



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년06월25일
(11) 등록번호 10-1870844
(24) 등록일자 2018년06월19일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/02 (2006.01) *B05D 5/06* (2006.01)
B05D 5/12 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7006960
(22) 출원일자(국제) 2011년09월12일
 심사청구일자 2016년08월17일
(85) 번역문제출일자 2013년03월19일
(65) 공개번호 10-2013-0108557
(43) 공개일자 2013년10월04일
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/051260
(87) 국제공개번호 WO 2012/037042
 국제공개일자 2012년03월22일
(30) 우선권주장
 61/382,861 2010년09월14일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
 JP2002285335 A*
 KR100829001 B1*
 JP2010116305 A*
 JP2009214021 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
어플라이드 나노스트리처드 솔루션스, 엘엘씨.
미국 메릴랜드 21220 볼티모어 이스턴 블러바드
2323

(72) 발명자
말렛 브랜든 케이
미국 21217 메릴랜드주 볼티모어 1631 파크 애비뉴
뉴 아파트 7

샤 터샤르 케이
미국 20759 메릴랜드주 폴턴 11368 듀크 스트릿

(74) 대리인
유미특허법인

(74) 대리인
유미특허법이

전체 청구항 수 : 총 16 항

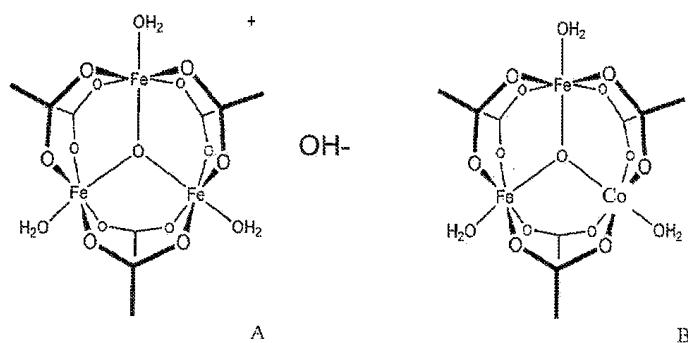
심사관 : 김수미

(54) 발명의 명칭 표면 상에 성장된 탄소 나노튜브를 가진 유리 기판 및 그의 제조 방법

(57) 요약

유리 기판, 특히 유리 섬유 기판 상에 탄소 나노튜브를 성장시키는 방법이 본 명세서에 기재되어 있다. 상기 방법은, 유리 기판 상에 촉매 물질 또는 촉매 전구체를 중착시키는 단계; 상기 촉매 물질 또는 촉매 전구체 이전에, 이후에, 또는 동시에 유리 기판 상에 비촉매 물질을 중착시키는 단계; 및 상기 유리 기판을 탄소 나노튜브 성장 조건에 노출시켜, 상기 유리 기판 상에 탄소 나노튜브를 성장시키는 단계를 포함할 수 있다. 유리 기판, 특히 유리 섬유 기판은 탄소 나노튜브가 그 표면 상에 성장되는 동안 이송될 수 있다. 촉매 전구체는 탄소 나노튜브 성장 조건에 노출되어 있을 때 촉매로 변환될 수 있다. 촉매 물질 또는 촉매 전구체 및 비촉매 물질은, 용매로서 물을 함유하는 용액으로부터 중착될 수 있다. 중착 기술의 예로서는 스프레이 코팅 및 딥 코팅이 포함된다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

유리 기판(substrate) 상에 촉매 전구체를 포함하는 촉매 물질을 증착시키는 단계 – 상기 촉매 전구체는 하나 이상의 전이 금속염과 과산화수소의 반응으로부터 형성됨 –; 및

상기 촉매 물질이 증착된 후에, 상기 유리 기판을 탄소 나노튜브 성장 조건에 노출시켜, 상기 유리 기판 상에 탄소 나노튜브를 성장시키는 단계

를 포함하는 탄소 나노튜브 성장 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 유리 기판 상에 탄소 나노튜브가 성장되는 동안, 상기 유리 기판을 이송하는 단계를 추가로 포함하는, 탄소 나노튜브 성장 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 촉매 전구체가, 전이 금속 질산염, 전이 금속 아세트산염, 전이 금속 시트르산염, 전이 금속 염화물, 이것들의 수화물 및 이것들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 전이 금속염을 포함하는, 탄소 나노튜브 성장 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 전이 금속염이, 철(II) 질산염, 철(III) 질산염, 코발트(II) 질산염, 니켈(II) 질산염, 구리(II) 질산염, 철(II) 아세트산염, 철(III) 아세트산염, 코발트(II) 아세트산염, 니켈(II) 아세트산염, 구리(II) 아세트산염, 철(II) 시트르산염, 철(III) 시트르산염, 철(III) 암모늄 시트레이트, 코발트(II) 시트르산염, 니켈(II) 시트르산염, 구리(II) 시트르산염, 철(II) 염화물, 철(III) 염화물, 코발트(II) 염화물, 니켈(II) 염화물, 구리(II) 염화물, 이것들의 수화물, 및 이것들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 탄소 나노튜브 성장 방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 촉매 물질은 용매로서 물을 포함하는 용액으로부터 증착되는, 탄소 나노튜브 성장 방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 하나 이상의 전이 금속염이, 철(II)염 또는 그의 수화물과, 코발트(II)염 또는 그의 수화물을 포함하는, 탄소 나노튜브 성장 방법.

청구항 17

삭제

청구항 18

유리 섬유 기판 상에 촉매 전구체를 증착시키는 단계 – 상기 촉매 전구체는 용매로서 물을 포함하는 용액으로부터 증착되며, 상기 촉매 전구체는 상기 용액 내에서 하나 이상의 전이 금속염과 과산화수소의 반응으로부터 형성됨 –;

탄소 나노튜브 성장 조건에 노출시켰을 때 탄소 나노튜브를 형성하도록 작용할 수 있는 촉매로 상기 촉매 전구체를 변환시키는 단계; 및

상기 유리 섬유 기판이 이송되는 동안, 상기 유리 섬유 기판을 탄소 나노튜브 성장 조건에 노출시켜, 상기 유리 섬유 기판 상에 탄소 나노튜브를 성장시키는 단계

를 포함하는, 탄소 나노튜브 성장 방법.

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

제18항에 있어서,

상기 하나 이상의 전이 금속염이, 철(II)염 또는 그의 수화물과, 코발트(II)염 또는 그의 수화물을 포함하는, 탄소 나노튜브 성장 방법.

청구항 25

제18항에 있어서,

상기 촉매 전구체가, 전이 금속 질산염, 전이 금속 아세트산염, 전이 금속 시트르산염, 전이 금속 염화물, 이것들의 수화물 및 이것들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 전이 금속염을 포함하는, 탄소 나노튜브 성장 방법.

청구항 26

제25항에 있어서,

상기 전이 금속염이, 철(II) 질산염, 철(III) 질산염, 코발트(II) 질산염, 니켈(II) 질산염, 구리(II) 질산염, 철(II) 아세트산염, 철(III) 아세트산염, 코발트(II) 아세트산염, 니켈(II) 아세트산염, 구리(II) 아세트산염, 철(II) 시트르산염, 철(III) 시트르산염, 철(III) 암모늄 시트레이트, 코발트(II) 시트르산염, 니켈(II) 시트르산염, 구리(II) 시트르산염, 철(II) 염화물, 철(III) 염화물, 코발트(II) 염화물, 니켈(II) 염화물, 구리(II) 염화물, 이것들의 수화물, 및 이것들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 탄소 나노튜브 성장 방법.

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

물, 과산화수소, 철(II)염 또는 그의 수화물, 및 코발트(II)염 또는 그의 수화물을 함유하는 용액이 그 용액 중에서 촉매 전구체를 형성하도록 하는 단계;

상기 촉매 전구체를 유리 섬유 기판 상에 증착시키는 단계;

탄소 나노튜브 성장 조건에 노출시켰을 때 탄소 나노튜브를 형성하도록 작용할 수 있는 촉매로 상기 촉매 전구체를 변환시키는 단계; 및

상기 유리 섬유 기판을 탄소 나노튜브 성장 조건에 노출시켜, 상기 유리 섬유 기판 상에 탄소 나노튜브를 성장시키는 단계

를 포함하는, 탄소 나노튜브 성장 방법.

청구항 33

제32항에 있어서,

상기 유리 기판 상에 탄소 나노튜브가 성장되는 동안, 상기 유리 기판을 이송하는 단계를 추가로 포함하는, 탄소 나노튜브 성장 방법.

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

제32항에 있어서,

상기 철(II)염이 철(II) 아세트산염 또는 그의 수화물을 포함하고, 상기 코발트(II)염이 코발트(II) 아세트산염 또는 그의 수화물을 포함하는, 탄소 나노튜브 성장 방법.

청구항 38

제32항에 있어서,

상기 촉매가 하나 이상의 철-코발트 합금을 포함하는, 탄소 나노튜브 성장 방법.

청구항 39

제32항에 있어서,

상기 변환 단계가, 상기 전구체를 가열하여 중간(intermediate) 촉매 상태를 형성하는 단계 및 상기 중간 촉매 상태를 탄소 나노튜브 성장 조건에 노출시켜 촉매를 형성하는 단계를 포함하는, 탄소 나노튜브 성장 방법.

청구항 40

제32항에 있어서,

철 대 코발트의 몰비가 5:1 내지 6:1 범위인, 탄소 나노튜브 성장 방법.

청구항 41

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 탄소 나노튜브, 보다 구체적으로는 탄소 나노튜브 성장에 관한 것이다.

관련 출원의 교차 참조

[0003] 본 출원은 35 U.S.C. § 119에 따라, 2010년 9월 14일에 출원된 미국 가특허출원 제61/382,861호에 근거한 우선권을 주장하며, 상기 가출원의 내용은 전체가 원용에 의해 본 명세서에 포함된다.

연방 정부 후원 하의 연구 개발에 관한 진술

[0005] 해당 없음

배경 기술

[0006] 탄소 나노튜브는, 그것들이 가진 커다란 유효 표면적, 기계적 강도 및 열 전도성 및 전기 전도성으로 인해 수많은 응용분야에서 활용성을 가지는 것으로 제안되어왔다. 이러한 응용분야 중 많은 것들은 특히 유리 기판(예컨대, 유리 섬유 복합 물질) 상에 성장된 탄소 나노튜브에 대해 매우 적합하다.

