

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020년 7월 9일 (09.07.2020)

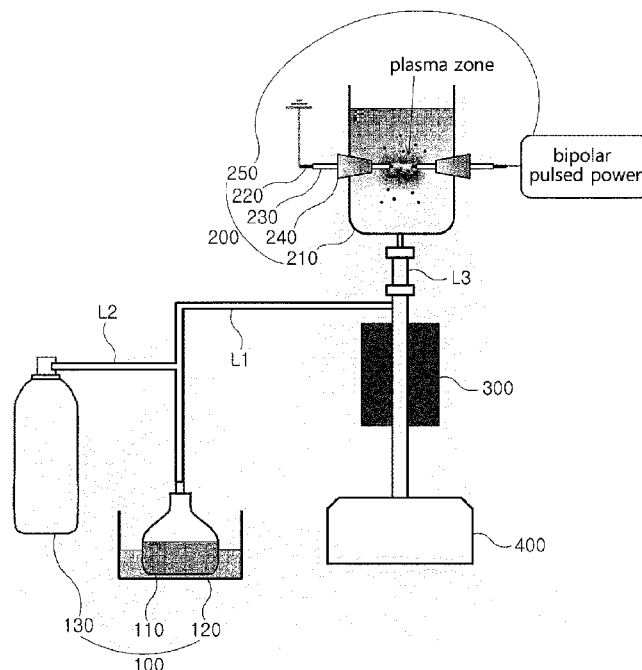


(10) 국제공개번호
WO 2020/141649 A1

- (51) 국제특허분류: *C01B 32/164* (2017.01) *B01J 23/755* (2006.01)
B01J 23/75 (2006.01) *B01J 37/34* (2006.01)
B01J 23/745 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2019/001658
- (22) 국제출원일: 2019년 2월 12일 (12.02.2019)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2019-0000634 2019년 1월 3일 (03.01.2019) KR
- (71) 출원인: 한국해양대학교 산학협력단 (KOREA MARITIME UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) [KR/KR]; 49112 부산시 영도구 태종로 727, Busan (KR).
- (72) 발명자: 강준 (KANG, Jun); 48104 부산시 해운대구 양운로37번길 11, 105동 1701호, Busan (KR). 최재혁 (CHOI, Jae Hyuk); 47726 부산시 동래구 중앙대로1381번길 52, 102동 1702호, Busan (KR). 이원주 (LEE, Won Ju); 46242 부산시 금정구 금샘로 262, 207동 701호, Busan (KR). 조규장 (JO, Gyu Jang); 50812 경상남도 김해시 인제로284번길 44, Gyeongsangnam-do (KR). 김세현 (KIM, Se Hyeon); 50998 경상남도 김해시 덕정로 68, 302동 902호, Gyeongsangnam-do (KR). 김대영 (KIM, Dae Yeong); 49124 부산시 영도구 태종로 722, A동 407호, Busan (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 부경 (PUKYUNG INTERNATIONAL PATENT & LAW FIRM); 47511 부산시 연제구 법원남로15번길 12, 대한타워빌딩 6층, Busan (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT,

(54) Title: METHOD FOR MASS SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBES AND CARBON NANOTUBES SYNTHESIZED THEREBY

(54) 발명의 명칭: 탄소나노튜브의 대량 합성방법 및 이로부터 합성된 탄소나노튜브



(57) Abstract: The present invention relates to a method for mass synthesis of carbon nanotubes and carbon nanotubes synthesized thereby and, more specifically, to a method for mass synthesis of carbon nanotubes and carbon nanotubes synthesized thereby, wherein the method enables not only the synthesis of a catalyst at a high rate through plasma generation without a separate reductant but also the continuous mass synthesis of high-purity carbon nanotubes. The technical essences of the present invention are a method for mass synthesis of carbon nanotubes and carbon nanotubes synthesized thereby, the method comprising: a first step of supplying a CNT growth material containing a carbon precursor; a second step of disposing a pair of metal wires in a solution mixed with a metal salt, and applying electric power to the metal wires to generate plasma to thereby synthesize a catalyst through a reduction of the metal salt



AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

into a metal atom; and a third step of thermally treating the CNT growth material and the catalyst to dissolve the carbon precursor in the catalyst, thereby continuously synthesizing carbon nanotubes while growing carbon nanotubes.

(57) 요약서: 본 발명은 탄소나노튜브의 대량 합성방법 및 이로부터 합성된 탄소나노튜브에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 별도의 환원제를 사용하지 않고 플라즈마 발생을 통해 촉매를 빠른 속도로 합성할 수 있을 뿐만 아니라, 고순도의 탄소나노튜브를 연속적으로 대량 합성 가능하도록 하는 탄소나노튜브의 대량 합성방법 및 이로부터 합성된 탄소나노튜브에 관한 것이다. 이러한 본 발명은, 탄소전구체를 포함하는 CNT 성장소재를 공급하는 제1 단계; 금속염이 혼합된 용액 내에 한 쌍의 금속와이어를 배치하고, 금속와이어에 전원을 인가하여 플라즈마를 발생시킴으로써, 금속염이 금속원자로 환원되면서 촉매를 합성하는 제2 단계; CNT 성장소재와 촉매를 열처리함으로써, 탄소전구체가 촉매에 용해되어 탄소나노튜브를 성장시키면서 연속적으로 합성하는 제3 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 대량 합성방법 및 이로부터 합성된 탄소나노튜브를 기술적 요지로 한다.

명세서

발명의 명칭: 탄소나노튜브의 대량 합성방법 및 이로부터 합성된 탄소나노튜브

기술분야

- [1] 본 발명은 탄소나노튜브의 대량 합성방법 및 이로부터 합성된 탄소나노튜브에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 별도의 환원제를 사용하지 않고 플라즈마 발생을 통해 촉매를 빠른 속도로 합성할 수 있을 뿐만 아니라, 고순도의 탄소나노튜브를 연속적으로 대량 합성 가능하도록 하는 탄소나노튜브의 대량 합성방법 및 이로부터 합성된 탄소나노튜브에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 1991년 Sumio Iijima에 의해 발견된 탄소나노튜브는 하나의 탄소원자에 이웃하는 세 개의 탄소원자가 결합되어 벌집 모양의 육각형을 이루는 것으로, 이러한 육각형의 구조가 반복되면서 원통형으로 말리거나 튜브 형태를 형성하고 있는 것을 말한다.
- [3] 탄소나노튜브가 발견된 이후 지금까지 많은 이론적인 연구와 산업적 응용으로써의 개발이 시도되고 있는데, 특히 탄소나노튜브는 우수한 기계적 특성, 전기적 선택성, 뛰어난 전계 방출 특성, 고효율의 수소저장매체 특성 등을 지니기 때문에 현존하는 물질 중 결합이 거의 없는 신소재로 알려져 있다.
- [4] 이러한 탄소나노튜브는 그 모양에 따라 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT), 이중벽 탄소나노튜브(DWCNT) 및 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)로 구별된다.
- [5] 도 1은 탄소나노튜브의 구성도이다. 도 1은 탄소나노튜브의 모양에 따른 다양한 구조들을 예시적으로 나타낸 것으로, 도 1-(a)는 관 하나로 이루어진 단일벽 탄소나노튜브(single-walled carbon nanotube, SWCNT)를 나타낸 것이고, 도 1-(b)는 관 두 개로 이루어진 이중벽 탄소나노튜브(double-walled carbon nanotube, DWCNT)를 나타낸 것이며, 도 1-(c)는 여러 개의 관이 동심원을 이루면서 만들어진 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube, MWCNT)를 나타낸 것임을 알 수 있다.
- [6] 최근에는 고순도의 탄소나노튜브를 한번에 많은 양으로 합성할 수 있는 기술에 대한 연구가 활발히 진행 중이며, 그 방법으로 아크 방전법, 레이저 증착법, CVD법, 유동층 반응기 및 HiPco법 등이 있다.
- [7] 도 2는 아크 방전법의 개념도이다. 도 2를 참조하면, 종래의 아크 방전법을 예시적으로 나타낸 것임을 알 수 있다. 즉, 아크 방전법은 진공챔버 내부에서 양극과 음극 각각에 배치한 그라파이트 봉 사이에 50~100A의 전류에 의해 아크 방전을 발생시키는 것인바, 양극이 약 4000K의 고온이 되고, 양극에서 생성한 증기가 음극에서 고화되는 방식이다.
- [8] 이러한 아크 방전법의 경우, 직선성이 높은 탄소나노튜브가 얻어질 수 있다는

것이 특징이 있음에 따라 결정화도는 높으나, 수율이나 순도(~30%)는 낮은 편이고, 양산에 다소 문제점이 있는 것으로 평가되고 있다.

