

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2013-0026419 (43) 공개일자 2013년03월13일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) B01J 37/03 (2006.01) B01J 37/16 (2006.01) C01B 31/02 (2006.01) (21) 출원번호 10-2012-7021267 (22) 출원일자(국제) 2011년02월14일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2012년08월14일 (86) 국제출원번호 PCT/EP2011/052086 (87) 국제공개번호 WO 2011/101300 국제공개일자 2011년08월25일 (30) 우선권주장 10 2010 008 173.6 2010년02월16일 독일(DE)		(71) 출원인 바이엘 인텔렉처 프로퍼티 게엠베하 독일, 40789 몬헤임 엠 레인, 알프레드-노엘-스트라쎄 10 (72) 발명자 호케, 하이코 독일 51375 레버쿠젠 모르스브로이헤르 스트라쎄 40 베버, 랄프 독일 42799 라이홀링겐 미텔스트라쎄 36 (뒷면에 계속) (74) 대리인 위혜숙, 양영준, 양영환

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 카본 나노튜브의 제조

(57) 요약

본 발명은 낮은 벌크 밀도를 특징으로 하는 응집된 형태의 카본 나노튜브의 제조를 위한 촉매의 신규 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이러한 촉매, 높은 촉매-특이적 수율로 카본 나노튜브를 제조하기 위한 그의 용도, 및 상기 방법에 의해 제조된 카본 나노튜브에 관한 것이다.

(72) 발명자

슈워터, 올리버 펠릭스-갈

독일 51381 레버쿠젠 롬베르크 28

미헬레, 폴커

독일 51065 쾰른 아우구스타스트라쎄 13

블렉츠코, 레슬라프

독일 41542 도르마겐 퀴텐베르크 1

특허청구의 범위

청구항 1

환원 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 카본 나노튜브의 제조를 위한 공-침전된 금속 촉매의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 환원 단계를 200 내지 1000℃, 바람직하게는 400 내지 950℃, 가장 특히 바람직하게는 680 내지 900℃, 특히 700 내지 880℃의 온도 범위에서 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 환원 기체가 탄소-함유 화합물을 10 부피% 미만 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 환원 단계 이외에, 산화적 소성 공정 단계 및 불활성 소성 공정 단계로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 공정 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 금속 촉매에 의해, 20 g/g 이상의 수율 및 90 중량% 이상의 순도로 130 g/l 이하의 벌크 밀도를 갖는 응집물 형태의 카본 나노튜브를 수득하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조된 금속 촉매.

청구항 7

비율 Q (촉매 품질) = 수율/벌크 밀도²*1000이 $> 3 \text{ g l}^2/\text{g}^3$, 특히 바람직하게는 $> 3.5 \text{ g l}^2/\text{g}^3$ 및 $> 4.5 \text{ g l}^2/\text{g}^3$, 특히 바람직하게는 $> 5 \text{ g l}^2/\text{g}^3$ 및 $> 6 \text{ g l}^2/\text{g}^3$, 가장 특히 바람직하게는 $> 7 \text{ g l}^2/\text{g}^3$ 인 카본 나노튜브의 제조를 위한 금속 촉매.

청구항 8

카본 나노튜브의 제조에서의, 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조된 금속 촉매의 용도.

청구항 9

비율 Q = 수율/벌크 밀도²*1000이 $> 3 \text{ g l}^2/\text{g}^3$, 특히 바람직하게는 $> 3.5 \text{ g l}^2/\text{g}^3$ 및 $> 4.5 \text{ g l}^2/\text{g}^3$, 특히 바람직하게는 $> 5 \text{ g l}^2/\text{g}^3$ 및 $> 6 \text{ g l}^2/\text{g}^3$, 가장 특히 바람직하게는 $> 7 \text{ g l}^2/\text{g}^3$ 인 것을 특징으로 하는, 제6항 또는 제7항에 따른 금속 촉매를 사용한 카본 나노튜브의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 따른 방법에 의해 수득가능한, 130 g/l의 벌크 밀도 및 90 중량% 이상의 순도를 갖는 카본 나노튜브.

청구항 11

복합재 또는 분산액의 제조에서의, 제10항 또는 제11항에 따른 카본 나노튜브의 용도.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 따른 카본 나노튜브를 함유하는 복합재.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 낮은 벌크 밀도를 특징으로 하는 응집된 형태의 카본 나노튜브의 제조를 위한 촉매의 신규 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이러한 촉매, 높은 촉매-특이적 수율로 카본 나노튜브의 제조에서의 그의 용도, 및 상기 방법에 의해 제조된 낮은 벌크 밀도의 카본 나노튜브를 제공한다.

배경기술

[0002] 선행 기술에 따르면, 카본 나노튜브는 주로 3 내지 100 nm의 직경 및 직경의 배수인 길이를 갖는 원통형의 카본 튜브인 것으로 이해된다. 이들 튜브는 정렬된 탄소 원자들의 하나 이상의 층으로 이루어지며, 모폴로지 측면에서 상이한 코어를 갖는다. 카본 나노튜브는 또한 예를 들어 "카본 소섬유" 또는 "중공 카본 섬유"라고도 지칭된다.

[0003] 카본 나노튜브는 전문 문헌에 오랫동안 공지되어 왔다. 이지마(Iijima) (공개: 문헌 [S. Iijima, Nature 354, 56-58, 1991])가 카본 나노튜브의 발견자로서 일반적으로 알려져 있지만, 이들 물질, 특히 복수개의 흑연층을 갖는 섬유상 흑연 물질은 1970년대 또는 1980년대 초부터 공지되었다. 테이즈(Tates) 및 베이커(Baker) (GB 1469930A1, 1977 및 EP 56004 A2)는 탄화수소의 촉매적 분해로부터 매우 미세한 섬유상 탄소의 증착을 최초로 기재하였다. 그러나, 단쇄 탄화수소를 기재로 제조된 카본 필라멘트는 그의 직경에 대해 더욱 상세하게 특성화되지는 않았다.

[0004] 이러한 카본 나노튜브의 통상적 구조는 원통 타입의 구조이다. 원통형 구조의 경우, 단일벽 (모노)카본 나노튜브 (SWCNT)와 다중벽 원통형 카본 나노튜브 (MWCNT) 간에 뚜렷한 차이가 있다. 이들의 통상적인 제조 방법은 예를 들어, 아크 방전, 레이저 삭마, 화학적 기상 증착 (CVD 공정) 및 촉매 화학적 기상 증착 (CCVD 공정)이다.

[0005] 아크 방전 공정에 의한 카본 튜브의 형성은 문헌 [Iijima, Nature 354, 1991, 56-8]에 공지되어 있으며, 여기서, 카본 튜브는 2개 이상의 그래펜(graphene) 층으로 이루어지고, 이것이 둘둘 말려 이음매가 없는 (seamless) 폐쇄된 원통을 형성하며, 서로 내부에서 중첩된다. 둘둘 말린 백터에 따라, 카본 섬유의 종방향 축에 대해 탄소 원자의 키랄 및 아키랄 배열이 가능하다.

[0006] 소위 헤링본(herringbone) 모폴로지를 갖는 카본 나노튜브 (제이.더블유. 제우스(J.W. Geus), EP 출원 제 198,558호) 및 bambo-유사(bamboo-like) 구조를 갖는 것 (제트. 렌(Z. Ren), US 6,911,260 B2)이 또한 기재되어 있다.

[0007] 단일 응집성 그래펜 층 (소위 스크롤형) 또는 파쇄된 그래펜 층 (소위 어니언형)이 나노튜브 구조의 기본이 되는 카본 나노튜브의 구조는 문헌 [Bacon et al., J. Appl. Phys. 34, 1960, 283-90]에 최초로 기재되었다. 이 구조를 스크롤형이라 지칭한다. 이후, 상응하는 구조는 또한 문헌 [Zhou et al., Science, 263, 1994, 1744-47] 및 [Lavin et al., Carbon 40, 2002, 1123-30]에서 발견되었다.

[0008] 추가 유형의 스크롤 구조는 최근에 특허 출원 WO 2009/036877 A2에 기재되었다. 이들 CNT 구조는 다수의 그래펜 층으로 이루어지고, 이들은 회합되어 적층체를 형성하고, 둘둘 말려 있다 (다중-스크롤형). 상기 카본 나노튜브의 개별적 그래펜 층 또는 흑연층은, 단면에서 볼 때, CNT의 중심으로부터 외부 가장자리로 분열없이 연속적으로 이어져 있다.

[0009] 본 발명의 범주 내에서, 모든 상기 기재된 카본 나노튜브의 구조는 하기에 간단하게 카본 나노튜브 또는 CNT 또는 MWCNT (다중벽 CNT)로 통합된다.

[0010] 현재 공지되어 있는, 카본 나노튜브의 제조 방법은 아크 방전, 레이저 삭마 및 촉매적 공정을 포함한다. 상기 공정들 중 다수에서, 카본 블랙, 무정형 탄소, 및 큰 직경을 갖는 섬유가 부산물로서 형성된다.

[0011] 촉매적 공정에서, 예를 들어 지지되는 촉매 입자 상의 증착과 나노미터 범위의 직경을 갖는 제자리(in situ) 형성되는 금속 중심 상의 증착 사이에 차이가 있을 수 있다 (소위 유동 공정).

[0012] 반응 조건 하에서 기상(gaseous)인 탄화수소로부터의 탄소의 촉매적 증착을 통한 제조의 경우 (이하 CCVD; 촉매 화학적 기상 증착), 가능한 탄소 공여체로서 아세틸렌, 메탄, 에탄, 에틸렌, 부탄, 부텐, 부타디엔, 벤젠, 및 다른 탄소-함유 출발 물질이 언급된다. 따라서, 촉매적 공정에 의해 수득가능한 CNT가 바람직하게 사용된다.

[0013] 카본 나노튜브의 제조를 위한 촉매적 공정에 대한 선행 기술은 하기에 요약하였다.

[0014] 촉매는 일반적으로 금속, 금속 산화물, 또는 분해가능하거나 환원가능한 금속 성분을 함유한다. 예를 들어,

Fe, Mo, Ni, V, Mn, Sn, Co, Cu, 및 다른 하위족 원소가 선행 기술에서 촉매에 대한 금속으로 언급된다. 대부분의 각각의 금속이 카본 나노튜브의 형성을 보조하는 경향을 가지지만, 고수율 및 무정형 탄소의 낮은 함량은 선행 기술에 따르면, 상기 언급된 금속들의 조합을 기재로 한 금속 촉매로 유리하게 달성된다.

