(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0004992
(43) 공개일자 2017년01월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/02 (2006.01) *B01J 23/44* (2006.01)
C07C 13/60 (2006.01) *C07C 13/62* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 31/0233 (2013.01)
B01J 23/44 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7031206
(22) 출원일자(국제) 2015년04월14일
심사청구일자 2016년11월08일
(85) 번역문제출일자 2016년11월08일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2015/058058
(87) 국제공개번호 WO 2015/158705
국제공개일자 2015년10월22일
(30) 우선권주장
14164733.9 2014년04월15일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
막스-플랑크-게젤샤프트 츄어 푀르더룽 데어 비쎈샤프텐 에.파우.
독일 뮌헨 데-80539 호프가르텐슈트라쎄 8
이엠피에이 아이트게뇌시쉐 마테리알프뤼풍스 운트 포르슝산스탈트
스위스, 씨에이치-8600 뒤벤도르프, 웨베르란트슈트라쎄 129
(72) 발명자
파젤, 로만
스위스 체하-8057 취리히 쇼이히체르스트라쎄 160
루피우, 파스칼
스위스 체하-1737 플라쎌브 피흐베크 14
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **미리 정해진 키랄성을 갖는 단일 벽 탄소 나노튜브의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은, (i) 단일 벽 탄소 나노튜브 (SWCNT)의 세그먼트 S_{SWCNT}를 포함하는 전구체 요소를 제공하며, 여기서 세그먼트 S_{SWCNT}는 오르토-융합 벤젠 고리에 의해 형성된 하나 이상의 고리로 구성되고, 개방된 제1 말단 E1 및 제1 말단 E1의 반대쪽의 제2 말단 E2를 갖는 것인 단계, (ii) 금속-함유 촉매의 표면 상에서 탄소-공급원 화합물과의 증기 상 반응에 의해 전구체 요소를 성장시키며, 여기서 전구체 요소는 세그먼트 S_{SWCNT}의 개방 말단 E1을 통해 금속-함유 촉매의 표면과 접촉되며, 금속-함유 촉매는 다음 관계식: $d_{cat} > 2 \times d_{SWCNT}$를 만족시키는 평균 직경 d_{cat}를 갖는 입자 형태 또는 연속 필름 형태로 존재하는 것인 단계를 포함하는, 직경 d_{SWCNT}를 갖는 단일 벽 탄소 나노튜브 (SWCNT)의 제조 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
C07C 13/60 (2013.01)
C07C 13/62 (2013.01)
C01B 2202/02 (2013.01)
(72) 발명자
산체스 발렌시아, 후안 라몬
스페인 이-29016 말라가 1디 씨/ 세르반테스 9
얀센, 마틴
독일 53127 본 츄어 마르터카펠레 93
뮐러, 안드레아스
독일 66287 퀴어쉬트 호히스트라쎄 44
암샤로프, 콘스탄틴
독일 91058 에를랑겐 게르하르트-하웁트만-스트라쎄 1

명 세 서

청구범위

청구항 1

(i) 단일 벽 탄소 나노튜브 (SWCNT)의 세그먼트 S_{SWCNT}를 포함하는 전구체 요소를 제공하며,

여기서 세그먼트 S_{SWCNT}는 오르토-융합 벤젠 고리에 의해 형성된 하나 이상의 고리로 구성되고, 개방된 제1 말단 E1 및 제1 말단 E1의 반대쪽의 제2 말단 E2를 가지며,

전구체 요소는 임의로, 세그먼트 S_{SWCNT}의 제2 말단 E2에 부착된 캡을 추가로 포함하는 것인 단계,

(ii) 금속-함유 촉매의 표면 상에서 탄소-공급원 화합물과의 증기 상 반응에 의해 전구체 요소를 성장시키며,

여기서 전구체 요소는 세그먼트 S_{SWCNT}의 개방 말단 E1을 통해 금속-함유 촉매의 표면과 접촉되며, 금속-함유 촉매는 다음 관계식: $d_{cat} > 2 \times d_{SWCNT}$를 만족시키는 평균 직경 d_{cat}를 갖는 입자 형태 또는 연속 필름 형태로 존재하는 것인 단계

를 포함하는, 직경 d_{SWCNT}를 갖는 단일 벽 탄소 나노튜브 (SWCNT)의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 전구체 요소가 폴리시클릭 방향족 화합물로부터 제조되는 것인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 세그먼트 S_{SWCNT}가 10개 이하의 고리로 구성되며, 여기서 각각의 고리는 오르토-융합 벤젠 고리에 의해 형성되는 것인 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 전구체 요소가 세그먼트 S_{SWCNT} 및 세그먼트 S_{SWCNT}의 제2 말단 E2에 부착된 캡으로 구성되는 것인 방법.

청구항 5

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 전구체 요소가 표면-촉매된 분자내 고리화에 의해; 바람직하게는 탈수소고리화, 탈할로겐고리화, 또는 베르그만 고리화에 의해 폴리시클릭 방향족 화합물로부터 제조되는 것인 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 표면-촉매된 분자내 고리화를 금속-함유 촉매의 표면 상에서 수행하며, 여기서 금속은 바람직하게는 Pd, Pt, Ru, Ir, Rh, Au, Ag, Fe, Co, Cu, Ni, 또는 이들의 임의의 혼합물 또는 합금으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 단계 (i)의 금속-함유 촉매가 다음 관계식: $d_{cat} > 2 \times d_{SWCNT}$를 만족시키는 평균 직경 d_{cat}를 갖는 입자 형태 또는 연속 필름 형태로 존재하는 것인 방법.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서, 단계 (i)에서의 금속-함유 촉매의 입자가 5 nm 이상의 평균 입자 크기를 갖는 것인 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 전구체 요소가 100℃ 내지 1000℃의 온도 T_1에서 제조되는 것인 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (ii)의 탄소-공급원 화합물이 알칸, 알켄, 알킨, 알콜, 방향족 화합물, 일산화탄소, 질소-함유 유기 화합물, 붕소-함유 유기 화합물, 또는 이들의 임의의 혼합물로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (ii)의 금속-함유 촉매가 Pd, Pt, Ru, Ir, Rh, Au, Ag, Fe, Co, Cu, Ni, 또는 이들의 임의의 혼합물 또는 합금으로부터 선택된 금속을 포함하는 것인 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (ii)에서의 금속-함유 촉매의 입자가 5 nm 이상의 평균 입자 크기를 갖는 것인 방법.

청구항 13

제6항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 전구체 요소가 단계 (i)의 금속-함유 촉매의 표면 상에서의 탄소-공급원 화합물과의 증기 상 반응에 의해 성장되는 것인 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (ii)가 700℃ 이하의 온도 T_2에서 수행되는 것인 방법.

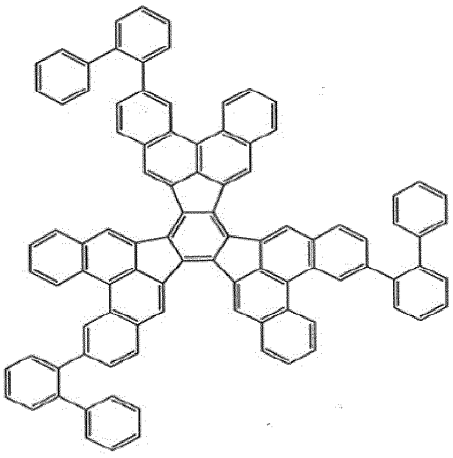
청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 수득가능한 단일 벽 탄소 나노튜브.

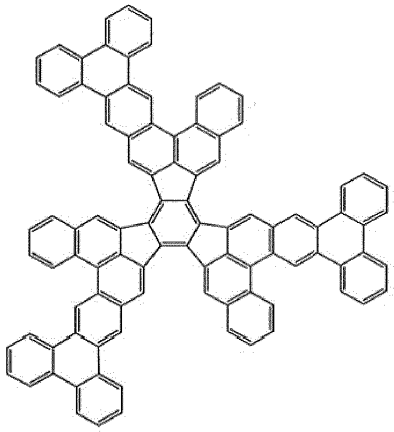
청구항 16

하기 화학식 I 내지 XXIII 중 하나를 갖는 폴리방향족 화합물.

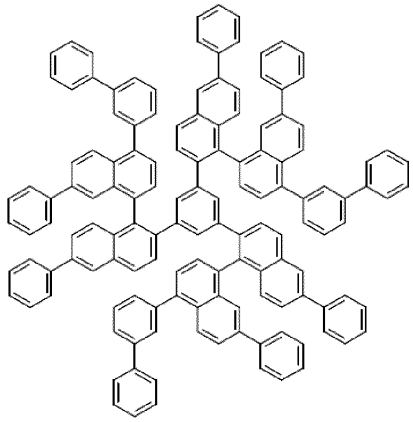
<화학식 I>



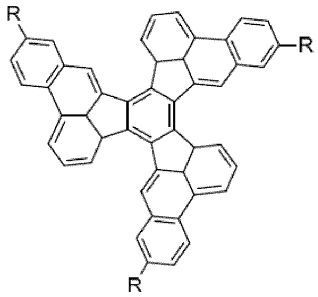
<화학식 II>



<화학식 III>

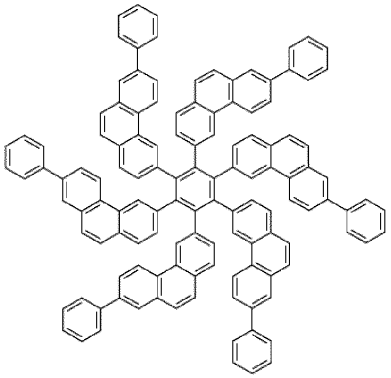


<화학식 IV>

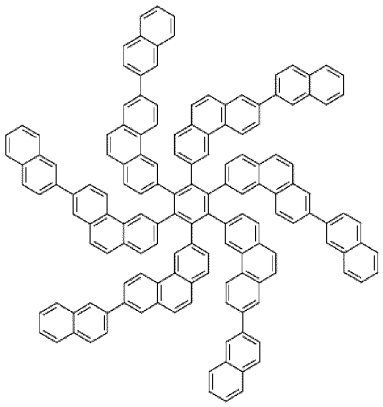


(여기서, R은 페닐 (즉, $-C_6H_5$)임)

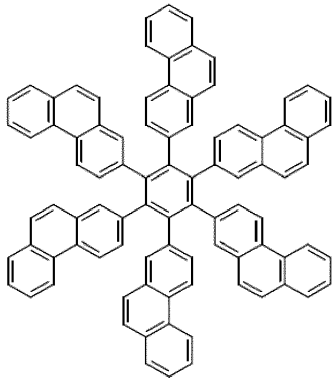
<화학식 V>



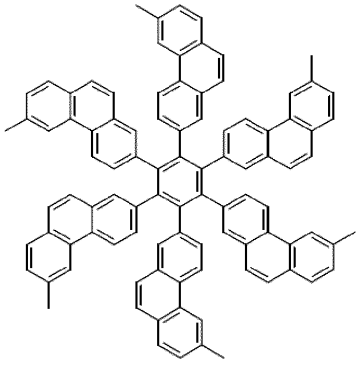
<화학식 VI>



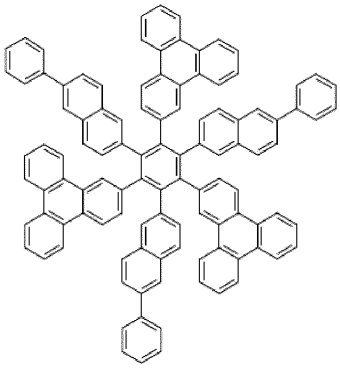
<화학식 VII>



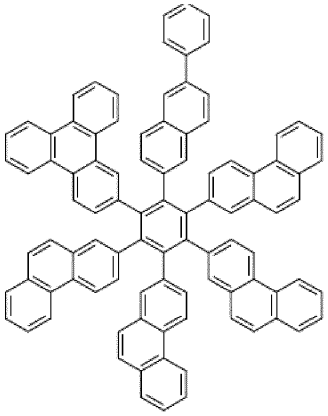
<화학식 VIII>



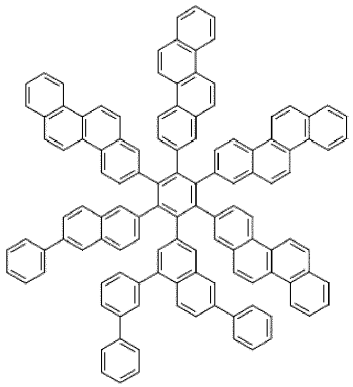
<화학식 IX>



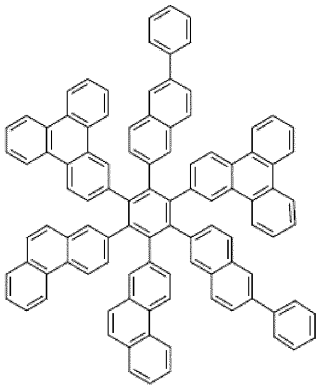
<화학식 X>



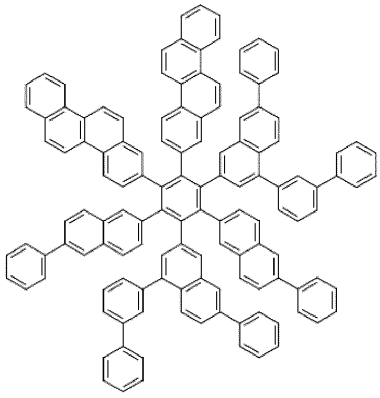
<화학식 XI>



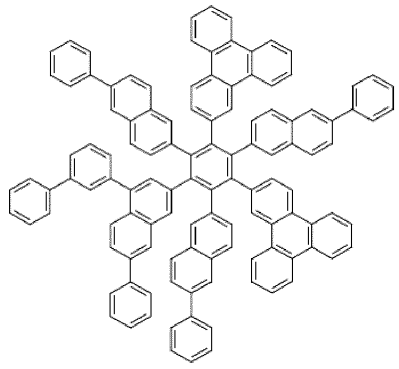
<화학식 XII>



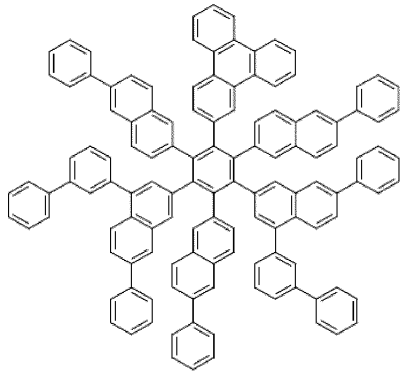
<화학식 XIII>



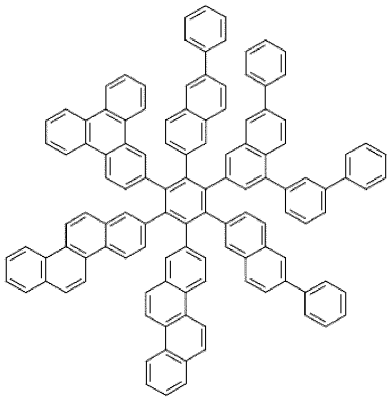
<화학식 XIV>



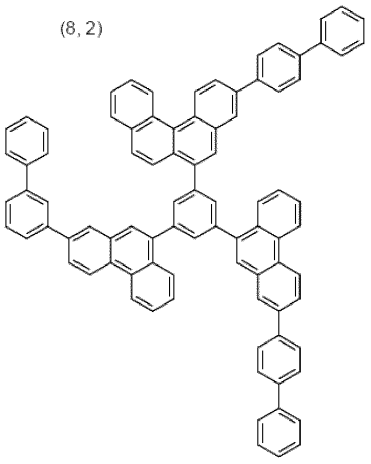
<화학식 XV>



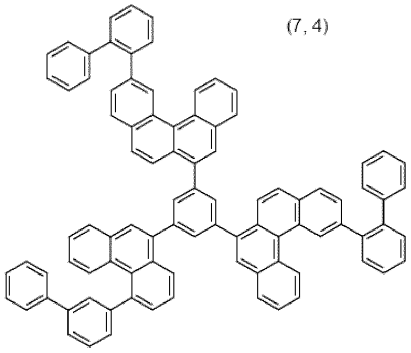
<화학식 XVI>



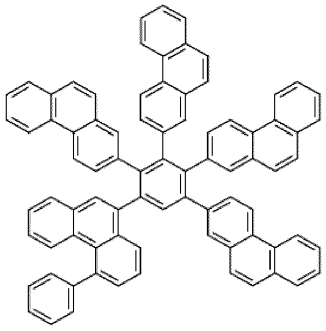
<화학식 XVII>



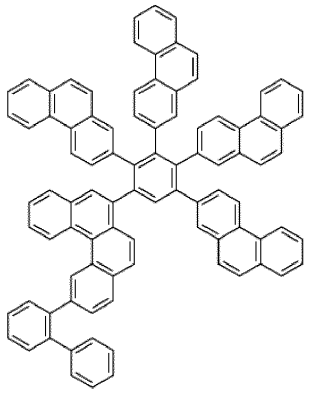
<화학식 XVIII>



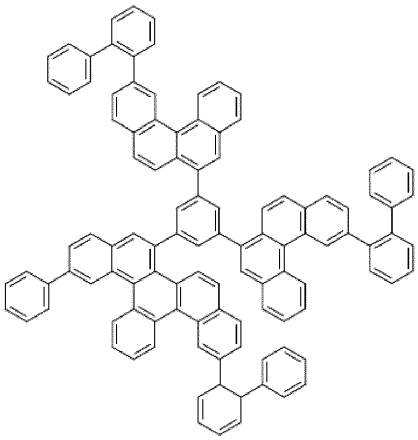
<화학식 XIX>



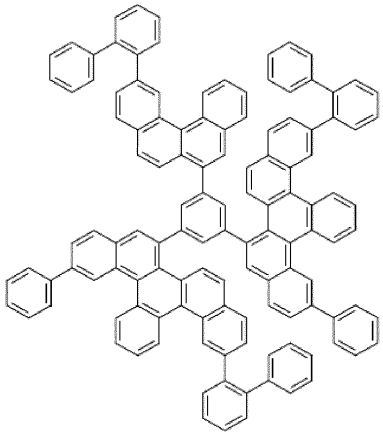
<화학식 XX>



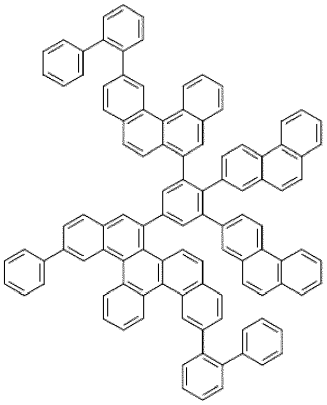
<화학식 XXI>



<화학식 XXII>



<화학식 XXIII>



청구항 17

단일 벽 탄소 나노튜브의 제조를 위한 제16항의 폴리방향족 화합물의 용도.