- [9] 도 3은 레이저 증착법의 개념도이다. 도 3을 참조하면, 종래의 레이저 증착법을 예시적으로 나타낸 것임을 알 수 있다. 말하자면, 레이저 증착법은 아크 방전법과 비슷하긴 하나, 방전하는 대신 레이저를 사용한다는 점에서 차이점이 있다. 즉 촉매가 되는 금속을 배합한 그래파이트 봉을 1,000~2,000°C로 가열한 전기로 내부에 설치하고, 레이저 조사에 의해 탄소를 증발시켜 고화시키는 것으로써, 온도 조절이 쉽고, 결정화도가 높을 뿐만 아니라 직접 제어가 가능한 특징이 있다.
- [10] 하지만 레이저 증착법으로는 순도(~70%)가 그렇게 높지 못하고, 수율이 매우 낮은 단점이 있으며, 레이저 사용에 따른 유지보수의 어려움이 있을 뿐만 아니라, 생산량이 극소량이어서 실험실 등에서 소재의 물성 연구에 주로 사용되고 있는 실정이다.
- [11] 도 4는 CVD법의 개념도이다. 도 4를 참조하면, 종래의 CVD(Chemical Vapor Deposition)법을 예시적으로 나타낸 것임을 알 수 있다. 즉 CVD법은 탄소함유가스의 열 등에 의한 화학변화에 의해서 기판 상에 합성하는 방식이다.
- [12] 이러한 CVD법으로는 대량 생산이 가능하고, 고순도의 탄소나노튜브가 얻어질 수 있으나, 석영관 내에서 탄소함유가스의 유속이 변하게 되면 가스 공급의 불균일이 발생되면서 기판에서의 균일도가 좋지 못한 단점이 있다. 한편, CVD법으로 비교적 대량 합성에 유리할지는 모르나 현실적으로 필요한 대량 생산은 아직 힘들다는 단점도 있다.
- [13] 도 5는 유동층 반응기의 개념도이다. 도 5를 참조하면, 종래의 유동층 반응기를 예시적으로 나타낸 것임을 알 수 있다. 특히 현재 탄소나노튜브의 대량 합성방법으로 많이 사용되는 유동층 반응기의 경우, 한번에 많은 양의 탄소나노튜브를 연속적으로 합성할 수 있는 장점이 있다.
- [14] 하지만 유동층 반응기 내 반응영역에서 촉매 유동층이 촉매 응집없이 잘 유동되도록 하는 것이 중요한데, 촉매를 담지하는 담체를 균일하게 유동화시키기 위해 담체의 모양이나 사이즈를 균일하게 유지해야 하는 단점이 있고, 합성 방식이 batch 타입이어서 단가 절감에 불리한 구조를 가진 단점이 있다.
- [15] 특히 유동층 반응기의 경우, 전구체, 환원제 및 보호제의 반응으로 촉매를 합성하고, 담체 전구체와 담체 환원제를 통한 소성작업으로 담체를 합성한 후, 담체 위 촉매 담지작업을 한 다음, 담체를 제거하는 과정을 거쳐야 하기 때문에 공정이 길다는 단점도 있다.
- [16] 도 6은 HiPco법의 개념도이다. 도 6을 참조하면, 탄소나노튜브를 대량 합성하는 방법으로, 20atm 이상의 압력과, 1,000°C의 고온 상태에서 촉매 전구체인 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 와 탄소공급원인 CO를 혼합영역에 동시에 노즐 분사시켜 합성하는 HiPco(High Pressure CO)법을 나타낸 것임을 알 수 있다.

- [17] HiPco법의 경우, 적절한 크기의 촉매입자가 발생되는 핵 생성단계와, 반응기체가 촉매금속 상에서 열적 분해되어 탄소나노튜브가 성장하는 성장단계가 동시에 일어날 수 있는 온도 및 압력 등의 조건을 설정하기 어려운 단점이 있다.
- [18] 그외 탄소나노튜브를 대량 합성하는 방법으로, 제올라이트 위에 담지된 Fe/Co 촉매를 사용하는 ACCVD(Alcohol catalytic CVD)법, 촉매로 Ferrocene과 같은 유기금속화합물을 이용한 eDIPS(enhanced Direct Injection Pyrolytic Synthesis)법 등이 있다.
- [19] 그러나 상술된 ACCVD법이나 eDIPS법으로는 공정이 간단하지 않고 고순도의 탄소나노튜브를 연속적으로 대량 합성할 수 있도록 하기에는 역부족이다.
- [20] 따라서 탄소나노튜브를 합성하는 상술된 방법들을 탈피하여 새로운 시각에서 탄소나노튜브를 연속적으로 대량 합성할 수 있는 기술개발 연구가 절실히 요구되고 있는 시점이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [21] 본 발명은 상기한 문제점을 해소하기 위하여 발명된 것으로, 별도의 환원제를 사용하지 않고 플라즈마 발생을 통해 촉매를 빠른 속도로 합성할 수 있을 뿐만 아니라, 고순도의 탄소나노튜브를 연속적으로 대량 합성 가능하도록 하는 탄소나노튜브의 대량 합성방법 및 이로부터 합성된 탄소나노튜브를 제공하는데 그 목적이 있다.

과제 해결 수단

- [22] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명은, 탄소전구체를 포함하는 CNT성장소재를 공급하는 제1단계; 금속염이 혼합된 용액 내에 한 쌍의 금속와이어를 배치하고, 상기 금속와이어에 전원을 인가하여 플라즈마를 발생시킴으로써, 상기 금속염이 금속원자로 환원되면서 촉매를 합성하는 제2단계; 및 상기 CNT성장소재와 상기 촉매를 열처리함으로써, 상기 탄소전구체가 상기 촉매에 용해되어 탄소나노튜브를 성장시키면서 연속적으로 합성하는 제3단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 대량 합성방법을 기술적 요지로 한다.
- [23] 바람직하게는 상기 제1단계에서의 상기 CNT성장소재는, 에탄올(C_2H_6O), 벤젠(C_6H_6) 및 톨루엔(C_7H_8)을 포함하는 액상(液相) CNT성장소재; 메탄(CH_4), 프로필렌(C_3H_6), 프로핀(C_3H_4), 프로판(C_3H_8), 부탄(C_4H_{10}), 부틸렌(C_4H_8), 부타디엔(C_4H_6) 및 에틸렌(C_2H_2) 중 어느 하나 이상의 탄화수소 화합물을 포함하는 기상(氣相) CNT성장소재; 및 캄퍼($C_{10}H_{16}O$)를 포함하는 고상(固相) CNT성장소재;으로 이루어진 군 중에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 한다.
- [24] 바람직하게는 상기 제2단계에서의 전원은, 1회 이상의 휴지기를 두고

반복적으로 전기적 신호가 인가되는 바이폴라 펄스 직류 전원(bipolar pulsed direct current power)인 것을 특징으로 한다.

[25] 바람직하게는 상기 제2단계에서는, 상기 용액 내에 보호제를 혼합하여 상기 금속원자에 보호제가 캡핑되도록 하는 것을 특징으로 한다.

[26] 바람직하게는 상기 제2단계의 상기 촉매는, 코발트(Co), 니켈(Ni) 및 철(Fe) 중 어느 하나를 포함하는 금속촉매; 코발트(Co), 니켈(Ni) 및 철(Fe) 중 2 이상의 합금을 포함하는 합금촉매; 및 코발트산화물, 니켈산화물, 철산화물 및 이들 중 2 이상의 복합산화물을 포함하는 금속산화물촉매;로 이루어진 군 중에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 한다.

[27] 바람직하게는 상기 합금촉매는, 상기 금속와이어와 상기 금속염을 서로 상이한 금속으로 이루어지도록 하여 플라즈마 발생을 통해 형성되는 것을 특징으로 한다.

[28] 바람직하게는 상기 제3단계에서는, 500~1,200°C의 온도 조건 하에서 열처리되는 것을 특징으로 한다.

[29] 한편 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명은, 상술된 합성방법에 의해 연속적으로 합성되는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 또한 기술적 요지로 한다.

발명의 효과

[30] 상기 과제의 해결 수단에 의한 본 발명에 따른 탄소나노튜브의 대량 합성방법 및 이로부터 합성된 탄소나노튜브는, 다음과 같은 효과가 있다.

[31] 첫째, 촉매 합성시 용액 내에 포함된 금속염 자체가 환원되기 때문에 별도의 환원제가 필요하지 않으므로, 촉매의 제조원가를 절감할 수 있을 뿐만 아니라, 촉매의 순도를 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

[32] 둘째, 금속염과 금속와이어의 조합을 통하여 다양한 조성으로 이루어진 촉매를 합성할 수 있는 효과가 있다.

[33] 셋째, 플라즈마 발생에 의해 촉매가 빠른 속도로 합성되기 때문에, 촉매 합성과 동시에 CNT 합성부에 분무하여 탄소나노튜브를 실시간으로 연속 합성이 가능한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[34] 도 1은 탄소나노튜브의 구성도.

[35] 도 2는 아크 방전법의 개념도.

[36] 도 3은 레이저 증착법의 개념도.

[37] 도 4는 CVD법의 개념도.

[38] 도 5는 유동층 반응기의 개념도.

[39] 도 6은 HiPco법의 개념도.

[40] 도 7은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 장치 구성도.

[41] 도 8은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 플라즈마 방전부의 평면도.

- [42] 도 9는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 전기적 신호를 나타낸 그래프.
[43] 도 10은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 CNT의 합성도.
[44] 도 11은 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 수득된 CNT.
[45] 도 12는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 SEM 사진.
[46] 도 13은 300ml 수용액에서의 화학 환원법을 나타낸 과정도.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [47] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부한 도면을 참조하여 상세하게 설명하면 다음과 같다.
- [48] 도 7은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 장치 구성도이다. 도 7을 참조하면, 탄소나노튜브를 연속적으로 대량 합성하기 위해 탄소원 공급부(100), 플라즈마 방전부(200), CNT 합성부(300) 및 콜렉터부(400)로 이루어진 CNT 대량 합성장치를 나타낸 것임을 알 수 있다.
- [49] 첫째, 탄소원 공급부(100)는 CNT성장소재가 수용된 탱크(110)와, 탱크(110)가 안착 수용될 수 있도록 일정 공간을 가지고 물이 투입된 hot bath(120)와, 탱크(110)에 수용된 CNT성장소재가 furnace인 CNT 합성부(300)로 이동될 수 있도록 하는 제1유로(L1) 상에 캐리어 가스(carrier gas) 공급을 위한 가스공급기(130)가 제2유로(L2)에 의해 연결된다.
- [50] 둘째, 플라즈마 방전부(200)는 탄소원 공급부(100)보다 상대적으로 높은 위치에 설치될 수 있는바, 플라즈마 방전을 위해 용액이 수용된 챔버(210)와, 용액 내에 길이방향으로 위치되는 한 쌍의 금속와이어(220)와, 금속와이어(220)의 외부를 감싸는 세라믹튜브(230)와, 세라믹튜브(230)의 외부를 감싸 챔버(210)에 끼움 방식으로 삽입 고정되는 실리콘플러그(240)와, 한 쌍의 금속와이어(220)에 전기를 인가하는 전원(250)으로 이루어진다.
- [51] 셋째, CNT 합성부(300)는 플라즈마 방전부(200)의 하부에 설치된 분사노즐(L3)을 통해 입자 형태로 분무되는 촉매와, 탄소원 공급부(100)로부터 제1유로(L1)를 따라 장입되는 CNT성장소재가 반응되면서, CNT성장소재가 촉매에 용해되면서 탄소나노튜브를 성장시켜 연속적으로 대량 합성되는 방식으로 생산한다.
- [52] 넷째, 콜렉터부(400)는 CNT 합성부(300)로부터 합성이 완료되어 촉매에 붙은 상태의 탄소나노튜브를 수집한 후, 산처리하여 탄소나노튜브만을 분리하는 것으로 마무리한다.
- [53] 정리하자면 탄소나노튜브를 대량으로 합성하는 방법은, 도 7에 도시된 CNT 대량 합성장치를 통하여 제1단계(S10), 제2단계(S20) 및 제3단계(S30)를 거쳐 실시될 수 있으며, 각각의 단계에 대한 설명을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.
- [54] 먼저, 제1단계는 탄소전구체를 포함하는 CNT성장소재를 공급하는 단계이다. (S10)