- [0015] 불균질 금속 촉매는 다양한 방식으로 제조할 수 있다. 여기서는, 예를 들어, 지지 물질 상에의 침전, 지지 물질의 함침, 지지체의 존재하에 촉매적 활성 물질의 공-침전, 지지 물질과 함께 촉매적으로 활성인 금속 화합물의 공-침전, 또는 불활성 성분과 함께 촉매적으로 활성인 금속 화합물의 공-침전을 언급할 수 있다.
- [0016] WO 2006/050903 A2로부터 명백히 알 수 있듯이, 카본 나노튜브의 형성 및 형성되는 튜브의 특성은 촉매로서 사용되는 금속 성분 또는 복수개의 금속 성분의 조합에 따라, 임의로 사용되는 촉매 지지 물질, 및 촉매와 지지체 사이의 상호작용에 따라, 출발 물질 기체 및 부분압에 따라, 수소 또는 다른 기체의 혼합물에 따라, 반응 온도에 따라, 및 체류 시간 또는 사용되는 반응기에 따라 복합적으로 좌우된다.
- [0017] CNT의 제조에 대해 특히 유리한 촉매 시스템은, Fe, Co, Mn, Mo 및 Ni의 군으로부터의 2개 이상의 원소를 포함하는 금속 또는 금속 화합물의 조합을 기재로 한다는 것이 선행 기술로부터 또한 명백하다. 이와 관련하여, 예를 들어 WO 2006/050903 A2 및 여기에 인용된 문헌들을 또한 참고로 할 수 있다.
- [0018] Mn, Co, 바람직하게는 또한 몰리브데넘, 및 불활성 물질을 포함하는 불균질 촉매 상에서의 탄화수소의 분해에 의해, 카본 나노튜브, 특히 직경이 3 내지 150 nm이고 직경에 대한 길이의 종횡비(aspect ratio) (L:D)가 100 초과인 카본 나노튜브를 제조하는 방법은 상기 문헌으로부터 공지되어 있다. 지지된 촉매 및 벌크 촉매 둘 다 기재되어 있으며, 이들은 모든 상기 언급된 방법에 의해 제조될 수 있고, 전처리와 함께 또는 전처리 없이 사용될 수 있다. 실시예에서, 촉매는 400°C 내지 450°C의 온도에서 공기 중에서 (즉, 산화적으로) 소성된다.
- [0019] 100 nm 미만의 직경을 갖는 카본 나노튜브의 제조는 EP 205 556 B1에 최초로 기재되었다. 제조에 대해, 경쇄 (즉, 단쇄 및 중쇄 지방족 또는 단핵 또는 이핵 방향족) 탄화수소 및 철-기재 촉매가 사용되었고, 촉매 상에서 탄소 캐리어 화합물은 800°C-900°C 초과의 온도에서 분해된다.
- [0020] WO 86/03455 A1에는 3.5 내지 70 nm의 일정한 직경, 100 초과인 종횡비 (길이-대-직경 비) 및 코어 영역을 갖는, 원통형 구조를 갖는 것으로 알려진 카본 필라멘트의 제조가 기재되어 있다. 이들 소섬유는, 소섬유의 원통 축 주위로 동심원으로 배열된, 정렬된 탄소 원자의 수많은 연속적 층으로 이루어져 있다. 가능한 촉매로서, "적합한 금속-함유 입자"가 가장 일반적으로 언급되나, 실시예에는 예를 들어 수용액 중의 철 염으로의 다양한 산화알루미늄의 함침에 의해 수득되는 다양한 철 촉매만이 언급되어 있다. 전처리의 다양한 방법들이 기재되어 있다. 벤젠으로부터 CNT 성장을 활성화하기 위해서는, 1100°C 이하의 온도에서의 산화알루미늄 상에 지지된 철 촉매의 환원적 소성이 기재되었다. 그러나, 지지된 촉매의 경우, 촉매적으로 활성인 금속 성분을 함유하는 촉매적으로 활성인 스피넬(spinel) 구조물은 소성 동안 형성되지 않는다. 비-촉매적 활성 지지체가 층상 구조(LDH = 이중 겹쳐진 수산화물 구조) 또는 스피넬 구조일 수 있을지라도, 이는 촉매적 활성 성분 (Fe, Co, Ni)에는 결합되지 않는다. 이는 M(II)/M(III) 금속 이온이 지지체 중의 촉매적으로 활성인 Fe, Co 또는 Ni 이온과 교환되지 않음을 의미한다. 지지되는 촉매의 경우, 촉매적으로 활성인 중심은 비-활성 LDH 또는 스피넬 구조 이외에 클러스터(cluster)로 존재한다. 최대한 소량의 Co (Fe, Ni) (< 5%)가 Al과 결합된다 (계면). 따라서, 특히 수소에서의 높은 환원 온도는 지지된 Co 클러스터 (Fe, Ni 클러스터)의 소결만을 가속화함으로써 CNT는 더 두꺼워지고, Co (Fe, Ni) 클러스터 크기가 CNT의 합성에 적합한 최대 크기를 초과한다면 활성은 더욱 감소될 것이다.
- [0021] 따라서, WO 86/003455 A1은, 여기에 기재된 지지된 촉매는 900°C에서의 수소 전처리에도 불구하고, 활성적이지 않거나 단지 약간 활성임을 개시한다. 지지된 촉매에서, 에피택셜(epitaxial) 성장에 의한 촉매 입자의 분해는 벌크 촉매에 대한 에피택셜 성장과는 매우 다르게 진행되므로, 상기의 개시내용은 벌크 촉매의 추가의 최적화에 대해서는 전혀 교시하고 있지 않다.
- [0022] 모이(Moy) 등 (US 7,198,772 B2 및 US 5,726,116 B2)은 상이한 소섬유 응집물 모폴로지에 대해 최초로 보고하였다. 이는 새의 등지 구조 (BN), 소모사(combed yarn) 구조 (CY) 및 개방 망사 구조 (ON)의 3 가지 다른 모폴로지로 구별된다. 새의 등지 구조 (BN)의 경우, 소섬유는 새의 등지 구조와 유사한 공 형태의 서로 꼬인 소섬유가 형성되도록 무작위로 얽힌 채 배열된다. 실 구조 (CY = 소모사)는 주로 동일한 상대 배향을 갖는 카본 나노튜브 다발로 이루어진다. 개방 망사 구조 (ON)는 소섬유들이 느슨하게 뒤얽힌 소섬유 응집물에 의해 형성된다. CY 및 ON 구조로 형성된 응집물은 BN 구조의 것보다 쉽게 분산될 수 있으며, 즉, 개별적 CNT는 응집물로부터 보다 우수하게 탈리 및 분배될 수 있다. 이는 예를 들어 복합체의 제조에서 유리하다고 알려져 있다. 상

기 관점으로부터 CY 구조가 특히 바람직하다.

- [0023] 모이 등은 또한 응집체의 거시적 모폴로지가 촉매 지지 물질의 선택에 의해서만 결정된다고 언급하고 있다. 일반적으로, 구형 지지 물질로부터 제조된 촉매는 후속적으로 새의 등지 구조를 갖는 소섬유 응집물을 야기하는 반면, CY 또는 ON 구조를 갖는 응집체는 지지 물질이 하나 이상의 간단하게 절단가능한 평면을 갖는 경우에만 형성된다. 바람직하게는, 판자형(tabular), 프리즘- 또는 잎 모양의 결정으로 구성되는 지지 물질, 예컨대 감마-알루미나 또는 마그네시아이다. 활성 금속으로서 철을 포함하는 촉매가 예로써 언급되며, 이들 촉매는 소섬유 합성에 대한 지지 물질로서 산화알루미늄 (알코아(ALCOA)로부터의 H705[®]) 또는 마틴 마리에타 마그네시아 스페셜티즈, 엘엘씨(Martin Marietta Magnesia Specialties, LLC)로부터의 산화마그네슘을 사용하여 CY 또는 ON 응집물 구조를 형성한다. 반면, 지지물질로서 데구사(Degussa)로부터의 산화알루미늄 옥사이드 체(Oxide C)의 사용은 BN 구조를 갖는 소섬유 응집물을 야기한다.
- [0024] 상기 기재된 촉매는 고상 지지체 상에의 활성 금속의 함침 또는 침전에 의해 제조되며, 즉, 활성 금속은 제공되는 지지 물질의 표면 상에 위치한다. 흔히, 지지체 입자는 반응 후에도 적어도 부분적으로 변경되지 않는다.
- [0025] 그러나, 벌크 촉매는 그의 높은 활성으로 인해, 대규모로 CNT 합성을 수행하는데 있어 관심 대상이다. 지지되는 촉매 시스템에서 활성 금속은 오로지 (불활성) 지지 물질의 표면 상에만 위치하는 반면, 공-침전된 구형의 혼합된 산화물의 경우, 촉매적 활성 금속은 촉매 입자 내에 다른 금속 산화물과 함께 전체에 걸쳐 균질하게 분포된다. 비-촉매적 활성 금속 산화물은 여기서 결합제 및 스페이서(spacer)로서 작용한다. 이상적으로, 이러한 촉매는 반응 중에 완전히 개방되어 파손되며, 모든 활성 금속 중심은 반응 동안 영향을 받기 쉽다. 원래의 촉매 입자는 완전히 파괴된다. 상기 혼합된 산화물 촉매 중 일부는 또한 카본 나노튜브의 합성에 사용된다.
- [0026] 이미 상기 언급된 개시내용에서, 모이 등은 또한 카본 나노튜브의 합성에 대해 산화철, 산화몰리브데넘 및 산화알루미늄 기재의 공-침전된 촉매를 연구하였다. 이러한 혼합된 산화물 촉매는 일반적으로 지지된 촉매에 비해 증가된 효능으로 구별되는데, 이는 활성 금속으로의 로딩이 더 높을 수 있기 때문이다. 모든 경우, 상기 혼합된 산화물 촉매로부터 합성된 CNT 응집물은 새의 등지 구조 (BN)를 갖는다.
- [0027] WO 2009/036877 A2에, 마이어(Meyer) 등은 물형 구조를 갖는 카본 나노튜브를 함유하는 카본 나노튜브 분말을 개시하였다. 바람직한 실시양태에서, 이를 위해 사용된 촉매는 1종 이상의 추가 성분과 함께 촉매적으로 활성인 금속 화합물 Co 및 Mn의 공-침전에 의해 제조되었다. 촉매의 컨디셔닝에 대해, 산화적 분위기에서의 컨디셔닝이 명세서 및 실시예에서 제안되었다.
- [0028] 아직까지 선행 기술로부터의 미해결 문제는, 공-침전된 촉매를 사용하는 경우, 어떻게 응집물 모폴로지가 단순한 방식으로 조정될 수 있는지에 대한 것이다.
- [0029] 추가로, 공-침전된 촉매의 제조 및 처리를 위한, 기재된 선행 기술로부터의 방법의 일반적 특징은, 이에 의해 수득된 촉매가 그의 고도의 활성 내용물로 인해, 높은 벌크 밀도를 갖는 CNT 응집물을 야기한다는 것이다.
- [0030] 본원의 출원시 아직 공개되지 않은 DE 102009038464에는, 서로 꼬여 묶여진 실의 형태로 카본 나노튜브의 응집물 다발을 제조하는 방법 및 이로부터 생성된 카본 나노튜브 응집물이 기재되어 있다. 카본 나노튜브 응집물은 바람직하게는, EN ISO 60에 따라 특히 바람직하게는 50 내지 150 kg/m³의 벌크 밀도를 갖는 것으로 개시되어 있다. 합성은 산화적으로 소성된 촉매 상에서 수행되나 (실시예), 야기되는 수율은 아직 만족스럽지 못하다.
- [0031] CNT의 수율 A [g (CNT)/g (촉매)] 및 벌크 밀도 S (g/l 또는 kg/m³)가 촉매의 양방 특성이기 때문에, 벌크 밀도²에 대한 수율의 비율이 촉매 품질 (Q)을 나타내기 위한 지표로서 적합하다:
- [0032]
$$Q = A/S^2 * 1000 (g \cdot l^2/g^3)$$
- [0033] 카본 나노튜브의 제조를 위한 촉매의 품질은 가능한 한 높은 수율 및 낮은 벌크 밀도로 기재될 수 있기 때문에, 가능한 한 높은 Q 값이 관심 대상이다.
- [0034] 선행 기술로부터의 촉매로 2 내지 3 $g \cdot l^2/g^3$ 범위의 Q 값을 갖는 CNT를 수득하였다. 본 발명의 목적은, 종종 고도의 활성, 즉, 고수율과 결부되는, 선행 기술의 상기 언급된 단점, 특히 생성물의 높은 벌크 밀도를 극복한 공-침전된 촉매를 사용하는 카본 나노튜브의 제조 방법을 제공하는 것이다.

