 물질로 CNT의 주입은 예를 들어, 수분, 산화, 마모 및 압축으로부터의 손상을 예방하기 위해 사이징 작용제를 포함하는 많은 기능을 제공할 수 있다. 또한, CNT 기반의 사이징은 복합재 물질에서 섬유 물질과 매트릭스 물질 사이의 계면으로 제공될 수 있다. 또한, CNT는 탄소 섬유 물질을 코팅하는 여러 사이징 작용제 중 하나로서 제공될 수 있다.
- [0020] 더욱이, 섬유 물질 상에 주입된 CNT는, 예를 들어, 섬유 축에 대한 배향에 따라, 열 전도성 및/또는 전기 전도성 및/또는 인장 강도와 같은 섬유 물질의 다양한 특성을 변경할 수 있다. CNT 주입된 섬유 물질을 제조하기 위해 이용된 공정은 실질적으로 균일한 길이 및 분포를 갖는 CNT를 제공해서, 개질된 섬유 물질을 통해 균일하게 유용한 특성을 부여한다. 또한, 본 명세서에 개시된 공정은 스폰가능한 치수의 CNT 주입된 섬유 물질의 제조에 적합하다.

- [0021] 본 발명의 일부 측면은 부분적으로 CNT 주입된 탄소 섬유 물질의 제조 공정에 관한 것이다. 본 명세서에 개시된 공정은 섬유 물질에 종래의 사이징 용액의 적용 전에, 또는 적용에 대신하여 새로이 생성된 섬유 물질에 적용될 수 있다. 대안적으로, 본 명세서에 개시된 공정은 상업적인 섬유 물질, 예를 들어, 표면에 이미 적용된 사이징을 갖는 탄소 토우를 활용할 수 있다. 이러한 측면에서, 후술하는 바와 같이, 비록 배리어 코팅 및/또는 전이 금속 입자가 간접 주입을 제공하는 중간 층으로 제공될 수 있을지라도, 섬유 물질과 합성된 CNT 사이의 직접적인 계면을 제공하기 위하여 사이징이 제거될 수 있다. CNT 합성 이후, 추가적인 사이징 작용제는 필요에 따라 섬유 물질에 적용될 수 있다.
- [0022] 본 명세서에 개시된 공정의 일부는 토우, 테이프, 직물 및 다른 3D 직조된 구조물의 스폰가능한 길이를 따라 균일한 길이 및 분포를 갖는 탄소 나노튜브의 연속 공정을 가능하게 한다. 여러 가지 매트, 직조 및 비직조 직물 등이 본 발명의 공정에 의해 기능화될 수 있지만, 이러한 모 물질의 CNT 기능화 후에 모 토우, 얇 등으로부터 보다 고차의 구조물을 생성할 수도 있다. 예를 들어, CNT 주입된 직조 패브릭은 CNT 주입된 섬유 토우로부터 생성될 수 있다.
- [0023] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "섬유 물질(fiber material)"은 탄소 나노튜브(CNT)가 주입될 수 있는 임의의 물질을 나타낸다. 상기 용어는, 탄소 섬유 등뿐만 아니라, 유리, 아라미드 및 세라믹 섬유 물질을 포함한다.
- [0024] 본 명세서에 사용된 바와 같이, 용어 "탄소 섬유 물질(carbon fiber material)"은 기본적인 구성 성분으로서 탄소 섬유를 가지는 임의의 물질을 나타낸다. 상기 용어는 섬유, 필라멘트, 얇, 토우, 테이프, 직조 및 비직조 직물, 플라이, 매트 등을 포함한다.
- [0025] 본 명세서에 사용된 바와 같이, 용어 "스폰가능한 치수(spoolable dimension)"는 스폰 또는 맨드릴(mandrel) 상에 물질이 저장될 수 있는, 길이로 제한되지 않는 적어도 하나의 치수를 가지는, 섬유 물질을 나타낸다. "스폰가능한 치수(spoolable dimension)"의 섬유 물질은 본 명세서에 개시된 배치 또는 CNT 주입을 위한 연속 공정 중 하나의 사용을 나타내는 적어도 하나의 치수를 갖는다. 상업적으로 이용가능한 스폰가능한 치수의 하나의 섬유 물질은 800(1 tex = 1 g/1,000 m)의 tex 값 또는 620 yard/lb(Grafil, Inc., Sacramento, CA)를 가지는 ASK 12K 탄소 섬유 토우가 전형적인 예이다. 특히, 예를 들어 큰 스폰은 특별한 주문이 요구될지라도, 상업적인 섬유 토우는 예를 들어, 5 lb, 10 lb, 20 lb, 50 lb 및 100 lb(높은 중량을 가지는 스폰을 위해, 보통 3k/12K 토우) 스폰을 얻을 수 있다. 본 발명의 공정은 비록 더 큰 스폰이 이용될지라도, 5 lb 내지 20 lb 스폰으로 손쉽게 작동한다. 더욱이, 전처리 작용은 예를 들어 100 lb 또는 그 이상의 매우 큰 스폰가능한 길이를 2개의 50 lb 스폰과 같은 처리하기 쉬운 치수로 나누는 것을 포함한다.
- [0026] 본 명세서에 사용된 바와 같이, 용어 "탄소 나노튜브(carbon nanotube, CNT)"는 단일벽 탄소 나노튜브(single-walled carbon nanotubes, SWNT), 이중벽 탄소 나노튜브(double-walled carbon nanotubes, DWNT), 다중벽 탄소 나노튜브(multi-walled carbon nanotubes, MWNT)를 포함하는 플러린 계의 임의 탄소 수의 원통 형상의 동소체를 나타낸다. CNT는 플러린-유사 구조에 의해 캡핑되거나 또는 단부가 개방될 수 있다. CNT는 다른 물질로 캡슐화되는 것을 포함한다.
- [0027] 본 명세서에 사용된 바와 같이 "길이의 균일성(uniform in length)"은 반응기에서 성장한 CNT의 길이를 나타낸다. "균일 길이(uniform length)"는 CNT 길이가 약 1 미크론 내지 약 500 미크론으로 달라지는, 전체 CNT 길이 중 약  $\pm 20\%$  이하의 공차의 길이를 가지는 것을 의미한다. 1 미크론 내지 4 미크론과 같이 매우 짧은 길이에서, 이런 오차는 전체 CNT 길이의 약  $\pm 20\%$ 로부터 약  $\pm 1$  미크론까지의 범위가 될 수 있는데, 즉 전체 CNT 길이의 약 20%보다 다소 클 수 있다.

- [0028] 본 명세서에 사용된 바와 같이 "분포의 균일성(uniform in distribution)"은 탄소 섬유 물질 상에 CNT의 밀도의 균일성을 나타낸다. "균일 분포(uniform distribution)"는 CNT로 덮인 섬유의 표면적의 백분율로 정의된 약  $\pm 10\%$  범위의 오차를 가지는 탄소 섬유 물질에서 CNT가 밀도를 가지는 것을 의미한다. 이것은 5개의 벽을 가진 8 nm 직경 CNT에 대하여  $\pm 1500 \text{ CNT}/\mu\text{m}^2$  과 동등하다. 이러한 값은 CNT 내부에 채울 수 있는 공간을 상정한다.
- [0029] 본 명세서에 사용된 바와 같이, "주입된(infused)"은 본딩을 의미하고, "주입(infusion)"은 본딩 공정을 의미한다. 이러한 본딩은 공유결합, 이온결합, pi-pi 및/또는 반데르 발스(van der waals force)- 매개의 물리흡착을 포함할 수 있다. 예를 들어, 일 실시예에서, CNT는 섬유 물질에 공유적으로 직접 본딩할 수 있다. 본딩은 CNT와 섬유 물질 사이에 배치된 배리어 코팅 및/또는 중계(intervening) 전이 금속 나노입자를 통한 섬유 물질로의 CNT 주입과 같이 간접적일 수 있다. 본 명세서에 개시된 CNT 주입된 섬유 물질에서, 탄소 나노튜브는 상술한 바와 같이 직접 또는 간접으로 탄소 섬유 물질에 "주입(infused)"될 수 있다. 섬유 물질로 "주입"된 CNT의 특정한 방식은 "본딩 모티프(bonding motif)"로 불린다.
- [0030] 본 명세서에 사용된 바와 같이, 용어 "전이 금속(transition metal)"은 주기율표의 d-블록에서 임의의 원소 또는 이러한 원소들의 합금을 나타낸다. 또한, "전이 금속"이라는 용어는 산화물, 탄화물, 질화물 등과 같은 전이 염기성 전이 금속 원소의 염 형태를 포함한다.
- [0031] 본 명세서에 사용된 바와 같이, 용어 "나노입자(nanoparticle)" 또는 NP, 또는 이와 문언적으로 동등한 용어는 비록 NP가 형태상 구형일 필요는 없지만, 동등한 구형 직경으로 약 0.1 나노미터 내지 약 100 나노미터의 입자 크기를 나타낸다. 특히, 전이 금속 NP는 섬유 물질 상에 CNT 성장을 위해 촉매로서 제공된다.
- [0032] 본 명세서에 사용된 바와 같이, 용어 "사이징 작용제(sizing agent)", "섬유 사이징 작용제(fiber sizing agent)", 또는 단지 "사이징(sizing)"은 섬유의 완전성을 보호하고, 복합재 내의 섬유 물질과 매트릭스 물질 사이의 향상된 계면 작용을 제공하고 및/또는 섬유 물질의 특별한 물리적 성질을 변경 및/또는 향상시키는 코팅으로 섬유 물질의 제조에 사용되는 물질을 총체적으로 언급한다. 일부 측면에서, CNT 주입된 섬유 물질은 사이징 작용제로 행동한다.
- [0033] 본 명세서에 사용된 바와 같이, 용어 "매트릭스 물질(matrix material)"은 임의의 배향을 포함하여, 특별한 배향으로 사이즈화된 CNT 주입된 섬유 물질을 조직화하도록 기능할 수 있는 벌크(bulk) 물질을 언급한다. 매트릭스 물질은 CNT 주입된 섬유 물질의 물리적 성질 및/또는 화학적 성질의 일부 측면을 매트릭스 물질로 제공함에 의하여 CNT 주입된 섬유 물질의 존재에 대한 혜택을 얻을 수 있다.
- [0034] 본 명세서에 사용된 바와 같이, 용어 "물질 체류 시간(material residence time)"은 본 명세서에서 설명되는 CNT 주입 공정 동안 스펙 가능한 치수의 유리 섬유 물질이 CNT 성장 조건에 노출되는 분리 지점에서 시간의 양을 나타낸다. 이러한 정의는 다중 CNT 성장 챔버를 사용할 때 체류 시간을 포함한다.
- [0035] 본 명세서에 사용된 바와 같이, 용어 "선속도(linespeed)"는 본 명세서에서 설명되는 CNT 주입 공정을 통해서 스펙 가능한 치수의 유리 섬유 물질이 공급될 수 있는 속도를 언급하며, 선속도는 CNT 챔버(들) 길이를 물질 체류 시간으로 나누어서 결정되는 속도이다.
- [0036] 본 발명의 일부 측면은 CNT 주입된 섬유 물질을 포함하는 조성물을 제공한다. CNT 주입된 섬유 물질은 스펙 가능한 치수의 섬유 물질, 섬유 물질에 대해 등각으로 배치된 배리어 코팅 및 섬유 물질에 주입된 탄소 나노튜브

(CNT)를 포함할 수 있다. 섬유 물질로 CNT의 주입은 섬유 물질에 각각의 CNT의 직접 본딩, 또는 전이 금속 NP, 배리어 코팅을 매개로 한 간접 본딩, 또는 이들 모두의 본딩 모티프를 포함할 수 있다.

[0037] 이론의 구속 없이, CNT 형성 촉매로 제공된 전이 금속 NP는 CNT 성장 시드 구조물의 형성에 의해 CNT 성장을 촉진할 수 있다. 일 측면에서, CNT 형성 촉매는 배리어 코팅에 의해 막히고 탄소 섬유 물질의 표면에 주입된 탄소 섬유 물질에 기초하여 유지될 수 있다. 이러한 경우에, 전이 금속 나노 입자 촉매에 의해 초기에 형성된 시드 구조는 당 업계에서 흔히 관찰되는 바와 같이 촉매가 CNT 성장의 선단 에지를 따른 이동을 허용하지 않는 연속 비촉매 시드 CNT 성장에 충분하다. 이러한 경우에, NP는 섬유 물질에 CNT의 부착점으로 기능한다. 배리어 코팅의 존재도 추가의 간접 본딩 모티프를 이끌 수 있다.

[0038] 예를 들어, CNT 형성 촉매는 상술한 바와 같이 배리어 코팅으로 막힐 수 있지만, 섬유 물질과 표면 접촉이 없다. 이러한 경우에, CNT 형성 촉매와 섬유 물질 사이에 배치된 배리어 코팅으로 스택된 구조가 형성된다. 어느 경우에도, 형성된 CNT는 탄소 섬유 물질로 주입된다. 일부 실시예에서, 일부 배리어 코팅은 여전히 CNT 형성 촉매가 성장된 나노튜브의 선단 에지를 따르게 한다. 이러한 경우에, 이것은 섬유 물질에, 또는 선택적으로 배리어 코팅에 CNT의 직접 본딩을 일으킨다. 탄소 나노튜브와 섬유 물질 사이에 형성된 실제 본딩 모티프의 본질에 상관없이, 주입된 CNT는 견고하고, CNT 주입된 섬유 물질이 탄소 나노 튜브 성질 및/또는 특징을 나타내게 한다.

[0039] 또한, 이론의 구속 없이, 탄소 섬유 물질에서 CNT가 성장할 때, 반응 챔버에 존재할 수 있는 상승된 온도 및/또는 어느 나머지 산소 및/또는 습기는 탄소 섬유 물질을 손상시킬 수 있다. 또한, 탄소 섬유 물질 그 자체는 CNT 형성 촉매 자체와의 반응에 의해 손상될 수 있다. 이것은 CNT 합성을 위해 사용된 반응 온도에서 탄소 섬유 물질이 탄소 공급원료를 촉매로 작용하게 한다. 이러한 과잉 탄소는 탄소 공급원료 가스의 제어된 도입을 방해하고, 심지어 그것을 탄소로 오버로딩(overloading)하여 촉매를 독(poison)으로 작용하게 할 수 있다.

[0040] 본 발명의 일 측면에서 사용된 배리어 코팅은 탄소 섬유 물질에서 CNT 합성이 용이하도록 고안된다. 이론의 구속 없이, 코팅은 열 분해에 대한 열 배리어를 제공할 수 있고/있거나 상승된 온도의 환경에 섬유 물질의 노출을 억제하는 물리적 배리어일 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 그것은 CNT 형성 촉매와 섬유 물질 사이의 표면 접촉을 최소화할 수 있고/있거나 CNT 성장 온도에서 CNT 형성 촉매에 섬유 물질의 노출을 완화할 수 있다.

[0041] CNT 주입된 섬유 물질을 가지는 조성물은 CNT가 실질적으로 길이의 균일성을 갖도록 제공된다. 본 명세서에 사용된 연속 공정에서, CNT 성장 챔버 상에서 섬유 물질의 체류 시간은 궁극적으로 CNT 성장 및 CNT 길이를 조정하기 위해 조절될 수 있다. 이것은 CNT 성장의 특정한 특징을 조정하기 위한 방법을 제공한다. 또한, CNT 길이는 탄소 공급원료와 운반 기체 유량 및 반응 온도의 조절을 통해 조정될 수 있다. CNT 특징의 추가적인 조정은 예를 들어 CNT를 준비하기 위해 사용된 촉매 사이즈의 조절에 의해 얻어질 수 있다. 예를 들어, 1 nm 전이 금속 나노입자 촉매는 특별히 SWNT를 제공하기 위해 사용될 수 있다. 더욱 큰 촉매는 주로 MWNT를 준비하기 위해 사용될 수 있다.

[0042] 추가적으로, 이용된 CNT 성장 공정은 사전 형성된 CNT가 용매 용액 상에 현탁되거나 분산되고 섬유 물질에 수동적으로 적용되는 공정에서 일어날 수 있는 CNT의 결속 및/또는 응집을 방지하면서, 섬유 물질 상에 균일하게 분배된 CNT를 갖는 CNT 주입된 섬유 물질을 제공하는데 유용하다. 이러한 응집된 CNT는 섬유 물질에 약하게 접촉되는 경향이 있고, 특정한 CNT 성질을 약하게 나타낸다. 일부 실시예에서, 범위 백분율로 나타낸 최대 분포 밀도는 섬유 피복된 표면적에서 5개의 벽과 약 8 nm 직경 CNT를 상정할 때, 약 55%만큼 높을 수 있다. 이런 범위는 "채울 수 있는" 공간으로 CNT 내부 공간을 고려하여 계산된다. 다양한 분포/밀도 값은 공정 속도와 조정된 가스 조성물뿐만 아니라 표면상의 분산된 촉매에 따라 얻어질 수 있다. 일반적으로 일련의 주어진 변수를 위해, 약 10% 이내의 범위 백분율이 섬유 표면에 걸쳐 얻어질 수 있다. 증가된 밀도가 여전히 양호할지라도, 낮은 밀도와 긴 CNT가 열적 특징 및 전기적 특징을 향상시키는데 유용한 반면, 높은 밀도와 짧은 CNT는 기계적

특징을 향상시키는데 유용하다. 낮은 밀도는 긴 CNT가 성장할 때 발생할 수 있다. 이것은 낮은 촉매 입자 수득률 때문에 높은 온도와 보다 빠른 성장의 결과일 수 있다.

- [0043] CNT 주입된 섬유 물질을 가지는 본 발명의 일부 측면의 조성물은 필라멘트, 섬유 얀, 섬유 토우, 테이프, 섬유-브레이드, 직조 직물, 비직조 섬유 매트, 섬유 플라이 및 3D 직조 구조물을 포함할 수 있다. 필라멘트는 약 1 미크론 내지 약 100 미크론의 사이즈 직경 범위를 가지는 높은 중형비 탄소 섬유를 포함한다. 일반적으로 섬유 토우는 필라멘트 다발과 조밀하게 연관되어 있고, 일반적으로 함께 꼬여서 얀이 된다.
- [0044] 얀은 꼬여진 필라멘트의 다발과 인접하게 결합된다. 얀에서 각 필라멘트의 직경은 비교적 균일하다. 얀은 1000 선 미터(linear meter)에 대한 그램의 중량으로 표현되는 '텍스(tex)', 또는 10,000 야드(yard)에 대한 파운드의 중량으로 표현되는 데니어(denier)에 의해 정의되는 변하는 중량을 가지며, 일반적으로, 전형적인 텍스 범위는 약 200 tex 내지 약 2000 tex이다.
- [0045] 토우는 꼬이지 않은 필라멘트의 느슨하게 결합된 다발을 포함한다. 얀에서와 같이, 일반적으로, 토우에서 필라멘트 직경은 균일하다. 또한, 토우는 다양한 중량을 가지며, 일반적으로 약 200 tex 내지 2000 tex의 범위이다. 토우는 종종 토우에서의 수많은 필라멘트의 수, 예를 들어 12K 토우, 24K 토우, 48 K 토우 등으로 특징된다.
- [0046] 테이프는 직물로 조립될 수 있거나 비직조된 평평한 토우일 수 있다. 테이프는 넓이가 다양하고, 일반적으로 리본과 유사한 양면 구조이다. 본 발명의 공정은 테이프의 일면 또는 양면에 CNT 주입과 양립가능하다. CNT 주입 테이프는 평평한 기질 표면에서 "카펫(carpet)" 또는 "포레스트(forest)"와 유사할 수 있다. 또한, 본 발명의 공정은 연속적인 모드로 수행되어서 테이프의 스펙을 기능화할 수 있다.
- [0047] 섬유 브레이드는 촘촘하게 패키징된 섬유의 루프(rope) 유사 구조물을 나타낸다. 이러한 구조는, 예를 들면 얀으로부터 모일 수 있다. 브레이드 구조물은 비어있는 부분을 포함하거나, 다른 중심 물질로 모일 수 있다.
- [0048] 본 발명의 일부 측면에서, 많은 1차 섬유 물질 구조물은 직물 또는 시트 유사 구조물로 조직화될 수 있다. 이것은, 예를 들어 상술한 바와 같이 직조된 탄소 직물, 비직조된 탄소 섬유 매트 및 탄소 섬유 플라이 이외에 테이프를 포함한다. 이러한 고차 구조물은 모 섬유에 이미 주입된 CNT를 가지고 모 토우, 얀, 필라멘트 등에서 모일 수 있다. 대안적으로 이러한 구조물은 본 명세서에서 설명되는 CNT 주입 공정을 위한 기질로 제공될 수 있다.
- [0049] 본 발명에 사용될 수 있는 임의의 섬유를 만드는데 사용된 전구체에 근거하여 분류된 탄소 섬유의 세가지 타입, 즉 레이온, 폴리아크릴로나이트릴(PAN), 피치가 있다. 셀룰로오스 물질인 레이온 전구체로부터 탄소 섬유는 약 20%의 상대적으로 낮은 탄소 함량을 가지고, 섬유는 낮은 강도와 강성을 가지는 경우가 있다. 폴리아크릴로나이트릴(PAN) 전구체는 약 55%의 탄소함량을 가진 탄소 섬유를 제공한다. 일반적으로 PAN 전구체에 근거한 탄소 섬유는 표면 결함의 감소로 다른 탄소 섬유 전구체에 근거한 탄소 섬유보다 더 높은 인장 강도를 가진다.
- [0050] 페트롤류름 아스팔트, 콜타르 및 폴리비닐 염화물에 근거한 피치 전구체도 탄소 섬유를 제조하기 위해 사용될 수 있다. 비록 피치가 상대적으로 비용이 낮고 탄소 수득률이 높지만, 주어진 배치에서 불균일의 문제를 일으킨다.
- [0051] 섬유 물질로 주입하기 위한 유용한 CNT는 단일벽 CNT, 이중벽 CNT, 다중벽 CNT 및 그 혼합물을 포함한다. 사용



되는 정확한 CNT는 CNT 주입된 섬유의 적용에 의해 결정된다. CNT는 열 전도성 및 전기 전도성 적용 또는 부도체로서 사용될 수 있다. 일부 측면에서, 주입된 탄소 나노튜브는 단일벽 나노튜브이다. 일부 측면에서, 주입된 탄소 나노튜브는 단일벽과 다중벽의 조합이다. 섬유의 일부 최종 용도를 위해, 나노튜브의 하나 또는 다른 타입의 합성에 영향을 주는 단일벽 및 다중벽의 특징에 몇 가지 다른 점이 있다. 예를 들어, 다중벽 나노튜브가 금속인 반면에, 단일벽 나노튜브는 반도체 또는 금속일 수 있다.