- [55] 즉 제1단계는 탄소나노튜브를 성장시킬 수 있는 소재를 공급하기 위한 단계로써, CNT성장소재는 액체 타입의 액상(液相) CNT성장소재, 기체 타입의 기상(氣相) CNT성장소재 및 고체 타입의 고상(固相) CNT성장소재 중에서 어느 하나 이상을 선택하여 사용될 수 있다.
- [56] 액상(液相) CNT성장소재의 경우, 에탄올(C_2H_6O), 벤젠(C_6H_6) 및 톨루엔(C_7H_8) 중에서 어느 하나 이상이 선택될 수 있으나, 액체 타입의 경우 산소를 포함한 에탄올(C_2H_6O)을 사용하는 것이 가장 바람직하다.
- [57] 기상(氣相) CNT성장소재의 경우, 메탄(CH_4), 프로필렌(C_3H_6), 프로핀(C_3H_4), 프로판(C_3H_8), 부탄(C_4H_{10}), 부틸렌(C_4H_8), 부타디엔(C_4H_6) 및 에틸렌(C_2H_2) 중 어느 하나 이상의 탄화수소 화합물이 선택될 수 있다.
- [58] 고상(固相) CNT성장소재의 경우, 모노테르펜케톤의 하나인 캄퍼($C_{10}H_{16}O$)가 선택될 수 있으며, 고체 타입의 경우, CNT 합성부(300) 내부에 설치될 수 있다.
- [59] 단, 상술된 종류에만 한정되는 것은 아니고 탄소나노튜브가 성장될 수 있도록 하는 소재라면 다양하게 사용 가능하다.
- [60] 참고로, CNT성장소재가 CNT 합성부(300)로 이동될 수 있도록 하는 제1유로(L1) 상에 연결된 제2유로(L2)에는 캐리어 가스(carrier gas)가 수용된 가스공급기(130)가 연결 설치될 수 있다.
- [61] 이러한 캐리어 가스(carrier gas)는 CNT성장소재에 포함된 탄소전구체로부터 분리되는 수소 및 산소 등의 불필요한 원소를 외부로 내보내기 위한 것으로, 아르곤(Ar), 질소(N_2), 수소(H_2) 및 이들의 혼합가스로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [62] 다음으로, 제2단계는 금속염이 혼합된 용액 내에 한 쌍의 금속와이어(220)를 배치하고, 금속와이어(220)에 전원(250)을 인가하여 플라즈마를 발생시킴으로써, 금속염이 금속원자로 환원되면서 촉매를 합성하는 단계이다. (S20)
- [63] 우선 통상적인 촉매용 나노잉크는 용액 중에서 화학적 환원법으로 합성되고 있는데, 이를 위해 금속전구체와 환원제, 그리고 촉매의 나노크기가 마이크로 크기로 성장하지 않도록 막아주는 보호제가 필요하다.
- [64] 즉 종래에는 수십~수백 마이크로 크기의 알루미나와 같은 세라믹 담체 상에서 환원시켜 합성하고, 이 담체를 유동층 반응기 내부에서 가스를 불어넣어 띄워 탄소나노튜브를 성장시키는 것이기 때문에 추후 담체를 제거하는 공정이 추가되어야 했다.
- [65] 하지만 본 발명의 제2단계는 용액 중에서 플라즈마를 발생시켜 촉매를 합성하는 방식으로, 금속염이 자체 환원되기 때문에 환원제 필요없이 촉매를 만들 수 있기 때문에 값비싼 환원제 투입에 의한 단가를 낮출 수 있다. 또한 담체를 제거할 필요가 없기 때문에 투입 공정 역시 최소화됨에 따라 촉매의 순도 또한 크게 증가시킬 수 있다.
- [66] 즉 제2단계에서는 용액 중 플라즈마 방전을 통하여 촉매용 나노잉크를 빠른

속도로 합성하고, 촉매용 나노잉크를 제3단계의 CNT 합성부(300)로 분사노즐(L3)을 통해 입자 형태로 분무하기 위한 준비를 하는 단계이다.

[67] 이때 플라즈마 방전을 위해 챔버(210) 내에 투입된 용액은 물 또는 에탄올일 수 있는데, 용액으로 물 또는 에탄올을 사용하는 이유는 다음과 같다.

[68] 첫째, 용액 중에 함유된 금속염의 용해도를 높이기 위함이다.

[69] 둘째, 물 또는 에탄올에 포함된 산소가 탄소나노튜브를 대량 합성하는 과정에서 결합력이 약한 아모르퍼스 카본(amorphous carbon)을 산화시켜 태워 날려보내 탄소나노튜브의 순도를 높이기 위함이다.

[70] 셋째, 시중에 판매 중인 초음파 가습기 등과 같은 장치로도 챔버(210) 내에서 합성이 완료된 촉매용 나노잉크를 CNT 합성부(300)에 입자 형태로 분무를 용이하게 하기 위함이다.

[71] 여기서 plasma zone 주변에 기상영역이 감싸고 있고, plasma zone에서 나오는 라디칼들이 기상영역으로 이동한 다음, 용액 중에 있는 화학종과의 반응으로 화학반응을 하게 되는데, 용액 내의 온도가 낮을수록 플라즈마를 둘러싸는 기상영역이 작아지고, 반응영역이 작아져 반응속도가 저하되어 초개 입자 크기가 작아지므로, 용액의 온도는 대략 -20°C 부터 가능하다.

[72] 하지만 용액 중의 온도가 증가하면 기상영역이 커지면서, 기상영역과 액상영역의 접촉면적이 커짐에 따라 반응속도가 빨라져 촉매의 크기가 커지므로, 온도를 낮출수록 기상영역을 줄일 수 있으며, 촉매 크기 또한 축소시킬 수 있다.

[73] 특히 용액 100~200ml 당 금속염 20~40mM과 보호제 3~4g의 양으로 반응되는 것이 좋은데, 비율에 따라 정비례 또는 반비례하여 다양한 범위 조건으로 반응시키는 것이 가능하다.

[74] 예컨대, 용액이 100ml 미만이면 용액 중에 포함된 금속염이 충분히 용해되지 않아 금속염이 환원되는데 도움을 주지 못할 우려가 있고, 용액이 200ml를 초과하면 금속염과 반응되지 않고 남는 용액이 많아질 뿐만 아니라, 용액의 양이 너무 많아 그만큼 금속염을 많이 첨가해야 할 경우가 생기기 때문에 오히려 반응률이 떨어지므로, 용액은 100~200ml의 범위로 첨가되는 것이 바람직하다.

[75] 그리고 금속염의 경우 20mM 미만이면 용액과 반응되어야 하는 양에 못미치므로 촉매를 연속적으로 합성하기 어렵고, 40mM을 초과하면 용액 상에서 금속염이 이온상태로 돌아다니는 양이 너무 많아 환원되지 않은 상태로 남아있는 가능성이 있기 때문에 이 역시 촉매 합성에 좋지 못하므로, 금속염은 20~40mM의 범위로 첨가되는 것이 바람직하다.

[76] 이어서 보호제가 3g 미만으로 첨가되면 나노입자가 마이크로 크기로의 성장을 막아주기에 부족한 양일 수 있으며, 4g을 초과하면 보호제가 용액 조건의 영향을 너무 많이 받아 이 역시 보호제 본연의 역할을 제대로 하지 못할 수 있으므로, 보호제는 3~4g의 범위로 첨가되는 것이 바람직하다.

[77] 아울러 금속염 10mM 당 0.8~1.2g(더욱 바람직하게는, 1g)의 보호제가 사용되는

것이 좋은데, 실험 결과에 의하면 0.5g의 보호제를 사용하였을 때와, 2g의 보호제를 사용하였을 때보다 1g의 보호제를 사용한 경우에 탄소나노튜브의 수율이 가장 우수함이 확인되었으며, 이는 아래의 표 1에 나타내었다.

[78] [표1]

	금속염(mM)	보호제(g)	수율
1	10	0.5	미미
2	10	1	우수
3	10	2	미미

[79] 보호제의 경우, 용액 내에 투입되어 plasma zone에서 환원되면서 입자 성장을 하는 금속원자인 나노입자가 마이크로 크기로 계속 성장하지 못하도록 캡핑되도록 하는 것이다. 보호제의 예로는, PVP(polyvinylpyrrolidone), SDS(Sodium dodecyl sulfate), SDBS(Sodium dodecylbenzenesulfonate), CTAB(Cetrimonium bromide) 및 젤라틴 중 어느 하나 이상을 선택적으로 사용할 수 있으나, 이외에 보호제로 적용될 수 있는 것이라면 어느 것을 사용하여도 무방하다. 실험 결과에 의하면 SDS(Sodium dodecyl sulfate)를 사용하였을 경우에 합성된 탄소나노튜브에서 좀더 높은 수율이 나옴을 확인할 수 있었다.