[0007] 탄소 나노튜브의 합성을 위해서, 탄소 나노튜브 성장을 매개하는 데 일반적으로 촉매가 필요하다. 흔히 촉매는 금속 나노입자이며, 특히 원자가 영(0)의 전이 금속 나노입자이다. 탄소 나노튜브를 합성하기 위한 몇 가지 방법이 종래 기술에 알려져 있는데, 그 예로는 마이크로-캐비티, 열적- 또는 플라즈마-증강 화학적 증착법(CVD), 레이저 어블레이션(ablation), 아크 방전, 화염 합성법 및 고압 일산화탄소(HiPCO) 기술이 포함된다. 일반적으로, 탄소 나노튜브의 그러한 합성법은 탄소 나노튜브 성장에 적합한 조건 하에 반응성 기상(gas phase) 탄소종(carbon species)의 생성을 수반한다.

[0008] 유리 기판 등의 고체 기판 상에 탄소 나노튜브를 합성하는 공정은 이러한 여러 가지 기술을 이용하여 수행될 수 있다. 그러나, 유리 기판 상의 탄소 나노튜브 성장 속도는 이제까지 연속 공정에서 높은 처리량으로 합성하기에는 불충분했다. 이러한 어려움의 결과로서, 바람직하지 않게 짧은 탄소 나노튜브가 제조되거나, 바람직하지 않게 느린 공정 라인 속도가 필요할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 이러한 점을 고려할 때, 유리 기판 상에 탄소 나노튜브를 높은 성장 속도로 성장시키는 방법은 해당 기술에 있어서 실질적으로 유익할 것이다. 본 발명의 목적은 이러한 필요성을 충족시키고, 그와 관련된 이점도 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 다양한 구현예에 있어서, 탄소 나노튜브 성장 방법이 본 명세서에 기재되어 있다. 몇몇 구현예에 있어서, 탄소 나노튜브 성장 방법은, 유리 기판 상에 촉매 물질을 증착시키는 단계, 상기 유리 기판 상에 비촉매 물질(non-catalytic material)을 증착시키는 단계, 및 상기 촉매 물질과 비촉매 물질이 증착된 후, 상기 유리 기판을 탄소 나노튜브 성장 조건에 노출시켜, 상기 유리 기판 상에 탄소 나노튜브를 성장시키는 단계를 포함한다.

[0011] 몇몇 구현예에 있어서, 탄소 나노튜브 성장 방법은, 유리 섬유 기판 상에 촉매 전구체를 증착시키는 단계, 유리 섬유 기판 상에 비촉매 물질을 증착시키는 단계, 탄소 나노튜브 성장 조건에 노출시켰을 때 탄소 나노튜브를 형성하도록 작용할 수 있는 촉매로 상기 촉매 전구체를 변환시키는 단계, 및 상기 유리 섬유 기판이 이송되는 동안, 상기 유리 섬유 기판을 탄소 나노튜브 성장 조건에 노출시켜, 유리 섬유 기판 상에 탄소 나노튜브를 성장시키는 단계를 포함한다.

[0012] 몇몇 구현예에 있어서, 탄소 나노튜브 성장 방법은, 물, 과산화수소, 철(II)염 또는 그의 수화물, 및 코발트(II)염 또는 그의 수화물을 함유하는 용액이 그 용액 중에서 촉매 전구체를 형성하도록 하는 단계; 상기 촉매 전구체를 유리 섬유 기판 상에 증착시키는 단계; 상기 유리 섬유 기판 상에 비촉매 물질을 증착시키는 단계; 탄소 나노튜브 성장 조건에 노출시켰을 때 탄소 나노튜브를 형성하도록 작용할 수 있는 촉매로 상기 촉매 전구체를 변환시키는 단계; 및 상기 유리 섬유 기판을 탄소 나노튜브 성장 조건에 노출시켜 유리 섬유 기판 상에 탄소 나노튜브를 성장시키는 단계를 포함한다.

[0013] 몇몇 구현예에 있어서, 본 명세서에 기재된 탄소 나노튜브 성장 방법에 의해 탄소 나노튜브가 표면 상에 성장되어 있는 탄소 나노튜브를 함유하는 유리 섬유 기판이 제조될 수 있다.

[0014] 이상과 같이, 후술하는 상세한 설명이 보다 잘 이해될 수 있도록 본 발명의 특징을 대략적으로 개요를 기술했다. 이하, 특히 청구범위의 주체를 형성하는 본 발명의 추가적 특징 및 이점이 기술될 것이다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 의하면, 유리 기판 상에 탄소 나노튜브를 높은 성장 속도로 성장시키는 방법이 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0016] 본 발명 및 본 발명의 이점에 대한 보다 완전한 이해를 위해, 본 발명의 특정 구현예를 설명하는 첨부 도면과 함께 이하의 설명을 참조할 수 있다.

도 1A 및 1B는 염기성 철(III) 아세테이트 및 혼합된 철(III)/코발트(II) 화합물의 추정되는 구조를 나타낸다.

도 2는 유리 섬유 기판 상의 탄소 나노튜브 촉매 전구체의 SEM 이미지(8k 배율)이다.

도 3은 유리 섬유 기판 상의 탄소 나노튜브 촉매 전구체의 SEM 이미지(70k 배율)이다.

도 4는 철-코발트 합금 촉매로부터 유리 섬유 기판 상에 성장시킨 탄소 나노튜브의 SEM 이미지(1k 배율)이다.

도 5는 촉매 입자로부터 성장시킨 다중벽(multi-wall) 탄소 나노튜브의 SEM 이미지이다.

도 6은 탄소 나노튜브 성장 조건에 노출되기 전과 노출 후의 촉매 입자 크기에 대한 도표이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명은 부분적으로는, 유리 기판, 특히 유리 섬유 기판 상에 탄소 나노튜브를 성장시키는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 부분적으로는, 본 발명의 탄소 나노튜브 성장 방법에 의해 제조되는 탄소 나노튜브가 표면에 성장되어 있는 유리 섬유 기판에 관한 것이다.

[0018] 본 명세서에 기재된 탄소 나노튜브 성장 방법의 주된 이점은, 유리 기판 상에서의 현저히 증강된 탄소 나노튜브 성장 속도를 실현할 수 있다는 점이다. 이러한 특징으로 인해 본 발명의 탄소 나노튜브 성장 방법에 의하면 공업적 제조에 필요한 높은 처리량의 합성이 가능하게 된다. 또한, 본 발명의 탄소 나노튜브 성장 방법의 몇몇 구현예는 탄소 나노튜브-형성 촉매 또는 촉매 전구체의 증착을 위해 물을 사용하므로, 유기 용매를 사용하는 종래의 방법에 비해 제조비를 낮출 수 있고 또한 환경적 충격을 경감시킬 수 있다.

[0019] 본 발명의 탄소 나노튜브 성장 방법은 배치식(batchwise) 공정에서 정지상태로 유지되는(정지식) 유리 기판 또는 탄소 나노튜브가 성장되는 동안 이송되는(예컨대, 탄소 나노튜브 합성 반응기를 통해) 유리 기판을 사용하여 수행될 수 있다. 다양한 구현예에 있어서, 본 명세서에 기재된 탄소 나노튜브 성장 방법은 유리 기판, 특히 유리 섬유 기판이 탄소 나노튜브 성장 조건에 노출되는 동안 이송되는 상태로 수행될 수 있다. 이러한 특징에 의해 유익하게는 탄소 나노튜브의 성장을 높은 처리량으로 실현할 수 있다. 또한, 본 명세서에 기재된 촉매 및 촉매 전구체를 사용함으로써, 해당 기술 분야에 통상적으로 알려져 있는 것보다 더 높은 탄소 나노튜브 성장 속도를 유리 기판 상에서 실현할 수 있다. 본 발명의 이러한 장점을 고려할 때, 당업자는 탄소 나노튜브 성장시 유리 기판이 이송되는 탄소 나노튜브 성장 방법의 이점을 인식할 것이다. 탄소 나노튜브 성장시 유리 기판을 이송하는 것으로 인한 이점에도 불구하고, 본 명세서에 기재된 모든 탄소 나노튜브 성장 방법은 대안적 구현예에 있어서 배치식(정지식) 방식으로 수행될 수도 있음을 이해해야 한다.

[0020] 탄소 나노튜브는, 예를 들면, 커다란 유효 표면적, 기계적 강도, 전기 전도성 및 열 전도성을 포함하는, 그것이 가진 독특한 구조와 성질을 이용하는 여러 가지 응용분야에서 그 활용성이 입증되어 왔다. 유리 기판 상에 성장되었을 때, 탄소 나노튜브와 유리 기판은 탄소 나노튜브의 유익한 성질들을 유리 기판에 유리하게 부여할 수 있도록 하는 복합 아키텍처(composite architecture)를 형성한다. 그러나, 몇몇 구현예에 있어서, 유리 기판은 단순히 다양한 탄소 나노튜브를 또 다른 매트릭스(예컨대, 복합 물질의 폴리머 매트릭스) 내에 전달하기 위한 희생적 캐리어(sacrificial carrier)로서 사용될 수 있다.

[0021] 몇몇 구현예에 있어서, 유리 기판 상에 성장한 탄소 나노튜브는 그 기판에 화학적 또는 기계적으로 부착될 수 있다. 본 발명의 방법에 의해 유리 기판 상에 성장한 탄소 나노튜브(즉, 주입된(Infused) 탄소 나노튜브)는, 반 테르 밸스 물리적 부착(physiosorption) 작용에 의해 고정된 예비합성 탄소 나노튜브보다 더 강하게 기판에 부착된다. 따라서, 탄소 나노튜브가 표면에 성장되어 있는 본 발명의 유리 기판은 예비형성된(pre-formed) 탄소 나노튜브가 표면에 증착되어 있는(예컨대, 탄소 나노튜브 용액 또는 혼탁액으로부터) 유리 기판과는 구별된다. 또한, 탄소 나노튜브를 유리 기판 상에 직접 성장시킴으로써, 탄소 나노튜브는 개별적 탄소 나노튜브로서 실질적으로 다발형이 아닌 상태로 얻어질 수 있다. 몇몇 구현예에 있어서, 탄소 나노튜브는 유리 기판에 직접 결합될 수 있다. 다른 구현예에 있어서, 탄소 나노튜브는 탄소 나노튜브의 합성을 중개하는 데 사용되는 촉매 물질을 통해 및/또는 유리 기판 상에 증착된 비촉매 물질을 통해 유리 기판에 간접적으로 결합될 수 있다.

