



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0032017
(43) 공개일자 2014년03월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D06M 11/73 (2006.01) D06M 10/00 (2006.01)
D06M 11/45 (2006.01) C01B 31/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7004863(분할)
(22) 출원일자(국제) 2010년02월26일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2011-7020101
원출원일자(국제) 2010년02월26일
(85) 번역문제출일자 2014년02월25일
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/025654
(87) 국제공개번호 WO 2010/101784
국제공개일자 2010년09월10일
(30) 우선권주장
61/157,096 2009년03월03일 미국(US)
61/182,153 2009년05월29일 미국(US)

(71) 출원인
어플라이드 나노스트럭처드 솔루션스, 엘엘씨.
미국 메릴랜드 21220 발티모어 이스턴 블러바드
2323
(72) 발명자
말레키, 해리, 씨.
미국, 메릴랜드 21009, 애빙턴, 메도우 밸리 드라이브 3304
앨버딩, 마크, 알.
미국, 메릴랜드 21057, 글렌 암, 샤론 드라이브 5607
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

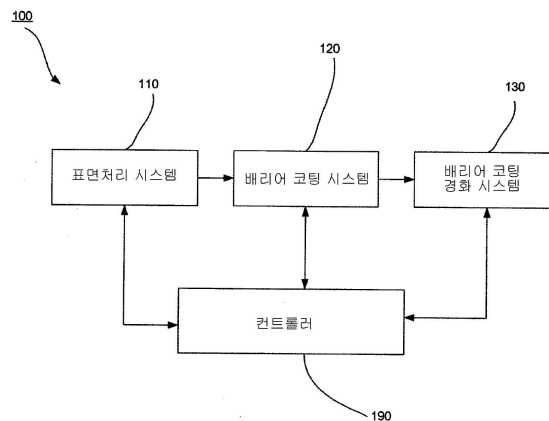
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 인 시류 CNT 성장을 위한 섬유의 표면 처리 시스템 및 방법 및 배리어 코팅

(57) 요약

섬유 물질 상에 탄소나노튜브 합성을 위한 시스템은 탄소 나노튜브가 성장되는 배리어 코팅을 수렴하기 위해 섬유 물질의 표면을 개질하도록 적합화된 표면처리 시스템, 상기 처리된 섬유 물질 표면에 배리어 코팅을 적용하도록 적합화된 상기 표면처리 시스템의 배리어 코팅 적용 시스템 다운스트림, 및 CNT 성장 촉매 나노입자의 수렴을 강화하기 위해 상기 적용된 배리어 코팅을 부분적으로 경화하는 배리어 코팅 적용 시스템의 배리어 코팅 경화 시스템 다운스트림을 포함한다.

대표도



(72) 발명자

말렛, 브랜든, 케이.

미국, 메릴랜드 21231, 벨티모어, 사우스 앤 스트리트 127

샤, 투샤르, 케이.

미국, 메릴랜드 21044, 컬럼비아, 리버 런 6417

특허청구의 범위

청구항 1

복수의 섬유들을 포함하는 기재 상에 배리어 코팅(barrier coating)을 증착시키는 단계로서, 상기 배리어 코팅은 경화되지 않은 액체 형태로 증착되는 단계;

상기 기재에 복수의 금속 나노입자를 적용하는 단계;

상기 복수의 금속 나노입자를 상기 배리어 코팅 내에 매립시키는 단계;

상기 배리어 코팅을 경화시키는 단계; 및

상기 기재 상에서 복수의 탄소 나노튜브(carbon nanotube)를 성장시키는 단계로서, 상기 탄소 나노튜브는 경화된 배리어 코팅으로부터 연장되는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 복수의 금속 나노입자를 상기 기재에 적용하기 전에, 상기 배리어 코팅을 부분적으로 경화시키는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 배리어 코팅을 부분적으로 경화시키기 전에, 상기 복수의 금속 나노입자를 상기 기재에 적용하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 복수의 금속 나노입자를 적용하기 전에, 상기 기재를 플라즈마로 처리하는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 배리어 코팅 및 상기 복수의 금속 나노입자를 동시에 상기 기재에 증착시키는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 배리어 코팅을 위에 증착시키기 전에, 상기 기재를 플라즈마로 처리하는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 기재를 페이아웃 시스템(payout system)으로부터 제공하고, 상기 복수의 탄소 나노튜브를 위에 성장시킨 후에 다시 감는(rewind) 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 배리어 코팅이 약 10 nm 내지 약 100 nm의 두께를 갖는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 배리어 코팅이 알루미늄, 알루미늄산화물, 알루미늄 나노입자, 스핀 온 글라스(spin on glass), 글라스 나노입자, 실록산, 실란 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 기재를 포함하는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 복수의 탄소 나노튜브를 상기 기재 상에서 성장시키면서, 상기 배리어 코팅을 경화시키는 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 배리어 코팅을 위에 증착시키기 전에, 상기 복수의 섬유를 펼치는 것(spread)을 추가로 포함하는 방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 배리어 코팅을 스프레이 코팅 또는 딥 코팅에 의해 증착시키는 방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 탄소 나노튜브를 상기 기재에 수직으로 배향시키는 방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 탄소 나노튜브를 서로 공통의 나노튜브 벽들을 공유하게 하는(share) 방법.

청구항 15

제1항의 방법에 의해 제조된 물품.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 2009년 3월 3일자로 출원된 가출원 61/157096 및 2009년 5월 29일자로 출원된 가출원 61/182,153을 35 U.S.C. § 119(e)의 규정 하에서 우선권을 주장하며, 이들 각각은 여기에 참조예로서 그 전체가 편입되어 있다.

[0002] 본 발명은 탄소나노튜브(CNT) 성장에 관한 것이며, 보다 구체적으로는 섬유 기재상에서 CNT 성장에 관한 것이다.

배경기술

[0003] 섬유계 복합체에 있어서, 섬유는 보강재로서 역할을 하며, 반면, 매트릭스 물질은 상기 섬유를 국한시키며, 경우에 따라서는 그 배향을 제어한다. 상기 섬유 물질은 또한 상기 복합체 내에서 섬유 간의 하중-전달 미디어(load-transfer medium)로서 제공된다. 그들의 예외적인 기계적 특성으로 인해, 탄소섬유(CNT)는 섬유 복합체 물질을 더욱 보강하는데 사용되어 왔다. 그러나, 섬유 상에 그리고/또는 복합체에 CNT의 편입 및 정렬은 문제를 가지고 있었다. 섬유 상에 탄소 나노튜브를 성장시키는 지금까지의 방법은 탄소 나노튜브의 낮은 중량퍼센트/농도를 갖는 얇혀있고, 비-정렬된 탄소 나노튜브의 결과를 야기한다. 나아가, 일부 섬유계 기재는 CNT가 성장되는 온도에서 상당히 민감하다. 이 온도 민감성은 CNT 성장 온도에서 섬유 물질의 내재하는 불안정성으로서 나타날 수 있다. CNT 성장 공정에서의 온도 민감성은 또한 섬유 표면에 나노 입자 유동성으로 인한 CNT 나노입자 축매 소결의 결과일 수 있다. 상이한 섬유계 기재상에서 탄소 나노튜브의 인 시츄 성장을 위한 개선된 방법은 다른 기계적, 열적 및 전기적 용도는 물론 보다 강한 복합체 물질을 제조하는데 유용하다. 본 발명은 이러한 요구를 만족시키며, 또한 관련된 이점을 제공한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 상이한 섬유계 기재상에 탄소 나노튜브의 인 시츄 성장을 위한 개선된 방법은 다른 기계적, 열적 및 전기적 용도는 물론 보다 강한 복합체 물질을 제조하는데 유용하다. 본 발명은 이러한 요구를 만족시키며, 또한 관련된 이점을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0005] 일부 견지로서, 여기에 기재된 실시태양들은 섬유 물질 상에서 탄소나노튜브(CNT)를 합성하는 시스템에 관한 것으로서, 탄소 나노튜브가 성장되는 배리어 코팅을 수용하는 섬유 물질의 표면을 개질하기에 적당한 표면처리 시스템, 처리된 섬유 물질 표면에 배리어 코팅을 적용하기 위해 조정된 상기 표면처리 시스템의 배리어 코팅 적용 시스템 다운스트림 및 CNT 성장 촉매 나노입자의 수용을 높이기 위해 상기 적용된 배리어 코팅을 부분적으로 경화시키기 위한 상기 배리어 코팅 적용 시스템의 배리어 코팅 경화 시스템 다운 스트림을 포함한다.

발명의 효과

[0006] 본 발명은, 부분적으로, 증가된 온도와 같이 CNT 성장과 관련된 가혹한 조건과 양립할 수 있는 섬유 물질을 포함하는, 섬유 물질 상에 탄소 나노튜브의 성장을 위한 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법은 나노 입자 소결을 감소 또는 방지하거나 그리고/또는 CNT 성장과 관련된 증가된 온도로부터 온도 민감성 섬유 물질을 보호하기 위해 배리어 코팅을 사용한다. 본 발명의 방법은 낮은 CNT 밀도를 나타내며, 그리고/또는 CNT 배향 전체에 대하여 제어할 수 없는 다른 CNT-주입 섬유를 포함하는 느슨한 CNT, 스캐폴드 상의 CNT를 사용하여 얻어지는 것을 뛰어

넘는 중량 퍼센트로 탄소 나노튜브를 갖는 복합체 제품을 제공하기 위해 제조하는 복합체에 병합될 수 있는 CNT-주입된 섬유 물질을 제조한다. 그러므로, 본 발명의 방법은 섬유 측에 대하여 실질적으로 수직으로 정렬된 탄소 나노튜브의 성장을 위한 조건을 제공한다.

[0007] 본 발명의 방법은 또한 CNT 나노입자 촉매의 피독을 방지한다. 높은 성장 온도에서, 촉매 입자는 특정 섬유 물질 조성물의 표면과 반응할 수 있다. 예를 들어, 탄소 또는 유기 조성물로 제조된 섬유 물질은 촉매 나노입자를 피독시켜 CNT 성장을 감소시킬 수 있다. 이론에 의해 한정하지 않는 것으로서, 이러한 기체-나노입자 상호 반응은 탄소 라디칼과 함께 촉매 나노 입자의 과공급의 결과를 야기한다고 지적되었다. 나아가, 탄소 나노튜브 핵 형성 이전에 탄소 또는 유기 섬유로부터 촉매 나노 입자로 탄소 표면의 확산이 CNT 성장을 저해할 수 있다. 일부 실시 형태에 있어서, 여기서 사용된 방법은 촉매 나노입자와 섬유 물질 표면간의 상호작용을 방지 또는 감소시키며, 그에 의해 증가된 수율로 섬유 물질 상에서의 탄소 나노튜브 성장을 가능하게 하며, 나아가 상기 섬유 상에 탄소 나노튜브의 정렬을 강화시킨다.

[0008] 본 발명의 방법은 또한 섬유물질의 표면에 나노입자의 소결을 감소시킨다. CNT 나노입자 촉매-적재된 섬유 물질을 가열하는 경우, 상기 촉매 나노 입자는 상기 섬유 물질 표면에 확산할 수 있다. 정확한 섬유 조성물에 따라, 나노 입자 표면 유동성은 저하된 CNT 성장을 야기하는 바람직하지 않은 함량의 나노 입자 소결을 야기할 수 있다. 이러한 나노입자 대 나노입자 상호 작용은 본 발명의 배리어 코팅을 적용함으로써 감소된다.

[0009] 일부 실시형태에 있어서, 본 발명의 방법에서 적용된 상기 배리어 코팅은 액상으로 상기 섬유에 적용되며, 연속적으로 경화된다. 상기 CNT 나노입자 촉매는 배리어 코팅 액체 형태로 혼합된 촉매를 포함하는 배리어 코팅과 함께 실질적으로 동시에 상기 섬유 상에 배치될 수 있다. 일부 실시형태로서, 상기 촉매는 배리어 코팅이 적용된 후에 상기 섬유에 적용될 수 있다. 이러한 실시 형태에 있어서, 상기 배리어 코팅은 임의로 CNT 나노입자 촉매 증착 이전에 부분적으로 경화될 수 있다.

[0010] 액체 형태로 상기 배리어 코팅을 적용함으로써, 상기 코팅 두께를 용이하게 제어할 수 있으며, 그리고, 상기 나노입자는 이하에서 추가적으로 설명되는 것으로서, 아무런 템플레이팅(templating effect) 효과를 갖지 않고 조밀하게 충전될 수 있다. 일단 상기 배리어 코팅과 나노입자 촉매가 상기 섬유 물질에 적용되면, 그 배리어 코팅은 완전히 경화되어 나노입자를 그 자리에 "고정(locking)"시킬 수 있다. 상기 촉매-적재된 섬유 물질은 이러한 점에서 탄소나노튜브 합성이 용이하다. 이러한 섬유 물질, 배리어 코팅, 및 CNT 나노입자 촉매의 배열은 하나 이상의 이하의 특징을 제공한다: 1) 나노입자 소결의 감소 및 방지; 2) 배리어 코팅을 열적으로 절연시킴으로써 상기 섬유 물질의 보호; 3) 나노입자-기체상호 반응의 감소 및 방지.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 본 발명의 일 실시태양에 따른 탄소나노튜브의 인 시츄 성장을 위한 기재를 제조하는 시스템의 개략적인 다이어그램을 나타낸다.

도 2는 본 발명의 일 실시태양에 따른 탄소나노튜브의 인 시츄 성장을 위한 섬유 토우를 제조하는 시스템의 개략적인 다이어그램을 나타낸다.

도 3은 본 발명의 일 견지에 따라, 배리어 코팅과 접착력을 증진시키기 위해 섬유 표면을 처리하고, 배리어 코팅과 촉매 입자를 적용하기 위한 공정 흐름을 나타낸다.

도 4는 저온 플라즈마 처리 시스템의 일 실시태양의 개략적인 다이어그램을 나타낸다.

도 5는 습식 표면 처리 시스템의 일 실시태양의 개략적인 다이어그램을 나타낸다.

도 6은 스프레이 배리어 코팅 적용 시스템의 일 실시태양의 개략적인 다이어그램을 나타낸다.

도 7은 본 발명의 다른 실시태양에 따라, 탄소 나노튜브의 인 시츄 성장을 위한 섬유를 제조하는 시스템의 개략

적인 다이어그램을 나타낸다.

도 8은 본 발명의 다른 견지에 따라, 배리어 코팅과의 접착력을 증진시키기 위해 섬유 표면을 처리하고 촉매 입자 및 배리어 코팅을 적용하는 공정 흐름을 나타낸다.

도 9는 본 발명의 일 실시태양에 따라, 도 7의 시스템에 의해 처리된 기재의 단면도를 나타낸다.

도 10은 본 발명의 다른 실시태양에 따라, 도 2의 시스템에 의해 처리된 기재의 단면도를 나타낸다.

도 11은 기재 전역에 균일하게 배치된 배리어 코팅 내에 매립된 나노입자를 나타낸다.

도 12는 배리어 코팅 내 그리고 기재와의 접촉 표면에 매립된 나노입자를 나타낸다.

도 13은 도 11에 나타난 매립된 나노입자 상의 탄소나노튜브의 성장을 예시적으로 나타낸다.