[0052] CNT는, CNT 주입된 섬유 물질로 기계적 강도, 적당하게 낮은 전기 저항, 높은 열 전도성 등과 같은 특징적인 특성을 부여한다. 일부 측면에서, 예를 들어 탄소 나노튜브-주입된 섬유 물질의 전기 저항은 모 섬유 물질의 전기 저항보다 낮다. 더 일반적으로, 최종적인 CNT 주입된 섬유가 이러한 특징을 나타내는 정도는 탄소 나노튜브에 대한 섬유 크기 및 밀도 범위에 따라 다르다.

[0053] 본 발명의 일 측면에 따라, 0-55%의 섬유 표면적의 임의의 양은 가령 8nm 직경, 5개 벽 MWNT(다시, 이 계산은 CNT의 채울 수 있는 내부 공간으로 계산됨)로 덮일 수 있다. 이 숫자는 CNT의 직경이 작을수록 낮고, CNT의 직경이 클수록 크다. 55% 섬유 표면적 범위는 약 15,000 CNT/미크론<sup>2</sup>으로 같다. 추가의 CNT 특징은 상술한 CNT 길이에 따른 방식으로 섬유 물질로 부여될 수 있다. 주입된 CNT는 1 미크론, 2 미크론, 3 미크론, 4 미크론, 5 미크론, 6 미크론, 7 미크론, 8 미크론, 9 미크론, 10 미크론, 15 미크론, 20 미크론, 25 미크론, 30 미크론, 35 미크론, 40 미크론, 45 미크론, 50 미크론, 60 미크론, 70 미크론, 80 미크론, 90 미크론, 100 미크론, 150 미크론, 200 미크론, 250 미크론, 300 미크론, 350 미크론, 400 미크론, 500 미크론, 사이의 모든 값을 포함하는 약 1 미크론 내지 약 500 미크론 길이 범위로 달라질 수 있다. 또한, CNT는 예를 들어, 약 0.5 미크론을 포함하는 길이에서 약 1 미크론보다 작을 수 있다. 또한, CNT는 예를 들어, 510 미크론, 520 미크론, 550 미크론, 600 미크론, 700 미크론 및 사이의 모든 값을 포함하는 500 미크론보다 클 수 있다.

[0054] 본 발명의 일부 측면의 조성물은 약 1 미크론 내지 약 10 미크론의 길이를 가지는 CNT를 나타낼 수 있다. 이러한 CNT 길이는 전단 강도를 증가시키기 위한 적용에 유용할 수 있다. 또한, CNT는 약 5 미크론 내지 약 70 미크론의 길이를 가질 수 있다. 이러한 CNT 길이는 만약 CNT가 섬유 방향으로 정렬한다면, 인장 강도를 증가시키기 위한 적용에 유용할 수 있다. 또한, CNT는 약 10 미크론 내지 약 100 미크론의 길이를 가질 수 있다. 이러한 CNT 길이는 기계적 특징뿐만 아니라 전기/열적 특징을 증가시키는데 유용할 것이다. 본 발명의 일 측면에 이용된 공정은 전기 및 열적 특징을 증가시키기 위해 유용할 수 있는 약 100 미크론 내지 약 500 미크론의 길이를 가지는 CNT를 제공할 수도 있다. CNT 길이의 이러한 조절은 탄소 원료 물질과 변하는 선속도와 성장 온도와 연관된 불활성 기체의 유량 조절을 통해 쉽게 얻어진다.

[0055] 일부 측면에서, CNT 주입된 섬유 물질의 스폐가능한 길이를 포함하는 조성물은 CNT의 상이한 길이를 가지는 다양하고 균일한 면적을 가질 수 있다. 본 발명의 일 측면에 따른 전력 전송 케이블에서 사용하기 위해, 예를 들어, 전단 강도 특징을 강화시키기 위해 균일하고 짧은 CNT 길이를 가지는 CNT 주입된 섬유 물질의 제1 부분과 전기 또는 열적 특징을 강화시키기 위해 균일하고 긴 CNT 길이를 가지는 스폐가능한 물질의 제2 부분을 가지는 것이 바람직할 수 있다.

[0056] 본 발명의 섬유 물질로 CNT 주입을 위한 일부 측면의 공정은 CNT 길이를 균일하게 조절할 수 있고, 연속 공정에서 고속으로 스폐가능한 탄소 섬유 물질이 CNT로 기능화될 수 있게 한다. 5초 내지 300초의 물질 체류 시간과 3 피트 길이 시스템을 위한 연속 공정에서 선속도는 어디에서도 약 0.5 ft/min 내지 약 36 ft/min 및 더 큰 범위일 것이다. 속도는 아래의 설명으로 다양한 변수에 따라 선택된다.

[0057] 일부 측면에서, 약 5초 내지 약 30초의 물질 체류 시간은 약 1 미크론 내지 약 10 미크론의 길이를 가지는 CNT를 제조할 수 있다. 일부 측면에서, 약 30초 내지 약 180초의 물질 체류 시간은 약 10 미크론 내지 약 100 미크론의 길이를 가지는 CNT를 제조할 수 있다. 다른 측면에서, 약 180초 내지 약 300초의 물질 체류 시간은 약

100 미크론 내지 약 500 미크론의 길이를 가지는 CNT를 제조할 수 있다. 당업자는 이 범위가 근사치이고 CNT 길이는 반응 온도, 그리고 운반 및 탄소 공급원료 농도 및 유량에 의해 조정될 수 있음을 인식할 수 있을 것이다.

[0058] 본 발명의 CNT 주입된 섬유 물질은 배리어 코팅을 포함할 수 있다. 예를 들어, 배리어 코팅은 알콕시실란, 메틸실록산, 알루목산, 알루미늄, 나노입자, 스핀 온 글라스(Spin-On Glass) 및 유리 나노입자를 포함할 수 있다. 아래의 설명에서, CNT 형성 촉매는 비경화된 배리어 코팅으로 첨가될 수 있고, 그 다음 섬유 물질로 동시에 적용된다. 다른 측면에서, 배리어 코팅 물질은 CNT 형성 촉매의 증착 전에 섬유 물질로 첨가될 수 있다. 배리어 코팅 물질은 후속적인 CVD 성장을 위해 원료 물질로 CNT 형성 촉매의 노출을 허용할 수 있도록 충분히 얇은 두께일 수 있다. 일부 측면에서, 두께는 CNT 형성 촉매의 유효 직경과 같거나 또는 더 작다. 일부 측면에서, 배리어 코팅의 두께는 약 10 nm 내지 약 100 nm이다. 배리어 코팅은 1 nm, 2 nm, 3 nm, 4 nm, 5 nm, 6 nm, 7 nm, 8 nm, 9 nm, 10 nm 및 그 범위의 임의의 값을 포함하는 10 nm 미만일 수 있다.

[0059] 이론의 구속 없이, 배리어 코팅은 탄소 섬유 물질과 CNT 사이의 중간 층으로 제공될 수 있고, 탄소 섬유 물질로 CNT를 기계적으로 주입하기 위해 제공된다. 이러한 기계적 주입은 탄소 섬유 물질로 CNT의 특징을 계속해서 부여하는 반면에, CNT의 조직화를 위한 플랫폼으로서 공급되는 섬유 물질에 견고한 시스템(robust system)을 제공한다. 더욱이, 배리어 코팅을 포함하는 이점은 CNT 성장을 촉진하기 위해 사용된 온도에서 섬유 물질의 가열로 인한 임의의 열적 손상 및/또는 수분의 노출로 인해 생긴 화학적 손상으로부터 섬유 물질에 즉각적인 보호를 제공하는 것이다.

[0060] 본 명세서에 설명된 주입된 CNT는 종래의 섬유 "사이징(sizing)"의 대체물로서 효과적으로 기능할 수 있다. 주입된 CNT는 종래의 사이징 물질보다 더 강건하고 복잡한 물질 상에서 섬유 대 매트릭스 계면을 향상시킬 수 있고, 더 일반적으로, 섬유 대 섬유 계면을 향상시킨다. 실제로, 본 명세서에 기재된 CNT 주입된 섬유 물질은, CNT 주입된 섬유 물질 특성이 주입된 CNT의 특성과 섬유 물질의 특성의 조합일 것이라는 의미에서, 그 자체가 복합재 물질이다. 그 결과로, 본 발명의 일부 측면은 이러한 특징이 결여되어 있거나 이러한 특징을 불충분한 정도로 갖는 섬유 물질에 바람직한 특징을 부여하기 위한 수단을 제공할 수 있다. 섬유 물질은 특정한 적용의 요구를 충족시키기 위해서 설계되거나 맞추어질 수 있다. 사이징으로서 CNT 거동은 소수성 CNT 구조 때문에 수분 흡수로부터 섬유 물질을 보호할 수 있다. 더욱이, 아래에 더 예시되는 바와 같이, 소수성 매트릭스 물질은 향상된 섬유와 매트릭스 상호작용을 제공하기 위해 소수성 CNT와 쉽게 상호작용한다.

[0061] 상술한 주입된 CNT를 가지는 섬유 물질에 제공된 이로온 특징에도 불구하고, 본 발명의 조성물은 "종래의(conventional)" 사이징 작용제를 더 포함할 수 있다. 이러한 사이징은 종류와 기능에 따라 다양하게 달라지며, 예를 들어 계면활성제, 대전방지제, 윤활제, 실록산, 알콕시실란, 아미노실란, 실란, 실라놀, 폴리비닐 알코올, 스타치 및 이들의 혼합물을 포함한다. 이러한 이차적인 사이징 작용제는 CNT 자체를 보호하기 위해 사용될 수 있고, 주입된 CNT의 존재에 의해 제공되지 않는 추가적인 특징을 섬유로 제공할 수 있다.

[0062] 본 발명의 일부 측면의 조성물은 CNT 주입된 섬유 물질을 갖는 조성물을 형성하기 위해 매트릭스 물질을 더 포함할 수 있고, 복합재 매트릭스 코어에 따라 배열될 수 있다. 이러한 매트릭스 물질은 예를 들어, 에폭시, 폴리에스테르, 비닐에스테르, 폴리에테르이미드, 폴리에테르케톤케톤, 폴리프탈아미드, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리이미드, 페놀-포름알데히드, 비스말레이미드를 포함할 수 있다. 본 발명에 유용한 매트릭스 물질은 임의의 알려진 매트릭스 물질(Mel M. Schwartz, Composite Materials Handbook(2d ed. 1992))을 포함할 수 있다. 더 일반적으로 매트릭스 물질은 수지(폴리머), 열경화성이나 열가소성 중 하나, 금속, 세라믹 및 시멘트를 포함할 수 있다.

[0063] 매트릭스 물질로 유용한 열경화성 수지는 프탈릭/말릭 종류 폴리에스테르, 비닐 에스테르, 에폭시, 페놀, 시아네이트, 비스말레이미드 및 나딕이 말단에 캡핑된 폴리이미드(예를 들어, PMR-15)를 포함한다. 열가소성 수지

는 폴리설펜, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리페닐렌, 산화물, 폴리설파이드, 폴리에테르 에테르 케톤, 폴리에테르 설펜, 폴리아미드-이미드, 폴리에테르이미드, 폴리이미드, 폴리아릴레이트 및 액정(liquid crystalline) 폴리에스테르를 포함한다.

[0064] 매트릭스 물질에 유용한 금속은 알루미늄 6061, 2024 및 713 알루미늄 브레이즈와 같은 알루미늄 합금을 포함한다. 매트릭스 물질에 유용한 세라믹은 리튬 알루미늄노규산염과 같은 탄소 세라믹, 알루미늄 및 멀라이트와 같은 산화물, 실리콘 질화물과 같은 질화물 및 실리콘 탄화물과 같은 탄화물을 포함한다. 매트릭스 물질에 유용한 시멘트는 탄화물계 시멘트(팅스텐 탄화물, 크롬 탄화물 및 티타늄 탄화물), 내화 시멘트(팅스텐-토리아 및 바륨-탄화물-니켈), 크롬-알루미나, 니켈-마그네시아 철-지르코늄 탄화물을 포함한다. 임의의 상술한 매트릭스 물질은 단독으로 또는 조합으로 사용될 수 있다.

[0065] 도 1-6은 본 명세서에 설명된 공정에 의해 준비된 섬유 물질의 TEM과 SEM의 이미지를 도시한다. 이런 물질을 준비하는 것을 위한 절차는 실시예 I-III과 아래에 더 상세히 설명되어 있다. 도 1과 2는 연속 공정에서 AS4 탄소 섬유 상에서 개별적으로 준비된 다중벽과 이중벽 탄소 나노튜브의 TEM 이미지를 도시한다. 도 3은 CNT 형성 나노입자 촉매가 탄소 섬유 물질 표면에 기계적으로 주입되고 난 후에 배리어 코팅 내부로부터 성장된 CNT의 주사 전자 현미경(SEM)의 이미지를 도시한다. 도 4는 약 40 미크론의 타겟 길이의 20% 이내로 섬유 물질에서 성장된 CNT의 길이 및 분포의 균일성을 나타내는 SEM 이미지를 도시한다. 도 5는 CNT 성장에 대한 배리어 코팅의 효과를 나타내는 SEM 이미지를 도시한다. 배리어 코팅 적용된 위치에서는 밀집, 정렬된 CNT가 성장했고, 배리어 코팅이 적용되지 않은 위치에서는 어떠한 CNT도 성장하지 않았다. 도 6는 약 10% 이내로 섬유에 걸쳐 CNT 밀도의 균일성을 나타내는 섬유 상에서의 CNT의 지배율 SEM을 도시한다.

[0066] CNT 주입된 섬유 물질은 무수히 많은 적용에 사용될 수 있다. 예를 들어, 개조된 CNT 주입된 섬유는 추진제 적용에 사용될 수 있다. 미국 특허 4,072,546호는 추진제 연소율을 증가하기 위한 흑연 섬유의 사용에 대해 기술한다. 개조된 탄소 섬유 상에서 주입된 CNT의 존재는 이러한 연소율을 더 강화시킬 수 있다. 또한, CNT 주입된 섬유 물질은 내연제 적용에 사용될 수 있다. 예를 들어, CNT는 CNT 주입된 섬유 물질의 층으로 코팅된 물질의 연소를 지연시키는 보호용 차르 층(char layer)을 형성할 수 있다.

[0067] CNT 주입된 전도성 섬유는 초전도체를 위한 전극의 제조에 사용될 수 있다. 초전도 섬유의 제조에 있어서, 부분적으로, 섬유 물질의 열팽창 계수와 초전도 층의 열팽창 계수가 상이하기 때문에, 운반 섬유에 초전도 층의 충분한 접착력을 얻는 것은 어려울 수 있다. 당 업계의 다른 어려운 점은 CVD 공정에 의한 섬유의 코팅 중에 발생한다. 예를 들어, 수소 가스 또는 암모니아와 같은 반응 가스는 섬유 표면을 공격하고/하거나 섬유 표면에 바람직하지 않은 탄화수소 화합물을 형성해서, 초전도 층의 양호한 접착을 어렵게 만들 수 있다. 배리어 코팅을 갖는 CNT 주입된 섬유 물질은 이와 같이 언급된 당 업계의 난점을 극복할 수 있다.

[0068] CNT 주입된 섬유 물질은 대기 우주 및 탄도 적용에서 구조적 성분을 강화할 수 있다. 예를 들어 미사일에서 노즈 콘(nose cones)과 같은 구조, 날개의 선단 에지(leading edge), 플랩(flaps) 및 에어로포일(aerofoils), 프로펠러 및 공기 브레이크(air brake), 작은 비행기의 기체, 헬리콥터 쉘(helicopter shell) 및 로터 블레이드(rotor blades)와 같은 1차 구조 부분, 바닥, 문, 시트, 에어컨 및 2차 탱크와 같은 항공기 2차 구조 부분 그리고 비행기 모터 부분은 CNT 주입된 섬유에 의해 제공된 구조적 강화로부터 유용할 수 있다. 많은 다른 적용에서 구조적 강화는 예를 들어 소해함 선체(mine sweeper hull), 헬멧, 레이돔(radom), 로켓 노즐(rocket nozzles), 구조 스트레처(rescue stretcher) 및 엔진 부품을 포함할 수 있다. 빌딩과 건축물에서, 외부 특징의 구조적 강화는 기둥(column), 페디먼트(pediment), 돔(dome), 처마 돌림띠(cornic) 및 거푸집(formwork)을 포함한다. 마찬가지로, 블라인드, 위생-도기(sanitary-ware), 창틀(window profile) 등과 같은 내부 빌딩 구조는 CNT 주입된 탄소 섬유 재료의 사용으로부터 모두 유용할 수 있다.

[0069] 또한, CNT 주입된 섬유의 전기적 특성은 다양한 에너지와 전기 분야에 영향을 줄 수 있다. 예를 들어, CNT 주



입된 섬유 물질은 풍력 발전 터빈 날(blade), 태양전지 구조, 랩탑, 휴대폰, 컴퓨터 캐비닛과 같은 전자 인클로저에 사용될 수 있고, 여기서 이러한 CNT 주입된 물질은 예를 들어 전자파 차폐(EMI shielding)에 사용될 수 있다. 다른 적용은 전력선, 냉각 장치, 등주(light pole), 회로 판, 전기 연결 박스, 사다리 레일, 광학 섬유, 데이터 라인, 컴퓨터 터미널 하우징과 같은 전력 내장형 구조 및 복사기, 금전 복사기와 같은 사무기기 및 우편 장치를 포함한다.

[0070] 본 발명의 일 측면에 따른, CNT 주입된 섬유 코어 및/또는 CNT 주입된 섬유 실드를 포함하는 전력 전송 라인은 감소된 새깅(sagging) 및 보다 적은 지지체 구조를 갖는 보다 긴 스패(span)를 횡단하는 성능 때문에 기반 시설에 감소된 비용을 제공할 수 있다. 본 발명의 일 측면에 따른, 전력 전송 라인은 목표된 전도성 및 강도를 나타낼 수 있다. 이러한 목표된 전도성 및 강도는 구조체 내의 CNT의 양 및 정렬에 의해 얻어질 수 있다. 섬유의 향상된 목표 전도성 및 강도는 CNT 정렬로 제한되지 않고, CNT 대 CNT, CNT 대 기질 및 CNT 대 매트릭스 접착력을 더 촉진하기 위한 CNT 기능을 포함할 수 있지만, 이것으로 제한되는 것은 아니다. 더욱이, 섬유 종류 그 자체는 이러한 특성에 영향을 주기 위해 쉽게 변경될 수 있다. 본 발명의 일 측면에 따른, 전력 전송 라인은 본 명세서에 설명된 CNT 주입된 섬유를 사용하여 복잡한 형상에 접근을 제공하기 위해 종래의 압출된 와이어 배열을 쉽게 구성할 수 있다.

[0071] 본 발명의 일부 측면에서, CNT 주입을 위한 연속적인 공정은 (a) 스폰가능한 치수의 탄소 섬유 물질의 표면에 탄소 나노튜브 형성 촉매를 위치시키는 단계; 및 (b) 탄소 섬유 물질에서 직접 탄소 나노튜브를 합성하여, 탄소 나노튜브 주입된 탄소 섬유 물질을 형성하는 단계를 포함하는 것을 설명한다. 9 피트 길이 시스템에서, 공정의 선속도는 약 1.5 ft/min 내지 약 108 ft/min 범위일 수 있다. 본 명세서에서 설명된 공정으로 얻어지는 선속도는 짧은 제조 시간으로 상업적으로 상당한 양의 CNT 주입된 섬유 물질을 형성할 수 있게 한다. 예를 들어, 36 ft/min의 선속도에서, (5 중량% 이상으로 섬유에 주입된 CNT) CNT 주입된 섬유의 양은 100 파운드 이상, 또는 5 개의 별도의 토우를 동시에 제조하도록 고안된 시스템(20 lb/tow)에서 하루에 제조된 물질 이상을 초과할 수 있다. 시스템은 한번에 또는 성장대를 반복해서 더 빠른 속도로 더 많은 토우를 제조하도록 구성된다. 또한, 기술분야에서 공지된 바와 같이, CNT 가공에서 일부 단계는 연속적인 동작 방법을 방해하는 상당히 느린 속도를 가진다. 예를 들어, 기술 분야에서 공지된 전형적인 공정에서, CNT 형성 촉매 감소 단계를 수행하는데 1 내지 12 시간이 걸릴 수 있다. 또한, 예를 들어, CNT 성장을 위해 수십 분을 요구하여 CNT 성장 자체가 시간 소모적이고, 본 발명에서 인식된 빠른 선속도를 방해할 수 있다. 본 명세서에 기술된 공정은 이러한 속도 제한 단계를 극복한다.

[0072] 본 발명의 일 측면의 CNT 주입 섬유 물질 형성 공정은 사전 형성된 탄소 나노튜브의 부유물을 탄소 섬유 물질로 적용하려 할 때 발생하는 CNT 얽힘을 피할 수 있다. 다시 말해서, 미리 형성된 CNT는 섬유 물질에 용해되지 않기 때문에, CNT는 묶이거나 얽히는 경향이 있다. 그 결과, 섬유 물질에 약하게 부착된 CNT는 균일하지 않게 분포하게 된다. 그러나, 원한다면, 본 발명의 일 측면의 공정은 성장 밀도를 감소시켜서 섬유 물질의 표면에 매우 균일하게 얽힌 CNT 매트릭스를 제공할 수 있다. 저밀도에서 성장된 CNT는 섬유 물질에 가장 먼저 주입된다. 이러한 측면에서, 섬유는 수직 배열을 유도하는데 충분한 밀도로 성장하지 않고, 결과적으로 섬유 물질 표면에서 얽힌 매트가 된다. 대조적으로, 미리 형성된 CNT의 수동적 적용은 섬유 물질에서 CNT 매트릭스의 균일한 분포 및 밀도를 보장하지 않는다.

[0073] 아래에서 보다 상세하게 설명되는 바와 같이, CNT 주입된 섬유 기반의 와이어는 고유의 분산된 CNT 특성을 통하여 전자기 방해(EMI)를 예방하는 반면에, 향상된 데이터/전력 전송 능력을 제공할 수 있다. 일 측면에 따르면, 특히 스패닝(spanning) 거리를 증가시키는 것이 중요한 전력 전송 라인 적용을 위하여, 실드 적용에서 CNT 주입된 섬유의 사용은 강성 및 강도의 향상뿐만 아니라, 층을 이룬 피복재료 구조체의 필요를 제거함으로써 비용을 감소시킨다. 이제, 본 발명의 일부 측면에 따른 CNT 주입된 섬유 물질의 제조 기술이 설명된다.

