



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0034090  
(43) 공개일자 2020년03월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
D01F 9/12 (2006.01) C01B 32/158 (2017.01)  
(52) CPC특허분류  
D01F 9/12 (2013.01)  
C01B 32/158 (2017.08)  
(21) 출원번호 10-2018-0113341  
(22) 출원일자 2018년09월21일  
심사청구일자 없음

(71) 출원인  
주식회사 엘지화학  
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)  
(72) 발명자  
오유진  
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
김지은  
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
김애라

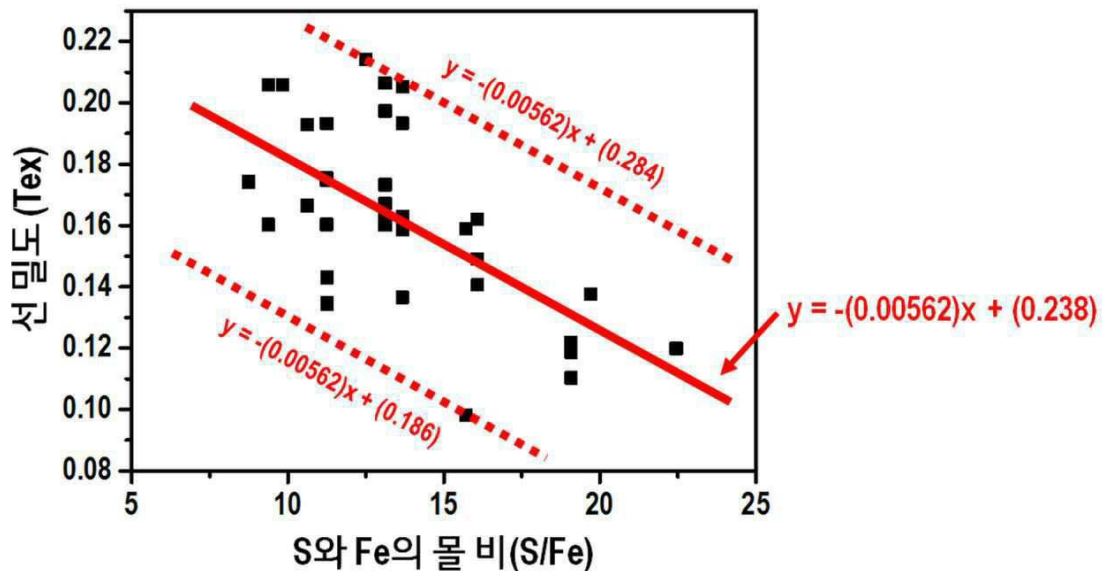
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 탄소나노튜브 섬유 제조방법

### (57) 요약

본 발명은 탄소나노튜브 섬유 제조 방법에 관한 것으로서, 추가의 설비 없이 간단한 공정으로 탄소나노튜브 섬유의 제조 효율을 향상시킬 수 있다. 구체적으로, 탄소나노튜브 제조 시 공급원을 조절하여 탄소나노튜브 섬유의 선밀도를 용이하게 조절함으로써 탄소나노튜브 섬유의 생산량을 향상시킬 수 있다. 본 발명에 따른 방법으로 제조된 탄소나노튜브 섬유는 다기능 복합재료의 강화재, 안정적이고 반복적인 피에조 저항 효과를 이용한 변형 및 손상 감지기, 고전도도를 이용한 송전선, 높은 비표면적, 우수한 기계적 특성 및 전기전도도를 이용한 전기화학 적 기기, 예를 들어 생체물질 감지를 위한 마이크로전극재료, 슈퍼커패시터 및 액추에이터 등 다양한 분야에 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**김주한**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**이원재**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

촉매 및 조촉매 존재 하에 탄소원을 반응기에서 반응시켜 탄소나노튜브 섬유를 제조함에 있어서,  
탄소나노튜브 섬유의 선밀도(Tex)가 수학식 1의 관계를 만족하는, 탄소나노튜브 섬유 제조방법:

[수학식 1]

$$(-0.00562)A + 0.1 \leq \text{선밀도(Tex)} \leq (-0.00562)A + 0.3$$

수학식 1에서, A는 조촉매/촉매 물 비율이고, 선밀도(tex)는 섬유 길이 1km 당 섬유의 무게(g)를 나타낸다.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