도 14는 강화된 신호 제어 특성을 갖는 고온 세라믹 섬유 복합체를 제조하는 시스템을 나타낸다.

도 15는 탄소 섬유 상에서 CNT를 제조하는 시스템을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 여기에 기재된 것으로서, 용어 "균등하게 증착(conformally depositing)"은 배리어 코팅을 기재에 적용하는 것과 관련하여 사용되는 경우, 상기 배리어 코팅이 기재의 기하학적 형태와 관련 없이 기재와 접촉하는 표면상 또는 표면에 증착되는 공정을 말한다. 나노입자가 이미 증착되어 있는 기재상에 배리어 코팅의 균등한 증착은, 요구될 때, 나노입자 표면의 적어도 일부의 노출을 방해하지 않는다. 이러한 구현예에 있어서, 상기 배리어 코팅은 완전히 나노 입자를 캡슐화함이 없이 나노 입자들 사이의 보이드를 채우도록 배합될 수 있다. 이는 액체 형태의 배리어 코팅의 농도 및/또는 점도를 변경함으로써 달성될 수 있다.

[0013] 여기에 기재된 것으로서, 용어 "배리어 코팅(barrier coating)"은 기재 표면에 소결 및 응집과 같은 바람직하지 않은 나노입자 대 나노입자 상호 반응을 감소 또는 방지하는데 사용되는 어떠한 코팅을 말한다. 상기 용어는 또한 바람직하지 않은 나노입자 대 기재상호 반응을 감소 또는 방지하는데 사용되는 코팅을 포함한다. "배리어 코팅"은 또한 특히 기재에 대한 부착을 위해 선택되며 그리고/또는 나노입자가 촉매, 씨드 물질(seed material) 또는 반응물로서 사용되는 반응에 사용되는 반응성 환경으로부터 기재를 보호할 수 있다. 본 발명의 배리어 코팅은 젤, 현탁, 분산 등과 같은 액체 형태로 기재에 적용될 수 있는 열적 절연체이다. 액체 형태로 배리어 코팅을 제공함으로써, 연속적으로 부분적 또는 완전히 경화될 수 있다. 상기 경화 공정은 일반적으로 열의 적용을 포함한다. 대표적인 배리어 코팅은 예를 들어, 스핀-온 글라스 또는 알루미늄을 포함한다.

[0014] 여기서 사용된 것으로서, 용어 "응집(agglomeration)"은 기재상에 부착된 나노입자가 서로 융합되는 어떠한 공정을 말한다. 응집 조건은 나노입자의 전체 또는 그 표면과 같은 나노입자의 일부의 용융점으로 가열하는 것을 포함할 수 있다. 나아가, 응집은 가열을 포함하여, 기재상에 나노입자의 표면 확산을 가속화시키는 조건 말한다. 후자의 조건과 관련하여, 상기 용어 "응집"은 용어 "소결(sintering)"과 상호 호환적으로 사용될 수 있다.

[0015] 여기서 사용된 것으로서, 용어, "나노입자(nanoparticle)" 또는 NP(복수형 NPs), 또는 이들의 문법적으로 균등한 표현들은 상기 NPs가 형태에 있어서 구형일 필요는 없으나, 균등한 구형 직경으로 약 0.1 내지 약 100나노미터의 입자 크기를 말한다. 이러한 나노 구조의 물질은 모든 차원에 대하여 큰 중형비를 갖지 않는 어떠한 기하학적 형태를 포함한다.

[0016] 여기에 사용된 것으로서, 용어 "효과적인 직경(effective diameter)"은 대략적으로 구형인 나노입자의 평균 나노입자 직경을 말한다.

[0017] 여기에 사용된 것으로서, 용어 "매립(embedding)"은 배리어 코팅에서 나노입자와 관련하여 사용되는 경우, 기재

와의 접촉표면을 포함하여, 어떠한 깊이로 액체 형태의 배리어 코팅으로 나노 입자를 둘러싸는 공정 및/또는 상기 나노입자를 완전히 캡슐화하는 공정을 말한다. 배리어 코팅에서 본 발명의 나노입자 "매립" 및 상기 배리어 코팅의 경화는 상기 입자를 그 자리에 고정시켜 이들의 이동 및 그로 인한 응집을 방지할 수 있다. 배리어 코팅에서 나노입자의 "매립"은 나노입자가 배리어 코팅이 부착되는 기재와 표면 접촉하는 깊이로 배리어 코팅에서 입자를 배치하는 한편, 나노입자의 노출된 표면을 유지시키는 것을 포함한다. 나노입자는 또한 나노입자를 기재 상에 배치한 후 배리어 코팅을 적용함으로써 배리어 코팅에 "매립"될 수 있다. 나노입자는 또한 상기 배리어 코팅 및 나노입자의 연속적인 적용에 의해 배리어 코팅에 매립될 수 있다.

[0018] 여기서 사용된 것으로서, 용어 "탄소 나노튜브(carbon nanotube)" 또는 "CNT"는 단일-벽 탄소 나노튜브(SWNTs), 이중-벽 탄소 나노튜브(DWNTs), 다중벽 탄소 나노튜브(MWNTs)를 포함하는 풀러렌계 탄소의 많은 실린더형 동소체의 어느 하나를 말한다. CNT는 풀러렌과 같은 구조 또는 로 덮일 수 있거나 또는 제한이 없다. CNT는 다른 물질을 캡슐화하는 것을 포함한다.

[0019] 여기서 사용된 것으로서, 용어 "전이금속(transition metal)"은 주기율표의 d-블록의 어떠한 원소 또는 이러한 원소의 합금을 말한다. 상기 용어 "전이금속"은 또한 옥사이드, 카바이드, 니트라이드, 아세테이트, 등과 같은 배이스 전이금속 원소의 염 형태를 포함한다.

[0020] 여기서 사용된 것으로서, 용어 "기재(substrate)"는 여기에 기재된 방법을 사용하여 그 표면이 탄소 나노튜브의 성장에 의해 개질될 수 있는 어떠한 물질을 말한다. 대표적인 기재는 테이프, 사, 토우, 로빙, 리본, 및 플라이, 직물 3D 제직 또는 부직 구조물, 매트, 등과 같은 보다 높게 정렬된 구조물과 같은 섬유 물질을 포함한다. 기재는 또한 실리콘 웨이퍼, 그래파이트 시트, 고온 플라스틱 시트 등과 같은 편평한 시트 표면을 포함한다.

[0021] 일부 실시형태에 있어서, 본 발명은 1) 섬유 물질의 표면을 개질하여 탄소 나노튜브가 성장될 때 배리어 코팅을 수용하도록 설계된 표면처리 시스템; 2) 상기 배리어 코팅을 상기 처리된 섬유 물질 표면에 적용하도록 설계된 표면 처리 시스템의 배리어 코팅 적용 시스템 다운스트림; 및 3) 상기 적용된 배리어 코팅을 부분적으로 경화시켜 CNT 성장 촉매 나노입자의 수용을 증가시키는 상기 배리어 코팅 적용 시스템의 배리어 코팅 경화 시스템 다운스트림을 포함하는 섬유 물질상에 탄소 나노튜브(CNT)를 합성하는 시스템을 제공한다.

[0022] 섬유 물질의 CNT 합성을 위한 시스템은 CNT 성장 촉매 나노입자를 부착하기 위한 촉매 적용 시스템을 또한 포함한다. 상기 촉매 나노입자는 일부 실시형태에 있어서 어떠한 d-블록 전이금속일 수 있다. 일부 실시형태에 있어서, 상기 CNT 성장 촉매 나노입자는 철, 철 산화물, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0023] 상기 촉매 적용 시스템 및 배리어 코팅 적용 시스템은 몇 가지 방법으로 배열될 수 있다. 일부 실시 형태에 있어서, 두 가지 시스템이 촉매 나노입자 및 배리어 코팅의 동시 증착을 위하여 배치될 수 있다. 이러한 실시태양에 있어서, 덩 또는 스프레이 적용을 위한 액체로서 공급된 상기 배리어 코팅이 촉매 나노입자와 함께 혼합될 수 있다. 다른 실시형태에 있어서, 상기 두 가지가 도포용 도구에 의해 다른 스프레이 실질적으로 동시에 공급될 수 있다.

[0024] 일부 실시형태에 있어서, 촉매 적용 시스템은 상기 배리어 코팅 시스템의 업스트림이다. 이러한 실시형태에 있어서, 촉매는 플라즈마 등의 처리 후에 섬유 물질에 적용될 수 있다. 이론에 의해 한정하는 않는 것으로서, 상기 촉매 나노입자는 이하에서 더욱 더 설명될 것으로서, "조면화(roughening)" 공정에 의해 형성된 나노 스케일의 패인 곳(pits) 또는 구멍(wells)에 배치될 수 있다. 이러한 배치 형태에 있어서, 상기 배리어 코팅은 촉매-적재된 섬유 물질에 적용되며, 그 후에 상기 배리어 코팅된 섬유 물질이 부분적으로 경화된다. 부분적으로 경화될 때, 상기 나노입자는 재분배될 수 있으며, 그 표면적의 적어도 일부분이 드러나 다운스트림 CNT 합성을 가

능하게 한다는 것이 알려져 있다.

- [0025] 또 다른 배치형태에 있어서, 촉매 적용 시스템은 상기 배리어 코팅 시스템의 다운스트림이다. 이러한 실시 태양에 있어서, 상기 촉매는 상기 배리어 코팅을 부분적으로 경화시킨 후에 적용될 수 있다. 특히 경화된 배리어 코팅은 균일한 코팅으로서 "끈적끈적한(sticky)" 표면을 제공하여 부착된 나노입자를 포획하며, 입자가 원하는 정도로 매립될 수 있도록 할 수 있다.
- [0026] 본 발명의 CNT 합성을 위한 시스템은 화학적 기상증착(CVD)- 또는 플라즈마-증가된 탄소 나노튜브의 CVD-성장을 위한 탄소 공급 원료로 구비된 CNT 성장 챔버를 포함하는 CNT 성장 시스템을 더욱 포함한다. CNT 성장 챔버는 CNT 성장에 사용된 반응성 탄소 중의 효율적인 이용을 위한 작은 캐비티 챔버일 수 있다. 탄소 공급원료는 예를 들어, 하이드로카본, CO, 합성가스, 메탄올, 아세틸렌, 에틸렌 등의 본 분야에서 사용된 어떠한 타입일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 시스템은 섬유 물질 상에 탄소나노튜브의 연속적인 합성을 위해 배열될 수 있다. 그러므로, 스폴 또는 맨드릴 상에 스폴러블 길이로 제공된 섬유물질은 표면처리 시스템의 페이아웃 시스템 업스트림으로 제공되며, CNT 합성 후, 상기 섬유 물질은 CNT 성장 시스템의 다시 감겨진 다운스트림(re-wound downstream)일 수 있다. 일부 실시 태양에 있어서, CNT 성장 시스템을 나온 섬유 물질은 다시 감기(re-winding) 전에 수지 욕으로 처리될 수 있다.
- [0028] 도 1을 참조하면, 본 발명의 대표적인 실시 태양에 따른 섬유 물질 표면을 처리하는 시스템(100)의 개략적인 다이어그램이 도시된다. 상기 도시된 실시태양에서, 시스템(100)은 표면처리 시스템(110), 배리어 코팅 시스템(120), 및 배리어 코팅 경화시스템(130)을 포함한다. 시스템(110, 120 및 130)과 통신하는 컨트롤러(190)가 작동하여 그 표면에 탄소 나노튜브 성장을 위한 섬유 물질을 제조하는 다양한 시스템 파라미터 및 공정들을 모니터 및 제어한다.
- [0029] 표면처리 시스템(110)은 업스트림 기재 원천(도시하지 않음)으로부터 섬유 물질을 받는다. 하나의 배치형태로서, 예를 들어, 금속섬유, 아라미드, 세라믹 섬유 또는 유리섬유와 같은 유기 섬유와 같은 어떠한 섬유 타입이 사용될 수 있으나, 표면 처리 시스템(110)은 탄소섬유를 받는다. 이러한 대표적인 실시태양에 있어서, 상기 원천으로부터의 탄소섬유 공급속도는 컨트롤러(190)에 의해 제어된다. 표면처리 시스템(110)은 섬유 물질 표면의 젖음 특성 및 접착 특성 중 적어도 하나를 향상시키도록 섬유의 표면 화학을 변화시키기에 적합하다. 섬유 물질 표면의 상기 젖음특성 및 접착특성의 향상은 섬유 표면이 배리어 코팅을 더 잘 수용하고, 더 잘 유지하도록 한다.
- [0030] 대표적인 실시태양에 있어서, 표면 처리 시스템(110)에서의 섬유 표면의 표면 처리는 섬유의 저온 플라즈마 처리를 포함한다. 도 4를 참조하면, 일 배치형태에 있어서, 표면처리 시스템(110)은 코로나 방전형 플라즈마 처리 시스템(400)의 형태를 취한다. 단지 예시의 방법으로, 섬유(430)는 시스템(400) 플라즈마 처리 인클로저(enclosure)를 통해 주어진 속도(예를 들어, 약 4feet/min)로 통과한다. 시스템(400) 인클로저를 통과하는 섬유(430)는 제1 가스 및 제2 가스의 혼합물에 노출된다. 상기 시스템에 대한 가스 혼합물의 공급속도 및 다른 변수들은 컨트롤러(190)에 의해 제어될 수 있다. 제1 가스의 기능은 코로나 방전이 가해질 때 플라즈마를 점화하거나 생성하는 것이다. 본 분야에서 알려져 있는 것으로서, 코로나 방전은 전하가 흐르는 전도체를 둘러싸는 유체의 이온화로부터 야기되는 방전이며, 특정한 한계값(threshold value)을 초과하는 퍼텐셜 기울기(potential gradient)를 생성한다. 제1 가스는 전류가 가스 혼합물에 잠긴 전도체를 통해 흐를 때 이온화되어 플라즈마를 생성한다. 제2 가스의 기능은 섬유 표면과 반응하여 섬유 표면의 젖음성과 접착성 중 적어도 하나를 향상시키는 것이다. 이론으로 한정하는 것 없이, 플라즈마 처리는 섬유 물질 표면에 밸리(valley)와 같은 나노-스케일 특징을 형성하는 "거칠어진(roughened)" 표면을 제공한다. 상기 플라즈마는 또한 섬유 물질과 배리어 코팅 간의 결합을 증가시킬 수 있는 작용기 그룹 핸들(functional group handles)을 생성할 수도 있다. 섬유(430)는 플라스

마 헤드(410)로부터 플라즈마(420)의 "배기(exhaust)" 스트림을 가한다. 컨트롤러(190)는 플라즈마 헤드(410)로부터의 플라즈마 방전 속도를 제어한다. 제1 가스의 예는 헬륨 및 아르곤을 포함한다. 제2 가스의 예로는 산소이다. 제2 가스의 선택은 처리되는 섬유 물질의 타입에 의존할 수 있다. 예를 들어, 산소는 탄소 섬유의 처리를 위해 유용한 제2 가스이다.

