



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0105924  
(43) 공개일자 2009년10월07일

(51) Int. Cl.

B82B 1/00 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)  
C01B 31/02 (2006.01) C23C 16/26 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7014204

(22) 출원일자 2007년12월14일  
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2009년07월07일

(86) 국제출원번호 PCT/AU2007/001933

(87) 국제공개번호 WO 2008/070926  
국제공개일자 2008년06월19일

(30) 우선권주장

2006907002 2006년12월14일 오스트레일리아(AU)

(71) 출원인

유니버시티 오브 울릉공

오스트레일리아, 뉴 싸우스 웨일즈 2522, 노스필즈 애버뉴

(72) 발명자

월레스, 고든 조지

오스트레일리아, 울릉공, 뉴 싸우스 웨일즈 2522,  
노스필즈 애버뉴

챈, 준

오스트레일리아, 울릉공, 뉴 싸우스 웨일즈 2522,  
노스필즈 애버뉴

미네트, 앤드류 이안

오스트레일리아, 울릉공, 뉴 싸우스 웨일즈 2522,  
노스필즈 애버뉴

(74) 대리인

한라특허법인

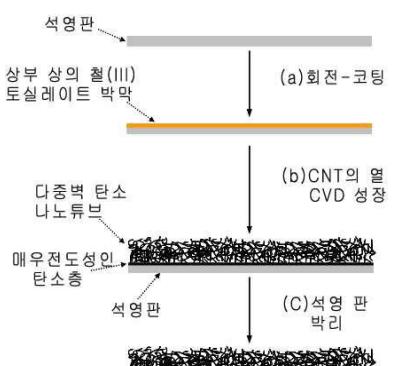
전체 청구항 수 : 총 21 항

## (54) 나노튜브 및 탄소층 나노구조 복합체

## (57) 요약

본 발명은 탄소층 내부에 적어도 부분적으로 매몰된 나노튜브 네트워크를 포함하는 나노구조 복합체에 관한 것이다. 본 발명은 특히 에너지 변환, 에너지 저장 및 또한 생물의학 분야에 사용하기 위한 전도성 나노구조 복합체에 관한 것이다. 본 발명은 또한 기관상의 촉매 층으로의 탄소의 CVD를 통한 방법에 관한 것이다.

## 대 표 도 - 도5



독립적으로 서 있는, 가요성이 있고 매우 전도성인  
CNT/탄소 페이퍼

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

탄소층 내부에 집적된 나노튜브 네트워크를 포함하는 나노구조 복합체.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 나노튜브 네트워크가 상기 탄소층 중에 적어도 부분적으로 매몰되어 있는 복합체.

### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

전도성 및/또는 생체적합성인 복합체.

### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 나노튜브가 3 차원의 얹힌 네트워크를 형성할 수 있는 정렬되지 않은 나노튜브인 복합체.

### 청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 나노튜브가 정렬되지 않은 다중 벽 나노튜브인 복합체.

### 청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 나노튜브가 탄소 나노튜브인 복합체.

### 청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 탄소층이 활성탄 층(CL)인 복합체.

### 청구항 8

제 1 항에 있어서,

기판을 또한 포함하고, 이에 의해 나노구조 복합체 기판 구조물을 제공하는 복합체.

### 청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 탄소층이 상기 기판에 부착되어 있는 복합체.

### 청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 기판이 전도성 또는 비 전도성인 복합체.

### 청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 기판이 금속 또는 종합체성 물질인 복합체.

**청구항 12**

제 8 항에 있어서,

상기 나노튜브, 탄소층 및/또는 기판이 화학적으로 개질된 복합체.

**청구항 13**

제 12 항에 있어서,

상기 화학적 개질이 생물분자, 촉매 및/또는 추가적인 전도체를 부착시킴을 포함하는 복합체.

**청구항 14**

나노구조 복합체 또는 나노구조 복합체 기판 구조물의 제조 방법으로서,

i) 금속 촉매를 기판상에 침착시키는 단계;

ii) 상기 기판상의 촉매로부터 하부에 탄소층을 갖는 나노튜브 네트워크를 화학 증착(CVD) 성장시켜 나노구조 복합체 기판 구조물을 형성시키는 단계; 및

iii) 상기 기판으로부터 상기 나노구조 복합체를 임의로 분리시키는 단계

를 포함하는 방법.

**청구항 15**

제 14 항에 있어서,

상기 금속 촉매가 유기 금속 촉매 또는 무기 금속 촉매인 방법.

**청구항 16**

제 14 항에 있어서,

상기 금속 촉매의 금속을 팔라듐, 철, 로듐, 니켈, 몰리브덴 및 코발트 중에서 선택하는 방법.

**청구항 17**

제 15 항에 있어서,

상기 유기 금속 촉매가 철(III) p-톨루엔설포네이트(Fe(III)pTs), 철(III) 도데실벤젠설포네이트(Fe(III)DBS), 철(III) 피리딘설포네이트(Fe(III)PS), 철(III) 캄퍼 살폰산, 니켈(II) 아세테이트, 니켈(II) 아세틸아세토네이트, 코발트(II) 아세테이트 또는 코발트(II) 아세틸아세토네이트인 방법.

**청구항 18**

제 14 항에 있어서,

상기 CVD 성장이 탄소원의 사용을 포함하는 방법.

**청구항 19**

제 1 항에 정의된 나노구조 복합체 및/또는 제 8 항에 정의된 나노구조 복합체 기판 구조물을 전적으로 또는 부분적으로 포함하는 제품.

**청구항 20**

제 19 항에 있어서,

전기 전도성인 제품.

**청구항 21**

제 20 항에 있어서,

에너지 저장 및 변환용 전극; 연료 전지, 가스 저장 매질 및 센서로서 사용하기 위한 전극; 생물의학, 환경 및 산업 분야에 사용하기 위한 전극; 전기화학적 탈이온화용 전극; 생물반응장치; 세포 배양 또는 조직 공학용 플랫폼 또는 골격; 및 화학물질 및 가스 분리기 중에서 선택되는 제품.

## 명세서

### 기술 분야

<1> 본 발명은 에너지 변환, 에너지 저장 및 또한 생물의학 분야에 사용하기 위한 나노구조 복합체, 특히 전도성 나노구조 복합체에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 나노구조 복합체의 제조 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

<2> 재생 불가능한 연료 자원이 감소함에 따라, 보다 효율적인 에너지 변환 및 저장 방법에 대한 필요성이 점점 더 주요해지고 있다. 통상적인 에너지 저장 장치, 예를 들어 배터리 및 축전지는 작동 전극에 의존한다.

<3> 광화학 전지용 전극은 전해질로의 효율적인 전하 전달을 가능하게 하기 위해 높은 표면적을 필요로 한다. 전하 저장용 장치에 사용되는 전극이 또한 높은 표면적과 높은 전도도를 필요로 한다.

<4> 생물 전극은 전하를 살아있는 유기체에 전달하거나, 또는 감각 전기 펄스를 살아있는 유기체 상에 또는 그 내부에 전달하는데 사용된다. 통상적인 생물 전극은 페이스메이커 전극 및 심전도(ECG) 패드를 포함한다. 전극과 살아있는 유기체 간의 상호작용은 그의 장기간 사용에 필수적이다. 전극은 생체적합해야 하며, 따라서 상기 전극이 이식되는 살아있는 유기체에 독성이 아니어야 한다.

<5> 상업적인 이식가능한 인체용 생물 전극은 Pt 및 Pt-Ir 합금으로 제조된다. 종종 이들 금속은 그의 표면적을 증가시키거나 또는 그의 생체-상호작용을 조절하기 위해서 티타늄 나이트라이드 또는 전도성 산화물(예를 들어 RuO<sub>2</sub> 또는 IrO<sub>2</sub>)로 코팅된다.

<6> 나노튜브, 예를 들어 탄소 나노튜브는 전기화학 장치용 전극의 제조를 위한 신 물질을 제공한다. 상기와 같은 전극은 높은 전도도, 강도 및 표면적을 필요로 한다. 상기 나중 2 개의 요건은 종종 양립될 수 없다. 전적으로 탄소 나노튜브(버키 페이퍼)로 구성된 전극은 높은 표면적을 갖지만, 전형적으로는 약하고, 비가요성이며, 실제 거시적인 용도에 불충분한 전도도를 갖는다.

<7> 탄소 나노튜브의 제조에 많은 연구가 있어왔다, 예를 들어 탄소 나노튜브 플랫폼은 정렬된 탄소 나노튜브 배열의 형성을 통해 제조되었다. 수직으로 정렬된 CNT의 대규모 합성은 리(Li) 등<sup>1</sup>에 의해 처음으로 보고되었는데, 그는 중간다공성 실리카 중에 매몰된 철 나노입자에 의해 촉진된 화학적 증착을 기본으로 하는 방법을 사용한 정렬된 탄소 나노튜브의 대규모 합성을 개시하였다.

<8> 화학 증착에 의해 촉매 인쇄된 평면 기판상에 조립된 수직으로 정렬된 탄소 나노튜브 숲 및 배열의 제조 기법은 대개 별도의 가공 단계로, 전형적으로는 나노입자 조립체 또는 박막 형태로 촉매 물질의 침착 및 패턴화를 필요로 한다. 이는 상기 나노튜브 제작 방법을 복잡하게 한다.<sup>2,3</sup>

<9> 또한, 지금까지, 탄소 나노튜브 숲 및/또는 다른 유형의 나노튜브 숲들의 성장은 비 전도성 기판상에서 확립될 것이 요구되었다. 따라서, 이들 정렬된 숲은 전도성 기판으로 옮겨질 필요가 있거나<sup>4</sup>, 또는 상기 숲이 장치 내로의 접적을 위한 전극 물질로서 적합하기에 앞서 상기 숲의 상부에서 후-가공되는 금속 침착된 접촉부를 필요로 한다.<sup>5</sup>.

<10> 대개, 화학 증착 방법은 상기 나노튜브를 기판에 접속시키지 않고, 오히려 단지 상기 기판상에 놓아, 상기 기판에 대한 어떠한 접속도 기계적으로나 전기적으로 강하지 않은 나노튜브를 생산한다.

<11> 나노구조 복합체의 간단한 제조 방법을 개발할 필요가 있다. 이들 나노구조 복합체는 기계적으로 강하고, 바람직하게는 에너지 저장 및 변환용 전극과 같은 용도에 사용하기에 충분한 전도도를 가질 것이 요구된다.

### 발명의 요약

<13> 본 발명은 탄소층 내부에 접적된 나노튜브 네트워크를 포함하는 나노구조 복합체를 제공한다.

- <14> "내부에 접적된"은 탄소층 중에 적어도 부분적으로 매몰된 것을 의미한다.
- <15> 하나의 실시태양에서, 상기 복합체는 전도성이다. 바람직하게는, 상기 탄소층은 매우 전도성인, 예를 들어 활성탄 층(CL), 예를 들어 비결정성 탄소(AC) 층이다. 상기 실시태양은 에너지 변환 및 저장에 특히 유용하다.
- <16> 상기 나노구조 복합체는 기판을 추가로 포함할 수 있으며, 따라서 나노구조 복합체 기판 구조물을 제공할 수 있다.
- <17> 바람직하게는, 상기 탄소층은 상기 기판에 부착된다. "부착된"이란 상기 기판에 의해 물리적으로 유지됨을 의미한다.
- <18> 하나의 실시태양에서, 상기 기판은 금속이며, 금속과 같은 전도성을 갖는 나노구조 복합체 기판 구조물을 생성시킨다.
- <19> 하나의 실시태양에서, 상기 복합체는 생체적합성이며, 생체적합물질 복합체를 생성시킨다. 상기 나노튜브 및/또는 탄소층은 생체적합성일 수 있다. 상기 복합체가 기판을 추가로 포함하는 경우, 상기 나노튜브, 탄소층 및/또는 기판은 생체적합성일 수 있다.
- <20> 본 발명은 또한
- <21> i) 금속 촉매를 기판상에 침착시키는 단계;
- <22> ii) 상기 기판상의 촉매로부터 하부에 탄소층을 갖는 나노튜브 네트워크를 화학 증착(CVD) 성장시켜 나노구조 복합체 기판 구조물을 형성시키는 단계; 및
- <23> iii) 상기 기판으로부터 상기 나노구조 복합체를 임의로 분리시키는 단계
- <24> 를 포함하는, 나노구조 복합체 또는 나노구조 복합체 기판 구조물의 제조 방법을 제공한다.
- <25> 상기 나노튜브들을 이들이 상기 탄소층으로부터 돌출되도록 상기 나노구조 복합체 중에 배향시킨다. 상기 나노튜브들을 상기 탄소층 중에 부분적으로 매몰시킨다, 즉 상기 나노튜브의 출발 성장점이 상기 탄소층 중에 매몰되고 상기 나노튜브의 나머지 부분은 상기 탄소층으로부터 돌출된다. 즉 상기 나노튜브는 상기 탄소층 중에 매몰된 유기 금속 촉매의 환원에 의해 형성되는 금속 나노입자로부터 성장하여 상기 나노튜브와 탄소층 간에 긴밀한 접속을 형성한다.
- <26> 하나의 실시태양에서, 단계 ii)의 기판은 생체적합물질을 임의로 포함하는 분산 매질의 형태이며, 상기 분산 매질은 상기 나노튜브층 상으로 주조된다.
- <27> 본 발명은 또한 상술한 나노구조 복합체 및/또는 나노구조 복합체 기판 구조물을 전적으로 또는 부분적으로 포함하는 제품을 제공한다. 바람직하게는, 상기 제품은 전기 전도성이며, 예로서 에너지 저장 및 변환용 전극, 예를 들어 축전지, 하이브리드 배터리 축전지, 초용량 축전지 및 배터리; 연료 전지, 가스 저장 매질 및 센서로서 사용하기 위한 전극; 및 생물의학 분야에 사용하기 위한 전극, 예를 들어 생체전극, 생물연료 전지 및 전기 자극된 생물성장을 위한 기판이 있다.