[0022] 본 명세서에서 사용되는 "나노입자"라는 용어는, 구형 직경으로 약 0.1nm 내지 약 100nm의 직경을 가진 입자를 의미하지만, 나노입자가 반드시 구형 형상을 가져야 하는 것은 아니다.

- [0023] 본 명세서에서 사용되는 "촉매"라는 용어는, 탄소 나노튜브 성장 조건에 노출되었을 때 탄소 나노튜브를 형성하도록 작용할 수 있는 물질을 의미한다. 본 명세서에서 사용되는 "촉매 나노입자"라는 용어는, 탄소 나노튜브 성장 조건에 노출되었을 때 탄소 나노튜브를 형성하도록 작용할 수 있는 나노입자를 의미한다. 본 명세서에서 사용되는 "촉매 전구체"라는 용어는, 촉매로 변환될 수 있는 물질을 의미한다. 본 명세서에서 사용되는 "촉매 물질"이라는 용어는, 촉매 및/또는 촉매 전구체를 의미한다.
- [0024] 본 명세서에서 사용되는 "전이 금속"이라는 용어는, 주기율표(3족 내지 12족)의 d-블록에 있는 임의의 원소 또는 원소들의 합금을 의미하고, "전이 금속염"이라는 용어는, 예를 들면, 전이 금속 산화물, 질산염, 염화물, 브롬화물, 요오드화물, 불화물, 아세트산염, 시트르산염, 탄화물, 질화물 등과 같은 임의의 전이 금속 화합물을 의미한다. 탄소 나노튜브의 합성에 촉매 작용을 할 수 있는 전이 금속의 예로는, Ni, Fe, Co, Mo, Cu, Pt, Au, Ag, 이것들의 합금, 이것들의 염, 및 그의 혼합물을 포함한다.
- [0025] 본 명세서에서 사용되는 "스풀가능한 길이(spoolable length)" 또는 "스풀가능한 치수"라는 용어는, 길이에 제한이 없는 하나 이상의 치수를 가지는 물질로서, 그 결과 해당 물질이, 예를 들면, 릴-투-릴(reel-to-reel) 공정에서 스풀 또는 맨드렐 상에 저장될 수 있는 물질을 의미한다. "스풀가능한 길이" 또는 "스풀가능한 치수"의 물질은, 그 물질이 이송되는 동안 그 표면 상에 탄소 나노튜브의 성장을 허용하는 하나 이상의 치수를 가진다. 그러나, 스팔가능한 길이의 물질은 또한, 필요할 경우에 배치식(정지식) 방식으로 성장한 탄소 나노튜브를 가질 수 있다.
- [0026] 본 명세서에서 사용되는 "탄소 나노튜브 성장 조건"이라는 용어는, 적합한 촉매의 존재 하에 탄소 나노튜브를 성장시킬 수 있는 임의의 공정 조건을 의미한다. 일반적으로, 탄소 나노튜브 성장 조건은 종종 유기 화합물의 열분해에 의해 반응성 탄소종을 생성한다.
- [0027] 몇몇 구현예에 있어서, 본 명세서에 기재된 탄소 나노튜브 성장 방법은, 유리 기판 상에 촉매 물질을 증착시키는 단계, 유리 기판 상에 비촉매 물질을 증착시키는 단계, 및 상기 촉매 물질과 상기 비촉매 물질의 증착 후, 상기 유리 기판을 탄소 나노튜브 성장 조건에 노출시켜 유리 기판 상에 탄소 나노튜브를 성장시키는 단계를 포함한다. 몇몇 구현예에 있어서, 상기 방법은 상기 탄소 나노튜브가 성장되는 동안 상기 유리 기판을 이송하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 다양한 구현예에 있어서, 촉매 물질은 상기 비촉매 물질 이전, 이후에, 또는 동시에 증착될 수 있다.
- [0028] 유리 기판의 형태는 본 발명의 구현예에서 제한없이 변경될 수 있다. 그러나, 몇몇 구현예에 있어서, 유리 기판의 형태는 일반적으로 탄소 나노튜브의 성장시 이송되는(예컨대, 릴-투-릴 공정에서) 것에 적합하다. 수송될 수 있는 적합한 유리 기판은 유리 섬유 또는 유리 섬유로 제조된 다양한 섬유 형태이다. 몇몇 구현예에 있어서, 유리 기판은, 예를 들면, 유리 섬유, 유리 필라멘트, 유리 와이어, 유리 조방사(glass roving), 유리 얀(yarn), 유리 섬유 토우(tow), 유리 테입, 유리 리본, 유리 와이어 매쉬, 유리관, 유리막, 유리 브레이드(braid), 직조 유리 섬유, 부직 유리 섬유, 유리 섬유 플라이(ply), 및 유리 섬유 매트와 같은 비제한적 형태로 되어 있을 수 있다. 예를 들면, 직조 및 부직 유리 직물, 유리 섬유 플라이, 및 유리 와이어 매쉬와 같은 고위의(higher order) 형태는, 예를 들면 유리 섬유, 유리 필라멘트, 유리 섬유 토우와 같은 저위의(lower order) 유리 기재로부터 형성될 수 있다. 즉, 유리 섬유, 유리 필라멘트, 유리 섬유 토우 등은 그 표면에 탄소 나노튜브가 성장될 수 있고, 그 후에 고위의 형태가 형성될 수 있다. 다른 구현예에 있어서, 그러한 고위의 형태가 예비형성되고, 그 후에 탄소 나노튜브의 성장이 그 표면 상에 일어날 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 전술한 유리 기판 형태를 총괄하여 유리 섬유라 지칭한다.
- [0029] 필라멘트는 일반적으로 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $100\mu\text{m}$ 범위의 직경을 가진 높은 애스펙트비(aspect ratio)를 가진 섬유를 포함한다. 조방사는 비틀어지고, 가늘어지고, 이물질이 제거된, 섬유의 소프트 스트랜드(soft strand)를 포함한다.
- [0030] 얀은 비틀린 필라멘트의 밀접하게 합쳐진 다발(bundle)을 포함하고, 얀에서 각각의 필라멘트 직경은 비교적 균일하다. 얀은 '텍스(tex)'(직선 길이 1,000m당 g으로 표시되는 중량) 또는 '데니어(denier)'(10,000야드당 파운드로 표시되는 중량)로 기재되는 다양한 중량을 가진다. 얀에 대해, 전형적인 텍스 범위는 보통 약 200 내지 약 2000이다.
- [0031] 섬유 브레이드는 조밀하게 묶인 섬유의 로프형 구조를 나타낸다. 그러한 로프형 구조는 예를 들면 얀으로부터 조립될 수 있다. 브레이드화(braided) 구조는 중공부(hollow portion)를 포함할 수 있다. 대안적으로, 브레이드화 구조는 또 다른 코어 물질 주위에 조립될 수 있다.