발명의 설명

배 경 기 술

[0001] 단일-벽 탄소 나노튜브 (SWCNT)는, sp^2-혼성 탄소 원자만으로 구성된, 튜브 형상을 갖는 유사 1차원 나노구조의 확장된 패밀리를 대표한다. 지난 10년간에 걸쳐 SWCNT는, 그의 놀라운 열적, 기계적, 전자적 및 광학적 특성, 및 많은 가능한 첨단 기술 용도로 인해, 거의 모든 과학 분야에서 굉장한 관심을 받아왔다. 이들 물질은, 기존 마이크로 전자공학을 이를 나노미터 스케일로 추진함으로써 급격히 변화시킬 수 있는 최선의 후보물질인 것으로 여겨진다. 반도체로부터 도체 거동까지 다양한 특성의 다양성은, 키랄 지수 (n, m) (키랄성)에 의해 정의되는 바와 같은, 튜브 축에 대한 육각형 격자의 배향 및 SWCNT 직경에 강하게 의존한다. 불행히도, 장치 성능에 대한 SWCNT의 가능성의 탐색 및 그의 폭넓은 응용은 주로, 균일한 이성질체 순수 탄소 나노튜브의 제한된 이용가능성에 의해 방해된다. SWCNT는 현재, 사용되는 제조 기술과 관계 없이, 많은 상이한 키랄성 및 직경을 갖는 나노튜브를 함유하는 고도로 불균질한 혼합물로서 제조된다. 정교한 정제 방법의 개발에서 과거에 이루어진 상당한 진전에도 불구하고, 대규모 기술 공정에 적합한 이성질체 순수 SWCNT의 용이하고 효과적인 분리는 여전히 달성하기 어려운 것으로 남아있다.

[0002] SWCNT의 제조를 위한 한가지 접근은, 촉매 표면 상에서의 에탄올 또는 에틸렌 등의 탄소-공급원 분자의 증기 상 반응 (또한 화학적 증착 CVD로서 언급됨)에 의한 것이다. 탄소-공급원 분자의 자발적 반응, 또한 결과적으로 촉매 표면 상의 SWCNT의 성장을 개시하기 위해, 촉매 입자는, 제조되는 SWCNT의 직경에 거의 상응하는 직경을 가질 필요가 있다. 또한, 이들 CVD 방법은 전형적으로 매우 고온에서 수행된다. 증기 상 반응에 의한 SWCNT의 제조는, 예를 들어 문헌 [Y. Homma et al., Nano Letters, Vol. 6, No. 12, 2006, pp. 2642-2645], 및 [T. Maruyama et al., Mater. Express, Vol. 1, No. 4, 2011, pp. 267-272]에 기재된 바와 같이 나노-크기 촉매 입자의 존재를 필요로 한다.

[0003] 문헌 [R. Herges et al., Fragments of Fullerenes and Carbon Nanotubes, 2012, John Wiley & Sons, Chapter 10 ("Aromatic Belts as Sections of Nanotubes")]에서 논의된 바와 같이, 나노튜브 캡 또는 나노튜브 벨트로부터 출발하는 것 등의 템플레이트-기재의 CNT 합성에 대한 여러 접근이 개발되었다. CNT 성장 전략에 대해, 특히 금속-촉매된 증기 상 반응 (CVD)을 비롯한 다양한 접근이 언급된다. 이러한 금속-촉매된 증기 상 반응에 사용되는 촉매 입자는 대략 제조되는 탄소 나노튜브의 직경인 직경을 갖는다.

[0004] US 2012/0177561 A1에는, 폴리시클릭 방향족 화합물을 SWCNT의 말단 캡으로 전환시키는 것에 의한 SWCNT의 제조가 기재되어 있고, 여기서 상기 말단 캡은 SWCNT 전구체 요소로서 작용하고, 이는 이어서, 용매 중에서, 바람직하게는 금속 촉매의 부재 하에 수행되는 딜즈-알더(Diels-Alder) 반응에서 최종 SWCNT로 성장한다.

[0005] 문헌 [K. Amsharov and A. Mueller, Eur. J. Org. Chem., 2012, 6155-6164]에는, SWCNT 전구체 요소의 제조에 유용할 수 있는 폴리시클릭 방향족 화합물의 제조가 기재되어 있다. 그러나, 전구체 요소의 제조나 전구체 요

소의 SWCNT로의 성장은 실제로 기재되지 않았다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은, 미리 정해진 키랄성을 갖는 단일 벽 탄소 나노튜브 (SWCNT)를 높은 이성질체 순도로 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 제1 측면에 따라, 상기 목적은,

[0008] (i) 단일 벽 탄소 나노튜브 (SWCNT)의 세그먼트 S_{SWCNT}를 포함하는 전구체 요소를 제공하며,

[0009] 여기서 세그먼트 S_{SWCNT}는 오르토-융합 벤젠 고리에 의해 형성된 하나 이상의 고리로 구성되고, 개방된 제1 말단 E1 및 제1 말단 E1의 반대쪽의 제2 말단 E2를 가지며,

[0010] 전구체 요소는 임의로, 세그먼트 S_{SWCNT}의 제2 말단 E2에 부착된 캡을 추가로 포함하는 것인 단계,

[0011] (ii) 금속-함유 촉매의 표면 상에서 탄소-공급원 화합물과의 증기 상 반응에 의해 전구체 요소를 성장시키며,

[0012] 여기서 전구체 요소는 세그먼트 S_{SWCNT}의 개방 말단 E1을 통해 금속-함유 촉매의 표면과 접촉되며, 금속-함유 촉매는 다음 관계식: $d_{cat} > 2 \times d_{SWCNT}$를 만족시키는 평균 직경 d_{cat}를 갖는 입자 형태 또는 연속 필름 형태로 존재하는 것인 단계

[0013] 를 포함하는, 직경 d_{SWCNT}를 갖는 단일 벽 탄소 나노튜브 (SWCNT)의 제조 방법에 의해 해결된다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에서는, 놀랍게도, 전구체 요소의 증기 상 반응에 의해 미리 정해진 키랄성을 갖는 SWCNT로의 선택적 성장이, 상기 전구체 요소가 오르토-융합 벤젠 고리에 의해 형성된 하나 이상의 고리로 구성된 나노튜브 세그먼트 S_{SWCNT}를 포함하고, 나노튜브 세그먼트 S_{SWCNT}가 그의 개방 말단 E1을 통해 금속 촉매와 접촉되며, 나노튜브 세그먼트 S_{SWCNT}의 다른 말단은 개방되거나 SWCNT 캡에 의해 폐쇄될 수 있는 경우, SWCNT 직경과 유사한 직경을 갖는 촉매 입자의 존재 하에 수행될 필요가 없고, 보다 큰 촉매 입자 (좁은 입자 크기 분포를 가질 필요가 없음) 또는 심지어 연속 촉매 필름의 존재 하에 효율적으로 달성될 수 있는 것이 실현되었다. 또한 하기에서 논의되는 바와 같이, 증기 상 성장에 이러한 전구체 요소를 사용함으로써, 보다 큰 크기의 CVD 촉매 입자 또는 심지어 연속 촉매 필름을 사용하는 것 뿐만 아니라 낮은 성장 온도에서 수율을 향상시키는 것도 가능하다. 또한, 단계 (ii)에서의 보다 큰 촉매 입자의 사용은, 탄소-공급원 화합물이 촉매 표면 상에서의 비-한정된 구조를 갖는 CNT를 자발적으로 생성하는 위험을 최소화하거나 배제시키고, 이들 탄소-공급원 화합물이 단지 단계 (i)에서 이미 제공된 SWCNT 전구체 요소와 반응하도록 보장한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 바와 같이, 나노튜브는 키랄 벡터 C = na1+ma2에 의해 특정되고, 이는 그래핀 시트의 롤링 방향 및 그에 따라 CNT 키랄성을 나타낸다. 따라서, 탄소 나노튜브의 구조는 한 쌍의 정수 (n,m)로 나타낼 수 있다. m=0이면, 탄소 나노튜브는 소위 지그재그 탄소 나노튜브이다. n=m이면, 탄소 나노튜브는 소위 암체어(armchair) 탄소 나노튜브이다. 이들이 아닌 경우, 탄소 나노튜브는 키랄로서 분류된다.

[0016] 본 발명의 방법에 의해, 이들 단일 벽 탄소 나노튜브 구조 중 임의의 것을 얻을 수 있다. 즉, 본 발명의 단일 벽 탄소 나노튜브 (SWCNT)는 암체어 단일 벽 탄소 나노튜브 ((n,n)-SWCNT), 지그재그 단일 벽 탄소 나노튜브 ((n,0)-SWCNT) 또는 키랄 단일 벽 탄소 나노튜브 ((n,m)-SWCNT, 여기서 $n \neq m$)일 수 있다.

[0017] SWCNT가 암체어 단일 벽 탄소 나노튜브 (즉, (n,n)-SWCNT)인 경우, 정수 n은 폭넓은 범위에 걸쳐, 예를 들어 2 내지 30, 바람직하게는 3 내지 20, 또는 5 내지 15로 달라질 수 있다.

[0018] SWCNT가 지그재그 단일 벽 탄소 나노튜브 (즉, (n,0)-SWCNT)인 경우, 정수 n은 폭넓은 범위에 걸쳐, 예를 들어 3 내지 50, 바람직하게는 4 내지 35, 또는 5 내지 15로 달라질 수 있다.

[0019] SWCNT가 키랄 단일 벽 탄소 나노튜브 (즉 (n,m)-SWCNT, 여기서 $n \neq m$)인 경우, 정수 n 및 m은 각각 폭넓은 범위에 걸쳐, 예를 들어 $5 \leq n+m \leq 60$; 또는 $6 \leq n+m \leq 20$로 달라질 수 있다.

[0020] 상기에 기재된 바와 같이, 본 발명의 방법의 단계 (i)에서는, 단일 벽 탄소 나노튜브의 전구체 요소가 제공되며, 여기서 전구체 요소는 단일 벽 탄소 나노튜브의 세그먼트 S_{SWCNT}를 포함하고, 세그먼트 S_{SWCNT}는 오르토-융합 벤젠 고리에 의해 형성된 하나 이상의 고리로 구성되고, 개방된 제1 말단 E1 및 제1 말단 E1의 반대쪽의 제2 말단 E2를 갖는다.

[0021] 이 세그먼트 S_{SWCNT}는 또한 나노튜브 벨트로서 언급될 수 있다. 많은 이들 세그먼트 S_{SWCNT}가 이들의 말단을 통해 서로 부착되면, 이들은 미리 정해진 단일 벽 탄소 나노튜브를 형성한다.

[0022] 세그먼트 S_{SWCNT}의 제2 말단 E2 또한 개방될 수 있다. 다르게는, 전구체 요소는 단일 벽 탄소 나노튜브의 캡을 추가로 포함하고, 여기서 캡은 세그먼트 S_{SWCNT}의 제2 말단 E2에 부착된다 (즉, 이로써 나노튜브 세그먼트 S_{SWCNT}는 개방 말단 E1 및 폐쇄 말단 E2를 갖는다).

[0023] 탄소 나노튜브 세그먼트 S_{SWCNT}를 구성하는 하나 이상의 고리는 오르토-융합 벤젠 고리에 의해 형성된다. 임의의 2개의 인접한 방향족 고리가 2개, 또한 단지 2개의 인접한 원자를 공통으로 갖는 시스템은 '오르토-융합된' 것이라 불린다. 오르토-융합 벤젠 고리의 서열에서 제1 벤젠 고리 및 최종 벤젠 고리가 또한 서로 융합되면, 탄소 나노튜브 세그먼트 S_{SWCNT}의 세그먼트 고리가 형성된다. 세그먼트 고리를 형성하는 융합 벤젠 고리는 모두 선형 서열 (이러한 고리는 또한 시클라센(cyclacene)으로서 언급됨) 또는 각진 서열 (이러한 고리는 또한 시클로페나센(cyclophenacene)으로서 언급됨)로 존재할 수 있거나, 또는 세그먼트 고리를 형성하는 융합 벤젠 고리의 일부는 선형 서열로 존재하면서 동일 세그먼트 고리 내의 다른 융합 벤젠 고리는 각진 서열로 존재한다. 세그먼트 S_{SWCNT}는 추가의 세그먼트 고리 (각각의 세그먼트 고리는 오르토-융합 벤젠 고리에 의해 형성됨)를 가질 수 있다. 2개 이상의 세그먼트 고리가 존재하고, 이웃한 세그먼트 고리가 서로 융합된 경우, 이는 제1 고리의 "상부 림(rim)" 및 이웃한 고리의 "하부 림"이 동일한 탄소 원자에 의해 형성됨을 의미한다. 그러나, 세그먼트 S_{SWCNT}가 단지 단일 세그먼트 고리로만 구성될 수도 있다. 또한, 세그먼트 S_{SWCNT}는, 물론 오르토-융합 벤젠 고리에 의해 형성된 하나 이상의 세그먼트 고리가 존재한다는 단서 하에, 완전한 세그먼트 고리에 의해 그의 말단 E1 또는 E2 중 하나에서 또는 둘 다에서 종결되지 않을 수도 있다.

[0024] 바람직하게는, 세그먼트 S_{SWCNT}는 1 내지 10개의 세그먼트 고리로 구성되고 (즉, 이루어지고), 여기서 각각의 세그먼트 고리는 오르토-융합 벤젠 고리에 의해 형성된다.

[0025] 바람직하게는, 전구체 요소는 폴리시클릭 방향족 화합물로부터 제조된다.

[0026] 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 바와 같이, 폴리시클릭 방향족 화합물은 구조 요소로서 융합 방향족 고리를 함유하는 화합물이다.

[0027] 바람직한 실시양태에서, 전구체 요소는 세그먼트 S_{SWCNT} 및 제조되는 SWCNT의 캡으로 구성되고, 여기서 캡은 세그먼트 S_{SWCNT}의 제2 말단 E2에 부착된다 (이로써 폐쇄 말단 E2 및 개방 말단 E1을 갖는 세그먼트 S_{SWCNT}를 형성함).

[0028] SWCNT의 말단 캡 (또는 그의 일부)은 폴리시클릭 방향족 화합물로부터 제조될 수 있음이 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지되어 있다. US 2012/0177561 A1 및 문헌 [K.Y. Amsharov, A. Mueller, Eur. J. Org. Chem., 2012, pp. 6155-6164]을 참조할 수 있다. 본 발명에서는, 분자내 고리화에 적용되는 경우, 미리 정해진 SWCNT의 말단 캡 자체를 제공할 뿐만 아니라, 캡에 부착된 탄소 나노튜브 세그먼트 S_{SWCNT} (즉, 오르토-융합 벤젠 고리에 의해 형성된 하나 이상의 고리)를 추가로 함유하는 "확장된 말단 캡"을 제공하는 폴리시클릭 방향족 화합물이 바람직하게 사용된다.