### 발명의 상세한 설명

- <28> 나노구조 복합체
- <29> 복합체는 최종 구조물 내에 별도로 구별되게 남아있는 2 개 이상의 구성물질로부터 제조되는 물질로서 일반적으로 개시된다. 대개 상기 구성물질은 2 가지 유형을 가지며, 일반적으로는 기질 및 강화 물질로서 개시된다. 일반적으로 상기 기질 물질은 상기 강화 물질을 둘러싸고 지지하는 것으로 이해되며, 향상된 성질을 갖는 물질을 생성시키는 상승효과의 한 형태를 성취한다.
- <30> 본 발명에서, 나노튜브가 기질 물질로서 보이고, 여기에 부착된 탄소층이 복합체의 강화재로서 보이는 나노구조 복합체를 제공한다. 상기 배열에서 전적으로 탄소 나노튜브(버키 페이퍼)만으로 구성된 전극(예를 들어)에 비해 보다 강한 물질이 제공된다.
- <31> 나노튜브는 전형적으로는 유기 또는 무기 물질로 제조된 작은 실린더이다. 공지된 유형의 나노튜브로는 탄소 나노튜브, 무기 나노튜브 및 웨티딜 나노튜브가 있다. 무기 나노튜브는 WS<sub>2</sub> 및 산화 금속 나노튜브, 예를 들어 티탄 및 몰리브덴의 산화물을 포함한다. 바람직하게는 상기 나노튜브는 탄소 나노튜브(CNT)이다.

- <32> CNT는 원통형 투브로 감긴 그라파이트 시트이다. 상기 그라파이트 시트의 기본 반복 단위는 탄소 원자의 육각형 고리로 이루어지며, 이때 탄소-탄소 결합 길이는 약 1.45 Å이다. 상기 나노튜브는 상기가 제조된 방식에 따라, 단일 벽 나노튜브(SWNT), 이중 벽 탄소 나노튜브(DWNT) 및/또는 다중 벽 나노튜브(MWNT)일 수 있다. 전형적인 SWNT는 약 0.7 내지 1.4 nm의 직경을 갖는다.
- <33> 나노튜브의 구조적 특징은 상기 투브에 독특한 물성을 제공한다.
- <34> 나노튜브는 강철의 100 배 이하의 기계적 강도를 가질 수 있으며 길이는 수 μm 이하일 수 있다. 상기는 그의 키랄성 또는 비틀림 정도에 따라, 금속 또는 반도체의 전기적 특징을 나타낸다. 나노튜브의 상이한 형태는 안락의자, 지그재그 및 키랄 나노튜브로서 공지되어 있다. 탄소 나노튜브의 전자 성질은 부분적으로 상기 직경 및 따라서 상기 나노튜브의 '형태'에 의해 결정된다.
- <35> 탄소 나노튜브의 그라파이트 층들 간의 공간, 결함 구조로부터 발생하는 국소적인 무질서 및 중심 코어는 큰 삽입 용량을 허용해야 한다. 탄소 나노튜브는 그의 높은 안정성, 낮은 질량 밀도, 낮은 저항, 높은 이용 가능한 표면적 및 좁은 기공 크기 분포로 인해, 전기화학적 축전지에 적합한 물질이다.
- <36> 상기 나노튜브들을 이들이 상기 탄소층으로부터 돌출되도록 본 발명의 복합체 중에 배향시킨다. 상기 나노튜브들을 상기 탄소층 중에 부분적으로 매몰시킨다, 즉 상기 나노튜브의 한쪽 단부 부분을 상기 탄소층 중에 매몰시키고 상기 나노튜브의 나머지 부분은 상기 탄소층으로부터 돌출시킨다. 즉 상기 나노튜브는 상기 탄소층 중에 매몰된 유기 금속 촉매의 환원에 의해 형성되는 금속 나노입자로부터 성장하여 상기 나노튜브와 탄소층 간에 긴밀한 접속을 형성한다. 상기 나노복합체를 기판상에 침착된 금속 촉매를 수반하는 공정을 통해 제조한다. 상기 공정에서, 상기 촉매의 금속 나노입자는 상기 탄소층 중에 매몰되게 되고 상기 나노튜브는 이를 금속 나노입자로부터 성장하여 상기 나노튜브와 탄소층 간에 긴밀한 접속을 생성한다고 할 수 있다.
- <37> 상기 나노복합체의 나노튜브들은 바람직하게는 3-차원으로 얹힌 네트워크를 형성할 수 있는 정렬되지 않은 나노튜브이다. 상기 나노튜브는 단일 벽 나노튜브(SWNT), 이중 벽 탄소 나노튜브(DWNT) 및/또는 다중 벽 나노튜브(MWNT)일 수 있다. 바람직하게는 상기 나노튜브는 정렬되지 않은 다중 벽 나노튜브이며, 전형적으로는 정렬되지 않은 다중 벽 나노튜브 네트워크 또는 숲이라 칭한다.
- <38> 상기 나노튜브는 바람직하게는 1 μm 초과, 바람직하게는 50 μm 초과, 보다 바람직하게는 100 μm 초과의 평균 길이 및 10 내지 100 nm, 바람직하게는 20 내지 40 nm의 외부 직경을 갖는 정렬되지 않은 다중 벽 탄소 나노튜브(MWNTS)이다.
- <39> 정렬된 탄소 나노튜브는 고도로 정돈되어 있으며 양호한 전기화학적 성질을 갖는 것으로 간주된다. 그러나, 정렬되지 않은 나노튜브를 함유하는 복합체도 또한 일부 상황에서는, 동일한 노에서 성장한 수직 정렬된 나노튜브보다 더 우수하게 양호한 전기화학적 성질을 나타낸다.
- <40> 상기 서술한 바와 같이, 상기 나노튜브들을 이들이 상기 탄소층으로부터 돌출되도록 본 발명의 복합체 중에 배향시킨다. 상기 탄소층은 바람직하게는 전도성이며, 상기와 같은 실시태양에서, 상기 전도성 탄소층은 상기 나노튜브 상에 금속 접촉부를 침착시켜 전도성 물질을 수득하는 선형 요건이 취소됨을 의미한다. 상기 탄소층 자체로부터 상기 나노튜브가 성장한 결과 상기 탄소층 내부에 접적된 나노튜브가 생성된다.
- <41> 상기 탄소층은 바람직하게는 활성탄 층(CL), 예를 들어 비결정성 탄소(AC) 층, 보다 바람직하게는 비 그라파이트화된 탄소층이다.
- <42> 하나의 실시태양에서, 상기 탄소층은 두께가 10 μm 미만, 바람직하게는 5 μm 미만, 보다 바람직하게는 1 μm 미만이다. SEM 영상화(도 1 참조)는 나노 크기 다공도를 갖는 균일하게 치밀한 연속적인 AC 필름을 나타낸다. XRD 스펙트럼은 상기 AC 층이 무질서하지만 활성화된 AC임을 보인다.
- <43> 상기 탄소층은 복합체의 제조 방법에 사용된 금속 촉매로부터 기원하는 금속 또는 금속들의 조합을 함유할 수 있다. 상기 금속 촉매로부터 기원하는 금속은 전이 금속, 예를 들어 팔라듐, 철, 로듐, 니켈, 몰리브덴 및/또는 코발트, 바람직하게는 철, 니켈 또는 코발트일 수 있다.
- <44> 상기 탄소층의 금속 함량은 20% 미만, 바람직하게는 10% 미만, 보다 바람직하게는 5% 미만일 수 있다(에너지 분산성 X-선 분석으로부터 획득함). 상기와 같은 작은 농도에서, 상기 금속 함량이 상기 탄소층의 전도도에 단독으로 기여하는 것으로 간주될 수는 없었다.
- <45> 바람직하게는, 상기 복합체는 가요성이며 강하다. 상기 탄소층은 상기 복합체에 강도를 부가하지만 다양한 용

도를 위한 성형이 가능하도록 충분한 가요성을 유지한다. 상기 복합체는 다양한 두께를 가질 수 있다. 바람직하게는 상기 복합체의 두께는 가요성의 얇은 초용량 측면지 및 Li-이온 충전용 배터리와 같은 배터리에 음극 물질로서 사용하기에 적합하도록 1 내지 100  $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 5 내지 50  $\mu\text{m}$ , 가장 바람직하게는 약 20  $\mu\text{m}$ 이다.

<46> 상기 복합체는 기판을 추가로 포함할 수 있으며, 따라서 나노구조 복합체 기판 구조물을 제공할 수 있다.

<47> 기판을 본 발명의 나노복합체의 제조에 사용한다. 상기 기판은 표면을 제공하는데, 상기 표면상에 촉매 필름이 제조되며 상기 표면으로부터 하부에 탄소층을 갖는 나노튜브 네트워크가 성장한다. 나노튜브의 성장은 고온, 대개는 대략 500 °C 이상 정도의 온도를 필요로 한다. 상기 단계를 불활성 분위기, 예를 들어 Ar 또는 N<sub>2</sub> 기체 중에서 나노튜브 성장에 필요한 고온을 견딜 수 있는 기판을 수반하는 CVD를 사용하여 성취할 수 있다. 상기 기판은 전도성이거나 비 전도성이거나 수 있다.

<48> 전도성 기판의 적합한 예로는 유리질 탄소; 금속 또는 금속 호일, 예를 들어 구리, 철, 니켈, 백금 및 알루미늄; 금속 또는 금속 코팅된 석영 판 및 유리질 슬라이드; 탄소 페이퍼, 예를 들어 탄소 섬유 페이퍼; 탄소; 탄소 나노튜브 섬유; 및 탄소 나노튜브 페이퍼가 있다.

<49> 비 전도성 기판의 적합한 예로는 석영, 실리콘 웨이퍼, 유리질 슬라이드 및 무기 복합체, 예를 들어 산화 금속 필름이 있다.

<50> 한편으로, 상기 나노복합체를 상기 복합체가 제조되어 있는 기판으로부터 분리시켜 단독으로 사용한다. 상기 또 다른 배열에서, 상기 복합체를 목적하는 용도에 적합한 성질을 갖는 또 다른 기판으로 옮길 수 있다. 상기 기판을 상기 열거한 것들 중에서 선택하거나, 또는 필수적이지는 않지만 나노튜브 성장에 필요한 고온을 견딜 수 있는 임의의 다른 기판들, 예를 들어 비 중합체성 물질, 예를 들어 금속 및 중합체성 물질 중에서 선택할 수 있다.

<51> 하나의 실시태양에서, 금속 기판을 사용한 결과 금속과 같은 전도성 성질을 갖는 복합체 기판 구조물이 생성된다.

<52> 금속 기판의 적합한 예로는 백금, 금속 호일, 예를 들어 충전용 배터리에 사용하기 위한 구리 호일 및 측면지에 사용하기 위한 알루미늄 호일, 금속 코팅된 멤브레인, 금속 코팅된 직물 및 금속 코팅된 중합체 섬유가 있다.

<53> 상기 중합체성 기판은 우수한 생체안정성 및 생체적합성으로 인해 유효한 생체적합물질인 유연한 탄성중합체성 3블록 공중합체인 폴리(스타이렌- $\beta$ -아이소부틸렌- $\beta$ -스타이렌)(SIBS)을 포함할 수 있다. 다른 중합체성 기판으로는 전자 전도체, 예를 들어 폴리에틸렌 다이옥시티오펜(PEDOT), 용해성 피롤, 폴리티오펜 및/또는 폴리아닐린; 아크릴레이트 중합체; 아크릴산 중합체; 폴리아크릴 에스터; 폴리아크릴아미드; 폴리아크릴로나이트릴; 염소화된 중합체; 불소화된 중합체; 스타이렌 중합체; 폴리유레탄; 천연 고무; 합성 고무 중합체; 비닐클로라이드-아크릴레이트 중합체; 및 그의 공중합체가 있다. 중합체성 기판의 구체적인 예로는 비 제한적으로 폴리(비닐 아세테이트), 폴리(아크릴산), 폴리(메틸 메트아크릴레이트), 폴리아크릴아미드, 폴리아크릴로나이트릴, 폴리비닐프로파오네이트, 폴리스타이렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리(비닐 클로라이드), 폴리(비닐리덴 클로라이드), 폴리(비닐 클로라이드-에틸렌), 폴리(비닐 클로라이드-프로필렌), 폴리(스타이렌-코-부타다이엔), 스타이렌-아크릴레이트 공중합체, 에틸렌-비닐 클로라이드 공중합체, 폴리(비닐 아세테이트-아크릴레이트), 폴리(비닐 아세테이트-에틸렌) 및 이들의 조합이 있다.

