

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019년 7월 4일 (04.07.2019)



(10) 국제공개번호
WO 2019/132266 A1

(51) 국제특허분류:
C01B 32/158 (2017.01) B01J 23/847 (2006.01)

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/014740

(22) 국제출원일: 2018년 11월 27일 (27.11.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2017-0179769 2017년 12월 26일 (26.12.2017)KR
10-2018-0146926 2018년 11월 26일 (26.11.2018)KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 김성진 (KIM, Sung Jin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 윤재근 (YOON, Jae Keun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 조동현 (CHO, Dong Hyun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, 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).



WO 2019/132266 A1

(54) Title: CARBON NANOTUBE COMPOSITION AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 탄소나노튜브 조성물 및 이의 제조방법

(57) Abstract: The present invention relates to a carbon nanotube composition containing an entangled type of carbon nanotubes and a bundled type of carbon nanotubes, wherein the carbon nanotube composition has a specific surface area of 190-240 m²/g and a ratio of specific surface area to bulk density of 0.1-5.29.

(57) 요약서: 본 발명은 인탱글형 탄소나노튜브 및 번들형 탄소나노튜브를 포함하는 탄소나노튜브 조성물이며, 상기 탄소나노튜브 조성물은 비표면적이 190 내지 240 m²/g 이고, 벌크 밀도에 대한 비표면적의 비가 0.1 내지 5.29인 탄소나노튜브 조성물에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 탄소나노튜브 조성물 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] [관련출원과의 상호인용]
 [2] 본 발명은 2017.12.26에 출원된 한국 특허 출원 제10-2017-0179769호 및 2018.11.26에 출원된 한국 특허 출원 제10-2018-0146926호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용을 본 명세서의 일부로서 포함한다.

- [3] [기술분야]

- [4] 본 발명은 탄소나노튜브 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 벌크 밀도에 대한 비표면적의 비율을 조절하여 분산성 및 도전성을 향상시킨 탄소나노튜브 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [5] 미세 탄소섬유의 일종인 탄소나노튜브는 1 μm 이하의 평균직경을 갖는 튜브형 탄소로서, 그 특이적 구조에 기인한 높은 도전성, 인장 강도 및 내열성 등으로 인해 다양한 분야로의 적용이 기대되고 있다. 그러나, 이와 같은 탄소나노튜브의 유용성에도 불구하고, 탄소나노튜브는 낮은 용해성과 분산성으로 인해 그 사용에 한계가 있다. 이에 탄소나노튜브를 분산매에 선분산시킨 후 도전제 분산액을 제조하여 사용하였다. 그러나, 탄소나노튜브는 서로 간의 강한 반데르발스 인력에 의해 분산매 중에 안정적인 분산 상태를 이루지 못하고 응집 현상이 일어나는 문제가 있다.
- [6] 이러한 문제점을 해결하기 위하여 다양한 시도가 있어 왔다. 구체적으로 초음파 처리 등의 기계적 분산 처리를 통해 탄소나노튜브를 분산매 중에 분산시키는 방법이 제안된 바 있다. 그러나, 이 방법의 경우 초음파를 조사하고 있는 동안은 분산성이 우수하지만, 초음파 조사가 종료되면 탄소나노튜브의 응집이 시작되는 문제가 있다. 또, 다양한 분산제를 이용하여 탄소나노튜브를 분산 안정화하는 방법이 제안되고 있다. 그러나, 이들 방법 역시 탄소나노튜브를 분산매 중에 고농도로 분산시킬 경우, 점도 상승으로 인해 취급이 어렵게 되는 문제가 있다.
- [7] 이에 따라, 도전성의 저하 없이 분산성이 향상된 탄소나노튜브의 개발이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명의 목적은 분산성 및 도전성이 우수한 탄소나노튜브 조성물 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[9] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 인텡글형 탄소나노튜브 및 번들형 탄소나노튜브를 포함하는 탄소나노튜브 조성물이며, 상기 탄소나노튜브 조성물은 비표면적이 190 내지 240 m^2/g 이고, 하기 식 1을 만족하는 탄소나노튜브 조성물을 제공한다:

[10] <식 1>

[11] $0.1 \leq X/Y \leq 5.29$

[12] 상기 식 1에서,

[13] X는 상기 탄소나노튜브 조성물의 비표면적(단위: m^2/g)을 나타내는 수이고,

[14] Y는 상기 탄소나노튜브 조성물의 벌크 밀도(단위: kg/m^3)를 나타내는 수임.

[15]

[16] 또한, 본 발명은 유기산과 바나듐 전구체를 1:0.088 내지 1:0.605의 몰비로 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 상기 혼합물과 코발트 전구체를 혼합하여 촉매 전구체를 제조하는 단계; 수산화알루미늄을 제1 열처리하여 지지체를 제조하는 단계; 상기 지지체에 촉매 전구체를 담지시킨 후, 제2 열처리하여 담지 촉매를 제조하는 단계; 및 상기 담지 촉매와 탄소계 화합물을 반응시키는 단계;를 포함하는 탄소나노튜브 조성물의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[17] 본 발명의 탄소나노튜브 조성물은 분산성 및 도전성이 우수하여 도전재 분산액 내에 고농도로 포함될 수 있다. 또한, 탄소나노튜브 조성물에 포함된 인텡글형 탄소나노튜브와 번들형 탄소나노튜브를 동시에 제조할 수 있으므로 생산성이 우수하다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[18] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[19] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[20]

[21] 본 발명에서 탄소나노튜브는 별도의 가공 처리를 하지 않은 프리스틴 탄소나노튜브(pristine carbonnanotube)를 의미한다.

[22]

[23] 본 발명에서 인텡글형 탄소나노튜브는 복수 개의 탄소나노튜브의 단위체가 다발 혹은 로프 형태와 같은 일정한 형상이 없이 뒤엉켜 있는 2차 구조 형상을 지칭한다.

[24]

[25] 본 발명에서 번들형 탄소나노튜브는 복수 개의 탄소나노튜브의 단위체들이

단위체 길이 방향의 축이 실질적으로 동일한 방향으로 나란하게 배열되거나, 배열된 후 꼬여있거나 또는 뒤엉켜있는, 다발(bundle) 혹은 로프(rope) 형태의 2차 형상을 지칭한다.