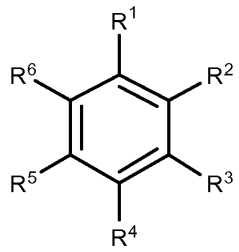
[0029] 세그먼트 S_{SWCNT}가 SWCNT 캡에 의해 폐쇄된 말단 E2를 갖는 경우, 세그먼트 고리의 수는 예를 들어 1 내지 10개일 수 있다. 그러나, 분자 크기가 증가함에 따라 폴리시클릭 방향족 화합물의 유기 합성의 복잡성이 증가할 수 있기 때문에, 세그먼트 고리의 수는 바람직하게는 낮게, 예를 들어 1 내지 3개의 세그먼트 고리 또는 1 내지 2개

의 세그먼트 고리 또는 심지어 단지 1개의 세그먼트 고리로 유지된다.

[0030] 도 1은 (6,6) 단일 벽 탄소 나노튜브가 제조될 수 있는 예시적 전구체 요소의 구조를 나타낸다. 이 예시적 구조에서, 전구체 요소는 SWCNT 세그먼트 (회색 음영)로 구성될 뿐만 아니라 SWCNT 세그먼트의 한쪽 말단에 캡을 추가로 함유한다. SWCNT 세그먼트 (회색 음영 영역)는 세그먼트 고리로 구성되고, 여기서 이들 세그먼트 고리 각각은 오르토-융합 벤젠 고리에 의해 형성된다.

[0031] 전구체 요소 (바람직하게는 세그먼트 S_{SWCNT} 및 세그먼트 S_{SWCNT}의 제2 말단 E2에 부착된 SWCNT 캡으로 구성됨)의 제조에 사용되는 폴리시클릭 방향족 화합물은, 예를 들어 잔기 R^1 내지 R^6을 갖는 중심 벤젠 고리를 갖는 화학식 1의 화합물일 수 있다.

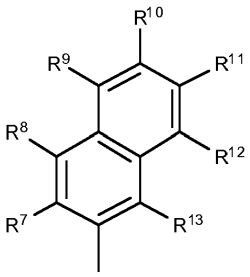
[0032] <화학식 1>



[0033]

[0034] 상기 식에서, 동일하거나 상이할 수 있는 잔기 R^1, R^3 및 R^5는 각각 하기 화학식 2를 갖고:

[0035] <화학식 2>



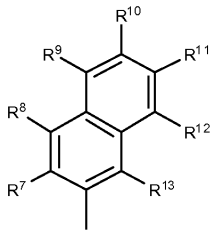
[0036]

[0037] (여기서, 잔기 R^7 내지 R^{13} 중 적어도 하나는 치환되거나 비-치환된 페닐 또는 폴리시클릭 방향족 기이거나; 또는

[0038] 서로 인접한 잔기 R^7 내지 R^{13} 중 적어도 둘은 함께 모노시클릭 또는 폴리시클릭 방향족 기를 형성함);

[0039] 동일하거나 상이할 수 있는 잔기 R^2, R^4 및 R^6은 수소이거나; 또는 하기 화학식 3을 갖거나:

[0040] <화학식 3>



[0041]

[0042] (여기서, R^7 내지 R^{13}은 화학식 2에서와 동일한 의미를 가짐); 또는

[0043] 화학식 2에서 잔기 R^7 또는 R^{13}과 중심 벤젠 고리를 연결하는 화학 결합을 나타낸다.

[0044] 상기에서 이미 언급된 바와 같이, 잔기 R^1, R^3 및 R^5는 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 잔기 R^2, R^4 및 R^6에

대해서도 마찬가지이다. 또한, 존재하는 경우, 화학식 3의 잔기는 화학식 2의 잔기와 동일하거나 상이할 수 있다.

[0045] 임의로, 잔기 R^2, R^4 및 R^6 중 하나 이상이 화학식 3을 갖는 경우, 화학식 2의 잔기 R^1, R^3, 및 R^5 중 하나에서 R^7 및 화학식 3의 인접한 잔기 R^2, R^4 및 R^6 중 하나에서 R^{13}, 및/또는 화학식 2의 잔기 R^1, R^3, 및 R^5 중 하나에서 R^{13} 및 화학식 3의 인접한 잔기 R^2, R^4 및 R^6 중 하나에서 R^7은 함께 화학 결합을 나타낸다/형성한다.

[0046] 화학식 2에서 잔기 R^7 내지 R^{13} 중 하나가 치환된 페닐인 경우, 하나 이상의 치환체는 예를 들어 페닐 기일 수 있다. 화학식 3에서 잔기 R^7 내지 R^{13}에 대해서도 마찬가지이다.

[0047] 화학식 2에서 잔기 R^7 내지 R^{13} 중 하나가 폴리시클릭 방향족 기인 경우, 상기 폴리시클릭 방향족 기 내의 융합 벤젠 고리의 수는 예를 들어 2 내지 8개, 바람직하게는 2 내지 6개 또는 2 내지 4개로 달라질 수 있다. 화학식 3에서 잔기 R^7 내지 R^{13}에 대해서도 마찬가지이다.

[0048] 서로 인접한 화학식 2의 잔기 R^7 내지 R^{13} 중 적어도 둘이 함께 모노시클릭 방향족 기를 형성하는 경우, 이는 바람직하게는 6원 방향족 고리이다. 화학식 3에서 잔기 R^7 내지 R^{13}에 대해서도 마찬가지이다.

[0049] 서로 인접한 화학식 2의 잔기 R^7 내지 R^{13} 중 적어도 둘이 함께 폴리시클릭 방향족 기를 형성하는 경우, 상기 폴리시클릭 방향족 기 내의 융합 벤젠 고리의 수는 예를 들어 2 내지 8개, 바람직하게는 2 내지 6개 또는 2 내지 4개일 수 있다. 화학식 3에서 잔기 R^7 내지 R^{13}에 대해서도 마찬가지이다.

[0050] 폴리시클릭 방향족 기가 2개의 융합 벤젠 고리에 의해 형성되는 경우, 이는 치환되거나 비-치환될 수 있는 나프탈렌으로부터 유래된다.

[0051] 폴리시클릭 방향족 기가 3개의 융합 벤젠 고리에 의해 형성되는 경우, 이는 각각 치환되거나 비-치환될 수 있는 페난트렌 또는 안트라센으로부터 유래된다.

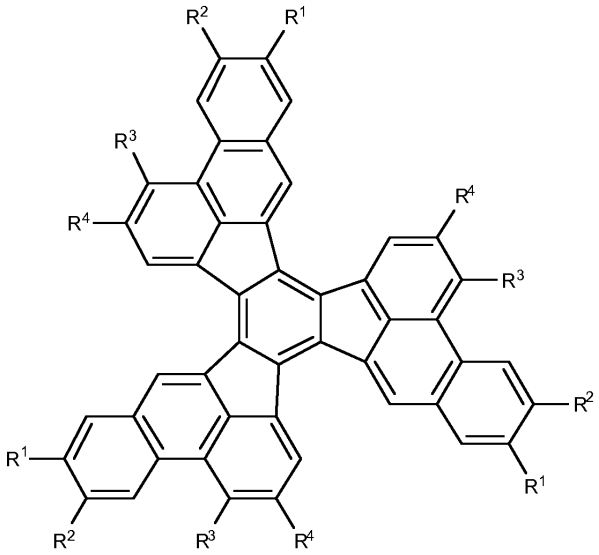
[0052] 폴리시클릭 방향족 기가 4개의 융합 벤젠 고리에 의해 형성되는 경우, 이는 예를 들어, 각각 치환되거나 비-치환될 수 있는, 크리센, 테트라펜 (즉, 벤즈[a]안트라센), 테트라센, 트리페닐렌 (즉, 9,10-벤조페난트렌), 벤조[c]페난트렌, 또는 피렌으로부터 유래된다.

[0053] 폴리시클릭 방향족 기가 5개의 융합 벤젠 고리에 의해 형성되는 경우, 이는 예를 들어, 각각 치환되거나 비-치환될 수 있는, 디벤조-안트라센, 예컨대 디벤조[a,h]안트라센, 디벤조[a,c]안트라센, 1,2:7,8-디벤즈안트라센 (또한 디벤즈[a,j]안트라센으로서 공지됨) 및 1,2:5,6-디벤조안트라센; 벤조-크리센, 예컨대 피센 (또한 벤조[a]크리센으로서 공지됨) 및 벤조[b]크리센; 펜타센; 디벤조-페난트렌, 예컨대 1,2:3,4-디벤조페난트렌 및 3,4,5,6-디벤조페난트렌; 벤조-나프타센, 예컨대 벤조[a]나프타센; 벤조-피렌, 예컨대 벤조[a]피렌 및 벤조[e]피렌으로부터 유래된다.

[0054] 폴리시클릭 방향족 기가 6개의 융합 벤젠 고리에 의해 형성되는 경우, 이는 예를 들어, 각각 치환되거나 비-치환될 수 있는, 벤조-피센, 예컨대 벤조[s]피센; 벤조-펜타센; 벤조-페릴렌; 또는 디벤조-피렌으로부터 유래된다.

[0055] 다르게는, 전구체 요소 (바람직하게는 세그먼트 S_{SWCNT} 및 세그먼트 S_{SWCNT}의 제2 말단 E2에 부착된 SWCNT 캡으로 구성됨)의 제조에 사용되는 폴리시클릭 방향족 화합물은, 예를 들어 화학식 4의 화합물일 수 있다.

[0056] <화학식 4>



[0057]

[0058] 상기 식에서,

[0059] 잔기 R^1 내지 R^4 중 적어도 하나는 치환되거나 비-치환된 페닐 또는 폴리시클릭 방향족 기이거나; 또는

[0060] 잔기 R^1 및 R^2 및/또는 잔기 R^3 및 R^4는 함께 모노시클릭 또는 폴리시클릭 방향족 기를 형성한다.

[0061] 예시적 폴리시클릭 방향족 기에 대해서는, 상기에 제공된 설명을 참조할 수 있다.

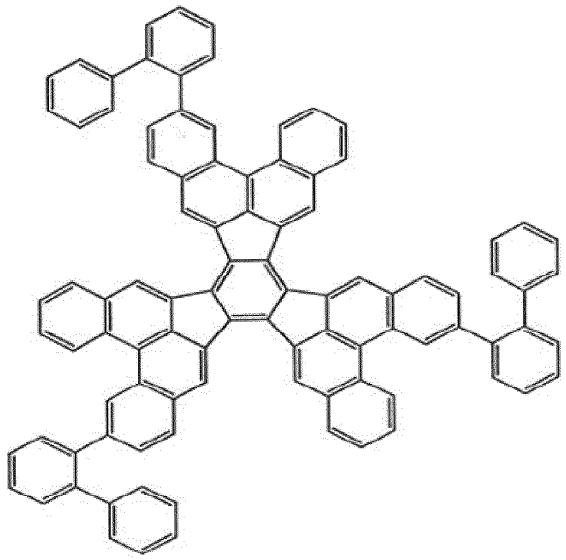
[0062] 잔기 R^1 내지 R^4 중 하나 이상이 치환된 페닐인 경우, 하나 이상의 치환체는 예를 들어 페닐일 수 있다.

[0063] 화학식 4에서, 잔기 R^1 및 R^2는, 서로 독립적으로, 예를 들어 수소, 치환되거나 비-치환된 페닐 또는 폴리시클릭 방향족 기일 수 있고; 잔기 R^3 및 R^4는 함께 페닐 또는 비페닐 치환체를 갖는 벤젠 고리를 형성할 수 있거나, 또는 R^3 및 R^4는 함께 치환되거나 비-치환될 수 있는 2 내지 6개의 융합 벤젠 고리의 폴리시클릭 방향족 기를 형성할 수 있다.

[0064] 다르게는, 전구체 요소 (바람직하게는 세그먼트 S_{SWCNT} 및 세그먼트 S_{SWCNT}의 제2 말단 E2에 부착된 SWCNT 캡으로 구성됨)의 제조에 사용되는 폴리시클릭 방향족 화합물은 예를 들어 코라눌렌(corannulene) 화합물일 수 있다.

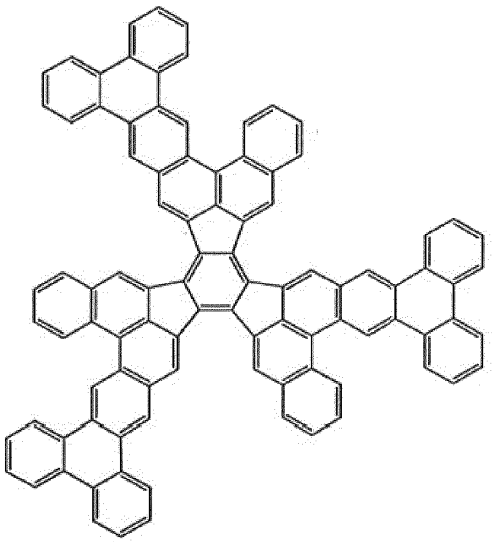
[0065] (6,6) 암체어 SWCNT의 제조에 사용될 수 있는 예시적 폴리시클릭 방향족 화합물은 하기 화학식 I 및 II 중 하나를 갖는다.

[0066] <화학식 I>



[0067]

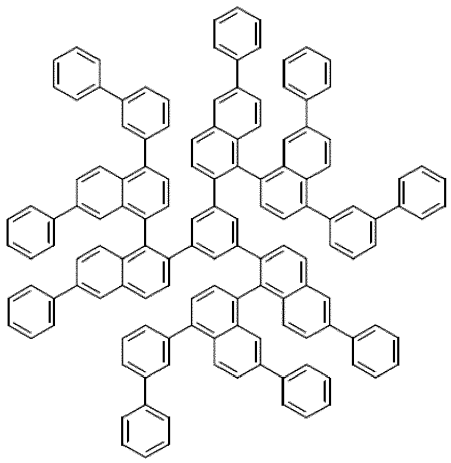
[0068] <화학식 II>



[0069]

[0070] (9,9) 암체어 SWCNT의 제조에 사용될 수 있는 예시적 폴리시클릭 방향족 화합물은 하기 화학식 III을 갖는다.

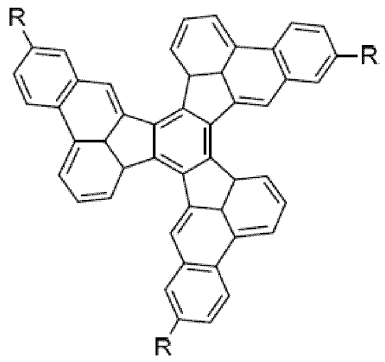
[0071] <화학식 III>



[0072]

[0073] (9,0) 지그재그 SWCNT의 제조에 사용될 수 있는 예시적 화합물은 하기 화학식 IV를 갖는다.

[0074] <화학식 IV>

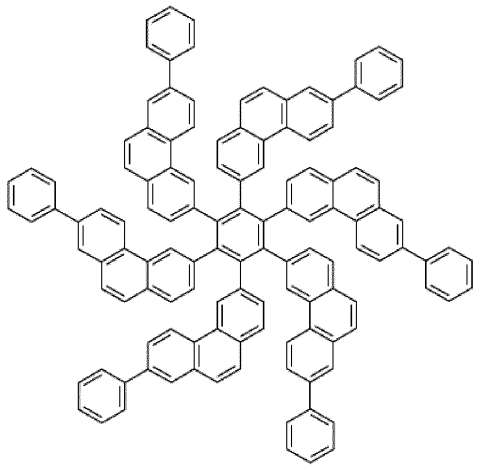


[0075]

[0076] 상기 식에서, R은 페닐 (즉, $-C_6H_5$)이다.

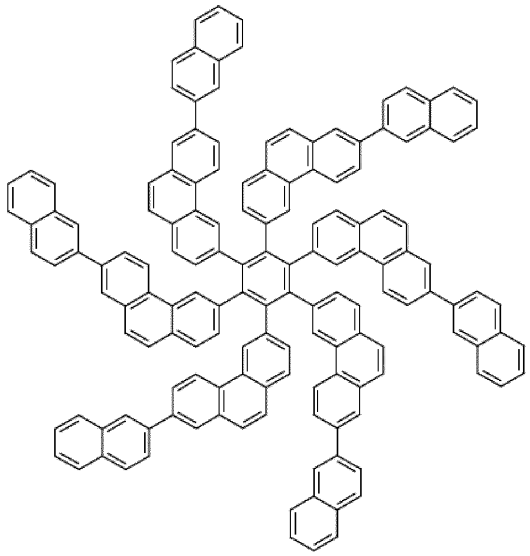
[0077] (12,6) 키랄 SWCNT의 제조에 사용될 수 있는 예시적 화합물은 하기 화학식 V 및 VI 중 하나를 갖는다.