<54> 또 다른 실시태양에서, 상기 나노튜브, 탄소층 및/또는 기판을 예를 들어 생물분자, 촉매, 및/또는 추가적인 전도체를 부착시킴으로써 화학적으로 개질시킬 수 있다.

<55> 생물분자를 부착시키는 경우, 생체적합물질로서 작용할 수 있는 생체적합성 복합체 및/또는 기판 구조물이 생성된다.

<56> "생물분자"란 용어는 일반적으로 살아있는 유기체 또는 세포 및 상기와 문자와 상호작용하는 화학적 화합물 내에서 발견되는 유형의 문자 또는 중합체를 지칭한다. 예로서 생물학적 고분자 전해질, 예를 들어 히아루론산(HA), 키토산, 해파린, 콘드로이친 셀페이트, 폴리글리콜산(PGA), 폴리락트산(PLA), 폴리아미드, 폴리-2-하이드록시-부티레이트(PHB), 폴리카프로락톤(PCL), 폴리(락틱-코-글리콜)산(PLGA), 프로타민 셀페이트, 폴리알릴아민, 폴리다이알릴다이메틸암모늄, 폴리에틸렌이민, 유드라지트, 젤라틴, 스페르미딘, 알부민, 폴리아크릴산, 나트륨 알기네이트, 폴리스타이렌 설포네이트, 카라기난, 카복시메틸셀룰로스; 혼산, 예를 들어 DNA, cDNA, RNA, 올리고뉴클레오타이드, 올리고리보뉴클레오타이드, 개질된 올리고뉴클레오타이드, 개질된 올리고리

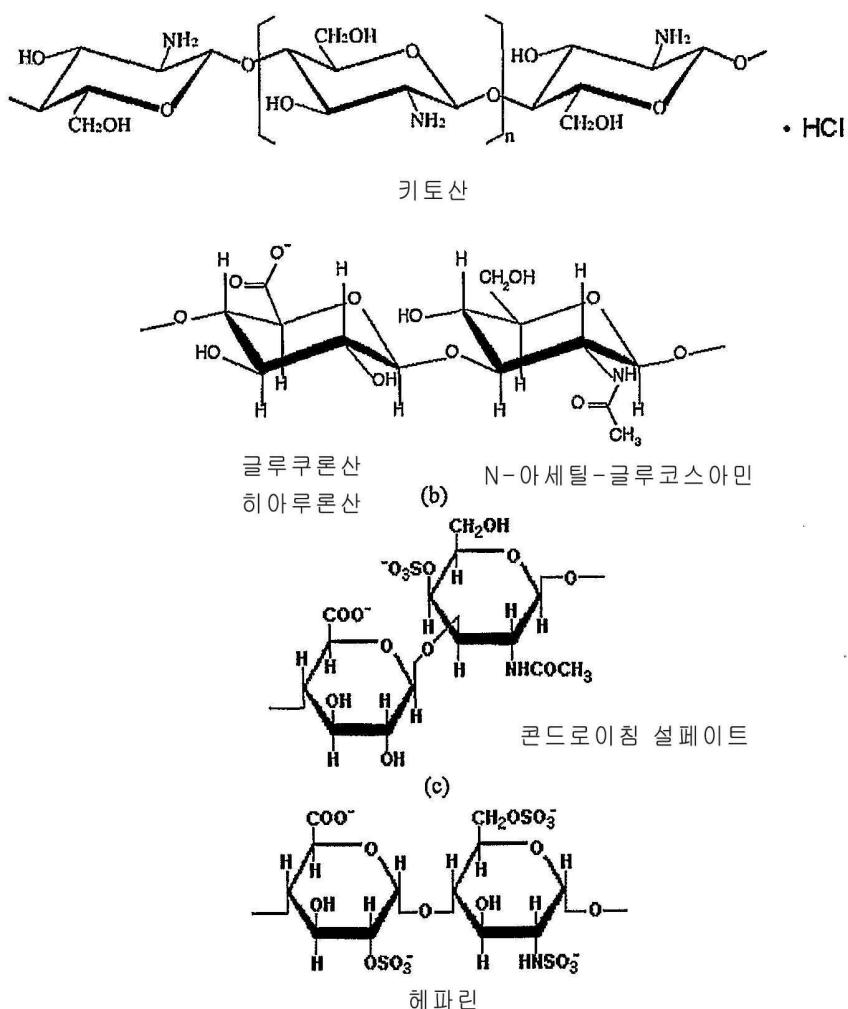
보뉴클레오타이드 및 펩타이드 핵산(PNA) 또는 그의 하이브리드 분자; 폴리아미노산, 예를 들어 폴리-L-리신, 폴리-L-아르기닌, 폴리-L-아스파트산, 폴리-D-글루탐산, 폴리-L-글루탐산, 폴리-L-히스티딘 및 폴리-(DL)-락타이드; 단백질, 예를 들어 성장 인자 수용체, 카테콜아민 수용체, 아미노산 유도체 수용체, 사이토킨 수용체, 렉틴, 사이토킨 및 전사 인자; 효소, 예를 들어 프로테아제, 키나제, 포스파타제, GTP아제 및 하이드롤라제; 폴리사카라이드, 예를 들어 셀룰로스, 아밀로스 및 글리코겐; 지질, 예를 들어 킬로마이크론 및 당지질; 및 호르몬, 예를 들어 아미노-유도된 호르몬, 펩타이드 호르몬 및 스테로이드 호르몬이 있다.

&lt;57&gt;

고분자 전해질은 중합체 쇄의 성분 또는 치환체일 수 있는, 이온에 의해 해리 가능한 그룹을 갖는 중합체이다. 대개, 상기 고분자 전해질 중의 이온에 의해 해리 가능한 그룹의 수가 너무 커서 해리된 형태(또한 다중이온이라 칭함)의 중합체들은 수용성이다. 해리 가능한 그룹의 유형에 따라, 고분자 전해질을 전형적으로는 다중 산과 다중 염기로서 분류한다. 다중산은 해리되는 경우 무기, 유기 및 생물중합체일 수 있는 다중 음이온을 형성 하며, 이때 양성자가 분리된다. 다중 염기는 예를 들어 산과의 반응(이때 염을 형성한다)에 의해 양성자를 수용할 수 있는 그룹을 함유한다.

&lt;58&gt;

본 발명의 복합체 및 복합체 기관 구조물에 사용하기에 적합한 일부 생물분자의 구조를 하기에 나타낸다:



&lt;59&gt;

상기 생물분자가 유효 성분, 예를 들어 약물, 호르몬, 성장 인자 또는 항생제를 운반하는 생물분자와 같은 생물 상호작용의 추가적인 조절을 허용하기 위한 작용기들을 포함할 수 있음을 알 것이다. 상기 생물분자를 또한 목적하는 용도에 따라 선택할 수 있다, 예를 들어 상기 복합체를 몇몇 세포 유형의 유착을 촉진하거나 억제하기 위해 사용해야 하는 경우, 신경 또는 내피 세포 성장을 촉진하거나 또는 평활근 세포 성장(섬유아세포)을 억제하는 생물분자를 사용하는 것이 유리할 수 있다.

&lt;61&gt;

상기 생물분자는 단량체, 예를 들어 피롤 및/또는 산화체, 예를 들어  $\text{FeCl}_3$ 를 포함할 수 있다. 상기와 같은 실 시태양에서, 생물분자를, 하나 이상의 단량체가 존재하는 경우 후속의 전기화학적 또는 화학적 산화에 의해, 또

는 하나 이상의 산화체가 상기 기판 중에 존재하는 경우 기상 중합에 의해 전도성으로 만들 수 있다.

<62> 하나보다 많은 생물분자가 본 발명의 나노복합체 및/또는 기판 중에 존재할 수 있다. 상기 생물분자의 선택은 상기 복합체 또는 복합체 기판 구조물의 최종 용도에 의해 결정될 것이다.

<63> 상기 나노튜브 표면을 또한 스퍼터 코팅 또는 전착에 의해 금속과 같은 추가의 전도체로, 또는 용액 화학 또는 기상 중합 또는 전착에 의해 전도성 중합체로 개질시킬 수 있다.

<64> 방법

<65> 상기 나노구조 복합체 또는 나노구조 복합체 기판 구조물의 제조 방법은 하기의 단계들을 포함한다:

<66> i) 금속 촉매를 기판상에 침착시키는 단계;

<67> ii) 상기 기판상의 촉매로부터 하부에 탄소층을 갖는 나노튜브 네트워크를 화학 증착(CVD) 성장시켜 나노구조 복합체 기판 구조물을 형성시키는 단계; 및

<68> iii) 상기 기판으로부터 상기 나노구조 복합체를 임의로 분리시키는 단계.

<69> 상기 첫 번째 단계는 기판상에 금속 촉매 필름을 침착시킴을 포함한다. 상기 기판은 표면을 제공하며; 상기 표면 상부에 촉매 필름이 제조되고, 상기 표면으로부터 나노튜브가 성장하며, 상기 표면 상부에 탄소층이 형성된다.

<70> 상기 촉매는 나노튜브 성장을 촉진하는데 적합한 임의의 촉매일 수 있다.

<71> 상기 금속 촉매는 유기 금속 촉매 또는 무기 금속 촉매, 바람직하게는 유기 금속 염 촉매일 수 있다.

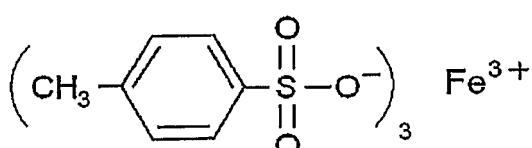
<72> 유기 금속 촉매는 금속-탄소 결합을 포함한다. 상기 금속-탄소 결합의 탄소는 친핵성이며 탄소-탄소 결합을 생성시킬 수 있다. 이는 나노튜브, 특히 탄소 나노튜브의 성장을 개시하는 것으로 추정된다.

<73> 상기 금속 촉매의 금속은 전이 금속, 예를 들어 팔라듐, 철, 쇼듐, 니켈, 몰리브덴 및 코발트, 바람직하게는 철, 니켈 또는 코발트일 수 있다.

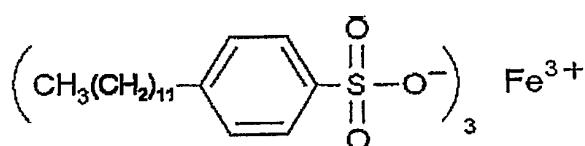
<74> 적합한 유기 염은 임의로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴 설포네이트, 예를 들어 톨루엔설포네이트, 알킬 벤젠 설포네이트 및 피리딘설포네이트; 및 카복실산 염, 예를 들어 아세테이트 또는 아세틸아세토네이트를 포함한다.