수학식 2에 따라 탄소나노튜브 섬유의 선밀도(Tex)를 조절하는 것인, 탄소나노튜브 섬유 제조방법:

[수학식 2]

$$\text{선밀도(Tex)} = (-0.00562)A + 0.238$$

수학식 2에서, A는 조촉매/촉매 물 비율이고, 선밀도(tex)는 섬유 길이 1km 당 섬유의 무게(g)를 나타낸다.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 촉매가 철, 니켈, 코발트, 백금, 루테튬, 몰리브덴, 바나듐 및 이의 산화물로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상을 포함하고,

상기 조촉매가 황(S) 원자를 포함하는 화합물인 것인, 탄소나노튜브 섬유 제조방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 조촉매가 메탄티올(methanethiol), 메틸에틸설파이드(methyl ethyl sulfide), 디메틸티오키톤(dimethyl thioketone), 티오펜올(thiophenol), 디페닐설파이드(diphenyl sulfide), 벤조티오펜(benzothiophene) 및 티오펜(thiophene)으로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인 탄소나노튜브 섬유 제조 방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 촉매가 메탈로센 형태인 것인 탄소나노튜브 섬유 제조 방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

반응기에 탄소원, 촉매 및 조촉매를 주입하는 단계;

반응기의 온도를 승온시키는 단계;

조촉매/촉매의 물 비율을 조절하는 단계; 및

탄소원을 포함하는 방사원료로부터 형성된 탄소나노튜브 섬유를 권취수단으로 회수하는 단계를 포함하는 것인,

탄소나노튜브 섬유 제조방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 반응기에 수소 가스, 암모니아 가스 또는 이들의 혼합 가스를 함유하는 환원가스를 주입하는 단계를 포함하는 것인, 탄소나노튜브 섬유 제조방법.

#### 청구항 8

제1항에 있어서,

상기 반응기에 불활성 가스를 포함하는 캐리어 가스를 주입하는 단계를 포함하는 것인, 탄소나노튜브 섬유 제조방법.

#### 청구항 9

제1항에 있어서,

상기 탄소원이 액상 또는 기상의 탄소원인 것인, 탄소나노튜브 섬유 제조방법.

#### 청구항 10

제9항에 있어서,

상기 액상 또는 기상의 탄소원이 메탄, 에틸렌, 아세틸렌, 메틸아세틸렌, 비닐아세틸렌, 에탄올, 메탄올, 프로판올, 아세톤, 자일렌, 클로로포름, 에틸아세트산, 디에틸에테르, 폴리에틸렌글리콜, 에틸포르메이트, 메시틸렌, 테트라하이드로퓨란(THF), 디메틸포름아마이드(DMF), 디클로로메탄, 헥산, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 사염화탄소 및 펜탄으로 구성된 그룹에서 선택된 하나 이상을 포함하는 것인 탄소나노튜브 섬유 제조방법.

#### 청구항 11

제1항에 있어서,

상기 촉매, 조촉매 및 탄소원을 1,000 내지 3,000℃의 온도에서 반응시키는 단계를 포함하는 것인, 탄소나노튜브 섬유 제조 방법.

#### 청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조되는, 탄소나노튜브 섬유.

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 탄소나노튜브로 이루어진 탄소나노튜브 섬유의 선밀도가 원하는 범위로 조절된 탄소나노튜브 섬유 제조 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 탄소동소체의 한 종류인 탄소나노튜브(Carbon Nanotube, CNT)는 직경이 수 내지 수십 nm이며, 길이가 수백  $\mu\text{m}$ 에서 수 mm인 물질로 1991년 Iijima 박사에 의해 Nature 저널에 보고된 이후 우수한 열적, 전기적, 물리적 성질과 높은 종횡비 때문에 다양한 분야에서 연구가 진행되어왔다. 이러한 탄소나노튜브의 고유한 특성은 탄소의  $\text{sp}^2$  결합에서 기인하며, 철보다 강하고, 알루미늄보다 가벼우며, 금속에 준하는 전기전도성을 나타낸다. 탄소나노튜브의 종류는 크게 나노튜브의 벽수에 따라서 단일벽 탄소나노튜브(Single-Wall Carbon Nanotube, SWNT), 이중벽 탄소나노튜브(Double-Wall Carbon Nanotube, DWNT), 다중벽 탄소나노튜브(Multi-Wall Carbon Nanotube, MWNT)로 구분할 수 있으며, 비대칭성/말린 각도(chirality)에 따라서 지그재그(zigzag), 암체어(armchair), 키랄(chiral) 구조로 나뉜다.