[0031]

단지 예시의 방법으로, 가스 혼합물은 약 30리터의 제1 가스 및 약 0.3리터의 제2 가스를 포함할 수 있다. 상기 섬유는 전기장의 존재 하에서 분당 상기한 약 30.0리터 가스 혼합물의 유속으로 상기 가스 혼합물을 가한다. 상기 가스 혼합물에서의 산소는 섬유 표면상의 탄소 결합과 반응하여 카르복실기 및 예를 들어, 케톤과 알데히드와 같은 유기 작용기를 포함하는 카르보닐기와 같은 다양한 유기 작용기를 형성할 수 있다. 어떠한 이론으로 한정하는 것이 아니며, 산소는 또한 표면으로부터 일부 탄소 원자를 제거하여 탄소 섬유 물질 표면의 네트워크에 추가적인 반응성 탄소원자를 생성시키는 경향이 있는 것이 알려져 있다. 그리하여 상기 섬유 표면에 형성된 상기 카르복실 및 카르보닐 화합물은 미처리된 탄소 섬유 표면에 비하여 보다 높은 배리어 코팅을 수용하는 경향을 갖는다. 이러한 향상된 배리어 코팅의 접착력은 플라즈마에 의해 형성된 표면 작용기(surface functional groups)와 관련된 수소결합 수용자(acceptors) 및 공여자(donors)와 같은 비결합 상호작용의 결과이다. 이러한 방법에 있어서, 섬유 표면은 배리어 코팅의 적용을 위해 준비된다.

[0032]

도 5를 참조하면, 다른 대표적인 실시태양에 있어서, 시스템(110)에서 섬유의 표면 처리는 습식 코팅 처리 시스템(500)을 포함한다. 시스템(500)은 업스트림 섬유원으로부터 섬유(430)를 받아들인다. 섬유(430)는 욕조(510) 내 컨테이너의 화학 용액(520) 내에 침지된다. 섬유(430)는 두 개의 가이드 롤러(540, 550)에 의해 가이드된다. 욕조 롤러(bath roller)(530)는 섬유(430)를 용액(520) 내에 침지한다. 일 배치형태로서, 화학 용액은 물과 같은 용매에 약 1%(부피)의 디메틸이소프로필실란, 메틸실록실록산, 폴리실록산, 폴리디메틸실록산, 폴리디메틸실록산, 폴리카르보실란, 알루미늄산, 메틸실록산, 실란, 및/또는 알루미늄실란과 같은 용매를 포함한다. 욕실실란은 섬유(430)의 표면과 반응하고, 그에 의해 배리어 코팅의 보다 수용성인 화합물을 형성한다. 적어도 2개의 다른 작용기 세트가 그 표면에 형성된다. 제1 작용기 세트는 상기 섬유와 잘 결합하는 반면, 제2 작용기 세트는 배리어 코팅과 잘 결합한다. 이들 화합물은 섬유 표면과 배리어 코팅에 집합적으로 부착하는 경향이 있으며, 이에 의해 섬유 표면과 배리어 코팅 간의 접착력을 강화시킨다. 표면 처리 후에, 섬유(430)는 처리 시스템(500) 및 다운 스트림 배리어 코팅 시스템(120)을 나간다. 배리어 코팅 시스템(120)은 상기 처리된 섬유 물질 표면에 배리어 코팅을 도포하도록 작동한다. 대표적인 실시태양으로서, 배리어 코팅은 약 10 나노미터(nm) 내지 약 100나노미터(nm) 범위의 두께로 적용된다. 상기 타입의 배리어 코팅은 섬유 및 촉매 화학적 성질에 의존한다. 배리어 코팅 물질은 촉매 입자들과의 상호 작용으로부터 섬유를 보호하도록 선택된다. 대표적인 실시태양으로서, 탄소 섬유에 대한 코팅은 알루미늄산, 알루미늄 나노입자 또는 다른 알루미늄 코팅 용액과 같은 알루미늄 코팅을 포함한다. 다른 실시태양으로서, 탄소 섬유에 대한 코팅은 스핀 온 글라스, 유리 나노입자 또는 기타 메틸 실록산계 용액과 같은 유리 코팅 용액 유리 코팅을 포함한다. 이러한 바운더리 코팅 또는 배리어 코팅은 또한 유리 섬유, KEVLAR®(아라미드 섬유 타입)은 물론 다른 유기 섬유와 같은 다른 기재상에 사용될 수도 있다. 예를 들어, 탄소 나노튜브 성장 공정에서 맞게 되는 고온으로부터 보호하기 위해 알루미늄산을 KEVLAR®에 사용할 수 있다. 배리어 코팅 물질의 선택을 위한 기준의 하나는 주어진 섬유 물질 표면과 얼마나 잘 접착하는가 이다. 또 다른 기준은 상기 코팅이 탄소 나노튜브 성장 촉매 나노입자와 섬유 표면과의 상호 반응을 완화시키는 정도이다.

[0033]

본 발명의 대표적인 실시태양으로서, 배리어 코팅 시스템(120)은 딥 코팅 시스템을 포함한다. 상기 딥 코팅 시스템은 도 5에 나타난 시스템(500)과 유사할 수 있다. 시스템(500)은 업스트림 표면 처리 시스템(110)으로부터 표면 처리된 섬유(430)를 받아들인다. 일 배치형태에서, 이소프로필 알코올과 같은 용매 약 120부피부에 메틸-실록산계 용액 약 1부피부를 포함하는 용액이 사용된다. 섬유물질(430), 예를 들어, 탄소섬유는 주어진 약 15초의 체류(t_d)에 대하여 용액 내에 소정의 속도(예를 들어, 약 4피트/분)로 공급된다. 그러므로, 섬유 물질(430)의 표면에 적용된 상기 배리어 코팅은 일부 실시태양으로서 약 10nm 내지 약 100nm 범위, 다른 실시태양으로서 약 10nm 내지 약 20nm 범위의 두께를 갖는다. 상기 용액 내에 상기 섬유 물질의 디핑 시간 또는 지속시간은 섬유 표면에 균일한 배리어 코팅을 얻을 수 있도록 조절될 수 있다. 상기 지속시간은 또한 상이한 타입의 섬유 및 상응하는 배리어 코팅 물질에 따라 변화될 수 있다. 결과 배리어 코팅의 두께는 코팅 용액 농도의 함수이며,

그러므로, 코팅 용액(520)의 농도를 조절함으로써 변화될 수 있다. 다른 코팅 물질은 알루미늄산화물, 알루미늄 나노입자와 같은 알루미늄계 코팅 및 스핀 온 글라스 및 유리 나노입자와 같은 유리계 코팅을 포함한다. 상기 배리어 코팅의 적용 후에, 상기 섬유는 다운스트림 배리어 코팅 경화 시스템(130)에 공급된다.

[0034] 도 6을 참조하여, 다른 대표적인 실시태양으로서, 배리어 코팅 시스템(120)은 스프레이 코팅 시스템(600)을 포함한다. 코팅 시스템(600)은 처리 시스템(110)으로부터 표면 처리된 섬유(430)를 받아들인다. 유체 저장소로부터, 여기서 위에 기재된 메틸 실록산-이소프로필 알코올 용액이 하나 이상의 스프레이 노즐(630)을 통해 섬유(430) 표면에 배리어 코팅을 적용하는데 사용될 수 있다. 용액(650)은 섬유(430) 상에 균일하게 분사된다. 상기 섬유 공급 속도, 노즐 배열 및 스프레이 속도 및 압력은 컨트롤러(190)에 의해 제어될 수 있다. 충분한 두께의 배리어 코팅이 섬유(430)의 표면에 스프레이되면, 섬유(430)는 다운스트림 배리어 코팅 경화 시스템(130)에 공급된다. 배리어 코팅 경화 시스템(130)은 상기 배리어 코팅을 부분적으로 경화하여 가경화된 상태의 배리어 코팅을 생성하는데 효과적이다. 시스템(130)은 배리어 코팅 적용 스테이션(120)을 통과한 처리된 섬유를 받아들인다. 이때, 배리어 코팅의 단일체의 고형물 코팅으로의 전환이 아직 완성되지 않기 때문에 새로이 도포된 배리어 코팅은 섬유 표면에 영구적으로 부착되어 유지시키기에 충분한 구조적 강직성이 부족할 수 있다. 시스템(130)은 CNT 촉매 나노 입자를 수용 및 유지하고, 상기 배리어 코팅이 섬유에 대하여 부착되어 유지되는 것을 확보하기 위해, 섬유 배리어 코팅을 부분적으로 경화시켜, 그 구조적 강직성을 증가시키도록 작동한다. 일부 실시태양으로서, 상기 CNT 촉매 나노입자는 부분적으로 경화하기 전에 적용될 수 있으며, 일부 이러한 실시태양에서, 상기 CNT 촉매 나노입자는 촉매 나노입자를 배리어 코팅 용액에 혼합하는 것을 포함하여 상기 배리어 코팅의 적용과 실질적으로 동시에 적용될 수 있다.

[0035] 일 배치형태에 있어서, 시스템(130)은 국부적으로 제거된 압력에서 섬유에 약 250℃의 온도를 가하는 가열 챔버(heat chamber)를 포함한다. 대표적인 실시태양으로서, 질소(N_2) 가스를 사용하여, 섬유 물질 표면에 새로 도포된 배리어 코팅의 어떠한 분위기 오염을 완화시키는 국부적으로 제거된 분위기를 생성할 수 있다. 상기 섬유 물질은 소정의 속도(예를 들어, 약 4피트/초)로 시스템(130)을 통과한다. 배리어 코팅을 갖는 섬유의 부분적 경화는 배리어 코팅의 가-경화 상태 또는 겔-형 상태를 생성하며, 이러한 배리어 코팅은 섬유 표면에 부착되어 유지되기에 충분히 견고하게 되는 한편, 위에서 설명한 바와 같이, 상기 촉매는 상기 배리어 코팅과 실질적으로 동시에 적용될 수 있으나, 그 후에 적용될 수 있는 촉매 나노입자에 대한 수용성을 보유한다.

[0036] 배리어 코팅의 적용 후에, 상기 섬유는 섬유 물질 상에 촉매 나노입자의 적용을 위해 촉매 나노입자 촉매 코팅 시스템에 공급된다. 상기 촉매 입자는 디핑 또는 화학욕(chemical bath)법을 사용하여 상기 처리된 섬유 상에 적용된다. 적용된 촉매 나노입자는 가경화 배리어 코팅에 부착한다. 상기 배리어 코팅과 동시 증착의 경우에, 상기 촉매 나노입자는 배리어 코팅층 전역에 부착된다.

[0037] 일부 실시태양에 있어서, 상기 배리어 코팅된 섬유는 탄소 나노튜브의 합성을 위한 성장 챔버를 통과하며, 상대적으로 높은 온도가 섬유 표면상의 배리어 코팅을 완전히 경화시킨다. 일부 실시태양으로, 배리어 코팅의 완전한 경화는 CNT 성장 챔버와는 별도로 수행될 수 있다. CNT 성장 중, 상기 촉매 나노입자는 상대적으로 고온에서 보다 반응성으로 되어, 동시에 완전히 경화되는 배리어 코팅에 매립된다. 이와 동시에, 적당한 조건 하에서 크랙된(cracked) 탄소 공급 가스에 가해지는 경우 배리어 코팅에 매립된 촉매 나노입자가 CNT의 핵 형성을 개시하여 CNT 형성이 일어난다. 예를 들어, 성장 챔버 내의 온도는 500℃ 이상일 수 있다. 그러므로, 배리어 코팅은 촉매 피독을 야기할 수 있는 섬유 표면에 대한 촉매 나노입자의 해로운 상호작용을 완화시키는 한편, 탄소 섬유 상에 탄소 나노튜브의 인 시튜 성장을 촉진시킴으로써 섬유 표면을 보호한다. 상기 배리어 코팅은 또한 섬유 물질 표면상의 나노입자의 이탈 및 소결을 방지할 수 있다.

[0038] 컨트롤러(190)는 기재 공급 속도, 플라즈마 가스 혼합물 공급 속도 및 경화 온도를 독립적으로 감지, 모니터 및 제어하도록 설계될 수 있는 것으로 이해된다. 컨트롤러(190)는 통합된, 자동화된 컴퓨터 시스템 컨트롤러일 수 있으며, 이는 파라미터 데이터를 수령하고, 제어 파라미터 또는 수동 제어 파라미터의 다양한 자동화된 조절을

수행한다.

[0039] 도 2를 참조하여 본 발명의 다른 대표적인 실시태양에 따른 기재의 표면을 처리하는 시스템(200)의 개략적인 다이어그램을 설명한다. 설명된 실시태양에 있어서, 시스템(200)은 섬유 분리 시스템(240), 표면처리 시스템(110), 배리어 코팅 시스템(120), 배리어 코팅 경화 시스템(130) 및 촉매 코팅 시스템(250)을 포함한다. 토우와 같은 섬유의 번들이 처리되는 경우, 섬유 분리 시스템(240)은 섬유를 펼치는데 사용된다. 예시적인 토우는 약 1000 내지 약 12000 사이의 섬유를 포함한다. 예시적인 실시태양에 있어서, 토우는 포지티브 공기압을 사용하여 펼쳐져서 평면화된다. 다른 실시태양에 있어서, 상기 토우는 진공 또는 부분적 진공과 같은 네거티브 공기압을 사용하여 펼쳐져서 평면화된다. 예시적인 실시태양에 있어서, 섬유 분리 시스템(240)은 에어나이프이다. 본 기술분야에서 공지된 것으로서, 에어나이프는 가압된 공기가 층류 패턴으로 배출되는 일련의 복수의 홀 또는 연속적인 슬롯을 포함하는 가압된 공기 플레넘이다. 다른 실시태양으로서, 다른 공지의 기술 및 장치가 섬유 토우의 섬유들 펼치거나 분리하는데 사용될 수 있다.

[0040] 섬유가 펼쳐지거나 또는 분리된 경우, 이들은 여기의 위에서 기재된 바와 같이 표면처리 시스템(110), 배리어 코팅 시스템(120) 및 배리어 코팅 경화 시스템(130)으로 다운스트림으로 공급된다. 배리어 코팅을 갖는 섬유는 그 후에 다운스트림 경화 코팅 시스템(250)으로 공급된다. 일 배치형태로서, 촉매 코팅 시스템(250)은 철 산화물 또는 니켈 산화물과 같은 촉매 입자의 콜로이드 나노 입자이다. 배리어 코팅을 갖는 섬유는 촉매 입자가 가-경화된 배리어 코팅에 매립되어 있는 용액에 침지된다. 상기 촉매 코팅된 섬유는 그 후에 적절한 탄소 공급가스를 따라 적절한 온도에서 성장 챔버에 도입된다. 탄소 공급가스의 해리에 의해 야기되는 자유 탄소 라디칼은 상기 섬유 물질 표면에 촉매 나노입자의 존재 하에서 탄소 나노튜브의 합성을 개시한다.