<75> 유기 금속염 촉매의 구체적인 예는 하기와 같다:

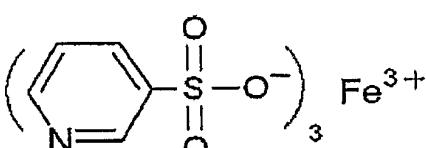
<76> · 철(III) p-톨루엔설포네이트(Fe(III)pTs)



<78> · 철(III) 도데실벤젠설포네이트(Fe(III)DBS)



<80> · 철(III) 피리딘설포네이트(Fe(III)PS)



<82> · 철(III) 캄퍼 살폰산;

- <83> · 니켈(II) 아세테이트;
- <84> · 니켈(II) 아세틸아세토네이트;
- <85> · 코발트(II) 아세테이트; 및
- <86> · 코발트(II) 아세틸아세토네이트.
- <87> 유기 화합물을 갖는 금속염을 용매에 용해시키고 이를 기판상에 침착시킴으로써 촉매 필름을 제조할 수 있다. 예를 들어, 유기 용매, 예를 들어 에탄올 중에서  $\text{FeCl}_3$ 를 NaCSA와 1:1의 몰 비로 혼합하여 촉매 필름을 제조할 수 있다. 한편으로, 상기 촉매를 유기 용매, 예를 들어 에탄올로부터 상기 기판상에 직접 침착시킬 수 있다. 이어서 유기 용매를 두 번째 단계 전에 어닐링에 의해 제거할 수 있다.
- <88> 상기 촉매 필름을 임의의 적합한 공지된 기법, 예를 들어 회전 코팅을 사용하여 침착시킬 수 있다. 바람직하게는 상기 촉매는 상기 기판상에 안정한 박막을 형성한다. 상기 필름은 나노튜브의 성장을 촉진하기에 적합한 두께를 가질 수 있다. 바람직하게는 상기 촉매 필름은 두께가  $<50 \mu\text{m}$ , 바람직하게는  $<10 \mu\text{m}$ 이다.
- <89> 상이한 촉매들의 사용은 나노튜브의 성장에 영향을 미쳐 다양한 상이한 나노튜브 길이 및 직경을 생성시킬 수 있다. 촉매의 선택은 또한 상기 나노튜브의 다공도에 영향을 미칠 수 있다. 예를 들어, 도 7은 Fe(III)DBS로부터 성장한 탄소 나노튜브(도 7a 참조)가 Fe(III)PS(도 7b 참조) 및 Fe(III)pTS(도 7c 참조)로부터 성장한 경우에 비해 더 짧지만 더 큰 직경의 나노튜브를 가짐을 보인다.  $D_{\text{DBS}} > D_{\text{PS}} > D_{\text{pTS}}$  ( $D = \text{직경}$ ) 및  $L_{\text{DBS}} < L_{\text{PS}} < L_{\text{pTS}}$  ( $L = \text{길이}$ )의 경향은 Fe(III) 유기 부분의 상이한 성질들에 기인할 수 있다.
- <90> 최대 다공성 탄소 나노튜브 숲을 갖는 최고 품질의 탄소 나노튜브를 제공하는 금속 촉매는 Fe(III)pTS로부터 성장하였다.
- <91> 상기 생성되는 나노복합체 탄소층의 시트 저항도 또한 촉매의 선택에 의해 영향을 받았다. 예를 들어, 상기 시트 저항은 Fe(III)pTS, Fe(III)DBS, Fe(III)PS 및 Fe(III)CSA 각각에 대해 제곱 당 46  $\Omega$ , 86  $\Omega$ , 65  $\Omega$  및 57  $\Omega$ 인 것으로 밝혀졌다. 따라서, Fe(III)pTS가 가장 전도성 복합체를 생성시키므로 가장 바람직한 촉매이다.
- <92> 상기 나노복합체 제조의 두 번째 단계는 상기 기판상의 촉매 필름으로부터 하부에 탄소층을 갖는 나노튜브 네트워크를 CVD 성장시킴을 포함한다. 이 단계에서, 탄소 원, 바람직하게는 기체 탄소 원을 사용한다. 탄소 원의 부재 하에서 상기 탄소층의 저항은 대략 5 k $\Omega$ 인 것으로 밝혀짐에 주목하였다. 상기 성장 단계에의 탄소 원의 첨가는 상기 탄소층의 저항을 100 초과 인자까지 낮추며, 따라서 상기 층을 훨씬 더 전도성을 만든다.
- <93> 탄소 원의 예로는 알칸, 알켄, 알킨 및/또는 아릴 및 그의 유도체가 있다. 알칸의 적합한 예는 메탄, 에탄, 프로판, 아이소프로판, 부탄, 아이소부탄, 2급-부탄, 3급-부탄, 펜탄, 네오펜탄, 헥산 등이다. 알켄의 적합한 예는 에틸렌, 프로펜, 1-부텐, 2-부텐, 2-메틸 프로펜, 3,3-다이메틸-1-부텐, 4-메틸-2-펜텐, 1,3-부타다이엔, 2-메틸-1,3-부타다이엔, 아이소프렌, (2E,4E)-2,4-헥사다이엔, 사이클로펜텐, 사이클로헥센, 1,2-다이메틸사이클로펜텐, 5-메틸-1,3-사이클로헥사다이엔 등이다. 알킨의 적합한 예는 아세틸렌, 프로핀, 1-부틴, 2-부틴, 3-메틸-1-부틴, 1-펜틴, 2-펜틴, 1-헥신, 2-헥신, 3-헥신, 3,3-다이메틸-1-부틴, 1-옥탄, 1-노닌, 1-데신 등이다. 아릴의 적합한 예로는 폐닐, 나프탈, 테트라하이드로나프탈, 인단 및 바이페닐이 있다. 바람직하게는, 상기 탄소 원은 메탄, 에틸렌 및/또는 아세틸렌이다.
- <94> 바람직하게는, 상기 CVD를 처음에  $\text{Ar}/\text{H}_2$  기류 하에 500 °C에서 수행하여 상기 금속 촉매를 금속 나노입자로 환원시킨다. 이어서 성장 단계가 이어지며 이를 바람직하게는 800 °C에서 수행한다.
- <95> 바람직한 실시태양에서, 상기 복합체의 제조는 촉매로서 유기 제2철염 및 탄소 원으로부터 아세틸렌을 사용한다. 훨씬 더 바람직하게는, 상기 제조는 촉매로서 Fe(III)pTS 및 탄소 원으로서 아세틸렌을 사용한다.
- <96> 경우에 따라, 상기 복합체를 기판으로부터 임의로 제거할 수 있다. 이어서 상기 복합체를 목적하는 용도에 적합한 성질들을 갖는 또 다른 기판으로 옮길 수도 있다. 한편으로, 중합체 또는 금속 필름을 침착시키고 기판으로부터 제거 전에 상기 나노튜브 층의 상부에서 경화시킬 수 있다.
- <97> 용도/적용
- <98> 본 발명의 복합체 및 복합체 기판 구조물은 다양한 용도에 적합하다. 특히, 나노복합체가 전도성인 실시태양은 상기 복합체를, 에너지 변환 및 저장 분야, 및 전도성의 높은 표면적 물질을 요하는 물질 및 장치, 예를 들어 축전지, 하이브리드 배터리/축전지, 초용량 축전지, 배터리, 연료 전지, 전기촉매, 기체 저장 매질, 센서, 작동

기, 전기역학적 작동기, 광전기화학적 태양전지용 전극 및/또는 세포 및 조직의 전기적 자극을 위한 생체전극에 사용하기에 적합하게 한다.

<99> 구리 호일 기판상의 얇힌 탄소 나노튜브 및 AC의 복합체는 충전용 배터리에 사용하기에 적합하다.

<100> 알루미늄 호일 기판상의 얇힌 탄소 나노튜브 및 AC의 복합체는 축전지에 사용하기에 적합하다.

<101> 탄소 페이퍼 기판상의 얇힌 탄소 나노튜브 및 AC의 복합체는 연료 전지에 사용하기에 적합하다.

<102> 맴브레인 기판상의 얇힌 탄소 나노튜브 및 AC의 복합체는 작동기에 사용하기에 적합하다.

<103> 상기 복합체는 생체적합성일 수 있으며 그의 전도성 성질과 함께 전기 자극, 전류의 통과 또는 생체전극과 같은 전기 감지, 생물연료 전지를 필요로 하는 의학적 용도에, 또는 전기 자극된 생물성장을 위한 기판으로서 적합하다.

<104> 상기 복합체는 전기 감지 및 자극을 위해 살아있는 유기체에 이식되는 전극으로서 직접 사용되기에 충분한 전도도, 전기화학적 전기용량 및 기계적 성질을 나타낸다. 구체적인 용도로는 페이스메이커 전극, ECG 패드, 바이오센서, 근육 자극, 간질 억제 및 전기 자극된 세포 재생이 있다.

<105> 생물학적 이식물 용의 전극은 전형적으로 백금 또는 이리듐 및 이들의 유도체로 이루어진다. 본 발명의 실시태양은 생물분자를 함유할 수 있는 전기 전도성 나노복합체를 제공한다. 키토산과 같은 생물분자는 현재 인체에 다수의 이식물과 함께 사용되고 있다. 더욱 또한, 작용기들을 키토산에 가하여 상기 생체-상호작용의 추가적인 조절을 허용할 수 있다. 탄소 나노튜브의 생체 적합성은 공지되어 있지 않지만, 초기의 연구는 큰 유망성을 보인다. 따라서, 잠재적으로 강하고 효율적인 신규의 생체전극을 생산할 수 있다. 이러한 생체전극은 또한 효율적이고 강할 것임에 틀림없다.

### 실시예

<123> 이제 본 발명을 하기의 비 제한적인 실시예들을 참고로 개시할 것이다.

<124> 장치:

<125> 히타치(Hitachi) S-900 전계 방출 주사 전자 현미경(FESEM)을 사용하여 SEM상을 획득하였다. FESEM용 샘플을 분석 전에 크롬으로 스퍼터 코팅하였다.

<126> 1800 라인 격자를 사용하는 He:Ne 레이저( $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ )가 장착된 조긴 이븐 호리바(Jigin Yvon Horiba) HR800 분광계를 사용하여 라만 분광학 측정을 수행하였다.

<127> 실온에서 통상적인 4-점 탐침법을 사용하여 전기 전도도 측정을 수행하였다(Jandel Engineering).

<128> 보고된 전도도 측정은 5 개 샘플의 평균이었다. 전기화학적 실험을 차트(Chart) v5.1.2/EChem v2.0.2 소프트웨어(AD Instrument)와 함께 eDAQ e-corder(401) 및 일정전위/일정전류기(EA160)를 사용하여, 0.01M K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>/0.1M NaNO<sub>3</sub> 중에서 작동 전극으로서 CNT/AC 페이퍼, 각각 대전극 및 비교 전극으로서 백금 메쉬 및 Ag/AgCl을 사용하는, 표준 3-전극 시스템으로 수행하였다.

<129> 비 전기 용량을, Ag/AgCl 비교 전극을 사용하여 1.0M NaNO<sub>3</sub> 중에서 상이한 전위 주사 속도로 순환 전압전류계로부터 획득한, 주사 속도에 대한 그래프화 시의 0.2V에서의 음극 전류 진폭의 기울기로부터 계산하였다.

<130> 기계적 시험을 동역학 분석기 Q800(TA Instruments)을 사용하여 수행하였다. 상기 AC 층의 Fe 함량을 히타치 S 3000N 주사 전자 현미경을 사용하는 에너지 분산성 X-선 분석(EDXA)을 사용하여 측정하였다. X-선 회절(XRD) 스펙트럼을 Cu K<sub>α</sub> 조사 및 그라파이트 단색화 장치가 있는 필립스(Philips) PW1730 회절계를 사용하여 획득하였다.

<131> 실시예

<132> 1  $\mu\text{m}$  박막의 촉매(Fe(III))/TS/DBS 또는 /PS)를 10%(w/w) Fe(III)TS/에탄올 용액으로부터 1000 rpm의 속도로 상업적인 회전 코터(Laurell Tech)를 사용하여 석영 판(3  $\text{mm}$  두께, 4 x 10 cm) 상에 회전 코팅하였다. 이어서 상기 촉매 필름을 상기 필름의 색상이 보다 짙은 황색으로 변할 때까지(에탄올 용매가 증발된 것을 가리킨다) 5 분 동안 60 내지 80 °C에서 통상적인 오븐에서 어닐링하였다.

<133> 화학 증착을 기류, 노온도 및 침착 시간에 대한 소프트웨어 조절을 허용하는, 상업적으로 입수할 수 있는 열

CVD 시스템(Atomate)을 사용하여 수행하였다. 상기 시스템을 아르곤(Ar, 150 ml/분)으로 30 분간 플러싱시키고, 이어서 상기 노의 온도를 상기 온도가 500 °C에 도달할 때까지 Ar(200 ml/분) 및 H<sub>2</sub>(20 ml/분)의 기류 하에서 증가시켰다. 이어서 상기 노 온도를 10 분간 500 °C에서 유지시켰으며, 이는 철(III)을 철 나노입자로 환원시킨다. 상기 온도를 다시 800 °C까지 증가시켰으며, 이때 상기 탄소 나노튜브 필름의 성장을 위해 Ar(200 ml/분), C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(10 ml/분) 및 H<sub>2</sub>(3 ml/분)의 기류 속도로, 아세틸렌(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)을 30 분간 도입시켰다. 최종적으로, 상기 아세틸렌과 수소 기체를 중단하였으며, 이러는 동안 Ar(150 ml/분)을 상기 온도가 100 °C 미만이 될 때까지 상기 노를 통해 계속해서 플러싱시켰다. 생성물을 2 시간 이상 실온으로 냉각시켰다. 보다 빠른 냉각은 CNT 구조에 결함을 발생시킨다.

&lt;134&gt; 결과:

<135> 상기 촉매 Fe(III)/TS로부터 생성된 CNT 필름 양식(도 1a)은 통상적인 조건 하에서 성장한 경우에 비해 매우 상이한 것으로 관찰되었다. CNT 성장 중에, 매우 반사적인 층이 상기 탄소 필름 아래에 형성된 것이 분명하였다(도 1b). 상기 생성된 탄소 나노튜브/비결정성 탄소(CNT/AC) 페이퍼가, 상부에 매트-흑색 층으로서(도 1a) 및 하부에 가요성의 빛나는 AC 층으로서(도 1b) 석영 판 상에 나타났다. 상기 CNT/AC 페이퍼를 상기 기판으로부터 쉽게 제거할 수 있었으며 상기 독립적으로 서 있는 필름을 가시적인 열화의 징후 없이 유리 막대 둘레에 감을 수 있었다(도 1c).