- [0032] 섬유 토우는 비틀리지 않은 필라멘트가 합쳐진 다발을 포함한다. 얀에서와 마찬가지로, 섬유 토우의 필라멘트 직경은 일반적으로 균일하다. 섬유 토우도 또한 다양한 중량을 가지고 통상은 약 200 내지 약 2000의 텍스 범위를 가진다. 또한, 섬유 토우는 흔히, 예를 들면 12K 토우, 24K 토우, 48K 토우 등과 같은 섬유 토우에 있는 1000 필라멘트의 갯수에 의해 구분된다.
- [0033] 테입은 예를 들면 위브(weave) 또는 부직 편평화(flattened) 섬유 토우로서 조립될 수 있는 섬유 물질이다. 테입은 폭이 여러 가지이며, 일반적으로 리본과 유사한 2면 구조이다. 본 명세서에 기재된 다양한 구현예에 있어서, 탄소 나노튜브는 테입의 일면 또는 양면 상에 성장될 수 있다. 또한, 여러 가지 타입, 직경 또는 길이의 탄소 나노튜브가 테입의 각각의 면에 성장될 수 있는데, 이것은 특정 용도에 유리할 수 있다.
- [0034] 몇몇 구현예에 있어서, 섬유 물질은 직물 또는 시트형 구조물로 직조될 수 있다. 이러한 것으로는 전술한 테입 이외에도, 예를 들면, 직조된 직물, 부직 섬유 매트, 메쉬 및 섬유 플라이가 포함된다.
- [0035] 유리 기판 상에 성장한 탄소 나노튜브의 타입은 일반적으로 제한없이 변경될 수 있다. 다양한 구현예에 있어서, 유리 기판 상에 성장한 탄소 나노튜브는, 예를 들면, 단일벽(single-wall) 탄소 나노튜브, 2중벽 탄소 나노튜브, 다중벽 탄소 나노튜브 및 이것들의 임의의 조합을 포함하는 폴리렌(fullerene) 패밀리의 탄소로 이루어진 임의의 갯수의 원통형 동소체(allo trope)일 수 있다. 당업자는, 유리 기판 상에 성장된 탄소 나노튜브의 타입이 탄소 나노튜브 성장 조건, 특히 탄소 나노튜브의 성장을 제어하기 위해 사용되는 촉매 조성 및 촉매 나노입자 크기를 조절함으로써 변동될 수 있음을 인식할 것이다. 몇몇 구현예에 있어서, 탄소 나노튜브는 폴리렌 형 구조물로 캡핑(capping)될 수 있다. 즉, 그러한 구현예에서 탄소 나노튜브는 폐쇄된 단부를 가진다. 그러나, 다른 구현예에 있어서, 탄소 나노튜브는 단부가 개방된 상태로 유지될 수 있다. 몇몇 구현예에 있어서, 폐쇄된 탄소 나노튜브 단부는 적절한 산화제(예컨대, $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$)에 의한 처리를 통해 개방될 수 있다. 몇몇 구현예에 있어서, 탄소 나노튜브는 유리 기판 상에 성장된 후 다른 물질을 둘러쌀 수 있다. 몇몇 구현예에 있어서, 탄소 나노튜브는 유리 기판 상에 성장된 후 공유결합 방식으로 작용화될 수 있다. 몇몇 구현예에 있어서, 탄소 나노튜브의 작용화를 촉진하기 위해 플라즈마 공정이 사용될 수 있다.
- [0036] 탄소 나노튜브는 그것이 가지는 키랄리티(chirality)에 따라 금속성, 반금속성 또는 반도체성일 수 있다. 탄소 나노튜브의 키랄리티를 명시하는 확립된 명명 체계를 당업자는 인식할 것이고, 이중 인덱스(n, m)로 구별되는데, n 과 m 은 튜브형 구조로 형성될 때 육각형 흑연의 컷(cut)과 랩핑(wrapping)을 기술하는 정수이다. 다양한 구현예에 있어서, 본 발명의 구현예에 따라 유리 기판 상에 성장시킨 탄소 나노튜브는 임의의 특정 키랄리티 또는 키랄 형태의 혼합물로 되어 있을 수 있다.
- [0037] 키랄리티 이외에도, 탄소 나노튜브의 직경도 탄소 나노튜브의 전기 전도성 및 열 전도성과 관련된 성질에 영향을 준다. 탄소 나노튜브의 합성에 있어서, 탄소 나노튜브의 직경은 주어진 크기의 촉매 나노입자를 이용하여 제어될 수 있다. 전형적으로는, 탄소 나노튜브의 직경은 그의 형성에 촉매작용하는 촉매 나노입자의 직경에 근접한다. 따라서, 탄소 나노튜브의 성질은 일 측면에서는, 예를 들면, 그것의 합성에 사용되는 촉매 조성을 조절함으로써 제어될 수 있다. 비제한적 예로서, 약 1nm 내지 약 5nm의 직경을 가지는 촉매 나노입자를 사용하여 주로 단일벽 탄소 나노튜브를 성장시킬 수 있다. 이보다 큰 촉매 나노입자를 사용하여 주로 다중벽 탄소 나노튜브를 제조할 수 있는데, 다중벽 탄소 나노튜브는 복수 개의 나노튜브층을 가지기 때문에 더 큰 직경을 가진다. 단일벽 탄소 나노튜브와 다중벽 탄소 나노튜브의 혼합물도, 탄소 나노튜브 합성에 있어서 상대적으로 큰 촉매 나노입자를 사용하여 성장시킬 수 있다. 얻고자 하는 크기의 촉매 나노입자는 다양한 상업적 소스로부터 구입할 수 있고, 또는 본 발명의 구현예에 따른 촉매 전구체로부터 원위치에서(in situ) 제조할 수 있다.
- [0038] 본 발명의 다양한 구현예에 있어서, 유리 기판 상에 성장한 탄소 나노튜브의 직경은 약 1nm 내지 약 500nm 범위일 수 있다. 몇몇 구현예에 있어서, 탄소 나노튜브의 직경은 약 1nm 내지 약 10nm 범위일 수 있다. 다른 구현예에 있어서, 탄소 나노튜브의 직경은 약 1nm 내지 약 25nm, 또는 약 5nm 내지 약 25nm, 또는 약 5nm 내지 약 30nm 범위일 수 있다. 몇몇 구현예에 있어서, 탄소 나노튜브의 직경은 약 10nm 내지 약 50nm, 또는 약 50nm 내지 약 100nm 범위일 수 있다. 다른 구현예에 있어서, 탄소 나노튜브의 직경은 약 100nm 내지 약 300nm, 또는 약 300nm 내지 약 500nm 범위일 수 있다. 촉매 물질의 농도가 매우 높은 경우에, 가열시 응집현상(agglomeration)은 크기가 약 50nm 이상인 탄소 나노튜브를 생성하는 커다란 촉매 나노입자를 초래할 수 있다. 촉매 물질의 농도가 상대적으로 낮은 경우에는, 농도에 대한 민감성이 덜하고, 크기가 약 1nm 내지 약 30nm의 범위 또는 심지어 약 50nm에 달하는 탄소 나노튜브가 생성될 수 있다.
- [0039] 몇몇 구현예에 있어서, 유리 기판 상에 성장한 탄소 나노튜브의 평균 길이는 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $1,000\mu\text{m}$ 일 수 있으

며, 이 범위 사이의 모든 값들과 부분범위(subrange)를 포함한다. 몇몇 구현예에 있어서, 탄소 나노튜브의 평균 길이는 약 $1\mu\text{m}$ 미만, 예를 들면, 약 $0.5\mu\text{m}$ 이하일 수 있으며, 이 범위 사이의 모든 값들과 부분범위를 포함한다. 몇몇 구현예에 있어서, 탄소 나노튜브의 평균 길이는 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $10\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 이 범위 사이의 모든 값들과 부분범위를 포함한다. 일반적으로, 본 발명의 구현예에서 촉매 물질의 부하(loadering)를 높일수록 탄소 나노튜브 성장 속도를 높이고 더 긴 탄소 나노튜브를 형성하는 데 유리할 수 있다.

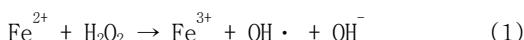
[0040] 몇몇 구현예에 있어서, 본 발명의 방법의 촉매 물질은 촉매 및/또는 촉매 전구체일 수 있다. 즉, 상기 촉매 물질은 몇몇 구현예에 있어서, 탄소 나노튜브의 형성에 직접 촉매작용할 수 있는 활성 촉매일 수 있다. 예를 들면, 상기 촉매 물질은 추가의 변형(transformation)이나 활성화를 필요로 하지 않고, 탄소 나노튜브의 형성에 직접 촉매작용할 수 있는 촉매 나노입자(예컨대, 전이 금속 나노입자 또는 란탄계 금속 나노입자)일 수 있다. 다른 구현예에 있어서, 상기 촉매 물질은, 초기에는 촉매적으로 비활성이지만, 하나 이상의 화학적 변형을 통해 활성 촉매로 변환될 수 있는 촉매 전구체일 수 있다. 활성 촉매로의 그러한 변환은, 유리 기판이 탄소 나노튜브 성장 조건에 노출되기 전 및/또는 노출되는 동안 일어날 수 있다. 본 발명의 구현예에 따르면, 촉매 전구체는 적합한 탄소 나노튜브 성장 조건에 노출되기 전에 별도의 환원 단계(예컨대, H_2)에 노출되지 않고 활성 촉매로 변환될 수 있다.

[0041] 몇몇 구현예에 있어서, 상기 촉매 물질은 촉매 나노입자의 형태로 되어 있을 수 있다. 다른 구현예에 있어서, 상기 촉매 물질은 촉매 전구체의 형태로 되어 있을 수 있다. 본 발명의 구현예에서, 촉매 전구체는 예비형성된 촉매 나노입자에 의해 우수한 탄소 나노튜브 성장 속도를 나타낼 수 있는 것으로 밝혀졌다. 몇몇 구현예에 있어서, 촉매 전구체는 전이 금속염 또는 전이 금속염들의 조합일 수 있다. 전이 금속염의 예로는, 전이 금속 질산염, 전이 금속 아세트산염, 전이 금속 시트르산염, 전이 금속 염화물, 전이 금속 불화물, 전이 금속 브롬화물, 전이 금속 요오드화물, 그의 수화물, 및 이것들의 조합이 포함된다. 그러한 전이 금속염은 가열되면, 이하에서 보다 상세히 설명하는 바와 같이 발생하는 활성 촉매로의 변환과 함께 전이 금속 산화물로 변형될 수 있다. 또 다른 구현예에 있어서, 전이 금속 탄화물, 전이 금속 질화물, 또는 전이 금속 산화물이 촉매 물질로서 사용될 수 있다. 본 발명의 방법을 실시하기에 적합한 전이 금속염의 예로는, 철(II) 질산염, 철(III) 질산염, 코발트(II) 질산염, 니켈(II) 질산염, 구리(II) 질산염, 철(II) 아세트산염, 철(III) 아세트산염, 코발트(II) 아세트산염, 니켈(II) 아세트산염, 구리(II) 아세트산염, 철(II) 시트르산염, 철(III) 시트르산염, 철(III) 암모늄 시트레이트, 코발트(II) 시트르산염, 니켈(II) 시트르산염, 구리(II) 시트르산염, 철(II) 염화물, 철(III) 염화물, 코발트(II) 염화물, 니켈(II) 염화물, 구리(II) 염화물, 이것들의 수화물, 및 이것들의 조합이 포함된다. 또 다른 구현예에 있어서, 란탄계 금속염, 그의 수화물, 및 그의 조합이 촉매 전구체로서 사용될 수 있다.

[0042] 보다 특별한 구현예에 있어서, 촉매 전구체는 철(II)염 또는 그의 수화물 및 코발트(II)염 또는 그의 수화물의 조합일 수 있다. 몇몇 구현예에 있어서, 촉매 전구체는 하나 이상의 전이 금속염과 과산화수소 또는 다른 산화제의 반응으로부터 형성될 수 있다. 몇몇 구현예에 있어서, 상기 반응은 촉매 물질을 증착시키는 용액 중에서 일어날 수 있다.

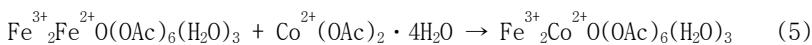
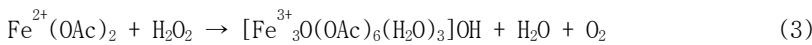
[0043] 철(II)염 또는 그의 수화물(특히 철(II) 아세트산염 또는 그의 수화물) 및 코발트(II)염 또는 그의 수화물(특히 코발트(II) 아세트산염 또는 그의 수화물)을 함유하는 촉매 전구체의 경우에, 궁극적으로 보다 활성인 촉매(예컨대, 철-코발트 합금)를 제공하는 촉매 전구체를 형성하기 위해 과산화수소를 사용할 수 있다. 놀랍게도, 과산화수소, 철(II) 아세트산염 또는 그의 수화물 및 코발트(II) 아세트산염 또는 그의 수화물의 반응으로부터 형성되는 촉매 전구체는, 유리 기판 상에 탄소 나노튜브를 성장시키는 데 특히 효과적인 활성 촉매로 변환될 수 있다는 사실이 발견되었다. 또한, 전술한 촉매 전구체를 함유하는 용액에 과산화수소를 첨가하면 전이 금속염의 용해도를 유리하게 증가시킬 수 있다.