[0078] <화학식 V>



[0079]

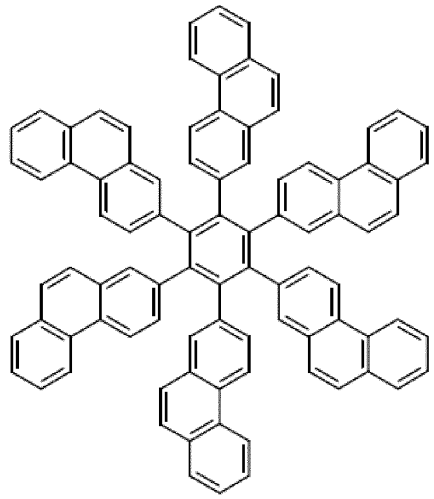
[0080] <화학식 VI>



[0081]

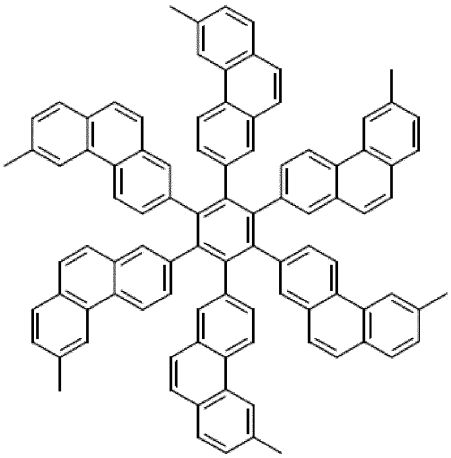
[0082] (12,0) 지그재그 SWCNT의 제조에 사용될 수 있는 예시적 화합물은 하기 화학식 VII 및 VIII 중 하나를 갖는다.

[0083] <화학식 VII>



[0084]

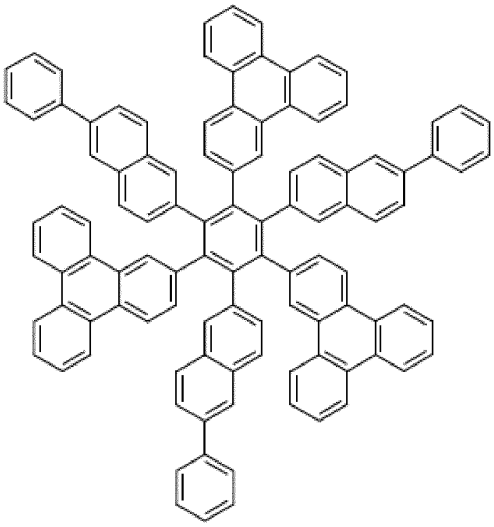
[0085] <화학식 VIII>



[0086]

[0087] (12,3) 키랄 SWCNT의 제조에 사용될 수 있는 예시적 화합물은 하기 화학식 IX를 갖는다.

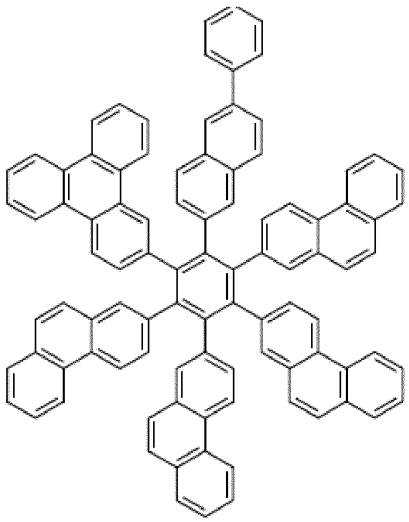
[0088] <화학식 IX>



[0089]

[0090] (12,1) 키랄 SWCNT의 제조에 사용될 수 있는 예시적 화합물은 하기 화학식 X를 갖는다.

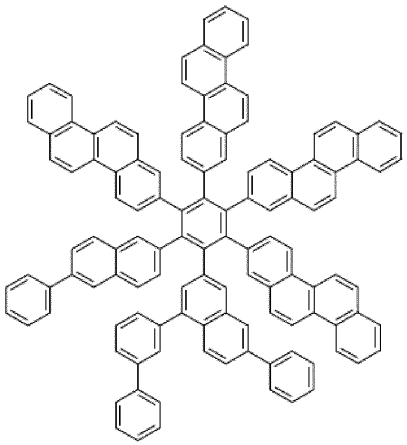
[0091] <화학식 X>



[0092]

[0093] (11,3) 키랄 SWCNT의 제조에 사용될 수 있는 예시적 화합물은 하기 화학식 XI를 갖는다.

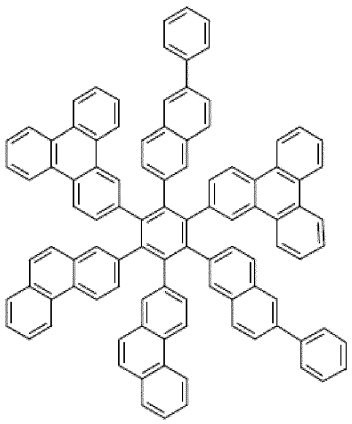
[0094] <화학식 XI>



[0095]

[0096] (12,2) 키랄 SWCNT의 제조에 사용될 수 있는 예시적 화합물은 하기 화학식 XII를 갖는다.

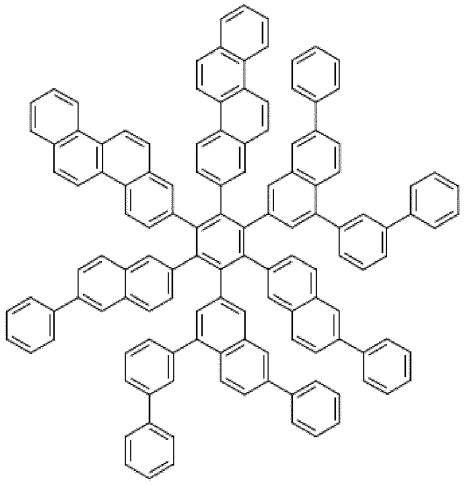
[0097] <화학식 XII>



[0098]

[0099] (10,6) 키랄 SWCNT의 제조에 사용될 수 있는 예시적 화합물은 하기 화학식 XIII를 갖는다.

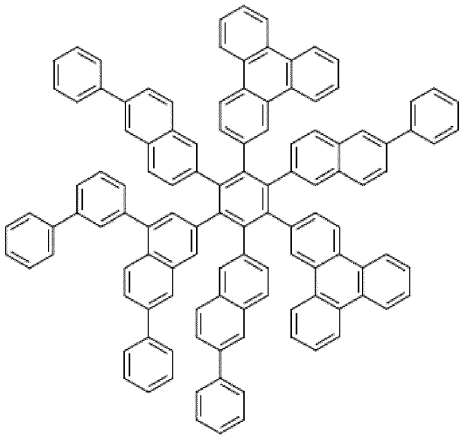
[0100] <화학식 XIII>



[0101]

[0102] (11,5) 키랄 SWCNT의 제조에 사용될 수 있는 예시적 화합물은 하기 화학식 XIV를 갖는다.

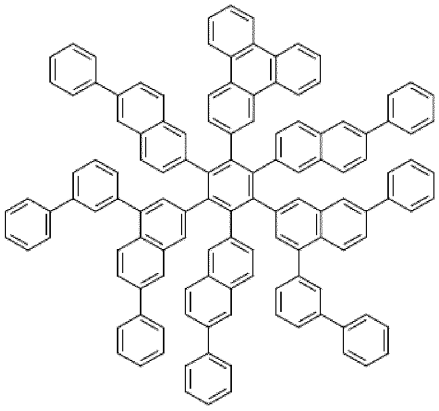
[0103] <화학식 XIV>



[0104]

[0105] (10,7) 키랄 SWCNT의 제조에 사용될 수 있는 예시적 화합물은 하기 화학식 XV를 갖는다.

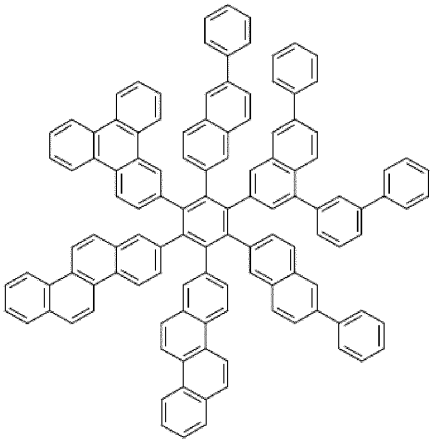
[0106] <화학식 XV>



[0107]

[0108] (11,4) 키랄 SWCNT의 제조에 사용될 수 있는 예시적 화합물은 하기 화학식 XVI를 갖는다.

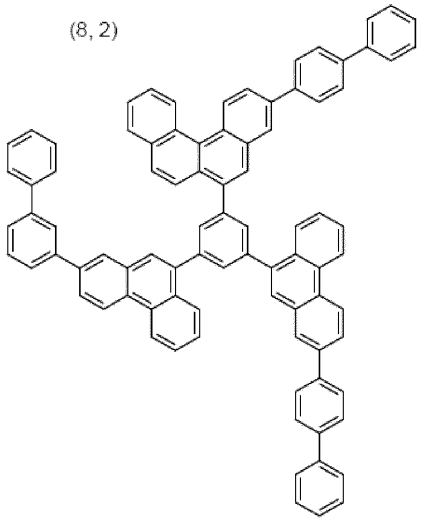
[0109] <화학식 XVI>



[0110]

[0111] (8,2) 키랄 SWCNT의 제조에 사용될 수 있는 예시적 화합물은 하기 화학식 XVII를 갖는다.

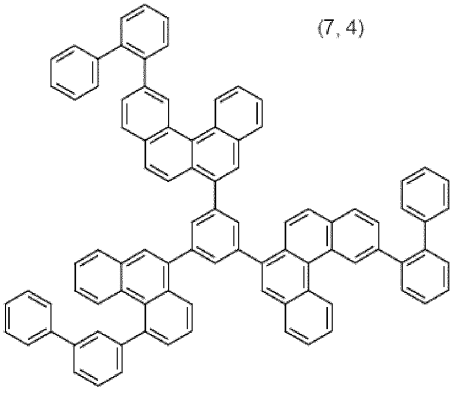
[0112] <화학식 XVII>



[0113]

[0114] (7,4) 키랄 SWCNT의 제조에 사용될 수 있는 예시적 화합물은 하기 화학식 XVIII를 갖는다.

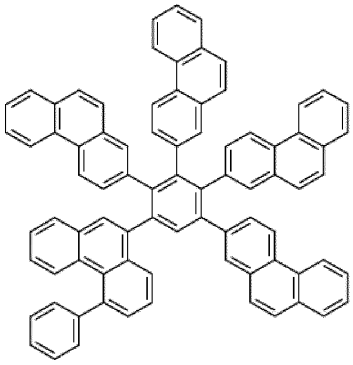
[0115] <화학식 XVIII>



[0116]

[0117] (11,0) 지그재그 SWCNT의 제조에 사용될 수 있는 예시적 화합물은 하기 화학식 XIX를 갖는다.

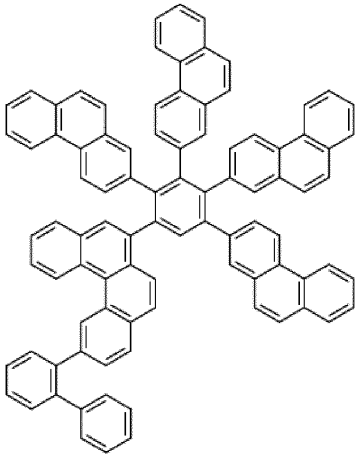
[0118] <화학식 XIX>



[0119]

[0120] (10,2) 키랄 SWCNT의 제조에 사용될 수 있는 예시적 화합물은 하기 화학식 XX를 갖는다.

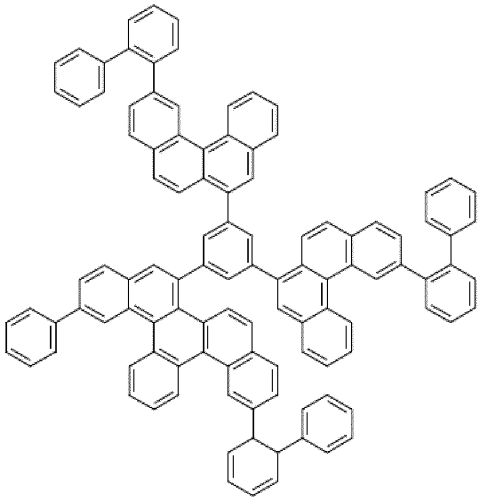
[0121] <화학식 XX>



[0122]

[0123] (7,7) 암체어 SWCNT의 제조에 사용될 수 있는 예시적 화합물은 하기 화학식 XXI를 갖는다.

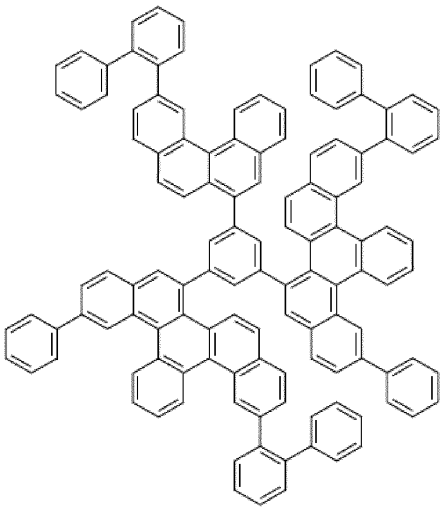
[0124] <화학식 XXI>



[0125]

[0126] (8,8) 암체어 SWCNT의 제조에 사용될 수 있는 예시적 화합물은 하기 화학식 XXII를 갖는다.

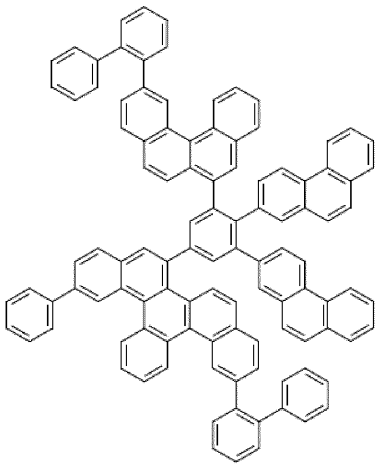
[0127] <화학식 XXII>



[0128]

[0129] (9,5) 암체어 SWCNT의 제조에 사용될 수 있는 예시적 화합물은 하기 화학식 XXIII를 갖는다.

[0130] <화학식 XXIII>



[0131]

[0132] 이들 화합물 I 내지 XXIII 중 임의의 것에서, 수소 원자의 적어도 일부는 할라이드 원자 (예컨대 Cl, Br, 또는 I)로 치환될 수 있다.

[0133] 분자내 고리화에 적용되는 경우, 폴리시클릭 방향족 화합물 I 내지 XXIII은 각각 SWCNT 세그먼트 S_{SWCNT} 및 세그먼트의 한쪽 말단에 부착된 SWCNT 캡으로 이루어진 전구체 요소를 형성한다. 상기에서 논의된 바와 같이, 전구체 요소 각각의 세그먼트 S_{SWCNT}는 오르토-융합 벤젠 고리에 의해 형성된 하나 이상의 고리로 구성되고, 개방 말단 E1을 갖는다.

[0134] 폴리시클릭 방향족 화합물이 전구체 요소 제공에 사용되는 경우, 상기 폴리시클릭 방향족 화합물은 주로 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 유기 합성 절차에 의해 제조될 수 있다.

[0135] 단지 예로서, 폴리시클릭 방향족 화합물 I 및 II로의 합성 경로를 도 2 및 3에 나타내었다.

[0136] 화학식 I의 폴리시클릭 방향족 화합물 (도 2에서: 화합물 7)의 제조를 위한 도 2에 나타낸 합성 경로는 하기 단계를 포함한다:

[0137] a) PPh_3, 톨루엔, 환류, 95%; b) $BrPh_3PCH_2PhBr$, KOtBu, EtOH, 환류, 81%; c) I_2, hv, 프로필렌 옥시드, 시클로헥산, 72%; d) $Pd(PPh_3)_4$, Cs_2CO_3, 톨루엔/MeOH, 110℃, 79%; e) NBS, DBPO, CCl_4, 환류, 70%; f) NaCN, DMSO, RT, 40%; g) H_2SO_4, H_2O, HOAc, 환류, 98%; h) $SOCl_2$, 65℃; i) $AlCl_3$, CH_2Cl_2, RT, 57%; j) 프로판산, TsOH, o-

DCB, 180℃, 65%.

[0138] 화학식 II의 폴리시클릭 방향족 화합물 (도 3에서: 화합물 19)의 제조를 위한 도 3에 나타낸 합성 경로는 하기 단계를 포함한다:

[0139] a) $Pd(PPh_3)_4$, K_2CO_3, 톨루엔/MeOH, 110℃, 86%; b) I_2, hv, 프로필렌 옥시드, 시클로헥산, 52%; c) NBS, DBPO, CCl_4, 환류, 87%; d) PPh_3, 톨루엔, 환류, 71%; e) $P(OEt)_3$, 160℃, 60%; f) $C_{10}H_7COCH_3$, KOtBu, THF, 50℃, 31%; g) I_2, hv, 프로필렌 옥시드, 시클로헥산, 24%; h) NBS, DBPO, CCl_4, 환류, 60%; i) NaCN, DMSO, RT, 75%; j) H_2SO_4, H_2O, HOAc, 환류, 73%; k) $SOCl_2$, 65℃; l) $AlCl_3$, CH_2Cl_2, RT, 36%; m) $TiCl_4$, o-DCB, 180℃, 35%.