- [0035] 촉매의 활성 또는 - (촉매-)특이적 - 수율 A는 본 발명의 범주 내에서 하기와 같이 정의된다:
- [0036] $A = \text{질량 CNT 생성물 (g)} / \text{건조 질량 촉매 (g)}$.
- [0037] 달성하고자 하는 본 발명의 추가 목적, 예를 들어 가능한 한 경제적인 제조 방법의 제공은 추가 기재로부터 당업자에게 명백할 것이다.

발명의 내용

- [0038] 놀랍게도, 본 발명에 이르러, 공-침전된 금속 촉매, 환원 단계를 포함하는 그의 제조 방법, 및 카본 나노튜브의 제조에서의 그의 사용이 선행 기술에서 기재된 단점을 해결할 수 있는 것으로 밝혀졌다.
- [0039] 따라서, 본 발명은 고수율 및 고순도로, 낮은 벌크 밀도를 갖는 응집물로 수득되는 것을 특징으로 하는 카본 나노튜브의 제조에서 사용될 수 있는 공-침전된 촉매의 제조를 위한, 환원 단계를 포함하는 방법을 제공한다.
- [0040] 본 발명은 또한 환원 단계를 포함하는 방법에 의해 제조된 공-침전된 촉매, 및 본 발명에 따른 촉매가 사용되는 카본 나노튜브의 제조 방법뿐만 아니라, 상기 CNT 제조 방법에 의해 고수율 및 고순도로 제조된 낮은 벌크 밀도를 갖는 카본 나노튜브를 제공한다.
- [0041] 본 발명에 따른 촉매를 사용하여 제조한 카본 나노튜브는 130 g/l 이하, 바람직하게는 120 g/l 미만 및/또는 110 g/l 미만, 특히 바람직하게는 100 g/l 미만, 가장 특히 바람직하게는 90 g/l 미만의 벌크 밀도를 갖는다. 확립되는 최소 벌크 밀도는 기술적 요인에 의해 결정되며, 대략 20 g/l 또는 30 g/l이다. 벌크 밀도는 EN ISO 60에 따라 측정된다.
- [0042] 카본 나노튜브는 > 90 중량%의 순도, 바람직하게는 > 95 중량%의 순도, 가장 특히 바람직하게는 > 97 중량%의 순도를 갖는다.
- [0043] 바람직한 실시양태에서, 처리된 촉매의 도움으로, $> 3 \frac{\text{g}^* \text{l}^2}{\text{g}^3}$, 특히 바람직하게는 $> 3.5 \frac{\text{g}^* \text{l}^2}{\text{g}^3}$ 및 $> 4.5 \frac{\text{g}^* \text{l}^2}{\text{g}^3}$, 특히 바람직하게는 $> 5 \frac{\text{g}^* \text{l}^2}{\text{g}^3}$ 또는 $> 6 \frac{\text{g}^* \text{l}^2}{\text{g}^3}$, 가장 특히 바람직하게는 $> 7 \frac{\text{g}^* \text{l}^2}{\text{g}^3}$ 의 비율 $Q = \text{수율/벌크 밀도}^2 * 1000$ 로 카본 나노튜브를 제조하는 것이 가능하다. 특정 실시양태에서, > 8, 9, 10, 11 또는 $12 \frac{\text{g}^* \text{l}^2}{\text{g}^3}$ 의 비율 Q 로 CNT를 제조하는 것이 또한 가능하다.
- [0044] 추가의 바람직한 실시양태에서, 제조된 카본 나노튜브는 주로 다중벽 CNT (MWCNT) 및/또는 다중-스크롤 CNT이다.
- [0045] 카본 나노튜브는 바람직하게는 3 내지 100 nm의 직경 및 5 이상의 길이-대-직경 비를 갖는다.
- [0046] 사용되는 촉매는 공-침전에 의해 제조된다. 적합한 출발 생성물 및 방법은 예를 들어 WO 2007/093337 A2 (pages 3-7) 및 EP 181259 (p. 7/8)에 기재되어 있다.
- [0047] 촉매 제조의 특히 바람직한 실시양태는 하기 기재로 설명된다:
- [0048] 공-침전에 대해 사용되는 금속 전구체는, 층상 구조 (이하 "이중 겹쳐진 수산화물"의 약어로 "LDH"로서 지칭됨) 이외에, 침전에 의한 제조에서 특히 스피넬이 소성에 의해 형성될 수 있도록 선택된다. LDH는 일반적 구조 $[\text{M(II)}^{2+}_{(1-x)}\text{M(III)}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+} [\text{A}^{m-}_{x/m}]^{x-} \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ 를 가지며, 식 중, M은 금속이고, A는 음이온, 예를 들어 카르보네이트 또는 니트레이트이고, 순수 상에 대해 $0.2 \leq x \leq 0.33$ 이고, 혼합된 상은 $0.1 \leq x \leq 0.5$ 도 또한 가능하고, n은 0.5 내지 4이고, m은 음이온의 전하량이고, 순수 상 히드로탈사이트의 예는 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 이다. 여기서, M(II) = Mg이고, M(III) = Al이고, $x = 0.25$ 이고, $n = 0.5$ 이고, 8개의 화학식 단위가 상기 언급된 구조를 제공한다. 스피넬은 조성 $\text{M(II)M(III)}_2\text{O}_4$ (여기서, M(II)은 2가 금속을 나타내고, M(III)은 3가 금속을 나타냄)로 기재될 수 있다.
- [0049] 전구체는, 촉매가 침전되는 금속 염 용액 중에 존재한다. 상기 용액은 카본 나노튜브의 형성을 촉매하는 1종 이상의 금속을 용해된 형태로 함유한다. 적합한 촉매적으로 활성인 금속은 예를 들어, 모든 전이 금속이다. 특히 적합한 촉매적으로 활성인 금속의 예는 Fe, Ni, Cu, W, V, Cr, Sn, Co, Mn 및 Mo이다. 가장 특히 적합한 촉매적으로 활성인 금속은 Co, Mn 및 Mo이다. 금속 염 용액은, 촉매 처리의 추가 단계에서 지지 물질을 형성하

거나 또는 전이 금속과 함께 촉매적으로 활성인 혼합된 화합물을 형성하는 1종 이상의 추가 금속 성분을 더 함유한다.