[0044] 이론이나 메커니즘에 얹매이는 것은 아니지만, 과산화수소, 철(II) 아세트산염 및 코발트(II) 아세트산염의 반응으로부터 촉매 전구체를 형성하는 것은 펜톤 시약(Fenton's reagent)의 화학에 의거한 반응(하기 식 1과 2)에서 철(II)의 변환에 의해 시작되는 것으로 생각된다.



[0047] 철(II) 아세트산염의 경우에, 초기 산화 생성물은 염기성 철(II) 아세트산염이고, 이것은 후속적으로 비슷한 구

조를 가지는 것으로 추정되는 혼합 원자가(mixed valence) 철(II)/철(III) 화합물을 형성한다. 코발트(II) 아세트산염의 존재 하에서, 역시 비슷한 구조를 가지는 혼합 금속 철(III)/코발트(II) 화합물이 형성되는 것으로 추정된다. 도 1A 및 1B는 각각, 전술한 바와 같이 제조된 염기성 철(III) 아세트산염 및 혼합 철(III)/코발트(II) 화합물의 추정되는 구조를 나타낸다. 혼합 금속 화합물의 형성은 식 (3)~(5)로 표시된다(OAc=아세테이트= $C_2H_3O_2^-$).



[0051] 혼합 금속 화합물 이외에도, 상기 반응 혼합물은 잔류 염기성 철(III) 아세트산염 및 미반응 코발트(II) 아세트산염을 함유할 수 있다. 혼합 금속 화합물에 추가하여, 이러한 물질 각각은 또한 이하에 기재되는 구현예에 따른 활성 촉매로 변환될 수 있다.

[0052] 유리 기판 상에 상기 촉매 전구체가 증착된 후, 중간(intermediate) 촉매 상태를 형성하도록 가열이 이루어질 수 있다. 즉, 혼합 금속 화합물, 염기성 철(III) 아세트산염, 및 코발트(II) 아세트산염은 열에 의해 분해되어 유리 기판 상에 금속 산화물을 형성할 수 있다. 전술한 다른 촉매 전구체도 마찬가지 방식으로 열에 의해 분해되어 중간 촉매 상태를 형성할 수 있다. 몇몇 구현예에 있어서, 가열은 약 300°C 이상의 온도에서 이루어질 수 있다. 다른 구현예에 있어서, 가열은 약 450°C 이상의 온도에서 이루어질 수 있다. 이 경우에, 염기성 철(III) 아세트산염은 열에 의해 준안정한 γ -철(III) 산화물(마그헤마이트(maghemitite))과 안정한 α -철(III) 산화물(헤마타이트(hematite))로 분해되고, 코발트(II) 아세트산염은 열에 의해 산화코발트(CoO)로 분해되고, 혼합 금속 화합물은 열에 의해 코발트 페라이트($CoFe_2O_4$)로 분해된다. 다양한 기체 부산물도 생성될 수 있다. 열적 분해 생성물의 화학적 식별특성(chemical identity)은 고해상도 전이 전자 현미경, 전자 회절 분광법(결정 구조의 d-스페이싱), 및 에너지-분산형 X선 분광법(원소 조성)을 통해 판정될 수 있다. 이 경우에, d-스페이싱과 원소 조성은 지정된 화학적 식별특성과 고도로 일치했다.

[0053] 중간 촉매 상태는 형성된 다음, 별도의 촉매 활성화 단계 없이 직접 활성 촉매(예컨대, 촉매 나노입자)로 변환될 수 있다. 대조적으로, 종래 기술에서는 탄소 나노튜브 성장과 함께 진행되기 전에 별도의 단계에서 수소로 탄소 나노튜브 촉매를 활성화시키는 것이 통상적이다. 본 발명의 구현예에 있어서, 활성 촉매의 형성은 중간 촉매 상태가 탄소 나노튜브 성장 조건에 노출되었을 때 이루어질 수 있다. 예를 들면, 탄소 나노튜브 성장 반응기에서 아세틸렌을 700°C에서 열분해시키면 수소 가스와 원자 상태의 탄소가 형성된다. 수소 가스는 전이 금속 산화물과 반응하여 0가의(zero-valent) 전이 금속 촉매 나노입자를 생성할 수 있다. 그후, 전이 금속 탄화물의 형성에 이어서 촉매 입자 내로 탄소를 확산시킴으로써 탄소 나노튜브를 형성할 수 있다.

[0054] 전술한 혼합 금속 화합물로부터 제조된 활성 촉매에 대해, 고해상도 변환 전자 현미경, 전자 회절 분광법, 및 에너지-분산형 X선 분광법을 다시 사용하여, 탄소 나노튜브 성장 조건에 노출되었을 때 생성된 활성 촉매 입자의 정체(identity)를 판정하였다. 철(II) 대 코발트(II)를 약 5.6:1의 몰비로 함유하는 초기의 철(II) 아세트산염/코발트(II) 아세트산염 용액의 경우에, 다음과 같은 물질이 확인되었다: Fe(55.1%~83.3%), Co(0%~6.7%) 및 Fe/Co 합금(0%~19.2%). 또한, 탄소 나노튜브 성장 조건에 노출된 후, 잔류 산화철, 산화코발트 및 코발트 페라이트가 관찰되었다.

[0055] 도 2~4는 철(II) 아세트산염, 코발트(II) 아세트산염 및 과산화수소를 함유하는 용액으로부터 형성된 촉매 또는 촉매 전구체의 SEM 이미지를 나타낸다. 도 2는 유리 섬유 기판 상의 탄소 나노튜브 촉매 전구체의, 8k 배율로 나타낸 SEM 이미지이다. 도 3은 유리 섬유 기판 상의 탄소 나노튜브 촉매 전구체의, 70k 배율로 나타낸 SEM 이미지이다. 도 4는 철-코발트 합금 촉매로부터 유리 섬유 기판 상에 성장시킨 탄소 나노튜브의 1k 배율 SEM 이미지이다. 도 5는 촉매 입자로부터 성장시킨 다중벽 탄소 나노튜브의 SEM 이미지이다.

[0056] 도 6은 탄소 나노튜브 성장 조건에 노출되기 전과 노출 후의 촉매 입자 크기에 대한 도표이다. 탄소 나노튜브 성장 조건에 노출되기 전에, 평균 입자 크기는 약 25nm($25.2nm \pm 16.0nm$)였고, 탄소 나노튜브 성장 조건에 노출된 후, 평균 입자 크기는 약 12~13nm($12.5nm \pm 8.3nm$)였다. 일반적으로, 입자 크기는 약 5nm 내지 약 50nm의 범위였다.

[0057]

몇몇 구현예에 있어서, 비촉매 물질도 촉매 물질과 함께 본 발명의 방법에 사용될 수 있다. 탄소 나노튜브는 비촉매 물질 없이 유리 기판 상에 성장될 수 있지만, 촉매 물질과 함께 비촉매 물질을 사용하면, 많은 경우에 탄소 나노튜브 성장 속도를 향상시킬 수 있다. 이론이나 메커니즘에 얹매이려는 것은 아니지만, 비촉매 물질은 탄소 나노튜브의 성장을 억제할 수 있는 촉매 물질과 유리 기판의 상호작용을 제한하는 것으로 생각된다. 또한, 비촉매 물질은 촉매 전구체가 활성 촉매 내에 용해되는 것을 촉진할 수 있는 것으로 생각된다. 비촉매 물질은 유리 기판에 대한 바인더로서도 작용할 수 있고, 그 결과 촉매 물질 및 후속적으로 성장된 탄소 나노튜브의 유리 기판에 대한 강화된 앵커링(anchoring)을 촉진한다. 또한, 비촉매 물질은 유리 기판의 표면을 보호하고 탄소 나노튜브 성장시 손상되지 않도록 그 표면을 차폐하는, 열 장벽(thermal barrier)으로서 작용할 수 있다.

[0058]

촉매 전구체와 함께 비촉매 물질을 사용하면, 촉매 전구체를 탄소 나노튜브 성장에 적합한 활성 촉매로 변환시키기 위한 별도의 환원 작업 없이 유리 기판 상에 탄소 나노튜브를 성장시킬 수도 있다. 즉, 탄소 나노튜브 성장 조건에 노출되었을 때 탄소 나노튜브를 유리 기판 상에 직접 성장시키기 위해 본 발명의 구현예에서 촉매 전구체를 비촉매 물질과 함께 사용할 수 있다. 몇몇 구현예에 있어서, 촉매 전구체로부터 활성 촉매를 형성하는 공정은 중간 촉매 상태(예컨대, 전이 금속 산화물)을 형성하는 공정을 포함할 수 있다. 몇몇 구현예에 있어서, 본 발명의 방법은, 유리 기판이 탄소 나노튜브 성장 조건에 노출되어 있을 때, 선택적으로는 유리 기판이 이송되는 동안, 촉매 전구체 또는 중간 촉매 상태로부터 촉매 나노입자를 형성하는 단계를 포함한다. 또 다른 구현예에 있어서, 본 발명의 방법은, 유리 기판이 탄소 나노튜브 성장 조건에 노출되기 전에, 촉매 전구체 또는 중간 촉매 상태로부터 촉매 나노입자를 형성하는 단계를 포함한다. 예를 들면, 촉매 전구체 또는 중간 촉매 상태를 수소에 노출시키는 공정과 같은 별도의 촉매 활성화 작업이 수행될 수 있다. 몇몇 구현예에 있어서, 촉매 전구체 또는 중간 촉매 상태가 유리 기판 상에 증착되거나 형성될 수 있고, 이어서 유리 기판은 추후에 이용되도록 저장될 수 있다. 즉, 유리 기판은 촉매 전구체 또는 중간 촉매 상태로 로딩된 다음, 나중 시점에서 탄소 나노튜브 성장 조건에 노출될 수 있다.