<136> 다양한 방법들을 사용하여 상기 CNT/AC 페이퍼를 특성화하였다. 주사 전자 현미경검사(SEM)는 상부 층(도 1d)이 실제로 CNT임을 밝힌 반면, 횡단면 영역의 SEM 상(도 1e)은 하부의 치밀한 비결정성 탄소(AC) 층(1 μm 미만의 두께)의 상부에서 성장한 매우 다공성의 3-D 구조 CNT 네트워크를 보였다. 상기 AC 층의 SEM 상(도 1f)은 나노크기 다공도를 갖는 균일하게 치밀한 연속적인 필름을 나타내었다. 상기 CNT 숲 중의 나노튜브는 평균 길이 >100 μm 및 외부 직경 20 내지 40 nm의 다중 벽 탄소 나노튜브(MWNT)이다. 상기 나노튜브 층의 라マン 스펙트럼(방법 참조)은 MWNT 샘플에 허용되는 범위 내의 D 및 G-밴드를 생성시켰고, XRD 스펙트럼(도 6)은 정렬되지 않았지만 활성화된 비결정성 탄소를 나타내었다. 상기 XRD 스펙트럼은 상기 20 도 영역에서 25 내지 42 도의 피크를 나타내었으며 이는 상업적인 카본 블랙의 경우와 동일하다. 저항을, 제곱 당 46 Ω의 매우 낮은 전자시트 저항을 기록하는 CNT/AC 페이퍼를 사용하여 표준 4-탐침 시스템으로 측정하였으며, 이때 AC 층의 두께는 ~1 μm이었다. 상기 저항값은 무기 철(III) 화합물을 사용하여 CNT 숲을 통상적으로 CVD 성장시키는 동안 종종 형성되는 비결정성 탄소(>1 kΩ/제곱)의 경우보다 현저하게 더 낮다. 상기 AC 층의 Fe 함량은 <5%(에너지 분산 X-선 분석으로부터 획득한 값)인 것으로 측정되었다. 상기와 같은 작은 농도에서, 상기 Fe 함량이 단독으로 상기 AC 층의 높은 전도도에 기여하는 것으로 간주할 수는 없다.

<137> 상기 공정의 중요한 태양은 촉매의 선택에 있다. 여기에서 사용된 철(III) 토실레이트 촉매 중의 유기 부분은 상기 CNT 상부 층 아래에 있는 고도로 전도성인 AC 층의 형성에 중요한 역할을 한다. 대조용 실험에서, 상기 CVD 시스템 내의 임의의 고의적인 문제를 배제하기 위해서, 상기 유기 촉매를 통상적인 촉매, FeCl<sub>3</sub>로 대체하였다. 기판 및 성장 매개변수들은 변경하지 않은 채로 두었다. 생성된 물질은 전형적인 통상적으로 성장한 그대로의 CNT 숲인 반면, 상기 CNT는 석영 기판과 직접 접촉하고 있고 비결정성 탄소(1 내지 5 kΩ/제곱의 시트 저항을 갖는 것으로 측정됨)의 절연 층으로 덮여있었다.

<138> 2 개의 다른 유기 제2철염, 철(III)-도데실벤젠설포네이트 및 철(III)-피리딘설포네이트를, 상기 성형 공정에서 작용하는 유기 부분의 역할을 보다 확실히 기술하기 위해서 조사하였다. CNT/AC 페이퍼를 상기 2 개의 촉매 모두로부터 석영판 상에 성공적으로 합성하였다(도 7a 및 b). 생성된 AC 층의 시트 저항은 상기 Fe(III)DBS 및 Fe(III)PS에 대해 각각 제곱 당 86 Ω 및 65 Ω인 것으로 밝혀졌다. 이를 저항은 Fe(III)pTS로부터 성장한 초기 CNT/AC 페이퍼의 경우(46 Ω)와 유사하지만, 이보다 약간 더 높다. 상이한 촉매의 사용은 CNT 성장에 현저하게 영향을 미쳤으며, 그 결과 상기 3D 얹힘 네트워크를 포함하는 생성 CNT에 대해 매우 상이한 나노튜브 길이 및 직경, 및 현저하게 상이한 다공도를 생성시켰다. 도 2는 Fe(III)DBS로부터 성장한 CNT(도 7a)가 Fe(III)PS(도 7b) 및 Fe(III)pTS(도 7c)로부터 성장한 경우들에 비해 보다 짧지만 보다 긴 직경의 나노튜브를 가짐을 보인다. D<sub>DBS</sub>>D<sub>PS</sub>>D<sub>pTS</sub>(D = 직경) 및 L<sub>DBS</sub><L<sub>PS</sub>, L<sub>pTS</sub>(L = 길이)의 경향은 Fe(III) 유기 부분의 상이한 성질들에 기인할 수 있다. 가시적으로, 가장 큰 다공성 숲을 갖는 최고 품질의 CNT인 것으로 보이는 것은 Fe(III)pTS로부터 성장하였다.

<139> 이러한 결과는 상기 촉매 물질의 유기 성분이 AC 층의 형성에 가장 그럴듯한 이유임을 암시하는 반면, 추가의 실험들은 이를 전적으로 신뢰할 수는 없음을 입증하였다. 상기 반사성 AC 층을 격리하고자, 아세틸렌 탄소 원

을 상기 성장 공정으로부터 제거하였다. 육안으로, 외관상 유리질 및/또는 금속성이지만, 상기 필름의 반사율은 그다지 크지 않다. 전자적으로, 상기 중간층의 저항은 대략  $5\text{ k}\Omega$ 인 것으로 밝혀졌다. 상기 강조한 바와 같이, 상기 공정에 대한 아세틸렌의 침가 및 따라서 상기 나노튜브의 성장은  $>100$ 의 인자까지 상기 AC 층 저항을 낮춘다. 아세틸렌을 재도입한 후, 상기 AC 층은 집적된 CNT/AC 페이퍼의 특성을 나타내기 시작하며, 이는 아세틸렌과 유기 촉매 모두가 우수한 전극 물질을 생성시키는데 필수적임을 입증한다. 통상적인 복합 물질을 피롭히는 차단 층 효과는 이 경우 2 개의 탄소층 간에 긴밀한 접속이 존재하므로 극복될 것으로 예상된다(도 2a 및 2b). 이는 또한 상기 CNT/AC 페이퍼와 함께, 보다 중요하게는 상기를 통해 측정되는 매우 낮은 저항값을 설명한다.

**<140>** CNT/AC 페이퍼와 같은 구조물은 인상적인 전기화학적 성능을 가질 것이며 또한 특성화는 이를 지지할 것으로 예상할 수 있다. 순환 전압전류도(CV)는 매우 낮은 주사 속도( $5\text{ mVs}^{-1}$ )에서 매우 안정하고 높은 전기화학적 활성( $i_p = \sim 0.5\text{ A/g}$ )을 보였으며, 이는 상기 CNT/AC 페이퍼의 대단한 전류 운반 능력을 강조한다(도 3). 명확성을 위해 Amp/g으로서 기록 시, 상기 결과를 작동 전극으로서 상업적으로 입수할 수 있는 다중 벽 탄소 나노튜브 매트(NanoLab, USA)의 전기활성과 비교하였다(도 3, 삽입물). 상기 상업적인 다중 벽 매트  $i_p$  값은 보다 넓은 피크 간격( $\Delta E_p$ )과 함께  $\sim 10x$  더 작았다. 상기 숫자는 상기 CNT/AC 페이퍼가 상기 상업적인 다중 벽 CNT 페이퍼에 비해 훨씬 더 큰( $5x$ ) 전기활성 표면적( $\sim 48\text{ m}^2/\text{g}$ ) 및 훨씬 더 낮은 전자 저항(보다 작은  $\Delta E_p$ )을 가짐을 보인다. 이러한 불일치를 더욱 강조하기 위해, 순환 전압전류도를 기록하여( $1.0\text{ M NaNO}_3$  중에서 상이한 주사 속도로(도 8)) 비 전기용량의 크기를 획득하였다. 상기 CNT/AC 전극 물질은 활성화된 MWNT 전극<sup>6</sup>의 경우 다른 사람들에 의해 보고된  $102\text{ F/g}$  및 SWNT 복합체<sup>7</sup>의 경우  $180\text{ F/g}$ 의 문헌 값에 비해,  $143\text{ F/g}$ 의 값을 갖는 것으로 추정되었다. 상기 전기용량 및 피크 전류 값의 추정이, 상기 치밀한 AC 층의 중량이 고려된다는 사실로 인해 과소평가됨은 잘 알려져 있다. 이는 상기 나노튜브 층 자체의 참값이 상당히 더 높음에 틀림없음을 암시한다.

**<141>** 상기 공정을 사용하여 제조한 높은 표면적 CNT 전극이 전하 저장 및/또는 운반에 관여하는 분야에 중요한 영향을 미칠 것으로 예상된다. 금속 전극은 에너지 저장 산업에 상당히 상업적으로 흥미로우며; 구리 호일은 충전 용 배터리에, 알루미늄은 축전지에 그렇다. 이는 고도로 전도성인 전(aII)-탄소 조립체가 구리(도 4) 및 알루미늄(도 9) 호일 상에서 추가의 변경 없이 직접 성장한 최초의 경우인 것으로 여겨진다. 동일한 성장 매개변수들을 상기 신규의 기판에 대해 사용하여 입증된 광학 및 SEM 상으로부터 CNT/AC/금속 복합체 물질이 관찰된다. 회전 코팅된 무기  $\text{FeCl}_3$ 를 사용하여 상기 실험을 반복하는 것은 안정한 박막을 생성시지 못하였으며, 따라서 나노튜브 성장에 실패하였고, 이는 상기 Fe(III)TS의 유기 성질이 상기 공정에 지극히 중요하다는 점을 강조한다. 유리질 탄소를 상기 기판으로서 사용하는 경우 유사한 CNT 구조물들이 침착되었다.

**<142>** 상기 신규 전극 구조물의 탁월한 전기화학적 성능을 추가로 예시하기 위해서, 상기 구조물을 Li-이온 배터리에 양극으로서 사용하였다. 전형적인 실험에서, 한 조각의 탄소 섬유 페이퍼( $4\text{ x }5\text{ cm}^2$ )를 얇은 철(III)-TS 필름으로 균일하게 코팅하였다. 상기 CVD 공정을 처음에는  $\text{Ar}/\text{H}_2$  기류 하에  $500\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 수행하여 상기 철(III) 촉매를 철 나노입자로 환원시켰다. 성장 단계가 이어졌으며 상기 단계를 탄소 원으로서  $\text{C}_2\text{H}_2$ 를 사용하여  $800\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 수행하였다. 생성된 CNT 성장(도 10)이, 통상적인 철 촉매,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 를 사용하여 성장한 경우와 현저하게 상이한 것으로 관찰되었다. 주사 전자 현미경검사(SEM)(도 10a-c)는 상기 CFP 지지체 상부 상의 CNT 층의 성장을 밝혔다. 투과형 전자 현미경검사(TEM)(삽입물)는 상기 층이 실제로 다중 벽 탄소 나노튜브(직경 대략 30 내지 40 nm)로 구성됨을 입증하였다. 라만 분광학(도 11)은 또한 상기 침착된 층이 실제로 잘 그라파이트화된 탄소 나노튜브 층임을 입증하였으며, 이때 도 10b의 각각  $1329\text{ cm}^{-1}$  및  $1591\text{ cm}^{-1}$ 의 D 및 G-밴드는, 상기 탄소 섬유 페이퍼의 전체적인 다공성 미세구조는 여전히 유지하면서 CNT의 치밀한 얹힘이 개별적인 탄소 섬유를 전체적으로 덮고 있음(도 11)을 가리킨다. 상기 섬유의 뿌리/첨단 영역의 SEM 상(도 10c)은 상기 CNT 네트워크의 매우 다공성인 성질을 강조한다. 이는 각각의 탄소 섬유 상에 침착된 탄소 나노튜브들이 전부 상기 전기화학적 순환 공정 동안 고도로 이용가능하며, 이는 전기화학 장치의 주요 매개변수인 전기활성 표면적을 현저하게 증가시킴을 암시한다.

**<143>** 상기 얹혀진 CNT/CFP 복합체는 어떠한 가시적인 열화 징후 없이 기계적으로 강하며, 이는 하부 탄소 층(CNT 성장 공정 중에 형성됨)이 상기 탄소 섬유 네트워크에 강하게 부착되어 있음을 시사한다. 이어서 생성된 CNT 개질된 CFP를 추가의 처리 없이 전기화학 장치의 조립에 전극 물질로서 직접 사용할 수 있다. 한편으로, 상기 개

질된 CFP를 또한 추가의 화학적 개질을 위한 주형으로서 사용할 수도 있다.