- [0050] 특히 적합한 2가 금속은 Mg(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Fe(II), Zn(II) 및 Cu(II)이다. 특히 적합한 3가 금속의 예는 Al(III), Mn(III), Co(III), Ni(III), Fe(III), V(III), Cr(III), Mo(III) 및 희토류 금속이다.
- [0051] 다양한 출발 화합물이 사용될 수 있으나, 단, 이들은 사용되는 용매에 가용성이어야 하며, 즉, 공-침전의 경우, 또한 공동으로 침전될 수 있어야 한다. 이러한 출발 화합물의 예는 아세테이트, 니트레이트, 클로라이드 및 추가의 가용성 화합물이다.
- [0052] 바람직한 용매는 단쇄 (C1 내지 C6) 알콜, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올 또는 부탄올, 및 물론만 아니라 이들의 혼합물이다. 수성 합성 경로가 특히 바람직하다.
- [0053] 침전은 예를 들어 온도의 변화, 농도의 변화 (또한 용매의 증발제거), pH 값의 변화 및/또는 침전제의 첨가, 또는 이들의 조합에 의해 수행될 수 있다.
- [0054] 적합한 침전제의 예는, 상기 언급된 용매 중의 탄산암모늄, 수산화암모늄, 우레아, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 탄산염, 및 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 수산화물 용액이다.
- [0055] 침전은 불연속적으로 또는 연속적으로 수행될 수 있다. 연속적 침전의 경우, 금속 염 용액 및 임의로 침전제 및 추가 성분은 혼합 부재 내에서 높은 혼합 강도로 컨베이어 장치에 의해 혼합된다. 당업자에게 공지된 고정 혼합기, Y-믹서, 다중-적층 혼합기, 밸브-지원형 혼합기, 마이크로혼합기, (2-성분) 노즐 혼합기 및 추가의 유사한 혼합기들이 바람직하다.
- [0056] 침전 거동을 개선시키고 생성되는 고체의 표면을 개질시키기 위해, 표면-활성 물질 (예를 들어, 이온성 또는 비-이온성 계면활성제 또는 카르복실산)이 첨가될 수 있다.
- [0057] 따라서, 유리하게는 및 바람직하게는, 예를 들어 침전제로서 탄산암모늄, 수산화암모늄, 우레아, 알칼리 탄산염 및 수산화물을 첨가하여 특히 수용액으로부터 촉매-형성 성분들을 공-침전시키는 것이다.
- [0058] 일 실시양태에서, 촉매적으로 활성인 금속 화합물의 연속적 공-침전은, 촉매 처리의 추가 단계에서 지지 물질 또는 촉매적으로 활성인 혼합된 화합물을 형성하는 1종 이상의 추가 성분과 함께 수행된다. 이러한 추가 성분의 예로서 Al, Mg, Si, Zr, Ti 등, 또는 당업자에게 공지된 통상의 혼합된 금속 산화물-형성 원소가 언급될 수 있다. 추가 성분의 함량은 촉매의 총 질량을 기준으로 1 내지 99 중량%일 수 있다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 촉매는 5 내지 95 중량% 함량의 추가 성분을 갖는다.
- [0059] 고체 형태로 수득한 촉매는 당업자에게 공지된 방법, 예를 들어 여과, 원심분리, 증발 및 응축에 의한 농축에 의해 출발 물질 용액으로부터 분리할 수 있다. 원심분리 및 여과가 바람직하다. 생성된 고체는 추가로 세척될 수 있거나, 또는 수득한 대로 추가로 직접 사용될 수 있다. 생성되는 촉매의 취급을 개선시키기 위해, 촉매는 건조될 수 있다.
- [0060] 바람직한 전이 금속 조합은, 임의로 몰리브데넘의 첨가와 함께 성분 망가니즈 및 코발트를 기재로 한다. 이들 성분 이외에, 1종 이상의 금속 성분이 첨가될 수 있다. 이의 예로는 모든 전이 금속, 바람직하게는 원소 Fe, Ni, Cu, W, V, Cr, Sn 기체의 금속 성분을 들 수 있다.
- [0061] 이와 같이 수득한, 아직 처리되지 않은 촉매는 바람직하게는, 금속 형태의 활성 성분의 함량을 기준으로 2 내지 98 mol%의 Mn 및 2 내지 98 mol%의 Co를 함유한다. 10 내지 90 mol%의 Mn 및 10 내지 90 mol%의 Co 함량이 특히 바람직하고, 25 내지 75 mol%의 Mn 및 25 내지 75 mol%의 Co 함량이 가장 특히 바람직하다. Mn 및 Co, 또는 Mn, Co 및 Mo의 함량의 총합은, 상기 언급된 바와 같은 추가 원소가 첨가되는 경우, 반드시 100 mol%는 아니다. 1종 이상의 추가의 금속 성분은 0.2 내지 50.0 mol%로 첨가되는 것이 바람직하다. 예를 들어, 몰리브데넘 Mo는 0 내지 10 mol% 범위로 첨가될 수 있다.
- [0062] 특히 바람직하게는, Mn 및 Co를 질량을 기준으로 유사한 양으로 함유하는 촉매이다. Mn/Co 비는 바람직하게는 2:1 내지 1:2, 특히 바람직하게는 1.5:1 내지 1:1.5이다.
- [0063] 또다른 바람직한 형태의 촉매는 바람직하게는, 금속 형태의 활성 성분의 함량을 기준으로 2 내지 98 mol%의 Fe 및 2 내지 98 mol%의 Mo를 함유한다. 5 내지 90 mol%의 Fe 및 2 내지 90 mol%의 Mo 함량이 특히 바람직하고, 7 내지 80 mol%의 Fe 및 2 내지 75 mol%의 Mo 함량이 가장 특히 바람직하다. Fe 및 Mo의 함량의 총합은, 상기 언급된 바와 같은 추가 원소가 첨가되는 경우, 반드시 100 mol%는 아니다. 1종 이상의 추가의 금속 성분

은 0.2 내지 50 mol%로 첨가되는 것이 바람직하다.

- [0064] 공-침전에 의해 생성된 혼합된 촉매는 본 발명에 따라 환원된다 (환원 단계, 환원적 조성).
- [0065] 환원 (환원적 조성)은 바람직하게는 200 내지 1000℃ 범위, 특히 바람직하게는 400 내지 900℃ 범위, 가장 특히 바람직하게는 700 내지 850℃ 범위의 온도에서 일어난다. 환원 단계에 대한 추가의 바람직한 온도 범위는 400 내지 950℃, 가장 특히 바람직하게는 680 내지 900℃이며, 특히 700 내지 880℃ 범위이다.
- [0066] 환원 시간은 선택되는 온도 범위에 따라 좌우된다. 0.10 내지 6.00 시간, 특히 0.15 내지 4.00 시간, 가장 특히 0.20 내지 2.00 시간 범위의 환원 시간 t 가 바람직하다.
- [0067] 수소 (H_2)는 환원 기체로서 사용된다. 이는 순수 형태로 (100 부피% H_2) 또는 불활성 기체와의 혼합물로, 예를 들어 5 부피% 내지 50 부피% H_2 , 또는 > 50 부피% H_2 , 특히 바람직하게는 > 80 부피% H_2 의 농도 범위로 사용될 수 있다. 불활성 기체로서 예를 들어 질소 또는 아르곤, 바람직하게는 질소가 사용될 수 있다.
- [0068] 환원시킬 수 있으나 탄소는 함유하지 않고, 반응 조건 하에서 기상인 모든 화합물을 환원 기체로서 사용하는 것이 또한 가능하다. 여기서 언급될 수 있는 예로는 암모니아, 히드라진 또는 보란이 있다.
- [0069] 환원 기체는 주목할 만한 탄화수소 구성성분을 함유하지 않는다 (< 10 부피%, 특히 < 5 부피%).
- [0070] 환원은 20 mbar 내지 40 bar, 바람직하게는 1 내지 20 bar, 특히 바람직하게는 1 내지 4 bar의 압력에서 수행될 수 있다. 100 mbar 내지 정상 압력 (약 1 atm 또는 1013 bar)의 범위가 또한 바람직하다.
- [0071] 환원 단계의 추가 실시양태에서, 촉매는 임의로 원하는 온도로 가열하면서, CNT 합성으로부터의 폐기 가스에 의해 환원된다. 이는 공간적으로 분리되어, 예를 들어 CNT 합성과 별개의 추가 반응기에서 수행되거나, 또는 CNT 합성의 반응기에서 수행될 수 있다.
- [0072] 가능한 실시양태에서, 공-침전된 혼합된 촉매는 환원 단계 이전에 산화적으로 소성된다. 소성 단계는 니트레이트의 제거 및 옥시드의 형성, 및 압력- 및 온도-의존적인 상 구조의 형성을 수행한다. 바람직하게는, 산화적 소성은 200℃ 내지 1000℃, 특히 바람직하게는 300℃ 내지 1000℃의 온도 및 20 mbar 내지 40 bar의 압력, 저압, 초과압, 또는 특히 대기압에서 수행된다. 산화적 소성은 공기 중에서 (N_2 중 대략 20 부피%의 O_2 에 상응함), 순수 산소 중에서, 불활성 기체로 희석된 공기 중에서 또는 희석된 산소 중에서 수행될 수 있다. 상응하는 조건 하에서 환원가능한 산소-함유 화합물, 예를 들어 산화질소, 퍼옥시드, 할로겐 옥시드, 물 등이 또한 가능하다.
- [0073] 다른 가능한 실시양태에서, 촉매는 불활성 기체 (질소, 0족 기체, CO_2 , 특히 바람직하게는 N_2 및 아르곤, 가장 특히 바람직하게는 N_2) 중에서 환원 단계 이전에 소성된다. 바람직하게는, 상기 소성은 200℃ 내지 1000℃, 특히 바람직하게는 400℃ 내지 900℃, 가장 특히 바람직하게는 700 내지 850℃의 온도 및 20 mbar 내지 40 bar의 압력, 저압, 초과압, 또는 특히 대기압에서 수행된다.
- [0074] 추가의 가능한 실시양태에서, 코발트의 소결을 감소시키고 고온에서 상을 조절하기 위해, 산화적, 불활성 및 환원적 조성의 조합을 환원 단계 이전에 수행한다. 각각의 단계에 대해 상기 언급된 조건이 이에 대해 설정될 수 있다.
- [0075] 예시적 실시양태에서, 촉매는 H_2 중에서 약 700℃에서 환원된다. 상기 온도는 산화코발트를 환원시키기에 충분하다. 환원된 촉매는 후속적으로 부동태화되고(passivated), 이어서 질소 중에서 고온, 예를 들어 약 850℃에서 유지된다 (단련됨). 부동태화 (얇은 옥시드 층으로의 원소 Co의 코팅)는 옥시드 층이 Co 입자의 이동성을 감소시키기 때문에, 후속적 단련 동안 Co가 소결되는 것을 방지한다. 단련은 불활성 성분의 구조화를 개선시키거나 또는 결정자 상을 조정하는 작용을 한다 (예를 들어, 감마-알루미늄의 세타-알루미늄으로의 전환).
- [0076] 본 발명에 따른 방법의 추가의 가능한 실시양태에서, 촉매는 환원 단계 이후에, 얇은 옥시드 층, 예를 들어 산소 기체 또는 산소-함유 기체 또는 기체 혼합물로 다시 부동태화된다. 이로써 공기 중에서의 안정한 취급 (수송, 충전 작용 등)이 가능해지며, 이는 장기 테스트에서 입증할 수 있었다. 이러한 부동태화는 바람직하게는, 산소를 최대 5 부피%, 바람직하게는 산소를 0.001 내지 5.000 부피% 함유하는 기체 또는 기체 혼합물을 실온에서 10분 이상, 예를 들어 대략 또는 적어도 15분 동안 통과시킨 다음, 기체 혼합물 중의 산소 함량을 20 부피%의 산소까지 단계적으로 증가시켜 수행한다. 산소 함량이 20 부피%로 증가될 때까지의 시간은 또한, 이에 의해 촉매의 손상이 없다면 보다 길게 선택될 수 있다. 바람직하게는, 촉매의 온도를 모니터링하고, 기체 스트

림을 조절함으로써 발생하는 수소화 열에 의한 가열을 막는다. 부동태화는 또한 상응하는 조건 하에서 환원가 능한 산소-함유 화합물, 예를 들어, 산화질소, 퍼옥시드, 할로겐 옥시드, 물 등에 의해 수행될 수 있다. 부동 태화는 < 100℃, 바람직하게는 < 50℃, 특히 바람직하게는 < 30℃ 온도에서 실시한다. 특히 바람직하게는, 부 동태화는 질소로 희석된 공기로 수행된다.