[0041] 도 3을 참조하면, 본 발명의 일부 실시태양에 따른 탄소 나노튜브의 성장을 위한 섬유 토우와 같은 섬유 번들을 제조하는 공정 흐름도가 설명되어 있다. 블록(310)에서, 섬유 번들 또는 토우는 섬유 표면을 노출시킴으로써 섬유의 표면 처리를 촉진하도록 펼쳐진다. 블록(320)에서, 섬유는 표면처리 공정이 가해져 배리어 코팅의 적용을 위한 섬유의 표면을 준비한다. 표면 처리 공정은 섬유의 표면 화학적 성질을 변화시켜 배리어 코팅에 대한 젖음 및 접착성 중 적어도 하나를 향상시킨다. 블록(330)에서 배리어 코팅이 섬유에 적용된다. 상기 배리어 코팅은 섬유를 보호하고, 탄소 나노튜브의 성장에 해로운 촉매 입자와 섬유 표면 간의 상호작용을 완하시킨다. 배리어 코팅은 섬유를 고온 산화 및 분해로부터 또한 보호한다. 블록(340)에서, 배리어 코팅은 부분적으로 경화되어 배리어 코팅의 가-경화 상태를 생성한다. 배리어 코팅의 가-경화 상태에서 촉매 입자가 배리어 코팅에 매립된다.

[0042] 도 10을 참조하면, 도 3의 공정으로부터 얻어진 예시적인 기재(1010)의 단면도가 개략적으로 도시되어 있다. 배리어 코팅(1020)이 섬유 물질 기재(1010)에 적용된다. 배리어 코팅이 코팅된 기재(1010)에 대한 촉매 나노입자의 연속적인 적용은 배리어 코팅(1020)에 매립된 촉매 나노입자의 결과를 가져온다. 배리어 코팅(1020)은 촉매 나노입자(1030)과 기재(1010) 사이 및 촉매 나노입자 상호간의 상호작용을 최소화하는데 기여한다.

[0043] 도 7을 참조하면, 본 발명의 또 다른 대표적인 실시태양에 따른 기재의 표면을 처리하는 시스템(700)의 개략적인 다이어그램을 보여준다. 시스템(700)의 구성요소들은 도 2에 나타난 시스템(200)의 구성요소들과 유사하다. 시스템(200)에 있어서, 배리어 코팅이 섬유에 적용되고 부분적으로 경화된 후에 촉매 나노입자가 섬유에 제공된다. 대조적으로, 시스템(700)에 있어서, 상기 촉매 입자들은 섬유 처리 시스템(110)을 나온 표면 처리된 섬유에 적용된다. 촉매 입자들이 상기 섬유 표면에 적용된 후에, 상기 섬유들은 배리어 코팅의 적용을 위한 배리어 코팅 시스템(120)에 공급되고 연속적으로 배리어 코팅을 경화시키는 배리어 코팅 경화시스템(130)에 공급된다.

[0044] 섬유들은 플라즈마 처리 및 습식 화학 에칭과 같은 기술을 사용하여 표면처리 시스템(110)에서 표면 처리된다. 상기 표면 처리된 섬유들은 그러므로 촉매 나노입자들을 수용하고, 유지하게 된다. 상기 표면 처리된 섬유들은 그 후에 촉매 입자가 섬유 표면에 적용되는 촉매 적용 시스템(250)에 공급된다. 상기 촉매 입자들은 화학적 및/또는 물리적으로 섬유 표면에 결합된다. 상기 섬유의 표면 처리는 섬유 입자와 섬유 표면이 물리적으로 얹히도

록 함은 물론, 섬유 표면에 배리어 코팅이 접착하도록 하는 피트 및 그루브와 같은 나노스케일 특징을 포함하는 바람직한 모폴러지를 생성한다고 표시하였다. 나아가 촉매 입자와 경화 배리어 코팅 간의 화학적 결합은 또한 이들간에 형성된 공유 및/또는 파이-파이 상호반응의 결과를 야기한다고 표시하였다.

[0045] 도 8을 지금 참조하면, 본 발명의 다른 견지에 따른 탄소나노튜브의 성장을 위한 섬유 번들(예를 들어, 섬유 토우)를 제조하는 공정 흐름이 도시되어 있다. 블록(810)에서, 섬유 번들 또는 토우는 펼쳐지고, 상기 섬유 표면을 노출함으로써 그 섬유의 표면 처리를 촉진한다. 블록(820)에서, 상기 배리어 코팅의 적용을 위한 상기 섬유의 표면을 준비하도록 섬유에 표면처리 공정이 가해진다. 상기 표면 처리 공정은 섬유의 표면 화학적 성질을 변화시켜 배리어 코팅에 대한 젖음성 및 접착성 중 적어도 하나를 향상시킨다. 블록 (380)에서, 상기 촉매 입자가 표면 처리된 섬유에 적용된다. 상기 촉매 입자는 기계적 및/또는 화학적으로 섬유 표면에 결합된다.

[0046] 블록(840)에서, 배리어 코팅이 섬유에 적용된다. 상기 배리어 코팅은 섬유를 보호하고, 탄소 나노튜브의 성장에 대하여 해로운 촉매 입자와 섬유 표면간의 상호작용을 완화시킨다. 상기 배리어 코팅은 섬유를 고온 산화 및 분해로부터도 보호한다. 블록 (840)에서, 섬유 코팅은 적어도 부분적으로 경화되어 배리어 코팅의 가-경화 상태를 생성한다. 배리어 코팅은 적어도 부분적으로 경화되는 반면, 상기 섬유 표면에 적용되는 촉매 나노입자는, 일부 실시태양으로서, 배리어 코팅을 통해 나타날 수 있다. 그래서 상기 섬유 물질이 CNT 성장 챔버에 도입될 때, 상기 배리어 코팅으로부터 나타난 상기 촉매 나노입자는 탄소 나노튜브 합성을 위한 핵 형성 자리를 제공한다. 상기 배리어 코팅은 또한 섬유 표면과 촉매 입자의 화학적 상호작용을 완화시키는 한편, 촉매 나노입자를 섬유 표면에 고정시키는 역할도 한다.

[0047] 도 9를 참조하면, 도 8의 공정의 결과로 나타난 예시적인 기재의 단면도가 개략적으로 도시되어 있다. 촉매 입자(930)가 기재(910)에 적용된다. 그 후에, 배리어 코팅(920)이 기재(1010)에 적용된다. 배리어 코팅(920)은 적어도 부분적으로 경화되기 때문에, 촉매 입자(930)는 배리어 코팅(920)을 통해 나타나 탄소 나노튜브의 핵 형성 자리를 제공한다. 배리어 코팅(1020)은 촉매 입자(1030)와 기재(1010) 사이의 상호작용을 최소화하도록 기여하며, 그에 의해 촉매 입자의 피독을 완화시킨다. 배리어 코팅(1020)은 또한 촉매 입자(1030) 상호간의 상호 작용을 최소화하는데 기여한다.

[0048] 촉매 적용과 배리어 코팅 적용 단계의 연속에 상관없이, 상기 섬유 물질은 촉매 나노입자들이 사이 사이에 펼쳐진 배리어 코팅으로 코팅된다. 상기 촉매 나노입자는 배리어 코팅으로부터 돌출될 수 있으며, 탄소 나노튜브 합성을 위한 핵 형성 자리를 제공한다. 이러한 기재가 성장챔버에 도입되어 탄소 나노튜브 합성에 사용되는 고온이 가해지는 경우, 상기 배리어 코팅은 고온에 대한 상기 기재의 노출을 효과적으로 감소시킨다. 결국, 이러한 감소된 노출은 기재표면과 촉매 입자의 바람직하지 않은 화학적 반응을 완화시키며, 이로 인해 촉매 입자의 피독을 감소시킨다. 촉매 입자 피독의 감소는 성장 챔버 내에서의 CNT 합성 중 CNT 수율을 증대시킨다.

[0049] 본 발명의 상기 방법 및 시스템은 섬유 상에서의 CNT 성장에 대한 통상적인 방법에 비하여 섬유 상에 보다 높은 중량퍼센트로 탄소 나노튜브를 생성할 수 있다. 예를 들어, 촉매의 화학적 성질을 변화시키는 현재의 방법은 예를 들어, 복합체 중량의 0.5% 이하 내지 약 1.0% 정도로, 표면상에 매우 낮은 수율의 섬유를 얻는다. 여기에 기재된 방법은 수지 매트릭스 내의 복합체 중량의 약 3% 이상 내지 약 5%의 전형적인 수율을 달성하며, 특정한 경우에는 복합체 중량의 약 20%까지의 수율을 달성한다. 그러나, 본 발명의 방법은 또한 보다 낮은 적재를 위해 의도적으로 사용될 수도 있다. 그러므로, 예를 들어, 약 0.1% 정도로 낮은 적재가 얻어질 수 있다. 일부 실시태양에 있어서, 섬유 상에 주입된 CNT의 중량퍼센트 범위는 약 0.1 내지 약 20%일 수 있으며, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9%, 10%, 11%, 12%, 13%, 14%, 15%, 16%, 17%, 18%, 19%, 및 20%, 그리고, 그 사이의 어떠한 부분을 포함한다.

[0050] 본 발명의 방법은 기재상에 잘 정렬되고, 기재에 대하여 수직으로 존재하는 탄소나노튜브를 제공한다. 나노튜브로 성장된 CNT는 얇혀지기에 충분한 밀도 및/또는 길이이며, 그리고/또는 그에 의해 이들은 공통의 CNT 벽을 공

유할 수 있다. 다른 실시태양으로서, 상기 CNT는 기재에 대하여 수직으로 평행하게 성장될 수 있으며, 그러나 어떠한 CNT 벽을 공유하지 않는다. CNT 주입된 제품에 있어서 탄소 나노튜브의 점유에 대한 증가된 접촉력은 탄소 나노튜브와 기재 표면의 계면을 통해 증가된 하중 전달로 해석된다.

[0051] 본 개시는 부분적으로, 고온에서 나노입자 소결 및 응집을 실질적으로 저감시킬 수 있는 점유계 기재를 포함하는 어떤 기재상에 배리어 코팅을 사용하여 나노입자를 기재 또는 점유 표면에 "고정(lock)"시키는 방법에 관한 것이다. 여기서 개시된 상기 방법에서 사용된 상기 배리어 코팅은 나노입자와 접촉한다. 일부 실시태양에 있어서, 배리어 코팅은 나노입자가 소결 및 응집하는 것을 방지하면서 나노입자가 원하는 반응 환경에 노출될 수 있도록 나노입자를 완전히 감싸지 않는다. 일부 실시태양에 있어서, 상기 배리어 코팅은 완전히 나노입자를 감싼다. 이러한 적용에 있어서, 나노입자는 예를 들어, 고에너지 방사선을 흡수하는 수단으로 작용한다. 이러한 흡수와 관련된 상기 열은 배리어 코팅의 부존재에서 나노입자 소결을 야기하기에 충분할 수 있다. 상기 배리어 코팅 및 나노입자는 어떠한 순서로 순차적으로 기재 표면에 배치될 수 있으며, 또는 이들은 기재에 대하여 동시에 적용될 수 있다.

[0052] 여기에 기재된 방법에 사용된 상기 배리어 코팅은 배리어 코팅 자체가 나노입자에 의해 촉매화된 또는 근원인 반응성 프로파일 및/또는 반응 과정에 영향을 끼치지 않는 (유효 나노입자 직경과 동일하거나 보다 작은) 충분히 얇은 층으로서 제공될 수 있다. 예를 들어, 정렬된 CNT 성장을 위해 나노 채널화된 템플레이트(nanochanneled template) 물질에 매립된 CNT 성장 촉매를 사용하는 경우, 상기 템플레이트는 폭을 포함하는 CNT 치수 및 CNT 방향에 영향을 끼친다(Li et al. App. Phys. Lett. 75(3):367-369(1999)).

[0053] 일부 실시태양에 있어서, 배리어 코팅은 나노입자를 완전히 매립할 수 있다. 일부 실시태양에 있어서, 배리어 코팅은 나노입자를 매립할 수 있는 한편, 또한 배리어 코팅을 통한 어느 정도의 확산을 가능하게 하여 상기 매립된 나노입자에 접근을 허용한다. 본 발명의 방법은 어떠한 종류의 미리-형성된 템플레이트로 제한함이 없이 조밀한 배열로 배리어 코팅에 나노입자를 매립한다. 이는 나노입자의 보다 균일한 밀도는 물론, 보다 높은 나노입자 밀도를 제공할 수 있다. 이러한 이익은 배리어 코팅이 나노입자 치수를 따르도록 하는 액체 형태로 배리어 코팅을 제공함으로써 실현된다. 이는 소결이 방지되며, CNT가 잔류하는 미리 결정된 채널보다는 나노입자 그 자체에 의해 CNT 모폴로지가 제어되기 때문에 특히 CNT 합성 용도에 유리하다.

[0054] 여기에 기재된 방법에서 사용된 상기 배리어 코팅은 나노입자-나노입자 상호 작용을 방지함으로써 높은 유동 조건 하에서의 나노입자의 소결 및 응집을 방지하는 수단을 제공한다. 상기 배리어 코팅은 또한 도 11에 예시된 바와 같이, 배리어 코팅에서 나노입자들의 물리적 분리 및 기계적 얽힘에 의해 나노입자-기재상호작용을 방지할 수 있다. 예를 들어, 금속성 나노입자는 금속 기재와 합금을 형성할 수 있다. 상기 배리어 코팅은 이러한 합금 형성을 방지할 수 있다. 유사하게, CNT 성장 영역에 있어서, 배리어 코팅은 전이금속 촉매와 탄소 풍부 기재 사이의 나노입자-기재상호작용을 방지할 수 있다. 이러한 나노입자-기재상호작용은 CNT 성장 조건 하에서 공급원료로서의 탄소를 과량으로 공급함으로써 전이금속 나노입자 촉매를 피독시킬 수 있다. 보다 일반적으로, 여기에 기재된 방법에서 사용된 상기 배리어 코팅은 이와 달리 배리어 코팅의 부존재에서는 혼화성이 없는 기재와 함께 나노입자의 사용을 가능하게 한다.

[0055] 일부 실시태양으로서, 상기 매립된 나노입자는 도 12에 나타난 바와 같이 표면에서 기재와 접촉하는 한편, 나노입자-기재 상호작용을 회피 또는 저감시킨다. 예를 들어, 배리어 코팅은 기재와 나노입자 사이의 접촉면적을 최소화하는데 사용될 수 있다. 일부 실시태양으로서, 나노입자와 기재 사이의 상당한 접촉 면적이 존재하는 한, 충분히 두꺼운 배리어 코팅은 열 장벽을 제공할 수 있어, 상기 나노입자-기재 접촉 계면은 어떠한 해로운 상호작용을 회피하기에 충분히 낮은 온도이다. 일부 실시태양에 있어서, 상기 나노입자는 기재 표면과 접촉할 때, 나노입자를 둘러싸지만, 여전히 배리어 코팅을 통해 반응성 물질의 확산을 가능하게 하여 나노 입자 촉매화된 반응이 일어날 수 있도록 하는 배리어 코팅 두께가 사용될 수 있다. 예를 들어, CVD CNT 성장의 경우에 있어서, CVD 탄소 공급원료로부터의 탄소 원자는 적절한 배리어 코팅 물질을 통해 확산할 수 있다. 이러한 실시태양에 있어서, 나노입자 촉매의 유효 직경과 대략적으로 동일 또는 단지 약간 더 큰 배리어 코팅 두께를 갖는 것이 바람직하다.