- [0074] 도 7은 본 발명의 예시적인 실시예에 따른 CNT 주입된 섬유 물질의 제조 공정(700)의 흐름도를 도시한다.
- [0075] 상기 공정(700)은, 적어도:
- [0076] 섬유 물질을 기능화하는 단계(701);
- [0077] 기능화된 섬유 물질에 배리어 코팅 및 CNT 형성 촉매를 적용하는 단계(702);
- [0078] 섬유 물질을 탄소 나노튜브 합성에 충분한 온도로 가열하는 단계(704); 및
- [0079] 촉매 함유 섬유 물질에서 CVD 매개 CNT 성장을 촉진시키는 단계(706)의 동작을 포함한다.
- [0080] 단계 701에서, 섬유 물질은 기능화되어서, 섬유의 표면 젖음을 향상시키고 배리어 코팅의 접착을 향상시킨다.
- [0081] 탄소 나노튜브를 섬유 물질에 주입하기 위해서, 배리어 코팅으로 균일하게 코팅된 섬유 물질에서 탄소 나노튜브가 합성된다. 일 측면에서, 가장 먼저 섬유 물질을 배리어 코팅으로 균일하게 코팅하고, 그 다음 단계 702로서, 배리어 코팅에 나노튜브 형성 촉매를 배치하는 것에 의하여 이것을 수행할 수 있다. 일부 실시예에서, 배리어 코팅은 촉매 배치 이전에 부분적으로 경화될 수 있다. 이것은 촉매를 수용하여 이것을 배리어 코팅에 끼워넣게 하는 표면을 제공할 수 있고, CNT 형성 촉매와 섬유 물질 사이에 표면이 접촉하게 하는 것을 포함한다. 일부 실시예에서, 배리어 코팅은 CNT 형성 촉매의 배치와 동시에 섬유 물질에 걸쳐서 균일하게 코팅된다. 일단, CNT 형성 촉매 및 배리어 코팅이 배치되면, 배리어 코팅은 완전히 경화될 수 있다.
- [0082] 본 발명의 일부 측면에서, 배리어 코팅은 촉매 배치 이전에 완전히 경화될 수 있다. 이러한 측면에서, 완전히 경화되어 배리어 코팅된 섬유 물질은 플라즈마로 처리되어 표면을 마련하고 촉매를 수용할 수 있다. 예를 들어, 경화된 배리어 코팅을 가지는 플라즈마 처리된 섬유 물질은 CNT 형성 촉매가 배치될 수 있는 거친 표면을 제공할 수 있다. 따라서, 배리어의 표면을 "조도화(roughing)"하는 플라즈마 공정은 촉매 배치를 용이하게 한다. 전형적으로, 조도(roughness)는 나노미터 스케일이다. 플라즈마 처리 공정에서, 나노미터 깊이 및 나노미터 직경의 크리에이터(creator) 또는 침강(depression)이 형성된다. 이러한 표면 개질은 임의의 하나 이상의 여러 가지 다른 기체의 플라즈마를 사용하여 얻을 수 있고, 기체는 아르곤, 헬륨, 산소, 질소 및 수소를 포함할 수 있으며, 이것으로 한정되는 것은 아니다. 일부 실시예에서, 또한, 플라즈마 조도화는 탄소 섬유 물질 그 자체에서 직접 수행될 수 있다. 이것은 탄소 섬유 물질에 배리어 코팅의 접착을 용이하게 할 수 있다.
- [0083] 도 7과 함께 이하에서 더 설명되는 바와 같이, 전이 금속 나노입자를 포함하는 CNT 형성 촉매를 함유하는 액체 용액으로 촉매가 제조된다. 합성된 나노튜브의 직경은 상술한 바와 같은 금속 입자의 크기와 관련된다. 일부 실시예에서, CNT 형성 전이 금속 나노입자 촉매의 상업적인 분산물이 이용가능하고, 희석 없이 사용될 수 있으며, 다른 실시예에서, 촉매의 상업적인 분산물은 희석될 수 있다. 이러한 용액을 희석할 것인가는 상술한 바와 같이 성장된 CNT의 원하는 밀도 및 길이에 따라 다를 수 있다.
- [0084] 도 7을 참조하면, 화학 기상 증착(chemical vapor deposition: CVD) 공정을 기반으로 하고 상승된 온도에서 일어나는 탄소 나노튜브 합성이 도시된다. 특정한 온도는 촉매 선택에 따라 다르지만, 전형적으로 약 500℃ 내지 1000℃ 범위일 수 있다. 따라서, 단계 704는 상술한 범위의 온도로 배리어 코팅된 탄소 섬유 물질을 가열하는 단계를 포함하여 탄소 나노튜브 합성을 돕는다.
- [0085] 그 다음, 단계 706에서, 촉매 함유 탄소 섬유 물질에서 CVD 촉진된 나노튜브 성장이 일어난다. 예를 들어, CVD 공정은 아세틸렌, 에틸렌 및/또는 에탄올과 같은 탄소 함유 공급원료 기체에 의해 촉진될 수 있다. 일반적으로, CNT 합성 공정은 1차 운반 기체로서 불활성 기체(질소, 아르곤, 헬륨)를 사용한다. 탄소 공급원료는 전체 혼합물의 약 0% 내지 약 15% 범위로 제공된다. CVD 성장을 위한 실질적인 내부 환경은 성장 챔버로부

터 습기 및 산소를 제거함으로써 마련된다.

[0086] CNT 합성 공정에서, CNT 형성 전이 금속 나노입자 촉매 자리에서 CNT가 성장한다. 강한 플라즈마 생성 전기장의 존재가 임의적으로 활용되어 나노튜브 성장에 영향을 준다. 다시 말해서, 성장은 전기장의 방향을 따를 수 있다. 플라즈마 분무 및 전기장의 기하학적 구조를 적합하게 조절해서, 수직 배열 CNT(즉, 탄소 섬유 물질에 수직임)가 합성될 수 있다. 어느 조건 하에서는, 플라즈마가 존재하지 않더라도, 가까이 위치한 나노튜브는 수직적인 성장 방향을 유지하여, 카펫(carpet) 또는 포레스트(forest)와 유사한 CNT의 밀집된 배열을 가져올 수 있다. 또한, 배리어 코팅의 존재가 CNT 성장의 방향성에 영향을 줄 수 있다.

[0087] CNT 합성 공정에서, CNT 형성 전이 금속 나노입자 촉매 자리에서 CNT가 성장한다. 강한 플라즈마 생성 전기장의 존재가 임의적으로 활용되어 나노튜브 성장에 영향을 준다. 다시 말해서, 성장은 전기장의 방향을 따를 수 있다. 플라즈마 분무 및 전기장의 기하학적 구조를 적합하게 조절해서, 수직 배열 CNT(즉, 탄소 섬유 물질에 수직임)가 합성될 수 있다. 어느 조건 하에서는, 플라즈마가 존재하지 않더라도, 가까이 위치한 나노튜브는 수직적인 성장 방향을 유지하여, 카펫(carpet) 또는 포레스트(forest)와 유사한 CNT의 밀집된 배열을 가져올 수 있다. 또한, 배리어 코팅의 존재가 CNT 성장의 방향성에 영향을 줄 수 있다.

[0088] 섬유 물질에 촉매를 위치시키는 단계의 동작은 분무 또는 용액의 딥 코팅(dip coating), 또는 예를 들어, 플라즈마 공정을 통한 기상 증착에 의하여 수행될 수 있다. 기술의 선택은 배리어 코팅이 적용되는 방법으로 조정될 수 있다. 따라서, 일부 측면에서, 용매에서 촉매의 용액을 형성한 이후, 분무, 또는 배리어 코팅된 섬유 물질을 용액으로 딥 코팅, 또는 분무와 딥 코팅의 조합에 의해서, 촉매가 적용될 수 있다. 단독으로 또는 조합해서 사용되는 이러한 기술은 1번, 2번, 3번, 4번, 몇 번까지도 사용되어서, 충분히 균일하게 코팅된 CNT 형성 촉매를 함유하는 섬유 물질을 제공할 수 있다. 딥 코팅이 사용될 때, 예를 들어, 제1 딥 베스(dip bath)에서 제1 체류시간 동안 섬유 물질은 제1 딥 베스에 배치될 수 있다. 제2 딥 베스를 사용할 때, 섬유 물질은 제2 체류시간 동안 제2 딥 베스에 배치될 수 있다. 예를 들어, 섬유 물질은 딥 구성물 및 선속도에 따라서 약 3초 내지 약 90초 동안 CNT 형성 촉매의 용액에 적용될 수 있다. 분무 또는 딥 코팅 공정을 사용하여, 섬유 물질은 약 5% 이하의 표면적 내지 약 80%의 높은 표면적의 촉매의 표면 밀도를 가지며, CNT 형성 촉매 나노입자는 거의 단일층이다. 일부 측면에서, 섬유 물질에서 CNT 형성 촉매를 코팅하는 공정은 단지 단일층을 생성하여야 한다. 예를 들어, CNT 형성 촉매의 스택(stack)에서의 CNT 성장은, 섬유 물질에 CNT의 주입 정도를 약화시킬 수 있다. 다른 측면에서, 증발 기술, 전해질 증착 기술 및 금속 유기물, 금속염 또는 기체상 이동을 촉진하는 다른 구성물로서 플라즈마 공급원료 기체에 전이 금속 촉매의 첨가와 같은 당업자에게 공지된 다른 공정을 사용하.여, 전이 금속 촉매는 섬유 물질에 증착될 수 있다.

[0089] 본 발명의 일부 측면의 공정은 연속되도록 고안되기 때문에, 스포가능한 섬유 물질은 일련의 베스에서 딥 코팅될 수 있고, 여기서 딥 베스는 공간적으로 분리된다. 새로운 섬유가 다시 생성되는 연속적인 공정에서, 섬유 물질에 배리어 코팅을 적용하고 경화 또는 부분적으로 경화한 이후, CNT 형성 촉매의 딥 베스 또는 분무가 제1 단계일 수 있다. 새롭게 형성된 섬유 물질을 위한 사이징의 적용 대신에, 배리어 코팅 및 CNT 형성 촉매의 적용이 수행될 수 있다. 다른 측면에서, 배리어 코팅 이후 다른 사이징 작용제의 존재하에서, CNT 형성 촉매는 새롭게 형성된 섬유에 적용될 수 있다. 또한, 다른 사이징 작용제와 CNT 형성 촉매의 이러한 동시적인 적용은 섬유 물질의 배리어 코팅을 가지는 표면 접촉에서 CNT 형성 촉매를 제공하여 CNT 주입을 보장할 수 있다.

[0090] 사용된 촉매 용액은 상술한 바와 같이 임의의 d-블록 전이 금속인 전이 금속 나노입자일 수 있다. 또한, 나노입자는 원소 형태 또는 염 형태에서 d-블록 금속의 합금 및 비합금 혼합물 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 이러한 염 형태는 산화물, 탄화물 및 질화물을 포함하며, 이것으로 제한되지 않는다. 제한적이 아닌 예시적인 전이 금속 NP는 니켈(Ni), 철(Fe), 코발트(Co), 몰리브덴(Mo), 구리(Cu), 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag) 및 이들의 염 및 이들의 혼합물을 포함한다. 일부 측면에서, 배리어 코팅 증착과 동시에 섬유 물질에 직접 CNT 형성 촉매를 적용하거나 주입함에 의하여, 이러한 CNT 형성 촉매는 섬유에 배치된다. 이러한 많은 전이 금속 촉매는 예를 들어, Forrotec Corporation(Bedford, NH)을 포함하는 다양한 공급처로부터 상업적으로 쉽게 이용할 수

있다.

- [0091] CNT 형성 촉매를 섬유 물질에 적용하는데 사용되는 촉매 용액은 CNT 형성 촉매를 균일하게 분산시킬 수 있는 임의의 일반적인 용매일 수 있다. 이러한 용매는, 비 제한적인, 물, 아세톤, 헥산, 이소프로필 알코올, 톨루엔, 에탄올, 메탄올, 테트라하이드로퓨란(THF), 사이클로헥산 또는 제어된 극성을 가지는 어느 다른 용매를 포함해서, CNT 형성 촉매 나노입자의 적당한 분산을 이룰 수 있다. CNT 형성 촉매의 농도는 촉매 대 용매가 약 1:1 내지 1:10000 범위일 수 있다. 배리어 코팅과 CNT 형성 촉매가 동시에 적용될 때에도, 이러한 농도가 사용될 수 있다.
- [0092] 일부 측면에서, 약 500℃ 내지 1000℃ 온도에서 섬유 물질을 가열하여서, CNT 형성 촉매의 증착 이후 탄소 나노튜브를 합성할 수 있다. 이러한 온도로 가열하는 단계는 CNT 성장을 위한 탄소 공급원료의 도입 전에 또는 실질적으로 주입과 동시에 수행될 수 있다.
- [0093] 일부 측면에서, 본 발명은 섬유 물질로부터 사이징 작용제를 제거하는 단계, 섬유 물질에 걸쳐 균일하게 배리어 코팅을 적용하는 단계, 섬유 물질에 CNT 형성 촉매를 적용하는 단계, 탄소 섬유 물질을 적어도 500℃로 가열하는 단계 및 섬유 물질에서 탄소 나노튜브를 합성하는 단계를 포함하는 공정을 제공할 수 있다. 일부 측면에서, CNT 주입 공정의 동작은 섬유 물질로부터 사이징을 제거하는 단계, 섬유 물질에 배리어 코팅을 적용하는 단계, 섬유 물질에 CNT 형성 촉매를 적용하는 단계, 섬유 물질을 CNT 합성 온도로 가열하는 단계 및 촉매 함유 탄소 섬유 물질에서 CVD 매개 CNT 성장을 촉진하는 단계를 포함한다. 따라서, 상업적인 섬유 물질이 사용될 때, CNT 주입된 섬유 물질의 제조 공정은, 섬유 물질에서 배리어 코팅 및 촉매를 배치하는 단계 이전에, 섬유 물질로부터 사이징을 제거하는 별도의 단계를 포함할 수 있다.
- [0094] 탄소 나노튜브를 합성하는 단계는 탄소 나노튜브를 형성하는 수많은 기술을 포함할 수 있고, 함께 계류중이며 본 명세서에서 참조로서 편입되는 미국 특허 공개 2004/0245088호를 포함한다. 본 발명의 섬유에서 성장된 CNT는, 이것으로 제한되는 것은 아닌, 마이크로 캐비티(micro-cavity), 열적 또는 플라즈마 향상된 CVD 기술, 레이저 제거(ablation), 아크 방전(arc discharge), 고압 탄소 모нок사이드(high pressure carbon monoxide, HiPCO)를 포함하는 당해 기술 분야에서 공지된 기술에 의해 수행될 수 있다. 특히, CVD 동안, 그 안에 배치된 CNT 형성 촉매를 가지는 배리어 코팅된 섬유 물질이 직접 사용될 수 있다. 일부 측면에서, 어느 종래의 사이징 작용제는 CNT 합성 전에 제거될 수 있다. 일부 측면에서, 아세틸렌 가스가 이온화되어서, CNT 합성을 위한 저온 탄소 플라즈마의 분출을 생성한다. 플라즈마는 촉매 함유 섬유 물질을 향하여 유도될 수 있다. 따라서, 일부 측면에서, 섬유 물질에서 CNT를 합성하는 것은 (a) 탄소 플라즈마를 형성하는 단계; 및 (b) 섬유 물질에 배치된 촉매로 탄소 플라즈마를 유도하는 단계를 포함한다. 성장된 CNT의 직경은 상술한 바와 같이 CNT 형성 촉매의 크기에 따라 결정된다. 일부 측면에서, 사이징된 섬유 기질은 약 550℃ 내지 약 800℃로 가열되어 CNT 합성을 용이하게 한다. CNT의 성장을 개시하기 위하여, 아르곤, 헬륨, 또는 질소와 같은 공정 기체 및 아세틸렌, 에틸렌, 에탄올 또는 메탄올과 같은 탄소 함유 기체의 두 가지의 기체가 반응기로 주입된다. CNT는, CNT 형성 촉매의 위치에서 성장한다.
- [0095] 일부 측면에서, CVD 성장은 플라즈마 향상(plasma-enhanced)된다. 성장 공정 동안 전기장을 제공하여 플라즈마가 생성될 수 있다. 이러한 조건에서 성장된 CNT는 전기장의 방향을 따를 수 있다. 따라서, 반응기의 기하학적 구조를 조절해서, 수직으로 배열된 탄소 나노튜브는 실린더형 섬유에 대하여 방사상으로 성장될 수 있다. 일부 측면에서, 플라즈마는 섬유에 대하여 방사상 성장을 요구하지 않는다. 테이프, 매트, 직물, 플라이 등과 같은 특징적인 면을 가지는 탄소 섬유 물질에 대하여, 촉매는 일면 또는 양면에 배치될 수 있고, 상응해서 CNT는 일면 또는 양면에서 성장될 수 있다.
- [0096] 상술한 바와 같이, CNT 합성은 스폰가능한 탄소 섬유 물질을 기능화하는 연속적인 공정을 제공하기에 충분한 속



도로 수행된다. 수많은 장치 구조물은 아래 예시된 바와 같이 이러한 연속적인 합성을 용이하게 한다.

- [0097] 본 발명의 일부 측면에서, CNT 주입된 섬유 물질은 "올 플라즈마(all plasma)" 공정에서 제조될 수 있다. 올 플라즈마 공정은 상술한 바와 같은 플라즈마를 가지고 섬유 물질을 조도화하는 단계를 포함해서, 섬유 표면 젖음 특징을 향상시키고 더 균일한 배리어 코팅을 제공하는 것 이외에, 아르곤 또는 헬륨 기반의 플라즈마에서 산소, 질소, 수소와 같은 특정한 활성 기체 종을 사용하여 섬유 물질을 기능화하는 이용을 통하여 역학적 연동(interlocking) 및 화학적 접착을 통하여 코팅 접착을 향상시킬 수 있다.
- [0098] 배리어 코팅된 섬유 물질은 추가의 플라즈마 매개된 수많은 단계를 통해서 최종적인 CNT 주입 생성물을 형성한다. 일부 측면에서, 올 플라즈마 공정은 배리어 코팅이 경화된 이후 제2 표면 개질을 포함할 수 있다. 이것은 섬유 물질에서 배리어 코팅의 표면을 "조도화(roughing)"하여 촉매 증착을 용이하게 하는 플라즈마 공정이다. 상술한 바와 같이, 이것으로 제한되는 것은 아닌, 아르곤, 헬륨, 산소, 암모니아, 수소 및 질소를 포함하는 하나 이상의 여러 가지 임의의 다른 기체의 플라즈마를 사용하여 표면 개질을 얻을 수 있다.
- [0099] 표면 개질 이후, 배리어 코팅된 섬유 물질은 촉매 적용을 진행한다. 이것은 섬유에 CNT 형성 촉매를 위치시키는 플라즈마 공정이다. 전형적으로, CNT 형성 촉매는 상술한 바와 같이 전이 금속이다. 전이 금속 촉매는 자성 유체(ferrofluid), 금속 유기물(metal organic), 금속염, 또는 기상 운반을 촉진하는 다른 조성물의 형태에서 전구체로서 플라즈마 공급원료 기체에 첨가될 수 있다. 촉매는 진공도 불활성 대기도 요구되지 않는 주변 환경의 실온에서 적용될 수 있다. 일부 측면에서, 섬유 물질은 촉매 적용 전에 냉각된다.
- [0100] 올 플라즈마 공정에 연속해서, 탄소 나노튜브 합성은 CNT 성장 반응기에서 일어난다. 이것은 플라즈마 향상된 화학 기상 증착을 사용해서 얻어질 수 있고, 여기서, 탄소 플라즈마는 촉매 함유 섬유에 분무된다. 탄소 나노튜브 성장은 (전형적으로, 촉매에 따라서 약 500°C 내지 1000°C 범위의) 상승된 온도에서 일어나기 때문에, 촉매 함유 섬유는 탄소 플라즈마에 노출되기 전에 가열될 수 있다. 주입 공정을 위해, 섬유 물질은 그것이 연화될 때까지 임의적으로 가열될 수 있다. 가열 이후, 섬유 물질은 탄소 플라즈마를 받도록 준비된다. 예를 들어, 탄소 플라즈마는 기체를 이온화할 수 있는 전기장을 통하여, 아세틸렌, 에틸렌, 에탄올 등과 같은 탄소 함유 기체를 통과시켜서 생성된다. 이러한 저온 탄소 플라즈마는 분무 노즐을 통해서 탄소 섬유 물질로 유도된다. 섬유 물질은 분무 노즐의 약 1 cm 이내와 같이, 분무 노즐에 가까이 인접하여 플라즈마를 받을 수 있다. 일부 측면에서, 플라즈마 분무기에서 섬유 물질 상부에 가열기가 배치되어 섬유 물질의 상승된 온도를 유지한다.
- [0101] 본 발명의 일부 측면에서, 섬유 표면에 밀집한 CNT 배열은 합성될 때 섬유 둘레에 방사상으로 정렬("방사상 배향")될 수 있거나, 섬유 축에 평행하게 재정렬("축 배향")되도록 합성 후에 조절될 수 있다. 섬유에 주입된 CNT의 후-성장 재배향은 기계적 또는 화학적 방법에 의해 또는 전기장의 사용에 의해 얻어질 수 있다. 본 발명의 일 측면에서, 섬유로 주입된 CNT의 후-성장 재배향은 축 배향이 요구된다면, 섬유 물질을 따라 축으로 정렬되고 섬유 물질의 축에 평행하도록 섬유 물질 상에 주입된 CNT의 재배열을 위해 수행될 수 있다. 일 측면에서, CNT 주입된 섬유가 전력 전송 케이블의 전력 전송 매체 및/또는 강화 코어로서 작동한다면, 축 배향이 요구될 수도 있다. 추가적인 측면에서, 예를 들어 CNT 주입된 섬유가 자가-실드 와이어의 EMI 실드로서 작동한다면, 방사상 배향이 요구될 수도 있다.
- [0102] 본 발명의 일부 측면에서, CNT 주입된 섬유는 매트릭스 내에 묶일 수 있거나 풀린(unbound) 건조 섬유로서 존재할 수 있다. 추가적인 측면에 따라서, 복수의 CNT 주입된 섬유는, 예를 들어 강화 코어 및/또는 전력 전송 매체를 제공하기 위해 CNT 주입된 복합재 코어를 형성하도록 복합재 매트릭스 내에 묶일 수 있다. 매트릭스가 사용되는 경우에, 매트릭스는 예를 들어, 세라믹, 금속, 열경화성, 또는 열가소성 물질을 포함하는 임의의 매트릭스 물질을 사실상 포함할 수 있다. 이하의 반응기 구성은 본 발명의 일 측면을 따른, 전력 전송 라인에서 사

용되는 CNT 주입된 섬유를 제조하기 위한 연속적인 탄소 나노튜브 합성에 유용하다.