[0059]

본 발명의 방법을 실시하기에 적합한 비촉매 물질은 일반적으로, 탄소 나노튜브 성장 조건에 불활성인 물질이다. 전술한 바와 같이, 그러한 비촉매 물질은 촉매 물질을 안정화시킴으로써 탄소 나노튜브 성장을 촉진시키도록 추가로 이용될 수 있다. 몇몇 구현예에 있어서, 비촉매 물질은 알루미늄-함유 화합물, 실리콘-함유 화합물, 또는 이것들의 조합일 수 있다. 알루미늄-함유 화합물의 예로는, 알루미늄염(예컨대, 질산알루미늄 및 아세트산알루미늄) 또는 그의 수화물이 포함된다. 실리콘-함유 화합물의 예로는, 유리와 같은 이산화규소 포뮬레이션, 실리케이트 및 실란이 포함된다. 몇몇 구현예에 있어서, 알콕시실란, 알루목산, 알루미나 나노입자, 스판 온 글라스(spin on glass), 또는 유리 나노입자를 비촉매 물질로서 사용할 수 있다.

[0060]

비촉매 물질이 본 발명의 방법에서 사용될 때, 촉매 물질은 비촉매 물질 이전, 이후, 또는 비촉매 물질과 동시에 증착될 수 있다. 몇몇 구현예에 있어서, 촉매 물질은 비촉매 물질 이전에 증착될 수 있다. 즉, 그러한 구현예에서, 촉매 물질은 유리 기판과 비촉매 물질 사이에 증착된다. 다른 구현예에 있어서, 촉매 물질은 비촉매 물질 이후에 증착될 수 있다. 즉, 그러한 구현예에서, 비촉매 물질이 유리 기판과 촉매 물질 사이에 증착된다. 또 다른 구현예에 있어서, 촉매 물질은 비촉매 물질 이전에 증착될 수 있다. 즉, 그러한 구현예에서, 촉매 물질은 비촉매 물질과 동시에 증착될 수 있다. 증착 순서와는 관계없이, 촉매 물질과 비촉매 물질의 조합은 유리 기판 상에 촉매 코팅을 형성한다. 몇몇 구현예에 있어서, 촉매 코팅은 약 5nm 내지 약 1 μ m 범위의 두께를 가진다. 다른 구현예에 있어서, 촉매 코팅은 약 5nm 내지 약 100nm, 또는 약 10nm 내지 약 50nm 범위의 두께를 가진다.

[0061]

몇몇 구현예에 있어서, 촉매 물질과 비촉매 물질은 각각 용액으로부터 증착될 수 있다. 몇몇 구현예에 있어서, 촉매 물질과 비촉매 물질의 농도는 일반적으로 약 0.1mM 내지 약 1.0M 범위일 수 있다. 다른 구현예에 있어서, 촉매 물질과 비촉매 물질은 각각 약 0.1mM 내지 약 50mM, 또는 약 10mM 내지 약 100mM, 또는 약 50mM 내지 약 1.0M, 또는 약 1.0M 내지 약 2.0M 범위의 농도를 가질 수 있다. 촉매 물질과 비촉매 물질은 증착시 동일한 용액 중에, 또는 분리된 용액 중에 존재할 수 있다. 촉매 물질과 비촉매 물질이 동일한 용액 중에 존재할 때, 전술한 농도 범위는 전체적 용액 농도를 의미하는 것이 아니고, 용액 중의 각 성분의 농도를 의미한다. 몇몇 구현예에 있어서, 촉매 물질과 비촉매 물질은, 단일 용액이 형성될 때 단일 용액으로부터 유리 기판 상에 증착될 수 있다. 즉, 탄소 나노튜브 성장 조건에 노출시키기에 적합한 촉매-로딩된 섬유가 단일 작업 공정으로 제조될 수 있다.

[0062]

용액(들) 중에 사용되는 용매는, 촉매 물질과, 존재할 경우 비촉매 물질을 효과적으로 용해시키거나 분산시키는 것인 한, 일반적으로 제한없이 다양하게 사용될 수 있다. 물 이외에도, 특히 적합한 용매로는, 예를 들면, 알

코올(예컨대, 메탄올, 에탄올, 또는 이소프로판올), 에스테르(예컨대, 메틸 아세테이트 또는 에틸 아세테이트), 케톤(예컨대, 아세톤 또는 부타논), 및 이것들의 혼합물이 포함된다. 몇몇 구현예에 있어서, 전이 금속염이 충분히 용해되지 않는 용매에서의 전이 금속염의 용해도를 얻기 위해 소량의 공용매(co-solvent)를 첨가할 수 있다. 그러한 공용매의 예로는, 글라임, 디글라임, 트리글라임, 테트라글라임, 디메틸포름아미드, 및 디메틸설폐사이드가 포함된다. 일반적으로, 용매가 탄소 나노튜브 성장 조건에 노출되기 전에 용이하게 제거될 수 있으려면, 비교적 낮은 비등점을 가진 용매가 바람직하다. 용매의 용이한 제거는 촉매 물질의 균질한 코팅의 형성을 촉진할 수 있다. 비등점이 높은 용매, 또는 유리 기판 상에 고여있기 쉬운 용매 중에서는, 촉매 물질의 불균일한 분포가 일어날 수 있고, 그 결과 탄소 나노튜브의 성장이 불량해질 수 있다.

[0063] 비촉매 물질이 포함되는 것이 본 발명의 방법에서는 유리할 수 있지만, 비촉매 물질의 양에는 지나치면 탄소 나노튜브 성장이 억제되는 상한이 있을 수 있다. 이것은 특히 비촉매 물질이 촉매 물질 이후에 또는 촉매 물질과 동시에 증착되는 경우에 그러하다. 그러한 한계량은 비촉매 물질이 촉매 물질 이전에 증착되는 경우에는 반드시 적용되는 것은 아니다. 과다한 비촉매 물질이 포함되면, 비촉매 물질은 촉매 물질을 과도하게 코팅하게 됨으로써, 탄소 공급원료(feedstock)가 촉매 물질 내에 확산되는 것을 방해하여 탄소 나노튜브의 성장이 차단될 수 있다. 몇몇 구현예에 있어서, 비촉매 물질 대 촉매 물질의 몰비는 약 6:1 이하일 수 있다. 다른 구현예에 있어서, 비촉매 물질 대 촉매 물질의 몰비는 약 2:1 이하일 수 있다.

[0064] 몇몇 구현예에 있어서, 촉매 물질과 비촉매 물질은, 예를 들면, 스프레이 코팅, 딥(dip) 코팅, 용액-코팅 롤러의 어플리케이션 또는 유사한 용액 기반(solution-based) 증착 기술과 같은 기술 또는 기술들의 조합에 의해 증착될 수 있다. 몇몇 구현예에 있어서, 촉매 물질은 제1 용액으로부터 증착되고, 비촉매 물질은 제2 용액으로부터 증착될 수 있다. 그러한 구현예에서, 촉매 물질은 비촉매 물질의 증착 이전 또는 이후에 증착될 수 있다. 다른 구현예에 있어서, 촉매 물질과 비촉매 물질은 동일한 용액으로부터 동시에 증착될 수 있다. 당업자에게는 명백한 바와 같이, 다양한 증착 기술은 다양한 양의 촉매 물질 및/또는 비촉매 물질이 유리 기판 상에 증착되는 결과를 가져올 수 있다. 용매 기반 증착 기술에서 용매 또는 공용매로서 물이 사용될 때, 상이한 수분 함량이 유리 기판에 부여될 수 있다.

[0065] 몇몇 구현예에 있어서, 유리 기판의 수분 함량은 촉매 물질 및/또는 비촉매 물질을 증착하는 데 사용된 기술에 의존할 수 있다. 용액 기반 증착 기술에 의해 증착될 때, 예를 들면 체류 시간, 작업 속도 및 증착 형태(예컨대, 침지(submersion) 대비 롤러 코팅)와 같은 인자가 유리 기판의 수분 함량에 영향을 줄 수 있다. 몇몇 구현예에 있어서, 증착 후 유리 기판의 수분 함량은 약 0.1중량% 내지 약 200중량% 범위일 수 있다. 다른 구현예에 있어서, 유리 기판의 수분 함량은 약 0.1중량% 내지 약 10중량%, 또는 약 5중량% 내지 약 20중량%, 또는 약 10중량% 내지 약 50중량%, 또는 약 50중량% 내지 약 100중량%, 또는 약 100중량% 내지 약 200중량% 범위일 수 있다. 유리 기판의 수분 함량이 가변적이어서 촉매 질량 표면 피복률(coverage)의 값의 범위가 넓어질 수 있다.

[0066] 유리 기판 상에 증착된 촉매 물질과 비촉매 물질의 양은 증착 기술 및 부여된 수분 함량에 의존할 수 있다. 몇몇 구현예에 있어서, 유리 기판 상에 증착된 촉매 물질 및/또는 비촉매 물질의 질량 표면 피복률은 각각 약 0.0001g/m² 내지 약 0.2g/m² 범위일 수 있다. 다른 구현예에 있어서, 촉매 물질 및/또는 비촉매 물질의 질량 표면 피복률은 각각 약 0.0001g/m² 내지 약 0.002g/m², 또는 약 0.002g/m² 내지 약 0.005g/m², 또는 약 0.005g/m² 내지 약 0.02g/m², 또는 약 0.01g/m² 내지 약 0.05g/m², 또는 약 0.05g/m² 내지 약 0.2g/m² 범위일 수 있다.

[0067] 몇몇 구현예에 있어서, 탄소 나노튜브 성장 방법은, 유리 섬유 기판 상에 촉매 전구체를 증착시키는 단계, 유리 섬유 기판 상에 비촉매 물질을 증착시키는 단계, 탄소 나노튜브 성장 조건에 노출되었을 때 탄소 나노튜브를 형성하도록 작용할 수 있는 촉매로 상기 촉매 전구체를 변환시키는 단계, 및 상기 유리 섬유 기판이 이송되고 있을 때 상기 유리 섬유 기판을 탄소 나노튜브 성장 조건에 노출시켜 탄소 나노튜브를 상기 유리 섬유 기판 상에 성장시키는 단계를 포함한다.