[80] 도 8은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 플라즈마 방전부(200)의 평면도이다. 도 8을 참조하면, 도 7에 도시된 플라즈마 방전부(200)를 상부에서 바라본 모습을 나타낸 것임을 알 수 있다.

[81] 즉 용액 중에 함침된 한 쌍의 금속와이어(220)에 바이폴라 펄스 직류 전원(bipolar pulsed direct current power)을 인가하게 되면 도 8에 도시된 것과 같이 플라즈마 방전이 일어나면서 plasma zone에서 발생하는 수소라디칼 및 전자들이 용액 중에서 용해된 금속염을 환원시켜 금속원자로 만들게 되고, 이렇게 환원된 금속원자들이 수백, 수천, 수만 개가 모여 나노크기의 나노입자로 성장된다.

[82] 여기서 한 쌍의 금속와이어(220) 간격은 1mm 이내로 배치하는 것이 좋은데 1mm를 초과하면 금속와이어(220) 간의 간격이 너무 멀어져 플라즈마 방전을 발생시키기 어려워지기 때문에, 한 쌍의 금속와이어(220) 간격을 적절하게 조절하는 것이 바람직하다.

[83] 이어서 촉매의 경우, 코발트(Co), 니켈(Ni) 및 철(Fe) 등 단일 금속의 금속촉매와, 이들의 합금으로 이루어진 합금촉매, 또는 이들의 금속산화물 등이 촉매로 사용될 수 있다.

[84] 경우에 따라 탄화물리브텐이 도체 성질을 갖는 탄소나노튜브를 합성하거나, 탄화텅스텐이 반도체 성질을 갖는 탄소나노튜브를 선택적으로 합성하기 위해 사용될 수도 있으며, 촉매를 합성하는 방법은 다음과 같이 분류될 수 있다.

[85] 첫번째, 코발트(Co), 니켈(Ni) 및 철(Fe)과 같은 단일 금속으로 이루어진 금속촉매를 합성하는 방식이다.

- [86] 한 예로, 앞서 언급한 것과 같이 plasma zone에서 발생하는 수소라디칼 및 전자들로, 용액 내부에 용해된 금속염을 환원시켜 금속원자로 만들고, 이렇게 환원된 원자들이 수백, 수천, 수만 개가 모여 나노입자로 성장시켜 금속촉매를 합성할 수 있다. 이때 플라즈마 발생에 필요한 금속와이어(220)로는 녹는점(melting point)이 3,300°C 이상으로 가장 높은 텅스텐(W)을 사용하는 것이 바람직하다. 이 경우, 촉매 크기의 분포도는 다소 넓으나, 금속염이 순식간에 환원되기 때문에 촉매용 나노잉크의 농도가 높다는 장점이 있다.
- [87] 다른 예로, 플라즈마를 발생시키는데 필요한 금속와이어(220)로부터 합성할 수 있다. 이때 금속와이어(220)는 플라즈마 발생으로 스퍼터링(sputtering) 현상에 의한 top-down 방식으로 나노화되어 금속촉매를 합성할 수 있다. 이 경우에는 촉매용 나노잉크의 농도가 다소 낮아 탄소나노튜브의 양 또한 낮아질 수는 있으나, 촉매 크기의 분포도가 좁아 5nm 이하로 줄일 수 있는 장점이 있다.
- [88] 두번째, 합금으로 이루어진 합금촉매를 합성하는 방식이다.
- [89] 이는 다양한 조성으로 이루어진 촉매를 합성할 수 있음을 의미하는데, 용액 중에 혼합된 금속염과 금속와이어를 서로 다른 금속으로 하여 다양한 조합을 통하여 조절할 수 있도록 하는 것이다.
- [90] 한 예로, 용액 중에 이중 원소의 금속염(예컨대, 철(Fe)과 니켈(Ni), 철(Fe)과 코발트(Co))을 용해시킨 후, 플라즈마에서 발생하는 수소라디칼 및 전자들로 환원시켜 합금촉매를 합성할 수 있다.
- [91] 다른 예로, 플라즈마 발생에 필요한 한쌍의 금속와이어(220) 각각을 철(Fe), 코발트(Co) 및 니켈(Ni) 등으로 서로 다르게 구성하여 plasma zone(도 7 참조)에서 합금촉매를 합성할 수 있다.
- [92] 또 다른 예로, 플라즈마 발생에 필요한 한 쌍의 금속와이어(220) 성분과 용액 중에 용해된 금속염 성분을 달리 하여 합금촉매를 합성할 수 있다.
- [93] 도 9는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 전기적 신호를 나타낸 그래프이다. 도 9를 참조하면, 제2단계에서 바이폴라 펄스 직류 전원(bipolar pulsed direct current power)을 특정 범위의 펄스폭(pulse width), 주파수(frequency) 및 전압(voltage)을 인가함을 알 수 있다.
- [94] 이때 제2단계에서의 전원(250)은 1회 이상의 휴지기를 두고 반복적으로 전기적 신호가 인가되는 바이폴라 펄스 전원(bipolar pulsed direct current power)일 수 있는데, 촉매 크기는 용액 내의 온도가 낮을수록 작아지는바, 전원(250)을 계속 가하여 용액 내의 온도가 계속 상승하게 되면 원하는 촉매 크기를 얻을 수 없기 때문이다.
- [95] 펄스폭의 경우, 0.5 μ s 미만이면 금속와이어에서 녹아나오는 금속과 용액 간의 반응이 일어나지 않을 수 있으며, 2 μ s를 초과하면 플라즈마 방전이 아크 방전으로 전이될 우려가 있으므로, 펄스폭은 0.5~2 μ s의 범위로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [96] 특히 아크 방전의 경우 일정시간 쉬지않고 전원이 인가되면서 대량의

전류발생으로 용액의 온도가 쉽게 올라가는데, 즉 플라즈마가 뜨거워져 용액의 온도가 올라가면서 보호제가 캡핑하는 속도보다 용액 내 성장속도가 빨라져서 나노크기 형태의 입자 형성이 되지 않는다.

- [97] 주파수의 경우, 저주파수용으로 개발된 전원의 경우 10kHz 미만이면 플라즈마가 꺼지는 현상이 발생하고, 30kHz를 초과하면 아크 플라즈마로 전이될 수 있으므로, 주파수는 10~30kHz의 범위로 이루어지는 것이 바람직하다. SiC소자가 설치되어 고주파수 방전이 가능한 전원의 경우 80kHz 미만이면 플라즈마가 꺼지는 현상이 발생하고, 150kHz를 초과하면 아크 플라즈마로 전이될 수 있으므로, 주파수는 80~150kHz의 범위로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [98] 전압의 경우, 1,000V 미만이면 전압이 충분하지 못해 플라즈마 방전이 이루어지는 과정 중에서 플라즈마가 꺼지고, 1,700V를 초과하면 플라즈마가 아크 방전으로 전이되어 촉매 형성이 어렵게 되는 문제점이 있으므로, 1,000~1,700V의 전압 범위 내에서 플라즈마 방전이 이루어지는 것이 바람직하다.
- [99] 참고로, 제2단계에서 완성된 나노잉크 형태의 촉매를 CNT 합성부(300)로 미립화 분무하기 위하여 별도의 노즐 제작이 필요없으며, 초음파 진동자를 이용한 초음파 가습기라든가, 이젝터 효과를 이용한 도색용 에어건이라든가, 미립화를 위한 별도의 전용 jet atomizer를 사용할 수 있는바, 촉매용 나노잉크의 미립화 분무를 위해 다양한 수단을 적용할 수 있다.
- [100] 마지막으로, 제3단계는 CNT성장소재와 촉매를 열처리함으로써, 탄소전구체가 촉매에 용해되어 탄소나노튜브를 성장시키면서 연속적으로 합성하는 단계이다. (S30)
- [101] 도 10은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 CNT의 합성도이다. 도 10을 참조하면, CNT 합성부(300)인 furnace에서 탄소나노튜브(4)가 합성되는 과정을 예시적으로 나타낸 것임을 알 수 있다.
- [102] 우선 챔버(210) 내부에서 플라즈마 발생으로 plasma zone에서 금속염이 철(Fe), 철(Fe)-코발트(Co), 철(Fe)-니켈(Ni)과 같은 나노입자(1)로 환원되고, 환원된 나노입자(1)를 주변 용액인 에탄올(2)이 둘러싼 상태에서 furnace로 분무화되어 유입된다.
- [103] 그리고 1차적으로 나노입자(1) 주변에 에탄올(2)이 둘러싸고 있기 때문에(촉매용 나노잉크의 용매가 에탄올인 경우에 해당된다.) furnace에서 탄소나노튜브(4)가 먼저 성장한 다음, 에틸렌(3)이 furnace에 장입되면서, 보조적으로 장입된 에틸렌(3)이 추가적으로 성장될 수 있도록 한다.
- [104] 즉 제3단계는 CNT 합성부(300)를 통하여 CNT성장소재와 촉매와의 반응으로 탄소나노튜브가 합성되는 과정으로써, CNT 합성부(300)로 촉매용 나노잉크가 입자 형태로 분무되어 나노입자를 둘러싼 에탄올이 탄소나노튜브로 성장하고, 탄소원 공급부(100)로부터 제1유로(L1)를 통해 공급되는 CNT성장소재에 포함된

탄소전구체가 이러한 촉매에 용해되면서 탄소나노튜브가 연속적으로 성장되는 단계라 할 수 있다.

[105] 이때 CNT 합성부(300) 내부의 온도는 500~1,200°C의 범위 내에서 적절하게 조절하는 것이 좋은데, 500°C 미만이면 탄소나노튜브가 연속적으로 합성될 수 있도록 하는 데에 도움을 주지 못하고, 1,200°C를 초과하면 합성되고 있는 탄소나노튜브의 물성 저하를 초래하거나 순도 면에서 문제점이 발생할 수 있으므로, 500~1,200°C의 온도 조건으로 조절하여 열처리하는 것이 바람직하다.