<144> 앞서 개시된 방법<sup>8</sup>을 사용하여, 1 cm<sup>2</sup> CNT/CFP 전극을 배터리 시험(Neware, Electronic Co.)을 위해 전해질로서 에틸렌 카보네이트/다이메틸 카보네이트(50:50)(Merch KgaA, Germany) 중의 1.0M LiPF<sub>6</sub>를 사용하여 아르곤 충전된 글러브 상자(Mbraum, Unilab, Germany)에서 충전용 Li-이온 코인 전지로 조립하였다. 상기 전지를 전위 한계에 도달하는데 필요한 시간 동안 상이한 일정한 충전/방전 전류 밀도(0.05, 0.10, 0.20 및 0.50 mA cm<sup>-2</sup>) 하에 실온에서 0.01V 내지 2.00V로 순환시켰다.

<145> 도 12는 개질된 CNT/CFP 전극에 대한 매우 안정한 전기화학적 성능을 강조하는, 첫 번째 내지 50 번째 충전/방전 곡선(일정한 전류 밀도 0.05 mA cm<sup>-2</sup> 하에서)을 나타낸다. 상기 곡선의 모양은 SWNT 및 MWNT 9 모두를 포함하여, 앞서 탄소 나노튜브 물질로부터 관찰된 경우와 유사하다. 이를 충전-방전 곡선의 전기화학적 안정성은 독특한 나노구조의 높은 표면적 CNT/CFP 전극에 기인한 탄소 나노튜브 구조물 내로/상기 구조물로부터의 고도로 가역적인 삽입/추출 공정을 가리킨다. 상기 물질의 기계적 및 전기화학적 강성, 및 고유의 가요성과 함께, 상기 결과는 리튬-이온 배터리에 국한되지 않는, 기술 분야 범위의 가능한 용도들을 강조한다.

<146> 상기 순환 횟수의 함수로서 가역적인 전기용량을 도 13에 나타내며, 이는 양극 물질로서 상기 CNT/CFP의 실행가능성을 입증한다. 상기 초기의 가역적인 전기용량은 0.05 mA cm<sup>-2</sup>의 일정한 방전 속도 하에서 643 mAh g<sup>-1</sup> 만큼 높다. 상기 CNT/CFP 전극의 전기화학적 수행성능은 고유의 장기적인 순환 안정성을 나타내었으며, 상기 안정성은 CNT 기재 전극의 순환 중에 통상적으로 관찰되는 방전 용량의 감소와 완전히 대조적이다<sup>10</sup>. 50회 순환 후에, 상기 CNT/CFP 전극은 여전히 546 mAh g<sup>-1</sup>의 현저한, 충분히 가역적인 용량을 나타내었으며(도 3a), 상기 용량은 양극(11)으로서 사용 시 그라파이트의 이론적인 용량(372 mAh g<sup>-1</sup>)보다 훨씬 더 크다. CFP 전극 상에 침착된 우리의 CNT에 대해 획득된 상기 높은 가역적인 전기용량은 그의 신규의 매우 안정하고 다공성인 3D-나노구조에 기인한다. 순환 후 상기 전극에 대해 가시적인 열화는 없었으며 50회 순환 후 상기 전해질의 가시적인 색상 변화는 없는 것으로 관찰되었다. 상기 초-이용 가능한 표면적은 큰 리튬 이온 삽입 및 추출 농도가 순환 도중 발생하도록 하는 것으로 추정된다. 상기 결과는 다른 CNT 기재 전극 구조물로부터 획득한 값들과 완전히 대조적이다<sup>12</sup>.

<147> 상이한 충전/방전 속도의 적용에 대한 예비 연구(도 13b & 13c)를 수행하여 높은 전력 성능 하에서의 이들의 능력을 조사하였다. 상기 충전/방전 용량 값이 낮은 전류 밀도에서 보고된 경우보다 더 낮은 반면, 상기 관찰된 결과는, 0.05 mA cm<sup>-2</sup>에서부터 0.5 mA cm<sup>-2</sup>로 10 배까지 충전/방전 속도를 증가시킬 때, 여전히 CNT 네트를 근거로 338 mAh g<sup>-1</sup>의 높은 가역적인 전기용량을 나타낸다. 이는 상기 종류의 CNT/CFP 전극이 또한 양극 물질 상에서와 같이 높은 전력 배터리 장치의 적용에 가능성을 가짐을 암시한다.

<148> 상기 신규 공정을 사용하여 제조한 고 표면적 CNT 전극은 전하 저장 및/또는 전달을 수반하는 분야에 중대한 영향을 미칠 것으로 예상된다. 금속 전극은 에너지 저장 산업에, 예를 들어 구리호일은 충전용 배터리에, 알루미늄은 축전지에 상당히 상업적으로 중요하다. 상기 공정의 다면성을 도 4에서 입증하며, 여기에서 CNT/CL 복합체(앞서 개시한 성장 매개변수를 사용함)는 추가의 개질 없이 구리뿐만 아니라 다른 전도성 및 비 전도성 기판 상에 직접 생성됨을 입증한다. 도 4에 도시된 광학 및 SEM 상에서, CNT/CL/Cu 복합체 물질이 관찰된다. 도 4a에서, 하부 기판을 명확히 나타내기 위해, 촉매를 상기 기판의 단지 절반만을 코팅시켰다. 회전 코팅된 무기 FeCl<sub>3</sub>를 사용하는 실험의 반복은 안정한 박막을 생성시키지 못했으며, 따라서 나노튜브를 성장시키지 못했고, 이는 상기 Fe(III)pTS의 유기 성질이 상기 공정에서 중요하다는 주장을 강조한다. 상기 CL 충과 구리 호일간의 접촉 저항은 대략 1.0 내지 2.0Ω이며 상기 CNT 웹과 구리 호일 간의 저항은 동일한 범위 내에 있다.

<149> 상기 신규 공정의 주요 이점은 상기 공정이 2 가지 조건을 만족시키는 한, 즉 i) 기판이 노의 성장 온도(>600 °C)를 견딜 수 있고; ii) 유기 촉매가 안정한 박막을 형성하는 한, 어떠한 기판상에도 3D 구조 CNT/CL 네트워크를 생성시킬 수 있다는 것이다. 상기 신규의 CNT 기판을 직접 사용하여 추가의 처리 없이 전자 장치를 제조하거나, 또는 추가의 개질을 위해 전도성 및 가요성 주형을 형성시킬 수 있다.

<150> 상기 공정의 주요 이점은 상기 공정이 2 가지 조건을 만족시키는 한, 즉 i) 기판이 노의 성장 온도(>600 °C)를 견딜 수 있고; ii) 유기 촉매(Fe(III)TS)가 안정한 박막을 형성하는 한, 어떠한 기판상에도 상기 CNT/AC 필름을 생성시킬 수 있다는 것이다. 단지 수 μm 두께인 상기 CNT 개질된 금속 호일을 직접 사용하여 추가의 처리 없이

전자 장치를 제조하거나, 또는 추가의 개질을 위해 전도성 및 가요성 주형을 형성시킬 수 있다.

<151> 상기 고 표면적 CNT 전극의 제조 공정은 간단하고, 비용 효과적이며, 규모조절이 용이하다. 상기 CNT 전극은 가요성의 품은 초용량 축전지로서 및 Li-이온 충전용 배터리의 양극 물질로서, 및 또한 보다 유효한 나노바이오닉 기술을 추구하는 생물학적 시스템과 협력하기 위해 나노구조 전극을 필요로 하는 분야에 사용할 수 있을 것으로 기대된다.

<152> 본 발명의 숙련가들은 다수의 개질들이 본 발명의 진의 및 범위로부터 이탈됨 없이 수행될 수 있음을 이해할 것이다.

<153> 하기의 청구 범위 및 선행의 본 발명의 설명에서, 문맥상 용어 또는 필요 분야의 표현으로 인해 달리 요구되는 경우를 제외하고, "포함하는"이란 용어 또는 "포함하는" 또는 "포함하다"와 같은 변형을, 일체를 포함한다는 의미로, 즉 서술된 특징들의 존재를 명시하지만 본 발명의 다양한 실시태양들의 추가의 특징들의 존재 또는 첨가를 배제하지 않는 것으로 사용한다.

&lt;154&gt;

## 참고문헌

- 1.Li, W., Xie, S., Qian, L., Chang, B., Large scale synthesis of aligned carbon nanotubes, *Science*, 274, 1701-1703 (1996).
- 2.T. Kyotani, L. Tsai, A. Tomita, *Chemistry of Materials* 8 (1996) 2109.
- 3.G. Che, BB. Lakshmi, CR. Martin, ER. Fisher, RS. Ruoff, *Chemistry of Materials* 10 (1999) 260
- 4.Yu, X., Kim, SN., Papadimitrakopoulos, F., Rusling, JF., Protein immunosensor using single-walled carbon nanotube forests with electrochemical detection of enzyme labels, *Mol. Biosys.* 1, 70-78 (2005).
- 5.Wei, C., Dai, LM., Roy, A., Benson Tolle, T., Multifunctional chemical vapour sensors of aligned carbon nanotube and polymer composites, *J. Am. Chem. Soc.* 128, 1412-1413 (2006).
6. Niu, C., Sichek, EK., Hoch, R., Moy, D., Tennet, H., High power electrochemical capacitors based on nanostructured carbon electrodes grown by cluster-beam deposition, *Appl. Phys. Lett* 70, 1480-1482 (1997).
7. Baughman, RH., Zakhidov, A., de Heer, W., Carbon Nanotubes - the Route Toward Applications, *Science* 297, 787-792 (2002).
8. Chen J.; Wang J.; Wang C.; Too C.O.; Wallace G.G. J. Power Sources 2006, 159, 708.
9. Frackowiak E.; Beguin F. *Carbon* 2002, 40, 1775.
- <155> 10. Ng S.H.; Wang J.; Guo Z.P.; Chen J.; Wang G.X.; Liu H.K. *Electrochimica Acta*. 2005, 51, 23.
11. Shim J.; Striebel K.A.; Journal of Power Sources 2004, 130, 247.
- <156> 12. Talapatra S.; Kar S.; Pal S.K.; Vajtai R.; Ci L.; Victor P.; Shaijumon M.M.; Kaur S.; Nalamasu O.; Ajayan P.M. *Nature Nanotechnology* 2006, 1, 112.