[26]

[27] 본 발명에서 탄소나노튜브의 단위체는 흑연면(graphite sheet)이 나노 크기 직경의 실린더 형태를 가지며, sp^2 결합 구조를 갖는다. 이때 상기 흑연면이 말리는 각도 및 구조에 따라서 도체 또는 반도체의 특성을 나타낼 수 있다. 상기 탄소나노튜브의 단위체는 벽을 이루고 있는 결합수에 따라서 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT, single-walled carbon nanotube), 이중벽 탄소나노튜브(DWCNT, double-walled carbon nanotube) 및 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT, multi-walled carbon nanotube)로 분류될 수 있으며, 벽 두께가 얇을수록 저항이 낮다.

[28]

[29] 본 발명에서 탄소나노튜브 조성물의 비표면적은 BET법에 의해 측정된 것으로서, 예를 들면, BEL Japan사 BELSORP-mino II를 이용하여 액체 질소 온도 하(77K)에서의 질소가스 흡착량으로부터 산출할 수 있다.

[30]

[31] 본 발명에서 탄소나노튜브의 벌크 밀도는 ASTM B329에 의거하여 측정할 수 있고, 구체적으로는 ASTM B329-06에 의거하여 측정할 수 있다. 그리고 벌크 밀도는 Scott volumeter(Version USP 616)를 이용하여 측정할 수 있다.

[32]

[33] 본 발명에서 탄소나노튜브 조성물의 벌크 밀도는 실험실 상황에 맞추어 측정할 수 있고, 상기 규정에 의거한 결과와 실질적으로 동일한 결과가 도출될 수 있다.

[34]

실험실에서 측정할 경우, 5 ml 실린더(제조사: DURAN, 재질: 유리) 또는 32 ml 스테인리스 용기(제조사: SCOTT)를 저울에 올린 후 0점을 맞춘 후, 탄소나노튜브 조성물을 넣고, 탄소나노튜브 조성물의 높이와 눈높이를 맞춰 눈금을 읽어 부피를 측정하고, 저울에 올려 무게를 측정한 후, 하기 식에 의해 벌크 밀도를 계산할 수 있다.

[35]

벌크 밀도(kg/m^3)= 탄소나노튜브의 중량(kg)/ 탄소나노튜브의 부피(m^3)

[36]

[37] 본 발명에서 탄소나노튜브 단위체의 평균직경 및 길이는 전계 방사형 주사전자 현미경을 이용하여 측정할 수 있다.

[38]

[39] 1. 탄소나노튜브 조성물

[40]

본 발명의 일실시예에 따른 탄소나노튜브 조성물은 인탱글형 탄소나노튜브 및 번들형 탄소나노튜브를 포함하는 탄소나노튜브 조성물이고, 상기 탄소나노튜브 조성물은 비표면적이 190 내지 240 m^2/g 이고, 하기 식 1을 만족한다:

[41]

<식 1>

[42] $0.1 \leq X/Y \leq 5.29$

[43] 상기 식 1에서,

[44] X는 상기 탄소나노튜브 조성물의 비표면적(단위: m^2/g)을 나타내는 수이고,

[45] Y는 상기 탄소나노튜브 조성물의 벌크 밀도(단위: kg/m^3)를 나타내는 수임.

[46]

[47] 상기 탄소나노튜브 조성물의 비표면적은 190 내지 240 m^2/g 이다. 상기 탄소나노튜브 조성물의 비표면적은 193 내지 239 m^2/g , 195 내지 239 m^2/g , 200 m^2/g 내지 238 m^2/g 또는 200 내지 235 m^2/g 일 수 있고, 이 중 200 내지 235 m^2/g 이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 도전성이 우수하면서, 고농도 분산에 유리할 수 있다. 상술한 범위를 미만이면, 도전성이 현저하게 저하되고, 상술한 범위를 초과하면, 도전제 분산액에 고농도로 분산될 수 없다.

[48]

[49] 상기 식 1는 상기 탄소나노튜브 조성물로 도전제 분산액을 제조할 때에, 분산 농도를 나타내는 지표로서, 상기 식 1의 값은 0.1 내지 5.29이다. 상기 식 1의 값은 1 내지 5.14, 1.5 내지 5 또는 1.7 내지 2.5일 수 있고, 이 중 1.7 내지 2.5가 바람직하다. 상기 식 1의 값을 만족하면, 도전제 분산액 내에서 탄소나노튜브가 보다 고농도로 분산될 수 있다. 상기 식 1의 값이 상술한 범위 미만이면, 탄소나노튜브 단위체의 직경이 매우 커져서 도전제로 적용하기 어려운 문제점이 있다. 상술한 범위를 초과하면, 도전제 분산액 내에서 고농도로 분산되기 어렵다.

[50]

[51] 상기 탄소나노튜브 조성물의 벌크 밀도는 25 내지 150 kg/m^3 , 35 내지 130 kg/m^3 , 40 내지 125 kg/m^3 , 50 내지 125 kg/m^3 또는 90 내지 115 kg/m^3 일 수 있고, 이 중 90 내지 115 kg/m^3 인 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 충분한 입자성을 가질 수 있으므로, 도전제 분산액 제조 시 분산이 서서히 일어나므로 고농도로 분산될 수 있다

[52]

[53] 상기 탄소나노튜브 조성물은 상기 인텅글형 탄소나노튜브와 번들형 탄소나노튜브를 1:0.01 내지 1:0.5, 바람직하게는 1:0.02 내지 1:0.3, 보다 바람직하게는 1:0.05 내지 1:0.2의 중량비로 포함할 수 있다. 상술한 범위를 만족하면, 도전성이 우수한 이점이 있다.

[54]

[55] 상기 탄소나노튜브 조성물 내 탄소나노튜브의 단위체의 평균직경은 바람직하게는 30 nm 이하, 보다 바람직하게는 10 내지 30 nm일 수 있다. 상술한 범위를 만족하면, 분산성 및 도전성이 향상될 수 있다. 상기 탄소나노튜브의 단위체의 평균 길이는 바람직하게는 0.5 μm 내지 200 μm , 보다 바람직하게는 10 내지 60 μm 일 수 있다. 상술한 범위를 만족하면, 전기전도성 및 강도가 우수하고, 상온 및 고온에서 모두 안정적이다.