[0140] 전구체 요소는 분자내 고리화와 같은 공지된 방법에 의해 폴리시클릭 방향족 화합물로부터 제조될 수 있다. 바람직한 분자내 고리화 반응은 탈수소고리화, 탈할로겐고리화 및 베르그만(Bergman) 고리화이다.

[0141] 폴리시클릭 방향족 화합물이 탈수소고리화와 같은 전환 단계에 적용되는 경우, 폴리시클릭 방향족 화합물의 방향족 고리는 분자내 반응을 통해 연결되고, 전형적으로 다소 편평한 분자로서 고려될 수 있는 방향족 화합물은 튜브 세그먼트 S_{SWCNT} 및 튜브 세그먼트의 한쪽 말단을 폐쇄하는 SWCNT 캡으로 구성된 "볼(bowl)형" SWCNT 전구체 요소로 전환되며, 튜브 세그먼트의 다른 말단은 개방되어 유지된다.

[0142] 폴리시클릭 방향족 화합물의 전구체 요소로의 전환에 탈수소고리화와 같은 분자내 고리화가 사용되는 경우, 이는 바람직하게는 표면-보조된 (또한 "표면-촉매된"으로서 언급됨) 분자내 고리화이다. 폴리시클릭 방향족 화합물이 탈수소고리화와 같은 분자내 고리화에 적용될 수 있는 적절한 공정 조건 및 표면은 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지되어 있다. 이와 관련하여, 예를 들어 문헌 [K. Amsharov et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2010, pp. 9392-9396] 및 [G. Otero et al., Nature, Vol. 454, 2008, pp. 865-868]을 참조할 수 있다.

[0143] 바람직한 실시양태에서, 표면-보조된 분자내 고리화는 금속-함유 촉매의 표면 상에서, 보다 구체적으로는 금속-함유 촉매의 금속 표면 상에서 수행된다. 바람직하게는, 금속은 Pd, Pt, Ru, Ir, Rh, Au, Ag, Fe, Co, Cu, Ni, 또는 이들의 임의의 혼합물 또는 합금이다.

[0144] 폴리시클릭 방향족 화합물은 표면 상의 유기 화합물의 침착에 적합한 임의의 방법에 의해 촉매 표면 상에 침착될 수 있다. 방법은 예를 들어 진공 침착 (승화) 방법, 용매 기재의 방법, 예컨대 스핀 코팅, 분무 코팅, 딥 코팅, 인쇄, 전기분무 침착, 펄스 젯 침착, 건조 접촉 전달 또는 건조 각인, 레이저 유도 탈착 방법, 또는 제조용 질량 분광측정법 (특히 단지 불순 혼합물로만 이용가능한 화합물의 침착에 대해)일 수 있다.

[0145] 폴리시클릭 방향족 화합물이 단일 결합 주위로 회전할 수 있는 기 (예를 들어 분자의 외부 주변의 페닐 또는 비페닐 잔기)를 포함하고, 따라서 형태 이성질현상을 나타내는 경우, 촉매 표면 상에 침착된 분자는 상이한 형태를 가질 수 있다. 그러나, 적절한 형태로 촉매 표면 상에 흡착된 분자들만이 (예를 들어 탈수소고리화에 의해) SWCNT 전구체 요소를 형성할 것이고, 이는 또한 이어서 단계 (ii)의 증기 상 반응에서 최종 SWCNT로 성장할 것이다. 부적절한 형태로 흡착된 임의의 분자는 이후에 단계 (ii)에서 성장할 수 있는 SWCNT 전구체 요소를 형성하지 않을 것이다. 따라서, 단지 미리 정해진 키랄성을 갖는 SWCNT만이 실제로 단계 (ii)에서 형성될 것이다. 즉, 본 발명의 방법에 의해, 미리 정해진 키랄성을 갖는 SWCNT가 매우 높은 순도 (즉, 약 100%의 순도)로 얻어질 수 있다.

[0146] 바람직하게는, 폴리시클릭 방향족 화합물은, 전구체 요소, 또한 결과적으로 SWCNT의 수율을 최적화하기에 충분히 높은, 그러나 가능한 한 이웃한 화합물 사이의 접촉을 억제하기에 충분히 낮은 표면 밀도 (즉, 촉매 표면의 단위 면적 당 침착된 화합물의 수)를 달성하도록 하는 조건 하에 침착된다. 둘 이상의 이웃한 폴리시클릭 방향족 화합물이 접촉되면, 전환 단계 (i) 후에 얻어진 한정된 전구체 요소의 수율이 감소할 수 있다.

[0147] 폴리시클릭 방향족 화합물과 촉매 표면 사이의 접촉 면적을 최대함으로써 탈수소고리화 단계의 효율을 향상시키기 위해, 금속-함유 촉매 입자의 평균 직경은 충분히 크게 유지되어야 한다.

[0148] 바람직하게는, 단계 (i)의 금속-함유 촉매는 다음 관계식: $d_{cat} > 2 \times d_{SWCNT}$, 보다 바람직하게는: $d_{cat} > 4 \times d_{SWCNT}$; 훨씬 더 바람직하게는: $d_{cat} > 10 \times d_{SWCNT}$ 또는 $d_{cat} > 20 \times d_{SWCNT}$ 또는 $d_{cat} > 50 \times d_{SWCNT}$을 만족시키는 평균 직경 d_{cat}을 갖는 입자 형태로 또는 연속 필름 형태로 존재한다.

[0149] 단계 (i)에서 금속-함유 촉매의 입자는 $d_{cat} > 2 \times d_{SWCNT}$라는 단서 하에 예를 들어 5 nm 이상, 보다 바람직하게는 10 nm 이상, 훨씬 더 바람직하게는 20 nm 이상 또는 50 nm 이상 또는 100 nm 이상의 평균 입자 크기를 가질 수 있다.

[0150] 평균 입자 크기는 이미지 분석 (예를 들어 투과 전자 현미경법 (TEM) 또는 주사 전자 현미경법 (SEM)으로부터 얻은 이미지)에 의해 구할 수 있다. 이러한 이미지-기초 입자 크기 분석에서, TEM (또는 SEM) 이미지 상에 나타난 입자의 크기 분포를 구한다. 개개의 입자의 입자 크기는 이미지로부터 이용가능한 그의 최대 확장이다. 크기 분포 곡선의 피크 값이 평균 입자 크기이다.

[0151] 용어 "연속 필름 형태의 촉매"는, 촉매에 의해 제공된, 또한 폴리시클릭 방향족 화합물이 침착되어 있는 표면의 치수가 방향족 화합물의 분자 크기를 훨씬 초과함을 의미한다. 바람직하게는, 필름 형태의 이러한 촉매는 편평한 표면을 제공하고, 이로써 폴리시클릭 방향족 화합물과 촉매 표면 사이의 상호작용을 향상시키고 분자내 고리화의 효율을 향상시킨다.

[0152] 단계 (i)에서 사용된 촉매는 부분적으로 또는 완전히 결정성일 수 있다. 그러나, 단계 (i)에서의 촉매는 비정질일 수도 있다.

[0153] 분자내 고리화를 위해 단계 (i)에서 사용될 수 있는 촉매는 일반적으로 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지되어 있고, 상업적으로 입수가능하거나 또는 통상적으로 공지된 표준 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0154] 관련 기술분야의 통상의 기술자에 공지된 바와 같이, SWCNT의 직경은 하기 등식으로부터 계산될 수 있다:

[0155] $$d_{SWCNT} = (n^2 + m^2 + nm)^{1/2} \times 0.0783 \text{ nm}$$

[0156] 상기 식에서, n 및 m은 키랄 벡터 및 그에 따라 SWCNT의 구조를 한정하는 정수이다. 또한, 상기에서 이미 논의된 바와 같이, 적절한 폴리시클릭 방향족 화합물을 선택함으로써, 특징적 n,m-정수를 갖는 특정 SWCNT가 얻어진다. 이들 기지의 정수 n 및 m으로부터, SWCNT의 직경이 계산될 수 있다.

[0157] 단계 (i)에서 폴리시클릭 방향족 화합물의 SWCNT 전구체 요소로의 전환을 위한 적절한 공정 조건은 주로 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지되어 있다.

[0158] 분자내 고리화가 수행되는 온도는 폭넓은 범위에 걸쳐 달라질 수 있다. 바람직하게는, 단계 (i)은 100℃ 내지 1000℃, 보다 바람직하게는 200 내지 800℃ 또는 200 내지 600℃의 온도 T_1에서 수행된다.

[0159] 다르게는, 개방 말단 E1 및 폐쇄 말단 E2를 갖는 나노튜브 세그먼트 S_{SWCNT}를 사용하는 것 대신에, 양쪽 말단이 개방된 나노튜브 세그먼트 S_{SWCNT}를 사용할 수도 있다.

[0160] 양쪽 말단이 개방된 이러한 짧은 나노튜브 세그먼트는 화학적으로, 예를 들어 문헌 [Pure Appl. Chem., 2012, Vol. 84, No. 4, pp. 907-916]에 기재된 화학 반응을 통해 제조될 수 있다. 다르게는, SWCNT는, 예를 들어 전자 빔 리소그래피 및 산소 플라즈마 이온 에칭에 의해 보다 작은 세그먼트로 절단될 수 있다 (예를 들어 문헌 [Nano Letters, 2009, Vol. 9, No. 4, pp. 1673-1677] 참조).

[0161] 상기에 기재된 바와 같이, 본 발명의 방법은, 금속-함유 촉매의 표면, 바람직하게는 금속 표면 상에서의 탄소-공급원 화합물과의 증기 상 반응에 의한 전구체 요소의 성장을 포함하고, 여기서 전구체 요소는 세그먼트 S_{SWCNT}의 개방 말단 E1을 통해 금속-함유 촉매의 표면과 접촉되고, 금속-함유 촉매는 다음 관계식: $d_{cat} > 2 \times d_{SWCNT}$를 만족시키는 평균 직경 d_{cat}를 갖는 입자 형태 또는 연속 필름 형태로 존재하는 것인 단계 (ii)를 포함한다.

[0162] 탄소-공급원 화합물 (즉, 하나 이상의 탄소 원자를 함유하는 화합물)은, 화학적 증착 (CVD)에 의한 탄소 나노튜브의 제조에 전형적으로 사용되는 화합물로부터 선택될 수 있다. 이러한 탄소-공급원 화합물은 일반적으로 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지되어 있다.

[0163] 본 발명의 단계 (ii)에서 사용될 수 있는 탄소-공급원 화합물은 예를 들어 알칸, 예컨대 C_{1-4} 알칸 (바람직하게는 메탄 또는 에탄), 알켄, 예컨대 에틸렌, 알킨, 예컨대 아세틸렌, 알콜, 예컨대 C_{1-4} 알콜 (바람직하게는 메탄올 또는 에탄올), 방향족 화합물, 예컨대 벤젠, 일산화탄소, 질소-함유 유기 화합물 (예를 들어 아민), 붕소-함유 유기 화합물, 또는 이들의 임의의 혼합물이다. 탄소-공급원 화합물은, 헤테로원자로 SWCNT를 도핑할 수 있

는 헤테로원자-함유 비-탄소 화합물 (예를 들어 NH_3 ... 등)과 혼합될 수 있다.

[0164] 탄소-공급원 화합물에 추가로, 하나 이상의 지지체 기체, 예컨대 H_2 또는 H_2O를 사용할 수 있다. 증기 상 반응을 통한 탄소 나노튜브의 제조 방법에서의 이러한 지지체 기체의 사용은 일반적으로 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지되어 있다.

[0165] 금속-함유 촉매의 금속으로서는, 화학적 증착 (CVD)에 의한 탄소 나노튜브의 제조에 전형적으로 사용되는 것들이 언급될 수 있다. 바람직하게는, 금속은 Pd, Pt, Ru, Ir, Rh, Au, Ag, Fe, Co, Cu, Ni, 또는 이들의 임의의 혼합물 또는 합금이다.

[0166] 단계 (i)에서 제조된 SWCNT 전구체 요소는 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 통상적으로 공지된 방법에 의해 금속-함유 촉매의 표면과 접촉되어 그 위에 침착될 수 있다. 금속-함유 촉매가 단계 (i)에서 사용되며 단계 (ii)의 금속-함유 촉매와 상이한 경우, 전구체 요소는 통상적으로 공지된 방법에 의해 단계 (ii)의 금속-함유 촉매의 표면으로 전달될 수 있다. 그러나, 하기에서 추가로 상세히 논의되는 바와 같이, 단계 (i) 및 (ii)에서 동일한 금속-함유 촉매를 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 바람직한 실시양태에서는, 제1 촉매로부터 제2 촉매로의 SWCNT 전구체 요소의 전달이 필요하지 않다. 즉, 이러한 바람직한 실시양태에서, 단계 (ii)는 단계 (i)의 금속-함유 촉매의 표면 상에서의 탄소-공급원 화합물과의 증기 상 반응에 의한 전구체 요소의 성장을 포함한다.

[0167] 바람직하게는, 단계 (ii)의 금속-함유 촉매는 다음 관계식: $d_{cat} > 4 \times d_{SWCNT}$, 보다 바람직하게는: $d_{cat} > 10 \times d_{SWCNT}$ 또는 $d_{cat} > 20 \times d_{SWCNT}$ 또는 $d_{cat} > 50 \times d_{SWCNT}$을 만족시키는 평균 직경 d_{cat}을 갖는 입자 형태로 존재한다.

[0168] 상기에서 언급된 바와 같이, SWCNT의 직경은 하기 등식으로부터 계산될 수 있음이 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지되어 있다:

[0169] $$d_{SWCNT} = (n^2 + m^2 + nm)^{1/2} \times 0.0783 \text{ nm}$$

[0170] 상기 식에서, n 및 m은 키랄 벡터 및 그에 따라 SWCNT의 구조를 한정하는 정수이다. 또한, 적절한 폴리시클릭 방향족 화합물을 선택함으로써, 특징적 n,m-정수를 갖는 특정 SWCNT가 얻어진다. 이들 기지의 정수 n 및 m으로부터, SWCNT의 직경이 계산될 수 있다.

[0171] 단계 (ii)에서 금속-함유 촉매의 입자는 $d_{cat} > 2 \times d_{SWCNT}$라는 단서 하에 예를 들어 5 nm 이상, 보다 바람직하게는 10 nm 이상, 훨씬 더 바람직하게는 20 nm 이상 또는 50 nm 이상 또는 100 nm 이상의 평균 입자 크기를 가질 수 있다.

[0172] 평균 입자 크기는 이미지 분석 (예를 들어 투과 전자 현미경법 (TEM) 또는 주사 전자 현미경법 (SEM)으로부터 얻은 이미지)에 의해 구할 수 있다. 이러한 이미지-기초 입자 크기 분석에서, TEM (또는 SEM) 이미지 상에 나타난 입자의 크기 분포를 구한다. 개개의 입자의 입자 크기는 이미지로부터 이용가능한 그의 최대 확장이다. 크기 분포 곡선의 피크 값이 평균 입자 크기이다.

[0173] 용어 "필름 형태의 촉매"는, 촉매에 의해 제공된, 또한 폴리시클릭 방향족 화합물이 침착되어 있는 표면의 치수가 방향족 화합물의 분자 크기를 훨씬 초과함을 의미한다. 바람직하게는, 필름 형태의 이러한 촉매는 편평한 표면을 제공하고, 이로써 폴리시클릭 방향족 화합물과 촉매 표면 사이의 상호작용을 향상시키고 분자내 고리화의 효율을 향상시킨다.

[0174] 단계 (ii)에서 사용되는 촉매는 부분적으로 또는 완전히 결정성일 수 있다. 그러나, 단계 (ii)에서의 촉매는 비정질일 수도 있다.

[0175] 바람직한 실시양태에서는, 단계 (i)에서 또한 금속-함유 촉매가 사용되고, 단계 (i)의 금속-함유 촉매 및 단계 (ii)의 금속-함유 촉매는 동일하다.

[0176] 단계 (ii)의 온도 T_2는 폭넓은 범위에 걸쳐, 예를 들어 100 내지 1000℃로 달라질 수 있다.

[0177] 본 발명에서는, 놀랍게도, 단계 (ii)가 저온에서 수행되는 경우 SWCNT의 수율이 심지어 더욱 향상될 수 있는 것이 실현되었다. 따라서, 바람직한 실시양태에서, 단계 (ii)는 700℃ 이하, 보다 바람직하게는 600℃ 이하, 훨씬 더 바람직하게는 550℃ 이하의 온도에서 수행된다. 적절한 온도 범위는 예를 들어 300 내지 700℃, 보다 바

람직하게는 350 내지 600℃, 훨씬 더 바람직하게는 350 내지 550℃이다.