[0103] 연속적인 탄소 나노튜브 합성의 다른 양태는 섬유 물질에서 직접적으로 탄소 나노튜브의 합성 및 성장을 위한 특정한 장방향 반응기를 포함한다. 반응기는 탄소 나노튜브 함유 섬유를 제조하는 연속적인 인라인(in-line) 공정에서 사용되도록 고안될 수 있다. 일부 실시예에서, CNT는 멀티존(multi-zone) 반응기에서, 대기압 및 약 550℃ 내지 800℃ 범위의 상승된 온도에서 화학 기상 증착(chemical vapor deposition, CVD)을 통하여 성장된다. 합성이 대기압에서 일어난다는 사실은 섬유상 CNT(CNT-on-fiber) 합성을 위한 연속적인 공정 라인으로 반응기의 통합을 용이하게 하는 일 요인이다. 이러한 존(zone) 반응기를 사용하는 연속적인 인라인 공정에 부합하는 다른 장점은 CNT 성장이, 당해 기술에서 전형적인 다른 절차 및 장치 구성물에서의 분(minute) 단위 시간(또는 더 긴 시간)과는 달리, 초(second) 단위로 일어난다는 것이다.

[0104] 다양한 측면에 따른 CNT 합성 반응기는 이하의 특징을 포함한다.

[0105] 장방향 형태의 합성 반응기:

[0106] 당해 기술분야에서 공지된 전형적인 CNT 합성 반응기의 단면은 원형이다. 이는 예를 들어, 역사적인 이유(실린더형 반응기가 종종 실험실에서 사용됨) 및 편리성(유동 역학(flow dynamics)은 실린더형 반응기로 모형화하기 쉽고, 가열기 시스템은 원형 튜브(석영 등)를 용이하게 수용), 제조의 용이성을 포함하는 많은 이유가 있다.

[0107] 일 측면에서, 실린더형 관례를 이탈하여, 본 발명은 장방향 단면을 가지는 CNT 합성 반응기를 제공한다. 이탈의 이유는 하기와 같다.

[0108] 1. 반응기에 의해 제조되는 많은 탄소 섬유 물질은 평평한 테이프 또는 시트 유사 형태와 같이 상대적으로 평면이기 때문에, 원형 단면은 반응기 용적의 비효율적인 사용이다. 이러한 비효율성은 예를 들어, 이하를 포함하여 실린더형 CNT 합성 반응기의 여러 가지 결점을 초래한다.

[0109] a) 충분한 시스템 퍼지(purge)를 유지하는 단계;

[0110] 증가된 반응기 용적은 동일한 수준의 기체 퍼지를 유지하기 위하여 증가된 기체 유동률(gas flow rate)을 요구한다. 이것은 개방 환경에서 높은 용적의 CNT 제조에 비효율적인 시스템을 초래한다.

[0111] b) 증가된 탄소 공급원료 기체 흐름

[0112] 상기 a)에 따르면, 불활성 기체 흐름에서의 상대적인 증가는 증가된 탄소 공급원료 기체 흐름을 요구한다. 12K 탄소 섬유 토우의 용적은 장방향 단면을 가지는 합성 반응기의 전체 용적보다 2000배 적은 것으로 고려된다. 균일한 성장 실린더형 반응기(즉, 장방향 단면 반응기와 동일한 평면화된 탄소 섬유 물질을 수용하는 폭을 가지는 실린더형 반응기)에서, 탄소 섬유 물질의 용적은 챔버 용적보다 17,500배 적다.

[0113] CVD와 같은 기체 증착 공정이 전형적으로 압력과 온도만의 지배를 받더라도, 용적은 증착의 효율성에 중요한 영향을 준다. 장방향 반응기로 여전히 용적 초과가 있다. 이러한 초과 용적은 원하지 않는 반응을 일으키기 쉽다. 그러나 실린더형 반응기는 그 용적의 약 8배를 가진다. 이러한 경쟁 반응이 일어날 더 큰 기회로 인하여, 실린더형 반응기 챔버에서 더 느리게 원하는 반응이 효율적으로 일어난다. CNT 성장에서 이러한 둔화(slow down)는 연속적인 공정의 전개에 문제가 된다. 장방향 반응기 구성의 하나의 이점은 장방향 챔버를 위한 작은 높이를 사용함에 의하여 반응기 용적이 감소되어서, 이러한 용적비는 더 좋아지고 반응기는 더 효율적이 될 수 있다. 본 발명의 일부 측면에서, 장방향 합성 반응기의 전체 용적은 합성 반응기를 통과하는 섬유 물질의 전체 용적보다 단지 약 3000배 더 크다. 또한, 일부 측면에서, 장방향 합성 반응기의 전체 용적은 합성 반응기를 통과하는 섬유 물질의 전체 용적보다 단지 약 4000배 더 크다.

[0114] 또한, 일부 측면에서, 장방형 합성 반응기의 전체 용적은 합성 반응기를 통과하는 섬유 물질의 전체 용적보다 단지 약 10,000배 더 크다. 또한, 실린더형 반응기를 사용할 때, 더 많은 탄소 공급원료 기체는 장방형 단면을 가지는 반응기와 비교하여 같은 유동 퍼센트를 제공하도록 요구되는 것이 명백하다. 일부 다른 측면에서, 합성 반응기는 장방형이 아닌 다각형 형태로 설명되는 단면도를 가지지만, 상대적으로 그와 유사하고 원형 단면을 가지는 반응기와 비교하여 반응 용적에서 유사한 감소를 제공한다는 것이 명백하다.

[0115] c) 온도 분포의 문제

[0116] 상대적으로 작은 직경의 반응기가 사용될 때, 챔버의 중심으로부터 챔버의 벽으로 온도 구배는 최소화된다. 그러나, 상업적 규모의 제조에 사용되는 것과 같이 크기가 증가하면, 온도 구배는 증가된다. 이러한 온도 구배는 섬유 물질 기질에 걸쳐 생산물의 질적 변화를 초래한다(즉, 생산물의 질은 방사상 위치에 따라 변화한다). 이러한 문제는 장방형 단면을 가지는 반응기를 사용할 때 실질적으로 피할 수 있다.

[0117] 특히, 평면 기질이 사용될 때, 반응기 높이는 상향된 기질 규모의 크기로서 유지된 상수이다. 반응기의 상부 플레이트(top plate)와 하부 플레이트(bottom plate) 사이의 온도 구배는 실질적으로 무시할 수 있고, 결과적으로, 발생되는 열 문제 및 생산물의 질 변화를 피할 수 있다.

[0118] 2. 기체 도입

[0119] 일반적으로, 종래 기술에서는 튜브형 노(tubular furnace)가 사용되기 때문에, 전형적인 CNT 합성 반응기는 일 단부(one end)에서 기체를 도입하고 다른 단부(other end)에서 반응기를 통하여 그것을 끌어당긴다. 본 명세서에서 개시된 일부 측면에서, 반응기의 면을 통하여 또는 반응기의 상부 플레이트 및 하부 플레이트를 통하여 대칭적으로, 반응기의 중심 또는 타겟 성장대로 기체가 유도될 수 있다. 이것은 들어오는 공급원료 기체가 CNT 성장이 가장 활발한 시스템의 가장 고온 부분에서 연속적으로 보충되기 때문에 전체 CNT 성장물을 향상시킨다. 이러한 계속적인 기체 보충은 장방형 CNT 반응기에 의해 나타나는 증가된 성장률에 중요한 측면이다.

[0120] 지대(Zoning)

[0121] 상대적으로 냉각 퍼지(purge) 지대를 제공하는 챔버는 장방형 합성 반응기의 양 단부에 따른다. 출원인은 고온 기체가 외부 환경(즉, 반응기의 외부)과 혼합된다면, 섬유 물질의 분해(degradation)가 증가되도록 결정하였다. 냉각 퍼지 지대는 내부 시스템과 외부 환경 사이에 버퍼(buffer)를 제공한다. 일반적으로, 당해 기술 분야에서 공지된 전형적인 CNT 합성 반응기 구조는 기질이 조심스럽게 (그리고 천천히) 냉각되는 것을 요구한다. 본 장방형 CNT 성장 반응기의 출구에서의 냉각 퍼지 지대는, 연속적인 인라인 공정에서 요구되는 바와 같이, 단기간의 시간 내에 냉각을 획득한다.

[0122] 비접촉, 고온 벽(hot-walled), 금속 반응기

[0123] 일부 측면에서, 금속, 특히 스테인리스강(stainless steel)으로 구성된 고온 벽 반응기가 사용된다. 이것은 금속, 특히 스테인리스강은 탄소 증착(즉, 그을음(soot) 및 부산물 형성)하기 더 쉽기 때문에 반직관적으로 보일 수 있다. 따라서, 대부분의 CNT 반응기 구조물은 석영 반응기를 사용하는데, 이것은 탄소 증착이 덜하고, 석영이 제거하기 용이하며, 석영이 간단한 관찰을 용이하게 하기 때문이다. 그러나, 출원인은, 스테인리스강에서 증가된 그을음 및 탄소 증착이 더 균일하고, 더 빠르고, 더 효율적이고, 그리고 더 안정한 CNT 성장을 일으키는 것을 관찰하였다. 이론에 의해 한정되는 것은 아니지만, 대기 작용과 함께, 반응기에서 일어나는 CVD 공정은 확산(diffusion)이 제한적이라고 지적되어 왔다. 다시 말해서, 촉매가 "과잉공급(overfed)"되고, 과다한 탄소는 (부분적인 진공하에서 반응기가 동작하는 것보다) 그것의 상대적으로 높은 분압으로 인해 반응기 시스템에서 활용가능하다. 결과적으로, 개방 시스템에서, 특히 클린(clean) 시스템에서, 과다 탄소는 촉매 입자에 접촉되고, 그들의 CNT 합성 능력을 타협한다. 일부 측면에서, 반응기가 금속 반응기 벽에 증착된 그을음을 가지는 "더티(dirty)"일때, 장방형 반응기를 의도적으로 실행한다. 일단, 반응기의 벽의 단일층에 탄소가 증착되면, 탄소는 그 자체로 쉽게 증착될 것이다. 일부 활용가능한 탄소는 이러한 메커니즘으로 인하여 "후퇴(withdrawn)"되기 때문에, 방사상 형태로 남아있는 탄소 공급원료는 촉매가 유해하지 않은 속도로 촉매와 반응한다. 현존하

는 시스템은 "깨끗하게(cleanly)" 작동하고, 이것은 현존하는 시스템이 연속적인 공정에서 개방된다면, 감속된 성장 속도에서 크게 감소된 수율의 CNT를 제조하게 한다.

[0124] 일반적으로, 상술한 바와 같은 CNT 합성 "더티"를 수행하는 것이 유익하더라도, 그을음이 장애물(blockage)을 생성할 때, 기체 매니폴드(manifold) 및 흡입구와 같이 장치의 어느 부분은 CNT 성장 공정에 부정적인 영향을 줄 수 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해서, CNT 성장 반응 챔버의 이러한 영역은 실리카, 알루미늄, 또는 MgO와 같이 그을음 억제 코팅제(soot inhibiting coating)로 보호될 수 있다. 실제로, 장치의 이러한 부분은 그을음 억제 코팅제로 덮 코팅될 수 있다. INVAR®

와 같은 금속이 이러한 코팅제로 사용될 수 있는데, INVAR는 유사한 열팽창계수(coefficient of thermal expansion, CTE)를 가져서, 고온에서 적합한 코팅제의 접착을 보장하고, 중요한 지대에서 그을음이 상당히 크게 성장하는 것을 억제하기 때문이다.

[0125] 결합된 촉매 환원 및 CNT 합성

[0126] 본 명세서에서 공개된 CNT 합성 반응기에서, 촉매 환원 및 CNT 성장은 모두 반응기 내에서 일어난다. 이것은 환원 단계가 분리된 동작으로 수행된다면, 연속적인 공정에서 사용하기에 충분하도록 시기적절하게 수행될 수 없기 때문에 중요하다. 당해 기술분야에서 공지된 전형적인 공정에서, 일반적으로, 환원 단계는 수행되는데 1 내지 12 시간이 걸린다. 적어도 부분적으로, 실린더형 반응기를 사용하는 기술 분야에서 일반적인 단부가 아닌, 반응기의 중심에서 탄소 공급원료 기체가 도입된다는 사실 때문에, 두 개의 동작 모두 본 발명에 따른 반응기에서 일어난다. 환원 공정은 섬유가 가열된 지대로 들어가면서 일어나며, 이러한 점에 의하여, 기체는 (수소 라디칼 반응에 의하여) 촉매와 반응해서 산화 환원을 일으키기 전에, 벽과 반응해서 냉각되는 시간을 가진다. 환원이 일어나는 이러한 전이 영역이 있다. 시스템의 가장 뜨거운 등은 지대에서, 반응기의 중심 근처의 기체 흡입구에 인접해서 일어나는 가장 큰 성장률을 가지고 CNT 성장이 일어난다.

[0127] 본 발명의 일부 측면에서, 토우와 같이 느슨하게 결합된 탄소 섬유 물질이 사용될 때, 연속적인 공정은 토우의 스트랜드 및/또는 필라멘트를 펼치는 단계를 포함할 수 있다. 따라서, 토우가 스포되지 않을 때, 그것은 예를 들어, 진공 기반의 섬유 스프레딩 시스템(vacuum-based fiber spreading system)을 사용하여 스포될 수 있다. 상대적으로 강성일 수 있는 사이징된 섬유를 사용할 때, 추가적인 가열이 수행되어, 토우를 "연화(soften)"해서 섬유 스프레딩을 용이하게 할 수 있다. 각각의 필라멘트를 포함하는 스프레드 섬유는 효율적으로 떨어져서 스포되고 필라멘트의 전체 표면에 노출되어서, 후속 공정 단계에서 토우가 더 효율적으로 반응할 수 있게 한다. 이러한 스프레딩은 3k 토우에 대하여 약 4 인치(inch) 내지 약 6 인치(inch)에 근접할 수 있다. 스프레드 탄소 토우는 상술한 바와 같이 플라즈마 시스템으로 구성된 표면 처리 단계를 통과할 수 있다. 배리어 코팅이 적용되어 조도화된 이후, 스프레드 섬유는 CNT 형성 촉매 덩 배스를 통과할 수 있다. 결과적으로 그 표면에 방사상으로 분포된 촉매 입자를 가지는 탄소 섬유 토우가 된다. 그 다음, 토우의 촉매 함유 섬유는, 상술한 장방형 챔버와 같은 적합한 CNT 성장 챔버로 들어가고, 여기서, 대기압 CVD 또는 PE-CVD 공정을 통한 흐름이 사용되어, 수 마이크론(micron)/초(second)와 같이 높은 속도로 CNT를 합성한다. 이제, 방사상으로 배열된 CNT와 함께 토우 섬유는 CNT 성장 반응기를 나온다.

[0128] 본 발명의 일부 측면에서, CNT 주입된 섬유 물질은, 일부 측면에서 CNT를 기능화하는데 사용되는 플라즈마 공정인, 다른 처리 공정을 통과할 수 있다. CNT의 추가적인 기능화는 특별한 수지에 CNT의 접착을 촉진하기 위해 사용될 수 있다. 따라서, 일부 측면에서, 본 발명은 기능화된 CNT를 포함하는 CNT 주입된 섬유 물질을 제공한다.

[0129] 스포가능한 섬유 물질의 연속적인 공정의 일부로서, CNT 주입된 섬유 물질은 사이징 덩 배스를 더 통과하여, 최종 생성물에 유익한 임의의 추가적인 사이징 작용제가 적용될 수 있다. 마지막으로, 습식 와인딩(wet winding)을 원한다면, CNT 주입된 섬유 물질은 수지 배스를 통과하여, 맨드릴 또는 스포에서 와인딩될 수 있다. 최종



적인 섬유 물질/수지 조합은, 취급 및 복합재 가공을 보다 용이하게 하는 섬유 물질에, CNT를 가둔다. 일부 측면에서, CNT 주입이 사용되어 향상된 필라멘트 와인딩을 제공한다. 따라서, 탄소 토우와 같은 섬유에 형성된 CNT는 수지 배스를 통과하여, 수지 함침된 CNT 주입 토우(resin-impregnated, CNT-infused tow)를 제조한다. 수지가 함침된 이후, 탄소 토우는 분배 헤드에 의해, 회전하는 맨드릴의 표면에 배치될 수 있다. 그 다음, 토우는 공지된 방법에서 정확한 기하학적 패턴으로 맨드릴에 와인딩될 수 있다.

[0130] 상술한 와인딩 공정은 파이프, 튜브, 또는 수형 몰드(male mold)를 매개로 하여 특징적으로 제조된 다른 형태를 제공한다. 그러나, 본 명세서에 개시된 와인딩 공정으로 이루어진 형태는, 종래의 필라멘트 와인딩 공정을 매개로 하여 제조된 것과 다르다. 특히, 본 명세서에 개시된 공정에서, 그 형태는 CNT 주입된 토우를 포함하는 복합재로 구성된다. 따라서, 이러한 형태는 CNT 주입된 토우에 의해 제공되는 바와 같이 향상된 강도 등의 이점이 있을 것이다.

[0131] 본 발명의 일부 측면에서, 스폰가능한 섬유 물질에 CNT의 주입을 위한 연속적인 공정은 약 0.5 ft/min 내지 약 36 ft/min의 선속도를 얻을 수 있다. CNT 성장 챔버가 3 피트(feet) 길이이고, 750°C의 성장 온도에서 동작하는 이러한 실시예에서, 그 공정은 예를 들어, 약 6 ft/min 내지 약 36 ft/min의 선속도로 동작하여, 약 1 미크론 내지 약 10 미크론의 길이를 가지는 CNT를 제조할 수 있다. 또한, 공정은 예를 들어, 약 1 ft/min 내지 약 6 ft/min의 선속도로 동작하여, 약 10 미크론 내지 약 100 미크론의 길이를 가지는 CNT를 제조할 수 있다. 공정은 예를 들어, 약 0.5 ft/min 내지 약 1 ft/min의 선속도로 동작하여, 약 100 미크론 내지 약 200 미크론의 길이를 가지는 CNT를 제조할 수 있다. 그러나, CNT 길이는 선속도 및 성장 온도에만 구속되는 것은 아니고, 탄소 공급원료 및 불활성 운반 기체의 유속도 CNT 길이에 영향을 줄 수 있다. 예를 들어, 높은 선속도(6 ft/min 내지 36 ft/min)에서, 불활성 기체에 1% 미만의 탄소 공급원료로 구성된 유속은, CNT가 1 미크론 내지 약 5 미크론의 길이를 가지게 한다. 높은 선속도(6 ft/min 내지 36 ft/min)에서, 불활성 기체에 1% 이상의 탄소 공급원료로 구성된 유속은, CNT가 5 미크론 내지 약 10 미크론의 길이를 가지게 한다.

[0132] 본 발명의 일부 측면에서, 하나 이상의 섬유 물질이 공정을 통하여 동시에 작용될 수 있다. 예를 들어, 다수의 테이프 토우, 필라멘트, 스트랜드 등은 유사하게 공정을 통해 작용될 수 있다. 따라서, 섬유 물질의 미리 가공된 스폰의 임의의 수는 공정을 통해 유사하게 작용될 수 있고, 공정이 끝날 때 다시 스폰(re-spooled)될 수 있다. 유사하게 작용될 수 있는 스폰된 섬유 물질의 수는 하나, 둘, 셋, 넷, 다섯, 여섯, CNT 성장 반응기 챔버의 폭에 의해 수용될 수 있는 임의의 수를 포함할 수 있다. 또한, 다수의 섬유 물질이 공정을 통하여 적용될 때, 총체적인 스폰의 수는 공정의 개시에서 스폰의 수보다 적을 수 있다. 이러한 측면에서, 스트랜드, 토우 등은, 이러한 섬유 물질을 직조된 직물 등과 같은 고차 탄소 섬유 물질과 결합하는 추가 공정을 위해, 보내질 수 있다. 또한, 연속적인 공정은 예를 들어, CNT 주입 절단 섬유 매트(CNT-infused chopped fiber mat)의 형성을 용이하게 하는, 후 처리 절단기(post processing chopper)를 포함할 수 있다.

[0133] 일부 측면에서, 본 발명의 공정은 섬유 물질에서 탄소 나노튜브의 제1 형태의 제1 양을 합성할 수 있게 하고, 여기서 탄소 나노튜브의 제1 형태는 섬유 물질의 적어도 하나의 제1 특성을 변경하기 위하여 선택된다. 이후, 본 발명의 공정은 섬유 물질에서 탄소 나노튜브의 제2 형태의 제2 양을 합성할 수 있게 하고, 여기서 탄소 나노튜브의 제2 형태는 섬유 물질의 적어도 하나의 제2 특성을 변경하기 위하여 선택된다.

[0134] 일부 측면에서, CNT의 제1 양과 제2 양은 상이하다. 이것은 CNT 형태를 변경하거나 변경하지 않음으로써 수행될 수 있다. 따라서, CNT 형태가 변경되지 않더라도, CNT의 밀도를 변화시키는 것은 원래의 섬유 물질의 특성을 변경시키는데 사용될 수 있다. CNT 형태는, 예를 들어 CNT 길이 및 벽의 개수를 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, 제1 양과 제2 양은 동일하다. 스폰가능한 물질의 2개의 상이한 신축성을 따르는 이러한 경우에 상이한 특성이 바람직하다면, 이후 CNT 형태는 CNT 길이처럼 변경될 수 있다. 예를 들어, 전기적/열적 적용에는 보다 긴 CNT가 유용할 수 있지만, 기계적 강도 적용에는 보다 짧은 CNT가 유용할 수 있다.