- [56] 상기 탄소나노튜브 단위체는 탄소나노튜브 단위체의 길이(단위체의 중심을 지나는 장축의 길이)와 직경(단위체의 중심을 지나며, 상기 장축에 수직하는 단축의 길이)의 비로 정의되는 종횡비가 바람직하게는 5 내지 50,000 일 수 있으며, 보다 바람직하게는 10 내지 20,000 일 수 있다.
- [57]
- [58] 상기 탄소나노튜브 단위체는 X선 회절법으로 구한 탄소결정의 층면간격(d_{002})이 0.335 내지 0.342 nm 이고, 층면간격(d_{002}) $0.3448 - 0.0028(\log\phi)$(식 중, ϕ 는 탄소나노튜브 단위체의 평균직경이다.)를 만족하며, 결정의 C축 방향의 두께(L_c)가 40 nm이하일 수 있다.
- [59] 층면간격(d_{002})은 바람직하게는 0.3444-0.0028($\log\phi$) 미만일 수 있고, 보다 바람직하게는 0.3441-0.0028($\log\phi$) 미만일 수 있다.
- [60] 상술한 범위를 만족하면, 탄소나노튜브 단위체의 결정성이 향상되므로, 이를 포함하는 인텅글형 탄소나노튜브의 도전성이 보다 향상될 수 있다.
- [61]
- [62] **2. 탄소나노튜브 조성물의 제조방법**
- [63] 본 발명의 일실시예를 따른 탄소나노튜브 조성물은 1) 유기산과 바나듐 전구체를 1:0.088 내지 1:0.605의 몰비로 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 2) 상기 혼합물과 코발트 전구체를 혼합하여 촉매 전구체를 제조하는 단계; 3) 수산화알루미늄을 제1 열처리하여 지지체를 제조하는 단계; 4) 상기 지지체에 촉매 전구체를 담지시킨 후, 제2 열처리하여 담지 촉매를 제조하는 단계; 및 5) 상기 담지 촉매와 탄소계 화합물을 반응시키는 단계;를 포함하는 제조방법으로 제조된다.
- [64]
- [65] 이하, 본 발명의 일실시예에 따른 탄소나노튜브 조성물의 제조방법의 각 단계를 보다 구체적으로 설명한다.
- [66]
- [67] 1) 혼합물을 제조하는 단계
- [68] 먼저, 유기산과 바나듐 전구체를 1:0.088 내지 1:0.605의 몰비로 혼합하여 혼합물을 제조한다.
- [69] 상기 유기산과 바나듐 전구체는 1:0.09 내지 1:0.6의 몰비로 혼합하는 것이 바람직하다.
- [70] 상술한 범위를 만족하면, 도전재 분산액 내에서 고농도로 분산할 수 있는 탄소나노튜브 조성물을 제조할 수 있다. 또한, 벌크 밀도가 낮은 인텅글형 탄소나노튜브와 벌크 밀도가 높은 번들형 탄소나노튜브를 포함하는 탄소나노튜브 조성물을 제조할 수 있다. 상술한 범위 미만이면, 번들형 탄소나노튜브가 제조되지 않고 인텅글형 탄소나노튜브만 제조된다. 상술한 범위를 초과하면, 번들형 탄소나노튜브가 제조되거나, 탄소나노튜브 조성물의 벌크 밀도가 감소하여 고농도 분산이 어렵다.

[71]

[72] 상기 유기산은 시트르산, 타르타르산, 푸마르산, 말산(malic acid), 아세트산, 뷰티르산, 팔미트산 및 옥살산으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 이 중 시트르산이 바람직하다.

[73]

상기 바나듐 전구체는 바나듐 화합물의 염일 수 있으며, 바람직하게는 NH_4VO_3 , NaVO_3 , V_2O_5 및 $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ 으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 이 중 NH_4VO_3 가 보다 바람직하다.

[74]

[75] 2) 촉매 전구체를 제조하는 단계

[76] 이어서, 상기 혼합물과 코발트 전구체를 혼합하여 촉매 전구체를 제조한다.

[77]

[78] 상기 혼합물과 코발트 전구체는 바나듐과 코발트의 몰비가 1:1 내지 1:100이 되도록 혼합할 수 있고, 바람직하게는 1:5 내지 1:20이 되도록 혼합할 수 있다.

[79]

상술한 범위를 만족하면, 수율이 증가하는 이점이 있다.

[80]

[81] 상기 코발트 전구체는 코발트 화합물의 염일 수 있으며, 바람직하게는 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{t-BuC}=\text{CH})]$ 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 이 중 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 가 보다 바람직하다.

[82]

[83] 상기 혼합물과 코발트 전구체, 즉 상기 유기산과 바나듐 전구체와 코발트 전구체는 용매에 용해된 용액 형태로 사용될 수 있으며, 상기 용매는 물, 메탄올 및 에탄올로 이루어진 군에서 1종 이상일 수 있고, 이 중 물이 바람직하다.

[84]

상기 용액 내, 상기 시트르산과 바나듐 전구체와 코발트 전구체의 농도는 바람직하게는 0.1 내지 3 g/ml, 보다 바람직하게는 0.5 내지 2 g/ml, 보다 더 바람직하게는 0.7 내지 1.5 g/ml일 수 있다.

[85]

[86] 3) 지지체를 제조하는 단계

[87] 이어서, 수산화알루미늄($\text{Al}(\text{OH})_3$)을 제1 열처리하여 지지체를 제조한다.

[88]

[89] 상기 수산화알루미늄은 상기 제1 열처리를 수행하기 전에 전처리할 수 있다.

[90]

상기 전처리는 50 내지 150 °C로 1 내지 24 시간 동안 수행할 수 있다. 상기 전처리를 수행하면, 수산화알루미늄의 표면에 존재할 수 있는 잔존 용매 또는 불순물을 제거할 수 있다.