[0178] 바람직하게는, 단계 (ii)의 온도는 단계 (ii)에서의 CNT의 임의의 자발적 형성을 피하도록 충분히 낮게 유지된다. 즉, 단계 (ii)의 온도는 바람직하게는, 탄소-공급원 화합물이 단지 단계 (i)에서 이미 제공된 SWCNT 전구체 요소의 성장을 개시하지만, 촉매 표면 상에서 추가의 CNT를 생성하지 않도록 (이들 추가의 CNT는 잘 한정된 균일한 키랄성을 갖지 않기 때문) 충분히 낮다. 단계 (ii)의 촉매 입자가 매우 큰 경우, 이는 단계 (ii)에서의 추가의 CNT의 형성을 억제하기에 이미 충분할 수 있다. 보다 작은 촉매 입자 (그러나 여전히 관계식 $d_{cat} > 2 \times d_{SWCNT}$에 따름)가 단계 (ii)에서 사용되는 경우, 불균일한 키랄성의 CNT의 자발적 형성 위험이 남아있을 수 있다. 그러나, 본 발명에서 사용되는 SWCNT 전구체 요소는 저온에서도 탄소-공급원 화합물과 반응할 수 있음에 따라, 단계 (ii)는 추가의 CNT의 자발적 형성을 억제하기에 충분히 낮은, 그러나 단계 (i)에서 제공된 SWCNT 전구체 요소의 성장을 개시하기에 충분히 높은 온도에서 수행될 수 있다.

[0179] 단계 (ii)에서 증기 상 반응 (또한 그에 따른 SWCNT 성장)이 수행되는 압력은 폭넓은 범위에 걸쳐 달라질 수 있다. 증기 상 반응은 10^{-4} mbar 미만 또는 10^{-5} 미만 또는 심지어 10^{-6} mbar 미만과 같은 매우 낮은 압력에서 수행될 수 있지만, 여전히 충분한 성장 속도를 제공한다. 저압에서 작업하는 경우, 최종 SWCNT의 순도가 향상될 수 있다. 그러나, 여전히 고품질 및 매우 높은 이성질체 순도의 SWCNT를 얻으면서 보다 높은 압력에서 증기 상 반응을 수행할 수도 있다.

[0180] 원칙적으로, 단계 (ii)는, SWCNT가 요망되는 길이로 성장할 때까지 계속될 수 있다. 또한, 필요한 경우, 개방 말단 SWCNT를 얻기 위해 말단 캡을 보다 후반 단계에서 제거할 수 있다.

[0181] 필요한 경우, 본 발명의 SWCNT를 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 통상적으로 공지된 방법에 의해 금속-함유 촉매의 표면으로부터 분리할 수 있다.

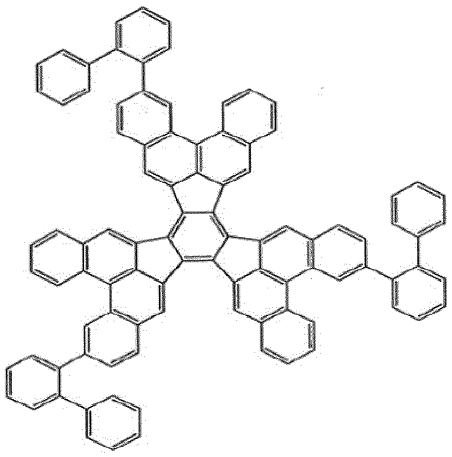
[0182] 추가의 측면에 따라, 본 발명은, 상기에 기재된 방법에 의해 수득가능한 단일 벽 탄소 나노튜브를 제공한다.

[0183] 상기에서 언급된 바와 같이, 본 발명의 방법에 의해 균일한 구조 또는 키랄성 (즉, 암체어 또는 지그재그 또는 키랄)의 SWCNT가 매우 높은 순도로 얻어질 수 있다. 따라서, 바람직한 실시양태에서, 단일 벽 탄소 나노튜브는 90% 이상, 보다 바람직하게는 95% 이상 또는 심지어 98% 이상, 가장 바람직하게는 100%의 이성질체 순도를 갖는다. 예를 들어 95%의 이성질체 순도는, 100개의 SWCNT 중 95개가 동일한 정수 n 및 m으로 특성화됨을 의미한다.

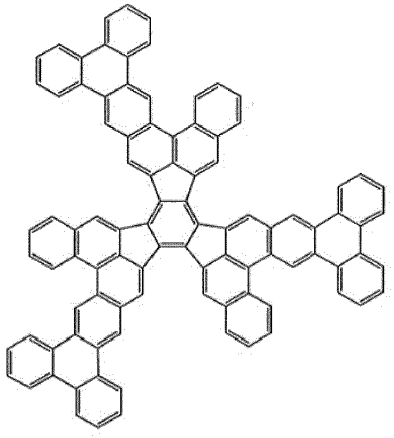
[0184] 제조 방법의 결과로, 본 발명의 단일 벽 탄소 나노튜브가, 상기에 기재된 금속-함유 촉매에 상응하며 연속 필름 형태 또는 다음 관계식: $d_{기판} > 2 \times d_{SWCNT}$를 만족시키는 평균 직경 $d_{기판}$을 갖는 입자 형태로 존재하는 금속-함유 기판의 표면 상에 제공될 수 있다.

[0185] 본 발명의 전구체 요소의 제조에 사용될 수 있는 폴리시클릭 방향족 화합물의 일부는 선행 기술에서 아직 기재된 바 없다. 따라서, 추가의 측면에 따라, 본 발명은 화학식 I 내지 XXIII 중 하나를 갖는 폴리시클릭 방향족 화합물을 제공한다.

[0186] <화학식 I>

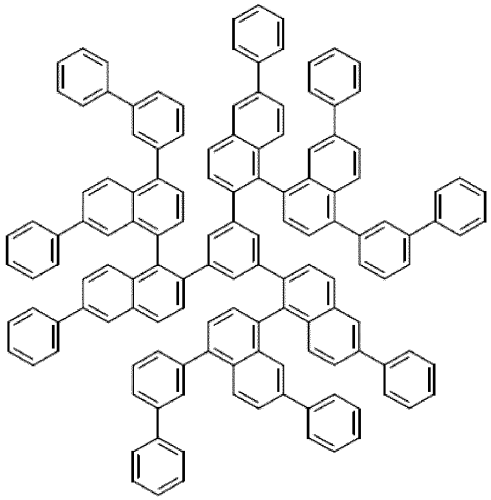
[0187] 

[0188] <화학식 II>



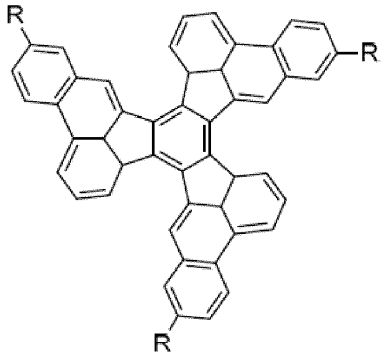
[0189]

[0190] <화학식 III>



[0191]

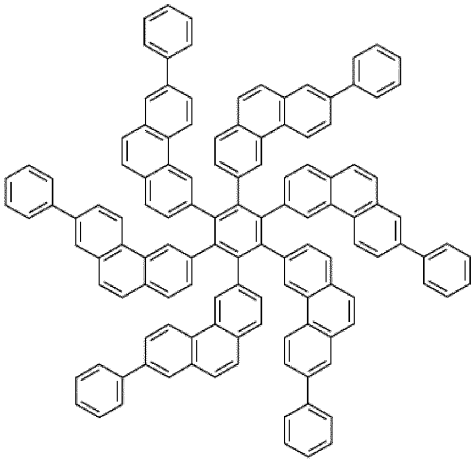
[0192] <화학식 IV>



[0193]

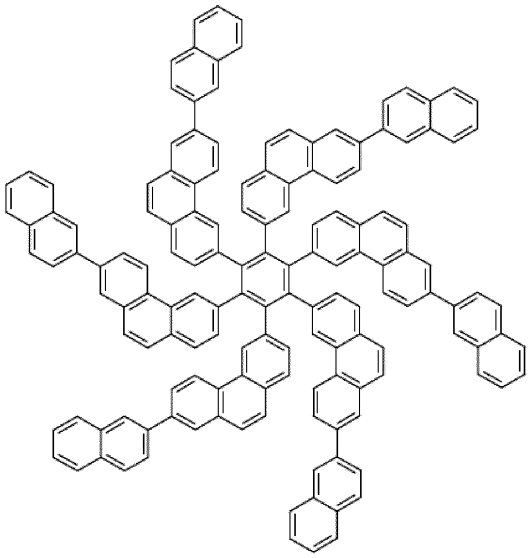
[0194] (여기서, R은 페닐 (즉, $-C_6H_5$)임)

[0195] <화학식 V>



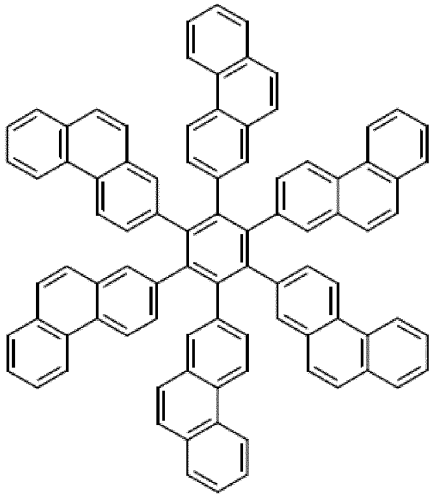
[0196]

[0197] <화학식 VI>



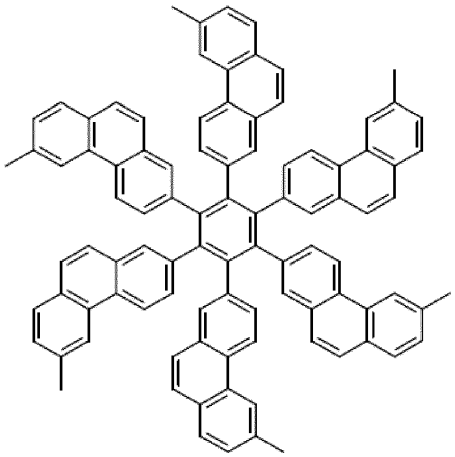
[0198]

[0199] <화학식 VII>



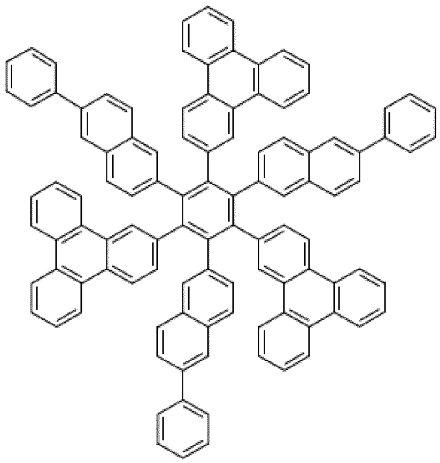
[0200]

[0201] <화학식 VIII>



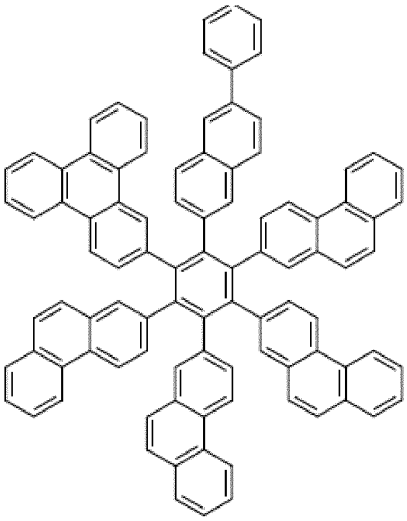
[0202]

[0203] <화학식 IX>



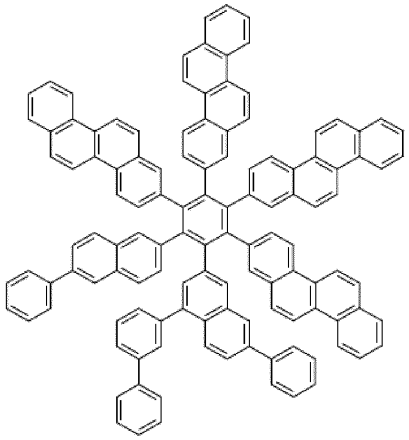
[0204]

[0205] <화학식 X>



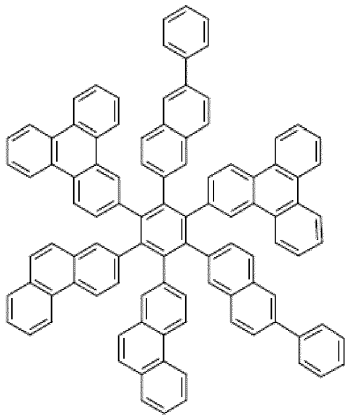
[0206]

[0207] <화학식 XI>



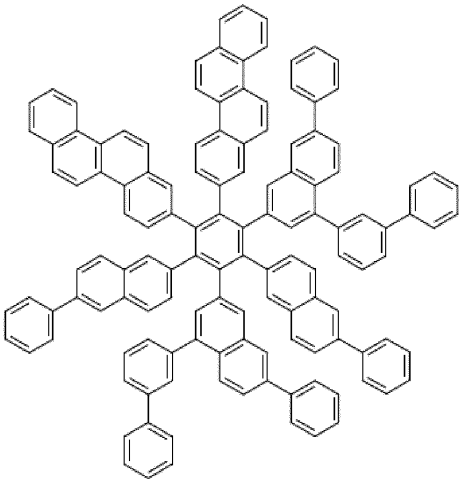
[0208]

[0209] <화학식 XII>



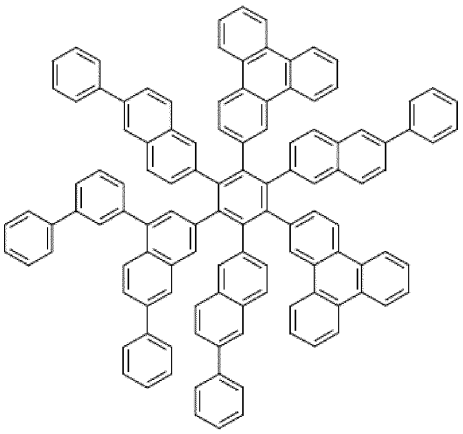
[0210]

[0211] <화학식 XIII>



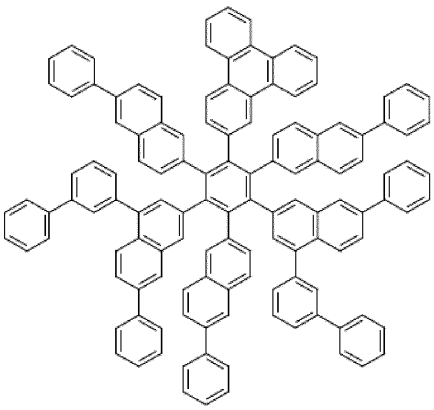
[0212]

[0213] <화학식 XIV>



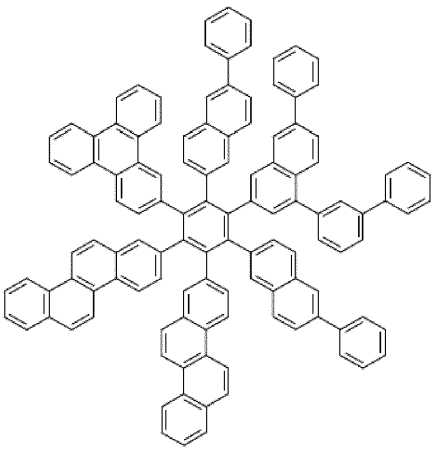
[0214]

[0215] <화학식 XV>



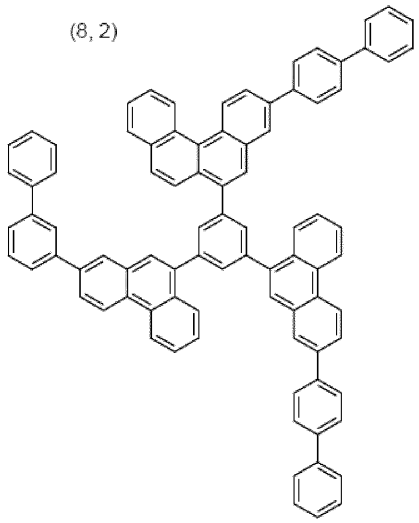
[0216]

[0217] <화학식 XVI>



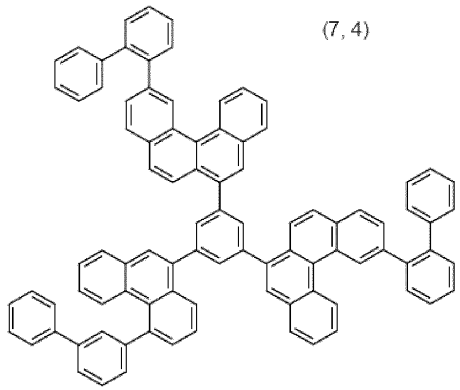
[0218]