- [0056] 배리어 코팅의 추가적인 사용은 매립된 나노입자의 반응과 관련하여 사용된 고온 및/또는 반응성 환경으로부터 민감성 기재를 보호하기 위한 것일 수 있다. 예를 들어, 일부 탄소계 기재는 높은 반응온도 하에서 또는 강력한 산화성 환경과 같은 반응 다양한 조건에 노출될 때 안정하지 않을 수 있다.
- [0057] 본 발명은, 또한, 부분적으로, 배리어 코팅에 매립된 복수의 나노입자를 갖는 기재의 적어도 일면에 균등하게 배치된 배리어 코팅을 갖는 기재를 포함하는 제품에 관한 것이다. 이러한 제품은 기재를 개질하는 추가적 반응에 사용될 수 있으며, 그리하여 상기 제품의 특성을 개질할 수 있다. 예를 들어, 도 13에 예시한 바와 같이, 전이금속 나노입자가 사용될 때, CNT가 기재의 표면에 성장될 수 있다. 이러한 CNT는 강화된 Raman 적용처 및 마이크로 전자공학 구조 표면에, 복합체 및 EMI 실딩, 신호 제어, 및 낙뢰 손상방지와 같은 다른 복합체 적용처에서의 보강물질의 제조에 사용하기 위하여 조직화된 CNT 배열의 제조에 유용할 수 있다. 본 발명의 제품은 또한 고온이 사용되는 다른 반응에 대한 촉매로서 나노입자가 제공되는 매립된 나노입자를 갖는 배리어 코팅된 기재를 포함하나, 그러나 제품은 변화없이 유지된다. 예를 들어, 제품은 연소반응에 대하여 고정된 촉매 나노입자를 포함할 수 있으며, 따라서, 촉매적 컨버터에 사용될 수 있다.
- [0058] 일부 실시태양으로서, 본 발명은 (a) 기재의 적어도 일 표면에 배리어 코팅을 부착하는 단계; 상기 배리어 코팅은 액체 형태로 제공된다; (b) 배리어 코팅에 복수의 나노입자의 나노입자를 복수의 나노입자 각각의 매립된 부분을 생성하는 선택된 깊이로 매립하는 단계; 및 상기 복수의 나노입자를 매립한 후에 상기 배리어 코팅을 완전히 경화하는 단계를 포함하는 방법을 제공한다. 복수의 나노입자 각각의 매립된 부분은 상기 경화된 배리어 코팅과 연속적으로 접촉한다. 상기 배리어 코팅은 여기에 매립된 복수의 나노입자의 배열에 영향을 끼치지 않는다. 그러므로, 배리어 코팅은 나노입자의 상대적인 위치를 나타내는 투명 피복지(template)로서 거동하지 않는다. 이러한 공정의 결과는 아래에 추가로 기재될 것으로서, 사용된 나노입자 및 기재의 엄격한 선택에 따라 다양한 환경에서 사용될 수 있는 고정된 나노입자를 갖는 배리어 코팅된 기재이다. 일부 실시태양에 있어서, 균일하게 배리어 코팅을 부착하는 단계 및 복수의 나노입자를 매립하는 단계는 동시에 일어난다. 그러므로, 배리어 코팅 물질이 또한 배리어 코팅과 나노입자 물질을 모두 포함하는 용액('혼성 용액(hybrid solutions)')을 통해 나노입자와 인 시트로 기재에 적용될 수 있다.
- [0059] 일부 실시태양에 있어서, 여기에 기재된 상기 방법은 다양한 형태의 물체 상에 입자 분산을 제어한다. 이는 섬유 또는 직물과 같은 복합체 물질 및 불규칙한 형태의 물질을 코팅하는 유효한 수단이다. 나아가, NP 확산 및/또는 소결을 야기할 수 있는 조건에 노출되더라도 본 발명의 방법은 기재 표면에 나노 입자의 밀도를 제어 및 유지한다.
- [0060] 일부 구현예로서, 본 발명은 (a) 기재의 적어도 하나의 표면에 배리어 코팅을 균일하게 부착하는 단계 및 (b) 상기 배리어 코팅에 복수의 나노입자를 매립하는 단계를 포함하며, 상기 배리어 코팅의 두께는 대략 동일하거나 복수의 나노입자의 유효 직경보다 큰 것인 방법을 제공한다. 이러한 실시태양에 있어서, 배리어 코팅의 두께는 대략 복수의 나노입자의 유효 직경과 동일 내지 이 유효 직경보다 약 5000%까지 사이일 수 있다. 그러므로, 배리어 코팅의 두께는 이 직경보다 0.001% 또는 0.1%, 또는 0.5%, 1%, 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 100%, 150%, 200%, 250%, 300%, 350%, 400%, 500%, 1,000%, 1,500%, 2,000% 등으로 크고, 상기 복수의 나노입자의 유효 직경보다 약 5000%까지 클 수 있으며, 이들 분율 및 그 사이의 값을 포함한다.
- [0061] 일부 실시태양에 있어서, 나노입자는 예를 들어 가열될 때 응집이 방지된다. 일부 실시태양에 있어서, 복수의 나노입자를 감싸는 배리어 코팅은 NP에 근접하는 반응물이 사용되지 않는 적용처에 유용할 수 있다. 예를 들어, 전자파 방해(EMI) 실딩 용도에 있어서, 배리어 코팅은 전자기 방사선에 대하여는 투과성이나, NP는 효과적으로 상기 EM 방사선을 흡수한다. 이러한 흡수는 NP를 가열하도록 야기할 수 있으며; 그러므로, 상기 배리어 코팅은 이러한 경우에 소결을 방지할 수 있다. 일부 실시태양에 있어서, 상기 배리어 코팅은 예를 들어, 다공성 배리어 코팅이 사용될 때, 상기 입자에 대한 접근을 거부하지 않으면서 복수의 NP를 둘러쌀 수 있다. 이러한 실시태양

에 있어서, 상기 입자가 기술적으로 캡슐화되더라도, 배리어 코팅의 다공 특성은 NP의 반응성 표면으로의 접근을 허용한다.

[0062] 일부 실시태양에 있어서, 복수의 나노입자는 부분적으로 배리어 코팅에 매립되어 도 1에 나타난 바와 같이 상기 나노입자와 상기 기재 사이에 물리적 경계를 제공할 수 있다. 다른 실시태양에 있어서, 상기 매립된 나노입자는 도 12에 나타난 바와 같이 기재와 표면에서 접촉할 수 있다. 또 다른 실시태양에 있어서, 상기 매립된 나노입자는 기재로부터 분리된 제1 부분과 상기 기재 및 표면에서 접촉하는 제2 부분과의 혼합물이다. 일부 적용에 있어서, 상기 기재와 나노입자 사이의 직접적인 표면 접촉을 회피하는 것이 유리할 수 있다. 예를 들어, 금속 기재 및 금속 나노입자를 가지며, 상기 나노입자의 부분적인 매립은 나노입자가 고온에 노출될 때 합금의 형성을 회피하는 것을 도울 수 있다. 유사하게, 전이금속 나노입자 촉매로 CNT를 성장시키는 경우, 촉매를 나노입자와 반응할 수 있는 탄소 풍부 기재로부터 분리시키는 것이 유용할 수 있다.

[0063] 일부 실시태양에 있어서, 나노입자는 배리어 코팅으로 완전히 둘러싸이지만, 그 노출된 표면은 복수의 연속 공정을 통해 생성된다. 예를 들어, 배리어 코팅을 완전히 경화시킬 때, 일부 물질은 나노입자와 반응성 환경 사이에 계면을 제공할 수 있는 나노입자의 부근에 코팅 내의 갈라진 틈을 형성할 수 있다. 다른 배리어 코팅 물질은 다공성 경화된 구조의 형성을 통해 나노입자에 대한 필요한 접촉을 생성할 수 있다.

[0064] 일부 실시태양에 있어서, 완전히 감싸진 나노입자는 플라즈마로 처리되어 배리어 코팅의 표면을 거칠게 하여, 노출된 나노입자 표면을 생성할 수 있다. 유사하게, 나노입자로 둘러싸인 배리어 코팅은 나노입자의 표면 일부를 노출시키기 위해 충분한 시간 동안 습식 화학 에칭제로 처리될 수 있다.

[0065] 또 다른 실시태양에 있어서, 완전히 둘러싸인 나노입자는 나노입자의 표면 일부를 노출시키기 위한 물리적 조건화 조건 하에서 처리될 수 있다. 이는 블라스팅, 레이저 제거, 볼 밀링, 플라즈마 에칭 등과 같은 어떠한 물리적 연마 방법을 통해 수행될 수 있다.

[0066] 나노입자가 배리어 코팅에 매립되어 있는 정도에 관계없이, 배리어 코팅은 나노입자를 기계적으로 그 자리에 고정시켜 열이 가해질 때 응집 또는 소결을 방지하도록 도울 수 있다. 이론으로 한정하지 않으며, 이는 기재 표면에 나노입자의 움직임을 억제함으로써 NP 확산을 감소시키는 것이 달성된다. 그러므로, 나노입자-나노입자 상호반응은 배리어 코팅의 존재에 의해 실질적으로 감소 또는 제거된다.

[0067] 배리어 코팅은 또한 낮은 용융 기재와 함께 사용하기 위한 열 장벽을 제공할 수 있다. 이점에 있어서, 배리어 코팅은 복수의 나노입자와 기재 사이에 표면 접촉을 영으로 최소화 또는 감소시킬 수 있어, 나노입자가 가열될 수 있는 온도에 대한 기재의 노출 효과를 완화시키거나 또는 일반적으로 복수의 나노입자가 적어도 부분적으로 노출될 수 있는 반응 환경에 기재의 노출을 회피시킬 수 있다.

[0068] 일부 실시태양에 있어서, 배리어 코팅의 두께는 일반적으로 복수의 나노입자의 유효 직경과 대략 동일 내지 약간 작게 선택되어, 반응 환경에 대해 연속적인 노출을 위하여 나노입자 표면이 노출되어 유지된다. 다른 실시태양에 있어서, 두께는 또한 나노입자의 노출된 표면을 생성하기 위해 상기된 여러 가지 기술을 사용함으로써 나노입자의 유효 직경보다 더 클 수도 있다. 일부 실시태양에 있어서, 상기 배리어 코팅의 두께는 약 0.1nm 내지 약 100nm 사이이다. 일부 실시태양에 있어서, 상기 두께는 1nm, 2nm, 3nm, 4nm, 5nm, 6nm, 7nm, 8nm, 9nm, 및 그 사이의 어떠한 값을 포함하는 10nm 미만이다. 배리어 코팅 두께의 정확한 선택은 복수의 나노입자의 유효 직경에 대략적으로 일치하거나 또는 보다 작게 선택될 수 있다. 일부 실시태양에 있어서, 매립된 복수의 나노입자는 나노입자가 기재와 표면에서 접촉하고 있더라도 노출된 표면을 유지한다. 일부 실시태양에 있어서, 배리어 코팅의 두께는 나노입자 표면적의 대략 반을 덮도록 코팅된다. 일부 실시태양에 있어서, 상기 배리어 코팅의 두께는 나노입자 표면적의 약 10%를 덮는 한편, 다른 실시태양에 있어서, 배리어 코팅의 두께는 나노입자의 표면

적의 약 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 65%, 70%, 75%, 80%, 85%, 90%, 95%, 98%, 및 100%를 덮으며, 및 이들 사이의 모든 값을 포함한다. 또 다른 실시태양에 있어서, 배리어 코팅은 적용될 때 나노입자를 덮지만, 그러나 나노입자의 일부는 추가적인 처리 또는 다공성 배리어 코팅의 선택시 노출된다.

[0069] 일부 구현예에 있어서, 본 발명의 방법은 배리어 코팅을 균일하게 부착하기 전에 플라즈마로 기재를 처리하는 단계를 포함한다. 기재를 플라즈마 공정에서 처리하는 단계는 작용기를 생성하는 것과 기재 표면을 거칠게 하는 것의 2가지 역할을 수행할 수 있으며, 그에 의해 유효 표면적을 증가시켜 기재의 젖음 특성을 향상시키고, 그리하여 배리어 코팅의 균일 증착을 향상시킬 수 있다. 기재 표면 개질은 이에 한정하는 것은 아니지만, 아르곤, 헬륨, 산소, 암모니아, 수소, 및 질소를 포함하여 다양한 상이한 가스의 하나 이상의 플라즈마를 사용하여 달성될 수 있다.

[0070] 일부 실시태양에 있어서, 배리어 코팅을 증착하는 단계는 딥 코팅 및 스프레이로부터 선택되는 기술에 의해 달성된다. 그러므로, 배리어 코팅은 용액에 근거하며, 일부 구현예에서와 같이 디핑욕 배치 형태, 스프레이 방법 등을 통해 적용될 수 있다. 방법의 정확한 선택은 예를 들어, 기재의 기하학을 포함하는 많은 요소에 의해 판단될 수 있다. 불규칙한 형태의 기재에 있어서, 스프레이 도포에서와 같은 방향이 있게 적용된 배리어 코팅의 사용을 회피시키는 디핑법을 사용하는 것이 유용할 수 있다. 웨이퍼 기재와 같이 단면이 코팅되어야 하는 기재에 있어서, 오직 한면에만 코팅하기 위해 스프레이 또는 관련 기술(예를 들어, 분무기)로 배리어 코팅을 도포하는 것이 유용할 수 있다. 배리어 코팅을 적용함에 있어서 고려하는 다른 요소는 예를 들어, 용액 또는 디핑 또는 스프레이 코팅에 대한 균일한 서스펜션을 형성하는 능력을 포함하는 배리어 코팅 물질 자체에 의존할 수 있다.

[0071] 딥 또는 스프레이 법에 의해 배리어 코팅을 적용할 때, 예를 들어, 배리어 코팅의 두께는 희석액의 사용에 의해 제어될 수 있다. 희석액은 기재 및 나노입자 물질 모두와 혼합할 수 있는 용매를 포함할 수 있다. 딥 코팅에 있어서, 특히, 배리어 코팅의 두께는 배리어 코팅 물질의 농도와 딥 욕에서의 체류시간에 대한 함수일 수 있다. 체류 시간은 또한 코팅의 균일성을 제공하는데 조력할 수 있다. 균일성은 또한 복수의 딥 욕을 사용함으로써 확보할 수 있다.

[0072] 상기 배리어 코팅은 실록산, 실란, 알루미늄, 실리콘 카바이드 세라믹, 금속 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 물질을 포함한다. 일부 실시태양에 있어서, 배리어 코팅의 선택은 기재에 부착하는 능력으로 선택될 수 있다. 배리어 코팅 물질에는 예를 들어, 실록산계, 실란계, 알루미늄계, 실리콘 카바이드계 세라믹, 및 금속계의 많은 타입이 존재한다. 알루미늄계 물질은 예를 들어, 알루미늄, 알루미늄 나노입자 및 예를 들어, Alumina Rigidizer/Hardener Type AL-R/H와 같은 Zircar Ceramics로부터 이용할 수 있는 알루미늄계 코팅을 포함하는 알루미늄 코팅 용액을 포함한다. 일부 실시태양에 있어서, 스핀 온 글라스, 글라스 나노입자 또는 이소프로필알코올에의 메틸 실록산과 같은 실록산계 용액과 같은 유리 코팅이 배리어 코팅 물질로서 사용될 수 있다. 본 발명에서 유용한 금속계 배리어 코팅은 예를 들어, 몰리브덴, 알루미늄, 은, 금 및 백금을 포함한다. 실리콘 카바이드계 세라믹은 예를 들어, Starfire로부터 입수할 수 있는 SMP-10, RD-212a, Polyaramic RD-684a 및 Polyaramic RD-688a를 포함한다.