[91]

상기 수산화알루미늄은 평균 입경이 20 내지 200 μm , 기공율이 0.1 내지 1.0 cm^3/g , 비표면적이 1 m^2/g 미만일 수 있다.

[92]

[93] 상기 제1 열처리는 250 내지 500 °C로 수행될 수 있고, 바람직하게는 400 내지 500 °C에서 수행될 수 있다. 또한, 상기 제1 열처리는 공기 분위기 하에서 수행될

수 있다. 상술한 조건을 만족하면, 수산화알루미늄이 전환되어 $\text{AlO}(\text{OH})$ 를 30중량% 이상, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 을 70중량% 이하, 구체적으로는 $\text{AlO}(\text{OH})$ 를 40중량% 이상, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 을 60중량% 이하 포함하나, Al_2O_3 는 포함하지 않는 지지체를 제조할 수 있다.

[94]

[95] 상기 지지체는 ZrO_2 , MgO 및 SiO_2 등의 금속 산화물을 더 포함할 수 있다.

[96] 상기 지지체의 형상은 특별히 한정하지 않으나, 구형 또는 포테이토형일 수 있다. 또한, 상기 지지체는 단위 질량 또는 단위 부피당 비교적 높은 표면적을 갖도록 다공성 구조, 분자체 구조, 벌집 구조 등을 가질 수 있다.

[97]

[98] 4) 담지 촉매를 제조하는 단계

[99] 이어서, 상기 지지체에 촉매 전구체를 담지시킨 후, 제2 열처리하여 담지 촉매를 제조한다.

[100]

[101] 상기 담지는 상기 지지체와 상기 촉매 전구체를 균일하게 혼합한 후, 일정시간 동안 숙성시키는 것일 수 있다. 상기 혼합은 구체적으로는 45 내지 80 °C 온도 하에서 회전 또는 교반에 의해 수행될 수 있다. 상기 숙성은 3 내지 60 분 동안 수행될 수 있다.

[102] 상기 촉매 전구체는 상기 지지체에 담지된 후, 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 건조는 60 내지 200 °C로 4 내지 16 시간 동안 수행될 수 있다.

[103]

[104] 상기 제2 열처리가 0.1 내지 2bar 또는 0.5bar 내지 1.5 bar의 추가 압력 하에서 수행될 수 있고, 이 중 0.5bar 내지 1.5bar의 압력 하에서 수행되는 것이 바람직하다. 상술한 압력하에서 제2 열처리가 수행되면, 탄소나노튜브 조성물의 벌크 밀도가 보다 적절하게 유지되어 고농도 분산이 용이할 수 있다.

[105]

[106] 한편, 상기 제2 열처리시 추가 압력인 0.1 내지 2 bar는 제2 열처리를 수행하는 용기(이하 제2 열처리 용기라 함)의 내부 압력, 즉 상압에서 추가로 가해지는 압력을 측정한 것일 수 있다. 상기 제2 열처리에 의해 제2 열처리 용기의 내부 압력이 상술한 범위보다 증가하게 되면, 제2 열처리 용기의 뚜껑이 내부 압력에 의하여 부분적으로 열리면서 용기 내 가스가 외부로 방출될 수 있다. 가스가 방출된 후에 제2 열처리 용기의 내부 압력이 상술한 범위 내로 다시 돌아오게 되면 다시 뚜껑이 닫히게 될 수 있다. 상기 제2 열처리는 이러한 과정을 반복하면서 수행될 수 있다.

[107]

[108] 상기 제2 열처리는 공기 분위기 하에서 1 내지 6 시간 동안 수행될 수 있다. 상기 제2 열처리는 500 내지 800 °C, 바람직하게는 700 내지 800 °C로 수행될 수 있다. 상술한 조건을 만족하면, 상기 촉매 전구체가 상기 지지체의 표면 및 세공에

코팅된 상태로 존재하는 담지 촉매가 제조된다. 또한, 상기 담지 촉매를 이용하여 제조된 최종 생산품인 탄소나노튜브 조성물이 상술한 벌크 밀도 및 식 1을 만족한다.

[109]

[110] 5) 담지 촉매와 탄소계 화합물의 반응 단계

[111] 이어서, 상기 담지 촉매와 탄소계 화합물을 반응시킨다.

[112]

[113] 상기 담지 촉매와 탄소계 화합물을 반응은 화학 기상 합성법에 의해 수행될 수 있다.

[114]

구체적으로, 상기 담지 촉매를 수평 고정층 반응기 또는 유동층 반응기 내에 투입하고, 상기 기체 상태(이하 ‘기상’이라 함)인 탄소계 화합물의 열분해 온도 이상 내지 상기 담지 촉매에 담지된 촉매의 용점 이하의 온도에서 상기 기상 탄소계 화합물, 또는 상기 기상 탄소계 화합물과 환원가스(예를 들면 수소 등) 및 운반가스(예를 들면 질소 등)의 혼합가스를 주입하여 기상 탄소계 화합물의 분해를 통해 화학적 기상 합성법으로 탄소나노튜브를 성장시킴으로써 수행될 수 있다. 상기와 같은 화학 기상 합성법에 의해 제조되는 탄소나노튜브는 결정의 성장방향이 튜브축과 거의 평행하고, 튜브 길이 방향으로 흑연 구조의 결정성이 높다. 그 결과, 단위체의 직경이 작고, 전기전도성 및 강도가 높다.

[115]

[116] 또, 상기 탄소나노튜브 조성물의 제조는 500 내지 800 °C, 바람직하게는 550°C 내지 750°C로 수행될 수 있다. 상기 반응온도 범위 내에서는 비결정성 탄소의 발생을 최소화하면서 생성되는 탄소나노튜브의 벌크 크기를 그대로 유지하면서 중량이 낮아지므로, 벌크 밀도 감소에 따른 분산성이 더욱 향상될 수 있다. 상기 열처리를 위한 열원으로서는 유도 가열(induction heating), 복사열, 레이저, IR, 마이크로파, 플라즈마, 표면 플라즈몬 가열 등이 이용될 수 있다.