- [0135] 섬유 물질의 특성을 변경하는 것에 관한 상기 논의에 비추어, 일부 측면에서는 탄소 나노튜브의 제1 형태 및 탄소 나노튜브의 제2 형태가 동일할 수 있지만, 다른 측면에서는 탄소 나노튜브의 제1 형태 및 탄소 나노튜브의 제2 형태가 상이할 수 있다. 마찬가지로, 일부 측면에서는 제1 특성 및 제2 특성이 동일할 수 있다. 예를 들어, EMI 차폐 특성은 CNT의 제1 양과 제1 형태 및 CNT의 제2 양과 제2 형태에 의해 나타나는 흥미로운 특성이지만, 사용되는 CNT의 양 및/또는 형태를 상이하게 하여 나타나는 바와 같이, 이러한 특성의 변경 정도는 상이할 수 있다. 마지막으로, 일부 측면에서, 제1 특성 및 제2 특성은 상이할 수 있다. 또한, 이것은 CNT 형태의 변경을 반영할 수 있다. 예를 들어, 제1 특성은 보다 짧은 CNT에서의 기계적 강도일 수 있지만, 제2 특성은 보다 긴 CNT에서의 전기적/열적 특성일 수 있다. 상이한 CNT 밀도, 상이한 CNT 길이 및 예를 들어 단일벽, 이중벽 및 다중벽과 같은, CNT에서의 상이한 벽의 개수를 사용해서, 탄소 섬유 물질의 특성을 조절할 수 있다는 것을 당업자는 알 수 있을 것이다.
- [0136] 일부 측면에서, 본 발명의 공정은, 섬유 물질에서 탄소 나노튜브의 제1 양을 합성하는 단계를 제공하여서, 이러한 제1 양에 의하여, 탄소 나노튜브 주입된 섬유 물질이 섬유 물질 그 자체에 의해 나타나는 제1 그룹의 특성과 구별되는 제2 그룹의 특성을 나타내게 한다. 다시 말해서, 그 양을 선택하는 것은 인장 강도와 같은 섬유 물질의 하나 이상의 특성을 변경시킬 수 있다. 제1 그룹의 특성 및 제2 그룹의 특성은 적어도 하나의 동일한 특성을 나타내어서, 섬유 물질에 이미 존재하는 특성의 향상을 나타낼 수 있다. 일부 측면에서, CNT 주입은, 섬유 물질 그 자체에 의해 나타나는 제1 그룹의 특성 중에는 포함되지 않은 제2 그룹의 특성을 탄소 나노튜브 주입된 섬유 물질에 제공할 수 있다.
- [0137] 본 발명의 일부 측면에서, 탄소 나노튜브의 제1 양은, 탄소 나노튜브 주입된 섬유 물질의 인장 강도, 영률, 전단 강도, 전단 탄성률, 인성, 압축 강도, 압축 탄성률, 밀도, EM파 흡수성/반사성, 음향 전달성, 전기 전도성 및 열 전도성으로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나의 특성 값이, 섬유 물질 그 자체의 동일한 특성 값과 구별되도록, 선택된다.
- [0138] 인장 강도는 3가지 상이한 측정, 즉 1) 탄성 변형에서 물질을 영구적으로 변형시키는 소성 변형으로 물질 변형률이 변화할 때의 응력을 평가하는 항복 강도(Yield strength); 2) 장력, 압축 또는 전단력이 작용할 때 물질이 저항할 수 있는 최대 응력을 평가하는 극한 강도(Ultimate strength); 및 3) 좌절점에서 응력-변형률 곡선에서 응력 좌표를 평가하는 파단 강도(Breaking strength)를 포함한다. 복합재 전단 강도는 하중이 섬유 방향과 수직으로 적용될 때 물질이 받는 응력을 평가한다. 압축 강도는 압축 하중이 적용될 때 물질이 받는 응력을 평가한다.
- [0139] 특히, 다중벽 탄소 나노튜브는 63 GPa의 인장 강도가 얻어지도록 측정된 것 중 임의의 물질의 최고 인장 강도를 갖는다. 또한, 이론적인 계산은 CNT의 가능한 인장 강도를 약 300 GPa로 나타내었다. 따라서, CNT 주입된 섬유 물질은 모 섬유 물질에 비해 실질적으로 높은 극한 강도를 갖는 것으로 예측된다. 상술한 바와 같이, 인장 강도의 증가는 섬유 물질 상에서 CNT의 밀도 및 분포뿐만 아니라, CNT의 정확한 특성에 따라 다를 것이다. CNT 주입된 섬유 물질은, 예를 들어 인장 특성에서 2배 내지 3배의 증가를 나타낼 수 있다. 일반적인 CNT 주입된 섬유 물질은 비기능화된 모 섬유 물질보다 3배 높은 전단 강도 및 2.5배 높은 압축 강도를 가질 수 있어서, 본 발명의 일부 측면에 따른, 전력 전송 케이블의 스페닝 거리를 증가하기 위해 특히 중요할 수 있다.
- [0140] 영률은 등방성 탄성 물질에 대한 강성의 측정 방법이다. 이것은 후크의 법칙(Hooke's Law)이 유지되는 응력 범위에서 단축 변형률에 대한 단축 응력의 비율로 정의된다. 이것은 샘플 물질에서 인장 시험을 수행하는 동안 만들어진 응력-변형률 곡선의 기울기로부터 실험적으로 결정될 수 있다.
- [0141] 전기 전도성 또는 비전도율은 전류를 전도시키는 물질의 성능에 대한 측정이다. CNT 키랄성과 관련된 꼬임의 정도와 같은 특정한 구조적 매개변수를 갖는 CNT는 높은 전도성을 가질 수 있어서, 금속성을 나타낼 수 있다. CNT 키랄성과 관련하여 인식된 명명법 체계(M. S. Dresselhaus, et al. Science of Fullerenes and Carbon

Nanotubes, Academic Press, San Diego, CA pp. 756-760, (1996))가 공식화되었고, 당업자에 의해 인정되고 있다. 따라서, 예를 들어  $n$ 과  $m$ 이 육각형 그래파이트의 절단 및 포장을 설명하는 정수인 경우, CNT는 이중 지수 ( $n,m$ )에 의하여 서로 구별되어서, 육각형 그래파이트가 실린더의 표면 상에서 포장되고 에지가 함께 밀봉될 때, 육각형 그래파이트는 튜브를 만든다. 튜브가 CNT 축에 수직일 때만, 육각형의 측면이 노출되어 튜브 에지의 가장자리 주변에서 이러한 패턴은  $n$ 회 반복된 암 체어(*arm-chair*)의 암(*arm*) 및 시트(*seat*)와 유사하기 때문에, 2개의 지수가 동일할 때(즉  $m=n$ ), 최종 튜브는 "암-체어(*arm-chair*)" (또는  $n,n$ ) 형태라고 불린다. 특정한 SWNT에서, 암-체어 CNT는 금속이고, 매우 높은 전기 전도성 및 열 전도성을 갖는다. 또한, 이러한 SWNT는 매우 높은 인장 강도를 갖는다.

[0142] 꼬임의 정도 이외에, CNT 직경도 전기 전도성에 영향을 미친다. 상술한 바와 같이, CNT 직경은 조절된 크기의 CNT 형성 촉매 나노입자를 사용하여 조절될 수 있다. 또한, CNT는 반도체 물질로서 형성될 수도 있다. 다중벽 CNT(MWNT)에서 전도성은 보다 복잡할 수 있다. MWNT 내에서 벽간 반응(*interwall reaction*)은 개별 튜브에 걸쳐 전류를 불균일하게 재분배할 수 있다. 대조적으로, 금속성 단일벽 나노튜브(SWNT)의 상이한 부분을 가로지르는 전류에는 변화가 전혀 없다. 또한, 탄소 나노튜브는 다이아몬드 결정 및 평면 그래파이트 시트에 비하여 매우 높은 열 전도성을 갖는다.

[0143] CNT 주입된 섬유 물질은 상술한 특성에서 CNT의 존재로부터 이점을 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 상기 공정에서 보다 가벼운 물질을 제공할 수도 있다. 따라서, 이러한 저밀도 및 고강도 물질은 보다 큰 강도 대 중량 비율을 제공한다. 본 발명의 일 측면에서, CNT 주입된 섬유의 보다 큰 중량비는 전력 전송 능력을 향상시키는 반면에, 새김(*sagging*)을 감소시키기 위한 고강도 CNT 주입된 코어를 포함하는 향상된 전력 전송 케이블을 제공할 수 있다.

[0144] 본 발명의 다양한 측면의 활용에 실질적으로 영향을 미치지 않는 변경은 본 명세서에서 제공된 발명의 범위 이내에 포함되는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 이하의 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 것이며, 본 발명을 제한하는 것이 아니다.

#### [0145] 실시예 I

[0146] 이러한 실시예는, 열 전도성 및 전기 전도성 향상을 목적으로 하는 연속적인 공정에서 섬유 물질에 CNT를 주입할 수 있는 방법을 도시한다.

[0147] 이러한 실시예에서, 섬유에 CNT의 최대 적재가 목표이다. 800 텍스값을 가지는 34-700 12k 탄소 섬유 토우(Grafil Inc., Sacramento, CA)가 탄소 섬유 기질로 적용된다. 이러한 탄소 섬유 토우에서 각각의 필라멘트는 대략 7 $\mu$ m의 직경을 가진다.

[0148] 도 8은 본 발명의 측면에 따른 CNT 주입된 탄소 섬유를 제조하는 시스템(800)을 도시한다. 시스템(800)은, 도시된 바와 같이 밀접하게 관련된, 탄소 섬유 물질 페이아웃(*payout*) 및 텐서너(*tensioner*) 부(805), 사이징 제거 및 섬유 스프레더 부(810), 플라즈마 처리 부(815), 배리어 코팅 적용 부(820), 공기 건조 부(825), 촉매 적용 부(830), 용매 플래쉬 오프 부(835), CNT 주입 부(840), 섬유 번들러 부(845) 및 탄소 섬유 물질 업테이크 보빈(850)을 포함한다.

[0149] 페이아웃 및 텐서너 부(805)는 페이아웃 보빈(806) 및 텐서너(807)를 포함한다. 페이아웃 보빈은 탄소 섬유 물질(860)을 공정으로 분배하고, 섬유는 텐서너(807)를 통하여 팽팽하게 된다. 이러한 실시예에서, 탄소 섬유는 2 ft/min의 선속도로 제조된다.

- [0150] 섬유 물질(860)은 사이징 제거 가열기(865) 및 섬유 스프레더(870)를 포함하는 사이징 제거 및 섬유 스프레더 부(810)로 분배된다. 이 부분에서, 섬유(860)에 있는 임의의 "사이징(sizing)"이 제거된다. 전형적으로, 제거는 섬유의 사이징 오프를 연소시켜 수행된다. 임의의 다양한 가열 수단이 이러한 목적을 위해 사용될 수 있고, 예를 들어, 적외선 가열기, 머플 노(muffle furnace) 및 다른 비접촉 가열 공정을 포함할 수 있다. 또한, 사이징 제거는 화학적으로 수행될 수 있다. 섬유 스프레더는 섬유의 각 요소를 분리할 수 있다. 섬유 오버 플랫 및 언더 플랫의 당김(pulling the fiber over and under flat), 균일 직경의 바(uniform-diameter bar), 또는 오버 및 언더 가변 직경 바(over and under variable-diameter bar), 또는 방사상으로 확장된 글로브 및 니딩 롤러를 가지는 오버 바(over bar with radially-expanding groove and a kneading roller), 오버 진동 바(over a vibratory bar) 등과 같은 다양한 기술 및 장치가 섬유를 풀기 위해서 사용될 수 있다. 섬유의 스프레딩은 섬유 표면적을 더 노출시킴으로써, 플라즈마 적용, 배리어 코팅 적용 및 촉매 적용과 같은 다운스트림 동작의 효율성을 향상시킨다.
- [0151] 다수의 사이징 제거 가열기(865)는, 점진적으로 섬유의 디사이징(desizing) 및 스프레딩을 동시에 가능하게 하는, 섬유 스프레더(870)를 통해 배치될 수 있다. 페이아웃 및 텐서너 부(805) 및 사이징 제거 및 섬유 스프레더 부(810)는 섬유 산업에서 일상적으로 사용되고, 당업자는 이러한 고안 및 사용이 친숙할 것이다.
- [0152] 사이징을 연소하는데 필요한 온도 및 시간은 (1) 사이징 물질 및 (2) 탄소 섬유 물질(860)의 상업적인 소스/식별에 따라 다르다. 탄소 섬유 물질에서 종래의 사이징은 약 650℃에서 제거될 수 있다. 이러한 온도에서, 사이징의 완전한 연소를 보장하기 위해서는 15분만큼 긴 시간이 걸릴 수 있다. 이러한 연소 온도 이상으로 온도를 증가시키는 것은 번 오프(burn-off) 시간을 감소시킬 수 있다. 특별한 상업적 제품을 위해 사이징하는 최소의 번 오프 온도를 결정하기 위해 열무게 분석(thermogravimetric analysis)이 이용된다.
- [0153] 사이징 제거를 위해 필요한 시간에 따라, 사이징 제거 가열기는 적합한 CNT 주입 공정에서 반드시 포함되어야 하는 것은 아니고, 제거가 별도로(예를 들어, 동시에 등) 수행할 수 있다. 이러한 방법에서, 사이징 프리(sizing-free) 탄소 섬유 물질의 재고가 축적되고, 섬유 제거 가열기를 포함하지 않는 CNT 주입된 탄소 섬유 제조 라인에서 사용을 위해 스푼될 수 있다. 그 다음, 사이징 프리 섬유는 페이아웃 및 텐서너 부(805)에서 스푼된다. 이러한 공정 라인은 사이징 제거를 포함하는 것보다 더 고속으로 동작될 수 있다.
- [0154] 언사이즈드(unsized) 섬유(880)는 플라즈마 처리 부(815)로 분배된다. 예를 들어, 스프레드 탄소 섬유 물질로부터 1 mm의 거리에서 '다운스트림(downstream)' 방법으로 대기 플라즈마 처리가 활용된다. 가스 공급원료는 100% 헬륨으로 구성된다.
- [0155] 플라즈마 향상 섬유(plasma enhanced fiber)(885)는 촉매 적용 부(820)로 분배된다. 이러한 예시적인 실시예에서, 딥 코팅 구성물에 실록산계 배리어 코팅 용액을 채용하였다. 용액은 'Accuglass T-11 Spin-On Glass'(Honeywell International Inc., Morristown, NJ)이고, 부피의 40 대 1의 희석물로 이소프로필 알코올에서 희석된다. 탄소 섬유 물질에서 최종적인 배리어 코팅의 두께는 대략 40 nm이다. 주위 환경의 실온에서 배리어 코팅이 적용될 수 있다.
- [0156] 배리어 코팅된 탄소 섬유(890)는 나노규모 배리어 코팅의 부분적인 경화를 위해서 공기 건조 부(825)로 분배된다. 공기 건조 부는 전체 탄소 섬유 스프레드에 걸쳐서 가열된 공기의 스트림을 보낸다. 채용된 온도는 100℃ 내지 약 500℃일 수 있다.
- [0157] 공기 건조 후, 배리어 코팅된 탄소 섬유(890)는 촉매 적용 부(830)로 분배된다. 이러한 실시예에서, 철 산화물계 CNT 형성 촉매 용액이 딥 코팅 구성물에 사용될 수 있다. 용액은 'EFH-1'(Ferrotec Corporation, Bedford, NH)이고, 부피의 2000 대 1의 희석물로 헥산에서 희석된다. 촉매 코팅의 단일 층이 탄소 섬유 물질 상에 얻어

질 수 있다. 희석 이전의 'EFH-1'은 3 용적% 내지 15 용적% 범위의 나노입자 농도를 가진다. 철 산화물 나노입자는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  및  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 로 구성되고, 대략 8nm의 직경을 가진다.

- [0158] 촉매 함유 탄소 섬유 물질(895)은 용매 플래쉬 오프 부(835)로 분배된다. 용매 플래쉬 오프 부는 전체 탄소 섬유 스프레드에 걸쳐서 공기의 스트림을 보낸다. 이러한 실시예에서, 촉매 함유 탄소 섬유 물질에 남은 모든 헥산을 플래쉬 오프 하기 위해 실온의 공기가 채용된다.
- [0159] 용매 플래쉬 오프 이후, 촉매 함유 탄소 섬유(895)는 마지막으로 CNT 주입 부(840)로 운반된다. 이러한 실시예에서, 12 인치의 성장대를 가지는 장방형 반응기를 사용하여, 대기압에서 CVD 성장을 이용한다. 전체 가스 흐름의 98.0%는 불활성 기체(질소)이고, 나머지 2.0%는 탄소 공급원료(아세틸렌)이다. 성장대는 750℃로 유지된다. 상술한 장방형 반응기를 위해, 750℃는 상대적으로 높은 성장 온도이고, 이것은 CNT 성장률을 가능한 가장 높게 한다.
- [0160] CNT 주입 이후, CNT 주입 섬유(897)는 섬유 번들러 부(845)에서 다시 번들된다. 이러한 동작은 섬유의 각각의 스트랜드를 재조합하고, 사이징 제거 및 섬유 스프레더 부(810)에서 수행한 스프레딩 동작을 효과적으로 반대로 되게 한다.
- [0161] 번들된 CNT 주입된 섬유(897)는 저장을 위해 업테이크 섬유 보빈(850) 근처에서 와인딩된다. CNT 주입된 섬유(897)를 약 50 $\mu\text{m}$  길이의 CNT로 적재하고, 그 다음, 강화된 열 전도성 및 전기 전도성을 갖는 복합재에서 사용을 위해 준비한다.
- [0162] 상술한 동작의 일부는 환경적인 단절을 위해 불활성 대기 또는 진공 하에서 수행될 수 있다는 것은 주목할 만하다. 예를 들어, 사이징이 섬유 물질로 연소된다면, 섬유는 환경적으로 단절되어서 오프 가스(off-gassing)를 포함하고 습기로부터의 손상을 방지할 수 있다. 편리성을 위하여, 시스템(800)에서, 섬유 물질 페이아웃 및 텐션을 제외한 모든 동작은 제조 라인의 초기에 이루어지며, 섬유 업테이크는 제조 라인의 말기에 이루어지도록 환경적인 단절이 제공된다.
- [0163] **실시예 II**
- [0164] 이러한 실시예는 기계적 특성, 특히 전단 강도와 같은 계면 특성의 향상을 목표로 하는 연속적인 공정에서, 탄소 섬유 물질에 CNT가 주입되는 방법을 나타낸다. 이러한 경우, 섬유에 보다 짧은 CNT의 적재가 목표이다. 이러한 실시예에서, 793 tex 값(Grafil., Sacramento, CA)을 가지는 34-700 12k 연사이즈 탄소 섬유 토우가 탄소 섬유 기질로 적용된다. 이러한 탄소 섬유 토우에서 각각의 필라멘트는 대략 7 $\mu\text{m}$ 의 직경을 가진다.
- [0165] 도 9는 본 발명의 예시적인 측면에 따른 CNT 주입된 섬유를 제조하는 시스템(900)을 도시하며, 시스템(800)에서 설명된 것과 동일한 많은 부(station)를 포함한다. 시스템(900)은, 도시된 바와 같이 밀접하게 관련된, 탄소 섬유 물질 페이아웃 및 텐서너 부(902), 섬유 스프레더 부(908), 플라즈마 처리 부(910), 촉매 적용 부(912), 용매 플래쉬 오프 부(914), 제 2 촉매 적용 부(916), 제 2 용매 플래쉬 오프 부(918), 배리어 코팅 적용 부(920), 공기 건조 부(922), 제 2 배리어 코팅 적용 부(924), 제 2 공기 건조 부(926), CNT 주입 부(928), 섬유 번들러 부(930) 및 탄소 섬유 물질 업테이크 보빈(932)을 포함한다.
- [0166] 페이아웃 및 텐서너 부(902)는 페이아웃 보빈(904) 및 텐서너(906)를 포함한다. 페이아웃 보빈은 탄소 섬유 물질(901)을 공정으로 분배하고; 섬유는 텐서너(906)를 매개로 하여 팽팽하게 된다. 이러한 실시예에서, 2 ft/min의 선속도로 탄소 섬유가 제조된다.



- [0167] 섬유 물질(901)은 섬유 스프레더 부(908)로 분배된다. 이러한 섬유는 사이징 없이 제조되기 때문에, 사이징 제거 공정은 섬유 스프레더 부(908)의 일부로 통합되지 않는다. 섬유 스프레더(870)에 기재된 것과 유사한 방식으로, 섬유 스프레더는 섬유의 개별 요소를 분리한다.
- [0168] 섬유 물질(901)은 플라즈마 처리 부(910)로 분배된다. 이러한 실시예를 위해, 스프레드 탄소 섬유 물질로부터 12 mm의 거리에서 '다운스트림(downstream)' 방법으로 대기 플라즈마 처리가 활용된다. 가스 공급원료는 전체 불활성 기체 흐름(헬륨)의 1.1% 양의 산소로 구성된다. 탄소 섬유 물질의 표면 상에서 산소 함량의 조절은 후속 코팅의 접착력을 효과적으로 강화하는 방법이며, 따라서 탄소 섬유 복합재의 기계적 특성을 향상시키는데 바람직하다.
- [0169] 플라즈마 향상된 섬유(911)는 촉매 적용 부(912)로 분배된다. 이러한 실시예에서, 철 산화물계 CNT 형성 촉매 용액이 딥 코팅 구성물로 채용된다. 용액은 'EFH-1'(Ferrotec Corporation, Bedford, NH)로, 부피의 200 대 1의 희석물로 hexan으로 희석된다. 촉매 코팅의 단일 층이 탄소 섬유 물질 상에 얻어진다. 희석 이전의 'EFH-1'은 3 용적% 내지 15 용적% 범위의 나노입자 농도를 가진다. 철 산화물 나노입자는  $Fe_2O_3$  및  $Fe_3O_4$ 로 구성되고, 대략 8nm의 직경을 가진다.
- [0170] 촉매 함유 탄소 섬유 물질(913)은 용매 플래쉬 오프 부(914)로 분배된다. 용매 플래쉬 오프 부는 전체 탄소 섬유 스프레드에 걸쳐서 공기의 스트림을 보낸다. 이러한 실시예에서, 촉매 함유 탄소 섬유 물질에 남은 모든 hexan을 플래쉬 오프 하기 위해 실온의 공기가 채용될 수 있다.
- [0171] 용매 플래쉬 오프 후, 촉매 함유 섬유(913)는 촉매 적용 부(912)와 동일한 촉매 적용 부(916)로 분배된다. 용매는 'EFH-1'이고 부피의 800 대 1의 희석물로 hexan에서 희석된다. 이러한 예를 위하여, 다수의 촉매 적용 부를 포함하는 구성물이 활용되어서, 플라즈마 향상된 섬유(911)에 촉매의 범위를 최적화한다.
- [0172] 촉매 함유 탄소 섬유 물질(917)은 용매 플래쉬 오프 부(914)와 동일한 용매 플래쉬 오프 부(918)로 분배된다.
- [0173] 용매 플래쉬 오프 후, 촉매 함유 탄소 섬유 물질(917)은 배리어 코팅 적용 부(920)로 분배된다. 이러한 실시예에서, 실록산계 배리어 코팅 용액이 딥 코팅 구성물로 사용된다. 용액은 'Accuglass T-11 Spin-On Glass'(Honeywell International Inc., Morristown, NJ)로 부피의 40 대 1의 희석물로 이소프로필 알콜에서 희석된다. 탄소 섬유 물질에서 최종적인 배리어 코팅의 두께는 대략 40 nm이다. 주위 환경의 실온에서 배리어 코팅 적용될 수 있다.
- [0174] 배리어 코팅된 탄소 섬유(921)는 배리어 코팅의 부분적인 경화를 위해 공기 건조 부(922)로 분배된다. 공기 건조 부는 전체 탄소 섬유 스프레드에 걸쳐서 가열된 공기의 스트림을 보낸다. 채용된 온도는 100℃ 내지 약 500℃의 범위일 수 있다.
- [0175] 공기 건조 후, 배리어 코팅된 탄소 섬유(921)는 배리어 코팅 적용 부(820)와 동일한 배리어 코팅 적용 부(924)로 분배된다. 용액은 'Accuglass T-11 Spin-On Glass'로 부피의 120 대 1의 희석물로 이소프로필 알콜에서 희석된다. 이러한 예를 위해, 다수의 배리어 코팅 적용 부를 포함하는 구성물이 활용되어서, 촉매 함유 섬유(917)에 배리어 코팅의 범위를 최적화한다.