[0219] <화학식 XVII>



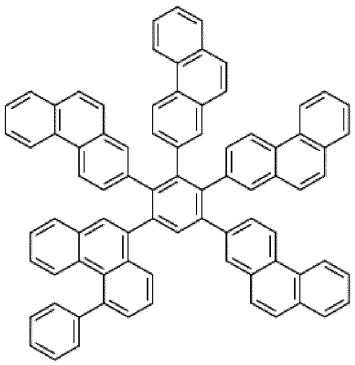
[0220]

[0221] <화학식 XVIII>



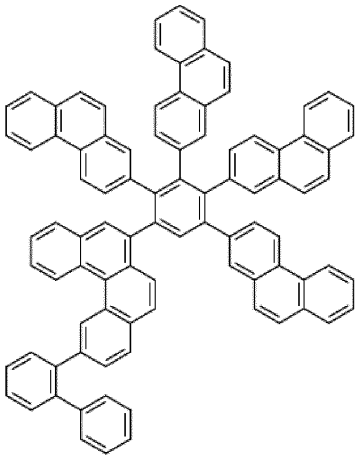
[0222]

[0223] <화학식 XIX>



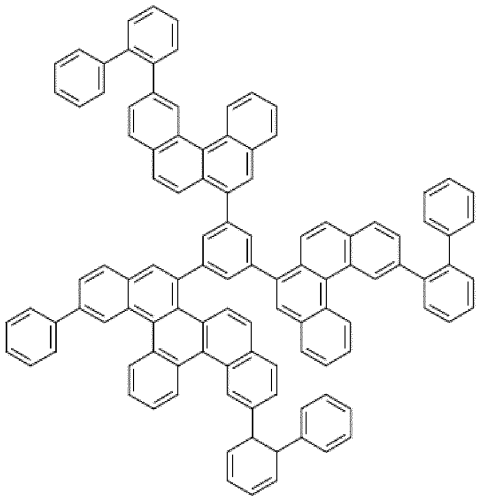
[0224]

[0225] <화학식 XX>



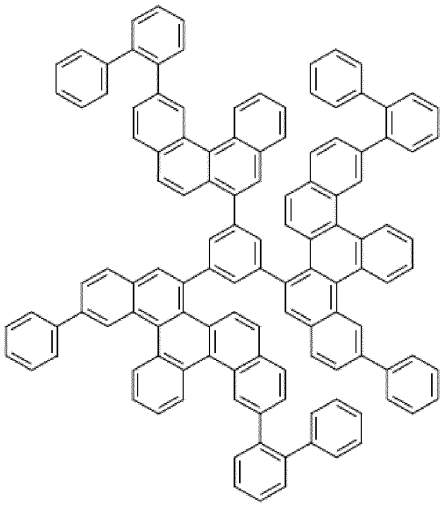
[0226]

[0227] <화학식 XXI>



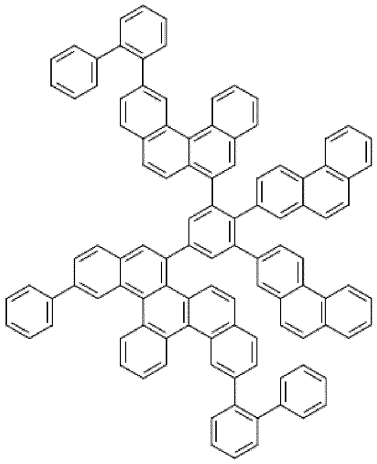
[0228]

[0229] <화학식 XXII>



[0230]

[0231] <화학식 XXIII>



[0232]

[0233] 추가의 측면에 따라, 본 발명은, 단일 벽 탄소 나노튜브의 제조를 위한 화학식 I 내지 XXIII의 폴리시클릭 방향족 화합물의 용도에 관한 것이다.

[0234] 이제, 본 발명을 하기 실시예에 의해 더욱 상세히 설명할 것이다.

[0235] **실시예**

[0236] **특성화 방법**

[0237] 일정한 전류 방식 및 77 K의 샘플링 온도로 저온 주사 터널링 현미경(Scanning Tunnelling Microscope)을 사용하여 STM 측정을 수행하였다. 1×10^{-11} mbar의 베이스 압력으로 별도의 UHV 챔버에서 시스템을 유지하였다. 20 mW의 전력으로 532 및 782 nm 레이저를 사용하여 4 cm^{-1}의 스펙트럼 해상도로 브루커 센테라(Bruker Senterra) 기기에서 라만 스펙트럼을 기록하였다. 30 keV의 빔 에너지 및 0.4 pA의 빔 전류로 카를 제이스 오리온 플러스(Carl Zeiss Orion Plus) 기기에서 He 이온 주사 현미경(Ions Scanning Microscopy) 측정을 수행하였다.

[0238] **폴리시클릭 방향족 화합물의 제조**

[0239] 화학식 I 및 II의 폴리시클릭 방향족 화합물을 제조하였다.

[0240] 도 2에 나타낸 합성 경로에 따른 다단계 유기 합성에 의해 화학식 I의 화합물을 얻었다. 2-아세토나프톤의 각각의 스틸벤으로의 표준 비티히 올레핀화(Wittig Olefination) 및 후속되는 카츠(Katz)-향상을 사용한 말로리(Mallory)-광고리화에 의해 2-브로모-6-메틸벤조페난트렌 (1)을 얻었다. 화합물 1과 2-비페닐보론산의 스즈키(Suzuki) 커플링으로부터 화합물 2를 얻었다. N-브로모숙신이미드와의 벤질 브로민화 및 후속되는 DMSO 중 시안화나트륨으로의 처리로부터 화합물 4를 얻었다. 이어서, 시아노-화합물을 상응하는 아세트산으로 가수분해하고, 2 단계로 화합물 6으로 전환시켰다. 티오닐클로라이드와의 첫번째 반응으로부터 산 클로라이드를 얻었고, 이를 이어서 프리델-크라프츠(Friedel-Crafts) 아실화에 사용하여 폐환을 달성하였다. 최종 합성 단계에서, $TiCl_4$ 또는 브뢴스테드(Brønsted) 산 조건을 사용하여 알돌 삼량체고리화에 의해 화학식 I의 화합물 (도 2에서 화합물 7로서 기재됨)로의 전환을 수행하였다. 두 경우 모두에서 요망되는 화합물이 만족스런 수율로 얻어진다.

[0241] 도 3에 나타낸 합성 경로에 따른 다단계 유기 합성에 의해 화학식 II의 화합물을 얻었다. 비페닐-2-보론산 및 4-브로모톨루엔의 스즈키 커플링으로 화합물 8을 형성한 후, 카츠-향상을 사용한 말로리-광고리화에 의해 2-메틸-트리페닐렌을 제조하였다. 화합물 9의 N-브로모숙신이미드와의 벤질 브로민화로부터 2-브로모메틸-트리페닐렌을 얻었고, 이어서 이를 상응하는 비티히 염 11 또는 포스포네이트 12로 전환시켰다. 화합물 11 및 아세토나프톤의 비티히 반응에 의해서는 스틸벤 13이 얻어질 수 없었으나, 화합물 12 및 13을 사용한 호너-에몬스-와스워트(Horner-Emmons-Wadsworth) 반응은 성공적이었다. 후속되는 말로리-광고리화 반응으로부터 요망되는 화합물 14가 형성되었다. 이어서, N-브로모숙신이미드와 화합물 14의 벤질 브로민화, 후속되는 CH_2Cl_2 중 테트라부틸암모늄브로마이드의 존재 하에서의 시안화칼륨으로의 처리 및 마지막으로 가수분해에 의해 아세트산 17을 얻었다. 이어서, 화합물 17을 티오닐클로라이드로의 처리에 의해 산 클로라이드로 전환시키고, 이어서 프리델-크

라프츠 아실화를 사용하여 폐환을 달성하고, 케톤 18을 얻었다. 화합물 18의 삼량체화를 위해, 180℃에서 o-DCB 중 $TiCl_4$와의 반응을 수행하였다. 화학식 II의 화합물 (도 3에서 화합물 19로서 기재됨)을 얻었다.

[0242] **폴리시클릭 방향족 화합물의 분자내 고리화에 의한 (6,6) 단일 벽 탄소 나노튜브에 대한 전구체 요소의 제조**

[0243] 화학식 I 및 화학식 II의 폴리시클릭 방향족 화합물을 각각, RT에서 미리 세정된 Pt(111) 표면 상에서 0.5 Å/min의 속도로 크누센(Knudsen)-셀 유형 증발기로부터 UHV에서 증발시켰다.

[0244] 표면 제조 랩(Surface Preparation Lab) (SPL)으로부터 얻어진 Pt 단결정을 탈수소고리화 촉매로서 사용하였다. 처음에는 실온에서, 이어서 1100 K에서 1 KeV의 에너지로 Ar 이온으로의 표준 스퍼터링에 의해, 그 후 이온 충격 없이 1370 K에서 최종 플래시 어닐링(annealing)에 의해 표면을 세정하였다.

[0245] 약 200℃에서의 후-어닐링을 수행하였다. 약 500℃에서의 추가의 어닐링으로부터 분자의 완전한 표면-촉매된 탈수소고리화를 유도하고, 이로써 제조되는 (6,6) SWCNT에 대한 요망되는 전구체 요소를 형성하였다.

[0246] 전구체 요소는 SWCNT 세그먼트 및 SWCNT 세그먼트의 한쪽 말단에 부착된 SWCNT 캡으로 구성되며, SWCNT 세그먼트의 다른 말단은 개방되어 유지된다. SWCNT 세그먼트는 오르토-융합 벤젠 고리에 의해 형성된 세그먼트 고리 (또는 2개 이상의 고리)로 구성된다. 전구체 요소의 구조를 도 1에 나타내었다. SWCNT 세그먼트는 회색 음영 부분으로 나타내었으며, SWCNT 세그먼트의 한쪽 말단을 폐쇄하는 캡은 음영이 없는 부분으로 나타내었다.

[0247] 도 4는 RT에서 (도 4(a)) 및 500℃에서 어닐링 후 ((도 4(b)) Pt 표면 상에 침착된 폴리시클릭 방향족 분자의 STM 이미지를 나타낸다. Pt 단결정 및 그의 표면이 침착된 분자의 치수보다 훨씬 더 큼에 따라, Pt 표면은 폴리시클릭 방향족 분자가 적용된 다소 연속적이고 편평한 필름의 상황을 반영한다.

[0248] 도 5는 탈수소고리화 전의 폴리시클릭 방향족 분자 (실선) 및 탈수소고리화 후에 얻어진 전구체 요소 (점선)의 선 프로파일을 나타낸다. 도 5로부터 알 수 있는 바와 같이, 높이는 약 0.2 nm (다소 편평한 방향족 화합물의 높이)로부터 약 0.45 nm ("볼형" 전구체 요소의 높이)까지 증가한다.

[0249] 도 6에는, 화학식 II의 폴리시클릭 방향족 화합물에 대해 상이한 형태 이성질체가 존재한다는 것이 나타나 있다. 그러나, 이들 형태 이성질체 중 단지 하나만이 SWCNT 세그먼트 (이러한 특별한 경우, (6,6)-SWCNT 세그먼트) 및 SWCNT 캡으로 구성된 굽어진 볼형 요소를 형성한다. 이는 단지, 이후에 CVD 단계에서 성장할 것인 "정확한" 형태를 갖는 이러한 특정 볼형 요소이다. 도 6에서, 가장 좌측의 형태 이성질체는 (6,6)-SWCNT 세그먼트 및 튜브 세그먼트의 한쪽 말단에 부착된 캡으로 이루어진 전구체 요소 (2개의 상이한 시선에서 나타냄)를 형성한다.

[0250] **탄소-공급원 분자와의 증기 상 반응에 의한 전구체 요소의 이성질체 순수 (6,6) SWCNT로의 성장**

[0251] 전구체 요소의 요망되는 (6,6) SWCNT로의 성장에 사용되는 탄소 공급원 화합물은 각각 에틸렌 (C_2H_4) 및 에탄올 (C_2H_5OH)이었다. 챔버 내에서 $1x10^{-7}$ mbar의 압력을 유지하였다. 기판을 1h 동안 400℃ 또는 500℃에서 어닐링하였다. 저용량 실험에 대한 제어를 위해, $1x10^{-8}$ mbar의 압력을 사용하였다.

[0252] CVD 성장 단계를 위해, 전구체 요소를 단계 (i)에서 이미 사용된 탈수소고리화 촉매의 표면 상에 남겨두었다. 따라서, 단계 (ii)의 금속-함유 촉매는 단계 (i)에서 사용된 것과 동일하였다. 상기에서 이미 언급된 바와 같이, Pt 단결정 촉매 및 그의 표면은 침착된 분자 및 그로부터 제조된 전구체 요소의 치수보다 훨씬 더 크고, 이 때문에 Pt 표면은 이성질체 순수 SWCNT가 제조되는 다소 연속적이고 편평한 촉매 필름의 상황을 반영한다.

[0253] 도 7은 탄소 공급원 화합물과 반응하기 전 (실선), 및 탄소 공급원 화합물의 공급에 의해 성장 단계가 개시된 후 (점선: 1 랭뮤어(Langmuir)의 적용량; 파선: 5 랭뮤어의 적용량)의 SWCNT 전구체 요소의 선 프로파일을 나타낸다. 도 7에 의해 입증되는 바와 같이, (6,6)-SWCNT 세그먼트 및 튜브 세그먼트의 한쪽 말단에 부착된 캡으로 이루어진 전구체 요소가 증기 상 반응에 의해 요망되는 SWCNT로 성장할 것이다.

[0254] 도 8은 300 nm 길이의 SWCNT의 주사 He 이온 현미경 이미지를 나타낸다.

[0255] 도 9는 SWCNT 라만 스펙트럼을 나타내고, 이는 단분산 이성질체 순수 (6,6)-SWCNT에 일치한다. 라만 스펙트럼은 (6,6) SWCNT에 대해 예상되는 위치에 매우 잘 한정된 밴드를 나타낸다. 295 cm^{-1}에서의 매우 좁은 밴드는 (6,6) 튜브의 방사형 브레딩 모드(Radial Breathing Mode; RBM)와 연합된다. RBM은 주파수가 나노튜브 직경에 강하게 의존하는 탄젠트 면외 음향 모드이다. 스펙트럼은 RBM 범위 (200 내지 400 cm^{-1}) 내의 임의의 추가의 밴

드를 나타내지 않고, 심지어 λ=782 nm의 적색 레이저로의 광조사 하에서도 나타내지 않으며, 이는 따라서 방법의 매우 높은 선택성을 지지한다는 요약이 매우 중요하다. 추가로, 라만 스펙트럼은, 보다 낮은 확대물을 사용함으로써 훨씬 더 큰 영역을 광조사하는 경우, 동일한 밴드를 나타낸다. 도의 삽입도는, 80 μm^2의 영역을 광조사함으로써 기록된 RBM 밴드를 나타내며, 따라서 이는 보다 많은 수의 SWCNT의 측정을 보장하고, 그에 따라 방법의 높은 선택도를 입증한다. 그래핀 격자의 면내 광학 진동으로 연합된 G 밴드는 1518 및 1591 cm^{-1}에서의 이중 피크로서 나타난다. 작은 직경의 SWCNT에서의 현저한 굴곡은, 특히 횡방향 (튜브 축에 대해 수직) 원자 변위 (G^-)로 연합된 진동에 대하여, G 피크의 보다 낮은 주파수로의 이동을 초래하고, 이는 sp2 그래핀 격자 진동에 대해 하향이동되어 나타난다. 관찰된 분할은 유사한 직경 및 키랄성의 SWCNT와 일치한다. 400 내지 1200 cm^{-1} 범위의 추가의 피크가 이전에 관찰되었고, 이 범위의 피크가 반도체 튜브에서 존재하지 않기 때문에, 이는 암체어 SWCNT의 존재에 대한 증거로서 용되었다.

[0256] 여기서 보고된 방법의 극도의 청정성은 미리 정해진 키랄성 및 무결점 SWCNT를 제공한다. 그의 증거는 라만 스펙트럼에서 임의의 D 밴드의 부재이다.

[0257] SWCNT 구조의 고해상도 STM 사진을 도 10에 나타내었고, 이는 본 발명에서 제조된 SWCNT의 진정한 단일 키랄성에 대한 추가의 증거이다. 도 10에서는, SWCNT가 튜브 축 방향으로 보다 높은 콘트라스트 선을 이루는 내부 구조를 제공한다는 것이 나타날 수 있다. SWCNT의 모델은 STM 사진 상에서 중첩되어, 이들 보다 높은 콘트라스트 선이 실로 (6,6) SWCNT에서의 그래핀 구조의 탄소 위치임을 추가로 입증한다. 튜브의 양쪽 직경에서 있어서의 현저한 일치 및 그래핀 격자의 주기성은, 관찰된 1-D 구조가 예상되는 (6,6) SWCNT임을 입증한다.