[0003] 최근 탄소나노튜브의 성질을 충분히 발현하는 탄소나노튜브 구조체 제조를 위한 탄소나노튜브 섬유화 연구들이

많이 진행되어왔다.

- [0004] 탄소나노튜브를 섬유화하는 방법으로는 대표적으로 '응고방사법(coagulation spinning)', '액정방사법(liquid-crystalline spinning)' 및 '직접방사법(direct spinning)'이 있다.
- [0005] 응고방사법이란, 탄소나노튜브와 분산제를 함유하는 분산용액을 고분자용액 내로 주입하여 분산용액에 있던 분산제를 고분자용액으로 빠져나가게 하고, 그 자리를 고분자가 대체하여 바인더(binder)역할을 하게 함으로써 탄소나노튜브를 섬유화하는 방법이다.
- [0006] 액정방사법이란, 탄소나노튜브 용액이 특정 조건에서 액정(liquid crystal)을 형성하는 성질을 이용하여 섬유화하는 방법이다. 이 방법은 배향성이 좋은 탄소나노튜브섬유를 만들 수 있다는 장점이 있지만 방사속도가 매우 느리고 탄소나노튜브의 액정형성 조건이 까다롭다는 단점이 있다.
- [0007] 직접방사법이란, 수직으로 세워진 고온의 가열로 상단 주입구에 액상의 탄소 공급원과 촉매를 이송(carrier) 가스와 함께 주입하여 가열로 내에서 탄소나노튜브를 합성하고 이송(carrier) 가스와 함께 가열로의 하단으로 내려온 탄소나노튜브 집합체를 가열로 내부 또는 외부에서 권취(wind-up)하여 섬유를 얻는 방법이다.
- [0008] 탄소나노튜브(CNT)는 그래핀(graphene) 층의 개수에 따라 단일벽 CNT와 다중벽 CNT로 크게 구분할 수 있다. 다중벽 CNT 중, 층이 2개인 것은 별개의 응용 분야가 형성되어 이중벽 CNT를 구별하여 분류하기도 한다. CNT 자체의 기계적 강도, 특히 인장 강도는 100GPa이 넘는 정도로 매우 뛰어나지만, 합성된 CNT는 길이가 짧은 단 섬유이기 때문에 응용에 제약을 받고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 단섬유인 CNT를 연결하여 장섬유인 CNT 섬유를 만드는 방법이 최근 많이 연구되고 있다.
- [0009] CNT 섬유의 강도에 영향을 미치는 변수로는 CNT의 길이, 직경, 결함(defect) 여부, 내부 보이드(void) 여부, CNT 상호간 정렬성, 인력 등이 있다.
- [0010] CNT 섬유의 파단 강도는 섬유의 선밀도가 높아질수록 높아진다. 따라서 CNT 섬유가 실제 산업분야에 응용되기 위해서는 섬유가 파단되기 전까지 견디는 힘이 중요하므로 섬유의 선밀도 특성이 중요하다. 또한, CNT 섬유의 선밀도 향상은 섬유 생산량의 증가와 연관되므로, CNT 섬유의 상업화에 매우 중요한 의미를 가진다.
- [0011] 그러므로, CNT 섬유의 선밀도를 원하는 수준으로 조절할 수 있는 방법이 필요하다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0012] 본 발명의 목적은 탄소나노튜브 섬유의 선밀도를 목적으로 하는 범위로 조절할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