[0073] 배리어 코팅은 또한 특정 용도에 적합하게 된 다기능 코팅으로서 역할을 수행할 수도 있다. 배리어 코팅의 특정 타입은 기재에 대한 부착을 증진할 뿐만 아니라 소결을 방지하도록 선택될 수 있다. 복합체 용도에 있어서, 배리어 코팅은 복합체 매트릭스 물질에 잘 부착하는 것뿐만 아니라 소결을 방지하도록 선택될 수 있다. 또 다른 실시태양에 있어서, 배리어 코팅물질은 복합체 매트릭스 물질뿐만 아니라 기재에 대한 부착 모두를 위해 선택될 수 있다. 또 다른 실시태양에 있어서, 하나 이상의 배리어 코팅이 사용될 수 있다. 제1 배리어 코팅은 기재 표면에 대하여 부착하는 능력을 위해 선택될 수 있다. 제2 배리어 코팅은 수지, 세라믹, 금속 등과 같은 복합 매트릭스 물질에 대하여 부착하는 능력을 위해 선택될 수 있다.

- [0074] 일부 실시태양에 있어서, 본 발명의 방법은 상기 복수의 나노 입자를 매립하기 전에 배리어 코팅을 부분적으로 경화하는 단계를 포함한다. 배리어 코팅의 부분적 경화는 나노 입자를 매립하기 위한 "끈적한(sticky)" 표면을 제공하는 한편, 입자-입자 상호 반응을 최소화하기 위해 상기 적용된 나노 입자의 움직임을 방지한다. 부분적 경화는 또한 배리어 코팅에 나노입자를 적용하는데 사용된 방법에 의해 야기될 수도 있다. 이러한 경우, 부분적 경화 단계 및 매립 단계는 연속적으로 수행된다. 부분적 경화 온도는 일반적으로 보통의 경화온도보다 낮으며, 초 단위의 체류시간 동안 보통의 경화온도의 약 50 내지 약 75% 사이인 온도를 포함할 수 있다.
- [0075] 일부 실시태양에 있어서, 본 발명의 방법은 공급원료 물질의 존재 하에서 상기 매립된 복수의 나노입자에 대하여 분위기를 상기 공급원료 물질로부터 복수의 나노구조의 성장을 증진시키는 온도로 가열하는 단계를 더욱 포함한다. 일부 실시태양에 있어서, 상기 매립된 복수의 나노입자는 나노 구조의 성장을 촉진시킬 수 있다. 일부 실시태양에 있어서, 나노입자는 실제 촉매로서 거동하지 않고, 나노구조 성장의 시드로서 역할을 수행한다. 또 다른 실시태양에 있어서, 상기 나노입자는 기체, 배리어 코팅 또는 나노입자를 변화시키지 않는 반응을 촉매한다. 그러므로, 나노입자는 예를 들어, 제품이 가스상으로 잔존하는 가스상 반응을 촉매할 수 있다. 일부 실시태양에 있어서, 소정 반응의 온도는 배리어 코팅의 부재에서 복수의 나노입자의 응집을 야기하기에 충분하다. 그러므로, 배리어 코팅은 소결을 방지하는 효과적인 수단을 제공한다.
- [0076] 일부 실시태양에 있어서, 나노입자는 전이금속을 포함한다. 상기 촉매 전이금속 나노입자는 상기한 바와 같이 어떠한 d-블록 전이금속일 수 있다. 나아가, 상기 나노입자는 원소 형태 또는 염 형태 및 이들의 혼합물로 d-블록 금속의 합금 및 비-합금 혼합물을 포함할 수 있다. 이러한 염 형태는, 제한 없이, 산화물, 카바이드, 및 니트라이드를 포함한다. 비제한적인 예시적인 전이금속 NP는 Ni, Fe, Co, Mo, Cu, Pt, Au, 및 Ag, 그리고 아세테이트류 및 클로라이드류와 같은 이들의 염 및 이들의 혼합물을 포함한다. 일부 실시태양으로서, 상기 전이금속은 CNT 형성 촉매로서 사용된다. 이들 전이금속 촉매의 대부분은 예를 들어, Ferrotec Corporation (Bedford, NH)를 포함하여 다양한 공급업체로부터 상업적으로 용이하게 입수할 수 있다.
- [0077] 일부 실시태양에 있어서, 공급원료 물질은 탄소원이며, 상기한 전이금속과 결합하여 사용되는 경우, 상기 탄소원은 탄소 나노튜브(CNT)와 같은 나노구조의 합성을 가능하게 한다. 이들 CNT는 단일벽, 이중벽, 또는 기타 다중 벽 CNT일 수 있다. 본 분야의 숙련된 자는 나노 입자 사이즈와 성장될 수 있는 CNT의 타입과의 관계를 이해할 것이다. 예를 들어, 단일벽 CNT는 보통 약 1nm 미만의 나노입자 촉매로 이용할 수 있다. CNT 성장 조건은 전형적으로 약 500 내지 약 1000℃ 사이이며, 소성이 관찰될 수 있는 온도는 성공적인 CNT 성장에 영향을 끼칠 수 있다.
- [0078] 탄소 및 스테인리스 스틸과 같은 많은 타입의 기체는 촉매 나노입자만이 표면에 적용되는 경우, 높은 정도의 소결에 기인하여 통상적으로 높은 수율의 CNT 성장을 따르지 않는다. 그러나 배리어 코팅은 이러한 도전적인 기재에서조차 높은 수율의 CNT 성장에 유용하다.
- [0079] 기재의 표면에서, CNT 성장을 응집하는 촉매 나노입자의 능력은 소결을 실질적으로 감소시키거나 또는 방지하기 위해 기재 표면의 위치에 충분한 배리어 코팅 물질의 존재에 의존할 수 있다. 촉매 나노입자가 배리어 코팅 이전에 기재에 적용되는 경우에 CNT 성장이 수행될 수 있다('반대 순서(reverse order)'). 반대 순서 공정의 이점은 배리어 코팅이 기재상에 고정된 촉매를 유지한다는 것이며, 그리하여 기재 표면에 CNT를 고정시킬 수 있게 한다는 것이다. 이론에 의해 한정하지 않는 것으로서, 배리어 코팅이 촉매 코팅 이전에 적용되는 경우, CNT 나노입자 촉매는 CNT 합성의 리딩 에지(leading edge), 즉, 팁-성장(tip-growth) 결과를 따르는 경향이 있다. 상기 '반대 순서' 코팅은 베이스-성장을 증진시킬 수 있다.
- [0080] 일부 실시태양에 있어서, 공급원료는 예를 들어 연소 공정에서 찾을 수 있는 다른 가스와 혼합된 탄소원일 수 있다. 이러한 실시태양에 있어서, 백금, 팔라듐, 로듐, 세륨, 망간, 철, 니켈 또는 구리와 같은 매립된 전이금속 나노입자는 탄소원의 산화를 조절하는데 사용될 수 있다. 바람직한 나노입자의 표면적 대 부피는 이러한 연

소 공정에서 촉매적 성능을 향상시킬 수 있다. 이러한 타입의 반응은, 예를 들어, 촉매적 컨버터에서 적용처를 찾을 수 있다. 증강된 오일 회수를 위한 중 탄화수소의 분해를 촉진하고, 그리하여 형성 생산성을 최대화하는 정제 및 다운 홀(downhole) 작동에서와 같은 다양한 산업 석유 공정에서 유용할 수 있다.

[0081] 일부 실시태양에 있어서, 전이금속 촉매의 다른 사용은 FePt 나노입자를 사용하는 고밀도 자기 기록 매체의 제조를 포함한다. 본 분야에서 숙련된 자는 FePt 나노입자의 소결은 상 변화를 유도하여 유용한 면심 정방 FePt 구조를 얻고자 시도할 때 문제가 있음을 이해할 것이다. 이러한 상변화는 일반적으로 약 550℃에서 가열함으로써 수행되며, 소결에 의해 달성된다. 여기에 기재된 상기 배리어 코팅은 이러한 소결을 방지하는데 유용하다.

[0082] 일부 실시태양에 있어서, 전이금속 나노입자는 탈황 공정에서 사용될 수 있다. 예를 들어, 니켈 및 몰리브덴 촉매가 역청의 탈황에 사용되어 왔다. 이러한 공정에 있어서, 우라늄 산화물과 같은 고가의 지지체가 사용되어 촉매의 회수 중 소결을 방지하였다. 배리어 코팅을 사용하는 본 발명의 방법은 이러한 소결을 방지하는데 사용될 수 있으며, 한편 고가의 지지체 물질의 사용을 피할 수 있다.

[0083] 일부 실시태양에 있어서, 전이금속 나노입자가 합성 가스 제조공정에 사용될 수 있다. Rh-CeO₂촉매에서 CeO₂의 소결은 이러한 촉매 시스템의 사용을 제한한다는 것이 밝혀졌다. 여기에 개시된 방법에 사용된 배리어 코팅은 이러한 소결을 방지하고, 예를 들어, 합성 가스 전환에 상기 바이오 매스를 증가시키는데 사용될 수 있다.

[0084] 일부 실시태양에 있어서, 나노입자는 세라믹과 같은 기타 금속 함유 물질, 예를 들어, 아연, 티타늄, 알루미늄 등의 산화물, 카바이드, 보라이드 등을 포함할 수 있다. 전이금속을 함유하지 않는 점토, 실리카, 실리케이트, 알루미노실리케이트 등과 같은 기타 물질이 또한 사용될 수 있다.

[0085] 상기한 어떠한 나노입자는 약 0.1nm 내지 약 100nm 사이 범위의 사이즈일 수 있다. 일부 실시태양에 있어서, 상기 나노입자의 사이즈는 약 1 내지 약 75nm, 그리고, 다른 실시태양으로서, 약 10 내지 약 50nm의 범위일 수 있다. 일부 실시태양에 있어서, 나노입자의 사이즈는 약 0.1 내지 약 1nm의 범위이다.

[0086] 다른 실시태양에 있어서, 나노입자의 사이즈는 약 2 내지 약 10nm의 범위이다. 또 다른 실시태양에 있어서, 나노입자의 사이즈는 약 10 내지 약 20nm, 약 20 내지 약 30nm, 약 30 내지 약 40nm, 약 40 내지 약 50nm, 약 50 내지 약 60nm, 약 60 내지 약 70nm, 약 70 내지 약 80nm, 약 80 내지 약 90nm, 및 약 90 내지 약 100nm, 및 그 사이의 모든 값을 포함하는 범위이다. 사이즈의 선택은 사용처에 따른다. 촉매적 공정에 있어서, 상기한 바와 같이, 보다 작은 입자를 사용하는 것이 부피에 대하여 보다 큰 표면적에서 유리하여 바람직할 수 있다. 보다 일반적으로, 나노입자 스케일에서, 본 분야에서의 숙련된 자는 나노입자의 특성의 양자화된 본질을 인식할 것이며, 적절한 사이즈는 이론적 고려 및 계산을 통해 결정될 수 있음을 인식할 수 있을 것이다. 예를 들어, 특정 입자 사이즈는 방사선의 특정 파장을 흡수하도록 설계될 수 있다.

[0087] 금속 나노입자의 소결 속도는 배치되는 기재에 따라 변화할 수 있다. 그러나, 본 발명의 방법의 배리어 코팅을 사용함으로써 어떠한 기재 타입이 사용될 수 있다. 예를 들어, 기재는 금속, 세라믹, 실리카 웨이퍼, 섬유, 그라파이트 시트, 폴리이미드, PEEK, PEI 등과 같은 고온 플라스틱을 포함할 수 있다.

[0088] 일부 실시태양에 있어서, 본 발명은 (a) 기재의 적어도 일 표면에 복수의 나노입자를 증착하는 단계; (b) 기재와 복수의 나노입자 각각의 적어도 일부에 대하여 액체 형태로 제공되는 배리어 코팅을 균일하게 증착하여 복수의 나노입자 각각의 매립된 부분을 생성하는 단계; 상기 배리어 코팅을 완전히 경화시키는 단계를 포함하는 방법을 제공한다. 복수의 나노입자는 이러한 실시태양에서 기재와 표면에서 접촉하여 복수의 나노입자 각각의 매립된 부분이 경화된 배리어 코팅과 연속적으로 접촉한다. 이는 "반대 순서(reverse order)" 공정으로 위에 기재

되어 있으며, 도 2에 도시되어 있다. 이러한 배치형태에 있어서, 열 또는 소결을 야기할 수 있는 다른 공정에 노출되는 경우에 상기 배리어 코팅은 또한 복수의 나노입자의 응집을 방지할 수 있다. 위에서 기재된 바와 같이, 배리어 코팅의 두께는 복수의 나노입자가 그 표면의 노출된 부분을 유지시킬 수 있게 하는 복수의 나노입자의 유효 직경과 동일 또는 약간 작을 수 있다. 선택적으로 배리어 코팅의 두께는 복수의 나노입자의 유효 직경보다 클 수 있다. 일부 실시태양에 있어서, 배리어 코팅이 나노입자를 완전히 감싸게 되었을 때, 상기한 배리어 코팅 후처리 방법이 사용될 수 있다.

[0089] "반대순서" 공정을 사용할 경우, 상기 기체는 복수의 나노입자를 증착하기 전에 플라즈마로 처리될 수 있다. 이는 상기한 바와 같이, 양호한 젖음 특성을 갖는 노출된 기재 표면을 제공한다. 유사하게, 배리어 코팅을 증착하는 단계는 상기한 바와 같은 딥 코팅 및 스프레이로부터 선택된 기술에 의해 수행될 수 있다. 나아가, 상기 적용, 조건 및 일반적 고려 사항의 어느 것은 본 발명의 상기 "반대순서"에 동일하게 적용한다.

[0090] 본 발명의 방법은 기재의 적어도 일 표면에 균일하게 부착된 배리어 코팅 및 상기 배리어 코팅에 매립된 복수의 나노입자를 갖는 제품을 제조하는데 사용될 수 있다. 상기 배리어 코팅 기능은 열 또는 기타 화학적 및/또는 물리적 공정이 가해질 때 복수의 나노입자의 응집을 방지하는 것일 수 있다.

[0091] 본 발명의 제품에 있어서 배리어 코팅의 두께는, 임의로 나노입자가 기재와 표면 접촉할 때, 상기 복수의 나노입자가 그 표면의 노출된 일부를 유지하도록 하는 복수의 나노입자의 유효 직경과 거의 동일 또는 약간 작을 수 있다. 특별한 실시태양에 있어서, 매립된 복수의 나노입자는 기재와 표면 접촉한다. 본 발명의 제품은 상기한 바와 같이, 금속, 세라믹, 실리카 웨이퍼, 섬유, 그라파이트 시트 및 고온 플라스틱인 기재를 포함할 수 있다.