[0077] 환원 단계, 소성 및 부동태화 단계는 유리하게는, 그에 적합한 노(furnace), 예를 들어 관형 또는 머플(muffle) 노에서, 또는 그에 적합한 반응기에서 실시한다. 이 단계들은 유동층 및 이동층 반응기뿐만 아니라 회전 노에 서, 및 CNT의 제조에서 사용되는 합성 반응기에서 수행될 수도 있다.

[0078] 본 발명에 따른 촉매는 유리하게는 카본 나노튜브의 제조에서 사용될 수 있다.

[0079] 본 발명은 추가로 본 발명에 따른 촉매를 사용한 카본 나노튜브의 제조를 제공한다.

[0080] 카본 나노튜브의 제조는 다양한 유형의 반응기에서 수행될 수 있다. 여기서 언급될 수 있는 예는 고정층 반응 기, 관형 반응기, 회전 관형 반응기, 이동층 반응기, 기포-형성 난기류의 또는 조사된 유동층 (내부적 또는 외 부적으로 순환하는 유동층이라고 일컬어짐) 반응기이다. 예를 들어 상기 언급된 부류에 속하는, 입자로 충전된 반응기 내에 촉매를 도입하는 것이 또한 가능하다. 이러한 입자는 불활성 입자일 수 있고/거나 전부 또는 부분 적으로 추가의 촉매적 활성 물질로 이루어질 수 있다. 이들 입자는 또한 카본 나노튜브의 응집물질일 수 있다. 공정은 연속적으로 또는 불연속적으로, 예를 들어 촉매의 공급, 및 소비된 촉매로 형성되는 카본 나노튜브의 방 진 둘 다에 대해 연속적으로 또는 불연속적으로 수행될 수 있다.

[0081] 지방족 화합물 및 올레핀과 같은 경쇄 탄화수소가 출발 물질로서 고려된다. 그러나, 촉매 상에서 분해되는 한, 알콜, 일산화탄소 (특히, CO), 헤테로원자 함유 및 무함유 방향족 화합물, 및 관능화된 탄화수소, 예를 들어 알 데히드 또는 케톤을 사용하는 것이 또한 가능하다. 상기 언급된 탄화수소의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 예를 들어, 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 또는 보다 고급의 지방족 화합물, 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 부타디엔, 또는 보다 고급의 올레핀, 또는 방향족 탄화수소 또는 일산화탄소 또는 알콜, 또는 헤테로원자 함유 탄화수소가 특히 적합하다. 바람직하게는, 단쇄 및 중쇄 지방족, 또는 단핵 또는 이핵 방향족 탄화수소, 및 시클릭 지방족 화합물 (치환될 수도 있음)이 사용된다. 특히 바람직하게는, x 개 (x = 1 내지 4임)의 C를 갖는 지방족 화합물 (C_xH_{2x+2}) 및 올레핀 (C_xH_y)이 사용된다.

[0082] 탄소를 전달하는 출발 물질은 기상 형태로 공급될 수 있거나, 또는 상류에 위치한 반응 챔버 또는 적합한 장치 내에서 기화될 수 있다. 수소 또는 불활성 기체, 예를 들어 0족 기체 또는 질소가 기체 출발 물질에 첨가될 수 있다. 불활성 기체, 또는 수소 함유 및 무함유의 임의의 원하는 조합으로의 다수의 불활성 기체의 혼합물을 첨 가하여 카본 나노튜브의 제조에 대한 본 발명에 따른 방법을 수행할 수 있다. 바람직하게는, 반응 기체는 탄소 캐리어, 수소, 및 임의로 유리한 반응물 부분압을 확립시키기 위한 불활성 성분으로 구성된다. 출발 물질 또는 생성물 기체의 분석을 위한 내부 표준물질로서 또는 프로세스 모니터링에서의 검출 보조제로서, 반응에서 불활 성인 성분의 첨가를 또한 고려할 수 있다.

[0083] 상기 제조는 대기압 초과 및 미만의 압력에서 실시할 수 있다. 공정은 0.05 bar 내지 200 bar의 압력에서 수행 될 수 있으며, 0.1 내지 100 bar의 압력이 바람직하고, 0.2 내지 10 bar의 압력이 특히 바람직하다. 온도는 300℃ 내지 1600℃의 온도 범위 내에서 달라질 수 있다. 그러나, 온도는 분해에 의한 탄소의 침착이 충분히 빨 리 일어나도록 충분히 높아야 하나, 기체 상에서 탄화수소의 현저한 자기-열분해를 유발해서는 안된다. 이는 생성되는 물질 중에 높은 함량의 무정형 탄소를 야기할 것이며, 이는 바람직하지 않다. 유리한 온도 범위는 500℃ 내지 800℃이다. 550℃ 내지 750℃의 분해 온도가 바람직하다.

[0084] 촉매는 반응 챔버 내에 회분식으로 또는 연속식으로 도입될 수 있다.

[0085] 카본 나노튜브의 제조 방법의 특정 실시양태에서, 촉매는 탄화수소 (HC)의 카본 나노튜브로의 반응에 대해 희석 된 방식 (낮은 HC 함량)으로 사용되며, 이는 다른 동등한 반응 조건에서 훨씬 낮은 벌크 밀도를 가능케 한다.

[0086] 바람직한 실시양태에서, 30 내지 90 부피%, 바람직하게는 50 내지 90 부피%의 탄화수소 함량이 사용된다.

[0087] 불활성 기체 (예컨대 질소), 및 일산화탄소 또는 수소와 같은 기체가 추가 기체로서 첨가될 수 있다.

[0088] 놀랍게도, 본 발명에 이르러, 카본 나노튜브의 제조에서 본 발명에 따른 촉매는 높은 소성 온도에서조차 높은 표면적을 유지하고, 따라서 CNT 반응기에서 신속하게 작용하기 시작한다는, 즉, 활성화 상을 통해 통과시키지 않아도 된다는 것이 밝혀졌다.

- [0089] 환원 단계의 도움으로, 소성되고 이에 의해 비활성화된 촉매를 산화적 분위기에서 고온에 의해 재활성화시키는 것이 또한 가능하며, 즉, "과소성된" 촉매는 환원에 의해 다시 재활성화될 수 있다.
- [0090] 기재된 방법에 의해, 환원 단계 및 산화적 또는 불활성 소성 단계를 적절하게 확립함으로써, 조절가능한 두께를 갖는 CNT에 대한 촉매를 제조할 수 있다. 이는 CNT를 함유하는 복합재의 소위 삼출(percolation) 곡선이 중량 % 측에 따라 이동되게 하여, 복합재의 전도도가 특히 삼출 역가의 영역에서 단지 CNT의 질량 함량에 의해서만 예측될 경우보다 실질적으로 정확하게 확립될 수 있도록 한다. 삼출 곡선은, 복합재의 비저항이 CNT를 갖는 매트릭스 (예를 들어, 중합체)의 충전 정도의 함수로서 플롯팅될 때 얻어진 곡선에 상응한다. 일반적으로, 저항은 비-전도성 매트릭스의 경우, 초기에 매우 높다. 충전 정도가 증가함에 따라, CNT의 전도성 경로는 복합재 중에 점점 더 많이 형성된다. 연속적 전도성 경로가 형성되자마자, 저항은 급속히 떨어진다 (삼출 역가). 삼출 역가에 도달되면, 저항은 충전 정도가 크게 증가하여도 매우 천천히 떨어진다. 예시적 실시양태에서, 의도적인 산화적 전처리, 특히 높은 산화적 전처리 온도, 및 환원적 소성에 의한 후속적 (재-)활성화에 의해 의도적으로 CNT 직경을 증가시키는 것이 가능하다. 보다 큰 직경을 갖는 CNT는 질량을 기준으로 복합재 중의 높은 CNT 양으로의 삼출 역가의 이동을 야기한다. 따라서, 이러한 결과를 사용하여 상기 역가를 정확하게 확립할 수 있다.
- [0091] 추가의 예시적 실시양태에서, CNT 제조로부터 생성된 CNT의 두께는 환원적 소성 온도를 증가시킨 경우 본 발명에 따른 Co-함유 촉매로 인해 (가능하게는, 형성되는 코발트의 소결의 결과로서) 증가한 것을 발견하였다. 따라서, CNT의 두께는 대략 10 내지 50 nm, 특히 10 내지 40 nm, 특히 10 내지 30 nm 및 11 내지 20 nm의 범위에서 조절될 수 있고, 또다른 실시양태에서는, 16 내지 50 nm의 범위에서 조절될 수 있으며, 따라서 CNT/중합체 복합재의 삼출 곡선 역시 의도적으로, 예를 들어 높은 CNT 함량으로 이동될 수 있다.
- [0092] CNT의 직경 분포의 폭은 마찬가지로 의도적으로 조절될 수 있다.
- [0093] 보다 높은 처리 온도 또는 보다 긴 처리 시간 (단련)이 결정성 상의 의도적 조절, 예를 들어 감마-알루미나 상의 세타-알루미나 상으로의 전환에 대해 요구되는 경우, 이러한 고온에서의 처리는 바람직하게는, 동시에 CNT의 두께에 대한 영향이 바람직하지 않은 경우 불활성 조건 하에서 수행된다.
- [0094] 일 실시양태에서, 약 700°C에서의 환원적 소성은 활성 성분을 단시간에 환원시키기에 이미 충분히 빠른 것으로 밝혀졌다.
- [0095] 추가로 유리하게는, 본 발명에 따른 방법은 촉매 제조의 최종 하위-단계에서 수행된다. 그 결과, 동일한 촉매 전구체를 사용하지만, 환원 단계의 여러 실시양태에 의해 다른 동일한 CNT 제조 방법 조건으로 상이한 생성물 품질을 획득하는 것이 가능하다. 800°C 이상의 환원 온도에서는, 예를 들어, 바람직하게는 본원에 기재된 촉매로, 예를 들어 거시적 도메인 내에서 각각의 CNT가 잔디 방식으로 동일한 선택적 배향을 가지거나 또는 또다른 것에 대해 선택적으로 배향되지 않으면서 최대 수백개의 개별적 CNT를 포함하는 브레이드(braid)로 존재하는 안-유사(yarn-like) 구조가 형성된다. 환원 단계에서 800°C 미만의 온도에서는, 바람직하게는 소위 BN 구조를 갖는 응집물이 형성된다. 카본 나노튜브는 또한 혼합된 구조를 가질 수 있다. 이들은 비-환원된 촉매로 얻을 수 있는 구조와는 상이한 구조를 갖는다.
- [0096] 본 발명에 의해, 먼저, 고수율로 (촉매를 기준으로 함) 낮은 벌크 밀도를 갖는 동시에 높은 촉매-특이적 활성을 갖는 CNT 응집물을 제조하는 것이 가능하다.
- [0097] 낮은 벌크 밀도를 갖는 CNT 응집물의 이점은, 그 자체로, 예를 들어 중합체 용융물의 단순화된 관입에 의해 입 증된 CNT 응집물의 개선된 분산성, 및 이와 연관된 CNT의 우수한 습윤성이다. 개선된 분산성은 일반적으로 CNT 복합재 (중합체, 피복물 및 금속)의 기계적, 촉각 및 광학 특성을 개선시키는데, 이는 비-분산된 응집물 잔류물이 기계적 하중 하에서 예정된 파쇄 지점을 나타내고, 무광택 및 흠이 있는 복합재 표면을 초래하기 때문이다. 특히, 이렇게 제조된 낮은 벌크 밀도를 갖는 CNT 응집물은 보다 쉽게 열가소성 중합체, 듀로플라스틱 (duroplastic) 중합체, 고무, 코팅, 저- 및 중간-점도 매질, 예컨대 물, 용매, 오일, 수지, 및 금속 내로 혼입될 수 있다. 박층 적용의 경우, 미분된 CNT는 박층의 제조, 및 필요에 따라 투명도에 반드시 필수적이다. 또한, 엉성한 CNT 응집물의 보다 우수한 분산 특성은 혼입 시간의 단축, 및 분산 에너지 및 분산력 (예를 들어, 전단력)의 감소를 야기한다. 이는 상기 물질이 통상의 처리 조건에 대해 불안정한 매트릭스로 가공처리될 수 있게 한다.
- [0098] CNT 또는 이의 응집물의 우수한 분산과 동시에 높은 CNT 수율로 인해 CNT 생성물 중의 잔류 촉매 함량은 낮아진다 (< 10 중량%, 특히 < 5 중량%, 가장 특히 < 3 중량%). 이는 다수 분야의 사용에서, 예를 들어 다양한 적