- [0013] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은
- [0014] 촉매 및 조촉매 존재 하에 탄소원을 반응기에서 반응시켜 탄소나노튜브 섬유를 제조함에 있어서,
- [0015] 탄소나노튜브 섬유의 선밀도(Tex)가 수학식 1의 관계를 만족하는, 탄소나노튜브 섬유 제조방법을 제공한다.
- [0016] [수학식 1]
- [0017] 
$$(-0.00562)A + 0.1 \leq \text{선밀도(Tex)} \leq (-0.00562)A + 0.3$$
- [0018] 수학식 1에서, A는 조촉매/촉매 몰 비율이고, 선밀도(tex)는 섬유 길이 1km 당 섬유의 무게(g)를 나타낸다.
- [0019] 일구현예에 따르면, 수학식 2에 따라 탄소나노튜브 선밀도(Tex)를 조절할 수 있다.
- [0020] [수학식 2]
- [0021] 
$$\text{선밀도(Tex)} = (-0.00562)A + 0.238$$
- [0022] 수학식 2에서, A 및 선밀도는 수학식 1에서 정의된 바와 같다.
- [0023] 일구현예에 따르면, 상기 촉매는 철, 니켈, 코발트, 백금, 루테튬, 몰리브덴, 바나듐 및 이의 산화물로 이루어

지는 그룹에서 선택되는 하나 이상을 포함하고, 상기 조촉매는 황(S)원자를 포함하는 화합물일 수 있다.

- [0024] 또한, 상기 조촉매는 메탄티올, 메틸에틸술피드, 디메틸티오케톤, 티오펜올, 디페닐술피드, 벤조티오펜 및 티오펜으로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0025] 또한, 상기 촉매는 메탈로센 형태일 수 있다.
- [0026] 일구현예에 따르면,
- [0027] 반응기에 탄소원, 촉매 및 조촉매를 주입하는 단계;
- [0028] 반응기의 온도를 승온시키는 단계;
- [0029] 조촉매/촉매의 몰 비율을 조절하는 단계; 및
- [0030] 탄소원을 포함하는 방사원료로부터 형성된 탄소나노튜브 섬유를 권취수단으로 회수하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0031] 일구현예에 따르면, 상기 반응기에 수소 가스, 암모니아 가스 또는 이들의 혼합 가스를 함유하는 환원가스를 주입하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0032] 또한, 불활성 가스를 포함하는 캐리어 가스를 주입하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0033] 일구현예에 따르면, 상기 탄소원이 액상 또는 기상의 탄소원일 수 있고, 메탄, 에틸렌, 아세틸렌, 메틸아세틸렌, 비닐아세틸렌, 에탄올, 메탄올, 프로판올, 아세톤, 자일렌, 클로로포름, 에틸아세트산, 디에틸테르, 폴리에틸렌글리콜, 에틸포르메이트, 메시틸렌, 테트라하이드로퓨란(THF), 디메틸포름아마이드(DMF), 디클로로메탄, 헥산, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 사염화탄소 및 펜탄으로 구성된 그룹에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0034] 일구현예에 따르면, 상기 촉매, 조촉매 및 탄소원을 1,000 내지 3,000℃의 온도에서 반응시킬 수 있다.
- [0035] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기한 바와 같은 방법에 따라 제조되는 탄소나노튜브 섬유를 제공한다.
- [0036] 기타 본 발명의 구현예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

### 발명의 효과

- [0037] 본 발명은 추가의 설비 없이 간단한 공정으로 탄소나노튜브 섬유의 제조 효율을 향상시킬 수 있다. 구체적으로, 탄소나노튜브 섬유의 선밀도를 조절함에 따라 생산량을 향상시킬 수 있다. 본 발명에 따른 방법으로 제조된 탄소나노튜브 섬유는 다기능 복합재료의 강화재, 안정적이고 반복적인 피에조 저항 효과를 이용한 변형 및 손상 감지기, 고전도도를 이용한 송전선, 높은 비표면적, 우수한 기계적 특성 및 전기전도도를 이용한 전기화학적 기기, 예를 들어 생체물질 감지를 위한 마이크로전극재료, 슈퍼커패시터 및 액추에이터 등 다양한 분야에 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