[0092] 상기한 나노입자 타입 및 사이즈의 일부가 본 발명의 제품과 관련하여 사용될 수 있다. 일부 실시태양에 있어서, 본 발명의 제품은 매트릭스 물질 및 섬유에 주입된 탄소 나노튜브를 갖는 복합물질을 포함한다. 연소 및 관련 촉매 적용에 있어서, 본 발명의 제품은 a) 촉매 컨버터, b) 정제, 합성 가스 제조, 탈황 등에서 사용되는 촉매 반응 베드, c) 오일 회수에 사용되는 다운 홀 도구 및 d) 고밀도 저장 미디어를 포함한다.

[0093] 본 발명의 다양한 실시태양의 활성화에 실질적으로 영향을 끼치지 않는 개질 역시 여기에 제공된 본 발명의 정의 내에 포함되는 것임을 이해할 것이다. 따라서, 다음 실시예는 본 발명을 한정하지 않고, 예시하고자 하는 것이다.

[0094] 실시예 I

[0095] 본 실시예는 배리어 층이 세라믹 섬유 복합 구조체에 사용되어 강화된 신호 제어 특성을 위해 세라믹 섬유 표면에 적용된 철 나노입자의 소결을 방지할 수 있음을 보여준다.

[0096] 도 14는 본 발명의 예시적인 실시태양에 따른 강화된 신호 제어특성을 갖는 고온 세라믹 섬유 복합체를 제조하는 시스템(400)을 나타낸다. 시스템(400)은 도시된 바와 같이 서로 밀접한 관계를 갖는 세라믹 섬유(402), 배리어 코팅 용액 욕(404), 나노입자 용액 욕(406), 코팅 경화 시스템(408), 필라멘트 권취 시스템(410) 및 수지 주입 시스템(412)을 포함한다.

[0097] 사용된 세라믹 섬유(402)는 Silicon Carbide Sylramic™ 섬유 토우(1600 데니어-10미크론미터)(COI Ceramics, Inc)이다.

[0098] Starfire SMP-10, RD-212a으로 이루어진 배리어 코팅(404)이 딥 공정에 의해 세라믹 섬유(402)에 적용된다.

SMP-10 1부 및 이소프로필 알코올 10부의 희석 용액이 상기 딥 공정에 사용되어 2-4nm 두께의 코팅을 적용하였다.

[0099] 사용된 상기 나노입자 용액(406)은 GTP 9700(NanoChemonics)인, 톨루엔 용액에 혼합된 철 산화물 나노입자이다. 상기 나노입자 용액은 상기 배리어 코팅(404)의 표면에 철 산화물 나노입자의 균일한 분포를 적용하도록 사용된다. 10중량% 미만의 철 산화물을 함유하는 용액이 20-40nm 이격된 나노입자를 갖는 나노입자 코팅을 생성시키기 위해 사용된다.

[0100] 코팅 경화시스템(408)은 배리어와 나노입자 코팅(409) 혼합물을 경화시키는데 사용되는 한 세트의 히터로 구성된다. 상기 코팅된 섬유는 백금계 촉매와 함께 온도 200℃의 온도에 2시간 동안 노출되어 상기 경화 공정을 돕는다.

[0101] 상기 경화된 코팅은 나노입자를 위치에 고정시키며, 상기 코팅된 섬유는 필라멘트 권취 시스템(410)을 사용하여 구성요소 내에 권취된다.

[0102] 상기 필라멘트 권취 구성요소(411)는 그 후에 수지 주입 시스템(412)을 사용하여 비스말레이미드 매트릭스로 주입된다.

[0103] 상기 최종 경화된 고온 세라믹 섬유 복합 구조체(413)는 분산된 철 산화물 나노입자 코팅으로 부여된 신호제어 특성을 유지하면서 600℃ 정도로 높은 고온 노출을 견딜 수 있다. 이러한 나노입자 코팅은 경화된 배리어 코팅과의 상호작용의 결과로서 소결하지 않을 것이다.

[0104] 실시예 II

[0105] 본 실시예는 탄소나노튜브(CNT)가 어떻게 배리어 코팅을 사용하여 탄소섬유의 표면에 성장되어 철 나노입자 촉매의 소결을 방지하는지를 보여준다.

[0106] 도 15는 본 발명의 예시적인 실시태양에 따라 탄소 섬유(800텍스의 값을 갖는 사이징되지 않은 탄소섬유 토우 34-700 12k - Grafil Inc., Sacramento, CA) 상에 CNT를 제조하는 시스템(500)을 나타낸다. 시스템(500)은 도시된 바와 같이 서로 밀접하게 관련된 것으로서, 탄소섬유 물질 페이아웃(payout) 및 텐서너 스테이션(505), 플라즈마 처리 스테이션(515), 배리어 코팅 적용 스테이션(520), 에어 드라이 스테이션(525), 촉매 적용 스테이션(530), 용매 플래쉬-오프 스테이션(535), CNT-성장 스테이션(540) 및 탄소섬유 물질 권취 보빈(550)을 포함한다.

[0107] 페이아웃 및 텐션 스테이션(505)은 페이아웃 보빈(506)과 텐서너(507)를 포함한다.

[0108] 상기 페이아웃 보빈은 탄소섬유 물질(560)을 상기 공정으로 전달하며; 상기 섬유는 텐서너(507)에 의해 장력이 부여된다. 이러한 예로서, 탄소섬유는 2피트/분의 라인스피드로 처리된다.

[0109] 사이징되지 않은 섬유(560)가 플라즈마 처리 스테이션(515)에 전달된다. 이러한 예로서, 대기 플라즈마 처리가 펼쳐진 탄소섬유 물질로부터 1mm 이격되어 '다운스트림(downstream)' 방법에 사용된다. 상기 가스상 공급원료는 10% 헬륨으로 이루어진다.

[0110] 플라즈마 강화된 섬유(565)는 배리어 코팅 스테이션(520)으로 전달된다. 이 예시적인 실시예에 있어서, 실록산

계 배리어 코팅 용액이 딥 코팅 배치형태에 사용된다. 상기 용액은 40 대 1의 부피비의 희석율로 이소프로필 알코올에 희석된 'Accuglass T-I 1 Spin-On Glass' (Honeywell International Inc., Morristown, NJ)이다. 탄소 섬유 물질 상의 결과 배리어 코팅 두께는 대략 40nm이다. 상기 배리어 코팅은 대기 환경의 실온에서 적용될 수 있다.

[0111] 배리어 코팅된 탄소 섬유(590)는 나노스케일 배리어 코팅의 부분 경화를 위해 공기 건조 스테이션(525)으로 전달된다. 상기 공기 건조 스테이션은 가열된 공기 스트림을 펼쳐진 전체 탄소 섬유 전역으로 공급한다. 사용된 온도는 100℃ 내지 약 500℃의 범위일 수 있다.

[0112] 공기 건조 후, 배리어 코팅된 탄소 섬유(590)는 촉매 적용 스테이션(530)으로 전달된다. 이 예로서, 철 산화물 계 CNT 형성 촉매 용액이 딥 코팅 배치에 사용된다. 상기 용액은 부피비 200 대 1의 희석율로 헥산에 희석된 'EFH-I'(Ferrotec Corporation, Bedford, NH)이다. 단층의 촉매 코팅이 탄소 섬유 물질 상에 달성된다. 희석 전에 'EFH-I'은 3-15부피% 범위의 나노입자 농도를 갖는다. 철 산화물 나노입자는 Fe_2O_3 및 Fe_3O_4 의 조성물이며, 대략 8nm의 직경이다.

[0113] 촉매 적재된 탄소섬유 물질(595)는 용매 플래쉬-오프 스테이션(535)으로 전달된다. 상기 용매 플래쉬-오프 스테이션은 펼쳐진 탄소섬유 전체의 전역으로 공기 스트림을 공급한다. 이 예로서, 실온 공기가 촉매 적재된 탄소 섬유 물질 상에 잔존하는 모든 헥산을 플래쉬-오프하기 위해 사용될 수 있다.

[0114] 용매 플래쉬-오프 후에, 촉매 적재된 섬유(595)는 최종적으로 CNT-성장 스테이션으로 진행된다. 이 예로서, 12 인치 성장 구역을 갖는 직사각형 반응기(rectangular reactor)가 대기압에서 CVD 성장을 수행하기 위해 사용된다. 전체 가스 흐름의 98.0%는 불활성 가스(질소)이며, 나머지 2.0%는 탄소 공급원료(아세틸렌)이다. 성장 구역은 750℃로 유지된다. 상기한 직사각형 반응기에 있어서, 750℃는 상대적으로 높은 성장 온도이다. 배리어 코팅의 추가는CNT 성장 온도에서 촉매 나노입자의 소결을 방지하여, 탄소 섬유의 표면에 효과적인 고밀도 CNT 성장을 가능하게 한다.

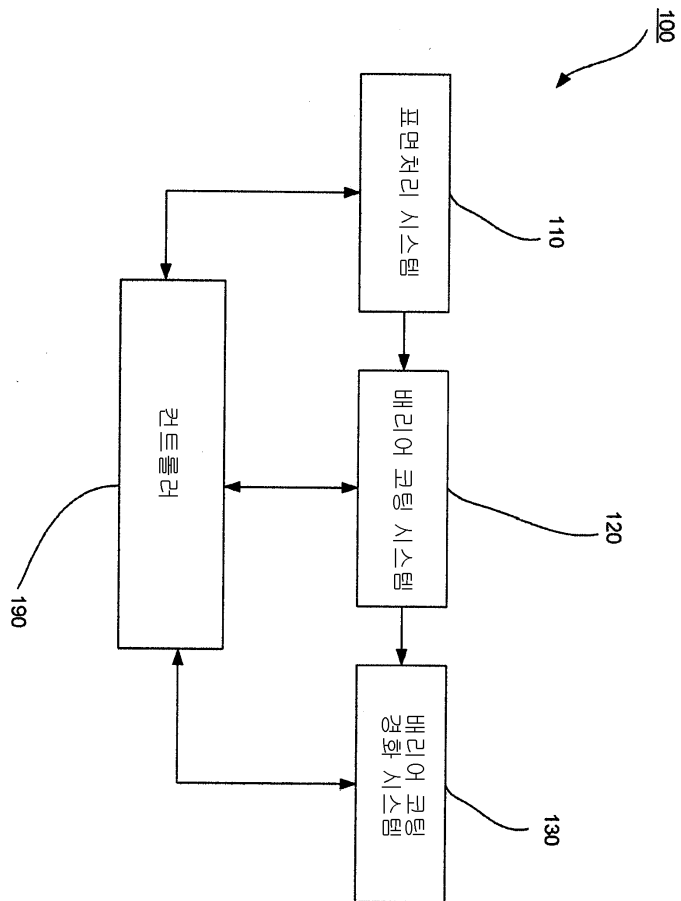
[0115] CNT 코팅된 섬유(597)는 저장을 위해 권취 섬유 보빈(550)에 대하여 권취된다. CNT 코팅된 섬유(597)는 대략 50 μ m 길이의 CNT로 적재되며, 그 후에 복합체 물질에 사용하기 위해 준비된다.

[0116] 상기 실시태양은 단순히 본 발명을 예시하는 것이고, 본 발명의 범위를 벗어남이 없이 상기한 실시태양의 다양한 변화가 본 분야의 숙련된 자들에 의해 고안될 수 있는 것이 이해될 것이다. 예를 들어, 이러한 상세한 설명에서, 본 발명의 예시적인 실시태양의 설명 및 이해를 통해 많은 구체적인 설명이 제공된다. 그러나, 본 분야에 숙련된 자들은 본 발명은 하나 이상의 이러한 설명 없이, 또는 다른 공정, 물질, 구성요소 등으로 수행될 수 있다는 것을 이해할 것이다.

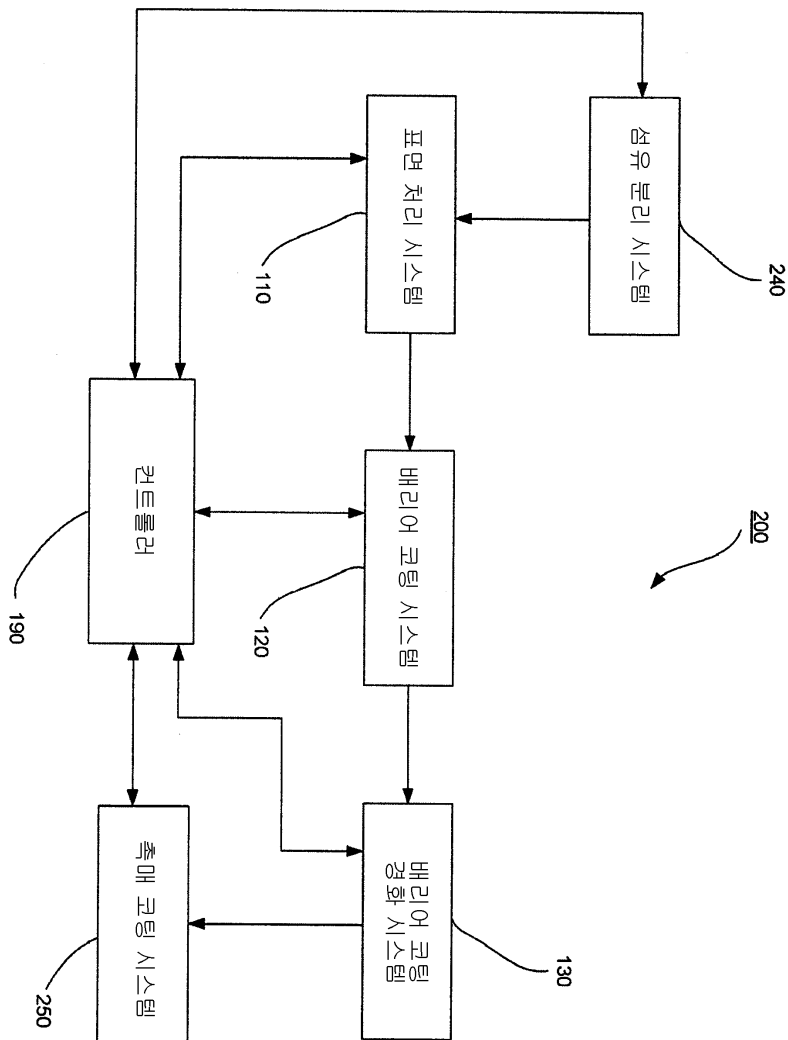
[0117] 나아가, 일부 사례에서, 공지된 구조, 물질 또는 동작은 예시적인 실시태양의 견지를 모호하게 하는 것을 회피하기 위해 상세하게 보여주거나 설명되지 않는다. 도면에서 나타난 다양한 실시태양은 예시적인 것이고, 반드시 일정한 비율로 축소되지 않는다는 것이 이해된다. "하나의 실시태양", "일 실시태양" 또는 "일부 실시태양"에 대하여 상세한 설명 전체에 걸친 인용번호는 특별한 특징, 구조, 물질 또는 그 실시태양과 관련하여 기재된 특징이 본 발명의 적어도 하나의 실시태양에 포함되는 것을 의미하며, 반드시 모든 구현예에 포함되는 것은 아니다. 결론적으로, 상세한 설명 전체에 걸쳐 다양한 위치에 존재하는 "하나의 실시태양에 있어서", "일 실시태양에 있어서", 또는 "일부 실시태양에 있어서"의 구문의 표현은 동일한 실시태양에 대하여 모두 필수적인 것은 아니다. 나아가, 특별한 특징, 구조, 물질 또는 특징은 하나 이상의 구현예에서 적합한 어떠한 방법으로 조합될 수 있다. 그러므로, 이러한 변화는 다음의 청구범위 및 이들의 균등물의 범위 내에 포함되는 것으로 의도된다.