**도면의 간단한 설명**

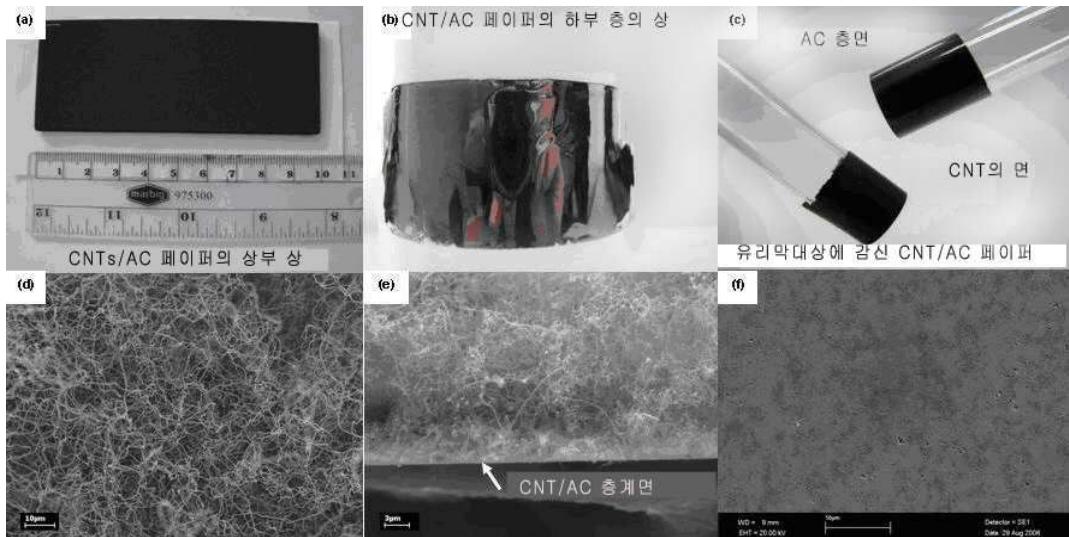
- <106> 하기의 실시예들에서, 첨부된 도면을 참고로 할 것이며, 도면에서:
- <107> 도 1은 독립적으로 서 있는 CNT/AC 페이퍼의 광학적 상 및 여러 주사 전자 현미경사진(SEM); (a) 40  $\text{cm}^2$  석영 판상에서 CVD 성장 후, 상기 CNT/AC의 상부 표면의 디지털 상; (b) 상기 기판으로부터 제거되었을 때 AC 층의 하부 표면의 디지털 상을 나타낸다. 상기 층의 반사율은 상기 상에서 쉽게 관찰되는 활영자의 반사된 상으로부터 볼 수 있다; (c) 상기 석영 기판으로부터 제거되고 유리 막대상에 감긴 CNT/AC 페이퍼의 디지털 상으로, 상기 CNT/AC 복합체 페이퍼 양면의 가요성 및 기계적 강성을 나타낸다. (d) 상기 필름 상부 면의 SEM 상으로, 탄소 나노튜브들의 치밀한 얹힘을 나타내고; (e) 상기 CNT/AC 페이퍼의 횡단면의 SEM 상으로; AC 층(흰색 화살표로 가리킴)과 상부 탄소 나노튜브 네트워크 중간의 명백한 '교차'를 나타내며; (f) 상기 AC 층 하부의 SEM 상으로, 치밀하게 충전되었지만 여전히 다공성인 형태를 나타낸다.
- <108> 도 2는 CNT-AC 교차 부위의 고 해상 주사 전자 현미경 상으로, 외부 나노튜브 겹침과 비결정성 탄소층 간의 긴밀한 접촉을 나타낸다(좌측 상). 우측 상은 상기 좌측 상의 한 부위에 대한 보다 크게 확대된 상으로, 상기 CNT가 단지 상기 AC 층의 상부 상에서만이 아닌, 상기 층을 관통해 성장하고 있음을 나타낸다.
- <109> 도 3은 작동 전극이 동일한 실험 조건 하에서 수성 1 mM K4Fe(CN)6/1.0 M NaNO3 중의 (a) CNT/AC 페이퍼 및 (b) 상업적인 MWCNT 매트(NanoLab, Boston)인 통상적인 3-전극 전지에서 수행된 순환 전압전류도이다. y 축은 Amp/g으로서 나타내며, 따라서 상기 2 개의 상이한 형태들 간의 직접적인 비교를 수행할 수 있다. 주사 속도: 5 mV s<sup>-1</sup>.
- <110> 도 4는 독립적으로 서 있는 CNT/AC/금속 페이퍼의 디지털 및 SEM 상, (a) 구리 호일 상의 CNT/AC의 디지털 상, (b) 구리 호일 상의 CNT 층의 SEM 상을 나타낸다.
- <111> 도 5는 본 발명의 실시태양에 따른 CNT/AC 페이퍼의 제조 과정의 도식적인 예시로: (a) 깨끗한 석영 판상의 흰은 Fe(III) pTS 필름(1 내지 5  $\mu\text{m}$ )의 회전 코팅; (b) 탄소 원으로서 아세틸렌을 사용한, 고도로 전도성이 탄소 층을 갖는 다중 벽 탄소 나노튜브의 열 CVD 성장; (c) 석영 판으로부터 박리시킨, 독립적으로 서 있는 페이퍼를 나타낸다.
- <112> 도 6은 하부 AC층에 대한 XRD 반응 및 통상적인 카본 블랙 샘플과의 비교를 나타낸다.
- <113> 도 7은 (a) Fe(III) DBS, (b) Fe(III) PS, 및 (c) Fe(III) pTS로부터 성장한, 독립적으로 서 있는 CNT/AC 페이퍼의 상부 표면의 주사 전자 현미경 상을 나타낸다. 상들을 동일한 배율로 나타낸다.
- <114> 도 8은 수성 1.0 M NaNO3 중에서, 다양한 주사 속도로, 작동 전극으로서 독립적으로 서 있는 CNT/AC 페이퍼를 사용하여 획득한 순환 전압전류도의 오버레이를 나타낸다. 백금 메쉬 및 Ag/AgCl 대전극 및 비교 전극이 통상적인 3-전극 전지를 구성하였다. 0.2V에서 상기 전압전류도로부터의 데이터를 사용하여 상기 페이퍼의 비 전기 용량 값을 계산하였다.
- <115> 도 9는 독립적으로 서 있는 CNT/AC/금속 페이퍼의 디지털 및 SEM 상, (a) 알루미늄 호일 상의 CNT/AC의 디지털 상, (b) 알루미늄 호일 상의 CNT 층의 SEM 상, 및 (c) CNT/AC/알루미늄 페이퍼의 횡단면 SEM 상을 나타낸다.
- <116> 도 10은 CNT 개질된 탄소 섬유 페이퍼의 주사 전자 현미경(SEM) 상으로, 상기 호스트 탄소 섬유 페이퍼의 미세 다공성 성질은 여전히 유지하면서 개별적인 탄소 섬유를 전체적으로 덮고 있는 탄소 나노튜브의 치밀한 얹힘을 보여준다. (b) (a)에서 나타낸 탄소 섬유의 더 큰 해상도 상; (c) 상기 CFP상에서 성장한 개별적인 다중 벽 탄소 나노튜브의 투과형 전자 현미경(TEM) 상.
- <117> 도 11은 실온에서 900 라인/mm 격자 상의 632.8 nm 다이오드 레이저 여기를 사용한, (a) 빈 탄소 섬유 페이퍼 및 (b) CNT 개질된 탄소 섬유 페이퍼의 라만 스펙트럼을 나타낸다.
- <118> 도 12는 상업적인 CR2032 코인 전지에서 양극 물질로서 작동 시 상기 CNT/CFP 전극의 첫 번째 내지 50 번째 충전/방전 프로파일들을 나타낸다. 전류 밀도는 0.05 mA cm<sup>-2</sup>이다.
- <119> 도 13은 상이한 충전/방전 속도; (a) 0.05 mA cm<sup>-2</sup>, (b) 0.20 mA cm<sup>-2</sup>, 및 (c) 0.50 mA cm<sup>-2</sup>에서 /CFP 상에 침착된 CNT에 대한 방전 용량 대 순환 횟수를 나타낸다.
- <120> 도 14는 백금 시트 상에 침착된 CNT 나노웹의 SEM 상을 나타낸다.
- <121> 도 15는 100 mV s<sup>-1</sup>의 주사 속도로, 외 림프 용액 중에서 작동 전극으로서 (a) CNT 나노웹 및 (b) 순수한 백금

시트를 사용하여 획득한 순환 전압전류도의 오버레이를 나타낸다. 상기 전압전류도로부터의 데이터를 사용하여 생체 환경 중에서 Pt 시트와 CNT 나노웹의 전기활성을 비교한다.

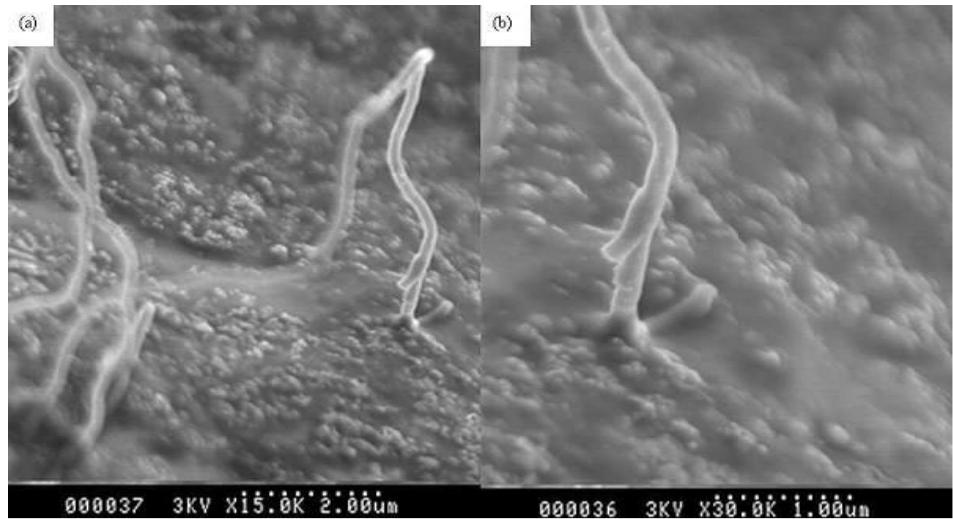
<122> 도 16은 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액 중의(O<sub>2</sub> 분위기 하에서) PPy/Co-TPP 개질된 CNT 나노웹 전극에서 산소 환원에 대한 선형 주사 전압전류도(대 Ag/AgCl)의 오버레이를 나타낸다. 주사 속도: 10 mV s<sup>-1</sup>. 상기 CNT 나노웹을 전기접촉 산소 환원 반응을 위해 폴리피를 필름을 함유하는 Co-통합된 포르파린(산소 환원 촉매)에 의해 개질시킨다.