### 도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1은 조촉매/촉매 몰 비율과 선밀도의 관계를 나타낸 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0039] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예를 도면에 예시하고 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0040] 본 명세서에 사용된 용어 "집합체"는 "응집체"와 혼용하여 기재될 수 있으며, 단수의 개체가 모인 집합을 의미하는 것으로 이해될 수 있다.
- [0041] 본 명세서에 사용된 용어 "주입"은 본 명세서 내에 "유입, 투입"과 함께 혼용하여 기재될 수 있으며, 액체, 기체 또는 열 등을 필요한 곳으로 흘러 들여보내거나 넣는 것을 의미하는 것으로 이해될 수 있다.
- [0042] 본 명세서에서 "탄소나노튜브 섬유" 라는 용어는 탄소나노튜브가 섬유 형태로 성장되어 형성되거나 복수개의 탄

소나노튜브가 섬유 형태로 융합되어 형성된 것을 모두 지칭한다.

- [0043] 본 명세서 내에서 특별한 언급이 없는 한, "내지"라는 표현은 해당 수치를 포함하는 표현으로 사용된다. 구체적으로 예를 들면, "1 내지 2"라는 표현은 1 및 2를 포함할 뿐만 아니라 1과 2 사이의 수치를 모두 포함하는 것을 의미한다.
- [0044] 이하, 본 발명의 구현예에 따른 탄소나노튜브 섬유 제조 방법에 대하여 보다 상세하게 설명한다.
- [0045] 일구현예에 따르면, 본 발명은 탄소원을 포함하는 반응가스를 촉매 및 이송가스와 함께 가열로가 구비된 반응관에 주입하여 탄소나노튜브 섬유를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0046] 탄소나노튜브섬유를 제조하는 기술로는, 응고방사, 액정방사, 직접방사 등이 있으며, 예를 들면, 이 중 화학증착법(CD, chemical deposition)을 이용하여 반응기 내에서 방사원료의 투입 직후 형성되는 탄소나노튜브를 직접 방사하는 공정을 따를 수 있다.
- [0047] 직접방사법(direct spinning)은 고온의 가열로 주입구에 기상 혹은 액상의 탄소 공급원과 촉매를 이송(carrier)가스와 함께 주입하여 가열로 내에서 탄소나노튜브를 합성하고 이송(carrier)가스와 함께 가열로의 출구로 배출되는 탄소나노튜브 섬유를 가열로 내부 또는 외부에서 권취(wind-up)하여 섬유를 얻는 방법이다.
- [0048] 탄소원을 포함하는 방사원료는 가열로 상단으로부터 하단으로, 또는 하단으로부터 상단으로 유동하면서 탄화 및 흑연화됨으로써 탄소나노튜브의 연속 집합체(aggregates)로 이루어진 탄소나노튜브 섬유를 형성한다.
- [0049] 구체적인 구현예에 따르면, 본 발명은 촉매, 조촉매, 탄소원 및 이송가스를 가열로가 구비된 반응관 내로 투입시키는 단계; 및
- [0050] 반응관 하단의 배출구로 배출되는 탄소나노튜브(CNT) 섬유를 권취수단으로 회수하는 단계를 포함하는, 탄소나노튜브 섬유 제조 방법을 제공한다.
- [0051] 본 발명은 탄소나노튜브 섬유를 제조하기 위하여 주입되는 원료 중, 촉매와 조촉매의 물비를 조절함으로써 선밀도가 조절된 탄소나노튜브 섬유를 형성할 수 있다.
- [0052] 탄소나노튜브 섬유의 선밀도는 섬유 단위길이 1km 당 섬유의 무게(g)로 표시하는데 단위는 tex를 사용한다. 예를 들어 섬유 1km의 무게가 1g이면 1tex라고 한다.
- [0053] 구체적으로 본 발명은,
- [0054] 촉매 및 조촉매 존재 하에 탄소원을 반응시켜 탄소나노튜브 섬유를 제조함에 있어서,
- [0055] 탄소나노튜브 섬유의 선밀도(Tex)가 수학식 1의 관계를 만족하는, 탄소나노튜브 섬유 제조방법을 제공한다. 여기서 섬유의 선밀도는 섬유 길이 1km 당 섬유의 무게(g)로 표시하고, 단위는 tex를 사용한다.
- [0056] [수학식 1]
- [0057] 
$$(-0.00562)A + 0.1 \leq \text{선밀도(Tex)} \leq (-0.00562)A + 0.3$$
- [0058] 수학식 1에서, A는 조촉매/촉매 몰 비율이고, 선밀도(tex)는 섬유 길이 1km 당 섬유의 무게(g)를 나타낸다.
- [0059] 수학식 1과 같은 범위에서, 조촉매/촉매의 몰 비와 탄소나노튜브 섬유의 선밀도가 수학식 1에 의해 선형적 비례 관계를 가진다.
- [0060] 일구현예에 따르면, 본 발명에 따른 탄소나노튜브 섬유의 선밀도(Tex)는 예를 들어,  $(-0.00562)A + 0.15$  내지  $(-0.00562)A + 0.3$ , 예를 들어  $(-0.00562)A + 0.186$  내지  $(-0.00562)A + 0.284$ 의 범위일 수 있다.
- [0061] 일구현예에 따르면, 수학식 2에 따라 탄소나노튜브 섬유의 선밀도(Tex)를 조절할 수 있다.
- [0062] [수학식 2]
- [0063] 
$$\text{선밀도(Tex)} = (-0.00562)A + 0.238$$
- [0064] 수학식 2에서, A와 선밀도는 수학식 1에서 정의된 바와 같다.
- [0065] 일구현예에 따르면, 생성된 탄소나노튜브 섬유를 권취하여 회수할 때, 권취 속도는 섬유 내 탄소나노튜브가 섬유 축 방향으로 배향되는 데에 영향을 주게 되어, 탄소나노튜브 섬유의 열적, 전기적, 물리적 성질을 결정하