[106] 도 11은 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 수득된 CNT이다. 도 11-(a)는 수득된 탄소나노튜브를 나타낸 것이고, 도 11-(b)는 실제 20분 동안 합성하여 대략 7g 정도의 탄소나노튜브를 얻을 수 있음을 나타낸 것이다.

[107] 도 12는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 SEM 사진이다. 도 12-(a)는 실험 초기에 탄소나노튜브를 합성한 후의 SEM 사진을 나타낸 것인데, carbon particle이 다소 보여 순도 면에서 그렇게 높지 못했음을 알 수 있었다. 하지만 도 12-(b)는 고도화 진행으로 탄소나노튜브를 합성한 후의 SEM 사진을 나타낸 것으로, carbon particle이 거의 나오지 않고 탄소나노튜브만이 존재함이 확인된다.

[108] 도 13은 300ml 수용액에서의 화학적 환원법을 나타낸 과정도이다. 도 13을 참조하면, 종래의 금속전구체, 환원제 및 보호제를 이용한 촉매 합성을 통한 투입 에너지를 계산해 보기 위하여 비커에 금속전구체, 환원제 및 보호제를 넣고 교반 및 히팅하여 그때 에너지 소모를 실험한 것임을 알 수 있다.

[109] Water solution $m = 300\text{ml} = 300\text{g}$

[110] Bicker surface ($z = 75\text{mm}$, $d = 75\text{mm}$)

[111] $A = 0$

[112] $c = 4.184 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$

[113] $h = 100 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ at glass-air interface

[114] $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^4$

[115] $T = 333 \text{ K}$

[116] $T_0 = 298 \text{ K}$

[117] Convection loss = 77 W

[118] Energy lost by convection = 277 kJ

[119]
$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{conv} = hA(T - T_0)$$

[120] Consumed power = 94.5 W

[121] Energy = 341 kJ

[122] 즉, 금속전구체, 환원제 및 보호제를 이용하여 촉매를 합성할 때 에너지 측면에서 341kJ의 소모가 일어남이 확인된다. 반면 본 발명의 경우, 촉매 합성시 27kJ의 에너지만 소모되어 기존에 대비해 1/10 정도 경감되는데, 이는 다음과 같은 과정으로 확인될 수 있다.

- [123] Energy per pulse = 0.5 mJ
- [124] Pulse duration = 1 us, Power per pulse = 500 W, f = 15 kHz, Time = 1 h
- [125] Average power (from panel indications) ~ 150 V x 2 A = 300 W
- [126] Average energy = 1080 kJ
- [127] Plasma energy = 3600 x 15000 x 0.5 x 10⁻³ J = 27 kJ
- [128] 이에 따라 본 발명은 종래의 촉매 합성에 대비하여 에너지 소모도 1/10로 줄어들고, 촉매 합성시 용액 내에 포함된 금속염 자체가 환원되기 때문에 별도의 환원제가 필요하지 않으므로, 촉매의 제조원가를 절감할 수 있을 뿐만 아니라, 촉매의 순도를 향상시킬 수 있다. 그리고 금속염과 금속와이어의 조합을 통하여 다양한 조성으로 이루어진 촉매를 합성할 수 있으며, 플라즈마 발생에 의해 촉매가 빠른 속도로 합성되기 때문에 촉매 합성과 동시에 탄소나노튜브를 실시간으로 연속 합성이 가능하다.
- [129] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다.
- [130] 따라서 본 발명에 개시된 실시예는 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라, 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것도 아니다.
- [131] 본 발명의 보호 범위는 특허청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

청구범위

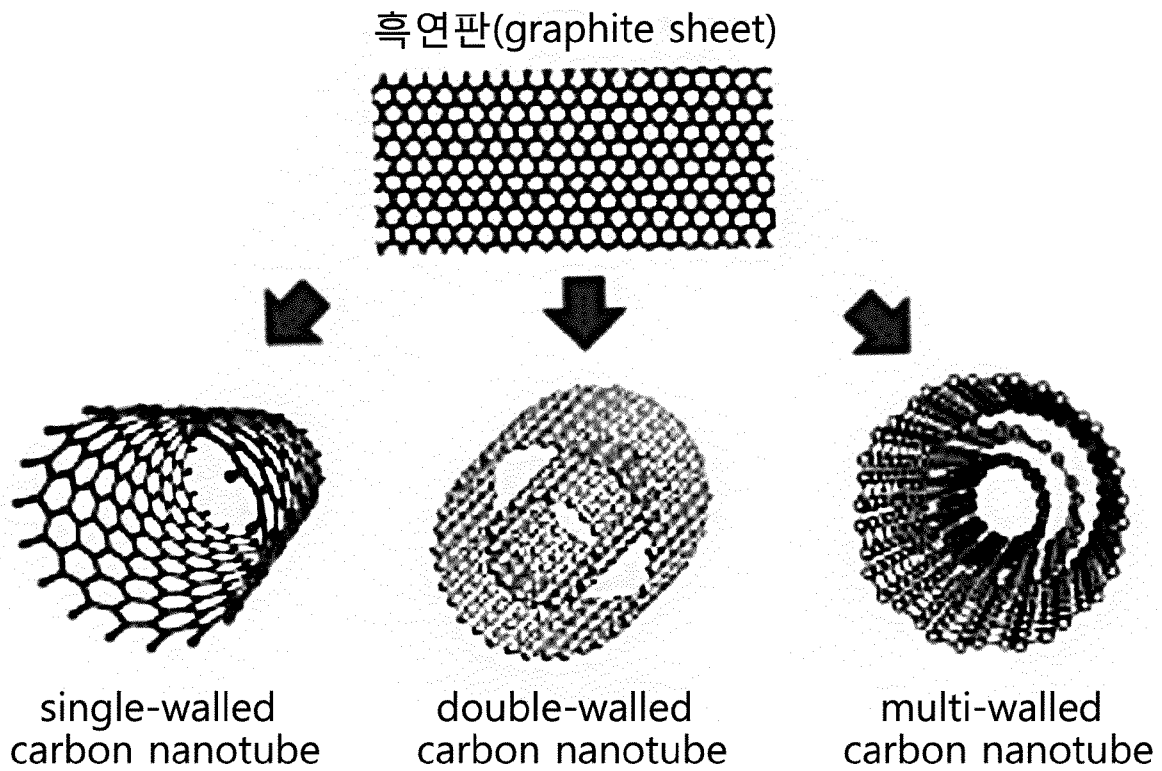
- [청구항 1] 탄소전구체를 포함하는 CNT성장소재를 공급하는 제1단계;
금속염이 혼합된 용액 내에 한 쌍의 금속와이어를 배치하고, 상기 금속와이어에 전원을 인가하여 플라즈마를 발생시킴으로써, 상기 금속염이 금속원자로 환원되면서 촉매를 합성하는 제2단계; 및
상기 CNT성장소재와 상기 촉매를 열처리함으로써, 상기 탄소전구체가 상기 촉매에 용해되어 탄소나노튜브를 성장시키면서 연속적으로 합성하는 제3단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 대량 합성방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 제1단계에서의 상기 CNT성장소재는,
에탄올(C_2H_6O), 벤젠(C_6H_6) 및 톨루엔(C_7H_8)을 포함하는 액상(液相) CNT성장소재;
메탄(CH_4), 프로필렌(C_3H_6), 프로핀(C_3H_4), 프로판(C_3H_8), 부탄(C_4H_{10}), 부틸렌(C_4H_8), 부타디엔(C_4H_6) 및 에틸렌(C_2H_2) 중 어느 하나 이상의 탄화수소 화합물을 포함하는 기상(氣相) CNT성장소재; 및
감퍼($C_{10}H_{16}O$)를 포함하는 고상(固相) CNT성장소재;으로 이루어진 군 중에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 대량 합성방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 제2단계에서의 전원은,
1회 이상의 휴지기를 두고 반복적으로 전기적 신호가 인가되는 바이폴라 펄스 직류 전원(bipolar pulsed direct current power)인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 대량 합성방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 제2단계에서는,
상기 용액 내에 보호제를 혼합하여 상기 금속원자에 보호제가 캡핑되도록 하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 대량 합성방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 제2단계의 상기 촉매는,
코발트(Co), 니켈(Ni) 및 철(Fe) 중 어느 하나를 포함하는 금속촉매;
코발트(Co), 니켈(Ni) 및 철(Fe) 중 2 이상의 합금을 포함하는 합금촉매; 및
코발트산화물, 니켈산화물, 철산화물 및 이들 중 2 이상의 복합산화물을 포함하는 금속산화물촉매;로 이루어진 군 중에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 대량 합성방법.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 합금촉매는,

상기 금속와이어와 상기 금속염을 서로 상이한 금속으로 이루어지도록 하여 플라즈마 발생을 통해 형성되는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 대량 합성방법.

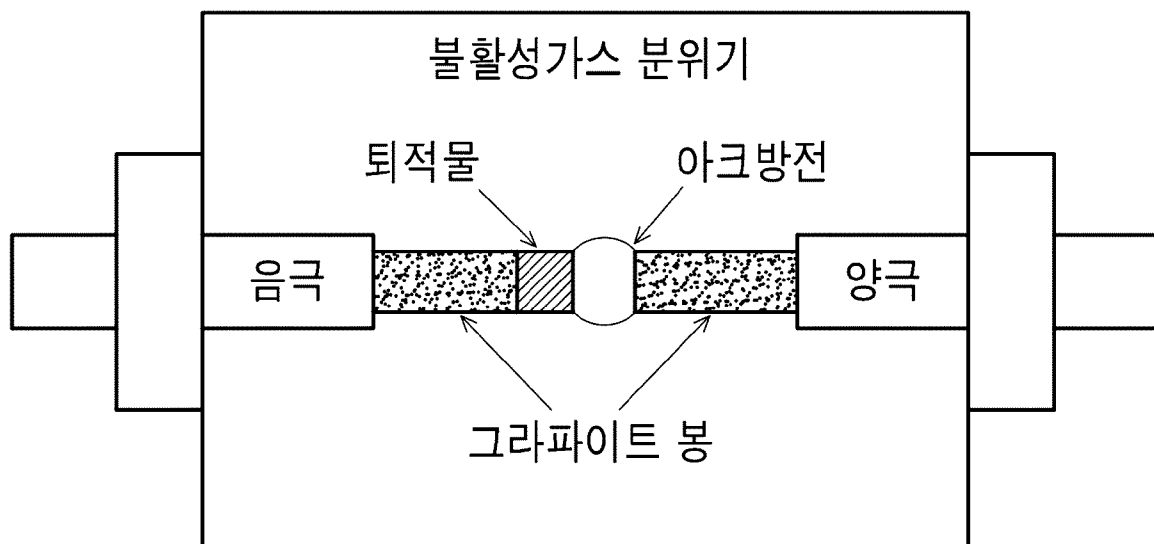
[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 제3단계에서는,
500~1,200°C의 온도 조건 하에서 열처리되는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 대량 합성방법.