## 도면

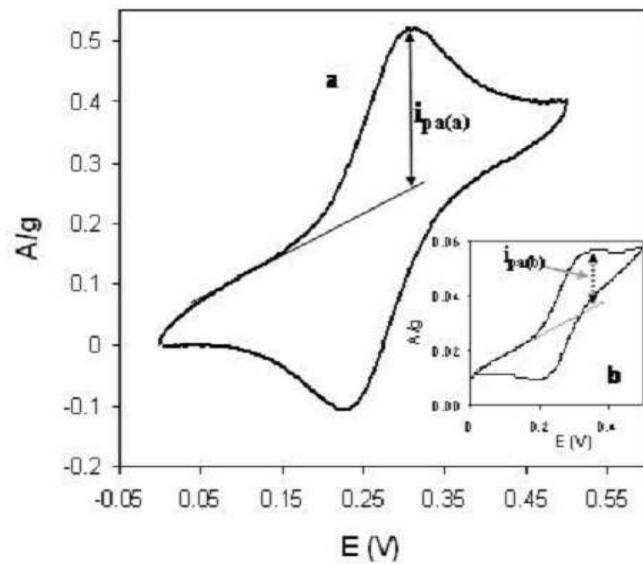
### 도면1



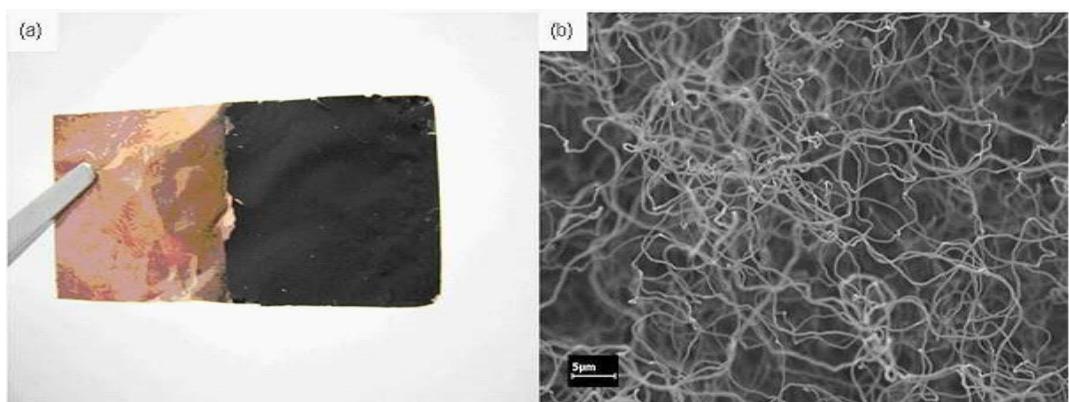
### 도면2

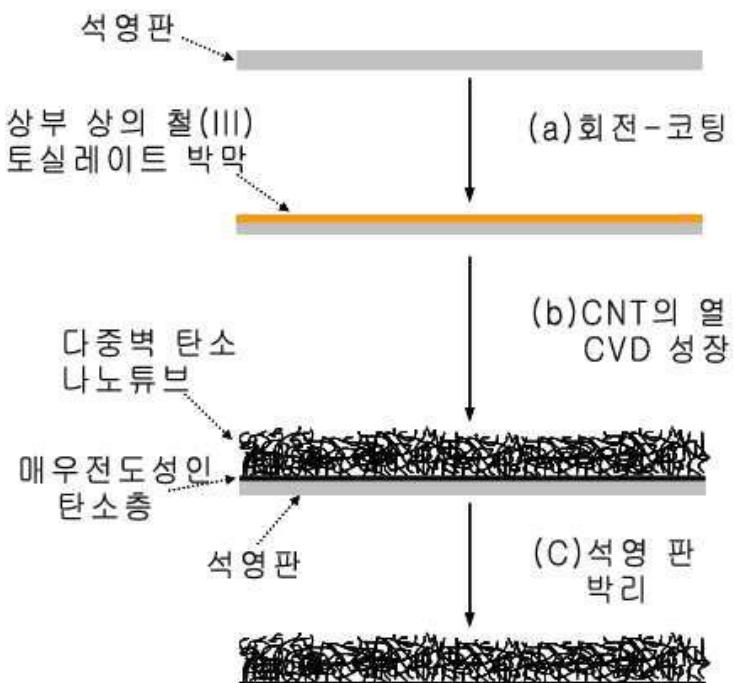


도면3

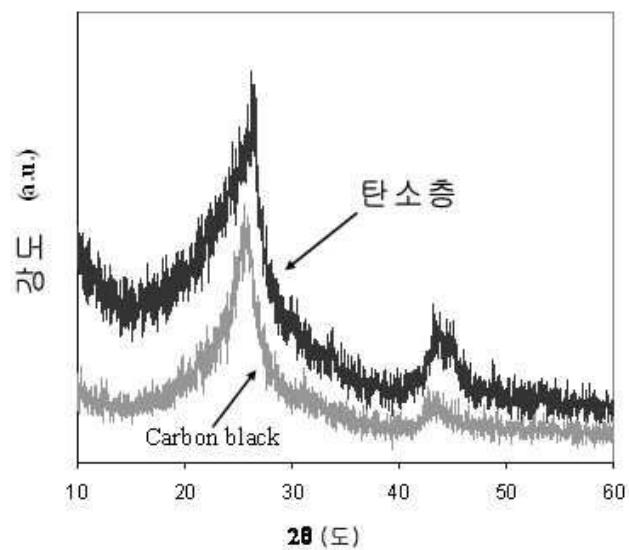


도면4

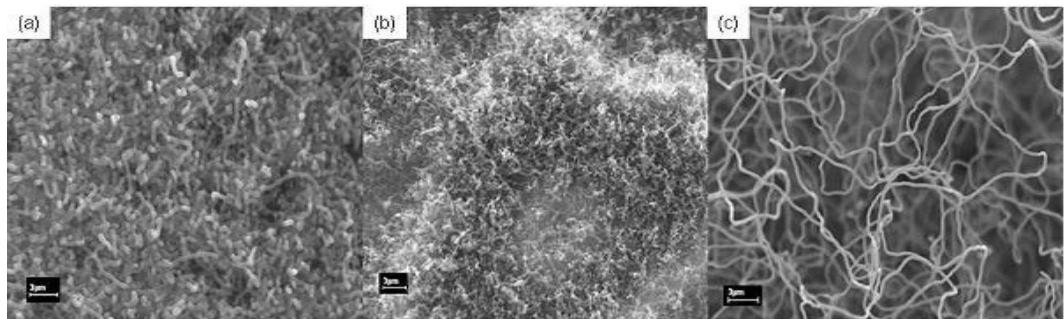


**도면5**

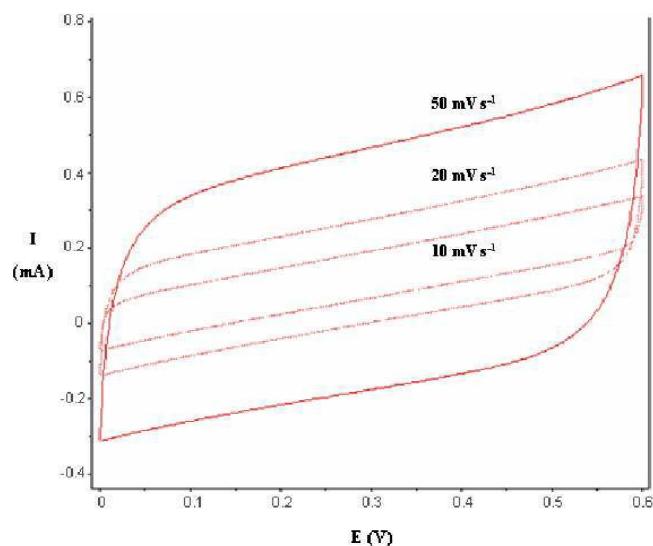
독립적으로 서 있는, 가요성이 있고 매우 전도성인  
CNT/탄소 폐이퍼

**도면6**

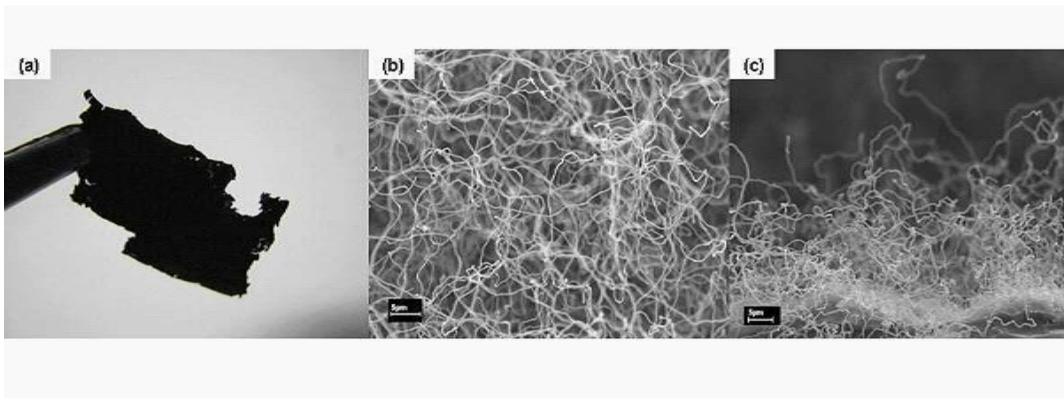
도면7



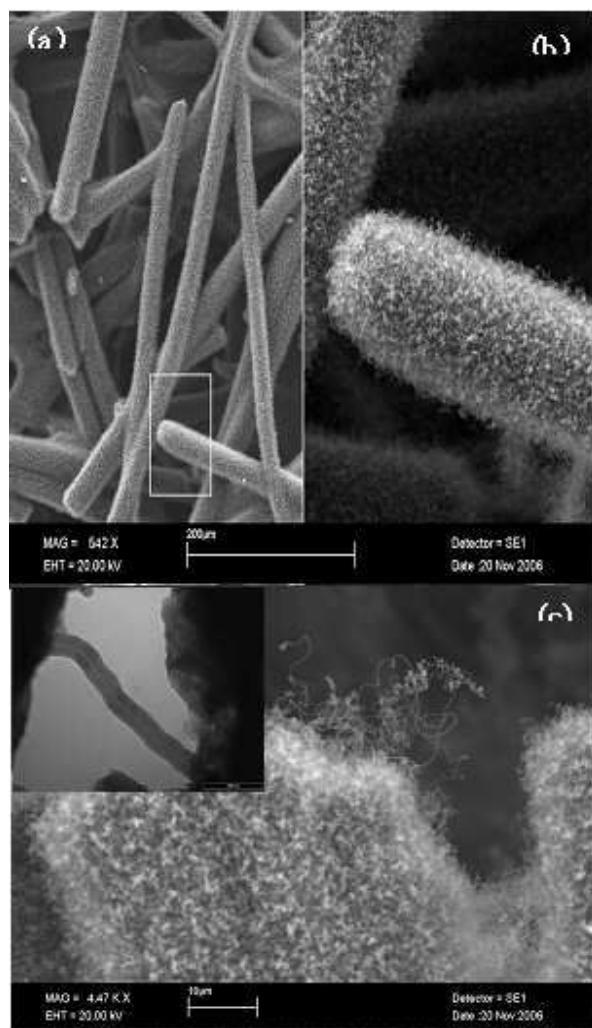
도면8



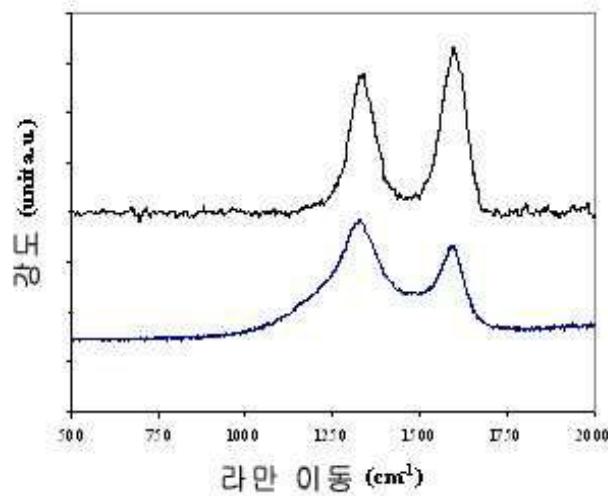
도면9



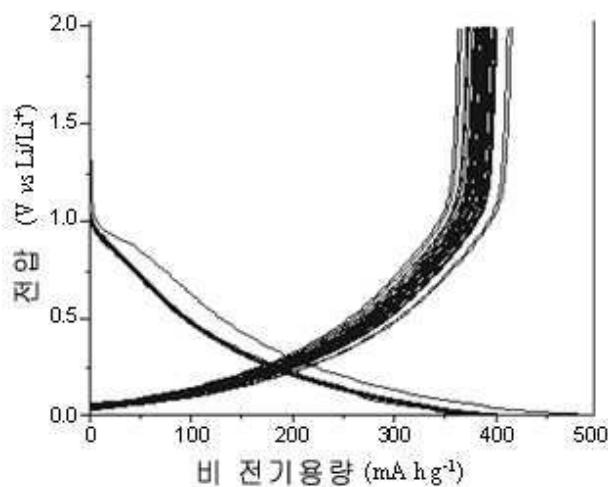
도면10



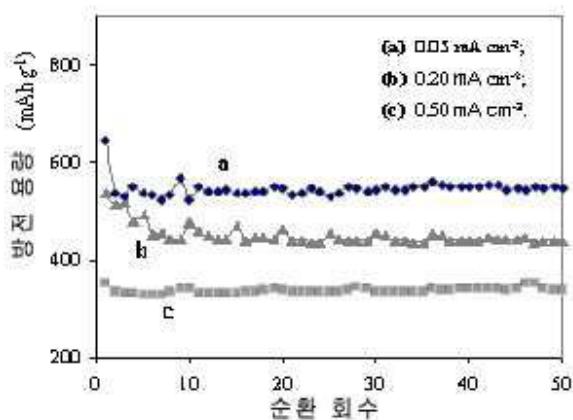
도면11



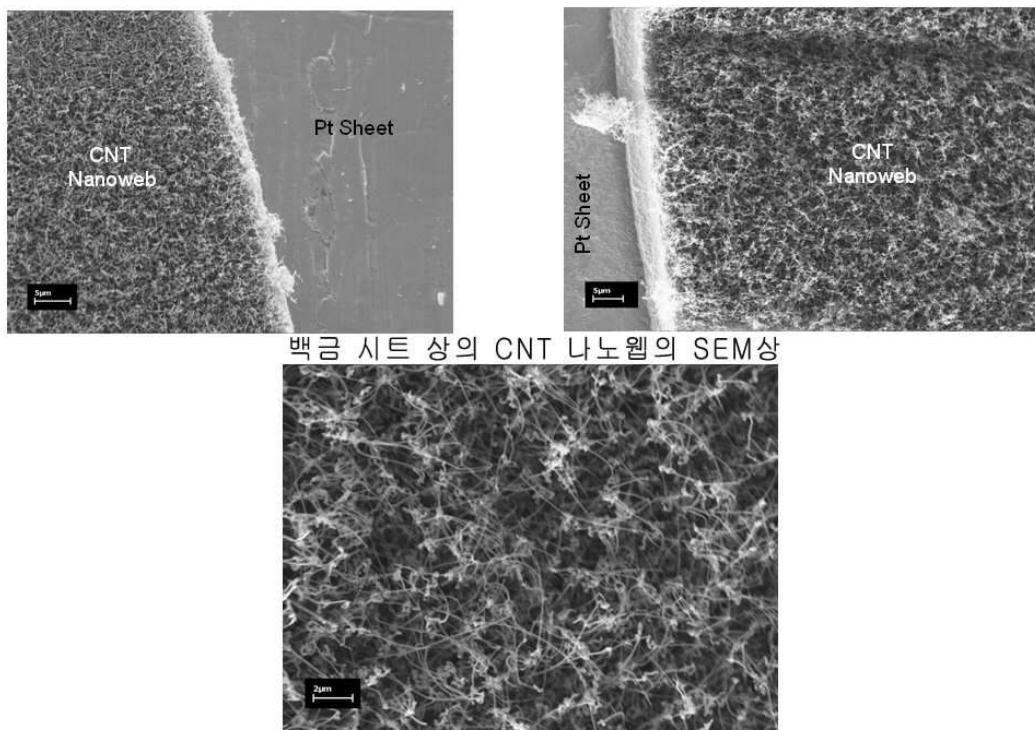
도면12



도면13

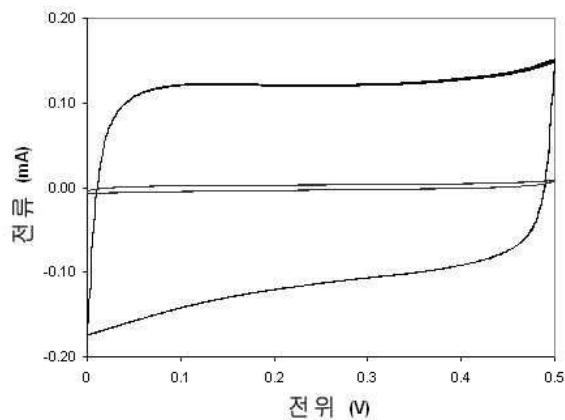


도면14



백금 시트 상의 CNT 나노웹의 SEM상  
치밀한 얹힘을 나타내는 CNT 나노웹의 상부 표면의 SEM 상

도면15



도면16