용에서 촉매 잔류물에 의한 원치않는 화학 반응, 예컨대 중합체 열화 또는 분해, 에폭시드 및 중합체에서의 라디칼 반응, 산/염기 반응 등의 억제에 유리하다. 생성물 중의 촉매 금속의 함량 감소는, 사용되는 촉매 금속의 빈번한 독성으로 인해 또한 바람직하다. 본 발명에 따라 제조되는 촉매의 고도의 활성은 추가로 CNT 제조 시스템의 공간-시간 수율, 및 이에 따라 공정의 경제성을 개선시킨다.

[0099] 본 발명에 따른 방법은 고수율 (> 20 g/g, 바람직하게는 > 30 g/g, 가장 특히 바람직하게는 > 40 g/g) 및 고순도로, 낮은 벌크 밀도 (< 90 g/l) 및 우수한 유출성 (유동 지수 > 20 ml/s, 표준 ISO 6186에 따라 카르크-인더스트리테크니크(Karg-Industrietechnik)로부터의 유출성 테스트기 (코드 No. 1012.000) 모델 PM 및 15 mm 노즐로 측정됨)을 갖는 CNT 응집물을 제조하는데 특히 적합한 촉매를 수득한다.

[0100] 대부분의 경우, 이렇게 제조된 카본 나노튜브는, 낮은 촉매 함량으로 인해, 상기 후처리 없이 최종 생성물에 사용될 수 있다. 물질은 임의로, 예를 들어 촉매 및 지지 잔류물의 화학적 해리에 의해, 매우 소량으로 형성되는 무정형 탄소 성분의 산화에 의해, 또는 불활성 또는 반응성 기체에서 열적 후처리에 의해 정제될 수 있다. 제조된 카본 나노튜브를 화학적으로 관능화시켜, 예를 들어 매트릭스에서의 보다 우수한 결합을 획득하거나 또는 목적하는 용도에 표면 특성을 의도적으로 적합화시킬 수 있다.

[0101] 본 발명에 따라 제조된 카본 나노튜브는 중합체에서 첨가제로서 사용하기에, 특히 기계적 강화 및 전기 전도도의 증가를 위해 적합하다. 제조된 카본 나노튜브는 추가로 가스 및 에너지 저장용 물질, 착색용 물질로서 및 난연제로서 사용될 수 있다. 본 발명에 따라 제조된 카본 나노튜브는 그의 우수한 전기 전도도로 인해, 전극 재료로서 사용될 수 있거나 또는 조도제 및 전도성 구조물을 생성하기 위해 사용될 수 있다. 본 발명에 따라 제조된 카본 나노튜브를 디스플레이의 방사체로서 사용하는 것이 또한 가능하다. 바람직하게는, 카본 나노튜브는 전기 또는 열 전도도 및 기계적 특성을 개선시키기 위해 중합체 복합체, 세라믹 또는 금속 복합체에서, 전도성 코팅제 및 복합체의 제조를 위해, 착색제로서, 배터리, 센서, 캐패시터, 디스플레이 (예를 들어, 평면 스크린 디스플레이) 또는 발광체에서, 전계 효과 트랜지스터로서, 저장 매체로서 (예를 들어, 수소 또는 리튬용), 멤브레인에서 (예를 들어, 기체 정제용), 촉매로서 또는 지지체 재료로서 (예를 들어, 화학 반응에서 촉매적 활성 성분에 대한), 연료 전지에서, 의료 분야에서, 예를 들어 세포 조직의 성장을 제어하기 위한 구조물로서, 진단 분야에서, 예를 들어 마커로서, 및 화학적 및 물리적 분석에서 (예를 들어, 주사 힘 현미경에서) 사용된다.

[0102] 본 발명에 따른 방법, 본 발명에 따른 촉매 및 이의 용도는 몇몇 실시예를 참고로 하기에 예시되나, 이들 실시예는 본 발명의 개념을 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0103] 실시예

[0104] 실시예 1: 촉매의 제조 (비교)

[0105] a) 침전, 건조 및 분쇄

[0106] 물 (0.35 L) 중 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0.306 kg의 용액을 물 0.35 L 중 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 0.36 kg의 용액과 혼합하였다. 이어서, $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0.17 kg 및 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0.194 kg을 각각 물 0.5 L 중에 용해시켜 첨가하고, 30분 동안 교반하는 동안에 질산을 첨가하여 전체 혼합물의 pH 값을 약 2로 조정하였다. 상기 용액의 스트림을 20.6 중량 % 수산화나트륨 용액과 함께 1.9:1의 비로 혼합기에서 혼합하고, 생성된 현탁액을 물 5 L의 초기 충전물에 첨가하였다. 초기 충전물의 pH 값은 수산화나트륨 첨가량을 조절하여 약 10으로 유지시켰다.

[0107] 생성된 고체를 현탁액으로부터 분리하고, 여러 번 세척하였다. 이어서, 세척된 고체를 패들(paddle) 건조기에서 16시간 이내에 건조시키고, 건조기의 온도는 최초 8시간 안에 실온에서 160℃로 증가시켰다. 이어서, 고체를 실험실 분쇄기에서 50 μm의 평균 입도로 분쇄하고, 후속적 소성을 용이하게 하기 위해, 특히 유동층에서의 유동화를 개선시키고 생성물의 고수율을 달성하기 위해 입도가 30 μm 내지 100 μm 범위의 중간 분획을 제거하였다.

[0108] b) 산화적 소성

[0109] 이어서, 상기 고체를 500℃에서 노에서 공기를 유입시키면서 12시간 동안 소성시킨 다음, 24시간 동안 냉각시켰다. 이어서, 촉매 물질을 후-산화를 위해 실온에서 7일 동안 그대로 두었다. 총 121.3 g의 촉매 물질을 분리하였다.

[0110] 실시예 2: 카본 나노튜브의 제조 (비교)

[0111] 실시예 1에서 제조한 촉매를 실험실 규모로의 유동층 장치에서 테스트하였다. 이를 위해, 정해진 양의 촉매를 내부 직경이 100 mm인 강철 반응기 안에 넣고, 열 전달 매질에 의해 외부로부터 가열하였다. 유동층의 온도는 전기적으로 가열되는 열 전달 매질의 PID 제어에 의해 조절하였다. 유동층의 온도를 열적 소자에 의해 측정하였다. 출발 물질 기체 및 불활성 희석 기체를 전자적으로 제어되는 유량 조절장치를 통해 반응기 내에 도입하였다.

[0112] 먼저, 약 30 cm의 확장되지 않은 높이를 가진 초기 CNT 층 충전물을 반응기 내에 도입하여 철저한 혼합을 보장하였다. 이어서, 반응기를 질소로 불활성이 되도록 하고, 650℃의 온도로 가열하였다. 이어서, 24 g 양의 실시예 1에 따른 촉매 1을 계량첨가하였다.

[0113] 첨가 직후, 출발 물질 기체는 에텐 및 질소의 혼합물로 전환되었다. 출발 물질 기체 혼합물의 부피비는 에텐:N₂ = 90:10이었다. 층 체적 유량을 40 NL·분⁻¹로 조정하였다. 촉매를 출발 물질 기체에 33분의 시간 동안 노출시켰다. 이후, 출발 물질의 공급을 중단하여 지속되던 반응을 중지시키고, 반응기의 내용물을 제거하였다.

[0114] 증착된 탄소의 양을 칭량하여 측정하고, 증착된 탄소의 구조 및 모폴로지를 REM 및 TEM 분석에 의해 측정하였다. 사용된 촉매를 기준으로 한 증착된 탄소의 양 (이하 수율로서 나타냄)은 소성 후 촉매의 질량 (m_{cat}, 0) 및 반응 후 중량 증가량 (m_{total}-m_{cat}, 0)에 근거하여 정해졌다: 수율 = (m_{total}-m_{cat}, 0)/m_{cat}, 0.

[0115] 5회의 테스트 실행에 대해 평균을 낸 평가치는 사용되는 촉매 g 당 카본 나노튜브 분말 35.3 g의 촉매 수율을 제시하였다. TEM 영상은 각각 8 내지 12개의 그래펜 층으로 이루어진 약 2 내지 3개의 둘둘 말린 흑연층 구조를 나타냈다. 카본 섬유는 평균 직경은 16 nm였다. 길이-대-직경 비는 100 이상이었다.

[0116] 집화 손실량의 측정에 의한 순도 테스트는 96.9 중량%의 탄소 함량을 제공하였다.

[0117] TEM 영상에서, 열분해에 의해 증착된 탄소는 카본 나노튜브 분말에서 탐지되지 않았다.