[117]

[118] 또, 상기 탄소계 화합물으로는 탄소를 공급할 수 있으며, 300°C 이상의 온도에서 기상으로 존재할 수 있는 것이라면 특별한 제한없이 사용 가능하다.

[119]

상기 탄소계 화합물은 탄소수 6 이하의 탄소계 화합물일 수 있으며, 일산화탄소, 메탄, 에탄, 에틸렌, 에탄올, 아세틸렌, 프로판, 프로필렌, 부탄, 부타디엔, 펜탄, 펜텐, 사이클로펜타디엔, 헥산, 사이클로헥산, 벤젠 및 톨루엔으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.

[120]

[121] 본 발명의 제조방법은 탄소나노튜브 조성물 내에 잔류하는, 금속 촉매 유래 금속불순물을 제거하기 위한 제거 공정이 선택적으로 수행할 수 있다. 이때 상기 금속불순물 제거 공정은 세척, 산처리 등의 통상의 방법에 따라 수행될 수 있다.

[122]

발명의 실시를 위한 형태

- [123] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [124]
- [125] <탄소나노튜브 조성물의 제조>
- [126] 실시예 1
- [127] 알루미늄계 지지체 전구체로서 수산화알루미늄($\text{Al}(\text{OH})_3$)을 공기 분위기에서 450°C 로 4 시간 동안 제1 열처리하여, $\text{AlO}(\text{OH})$ 를 40 중량% 이상 포함하는 알루미늄계 지지체를 제조하였다.
- [128] 별도로, 시트르산과 NH_4VO_3 을 1:0.09의 몰비로 물에 투입하고 용해시켜 NH_4VO_3 수용액을 제조하였다. Co:V의 몰비가 10:1이 되도록 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 과 NH_4VO_3 수용액을 혼합하여 맑은 수용액인 촉매 전구체 수용액을 제조하였다.
- [129] 상기 지지체 내 Al 100 몰에 대하여, 상기 촉매 전구체 수용액 내 Co가 23 몰, V가 2.3 몰이 되도록, 상기 지지체와 상기 촉매 전구체 수용액을 혼합하였다.
- [130] 상기 지지체에 촉매 전구체 수용액을 60°C 의 항온조에서 5 분 동안 담지시킨 후, 공기 분위기에서 120°C 로 12 시간 동안 건조하였다. 이어서, 공기 분위기에서 720°C 로 4 시간 동안 제2 열처리하여 담지 촉매를 제조하였다.
- [131] 상기 담지 촉매 2 g을 유동층 반응장치 내에 위치하는 직경 55 mm의 내경을 갖는 석영관의 하단부에 장착하였다. 유동층 반응장치의 내부를 질소 분위기에서 670°C 까지 승온한 다음 유지시키고, 질소와 에틸렌 가스의 부피비를 3:1로 하여 3.2 l/분 흘리면서 100 분 동안 합성하여 탄소나노튜브 조성물을 수득하였다.
- [132]
- [133] 실시예 2
- [134] 시트르산과 NH_4VO_3 을 1:0.096의 몰비로 물에 투입하고 용해시켜 NH_4VO_3 수용액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 탄소나노튜브 조성물을 제조하였다.
- [135]
- [136] 실시예 3
- [137] 시트르산과 NH_4VO_3 을 1:0.115의 몰비로 물에 투입하고 용해시켜 NH_4VO_3 수용액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 탄소나노튜브 조성물을 제조하였다.
- [138]
- [139] 실시예 4
- [140] 시트르산과 NH_4VO_3 을 1:0.144의 몰비로 물에 투입하고 용해시켜 NH_4VO_3 수용액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 탄소나노튜브

조성물을 제조하였다.

[141]

[142] 실시예 5

[143] 알루미늄계 지지체 전구체로서 수산화알루미늄($\text{Al}(\text{OH})_3$)를 공기 분위기에서 450°C 로 4 시간 동안 제1 열처리하여, $\text{AlO}(\text{OH})$ 를 40 중량% 이상 포함하는 알루미늄계 지지체를 제조하였다.

[144] 별도로, 시트르산과 NH_4VO_3 을 1:0.58의 몰비로 물에 투입하고 용해시켜 NH_4VO_3 수용액을 제조하였다. Co:V의 몰비가 10:1이 되도록 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 과 NH_4VO_3 수용액을 혼합하여 맑은 수용액인 촉매 전구체 수용액을 제조하였다.

[145] 상기 지지체 내 Al 100 몰에 대하여, 상기 촉매 전구체 수용액 내 Co가 16 몰, V가 1.6 몰이 되도록, 상기 지지체와 상기 촉매 전구체 수용액을 혼합하였다.

[146] 상기 지지체에 촉매 전구체 수용액을 60°C 의 항온조에서 5 분 동안 담지시킨 후, 공기 분위기에서 120°C 로 12 시간 동안 건조하였다. 이어서, 공기 분위기 하에서 720°C 로 4 시간 동안 1.0 bar하에서 제2 열처리하여 담지 촉매를 제조하였다.

[147] 제2 열처리 시 가해진 압력은 제2 열처리 용기 내의 내부 압력을 의미하는 것으로서, 상술한 압력 보다 내부 압력이 증가되면 제2 열처리 용기의 뚜껑이 내부 압력에 의하여 부분적으로 열리면서 용기 내 가스가 외부로 방출되었고, 가스가 방출된 후에 제2 열처리 용기의 내부 압력이 상술한 범위 내로 다시 돌아오게 되면 다시 뚜껑이 닫히게 되었다. 이러한 과정이 4 시간 동안 반복되면서 제2 열처리가 수행되었다.

[148] 상기 담지 촉매 2g을 유동층 반응장치 내에 위치하는 직경 55 mm의 내경을 갖는 석영관의 하단부에 장착하였다. 유동층 반응장치의 내부를 질소 분위기에서 670°C 까지 승온한 다음 유지시키고, 질소와 에틸렌 가스의 부피비를 3:1로 하여 3.2ℓ/분 흘리면서 100 분 동안 합성하여 탄소나노튜브 조성물을 수득하였다.