로, 예를 들어, 1 내지 100m/min 범위에서 권취할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 목적에 맞게 선택할 수 있다.

- [0066] 일구현예에 따르면, 상기 반응기 내 반응영역의 온도는 예를 들어 1,000 내지 3000℃, 예를 들어 1000 내지 2,000℃, 예를 들어 1,000 내지 1,500℃ 또는 1,000 내지 1,300℃의 온도를 유지할 수 있으며, 예를 들어 1,150 내지 1,300℃일 수 있다. 반응 온도가 지나치게 높은 경우 탄소나노튜브 섬유가 형성되지 않는 문제점이 발생할 수 있고, 반응 온도가 지나치게 높은 경우 탄소나노튜브가 기화되는 문제점이 발생할 수 있다.
- [0067] 일구현예에 따르면, 상기 이송 가스(carrier gas)는 탄소원 가스, 불활성 가스 및 환원가스로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다. 또한, 환원가스로 수소, 암모니아 또는 이들의 혼합 성분을 함유하는 기체를 포함할 수 있다.
- [0068] 이송가스로는 예를 들어, 수소 가스를 10 내지 60hr<sup>-1</sup>, 예를 들어 20 내지 35hr<sup>-1</sup>의 기체공간속도(GHSV, gas hourly velocity)로 주입할 수 있다. 기체공간속도는 표준상태(0℃, 1bar)에서 측정된 값으로, 공급되는 기체의 부피 유량과 반응기 부피의 비를 의미하며, 단위시간을 시간(hour)으로 부여한 값을 의미한다.
- [0069] 불활성 가스는 예를 들면, 질소, 헬륨, 네온, 아르곤, 크립톤, 제논, 라돈 또는 이들의 혼합을 포함하는 기체일 수 있으며, 이러한 불활성 기체는 화학적으로 매우 안정하여 전자를 주고 받거나 공유하지 않으려는 성질을 가지므로, 탄소나노튜브(CNT)와의 반응 없이 기체의 유입으로 인해 탄소나노튜브를 유동 및 이동할 수 있도록 하는 역할을 할 수 있다.
- [0070] 일구현예에 따르면, 상기 탄소원은 액상 또는 기상의 탄소원일 수 있고, 분자량 분포도, 농도, 점도, 표면장력, 유전을 상수 및 용매의 성질을 고려하여 선택할 수 있다. 예를 들면 메탄(methane), 에틸렌(ethylene), 아세틸렌(acetylene), 메틸아세틸렌(methyl acetylene), 비닐아세틸렌(vinyl acetylene), 에탄올(ethanol), 메탄올(methanol), 프로판올(propanol), 아세톤(acetone), 자일렌(xylene), 클로로포름(chloroform), 에틸아세트산(ethyl acetate), 디에틸에테르(diethyl ether), 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol), 에틸포르메이트(ethyl formate), 메시틸렌(mesitylene), 테트라하이드로퓨란(THF), 디메틸포름아마이드(DMF), 디클로로메탄(dichloromethane), 헥산(hexane), 벤젠(benzene), 톨루엔(toluene), 자일렌(xylene), 사염화탄소 및 펜탄(pentane)으로 구성된 그룹에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0071] 구체적으로, 액상의 탄소원은 에탄올(ethanol), 메탄올(methanol), 프로판올(propanol), 아세톤(acetone), 자일렌(xylene), 