[청구항 8] 탄소나노튜브에 있어서,
제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 합성방법에 의해 연속적으로 합성되는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 대량 합성방법으로부터 합성된 탄소나노튜브.

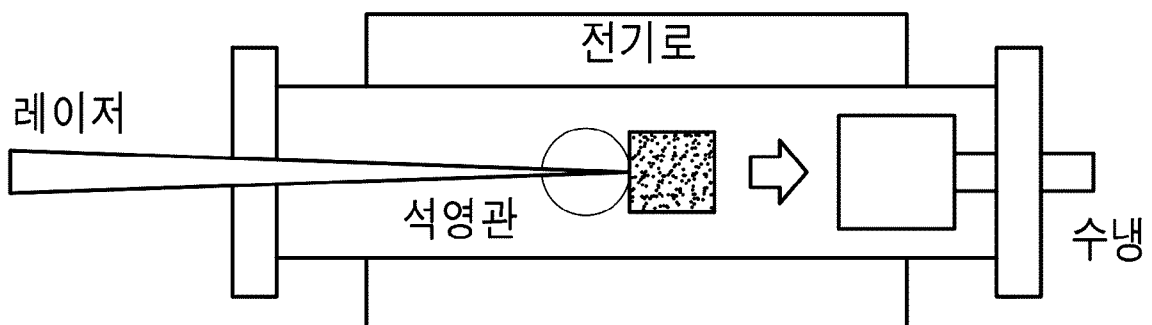
[도1]



[도2]

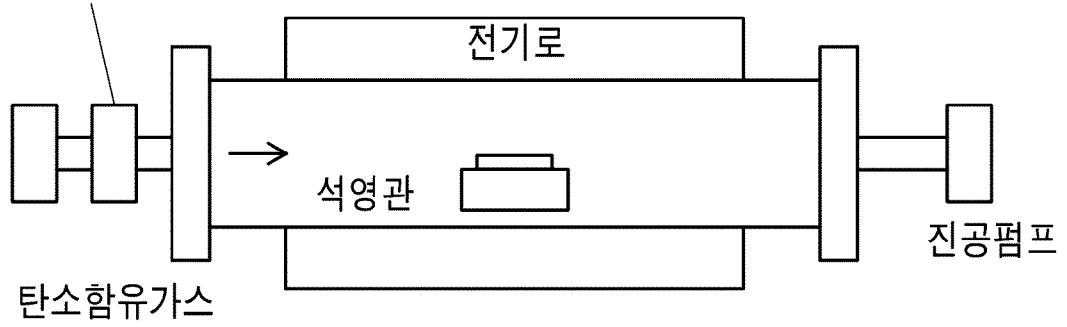


[도3]

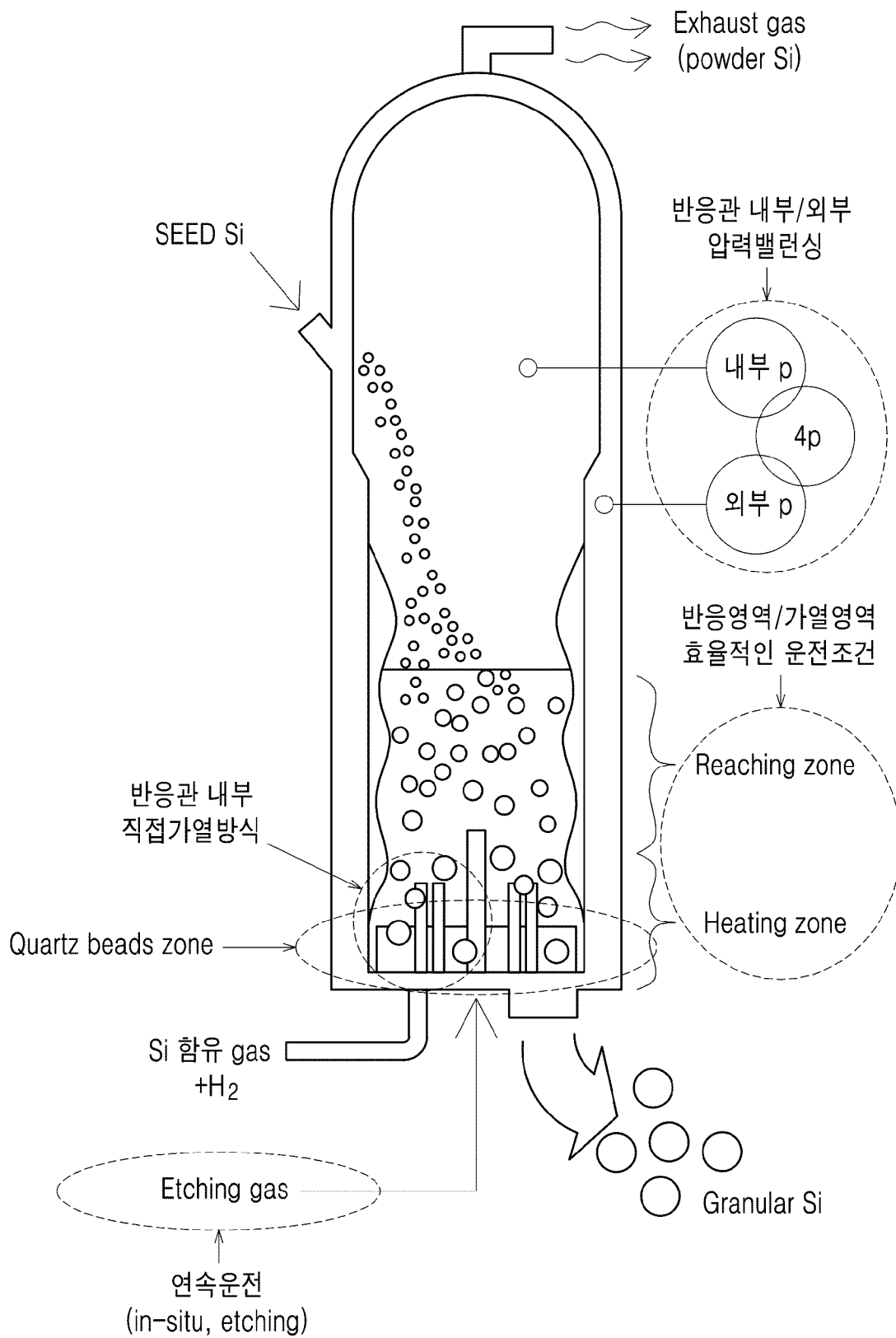


[도4]