- [0176] 배리어 코팅된 탄소 섬유(925)는 배리어 코팅의 부분적인 경화를 위해, 공기 공기 건조 부(922)와 동일한, 건조 부(926)로 분배된다.
- [0177] 공기 건조 후, 배리어 코팅된 탄소 섬유(925)는 마지막으로 CNT 주입 부(928)로 운반된다. 이러한 실시예에서, 12 인치의 성장대를 가지는 장방형 반응기를 사용하여, 대기압에서 CVD 성장이 이용된다. 전체 가스 흐름의 97.75%는 불활성 기체(질소)이고, 나머지 2.25%는 탄소 공급원료(아세틸렌)이다. 성장대는 650℃로 유지된다. 상술한 장방형 반응기를 위해, 650℃는 상대적으로 낮은 성장 온도이고, 이것은 보다 짧은 CNT 성장을 조절할 수 있게 한다.
- [0178] CNT 주입 이후, CNT 주입된 섬유(929)는 섬유 번들러(930)에서 다시 번들된다. 이러한 동작은 섬유의 각각의 스트랜드를 제조합하고, 섬유 스프레서 부(908)에서 수행된 스프레딩 동작을 효과적으로 반대로 되게 한다.
- [0179] 번들된 CNT 주입된 섬유(931)는 저장을 위해 업테이크 섬유 보빈(932) 근처에서 와인딩된다. CNT 주입된 섬유(929)는 대략 5 $\mu$ m 길이의 CNT로 적재되고, 그 다음, 향상된 기계적 특성을 갖는 복합재에서 사용을 위해 준비된다.
- [0180] 이러한 실시예에서, 섬유 물질은 배리어 코팅 적용 부(920 및 924) 이전에 촉매 적용 부(912 및 916)를 통과한다. 이러한 코팅 순서는, 탄소 섬유 기질에 CNT의 정착을 향상시킬 수 있는 **실시예 I**에 예시된 것과 '반대' 순서이다. CNT 성장 공정 동안에, (촉매 NP 계면을 매개로 하여) 섬유 물질과 더욱 직접적인 접촉을 허용하는 CNT에 의하여, 배리어 코팅 층 기질로부터 리프트 오프(lift off)된다. 열적/전기적 특성이 아닌, 기계적 특성이 증가가 목표이기 때문에, '반대' 순서의 코팅 구성물은 바람직하다.
- [0181] 상술한 동작의 일부는 환경적인 단절을 위해 불활성 대기 또는 진공 하에서 수행될 수 있다는 것은 주목할 만하다. 편리성을 위하여, 시스템(900)에서, 탄소 섬유 물질 페이아웃 및 텐션을 제외한 모든 동작은 제조 라인의 초기에 이루어지며, 섬유 업테이크는 제조 라인의 말기에 이루어지도록 환경적인 단절이 제공된다.
- [0182] **실시예 III**
- [0183] 이러한 실시예는, 기계적 특성, 특히 층간 전단과 같은 계면 특성 향상을 목표로 하는 연속적인 공정에서 탄소 섬유 물질에 CNT가 주입될 수 있는 방법을 도시한다.
- [0184] 이러한 실시예에서, 섬유에 보다 짧은 CNT의 적재가 목표이다. 이러한 실시예에서, 793 tex 값(Grafil., Sacramento, CA)을 가지는 34-700 12k 언사이즈드 탄소 섬유 토우가 탄소 섬유 기질로 적용된다. 이러한 탄소 섬유 토우에서 각각의 필라멘트는 대략 7 $\mu$ m의 직경을 가진다.
- [0185] 도 10은 본 발명의 예시적인 실시예에 따른 CNT 주입된 탄소 섬유를 제조하는 시스템(1000)을 도시하며, 시스템(800)에 설명된 것과 동일한 많은 부(station)를 포함한다. 시스템(1000)은, 도시된 바와 같이 밀접하게 관련된, 탄소 섬유 물질 페이아웃 및 텐서너 부(1002), 섬유 스프레더 부(1008), 플라즈마 처리 부(1010), 코팅 적용 부(1012), 공기 건조 부(1014), 제 2 코팅 적용 부(1016), 제 2 공기 건조 부(1018), CNT 주입 부(1020), 섬유 번들러 부(1022) 및 탄소 섬유 물질 업테이크 보빈(1024)을 포함한다.
- [0186] 페이아웃 및 텐서너 부(1002)는 페이아웃 보빈(1004) 및 텐서너(1006)를 포함한다. 페이아웃 보빈은 탄소 섬유 물질(1001)을 공정으로 분배하고; 섬유는 텐서너(1006)를 매개로 하여 팽팽하게 된다. 이러한 실시예에서, 5

ft/min의 선속도로 탄소 섬유가 제조된다.

- [0187] 섬유 물질(1001)은 섬유 스프레더 부(1008)로 분배된다. 이러한 섬유는 사이징 없이 제조되기 때문에, 사이징 제거 공정이 섬유 스프레더 부(1008)의 일부로 통합되지 않는다. 섬유 스프레더(870)에 기재된 것과 유사한 방식으로, 섬유 스프레더는 섬유의 개별 요소를 분리한다.
- [0188] 섬유 물질(1001)은 플라즈마 처리 부(1010)로 분배된다. 이러한 예를 위해, 스프레드 탄소 섬유 물질로부터 12 mm의 거리에서 '다운스트림(downstream)' 방법으로 대기 플라즈마 처리가 활용된다. 가스 공급원료는 전체 불활성 기체 흐름(헬륨)의 1.1% 양의 산소로 구성된다. 탄소 섬유 물질의 표면 상에서 산소 함량의 조절은 후속 코팅의 접착력을 효과적으로 향상시키는 방법이며, 따라서 탄소 섬유 복합체의 기계적 특성을 강화시키는 것이 바람직하다.
- [0189] 플라즈마 향상된 섬유(1011)는 코팅 적용 부(1012)로 분배된다. 이러한 실시예에서, 철 산화물계 촉매와 배리어 코팅 물질은 단일 '하이브리드(hybrid)' 용액으로 조합되어서, 덩 코팅 구성물로 채용된다. '하이브리드' 용액은 부피의 1 부(part)의 'EFH-1', 5 부의 'Accuglass T-11 Spin-On Glass', 24 부의 hexane, 24 부의 이소프로필 알코올 및 146 부의 테트라하이드로퓨란이다. 이러한 '하이브리드' 코팅 채용의 이점은 높은 온도에서 섬유 분해의 효과를 낮추는 것이다. 이론에 한정되지 않고, 탄소 섬유 물질에서의 분해는 높은 온도(CNT의 성장에 중요한 동일한 온도)의 소결에 의해 강화된다. 배리어 코팅 자체로 각각의 촉매 NP를 밀봉함으로써, 이러한 효과를 조절할 수 있다. 열적/전기적 특성이 아닌, 기계적 특성의 증가가 목표이기 때문에, 탄소 섬유계 물질의 무결성을 유지하는 것이 바람직하며, 따라서 '하이브리드' 코팅이 채용될 수 있다.
- [0190] 촉매 함유 및 배리어 코팅된 탄소 섬유 물질(1013)은 배리어 코팅의 부분적인 경화를 위해 공기 건조 부(1014)로 분배된다. 공기 건조 부는 전체 탄소 섬유 스프레드에 걸쳐서 가열된 공기의 스트림을 보낸다. 채용된 온도는 100℃ 내지 약 500℃의 범위일 수 있다.
- [0191] 공기 건조 후, 촉매 및 배리어 코팅 함유 탄소 섬유(1013)는, 코팅 적용 부(1012)와 동일한, 코팅 적용 부(1016)로 분배된다. 동일한 '하이브리드' 용액(부피의 1부의 'EFH-1', 5부의 'Accuglass T-11 Spin-On Glass', 24부의 hexane, 24부의 이소프로필 알코올 및 146부의 테트라하이드로퓨란)가 사용된다. 이러한 예를 위해, 다수의 코팅 적용 부를 포함하는 구성물이 활용되어서, 플라즈마 향상된 섬유(1011)에 '하이브리드' 코팅의 범위를 최적화한다.
- [0192] 촉매 및 배리어 코팅 함유 탄소 섬유(1017)는 배리어 코팅의 부분적인 경화를 위해, 공기 건조 부(1014)와 동일한, 공기 건조 부(1018)로 분배된다.
- [0193] 공기 건조 후, 촉매 및 배리어 코팅 함유 탄소 섬유(1017)는 마지막으로 CNT 주입 부(1020)로 운반된다. 이러한 실시예에서, 12 인치의 성장대를 가지는 장방향 반응기가 사용되어, 대기압에서 CVD 성장을 이용한다. 전체 가스 흐름의 98.7%는 불활성 기체(질소), 나머지 1.3%는 탄소 공급원료(아세틸렌)이다. 성장대는 675℃로 유지된다. 상술한 장방향 반응기를 위해, 675℃는 상대적으로 낮은 성장 온도이고, 이것은 보다 짧은 CNT 성장을 조절할 수 있게 한다.
- [0194] CNT 주입 이후, CNT 주입된 섬유(1021)는 섬유 번들러(1022)에서 다시 번들된다. 이러한 동작은 섬유의 각각의 스트랜드를 재조합하고, 섬유 스프레더 부(1008)에서 수행한 스프레딩 동작을 효과적으로 반대로 되게 한다.



- [0195] 번들된 CNT 주입된 섬유(1021)는 저장을 위해 업데이트 섬유 보빈(1024) 근처에서 와인딩된다. CNT 주입된 섬유(1021)는 대략 2 $\mu$ m 길이의 CNT로 적재되고, 그 다음, 향상된 기계적 특성을 갖는 복합재에서 사용을 위해 준비된다.
- [0196] 상술한 동작의 일부는 환경적인 단절을 위해 불활성 대기 또는 진공 하에서 수행될 수 있다는 것은 주목할 만하다. 편리성을 위하여, 시스템(1000)에서, 탄소 섬유 물질 페이아웃 및 텐션을 제외한 모든 동작은 제조 라인의 초기에 이루어지며, 섬유 업데이트는 제조 라인의 말기에 이루어지도록 환경적인 단절이 제공된다.
- [0197] 상술한 조성물 및 공정은 본 발명의 일부 측면에 따른 CNT 주입된 섬유의 제조에 관한 것이다. CNT 주입된 섬유의 제조를 위한 상술한 조성물 및 공정은 도 12에 나타나는 바와 같이, 본 발명의 일 측면에 따라, 축 배향을 따른 섬유 축으로 평행하게 정렬되어 주입된 CNT인 복수의 CNT 주입된 섬유를 포함하는 와이어와 같이 더 아래 설명되는 바와 같은, 본 발명의 일부 측면에 따른 와이어, EM 실드 및 자가-실드 와이어의 제조에서 사용될 수 있다.
- [0198] 도 12는 코어와 도체의 기능을 하는 CNT 주입된 섬유(1210)를 갖는 전력 전송 라인(1200)을 나타낸다. 대표적으로, 전력 전송 라인(1200)은 본 발명의 일 측면의 축 배향에 따라, CNT 주입된 섬유(1210)가 섬유 축에 평행한(1212) 복수의 CNT 주입된 섬유(1210)를 포함할 수 있다. 본 발명의 일부 측면에서, 전력 전송 라인(1200)은 복합재 매트릭스에 복수의 CNT 주입된 섬유(1210)를 포함할 수 있는 CNT 주입된 코어(1220)를 포함할 수 있다. 대표적으로, CNT 주입된 섬유(1210)는 섬유 축에 대한 축 배향(1212)을 따라 정렬된다. 일 측면에 따라, 감소된 새김(sagging) 및 보다 적은 구조체로 보다 긴 스패ن(span)을 횡단하는 능력 때문에, 전력 전송 라인(1200)은 기반 시설에 감소된 비용을 제공할 수 있다.
- [0199] 전력 전송 적용에서 CNT 주입된 섬유를 사용하는 경우에, 전송 라인 코어(1220)에서 CNT 주입된 섬유(1210)의 결합은 강화된 강성 및 강도의 제공에 의해서뿐만 아니라, 효율적인 추가 도체 경로의 제공에 의하여, 전송 손실을 감소시키는데 도움을 줄 수 있다. 강화된 강성 및 강도를 제공하는 것은, 예를 들어 도 12, 14 및 15에서 나타나는 바와 같이, 기반시설의 설치 비용을 감소하기 위해 전력 전송 라인의 스패น(span) 길이를 증가시키는 것이 특히 중요할 수 있다.
- [0200] 본 발명의 일 측면에서, 와이어를 위한 전자기 실드는 복수의 탄소 나노튜브 주입된 섬유를 포함할 수 있어서, 주입된 탄소 나노튜브는 도 13에 나타나는 바와 같이, 섬유 축에 대한 방사상 배향(1322)을 따라 정렬된다. 도 13은 와이어 코어(1310)에 대해 원주상(1322)으로 정렬된 복수의 탄소 나노튜브 주입된 섬유(1320)를 포함하는, 와이어(1310)를 위한 전자기 실드(1330)를 나타내며, 본 발명의 일 측면에 따르면, 주입된 CNT는 섬유 축에 대해 방사상(1322)으로 놓인다. 대표적으로, 복수의 CNT 주입된 섬유(1320)는 본 발명의 일 측면에 따른 CNT 주입된 섬유 실드(1330)를 형성하기 위해, 와이어(1310)에 평행한 섬유 축으로, 와이어(1310)에 대해 방사상 배향(1322)에 따라 원주상으로 배열될 수 있다.
- [0201] 도 14는 본 발명의 일 측면에 따라, CNT 주입된 섬유 코어(1420)의 주변에 배치된, 도 13의 전자기 실드(1430)를 갖는 자가-실드 와이어(1400)를 나타낸다. 대표적으로, 본 발명의 일 측면에 따른, 자가-실드 와이어(1400)는 1) 주입된 CNT가 섬유 축에 평행하게(1412) 정렬된 복수의 CNT 주입된 섬유(1410)를 포함하는 와이어 코어(1420); 2) CNT가 섬유 축에 대해 방사상으로(1442) 정렬된 복수의 CNT 주입된 섬유(1440)를 포함하는 전자기 실드(1430)를 포함할 수 있다. 와이어 코어(1420)의 CNT 주입된 섬유(1410)의 축과 전자기 실드(1430)의 CNT 주입된 섬유(1440)의 축은 평행하다.
- [0202] 도 15는 예를 들어, 도 12에서 나타낸 바와 같이, 본 발명의 일 측면에 따른 코어(1520) 주변에 배치된 각각의 도체 물질(1530)과 CNT 주입된 섬유 코어(1520)를 포함하는 전력 전송 라인(1500)을 나타낸다. 본 발명의 다른

측면에서, 알루미늄 또는 구리와 같은 전도성 와이어(1530)는 전하이동 매체로서 사용되고, 도 15에서 나타나는 바와 같이, 환경적 보호를 위해 최외각 층에서 선택적인 열가소성 필름(1540)으로, CNT 주입된 섬유 복합재 코어(1520) 주위를 감싸고 있다. 상술한 바와 같이, CNT 주입된 코어(1520)는 전도성 와이어가 전력 전송 매체로서 동작하는 경우에, "강화 코어(reinforcement core)"로 불릴 수 있다.

[0203] 알루미늄 또는 구리 도체는 당 업계에서 현재 채용된 것과 유사한 임의의 수의 구성으로 CNT 주입된 복합재 코어(1520) 주위에 배열될 수 있다. CNT 주입된 섬유(1510)는 전도성 와이어(1530)에 평행하게 정렬될 수 있지만, 종래의 도체와 유사한 허용 전류를 더 향상시키기 위해, 개별적으로 경화된 복합재 구조의 별개의 번들로 꼬여질 수도 있다. 도 13-15에서, 최외각 층으로 도시되었지만, 섬유 코어(1520)와 전도성 와이어(1530) 사이에 열가소제(1540)가 배치될 수 있다.

[0204] CNT 주입된 섬유는, 예를 들어 도 13 및 14에 도시된 바와 같이, 자기 실드 와이어를 제공할 수 있다. 탄소 나노튜브를 섬유로 주입하는 공정 단계는 와이어 와 실드 구성요소 모두에 대해 필수적인 섬유를 제조하기 위해 사용될 수 있다. 자가-실드 와이어의 와이어 부분을 제조하기 위해, 섬유 축을 따라 아래로 튜브를 "놓는(layer)" 추가적인 공정 단계는 주입 공정 후에 수행된다. 일부 측면에서, 동일한 섬유 종류의 사용을 필요로 하는 것은 아니지만, 와이어 및 실드를 구성하는 동일한 섬유 구성요소를 사용하는 것에 의하여, 공정의 효율성이 얻어질 수 있다.

[0205] 데이터 또는 신호 전송의 경우에, CNT 주입된 섬유 실드에 의해 제공되는 바와 같이(도 13 및 14에 도시된 바와 같이), CNT 주입된 섬유 기반의 와이어는 고유의 분산된 CNT 특성을 매개로 하여 전자기 간섭(EMI)을 방지하는 한편, 충분한 데이터 전송 능력을 제공할 수 있다. 실드 적용에서 CNT 주입된 섬유를 사용하는 경우에, 층을 이룬 피복 구조에 대한 필요를 제거함으로써, CNT 주입된 섬유의 결합은 비용을 감소시킬 뿐만 아니라, 특히 스캔 거리의 증가가 중요한 전력 전송 라인 적용에 강화된 강성 및 강도를 제공한다.

[0206] 이러한 CNT 주입된 섬유의 다양한 구성은 전송 매체 자체(도 12)로서, 또는 종래의 금속 와이어 매체에 대한 피복 물질(도 13)로서, 전력 전송 또는 데이터 전송 라인에서 사용될 수 있다. CNT 주입된 섬유가 전하이동 매체(와이어)로서 사용되는 경우에, CNT는 그 축 방향을 따라 전류를 가장 효과적으로 운반하기 때문에, 섬유 축을 따라 정렬된 CNT를 갖는 섬유는 와이어 "구조체"의 코어에서 사용될 수 있다. 단지 코어 물질 외부에서, 방사상 배향에 따라 정렬된 CNT를 갖는 CNT 주입된 섬유는 이러한 와이어(도 14)를 가지고 실드 물질로서 사용될 수 있다. 따라서, 섬유 상에 방사상 배향으로 정렬된 CNT는 피복재료의 반경을 따라 방사상으로 정렬된 CNT를 야기한다. 이러한 방사상 배향은 효과적인 EMI 실드를 제공하기 위한 전체 조건은 아니지만, EMI 효과를 감소시키기 위해 가장 유리하다(충돌하는 EMI에 수직으로 정렬된 CNT). 일 측면에 따른, CNT 주입된 섬유는 축 배향(도 15)을 따라, 전력 전송 케이블에 대한 강화 코어를 제공하기 위해 복합재 매트릭스에서 정렬될 수 있다.

[0207] 일부 측면에서, 도 12에 도시된 바와 같이, 단지 와이어 코어(122)만이 절연된 환경적 배리어(이 배리어는 환경적 보호를 제공하는 것뿐만 아니라 와이어를 통해 이동된 전하를 분리시키기 위한 모든 측면에서 사용된다)를 제공하기 위해 최외각 층 상에 열가소성 물질(1230)의 필름으로 존재한다. 이러한 측면은 적절한 수준의 EMI 보호를 제공할 수 있다. 또 다른 측면에서, 도 13에 나타나는 바와 같이, 종래의 와이어(1310)(알루미늄 또는 구리)는 전하이동 매체로서 사용되고, CNT 주입된 섬유는 환경적 보호를 위해 최외각 층 상에 열가소성 필름(1340)을 갖는, EMI 실드 피복재료(1330)로 사용된다. 이와 같은 경우에, CNT는 최대 EMI 실드 특성을 제공하기 위해 섬유 상에 방사상으로 배향을 따라 정렬될 수 있고, 다른 측면에서, CNT는 전체 와이어 구조의 인장 강도 및 강성을 향상시키는 것뿐만 아니라, 적당한 수준의 EMI 실드를 제공하기 위해, 축 배향을 따라 섬유 축에 평행하게 정렬될 수 있다.