클로로포름(chloroform), 에틸아세트산(ethyl acetate), 디에틸에테르(diethyl ether), 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol), 에틸포르메이트(ethyl formate), 메시틸렌(mesitylene), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF), 디메틸포름아마이드(dimethylformamide, DMF), 디클로로메탄(dichloromethane), 헥산(hexane), 벤젠(benzene), 톨루엔(toluene), 자일렌(xylene), 사염화탄소 및 펜탄(pentane)으로 구성된 그룹에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다. 예를 들어, 에탄올(ethanol), 자일렌(xylene), 디에틸에테르(diethyl ether), 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol), 프로판올(propanol), 아세톤(acetone), 에틸포르메이트(ethyl formate), 벤젠(benzene), 헥산(hexane), 톨루엔(toluene), 자일렌(xylene) 및 메시틸렌(mesitylene)으로 구성된 그룹에서 선택된 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0072] 기상 탄소원은 메탄(methane), 에틸렌(ethylene), 아세틸렌(acetylene), 메틸아세틸렌(methyl acetylene) 및 비닐아세틸렌(vinyl acetylene)으로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0073] 일구현예에 따르면, 상기 촉매는 철, 니켈, 코발트, 백금, 루테튬, 몰리브덴, 바나듐 및 이의 산화물로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있고, 예를 들어 철, 니켈 또는 코발트를 포함할 수 있다. 또한, 상기 촉매는 페로센(ferrocene)과 같은 메탈로센(metallocene) 형태일 수 있다.
- [0074] 일구현예에 따르면, 본 발명은 조촉매를 더 포함한다. 조촉매는 촉매반응의 계 내에서, 그 자체는 촉매사이클 속에 포함되지 않지만 활성적인 촉매로 변화하거나 활성적인 촉매를 생성하는 물질이며, 조촉매가 촉매를 형성한 후 CNT를 합성한다. 구체적으로, 조촉매는 황 원소, 황 함유 화합물 및 이들이 조합으로부터 선택될 수 있다. 황 함유 화합물은 예를 들어, 메탄티올(methanethiol), 메틸에틸술피드(methyl ethyl sulfide), 디메틸티오키톤(dimethyl thioketone), 티오펜(thiophenol), 디페닐술피드(diphenyl sulfide), 벤조티오펜(benzothiophene) 및 티오펜(thiophene) 으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다. 또한, 예를 들어, 티오펜, 황(sulfur) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 구체적으로, 티오펜이나 황은 반응기 내에서 촉매 입자의 형성 속도를 높여 고농도의 탄소나노튜브가 합성되도록 도와주고, 연속적인 섬유 제조가 이

루어지도록 해준다.