[149]

[150] 실시예 6

[151] 시트르산과 NH_4VO_3 을 1:0.6의 몰비로 물에 투입하고 용해시켜 NH_4VO_3 수용액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 탄소나노튜브 조성물을 제조하였다.

[152]

[153] 비교예 1

[154] 시트르산과 NH_4VO_3 을 1:0.085의 몰비로 물에 투입하고 용해시켜 NH_4VO_3 수용액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 탄소나노튜브 조성물을 제조하였다.

[155]

[156] 비교예 2

[157] 시트르산과 NH_4VO_3 을 1:0.61의 몰비로 물에 투입하고 용해시켜 NH_4VO_3

수용액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 탄소나노튜브 조성물을 제조하였다.

[158]

[159] 비교예 3

[160] 시트르산과 NH_4VO_3 을 1:2.3의 몰비로 물에 투입하고 용해시켜 NH_4VO_3 수용액을 제조하고, 상기 지지체 내 Al 100 몰에 대하여, 상기 촉매 전구체 수용액 내 Co가 14 몰, V가 1.4 몰이 되도록, 상기 지지체와 상기 촉매 전구체 수용액을 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 탄소나노튜브 조성물을 제조하였다.

[161]

[162] 비교예 4

[163] 알루미늄계 지지체 전구체로서 수산화알루미늄($\text{Al}(\text{OH})_3$)를 공기 분위기에서 800°C 로 4 시간 동안 제1 열처리한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 탄소나노튜브 조성물을 제조하였다.

[164]

[165] 실험예 1

[166] 실시예 및 비교예의 탄소나노튜브 조성물을 하기와 같은 방법으로, 물성을 평가하였고, 그 결과를 하기 표 1 및 표 2에 나타내었다.

[167]

[168] (1) 제조수율: $\{(\text{제조된 탄소나노튜브 조성물의 총 중량}) - (\text{사용한 담지 촉매의 총 중량})\} / (\text{사용한 담지 촉매의 총 중량})$

[169]

[170] (2) BET 비표면적: BEL Japan 사 BELSORP-mino II를 이용하여 액체 질소 온도 하(77K)에서의 질소가스 흡착량으로부터 산출하였다.

[171]

[172] (3) 벌크 밀도: 무게를 알고 있는 32ml 스테인리스 용기(제조사: SCOTT)에 탄소나노튜브 조성물 파우더를 채우고 무게를 측정한 후, 하기 식에 따라 벌크 밀도를 계산하였다.

[173] 벌크 밀도(kg/m^3) = 탄소나노튜브 중량(kg) / 탄소나노튜브 부피(m^3)

[174]

[175] (4) 분체 저항값($\text{ohm}\cdot\text{cm}$ @ $1\text{g}/\text{cc}$): 탄소나노튜브를 $1\text{g}/\text{cc}$ 가 되도록 절연 몰드에 충전하고 가압하였고, Loresta-GX(상품명, 제조사: MITSUBISHI CHEMICAL ANALYTECH)를 이용하여, 표면의 전류와 전압을 4 개의 탐침으로 측정하였고, 분체 저항값을 산출하였다.

[176]

[177] (5) 최대 분산 농도(중량%): 탄소나노튜브 조성물을 N-메틸 피롤리돈에 조금씩 투입하면서 도전재 분산액을 제조하였다. 그리고, 도전재 분산액 내 포함될 수 있는 탄소나노튜브 조성물의 최대 분산 농도를 측정하여 하기 표 4에

기재하였다.

[178]

[179] [표1]

구분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
시트르산과 NH ₄ VO ₃ 과 몰비	1:0.09	1:0.096	1:0.115	1:0.144	1:0.58	1:0.6
Co와 V의 몰비	10:1	10:1	10:1	10:1	10:1	10:1
Al과 Co와 V의 몰비	100:23:2. 3	100:23:2. 3	100:23:2. 3	100:23:2. 3	100:16:1. 6	100:23:2. 3
제1 열처리 온도(°C)	450	450	450	450	450	450
제2 열처리 압력(bar)	상압	상압	상압	상압	1 bar	상압
2차 구조 형상	탄소나노 튜브 조성물	탄소나노 튜브 조성물	탄소나노 튜브 조성물	탄소나노 튜브 조성물	탄소나노 튜브 조성물	탄소나노 튜브 조성물
제조수율(배)	19	14	21.8	7	20	25
비표면적(m ² /g)	200	225	201	232	206	238
벌크 밀도(kg/m ³)	110	95.4	121	54.3	41.8	49
비표면적/벌크 밀도	1.81	2.36	1.66	4.27	4.93	5
분체 저항값 (ohm·cm @ 1g/cc)	0.0170	0.0171	0.0153	0.0128	0.0171	0.0115
최대 분산 농도(중량%)	3.5	3.5	3.5	3.5	2.5	2.5

[180] [표2]

구분	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
시트르산과 NH ₄ VO ₃ 과 몰비	1:0.085	1:0.61	1:2.3	1:2.3
Co와 V의 몰비	10:1	10:1	10:1	10:1
Al과 Co와 V의 몰비	100:23:2.3	100:23:2.3	100:14:1.4	100:14:1.4
제1 열처리 온도(°C)	450	450	450	800
제2 열처리 압력(bar)	상압	상압	상압	상압
2차 구조 형상	탄소나노튜브 조성물	탄소나노튜브 조성물	번들형 탄소나노튜브	번들형 탄소나노튜브
제조수율(배)	19	5	24	22.8
비표면적(m ² /g)	185	240	250	190
벌크 밀도(kg/m ³)	100	43	26.4	18.1
비표면적/벌크 밀도	1.85	5.58	9.47	10.5
분체 저항값 (ohm·cm @ 1g/cc)	0.02	0.012	0.0088	0.009
최대 분산 농도(중량%)	3.5	1.5	1.25	1.25

[181] 표 1 및 표 2를 참조하면, 시트르산과 NH₄VO₃를 1:0.09 내지 1:0.6의 몰비로 투입하여 제조한 실시예 1 내지 실시예 6은 비표면적이 200 내지 238 m²/g이고, 벌크 밀도에 대한 비표면적의 값이 1.61 내지 5이므로, 분체 저항 값이 낮을 뿐만 아니라, 최대 분산 농도가 높아 도전재 분산액 용도로 적합한 것을 확인할 수 있었다.