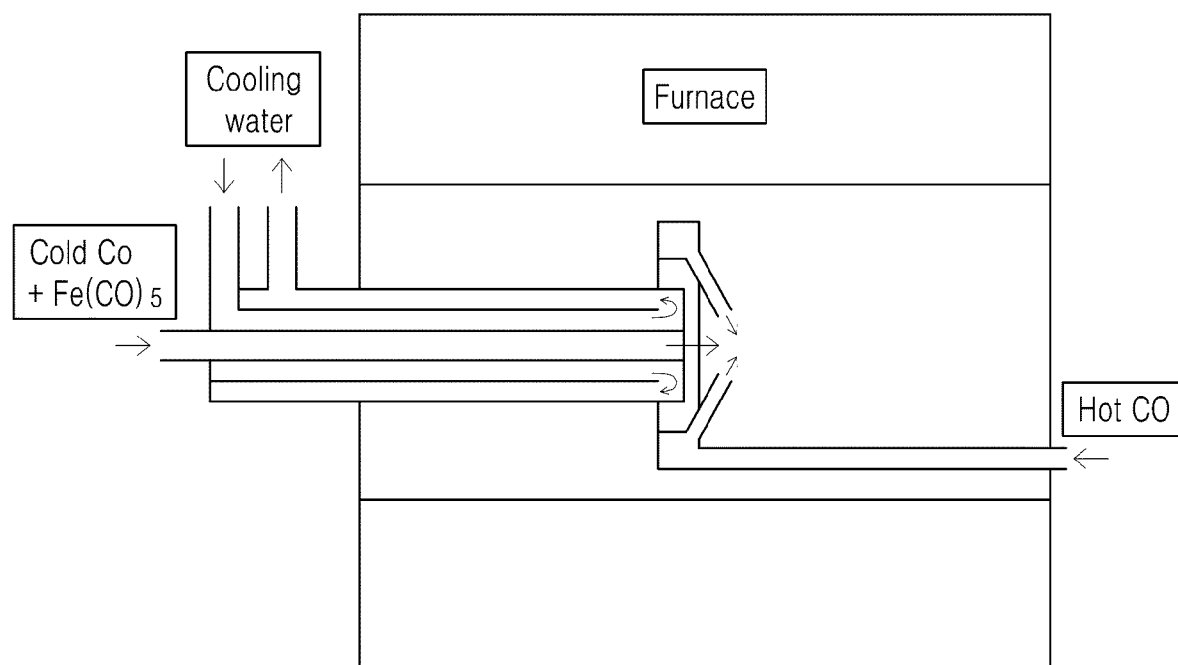
Mass Flow Controller



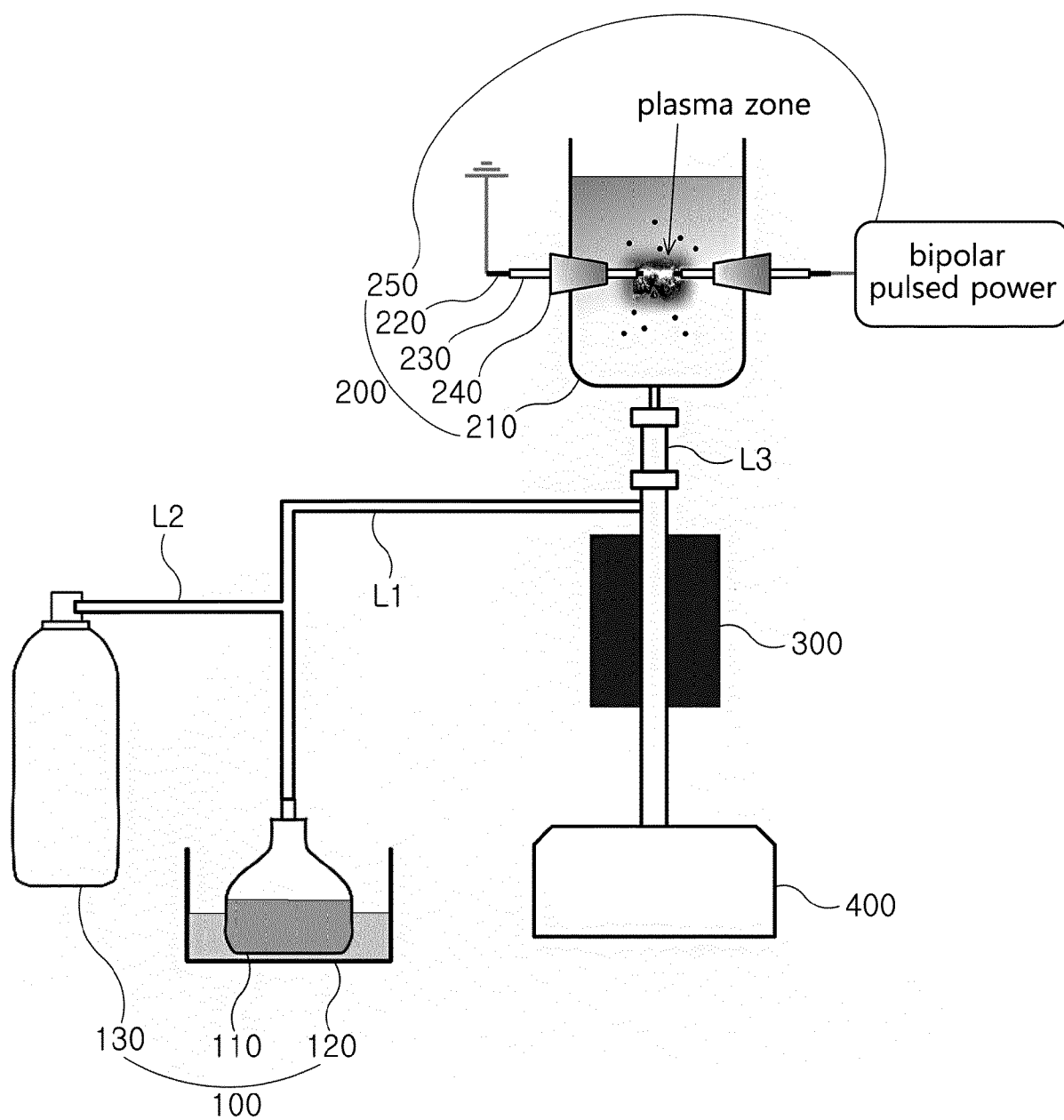
[도5]



[도6]

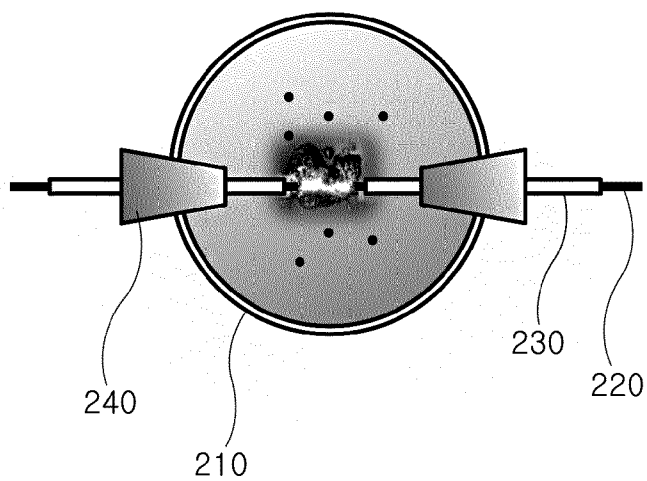


[57]

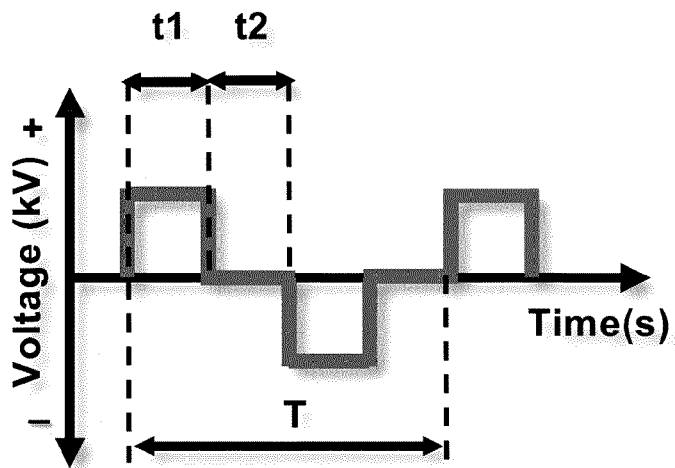


[도8]

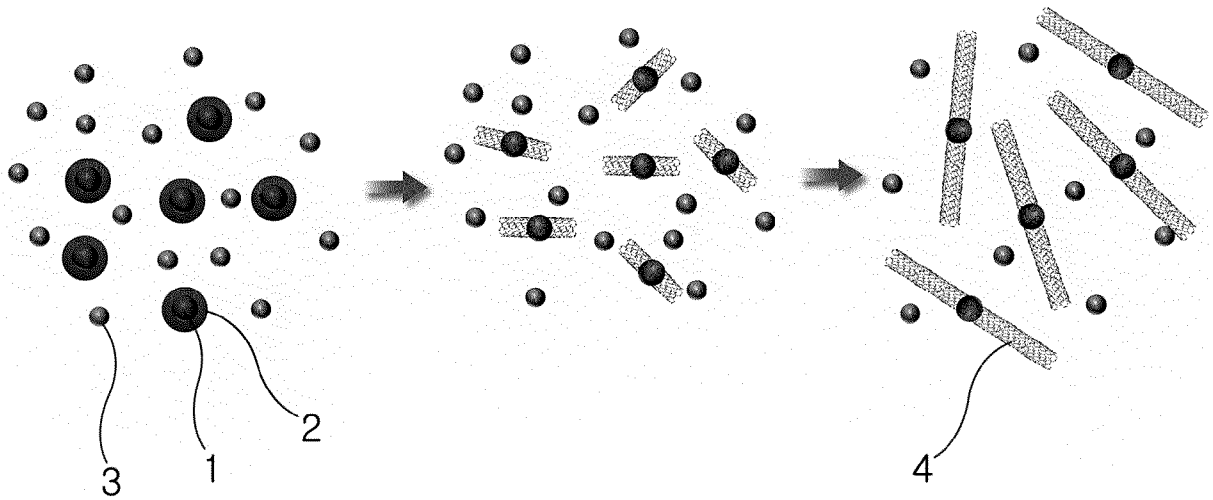
200



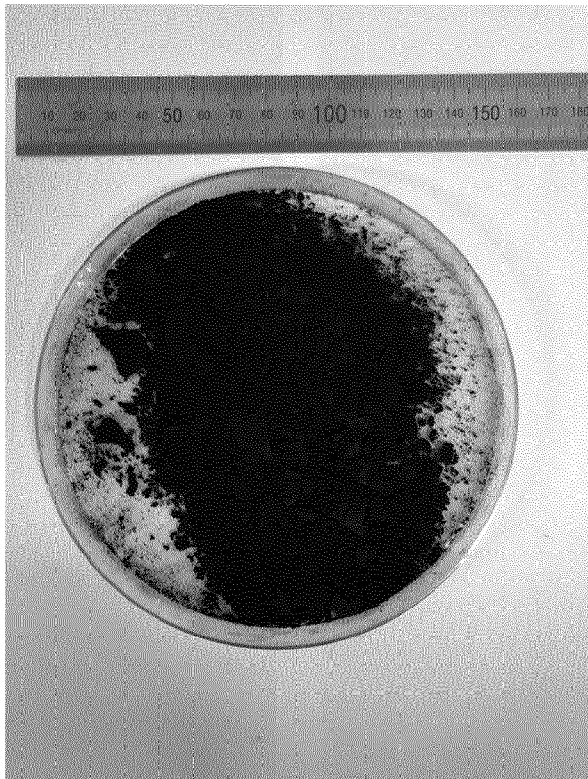
[도9]