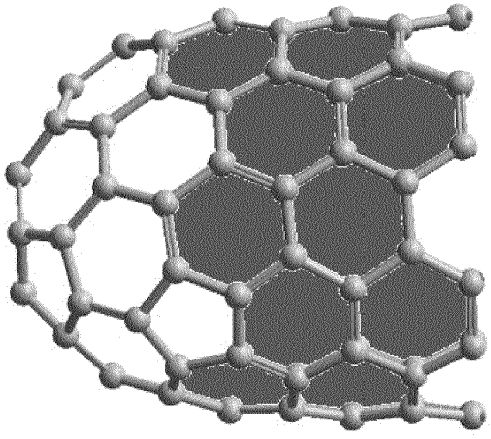
[0258] **생성물 품질 및 수율에 대한 단계 (ii)에서의 온도의 효과**

[0259] 도 11은 단계 (ii)에서 500℃ (실선) 및 400℃ (점선)의 온도에서 제조된 (6,6)-SWCNT의 라만 스펙트럼을 나타낸다.

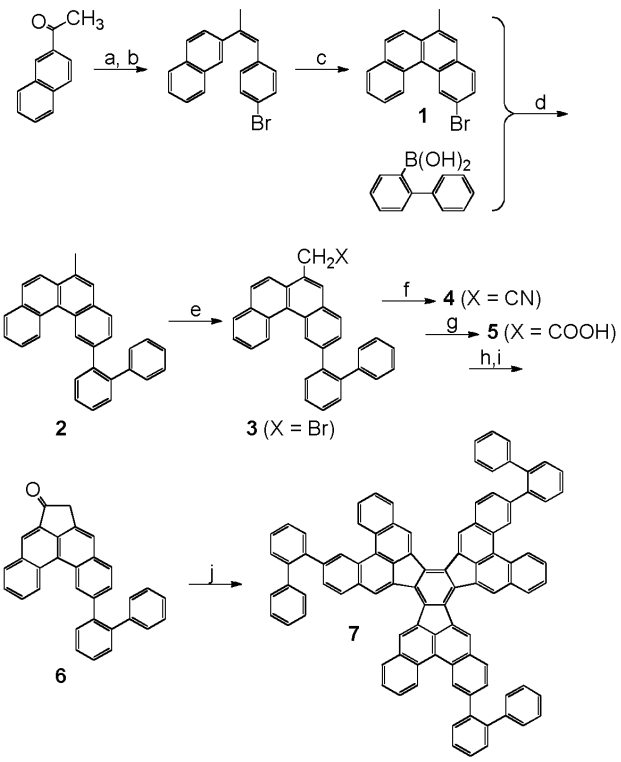
[0260] 두 스펙트럼 모두 이성질체 순수 (6,6)-SWCNT와 일치한다. 그러나, RBM/G 및 D/G 밴드 사이의 상대적 강도를 비교함으로써, 보다 낮은 온도에서 작업시 보다 높은 수율로 요망되는 미리 정해진 SWCNT가 얻어질 수 있다고 결론지을 수 있다.

도면

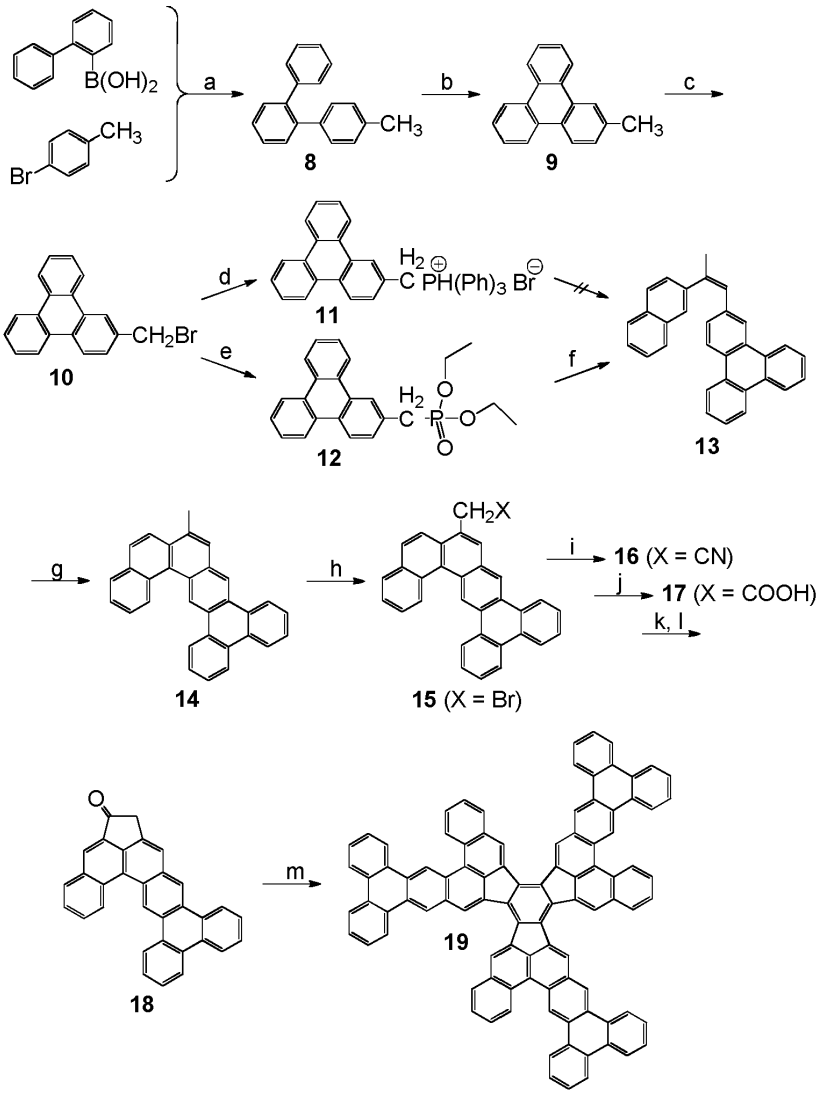
도면1



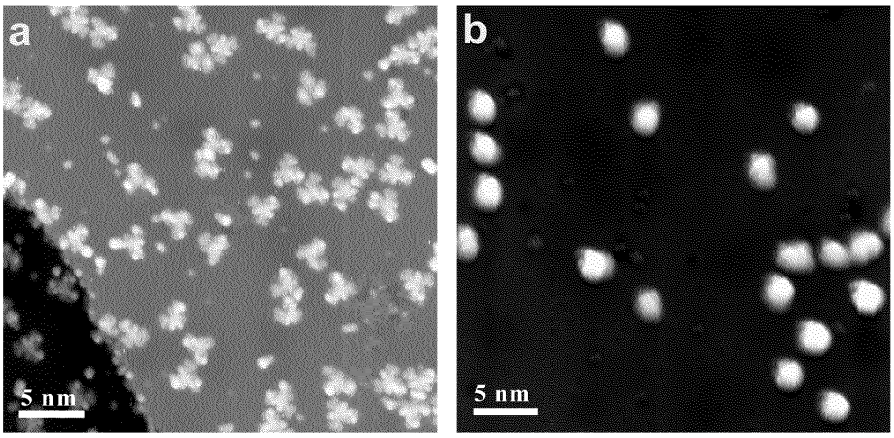
도면2



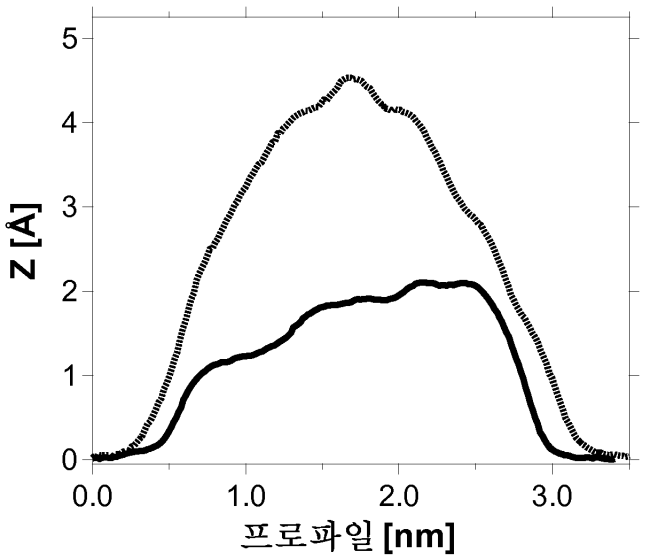
도면3


B(OH)2
CH3
Br
a
8
b
9
c
CH3
CH3
d
H2
C PH(Ph)3 Br
11
CH2Br
10
e
H2
C
P
O
O
O
12
f
13
g
14
h
CH2X
15 (X = Br)
i
16 (X = CN)
j
17 (X = COOH)
k, l
O
18
m
19

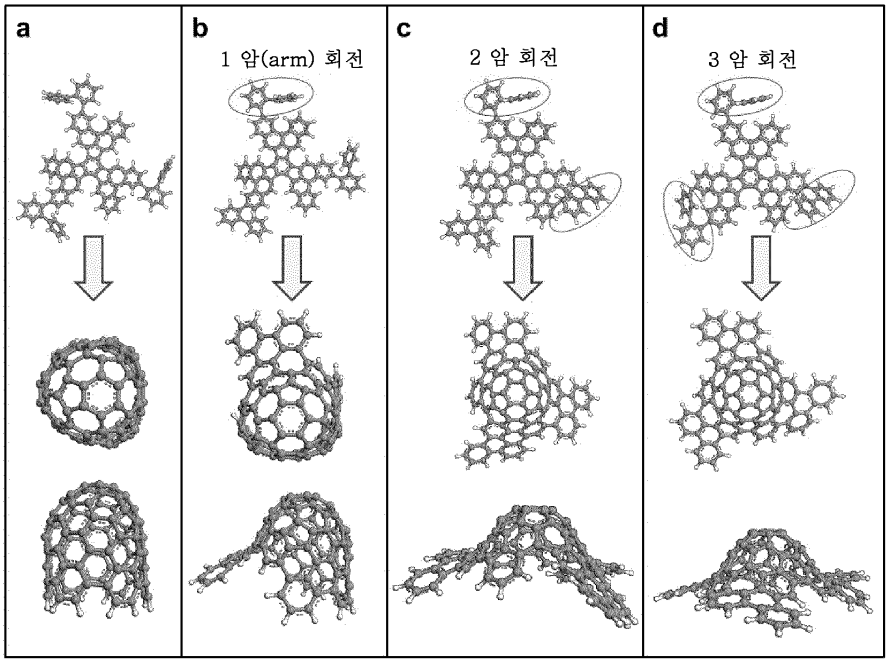
도면4


a
5 nm
b
5 nm

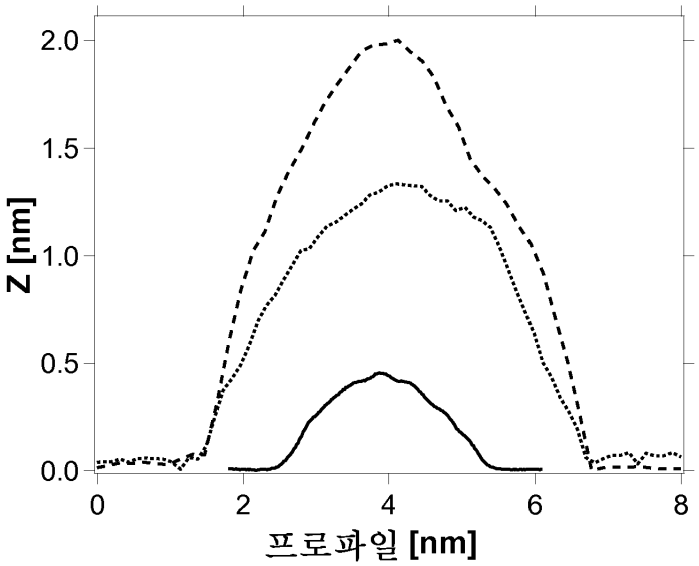
도면5



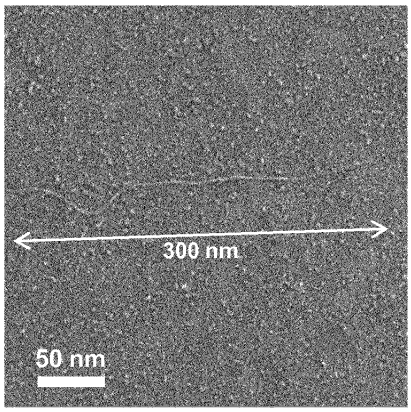
도면6



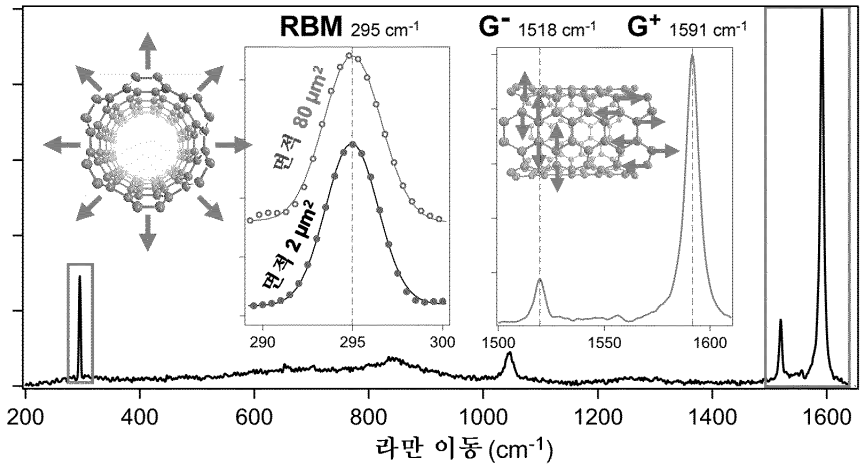
도면7


2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
Z [nm]
0
2
4
6
8
프로파일 [nm]

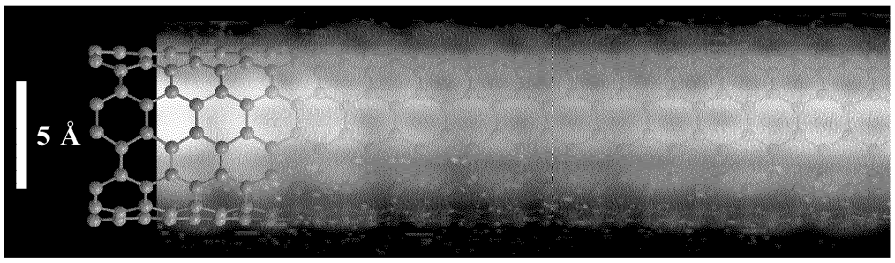
도면8


300 nm
50 nm

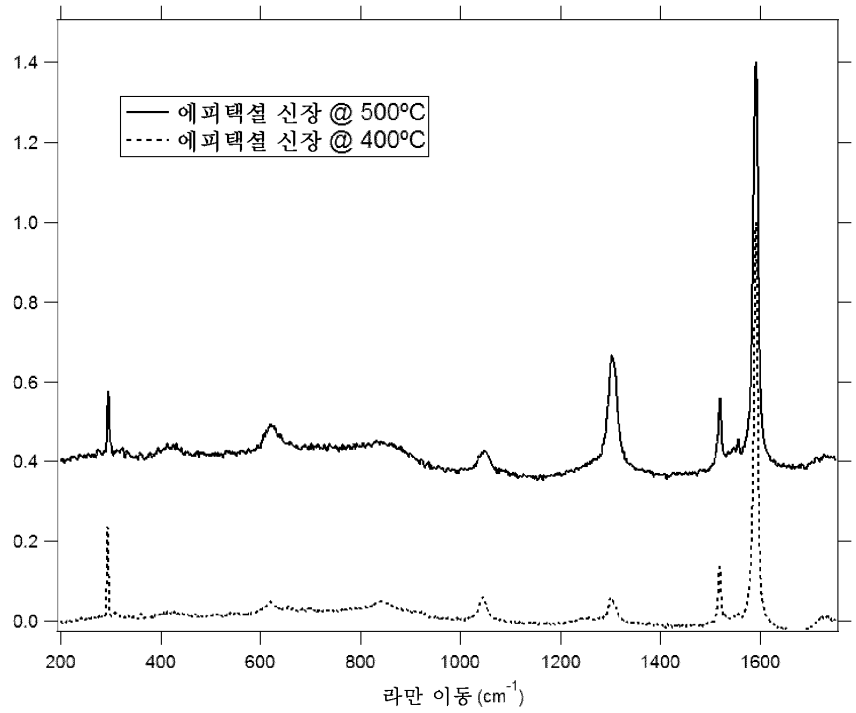
도면9


RBM 295 cm-1
G- 1518 cm-1
G+ 1591 cm-1
면적 80 μm2
면적 2 μm2
290
295
300
1500
1550
1600
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600
라만 이동 (cm-1)

도면10


5 Å

도면11


에피택셜 신장 @ 500°C
에피택셜 신장 @ 400°C
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600
라만 이동 (cm-1)