[182] 하지만, 시트르산과 NH₄VO₃를 1:0.085의 몰비로 투입하여 제조한 비교예 1은 벌크 밀도에 대한 비표면적의 값이 1.85 이나, 비표면적이 185 m²/g이므로, 분체 저항 값이 높아, 도전재 분산액 용도로 적합하지 않은 것을 확인할 수 있었다.

[183] 또한, 시트르산과 NH₄VO₃를 1:0.61의 몰비로 투입하여 제조한 비교예 2는 벌크 밀도에 대한 비표면적의 값이 5.58이므로, 분체 저항 값이 낮아 도전성은

우수하나, 최대 분산 농도가 너무 낮아, 도전재 분산액 용도로 적합하지 않은 것을 확인할 수 있었다.

- [184] 시트르산과 NH_4VO_3 를 1:2.3의 몰비로 투입하여 제조한 비교예 3 및 4는 변들형 탄소나노튜브이고, 벌크 밀도에 대한 비표면적의 값이 각각 9.47 및 10.5이므로, 분체 저항 값이 낮아 도전성은 우수하나, 최대 분산 농도가 너무 낮아 도전재 분산액 용도로 적합하지 않은 것을 확인할 수 있었다.

청구범위

- [청구항 1] 인텅글형 탄소나노튜브 및 번들형 탄소나노튜브를 포함하는 탄소나노튜브 조성물이며,
상기 탄소나노튜브 조성물은 비표면적이 190 내지 240 m²/g이고, 하기 식 1을 만족하는 탄소나노튜브 조성물:
<식 1>
 $0.1 \leq X/Y \leq 5.29$
상기 식 1에서,
X는 상기 탄소나노튜브 조성물의 비표면적(단위: m²/g)을 나타내는 수이고,
Y는 상기 탄소나노튜브 조성물의 벌크 밀도(단위: kg/m³)를 나타내는 수임.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 탄소나노튜브 조성물의 비표면적은 193 내지 239 m²/g인 것인 탄소나노튜브 조성물.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 탄소나노튜브 조성물의 비표면적은 195 내지 239 m²/g인 것인 탄소나노튜브 조성물.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 식 1의 값은 1 내지 5.14인 것인 탄소나노튜브 조성물.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
상기 식 1의 값은 1.5 내지 5인 것인 탄소나노튜브 조성물.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,
상기 탄소나노튜브 조성물의 벌크 밀도는 25 내지 150 kg/m³인 것인 탄소나노튜브 조성물.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,
상기 탄소나노튜브 조성물의 벌크 밀도는 35 내지 130 kg/m³인 것인 탄소나노튜브 조성물.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서,
상기 탄소나노튜브 조성물은 평균직경이 10 내지 30 nm인 탄소나노튜브 단위체를 포함하는 것인 탄소나노튜브 조성물.
- [청구항 9] 청구항 8에 있어서,
상기 탄소나노튜브 단위체는 X선 회절법으로 구한 탄소결정의 층면간격(d₀₀₂)이 0.335 내지 0.342 nm 이고,
층면간격(d₀₀₂) < 0.3448 - 0.0028(logφ)(식 중, φ는 탄소나노튜브 단위체의 평균직경이다.)를 만족하며,
결정의 C축 방향의 두께(Lc)가 40 nm이하인 탄소나노튜브 조성물.

- [청구항 10] 유기산과 바나듐 전구체를 1:0.088 내지 1:0.605의 몰비로 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;
 상기 혼합물과 코발트 전구체를 혼합하여 촉매 전구체를 제조하는 단계;
 수산화알루미늄을 제1 열처리하여 지지체를 제조하는 단계;
 상기 지지체에 상기 촉매 전구체를 담지시킨 후, 제2 열처리하여 담지 촉매를 제조하는 단계; 및
 상기 담지 촉매와 탄소계 화합물을 반응시키는 단계;를 포함하는 탄소나노튜브 조성물의 제조방법.
- [청구항 11] 청구항 10에 있어서,
 상기 혼합물을 제조하는 단계는 유기산과 바나듐 전구체를 1:0.09 내지 1:0.6의 몰비로 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계인 것인 탄소나노튜브 조성물의 제조방법.
- [청구항 12] 청구항 10에 있어서,
 상기 촉매 전구체를 제조하는 단계는 상기 혼합물과 코발트 전구체를 바나듐과 코발트의 몰비가 1:1 내지 1:100이 되도록 혼합하는 것인 탄소나노튜브 조성물의 제조방법.
- [청구항 13] 청구항 10에 있어서,
 상기 유기산은 시트르산, 타르타르산, 푸마르산, 말산(malic acid), 아세트산, 뷰티르산, 팔미트산 및 옥살산으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것인 탄소나노튜브 조성물의 제조방법.
- [청구항 14] 청구항 10에 있어서,
 상기 바나듐 전구체는 NH_4VO_3 , NaVO_3 , V_2O_5 및 $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ 으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것인 탄소나노튜브 조성물의 제조방법.
- [청구항 15] 청구항 10에 있어서,
 상기 제2 열처리는 0.1 내지 2 bar의 추가 압력 하에서 수행되는 것인 탄소나노튜브 조성물의 제조방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/014740

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 32/158(2017.01)i, B01J 23/847(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 32/158; B01J 23/16; B01J 23/70; B01J 23/745; B01J 37/08; C01B 31/02; H01M 10/0525; H01M 4/13; B01J 23/847

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 aboveElectronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: carbon nanotube, CNT, entangle, bundle, bulk density, tap density, organic acid, vanadium precursor

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2015-0037661 A (LG CHEM, LTD.) 08 April 2015 See paragraphs [0107]-[0113] and [0123].	10-15
A		1-9
A	KR 10-2017-0037458 A (LG CHEM, LTD.) 04 April 2017 See the entire document.	1-15
A	KR 10-2017-0037454 A (LG CHEM, LTD.) 04 April 2017 See the entire document.	1-15
A	KR 10-2017-0011834 A (LG CHEM, LTD.) 02 February 2017 See the entire document.	1-15
A	KR 10-2015-0142408 A (LG CHEM, LTD.) 22 December 2015 See the entire document.	1-15