도면

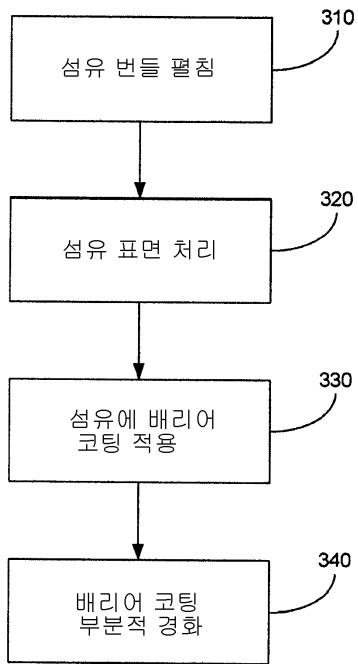
도면1



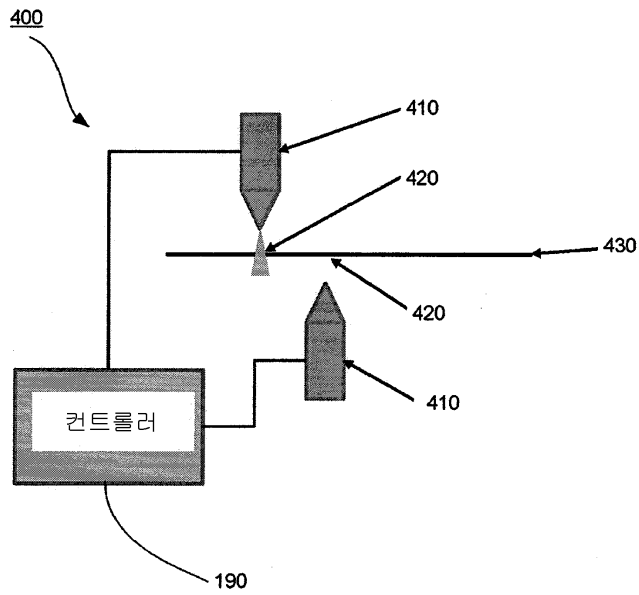
도면2



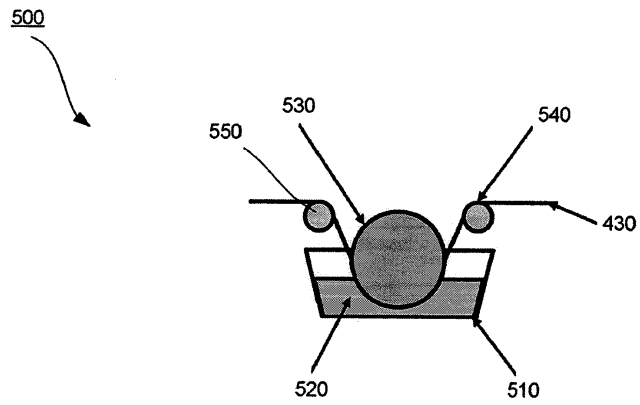
도면3



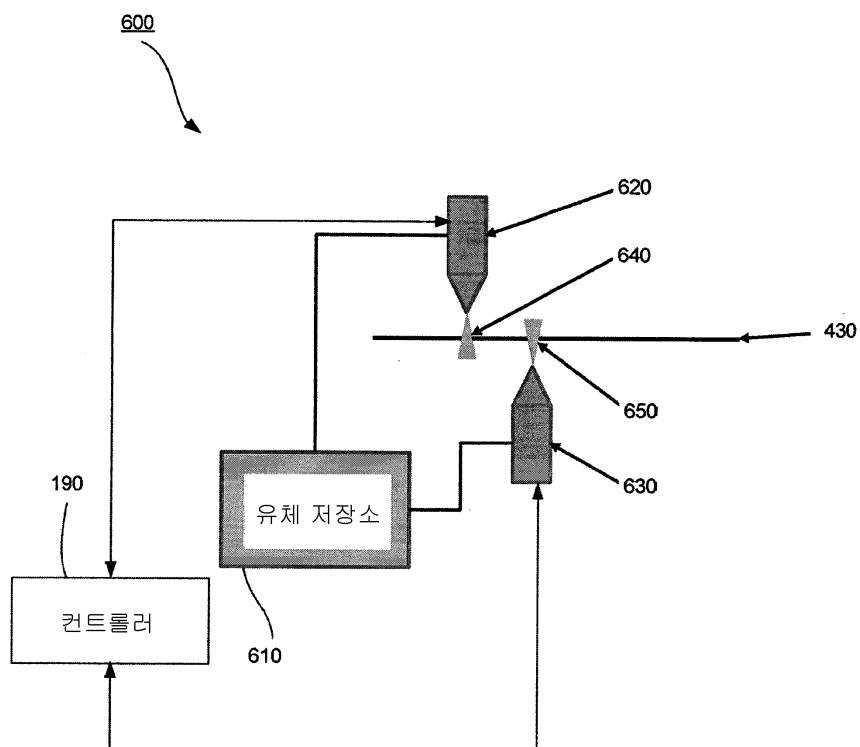
도면4



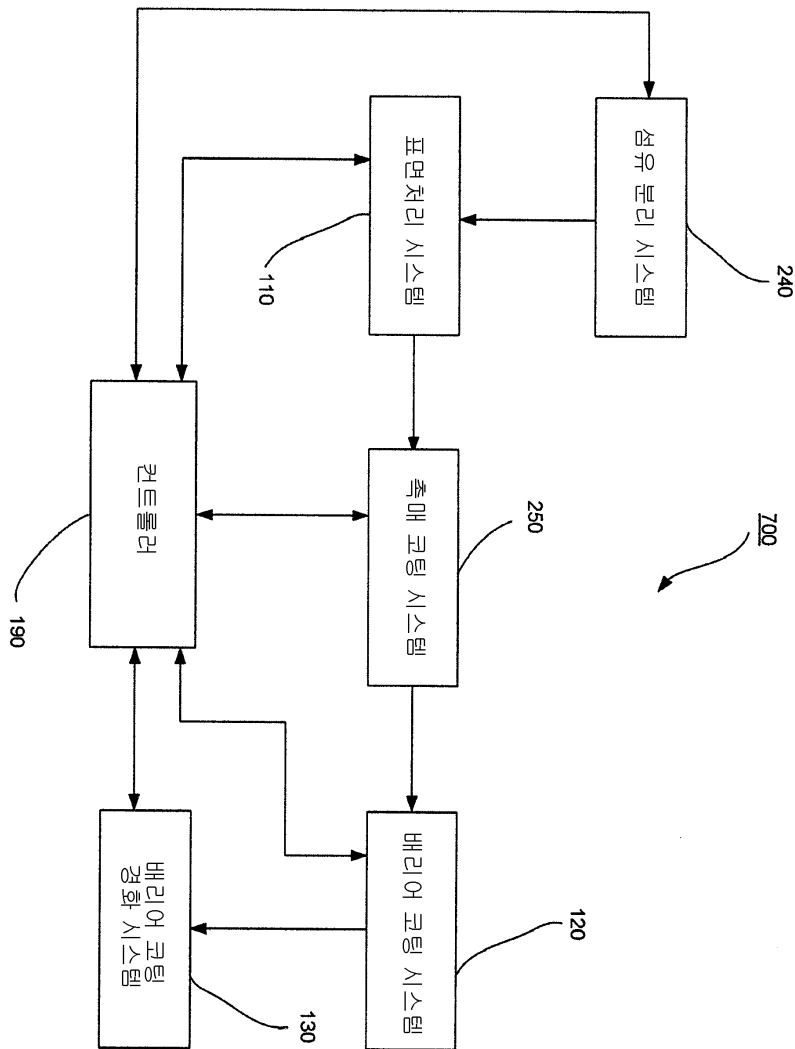
도면5



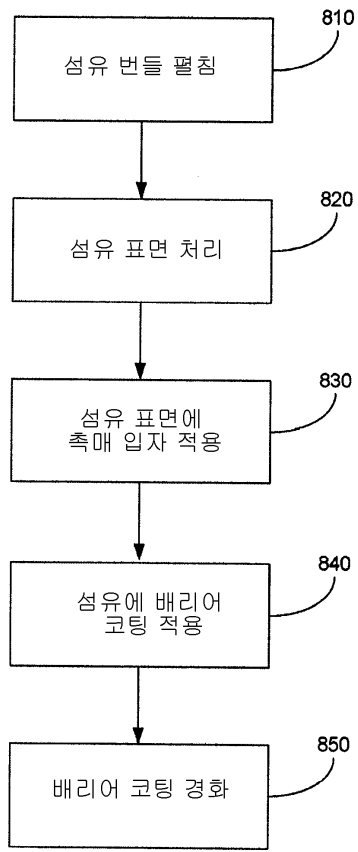
도면6



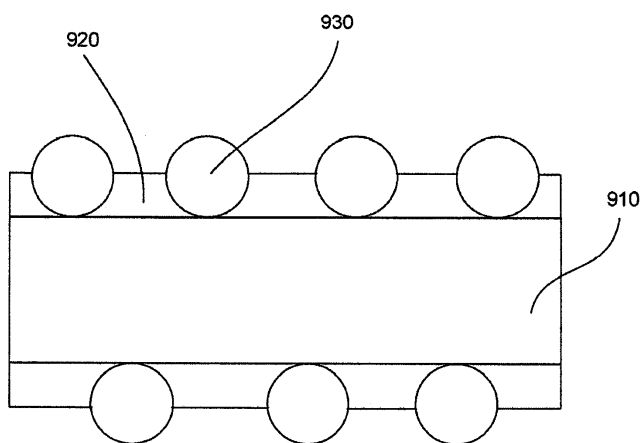
도면7



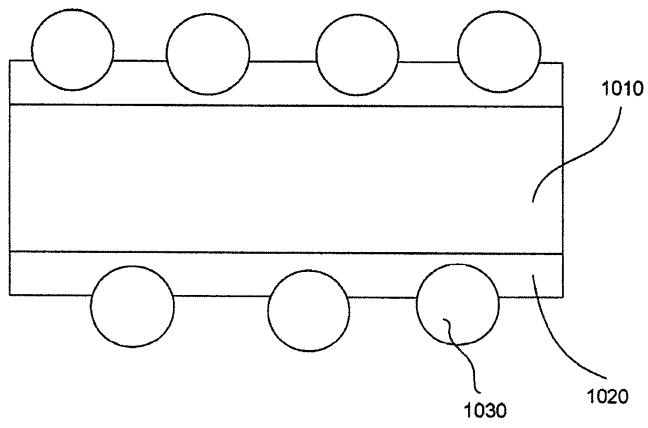
도면8



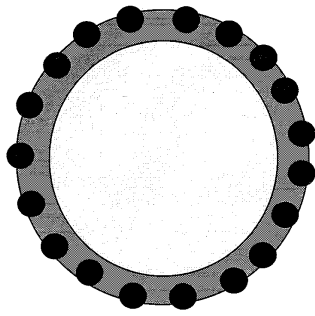
도면9



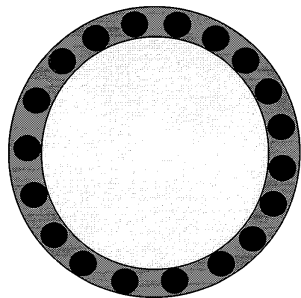
도면10



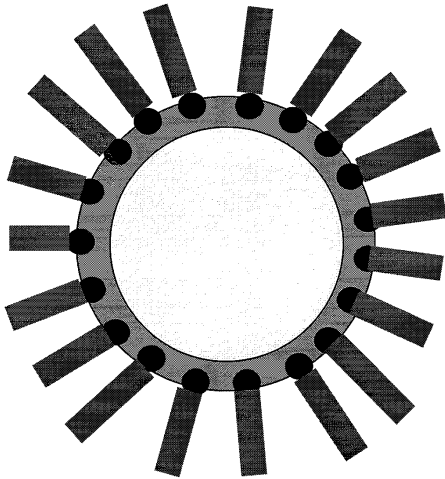
도면11



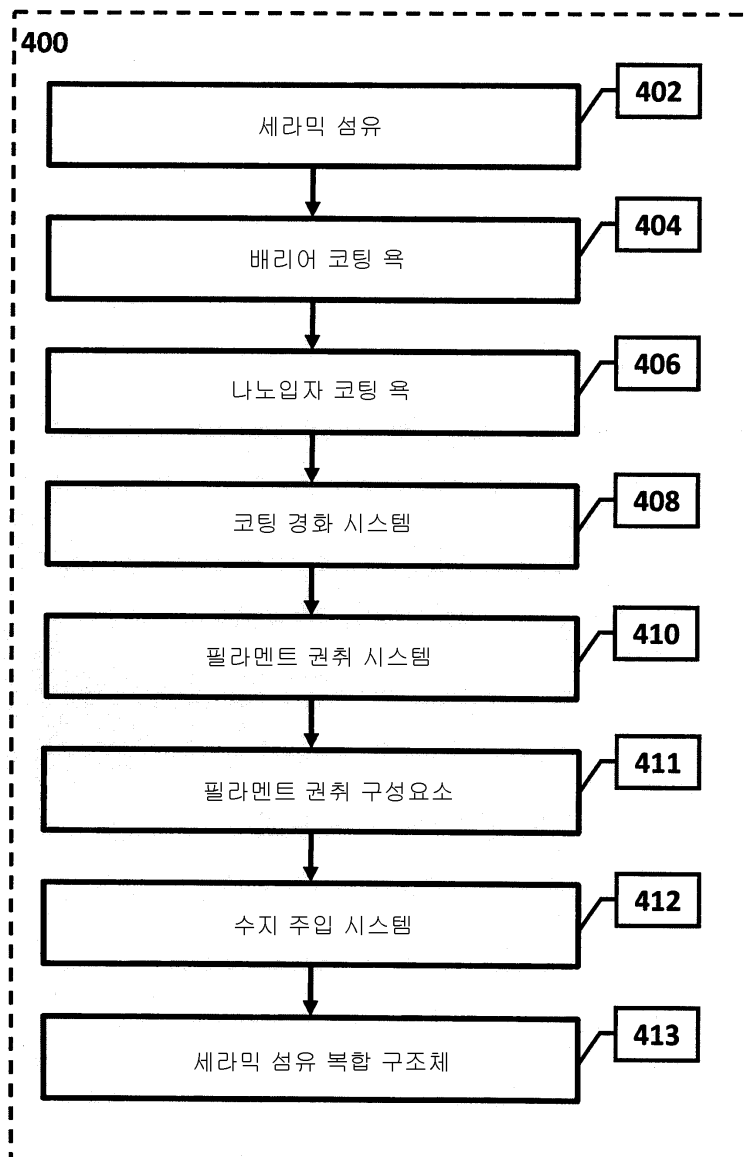
도면12



도면13



도면14



도면15