[0208] 본 발명의 일부 측면에서, 이하의 기술 및 이들의 임의의 조합은 섬유 축에 따른 CNT 정렬을 얻기 위해 사용될 수 있다: 1) 전기 기계적 - 전기장 또는 자기장의 사용을 통해, CNT는 성장 공정 동안 섬유에 평행하게 정렬될

수 있어서, CNT는 적용되는 힘의 장을 통하여 정렬을 유도함으로써 배열될 수 있다; 2) 기계적 - 압출, 인발(pultrusion), 기계 압력 보조 다이(gas pressure aided die), 종래의 다이 및 맨드릴을 포함하는 다양한 기계적 기술은 배열을 유도하기 위해 섬유 방향의 전단력을 적용하기 위해 사용될 수 있다; 3) 화학적 - 용매, 계면활성제 및 미세-유화제를 포함하는 화학 물질은, 물질이 이러한 화학 물질에서 빠져나온 섬유의 방향으로 피복 효과를 통한 정렬을 유도하기 위해 사용될 수 있다.

[0209] 도 12에 도시된 바와 같이, 이러한 CNT 주입된 섬유의 임의의 구성은 강화 코어(1220)로서, 전력 전송 라인에서 사용될 수 있지만, 축 배향(1212)에 따른, 섬유 방향을 따라 정렬된 CNT는 CNT가 섬유 축의 방향을 따라 전류를 전도할 수 있기 때문에, 효과적인 전도성을 제공한다. 또한, 인장 강도 및 강성 향상도 섬유 축을 따라 가장 크다.

[0210] 본 발명의 일 측면에서, 도 12에 도시된 바와 같이, 단지 CNT 주입된 섬유 강화 코어(1220)만이 존재하고, 여기서 이는 도체 및 강화 물질로서 작용하고, 절연된 환경적 배리어를 제공하기 위해 최외각 층 상에 선택적인 열가소성 물질의 필름(1230) 또는 다른 보호 코팅을 가질 수 있다. 본 발명의 일부 측면에서, 이와 같은 배리어는 환경적 보호를 제공하는 것뿐만 아니라 와이어를 통해 이동된 전하를 분리시키기 위해 선택적으로 사용된다. 본 발명의 일부 측면에서, CNT 주입된 섬유 실드(1430)(도 14) 및/또는 전도성 와이어(1530)(도 15)는 그 사이에 배치된 필름(1230)으로 강화 코어를 감쌀 수 있다는 것을 주의해야 한다.

[0211] 본 발명의 일부 측면에서, 복합재 섬유 물질의 표면 상에 성장한 CNT는 0.1 미크론 내지 500 미크론 사이의 길이를 가질 수 있다. 특히, 강화된 섬유 전도도의 모든 가능성을 향상시키기 위해, CNT 대 CNT의 상호작용의 보다 큰 가능성 때문에, 보다 긴(약 50 미크론보다 큰) CNT가 바람직하다. 또 복합재 섬유의 인장 특성을 향상하기 위해, 중간 길이(약 10 미크론 내지 약 50 미크론 사이) CNT가 사용될 수 있다. 이러한 길이는 복합재 내에서 섬유 용적을 크게 감소시키지 않고 CNT를 연결하는 능력을 갖는다. 복합재 인성을 향상하기 위해, 짧은(약 10 미크론 미만) CNT가 사용될 수 있다. 이러한 길이는 복합재 섬유 용적에 영향을 미치지 않고 또는 CNT 정렬을 요구하지 않고 효과적인 계면 향상을 제공한다.

[0212] 본 발명의 일부 측면에서, CNT 대 CNT, CNT 대 섬유, CNT 대 매트릭스 및 섬유 대 매트릭스의 연결 및 결합을 향상하기 위해, CNT는 축 배향을 따라 섬유 축에 평행하게 정렬되고, 플라즈마 및 화학적 방법과 같은 다수의 기술을 이용하여 기능화될 수 있다. 기능화는 전체 와이어 구조의 향상된 인장 강도 및 강성을 제공할 수 있다. 따라서, 예를 들어, 도 12, 14 및 15에 도시된 바와 같이, 향상된 강성은 지지 구조체 사이의 보다 긴 거리를 스패닝(spanning)하도록 라인 성능의 향상을 도울 수 있는 한편, 전력 라인의 축을 따라 정렬된 CNT는 전기 전도도의 최고 향상을 제공한다. CNT 주입 후처리는 CNT의 재배향, CNT의 기능화 및 CNT의 코팅을 포함할 수 있으며, 이것으로 제한되는 것은 아니다. 기능화는, 예를 들어 CNT의 플루오르화, 산 에칭 및 에칭 공정의 결과 노출된 임의의 작용기를 이용하는 화학물질과 조합된 산 에칭을 포함할 수 있다.

[0213] 예시적인 화학물질은 노출된 케톤, 알데히드 및 카르복실산 작용기의 것을 포함한다. 따라서 포스트 에칭 화학(post etching chemistry)은 예를 들어, 에스테르 결합 형성, 아마이드 결합 형성, 시프 염기 형성, 환원적 아민화 반응 등을 포함할 수 있다. 이러한 기능화는 예를 들어, CNT 주입된 섬유와 매트릭스 물질 사이의 계면을 향상하기 위해 사용될 수 있다. 또한, CNT 주입된 섬유와 매트릭스 물질 계면을 향상하기 위해 코팅이 사용될 수 있다. 일부 측면에서, 이러한 코팅은 예를 들어, Kentera system(OH, Columbus, Zyvex Performance Materials)을 포함할 수 있다.

[0214] 개시된 공정에서 특정한 순서 또는 단계의 체계는 예시적인 접근의 예라고 이해된다. 설계 선호도에 근거하여, 공정에서 특정한 순서 또는 단계의 체계는 재배열될 수 있다는 것으로 이해된다. 일부 단계는 동시에 수행될 수 있다. 동반되는 방법은 샘플 순서에서 다양한 단계의 존재하는 요소를 청구하고, 제시된 특정한 순서 또는

단계의 체계로 제한되는 것을 의미하는 것은 아니다.

[0215] 이전의 설명은 본 명세서에 개시된 다양한 측면을 당업자가 수행할 수 있도록 제공된다. 이전의 설명은 본 기술의 다양한 실시예를 제공하고, 본 기술은 이와 같은 실시예로 제한되지 않는다. 이러한 측면에서 다양한 변형은 당업자는 쉽게 알 수 있을 것이고, 본 명세서에 정의된 일반적인 원칙은 다른 측면으로 적용될 수 있다. 따라서, 특허청구범위는 본 명세서에 도시된 측면을 제한하는 것으로 의도되지 않지만, 특허청구범위의 언어와 일관되는 모든 범위를 부여하며, 여기서 단일한 요소에 대한 참조는, 구체적으로 언급되지 않는다면, "하나 및 오직 하나(one and only one)"를 의미하기보다는, "하나 또는 그 이상(one or more)"을 의미한다. 달리 특정하게 언급된 것이 없다면, 용어 "일부(some)"는 하나 또는 그 이상을 나타낸다. 남성(예, 그의) 명사는 여성 및 중성(예, 그녀의 및 그것의)을 포함하고, 역으로 여성 및 중성은 남성을 포함한다. 주제 및 부제는, 있다고 하더라도, 오직 편의를 위해 사용되고, 본 발명을 제한하지 않는다.

[0216] "측면(aspect)"과 같은 문구는 이러한 측면이 본 기술에 필수적인 것 또는 이러한 측면이 본 기술의 모든 구성에 적용될 수 있는 것을 의미하는 것은 아니다. 측면에 관한 기재는 모든 구성 또는 하나 이상의 구성에 적용될 수 있다. 측면은 하나 또는 그 이상의 실시예를 제공할 수 있다. 측면과 같은 문구는 하나 이상의 측면을 나타내고, 하나 이상의 측면과 같은 문구는 측면을 나타낸다. "실시예(embodiment)"와 같은 문구는 이러한 실시예가 본 기술에 필수적인 것 또는 이러한 실시예가 본 기술의 모든 구성에 적용되는 것을 의미하는 것은 아니다. 실시예에 관한 기재는 모든 실시예, 또는 하나 이상의 실시예에 적용될 수 있다. 실시예는 하나 이상의 실시예를 제공할 수 있다. 실시예와 같은 문구는 하나 이상의 실시예를 나타낼 수 있고, 하나 이상의 실시예와 같은 문구는 실시예를 나타낼 수 있다. "구성(configuration)"과 같은 문구는 이러한 구성이 본 기술에 필수적인 것 또는 이러한 구성이 본 기술의 모든 구성에 적용되는 것을 의미하는 것은 아니다. 구성에 관한 기재는 모든 구성, 또는 하나 이상의 구성에 적용될 수 있다. 구성은 하나 이상의 실시예를 제공할 수 있다. 구성과 같은 문구는 하나 이상의 구성을 나타낼 수 있고 하나 이상의 구성과 같은 문구는 구성을 나타낼 수 있다.

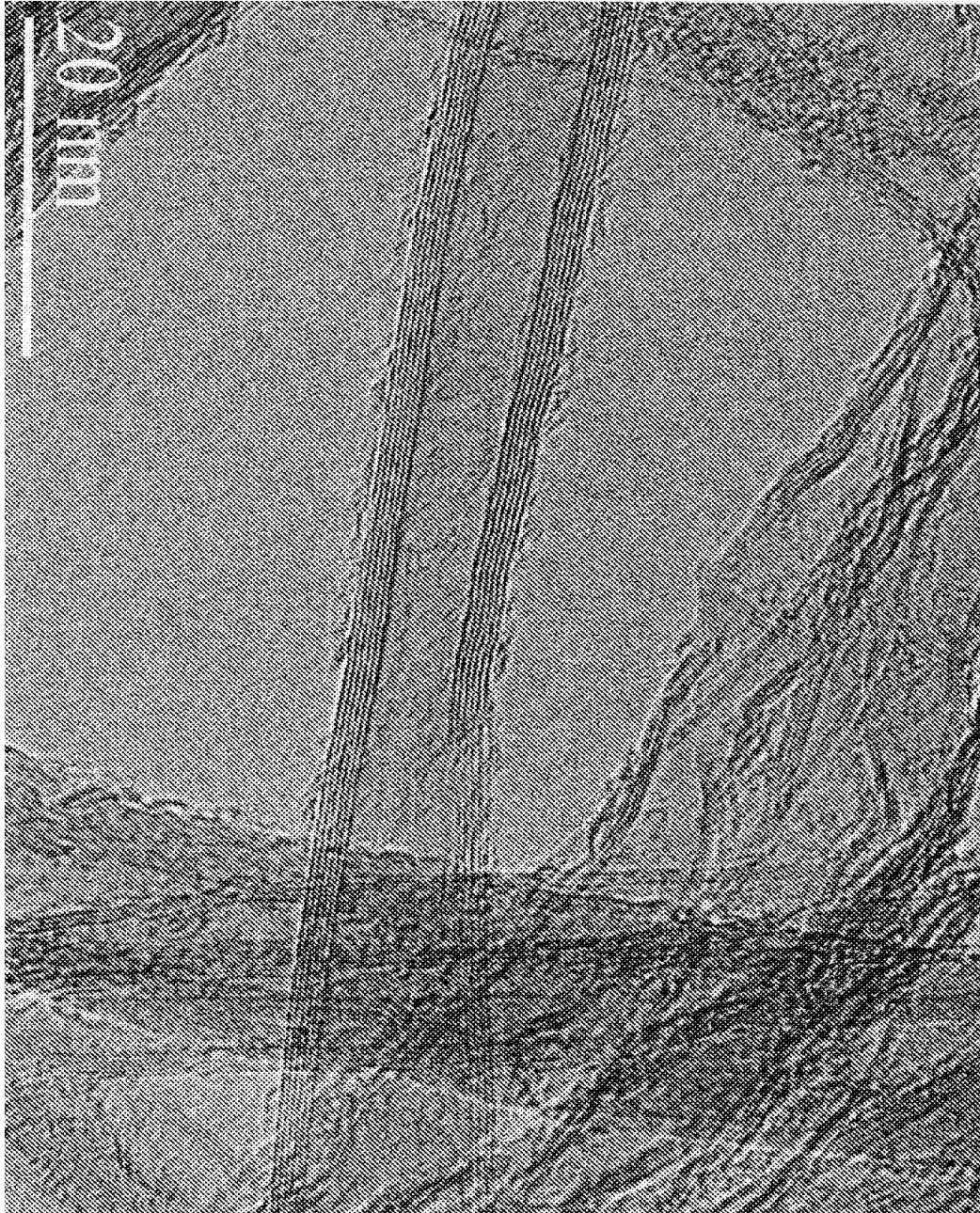
[0217] 단어 "예시적인(exemplary)"은 본 명세서에서 "실시예 또는 예시로서 제공되는 것(serving as an example or illustration)"을 의미하는 것으로 사용된다. "예시적인(exemplary)" 것으로서 본 명세서에서 설명된 임의의 측면 또는 설계는 필수적으로 다른 측면 또는 설계보다 바람직하거나 유리한 것으로 구성되는 것은 아니다.

[0218] 당업자에게 알려진 또는 이후에 알려지게 되는, 본 개시를 통하여 설명되는 다양한 측면의 요소의 모든 구조적 및 기능적 등가물은 본 명세서에 참조로서 명시적으로 포함되고, 특허청구범위에 의해 포함되는 것으로 의도된다. 또한, 이러한 개시가 특허청구범위에 명백하게 인용되는 것에 상관없이, 본 명세서에 개시된 어느 것도 공중에게 제공되는 것으로 의도되는 것은 없다. 요소가 문구 "하는 수단(means for)"을 사용하여 명시적으로 인용되지 않거나, 또는 방법 청구항의 경우, 요소가 문구 "하는 단계(step for)"를 사용하여 인용되지 않는다면, 35 U.S.C. § 112, 제6 단락의 조항 하에서, 청구항의 어느 요소도 이해되지 않는다. 또한, 용어 "포함하다(include)", "갖다(have)" 등이 설명 또는 특허청구범위에서 사용되는 정도로, 이러한 용어가 청구항에서 연결어로서 사용되는 경우 "포함하다(comprise)"로 이해되기 때문에, 이러한 용어는, 용어 "포함하다(comprise)"와 유사한 방식으로 포함되는 것을 의도한다.