 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	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	


Date of the actual completion of the international search

29 APRIL 2019 (29.04.2019)

Date of mailing of the international search report

29 APRIL 2019 (29.04.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR


 Korean Intellectual Property Office
 Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-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/KR2018/014740

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date		
KR 10-2015-0037661 A	08/04/2015	CN 104870363 A	26/08/2015		
		CN 104870363 B	07/09/2016		
		CN 104884384 A	02/09/2015		
		CN 104884384 B	01/05/2018		
		CN 104918881 A	16/09/2015		
		CN 104918881 B	05/04/2017		
		EP 3053877 A1	10/08/2016		
		EP 3053877 B1	05/09/2018		
		EP 3053878 A1	10/08/2016		
		EP 3053880 A1	10/08/2016		
		JP 2016-501813 A	21/01/2016		
		JP 2016-502466 A	28/01/2016		
		JP 2016-502494 A	28/01/2016		
		JP 6083624 B2	22/02/2017		
		JP 6131516 B2	24/05/2017		
		JP 6217755 B2	25/10/2017		
		KR 10-1508101 B1	07/04/2015		
		KR 10-1620194 B1	12/05/2016		
		KR 10-2015-0037601 A	08/04/2015		
		US 2015-0273441 A1	01/10/2015		
		US 2015-0274529 A1	01/10/2015		
		US 2015-0298974 A1	22/10/2015		
		US 9809458 B2	07/11/2017		
		US 9956546 B2	01/05/2018		
		WO 2015-047042 A1	02/04/2015		
		WO 2015-047048 A1	02/04/2015		
		WO 2015-047050 A1	02/04/2015		
		KR 10-2017-0037458 A	04/04/2017	CN 108028386 A	11/05/2018
				EP 3355391 A1	01/08/2018
				JP 2018-535284 A	29/11/2018
				US 2018-0269485 A1	20/09/2018
				WO 2017-052064 A1	30/03/2017
		KR 10-2017-0037454 A	04/04/2017	NONE	
KR 10-2017-0011834 A	02/02/2017	NONE			
KR 10-2015-0142408 A	22/12/2015	CN 105517707 A	20/04/2016		
		CN 105517707 B	29/08/2017		
		EP 3156125 A1	19/04/2017		
		JP 2016-525061 A	22/08/2016		
		JP 6191068 B2	06/09/2017		
		KR 10-1746260 B1	12/06/2017		
		US 2016-0214863 A1	28/07/2016		
		WO 2015-190774 A1	17/12/2015		

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
C01B 32/158(2017.01)i, B01J 23/847(2006.01)i

B. 조사된 분야
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C01B 32/158; B01J 23/16; B01J 23/70; B01J 23/745; B01J 37/08; C01B 31/02; H01M 10/0525; H01M 4/13; B01J 23/847

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, CNT, 인탱글, 번들, 벌크 밀도, 탭 밀도, 유기산, 바나듐 전구체

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2015-0037661 A (주식회사 엘지화학) 2015.04.08 단락 [0107]-[0113] 및 [0123] 참조.	10-15
A		1-9
A	KR 10-2017-0037458 A (주식회사 엘지화학) 2017.04.04 전체 문헌 참조.	1-15
A	KR 10-2017-0037454 A (주식회사 엘지화학) 2017.04.04 전체 문헌 참조.	1-15
A	KR 10-2017-0011834 A (주식회사 엘지화학) 2017.02.02 전체 문헌 참조.	1-15
A	KR 10-2015-0142408 A (주식회사 엘지화학) 2015.12.22 전체 문헌 참조.	1-15

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
 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 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 04월 29일 (29.04.2019)	국제조사보고서 발송일 2019년 04월 29일 (29.04.2019)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 남의호 전화번호 +82-42-481-5580
---	------------------------------------



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일		
KR 10-2015-0037661 A	2015/04/08	CN 104870363 A	2015/08/26		
		CN 104870363 B	2016/09/07		
		CN 104884384 A	2015/09/02		
		CN 104884384 B	2018/05/01		
		CN 104918881 A	2015/09/16		
		CN 104918881 B	2017/04/05		
		EP 3053877 A1	2016/08/10		
		EP 3053877 B1	2018/09/05		
		EP 3053878 A1	2016/08/10		
		EP 3053880 A1	2016/08/10		
		JP 2016-501813 A	2016/01/21		
		JP 2016-502466 A	2016/01/28		
		JP 2016-502494 A	2016/01/28		
		JP 6083624 B2	2017/02/22		
		JP 6131516 B2	2017/05/24		
		JP 6217755 B2	2017/10/25		
		KR 10-1508101 B1	2015/04/07		
		KR 10-1620194 B1	2016/05/12		
		KR 10-2015-0037601 A	2015/04/08		
		US 2015-0273441 A1	2015/10/01		
		US 2015-0274529 A1	2015/10/01		
		US 2015-0298974 A1	2015/10/22		
		US 9809458 B2	2017/11/07		
		US 9956546 B2	2018/05/01		
		WO 2015-047042 A1	2015/04/02		
		WO 2015-047048 A1	2015/04/02		
		WO 2015-047050 A1	2015/04/02		
		KR 10-2017-0037458 A	2017/04/04	CN 108028386 A	2018/05/11
				EP 3355391 A1	2018/08/01
				JP 2018-535284 A	2018/11/29
				US 2018-0269485 A1	2018/09/20
WO 2017-052064 A1	2017/03/30				
KR 10-2017-0037454 A	2017/04/04	없음			
KR 10-2017-0011834 A	2017/02/02	없음			
KR 10-2015-0142408 A	2015/12/22	CN 105517707 A	2016/04/20		
		CN 105517707 B	2017/08/29		
		EP 3156125 A1	2017/04/19		
		JP 2016-525061 A	2016/08/22		
		JP 6191068 B2	2017/09/06		
		KR 10-1746260 B1	2017/06/12		
		US 2016-0214863 A1	2016/07/28		
		WO 2015-190774 A1	2015/12/17		