[0118] 카본 나노튜브 분말은 BET에 따라 측정되었을 때, 260 m²/g의 표면적을 가졌다.

[0119] 5회의 테스트 실행에 대해 평균을 낸 응집물의 벌크 밀도는 152 g/l였다.

[0120] 실시예 3: 소성되지 않은 촉매의 제조 (비교)

[0121] 촉매를 비교 실시예 1, 단계 a)에 기재된 바와 같이 침전시키고, 분리제거하고, 세척하고, 건조시키고, 분쇄하였다. 실시예 1의 단계 b)인 산화적 소성은 수행하지 않았다.

[0122] 실시예 4: 촉매의 산화적 소성 (비교)

[0123] 실시예 3으로부터의 소성되지 않은 건조된 촉매를 하기 제시된 조건 하에서 공기 중에서 머플 노에서 산화적으로 소성시켰다.

[0124] 실시예 4a) 1 atm의 압력에서 400℃에서 6시간 동안 공기 중에서 소성.

[0125] 실시예 4b) 1 atm의 압력에서 900℃에서 2시간 동안 공기 중에서 소성.

[0126] 실시예 5: 환원적 소성에 의한 본 발명에 따른 촉매의 제조

[0127] 실시예 3으로부터의 소성되지 않은 건조된 촉매를 하기 제시된 조건 하에서 수소/질소 혼합물 중에서 관형 노에서 환원적으로 소성시키고, 실온으로 냉각시킨 후에 CNT 합성에서 바로 사용하였다.

[0128] 실시예 5a) 환원 기체 N₂ 중의 5 부피% H₂; 환원 온도 = 700℃, 압력 = 1 atm; t = 0.5시간

[0129] 실시예 5b) 환원 기체 N₂ 중의 5 부피% H₂; 환원 온도 = 800℃, 압력 = 1 atm; t = 0.5시간

[0130] 실시예 5c) 환원 기체 N₂ 중의 5 부피% H₂; 환원 온도 = 825℃, 압력 = 1 atm; t = 0.5시간

[0131] 실시예 5d) 환원 기체 N₂ 중의 5 부피% H₂; 환원 온도 = 825℃, 압력 = 1 atm; t = 2.0시간

[0132] 실시예 5e) 환원 기체 100 부피% H₂; 환원 온도 = 700℃, t = 1.0시간; 압력 = 40 mbar

- [0133] **실시예 6: 산화적 소성에 뒤이어 환원적 소성에 의한 본 발명에 따른 촉매의 제조**
- [0134] 공기 중에서 소성된 실시예 4로부터의 촉매를 하기 제시된 조건 하에서 수소/질소 혼합물 또는 순수 수소 중에서 관형 노에서 환원적으로 소성시키고, 실온으로 냉각시킨 후에 CNT 합성에서 바로 사용하였다.
- [0135] 실시예 6a) 환원 기체 N_2 중의 5 부피% H_2 ; 환원 온도 = $850^{\circ}C$, 압력 = 1 atm; t = 30분
- [0136] 실시예 6b) 환원 기체 N_2 중의 50 부피% H_2 ; 환원 온도 = $850^{\circ}C$, 압력 = 1 atm; t = 30분
- [0137] 실시예 6c) 환원 기체 100 부피% H_2 ; 환원 온도 = $850^{\circ}C$, 압력 = 1 atm; t = 30분
- [0138] 실시예 6d) 환원 기체 100 부피% H_2 ; 환원 온도 = $900^{\circ}C$, 압력 = 1 atm; t = 30분
- [0139] 실시예 6e) 환원 기체 100 부피% H_2 ; 환원 온도 = $950^{\circ}C$, 압력 = 1 atm; t = 30분
- [0140] **실시예 7: 환원적 소성에 뒤이어 불활성 소성에 의한 본 발명에 따른 촉매의 제조**
- [0141] 실시예 3으로부터의 소성되지 않은 건조된 촉매에 관형 노에서 하기 소성 시리즈: i) 1시간 동안 $700^{\circ}C$ 에서 H_2 로의 환원적 소성, ii) 2시간 동안 $850^{\circ}C$ 에서 N_2 로의 불활성 소성을 행하고, 실온으로 냉각시킨 후에 CNT 합성에서 바로 사용하였다.
- [0142] **실시예 8: 산화적 소성에 뒤이어 불활성 소성에 의한 본 발명에 따른 촉매의 제조**
- [0143] 공기 중에서 소성된 실시예 4로부터의 촉매에 각각의 경우, 관형 노에서 하기 제시된 소성 시리즈를 행하고, 실온으로 냉각시킨 후에 CNT 합성에서 바로 사용하였다.
- [0144] 실시예 8a) i) 6시간 동안 $400^{\circ}C$ 에서 공기로의 산화적 소성, ii) 2시간 동안 $850^{\circ}C$ 에서 N_2 로의 불활성 소성
- [0145] 실시예 8b) i) 6시간 동안 $400^{\circ}C$ 에서 공기로의 산화적 소성, ii) 1시간 동안 $700^{\circ}C$ 에서 H_2 로의 환원적 소성, iii) 2시간 동안 $850^{\circ}C$ 에서 N_2 로의 불활성 소성.
- [0146] **실시예 9: 본 발명에 따른 환원적으로 소성된 촉매의 부동태화**
- [0147] 실시예 6a)로부터의 환원된 촉매를 공기로의 처리에 의해 표면에 대해 부동태화시켰다. 이를 위해, 환원된 촉매를, 불활성 기체 (N_2) 중 1 부피%의 O_2 로부터 불활성 기체 중 20 부피%의 O_2 로 O_2 함량이 서서히 증가되는 기체 혼합물에 t = 15분 동안 약 $40^{\circ}C$ 의 온도에서 노출시켰다.
- [0148] 부동태화 층은 후속적 CNT 합성시, $700^{\circ}C$ 의 온도에서 CNT 합성 반응기에서 다시 제거하였다 (시간: 15분).
- [0149] **실시예 10: "과소성된" 촉매의 재활성화**
- [0150] $900^{\circ}C$ 에서 공기 중에서 소성된 실시예 4b)로부터의 촉매를, 5 부피%의 H_2 를 함유한 H_2/N_2 혼합물에서 $825^{\circ}C$ 에서 2시간 동안 환원적으로 소성시키고, 실온으로 냉각시킨 후에 CNT 합성에서 바로 사용하였다.
- [0151] **실시예 11: 본 발명에 따른 촉매를 사용한 카본 나노튜브의 제조**
- [0152] 상기 제시된 촉매를 카본 나노튜브의 제조를 위해 유동층에서 실시예 2와 유사하게 사용하였다. 이를 위해, 정해진 양의 촉매 (건조 질량 = 0.5 g, 건조 질량은 전구체 잔류물 및 물의 손실 후 $650^{\circ}C$ 에서 6시간 동안 공기 중에서 소성 후에도 촉매가 여전히 보유한 질량임)를 내부 직경이 50 mm인 석영 유리 반응기 안에 넣고, 열 전달 매질에 의해 외부로부터 가열하였다. 유동층의 온도는 전기적으로 가열되는 열 전달 매질의 PID 제어에 의해 조절하였다. 유동층의 온도를 열적 소자에 의해 측정하였다. 출발 물질 기체 및 불활성 희석 기체를 전자적으로 제어되는 유량 조절장치를 통해 반응기 안으로 통과시켰다.
- [0153] 이어서, 반응기를 질소로 불활성이 되도록 하고, 15분 안에 $700^{\circ}C$ 의 온도로 가열하였다.
- [0154] 첨가 직후, 출발 물질 기체는 에탄 및 질소의 혼합물로 전환되었다. 출발 물질 기체 혼합물의 부피비는 에탄: N_2 = 90:10이었다. 총 체적 유량을 $10\text{ NL} \cdot \text{분}^{-1}$ 로 조정하였다. 촉매를 출발 물질 기체에 표준에 따라 34분의 기간 동안 노출시켰다. 이후, 출발 물질의 공급을 중단하여 지속되던 반응을 중지시키고, 반응기의 내용물을 30분

내에 N₂로 냉각시킨 다음 제거하였다.

- [0155] 증착된 탄소의 양을 칭량하여 측정하였다. 사용된 촉매를 기준으로 한 증착된 탄소의 양 (이하 수율로서 나타냄)은 촉매의 건조 질량 ($m_{cat., 건조}$) 및 반응 후 중량 증가량 ($m_{total} - m_{cat., 건조}$)에 근거하여 정해졌다: 수율 = $(m_{total} - m_{cat., 건조}) / m_{cat., 건조}$.
- [0156] 생성된 수율 (A) 및 벌크 밀도 (S), 및 이로부터 계산된 Q 값을 하기 표 1에 열거하였다. 상기 언급된 반응 조건에서 벗어난 사례는 마지막 3 개 단계에서 발견되었다.
- [0157] 샘플의 일부를 투과 전자 현미경 (TEM)을 사용하여 연구하였고, 200 개 초과와 개별적 튜브의 직경을 측정하였다. 분포 실측치의 평균값 및 표준 편차를 역시 표 1에 열거하였다. 표준 편차는 분포 폭을 제공하는 것이지, 측정 오차의 측정치는 아니다 (< 0.5 nm).
- [0158] TEM 영상은 어떠한 경우라도 무정형 탄소의 증착을 나타내지 않기 때문에, 샘플의 순도는 [순도 = 수율/(수율 + 1)]로서 수율에 의해 제공된다. 이에 따라, > 90 중량%의 순도는 > 8.9 g/g의 수율에서, > 95 중량%의 순도는 > 18.8 g/g의 수율에서, > 97 중량%의 순도는 > 31.4 g/g의 수율에서 달성됨을 알 수 있다.