- [0075] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [0076] 실시예
- [0077] 수직형 반응기 상부에 페로센(ferrocene) 15~40g/hr, 티오펜(thiophene) 50~200g/hr의 속도로 기화하여 투입하고, 메탄(methane)을  $1\sim 2\text{hr}^{-1}$ 의 기체공간속도(GHSV, gas hourly space velocity)로, 이송가스로서 수소를  $25\sim 30\text{hr}^{-1}$ 의 GHSV로  $1,200\sim 1,250^{\circ}\text{C}$ 의 온도인 수직 원통형 반응관의 상단에 유입시켰다. 반응기의 온도는  $1,200\sim 1,300^{\circ}\text{C}$ 로 가열하였으며, 표 1과 같이 조촉매/촉매의 몰 비율을 조절하여 탄소나노튜브 섬유를 제조하였다. 반응기 하단의 배출구로 배출되는 탄소나노튜브 섬유는 보빈(bobbin)으로 구성된 권취 수단으로 감았다.
- [0078] 회수한 탄소나노튜브 집합체 섬유에 대하여 FAVIMAT+(Textechno 사)를 이용하여 선밀도를 측정하였다. ASTM D1557 규격에 따라 진동법(vibration method)으로 선밀도를 계산하였다. 표점 거리(gauge length)는 2.0cm이고, 정확도를 향상시키기 위하여 정밀 저울로 측정한 대략적인 선밀도 값의 80% 수준으로 프리텐션(pre-tension)을 가한 뒤 측정하였다.
- [0079] 구체적으로, 선밀도 측정은 단일 섬유 양 끝단에 인장력을 살짝 가하여 섬유 전체에 장력이 걸리게 한 뒤, 이 섬유에 진동을 부여하여 공명 주파수를 측정하였으며, 다음과 같은 식을 이용하여 계산하였다.
- [0080] 
$$T_t = FV / (4 \cdot f^2 \cdot L^2)$$
- [0081]  $T_t$  = linear density(선밀도, 단위: tex)
- [0082] FV = pre-tensioning force
- [0083] f = resonance frequency
- [0084] L = test section length
- [0085] test speed는 2.0 mm/min에서 진행하였다.
- [0086] 선밀도 측정 결과는 표 1에 나타내었다.

표 1

| 실험 # | S/Fe<br>몰 비율 | 선밀도<br>(tex) | 실험 # | S/Fe<br>몰 비율 | 선밀도<br>(tex) |
|------|--------------|--------------|------|--------------|--------------|
| 1    | 13.1         | 0.16         | 21   | 10.6         | 0.19         |
| 2    | 16.1         | 0.16         | 22   | 19.1         | 0.12         |
| 3    | 13.7         | 0.21         | 23   | 16.1         | 0.14         |
| 4    | 13.1         | 0.17         | 24   | 11.3         | 0.13         |
| 5    | 13.7         | 0.16         | 25   | 19.1         | 0.12         |
| 6    | 13.1         | 0.20         | 26   | 8.7          | 0.17         |
| 7    | 9.4          | 0.21         | 27   | 12.5         | 0.21         |
| 8    | 11.2         | 0.17         | 28   | 13.7         | 0.16         |
| 9    | 13.7         | 0.19         | 29   | 15.7         | 0.10         |
| 10   | 11.2         | 0.18         | 30   | 13.7         | 0.14         |
| 11   | 13.1         | 0.21         | 31   | 22.4         | 0.12         |
| 12   | 11.2         | 0.19         | 32   | 10.6         | 0.17         |
| 13   | 9.8          | 0.21         | 33   | 11.3         | 0.14         |
| 14   | 19.7         | 0.14         | 34   | 16.1         | 0.15         |
| 15   | 9.4          | 0.16         | 35   | 19.1         | 0.11         |
| 16   | 11.2         | 0.16         |      |              |              |
| 17   | 13.1         | 0.16         |      |              |              |
| 18   | 15.7         | 0.16         |      |              |              |
| 19   | 13.1         | 0.17         |      |              |              |
| 20   | 11.3         | 0.13         |      |              |              |

[0087]

[0088]

표 1의 결과에 따라 조촉매(S)/촉매(Fe) 몰 비와 선밀도(Tex)의 관계를 나타내는 그래프 및 관계식을 도 1에 나타내었다.

[0089]

도 1에 나타난 바와 같이, 선밀도(Tex)가  $(-0.00562)A + 0.186$  내지  $(-0.00562)A + 0.284$ 의 범위에서 조촉매/촉매의 몰 비와 선형적 비례 관계를 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0090]

상기한 바와 같이, 조촉매/촉매의 몰 비율을 조절함으로써 탄소나노튜브 섬유의 선밀도를 용이하게 조절할 수 있음을 확인하였다.

[0091]

이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술한 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1