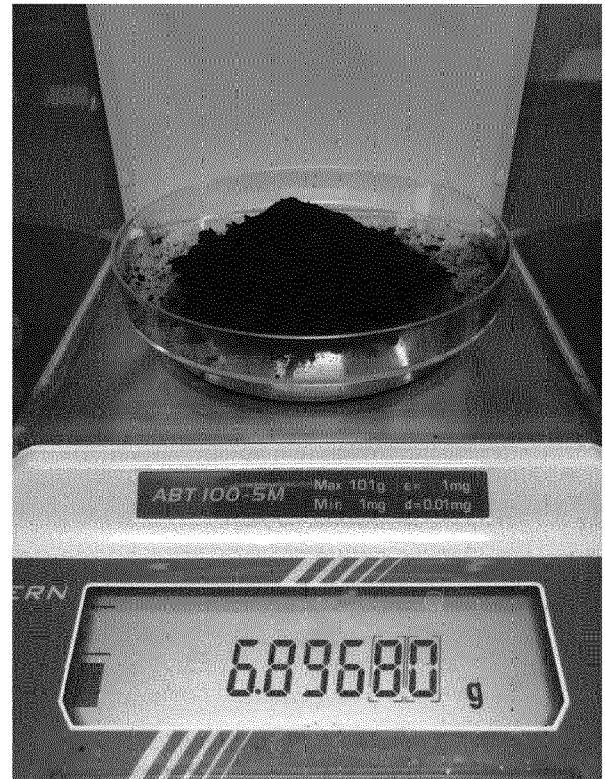
[도10]



[도11]

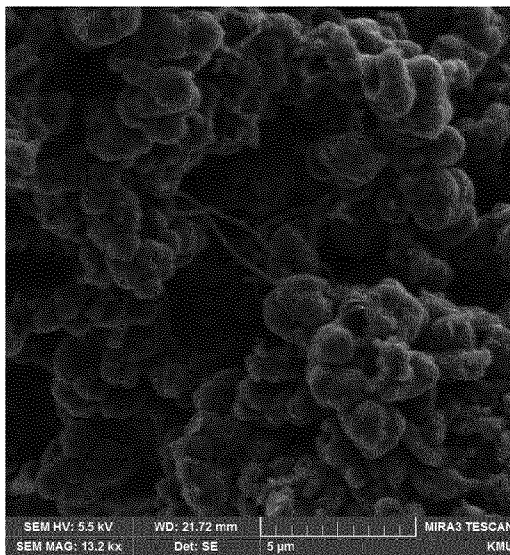


(a)

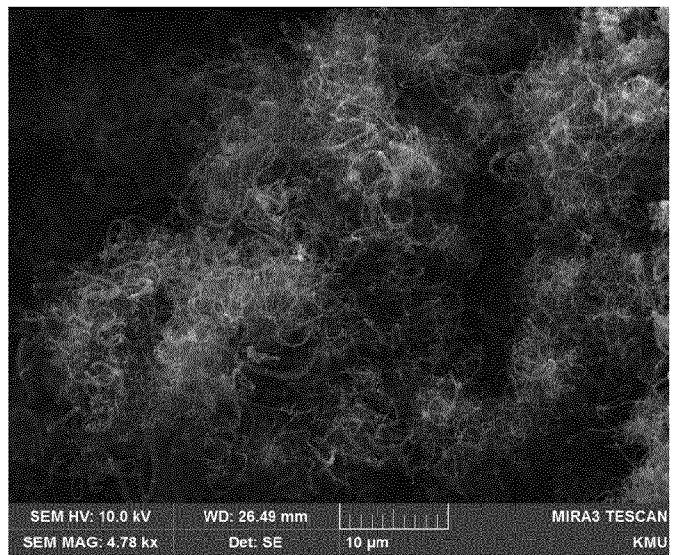


(b)

[도12]

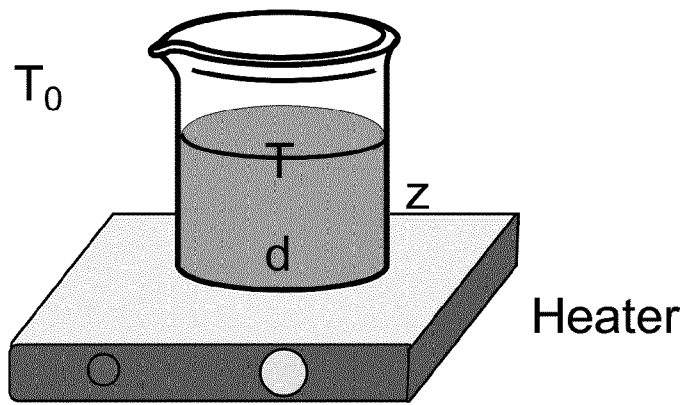


(a)



(b)

[도13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/001658

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 32/164(2017.01)i, B01J 23/75(2006.01)i, B01J 23/745(2006.01)i, B01J 23/755(2006.01)i, B01J 37/34(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B 32/164; B82B 3/00; B82Y 99/00; C01B 31/02; B01J 23/75; B01J 23/745; B01J 23/755; B01J 37/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: carbon nanotube (CNT), plasma, reduction, solution, metal salt, catalyst

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2003-0008763 A (KH CHEMICALS CO., LTD.) 29 January 2003 See paragraphs [0034]-[0037], [0039], [0055], [0058], [0077], [0080], and claims 1, 2, 6, 7.	1-8
Y	MUN, Mu Kyeom et al. Nanoparticles Synthesis and Modification using Solution Plasma Process. Applied Science and Convergence Technology. 2017, vol. 26, no. 6, pages 164-173 See figure 5; table 3; and page 168.	1-8
Y	HORIKOSHI, S. et al. In-liquid plasma: a novel tool in the fabrication of nanomaterials and in the treatment of wastewaters. RSC Advances. 2017, vol. 7, pages 47196-47218 See figure 14; and page 14202.	3
A	KR 10-2005-0121426 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 27 December 2005 See paragraph [0035]; and claims 1, 3, 4, 6.	1-8
A	WEI, Ying et al. Liquid-phase plasma synthesis of silicon quantum dots embedded in carbon matrix for lithium battery anodes. Materials Research Bulletin. 2013, vol. 48, no. 10, pages 4072-4077 See figure 1(a); and page 4073.	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 SEPTEMBER 2019 (27.09.2019)

Date of mailing of the international search report

01 OCTOBER 2019 (01.10.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/001658

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2003-0008763 A	29/01/2003	AT 409167 T	15/10/2008
		AU 2001-294278 B2	17/05/2007
		BR 0117088 A	03/08/2004
		BR 0117088 B1	19/10/2010
		CA 2454009 A1	30/01/2003
		CA 2454009 C	01/06/2010
		CN 1535246 A	06/10/2004
		CN 1535246 C	16/08/2006
		EA 006596 B1	24/02/2006
		EA 200400203 A1	24/06/2004
		EP 1334064 A1	13/08/2003
		EP 1334064 B1	24/09/2008
		JP 2004-534715 A	18/11/2004
		JP 2005-225757 A	25/08/2005
		JP 4434730 B2	17/03/2010
		JP 4837932 B2	14/12/2011
		KR 10-0432056 B1	17/05/2004
		MX PA04000587 A	17/02/2005
		US 2003-0161782 A1	28/08/2003
		US 7329398 B2	12/02/2008
		WO 03-008331 A1	30/01/2003
KR 10-2005-0121426 A	27/12/2005	CN 1883807 A	27/12/2006
		JP 2006-007213 A	12/01/2006
		US 2007-0020167 A1	25/01/2007

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C01B 32/164(2017.01)i, B01J 23/75(2006.01)i, B01J 23/745(2006.01)i, B01J 23/755(2006.01)i, B01J 37/34(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C01B 32/164; B82B 3/00; B82Y 99/00; C01B 31/02; B01J 23/75; B01J 23/745; B01J 23/755; B01J 37/34

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 탄소나노튜브(Carbon nanotube, CNT), 플라즈마(Plasma), 환원(Reduction), 용액(Solution), 금속염(Metal salt), 촉매(Catalyst)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2003-0008763 A ((주)케이에이치 케미컬) 2003.01.29 단락 [0034]-[0037], [0039], [0055], [0058], [0077], [0080]; 및 청구항 1, 2, 6, 7 참조.	1-8
Y	MUN, MU KYEOM 등, "Nanoparticles Synthesis and Modification using Solution Plasma Process", Applied Science and Convergence Technology, 2017, 26권, 6호, 페이지 164-173 도면 5; 표 3; 및 페이지 168 참조.	1-8
Y	HORIKOSHI, S. 등, "In-liquid plasma: a novel tool in the fabrication of nanomaterials and in the treatment of wastewaters", RSC Advances, 2017, 7권, 페이지 47196-47218 도면 14; 및 페이지 14202 참조.	3
A	KR 10-2005-0121426 A (삼성에스디아이 주식회사) 2005.12.27 단락 [0035]; 및 청구항 1, 3, 4, 6 참조.	1-8
A	WEI, YING 등, "Liquid-phase plasma synthesis of silicon quantum dots embedded in carbon matrix for lithium battery anodes", Materials Research Bulletin, 2013, 48권, 10호, 페이지 4072-4077 도면 1(a); 및 페이지 4073 참조.	1-8

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2019년 09월 27일 (27.09.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 10월 01일 (01.10.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

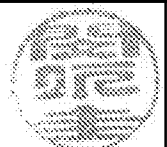
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

민인규

전화번호 +82-42-481-3326



국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

KR 10-2003-0008763 A	2003/01/29	AT 409167 T	2008/10/15
		AU 2001-294278 B2	2007/05/17
		BR 0117088 A	2004/08/03
		BR 0117088 B1	2010/10/19
		CA 2454009 A1	2003/01/30
		CA 2454009 C	2010/06/01
		CN 1535246 A	2004/10/06
		CN 1535246 C	2006/08/16
		EA 006596 B1	2006/02/24
		EA 200400203 A1	2004/06/24
		EP 1334064 A1	2003/08/13
		EP 1334064 B1	2008/09/24
		JP 2004-534715 A	2004/11/18
		JP 2005-225757 A	2005/08/25
		JP 4434730 B2	2010/03/17
		JP 4837932 B2	2011/12/14
		KR 10-0432056 B1	2004/05/17
		MX PA04000587 A	2005/02/17
		US 2003-0161782 A1	2003/08/28
		US 7329398 B2	2008/02/12
		WO 03-008331 A1	2003/01/30
KR 10-2005-0121426 A	2005/12/27	CN 1883807 A	2006/12/27
		JP 2006-007213 A	2006/01/12
		US 2007-0020167 A1	2007/01/25