표 1

실시에	실시예로부터의 촉매	$Q = A/S^2 \times 1000$ [g ² /g ²]	A [g(CNT)/ g(건조 촉매)]	S [g/l]	시험 시간 (분)	d [nm] (평균 CNT 직경)	N ₂ [mL·분 ⁻¹]	에넨 [mL·분 ⁻¹]
2	1	1.5	35.3	152.0	33	16	4.0	36
11a	4	2.5	50.0	142	34		1	9
11b	5a	3.4	23.8	83.7	34	10.7 ± 4.0	1	9
11c	5b	6.0	60.4	100.2	34	11.5 ± 4.2	1	9
11d	5c	5.5	62.1	106.6	34	12.0 ± 3.8	1	9
11e	5d	6.3	69.3	105	34	11.0 ± 4.3	1	9
11f	5e	6.2	81.0	114	34		1	9
11g	6a	6.3	68.0	104.2	34	16.1 ± 8.1	0.93	8.4
11h	6b	5.9	82.4	118	34	14.4 ± 6.8	0.93	8.4
11i	6c	4.7	99.4	146	34	11.9 ± 6.6	1	9
11j	6c	6.9	45.6	81.4	10	14.4 ± 6.2	1	9
11k	9a	6.4	41.7	80.5	34		1	9
11l	9b	7.5	46.1	78.5	34		1	9
11m	9c	6.4	41.3	80	34		1	9
11n-1	4b	N/A	0.0	N/A	34		1	9
11n-2	10	6.4	29.8	68.04	34	19.4 ± 8.9	1	9
11o	8a	0.5	4.8	102	34		1	9
11p	8b	12.0	49.2	64	34		7	3
11q	7	10.3	43.7	65	34		1	9
11r	7	17.3	36.7	46	26		7	3

[0159]

[0160] 실시예 11b 내지 11e는 건조된 촉매의 환원적 소성에 의해, 점점 더 우수한 Q 값은 처리 온도 및 처리 시간이 증가함에 따라 달성됨을 보여주며, 이 값은 추가로 선행 기술 (실시예 2, 11a)보다 매우 탁월하였다.

[0161] 환원 단계를 감압하에 수행하였음에도 긍정적인 결과를 얻었다 (실시예 11f).

[0162] 실시예 11g 내지 11i (산화적으로 전처리된 촉매와 증가하는 H₂ 부분압 (1 bar에서 5, 50 및 100 부피% H₂) 하에서의 환원적 소성의 조합)는, 공기 중에서 중간 정도로 (400℃) 소성된 샘플에서조차 환원적 소성의 결과로서 유의하게 개선되었음을 보여준다.

[0163] 이러한 방식으로 전처리된 촉매의 수율은 H₂ 부분압에 비해 상당히 증가하였다. 벌크 밀도 역시 증가하였으나, 그럼에도 불구하고 Q 값은 100 부피%의 H₂ 부분압에서조차 뚜렷하게 4를 초과하였다.

[0164] 단기 테스트의 11j (10분)는 6.9의 높은 Q 값을 나타냈다. 비교 실시예 2 및 11a의 것에 필적하거나 또는 그보

다 우수한 수율로 인해 - 보다 단축된 반응 시간에도 불구하고 - 실시예 11j로부터 생성된 카본 나노튜브 생성물의 벌크 밀도는 실시예 2 및 11a의 CNT의 벌크 밀도의 약 60%에 불과하였다.

[0165] 또한, 11g 내지 11i의 테스트에서 생성된 카본 나노튜브의 평균 직경은 200 개 초과와 개별적 CNT를 투과 전자 현미경 (TEM) 영상에서 평가하여 측정하였다. 표 1로부터 명백한 바와 같이, 직경은 부분압이 증가할수록 더 작아진다. 따라서, 당업자에게 공지된 바와 같이, 일정한 길이에 의해 보다 큰 중형비 (= 길이/직경)를 획득하였고, 이의 결과로서, 삼출 역가를 달성하기 위해 보다 낮은 CNT 첨가량이 복합재에서 요구된다. 직경 분포의 폭은 또한 H_2 부분압이 증가할수록 줄어들며, 이는 생성물 품질에 유리하다.

[0166] 실시예 11k 내지 11m은 촉매가 부동태화에 의해 효과적으로 보호되었음을 제시한다. 실시예 11k는 부동태화 직후 사용되는 부동태화된 촉매에 대한 결과를 나타내고, 실시예 11l은 공기 중에서 1주 저장 후의 동일한 촉매에 대한 결과를 나타내고, 실시예 11m은 공기 중에서 8주 저장 후의 결과를 나타냈다. 유의한 차이는 없었다. 단지 300 내지 400℃의 온도가 부동태화 층을 제거하기에 충분하였다.

[0167] 실시예 11n-1은 공기 중에서 900℃에서 소성된 촉매를 사용한 카본 나노튜브의 제조 결과를 제시한다. 이는 상기 반응 시간 내에서는 비활성이어서, 수율 및 벌크 밀도를 측정할 수 없었다. 촉매의 환원적 소성에 의해 촉매를 다시 활성화시킬 수 있었다 (실시예 11n-2).

[0168] 실시예 11n-2에서 제조된 카본 나노튜브의 직경은 크게 증가하였음을 발견하였다 (19 ± 9 nm).

[0169] 의도적인 산화적 전처리, 예를 들어 여기서 설정된 높은 산화적 전처리 온도, 및 환원적 소성에 의한 후속적 (재-)활성화에 의해, CNT 직경을 이에 따라 의도적으로 조정할 수 있었다. 수율은 선행 기술 (실시예 2)로부터의 촉매에 비해 유의하게 악화되지 않았다. 보다 큰 직경을 갖는 CNT는, 복합재 내 보다 높은 CNT 질량 함량으로의 삼출 역가의 이동을 수행한다. 따라서, 이러한 결과를 사용하여 상기 역가를 정확하게 조정할 수 있다.

[0170] 실시예 11o 내지 11r은 불활성 분위기에서의 의도적인 후처리에 대한 결과를 제시한다.

[0171] 실시예 11o는 수율 및 Q 값 둘 다가 환원적 소성의 선행 없이 불활성 소성이 수행되는 비교예의 값에 훨씬 못 미쳤음을 보여준다.

[0172] 환원 단계가 불활성 소성 전에 도입되는 경우 [실시예 11p 내지 11r], 벌크 밀도는 너무 높지 않으면서 CNT 합성에서의 수율은 상당히 증가하였다. 이 테스트는 > 10의 높은 Q 값을 갖는 CNT를 야기하였다. 단축된 절차 (26분) 및 감소된 에텐 부분압조차도 Q 값에 긍정적인 영향을 미쳤다 (실시예 11r). 비교 실시예 2와 비교하였을 때, 동일한 수율과 함께 벌크 밀도의 1/3이 달성될 수 있었고, Q 값은 10배 초과로 개선되었다.

[0173] 카본 나노튜브의 테스트

[0174] 실시예 12 내지 14에 제시된 모든 %는 복합재의 총 중량을 기준으로 한 중량%이다.

[0175] 실시예 12 및 13 (POM으로의 혼입):

[0176] 실시예 12 (비교): 실시예 4로부터의 촉매를 사용하여 표준 조건 (실시예 11) 하에서 제조된 CNT를 호퍼 (hopper) 공급에 의해 코페리온/베르너 운트 플라이더러(Coperion/Werner & Pfleiderer) (ZSK MC 26, L/D 36)로부터의 2-축 스크류 압출기에 도입하고, 폴리옥시메틸렌 (POM, 티코나(Ticona)로부터의 호스타포르름 (Hostaform)®

C13031)에 3 중량%의 양으로 혼입하였다. 이어서, 복합재를 아르부르크(Arburg) 370 S 800 - 150 사출 성형 기기 상에서 표준 시편으로 사출 성형하였다. 처리량은 15 kg/h였고, 용융 온도는 300 rpm에서 200℃였다.

[0177] 실시예 13: 실시예 6c로부터의 촉매를 사용하여 $t = 20$ 분의 시험 시간 및 표준 조건 (실시예 11) 하에서 제조된 CNT ($Q = 7 \frac{g \cdot l^2}{g^3}$ 임)를 호퍼 공급에 의해 코페리온/베르너 운트 플라이더러 (ZSK MC 26, L/D 36)로부터의 2-축 스크류 압출기에 도입하고, 폴리옥시메틸렌 (POM, 티코나로부터의 호스타포르름®

C13031)에 3 중량%의 양으로 혼입하였다. 이어서, 복합재를 아르부르크 370 S 800 - 150 사출 성형 기기 상에서 표준 시편으로 사출 성형하였다. 처리량은 15 kg/h였고, 용융 온도는 300 rpm에서 200℃였다.

[0178] 하기 CNT/POM 복합재를 수득하였다:

	실시예 12)	실시예 13)
탄성 모듈러스 [MPa] (ISO 527)	3526	3596
파쇄시의 장력 [MPa] (ISO 527)	69.8	72.9
파쇄시의 신장률 [%] (ISO 527)	4.8	10.7
아이조드 충격[J/m] 23°C (ASTM D256A, 3.2 mm)	70	103

[0179]

[0180] 실시예 14 (폴리카르보네이트로의 혼입):

[0181] 실시예 6c로부터의 촉매를 사용하여 $t = 20$ 분의 시험 시간 및 표준 조건 (실시예 11) 하에서 제조된 CNT ($Q = 7 \text{ g}^* \text{l}^2/\text{g}^3$ 임)를 호퍼 공급에 의해 코페리온/베르너 운트 플라이더러 (ZSK M 25, L/D 36)로부터의 2-축 스크류 압출기에 도입하고, 폴리카르보네이트 (PC, 바이엘 머티리얼사이언스(Bayer MaterialScience)로부터의 마크롤론 (Makrolon)®

2800)에 3 중량% 및 5 중량%의 양으로 혼입하였다. 처리량은 20 kg/h 였고, 용융 온도는 600 rpm 에서 280°C 였다. 이어서, 복합재를 원판 ($80 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$)으로 사출 성형하였다. 조건은 340°C 의 용융 온도, 90°C 의 도구 온도 및 10 mm/s 의 공급량이었다. 이어서, 복합재를 아르부르크 370 S 800 - 150 사출 성형 기기 상에서 직경이 80 mm 이고 두께가 2 mm 인 원형 시트로 사출 성형하였다. 스프루(sprue)는 횡방향으로 위치하였다. 사출 성형 조건은 90°C 의 도구 온도, 340°C 의 용융 온도 및 10 mm/s 의 공급량이었다.

[0182] 이어서, 표면 저항을 고리형 전극 (몬뢰(Monroe) 모델 272, 100 V)을 사용하여 측정하였다. 3 중량%의 CNT를 갖는 샘플은 표면 저항이 약 10^{10} Ohm/sq 였고, 5 중량%의 CNT를 갖는 샘플은 표면 저항이 10^6 Ohm/sq 미만이었다.

[0183] 촉매 6d)를 사용하여 $t = 20$ 분의 시험 시간 및 표준 조건 (실시예 11) 하에서 제조된 CNT ($Q = 9 \text{ g}^* \text{l}^2/\text{g}^3$ 임)를 갖는 복합재를 가공처리한 다음 유사하게 측정하였다. 상기 복합재에 대해, 3 중량%의 CNT 농도에서는 표면 저항 실측치가 약 10^{12} Ohm/sq 였고, 5 중량%의 CNT에서는 표면 저항이 10^7 내지 10^8 Ohm/sq 였다.