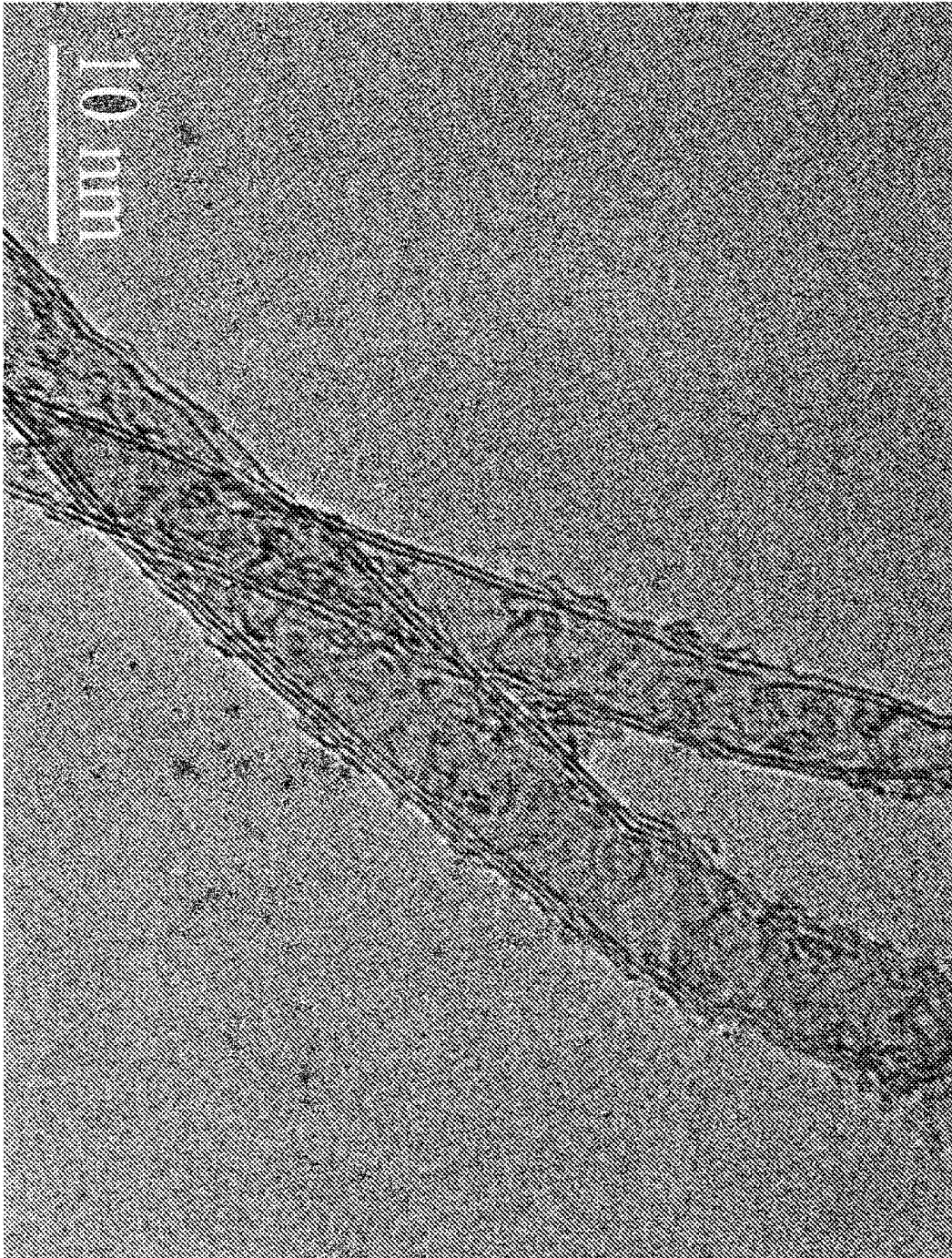
도면

도면1





도면2



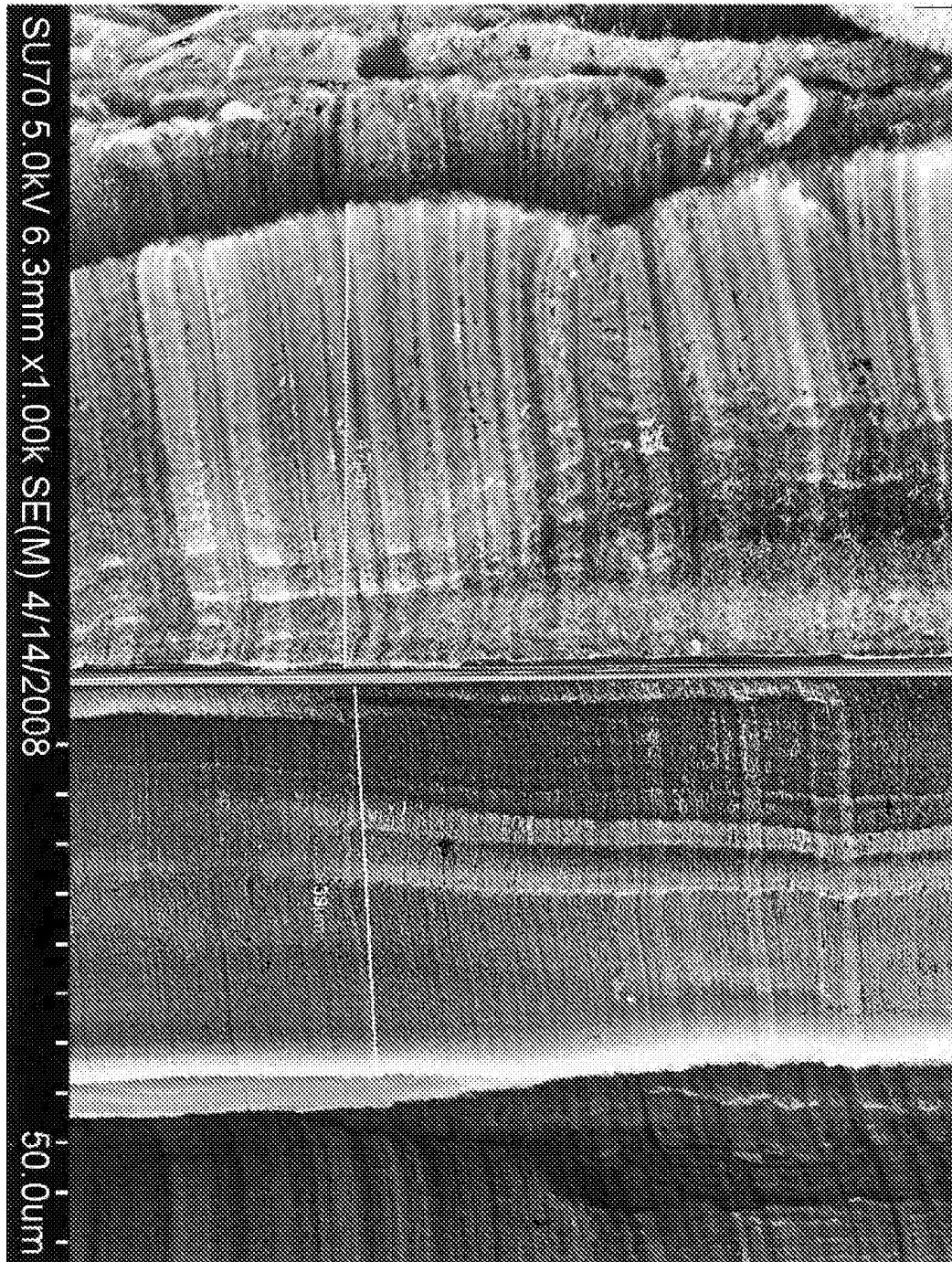


도면3



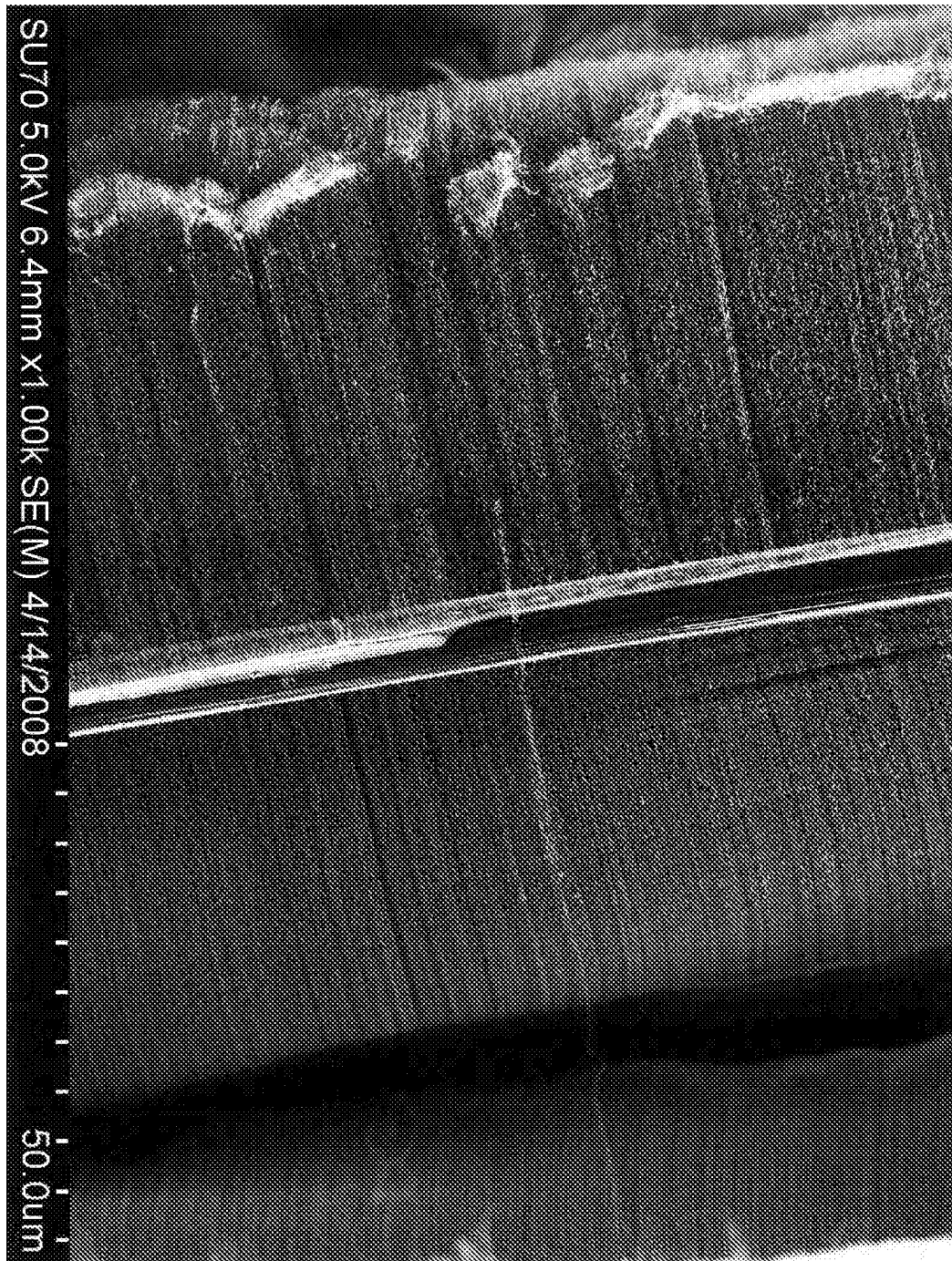


도면4





도면5

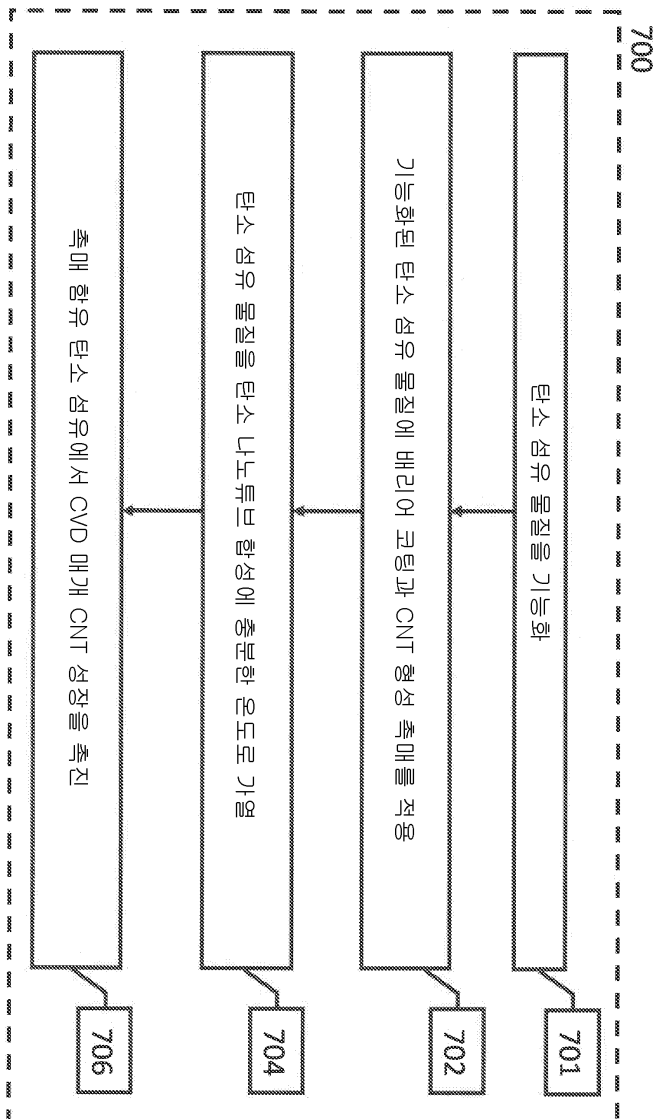




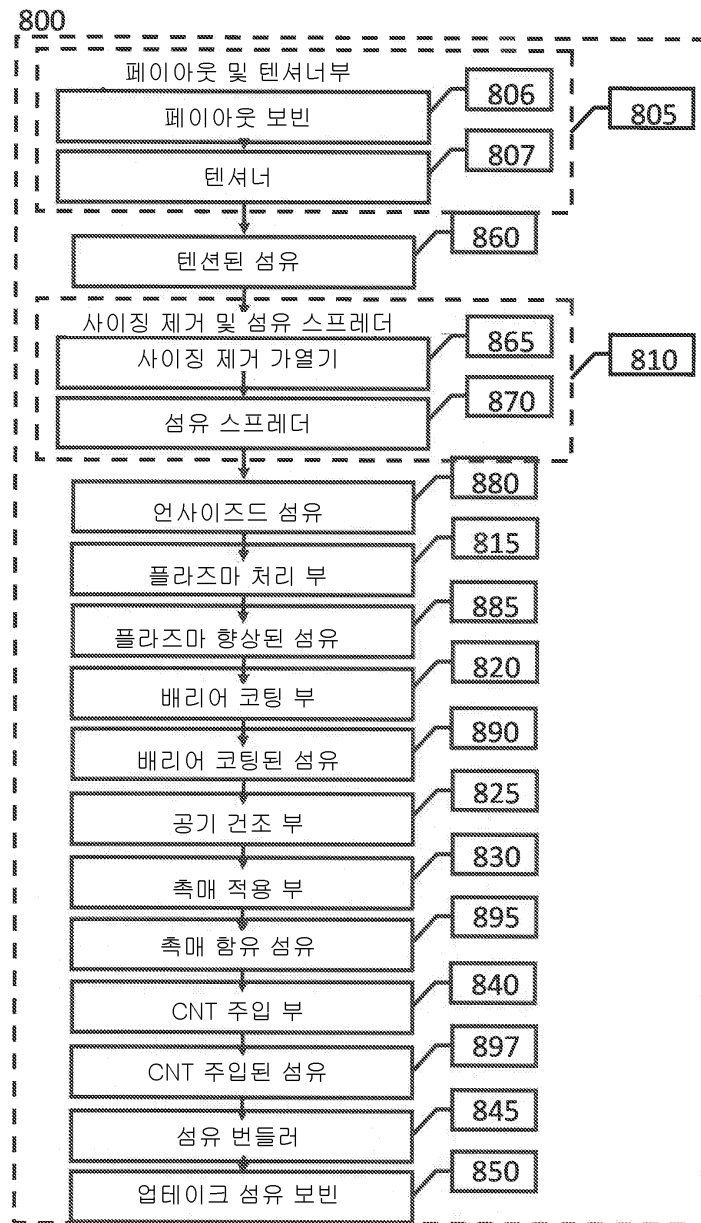
도면6



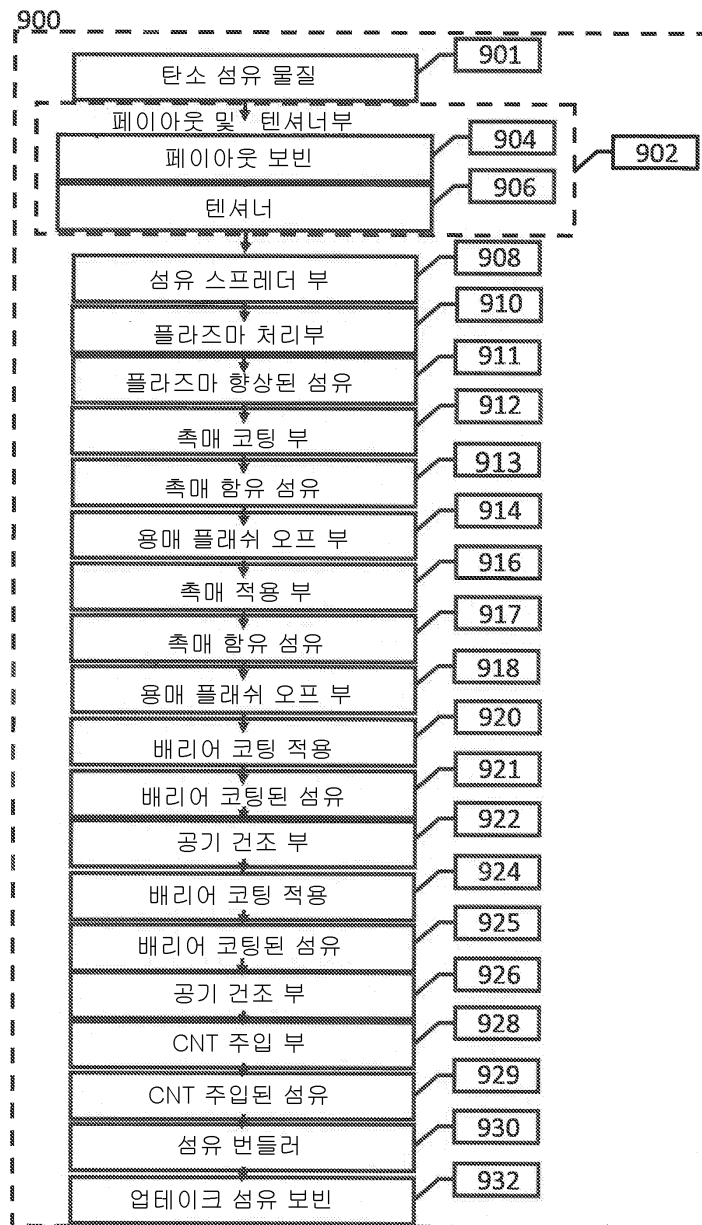
도면7



도면8

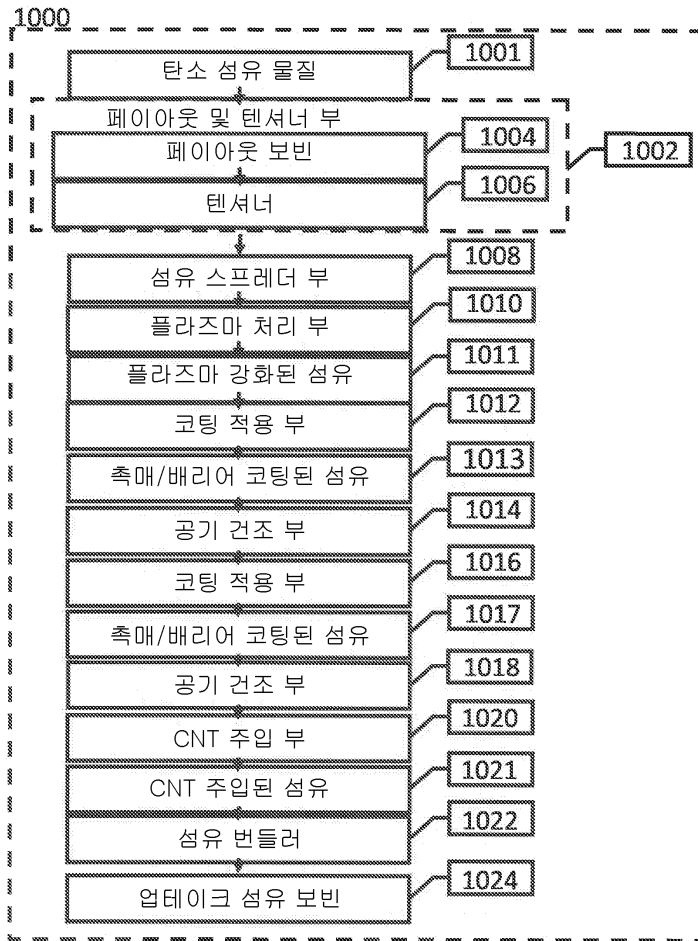


도면9

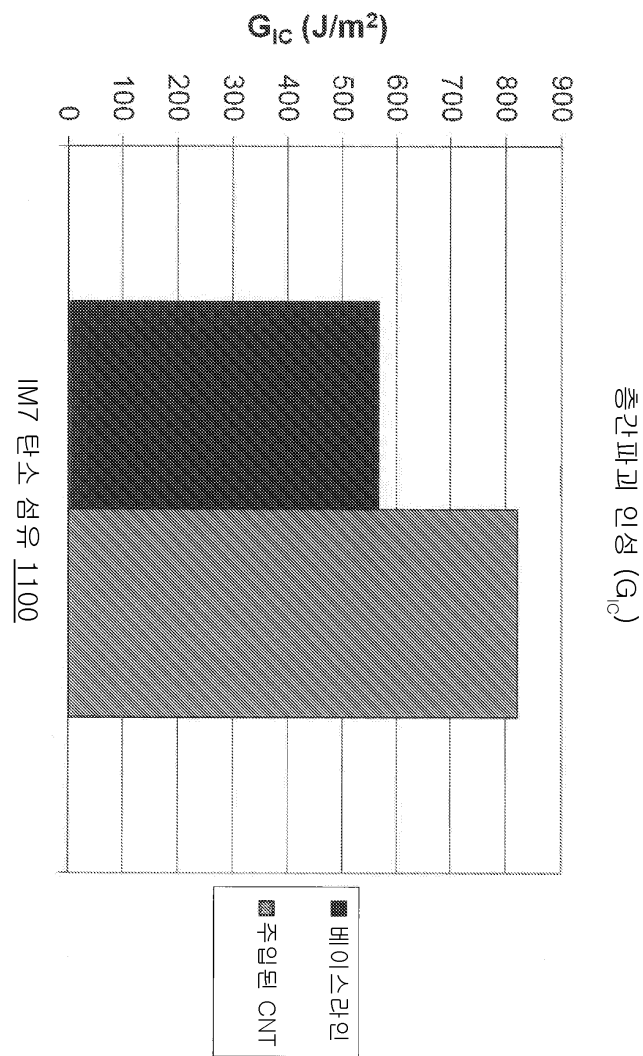




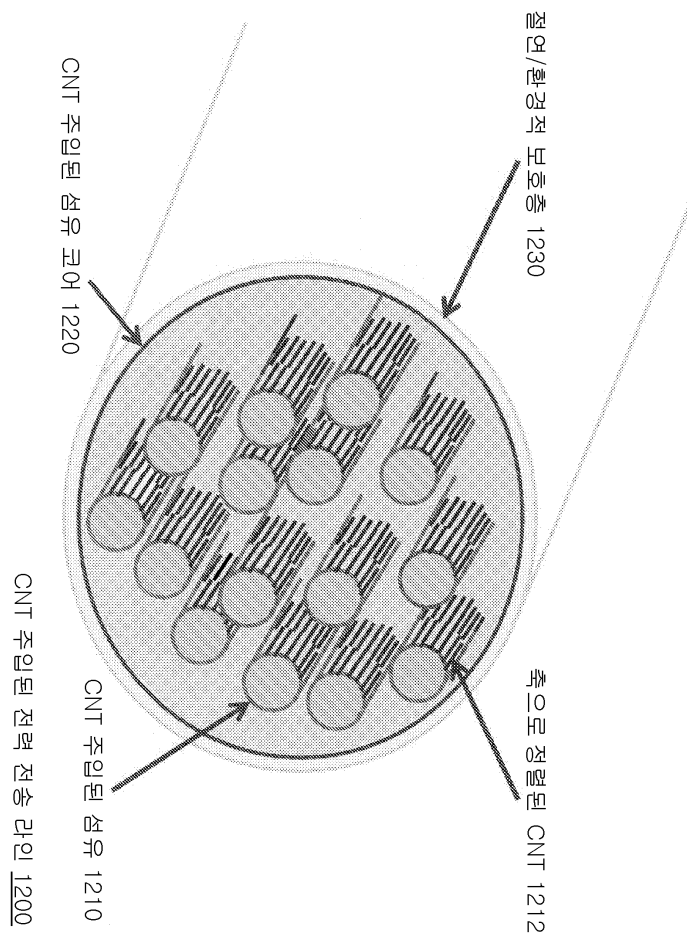
도면10



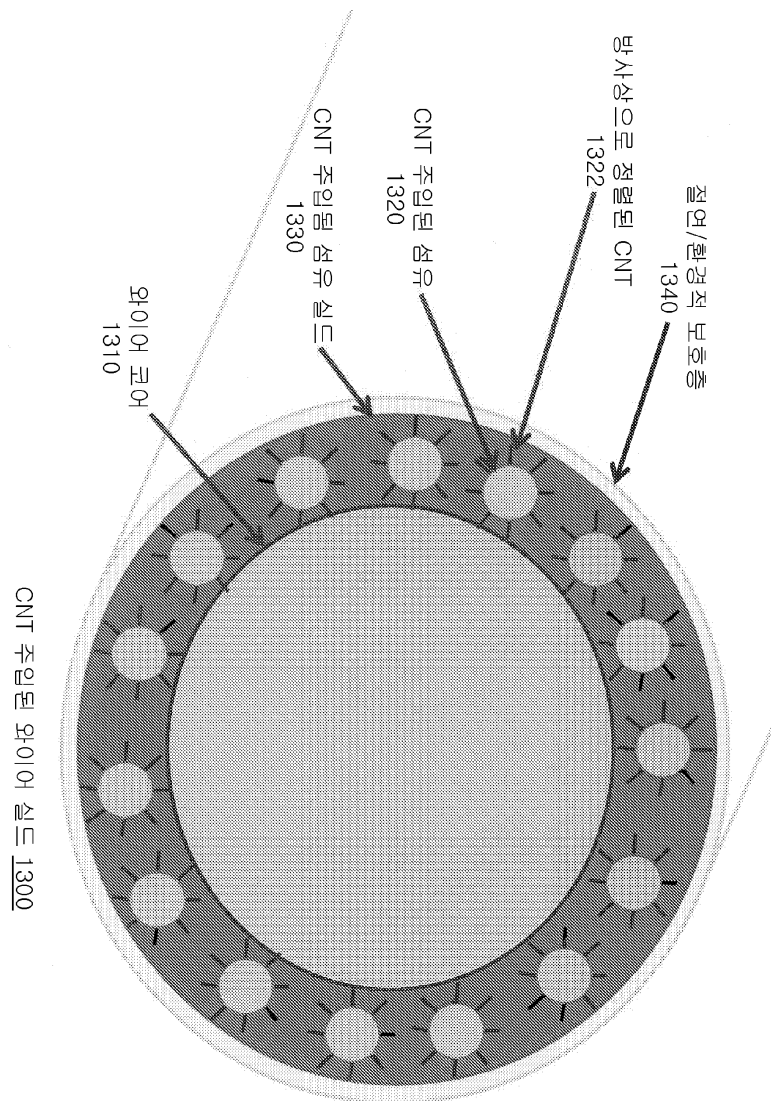
도면11



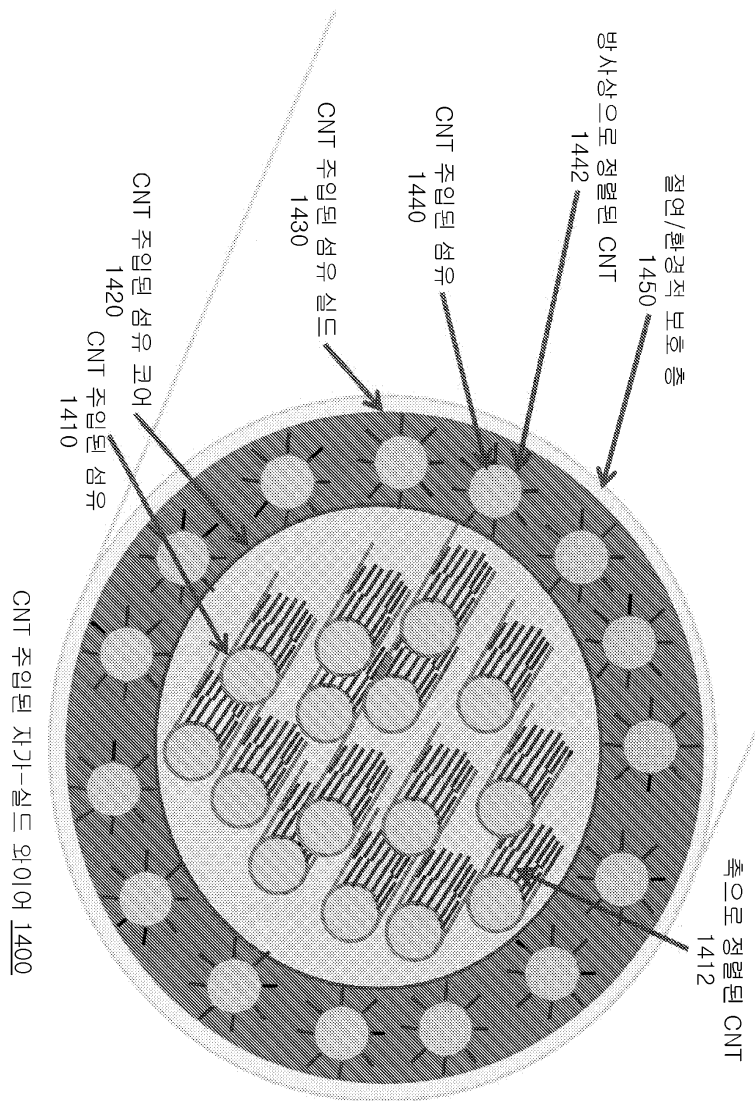
도면12



도면13



도면14





도면15