[0068] 몇몇 구현예에 있어서, 탄소 나노튜브 성장 방법은, 물, 과산화수소, 철(II)염 또는 그의 수화물, 및 코발트(II)염 또는 그의 수화물을 함유하는 용액으로 하여금, 상기 용액 중에서 촉매 전구체를 형성시키는 단계; 상기 촉매 전구체를 유리 섬유 기판 상에 증착시키는 단계; 유리 섬유 기판 상에 비촉매 물질을 증착시키는 단계; 탄소 나노튜브 성장 조건에 노출되었을 때 탄소 나노튜브를 형성하도록 작용할 수 있는 촉매로 상기 촉매 전구체를 변환시키는 단계; 및 상기 유리 섬유 기판을 탄소 나노튜브 성장 조건에 노출시켜 탄소 나노튜브를 상기 유리 섬유 기판 상에 성장시키는 단계를 포함한다. 몇몇 구현예에 있어서, 철 대 코발트의 몰비는 약 5:1 내지 약 6:1 범위일 수 있다. 몇몇 구현예에 있어서, 철 대 코발트의 몰비는 약 20:1에 이하일 수 있다.

- [0069] 앞에서 상세히 설명한 바와 같이, 상기 구현예들에서 형성된 촉매는 적어도 철-코발트 합금을 포함할 수 있다. 또한 앞에서 상세히 설명한 바와 같이, 촉매 전구체를 촉매로 변환시키는 공정은 촉매 전구체를 가열하여 중간 촉매 상태를 형성하는 단계 및 상기 중간 촉매 상태를 탄소 나노튜브 성장 조건에 노출시켜 촉매를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0070] 촉매 물질을 증착시킨 후, 유리 기판 상에 탄소 나노튜브를 성장시키기 위해 화학적 증착(CVD)-기반 방법 또는 다른 탄소 나노튜브 성장 방법을 사용할 수 있다. 탄소 나노튜브 합성을 위한 예시적인 방법으로는, 마이크로-캐비티, 열적- 또는 플라즈마-증강 CVD 기술, 레이저 어블레이션, 아크 방전, 화염 합성법 및 고압 일산화탄소 (HiPCO) 합성법이 포함되고, 이것들은 모두 당업자에게 알려져 있다. 몇몇 구현예에 있어서, CVD-기반 성장 방법은 플라즈마-증강형일 수 있다. 몇몇 구현예에 있어서, 탄소 나노튜브를 성장시키는 방법은 탄소 나노튜브 성장 조건에 노출되는 동안, 유리 기판이 반응기를 통해 이송되는 상태에서 연속적으로 이루어질 수 있다.
- [0071] 본 명세서에 기재된 구현예에 있어서, 탄소 나노튜브 성장은 연속적(즉, 이동식) 방식으로, 또는 배치식(즉, 정지식) 조건 하에 이루어질 수 있다. 비제한적 구현예에 있어서, 탄소 나노튜브의 성장은 연속적 탄소 나노튜브 성장에 적합한 반응기에서 이루어질 수 있다. 그러한 특징을 가진 반응기의 예는, 본 출원인이 공통 소유권을 가진, 2009월 11월 2일에 출원된 미국 특허출원 제12/611,073호 및 미국 특허 제7,261,779호에 기재되어 있고, 상기 특허 내용은 전체가 원용에 의해 본 명세서에 포함된다. 상기 반응기들은 탄소 나노튜브 성장 조건에 노출시키기 위해 반응기를 통해 기판을 연속적으로 이송하도록 설계되어 있지만, 필요한 경우에 반응기들은, 기판을 정지상태로 유지하고서 배치 방식으로 가동될 수도 있다. 기판을 통과시켜 이송할 수 있는 탄소 나노튜브 반응기의 추가적 세부 사항 및 탄소 나노튜브를 성장시키기 위한 특정한 공정의 상세한 사항은 이하에 제시된다. 본 명세서에 기재된 방법들은 특별한 탄소 나노튜브 성장 반응기에 한정되지 않으며, 당업자에게 알려져 있는 임의의 적합한 반응기가 본 발명의 방법에 이용될 수 있음을 알아야 한다.
- [0072] 탄소 나노튜브 성장은 상승시킨 온도에서 일어나는 화학적 증착법(CVD)에 의거하여 이루어질 수 있다. 특정한 온도는 촉매 선택의 함수이지만, 전형적으로는 약 500°C 내지 약 1,000°C 범위일 수 있다. 몇몇 구현예에 있어서, 상기 온도는 약 550°C 내지 약 800°C 범위일 수 있다. 다양한 구현예에서, 상기 온도는 탄소 나노튜브 성장 속도 및/또는 얻어지는 탄소 나노튜브의 직경에 영향을 줄 수 있다.
- [0073] 다양한 구현예에 있어서, 탄소 나노튜브 성장은 플라즈마-증강 방식일 수 있는 CVD-기반 공정에 의해 일어날 수 있다. CVD 공정은, 예를 들면, 아세틸렌, 에틸렌, 및/또는 메탄과 같은 탄소-함유 원료 가스에 의해 촉진될 수 있다. 탄소 나노튜브 합성 방법은 일반적으로 탄소-함유 원료 가스와 함께 주된 캐리어 가스로서 불활성 가스(예컨대, 질소, 아르곤, 및/또는 헬륨)를 사용한다. 탄소-함유 원료 가스는 전형적으로는 총 혼합물의 약 0.1% 내지 약 50%의 범위로 제공될 수 있다. CVD 성장을 위한 실질적으로 불활성인 분위기는 성장 챔버로부터 수분과 산소를 제거함으로써 만들어질 수 있다.
- [0074] 탄소 나노튜브 성장의 방향에 영향을 주기 위해, 선택적으로 강한 플라즈마-생성 전기장(electric field)를 이용할 수 있다. 플라즈마는 성장 공정중에 전기장을 제공함으로써 생성될 수 있다. 플라즈마 스프레이의 기하학적 형태와 전기장을 적절히 조절함으로써, 수직으로 정렬된(즉, 금속 표면에 대해 수직인) 탄소 나노튜브를 합성할 수 있다. 특정한 조건 하에서는, 플라즈마의 부재 하에서도, 밀접-배치된 탄소 나노튜브가 실질적으로 수직인 성장 방향을 유지함으로써, 카펫이나 금의 모양으로 탄소 나노튜브의 고밀도 어레이를 형성할 수 있다.
- [0075] 몇몇 구현예에 있어서, 탄소 나노튜브 합성용 저온 탄소 플라즈마의 제트를 생성하기 위해 아세틸렌 가스를 이온화할 수 있다. 탄소 플라즈마는 유리 기판 방향으로 조준된다. 따라서, 몇몇 구현예에 있어서, 유리 기판 상에 탄소 나노튜브를 합성하는 방법은, (a) 탄소 플라즈마를 형성하는 단계; 및 (b) 유리 기판 상에 배치된 촉매 물질에 대해 상기 탄소 플라즈마를 조준하는 단계를 포함한다. 몇몇 구현예에 있어서, 유리 기판은 탄소 나노튜브 성장을 촉진하기 위해 약 550°C 내지 약 800°C로 적극적으로 가열될 수 있다. 탄소 나노튜브의 성장을 개시하기 위해, 2종 이상의 가스, 즉 불활성 캐리어 가스(예컨대, 아르곤, 헬륨 또는 질소)와 탄소-함유 원료 가스(예컨대, 아세틸렌, 에틸렌, 에탄을 또는 메탄)를 반응기 내에 주입한다.
- [0076] 몇몇 구현예에 있어서, 탄소 나노튜브의 성장은 연속적 합성과 섬유 물질 상의 탄소 나노튜브의 성장용으로 설계된 특수한 직사각형 반응기에서 이루어질 수 있다. 그러한 반응기는 본 출원인이 공통 소유권을 가지고 공동 계류중인 미국 특허출원 12/611,073에 기재되어 있고, 상기 특허 내용은 원용에 의해 본 명세서에 포함된다. 이 반응기는 탄소 나노튜브의 대기압 성장을 이용하는 것으로, 연속적 탄소 나노튜브 성장 공정에 쉽게 도입될 수 있다. 또한, 상기 반응기는, 필요하다면, 유리 기판이 정지 상태로 유지되는 가운데 배치 방식으로 가동될 수도 있다. 필요할 경우에는, 정지형 탄소 나노튜브 성장을 위한 보다 통상적인 반응기를 사용할 수도 있다.

몇몇 구현예에 있어서, 멀티존(multi-zone) 반응기에서, 대기압과 약 550°C 내지 약 800°C 범위의 온도에서 CVD 공정을 통해 탄소 나노튜브를 성장시킬 수 있다. 탄소 나노튜브 합성이 대기압에서 일어날 수 있다는 사실은, 유리 기판 상의 탄소 나노튜브 성장을 위한 연속식 처리 라인에 반응기를 용이하게 결합시키는 하나의 요인이다. 그러한 멀티존 반응기를 사용하는 인라인 연속적 처리에 따른 또 다른 이점은, 탄소 나노튜브 성장이 해당 기술 분야에서 전형적인 다른 공정 및 장치 형태에서 소요되는 분 단위 시간(또는 그 이상)과는 대조적으로 수초 단위에 이루어진다는 점이다.

[0077] 전술한 구현예에 따라 설계된 탄소 나노튜브 합성 반응기는 다음과 같은 특징을 포함할 수 있다:

[0078] 직사각형 구조의 합성 반응기: 종래에 알려져 있는 전형적인 탄소 나노튜브 합성 반응기의 단면은 원형이다. 이에 대한 이유는 몇 가지가 있는데, 예를 들면, 역사적 이유(예컨대, 원통형 반응기가 흔히 실험실에서 사용됨)와 편리함(예컨대, 원통형 반응기에서는 유체 역학을 모델링하기에 용이하고, 히터 시스템이 원형 튜브(예컨대, 석영 등)에 용이하게 허용됨), 및 제조의 용이성이 포함된다. 원통형 관례와는 달리, 본 발명은 직사각형 단면을 가진 탄소 나노튜브 합성 반응기를 제공한다. 그러한 일탈성에 대한 이유는 적어도 다음과 같은 점을 포함한다:

1) **반응기 체적의 비효율적 이용.** 반응기에 의해 처리될 유리 기판의 대다수가 비교적 평면형(예컨대, 플랫(flat) 테일, 시트형 형태 또는 스프레드 토우 또는 로빙)이기 때문에, 원형 단면은 반응기 체적을 비효율적으로 이용하게 된다. 이러한 비효율성은 예를 들어, 원통형 탄소 나노튜브 합성 반응기에 대한 예를 들어 다음과 같은 여러 가지 단점을 초래한다: a) 충분한 시스템 퍼지의 유지; 증가된 반응기 체적은 동일한 레벨의 가스 퍼지를 유지하기 위해 증가된 가스 유량을 필요로 하고, 개방된 환경에서 탄소 나노튜브의 대량 제조에 대해 비효율성을 초래함; b) 증가된 탄소-함유 원료 가스의 유량; 상기 a)에 따라 시스템 퍼지에 대한 불활성 가스 유량의 상대적 증가는 탄소-함유 원료 가스의 증가된 유량을 필요로 함. 예시된 12K 유리 섬유 로빙의 체적은 직사각형 단면을 가진 합성 반응기의 총 체적보다 약 2000배 작은 것을 생각해야 한다. 동등한 원통형 반응기(즉, 직사각형 단면 반응기와 동일한 평면화 유리 섬유 물질을 수용하는 폭을 가진 원통형 반응기)에 있어서, 유리 섬유 물질의 체적은 반응기의 체적보다 약 17,500배 작다. CVD와 같은 가스 증착 공정이 전형적으로는 압력 및 온도에 의해서만 좌우되지만, 체적이 증착의 효율성에 대해 상당한 영향을 미칠 수 있다. 직사각형 반응기의 경우에, 여전히 초과 체적이 있으며, 이 초과 체적이 불필요한 반응을 촉진한다. 그러나, 원통형 반응기는 불필요한 반응을 촉진하는 데 이용가능한 체적의 약 8배의 체적을 가진다. 경쟁적 반응이 일어날 기회가 더 크기 때문에, 원하는 반응은 원통형 반응기에서 더 느리게 효과적으로 일어난다. 탄소 나노튜브 성장에 있어서 그러한 속도의 둔화는 연속적 성장 공정의 전개에 대해 문제가 된다. 직사각형 반응기 형태의 또 다른 이점은, 체적비를 더 양호하게 하고 반응을 훨씬 더 효율적으로 하기 위해 직사각형 챔버에 대해 높이를 작게 함으로써 반응기 체적이 더욱 감소될 수 있다는 점이다. 본 명세서에 개시되는 몇몇 구현예에 있어서, 직사각형 합성 반응기의 총 체적은 합성 반응기를 통과하는 유리 기판의 총 체적의 최대 약 3,000배 더 크다. 몇몇 추가적 구현예에 있어서, 직사각형 합성 반응기의 총 체적은 합성 반응기를 통과하는 유리 기판의 총 체적보다 최대 약 4,000배 더 크다. 또 다른 추가적 구현예에 있어서, 직사각형 합성 반응기의 총 체적은 합성 반응기를 통과하는 유리 기판의 총 체적보다 최대 약 10,000배 더 크다. 또한, 원통형 반응기를 사용할 때, 직사각형 단면을 가진 반응기에 비해 동일한 유량 퍼센트를 제공하는 데 더 많은 탄소-함유 원료 가스가 필요하다는 것이 주목할 만한 점이다. 몇몇 다른 구현예에 있어서, 합성 반응기가 직사각형은 아니지만 비교적 직사각형에 유사한 다각형으로 기술되는 단면을 가지며, 원형 단면을 가진 반응기에 비해 반응기 체적에 있어서 유사한 감소를 제공한다는 것을 알아야 한다; 및 c) 문제되는 온도 분포; 비교적 소직경의 반응기가 사용될 때, 챔버의 중심으로부터 벽까지의 온도 구배(gradient)가 극히 작지만, 상업적 규모의 제조용으로 사용되는 경우와 같이 증가된 반응기 크기의 경우에, 그러한 온도 구배는 증가된다. 온도 구배는 유리 기판에 걸쳐 생성물의 품질 변동을 초래한다(즉, 생성물 품질은 방사상 위치의 함수로서 변동됨). 이 문제는 직사각형 단면을 가진 반응기를 사용하면 실질적으로 피할 수 있다. 특히, 평면형 기판이 사용될 때, 반응기 높이는 기판의 크기가 증대됨에 따라 일정하게 유지될 수 있다. 반응기의 상부와 저부 사이의 온도 구배는 본질적으로 무시할 정도이며, 따라서 열적 문제와 얻어지는 생성물-품질 변동을 피할 수 있다.

2) **가스 도입.** 해당 기술 분야에서는 일반적으로 튜브형 퍼니스가 사용되기 때문에, 전형적인 탄소 나노튜브 합성 반응기는 일 단부에서 가스를 도입하고, 타단부로 방출시킨다. 본 명세서에 개시되는 몇몇 구현예에 있어서, 가스는 반응기의 중심에 또는 목표 성장 존 내에, 대칭적으로, 반응기의 측면을 통해 또는 반응기의 상하 플레이트를 통해 도입될 수 있다. 이러한 도입 방식은, 탄소 나노튜브의 성장이 가장 활발한 위치인 시스템의 가장 고온 부분에서 유입 원료 가스가 연속적으로 보충되기 때문에, 전체적 탄소 나노튜브 성장 속도를 향상시

친다.

[0081] 조닝(zoning). 비교적 저온의(cool) 퍼지 존을 제공하는 챔버들은 직사각형 합성 반응기의 양단부로부터 연장된다. 고온의 가스를 외부 환경(즉, 직사각형 반응기의 외부)과 혼합한다면, 유리 기관의 열화가 증가되는 것으로 판정되었다. 저온의 퍼지 존은 열적 시스템과 외부 환경 사이에 베폐를 제공한다. 해당 기술 분야에 공지된 탄소 나노튜브 합성 반응기 형태에서는 전형적으로, 기관을 주의깊게(그리고 서서히) 냉각시키는 것이 요구된다. 본 발명의 직사각형 탄소 나노튜브 성장 반응기의 출구의 저온의 퍼지 존은, 연속적 인라인 가공을 위해 요구되는 바와 같이, 짧은 시간에 냉각을 달성한다.

[0082] 비접촉, 고온의 벽을 가진 금속성 반응기. 몇몇 구현예에 있어서, 금속성의 고온의 벽을 가진 반응기(예컨대, 스테인레스 강)가 사용된다. 이러한 형태의 반응기를 사용하는 것은, 금속, 특히 스테인레스 강이 탄소 증착에 대해 더 민감하기 때문에(즉, 검댕 및 부산물 형성), 반직관적(counterintuitive)인 것으로 보일 수 있다. 따라서, 대부분의 탄소 나노튜브 합성 반응기는 석영으로 만들어지는데, 그것은 탄소 증착이 적고 석영은 세척이 용이하고, 샘플 관찰이 용이하기 때문이다. 그러나, 스테인레스 강 표면의 증가된 검댕과 탄소 증착이, 보다 일관되고 효율적이며, 빠르고 안정적인 탄소 나노튜브 성장을 가져오는 것으로 관찰되었다. 이론에 얹매이려는 것은 아니지만, 대기압 가동과 아울러, 반응기에서 일어나는 CVD 프로세스는 확산 제한형(diffusion limited)인 것으로 나타났다. 즉, 탄소 나노튜브-형성 촉매가 "과잉공급(overfed)"되고; 상대적으로 높은 분압으로 인해 과다한 탄소가 반응기 시스템에 사용된다(반응기가 부분적 진공 하에 가동될 경우에 비해). 그 결과, 개방형 시스템 - 특히 클린 시스템 - 에 있어서, 과다한 탄소가 탄소 나노튜브-형성 촉매의 입자에 부착될 수 있으므로, 탄소 나노튜브를 합성하는 상기 촉매의 능력을 저하시킨다. 몇몇 구현예에 있어서, 직사각형 반응기는, 반응기가 "깨끗하지 않을(dirty)" 때, 즉 금속성 반응기 벽에 검댕이 부착되어 있을 때 의도적으로 가동된다. 탄소가 반응기 벽의 단일층에 적층되면, 탄소는 용이하게 전체적으로 증착될 것이다. 활용가능한 탄소 중 일부는 이러한 메커니즘으로 인해 "인출"되기 때문에, 나머지 탄소 공급원료는 라디칼의 형태로, 촉매를 실활시키지 않는 속도로 탄소 나노튜브-형성 촉매와 반응한다. 기존 시스템은 "클린 방식으로(cleanly)" 가동되는데, 그 시스템이 연속적 처리에 대해 개방된다면, 감소된 성장 속도로 훨씬 낮은 수율의 탄소 나노튜브를 생성하게 될 것이다.

[0083] 전술한 바와 같이, 탄소 나노튜브 합성을 "깨끗하지 않게" 실행하는 것이 일반적으로 유익하지만, 장치의 특정 부위(예컨대, 가스 매니폴드와 입구)는 검댕이 막힘 현상을 일으키면 탄소 나노튜브 성장 프로세스에 부정적인 영향을 미칠 수 있다. 이 문제에 대처하기 위해, 탄소 나노튜브 성장 반응 챔버의 그러한 부분은, 예를 들면, 실리카, 알루미나, 또는 MgO와 같은 검댕 억제 코팅으로 보호할 수 있다. 실제로, 장치의 이러한 부위는 이러한 검댕 억제 코팅 중에 딥코팅될 수 있다. INVAR(ArcelorMittal사로부터 상업적으로 입수 가능한 니켈-스틸 합금)와 같은 금속이 이러한 코팅과 함께 사용될 수 있는데, INVAR는 유사한 열팽창 계수(CTE)를 가지므로 고온에서 코팅의 적절한 부착을 보장하고, 중요한 존에서 검댕이 심하게 축적되지 않도록 방지하기 때문이다.

[0084] 촉매 환원과 탄소 나노튜브 합성의 조합. 본 명세서에 개시된 탄소 나노튜브 합성 반응기에 있어서, 촉매 환원과 탄소 나노튜브 성장이 모두 반응기 내에서 일어날 수 있다. 해당 기술 분야에 알려져 있는 전형적인 방법에 있어서, 환원 단계는 전형적으로 실행에 1~12시간 걸린다. 상기 두 공정은, 적어도 부분적으로는, 탄소-함유 원료 가스가 원통형 반응기를 사용하는 기술 분야의 경우에 전형적인 것과 같이 단부에 도입되지 않고 반응기의 중앙에 도입된다는 사실에 비추어, 본 발명에 따른 반응기에서 일어날 수 있다. 환원 공정은 유리 기관이 가열된 존에 진입할 때 일어난다. 이 시점에 이르러, 가스는 벽과 반응하는 시간을 가졌고, 촉매의 환원(수소 라디칼 상호작용을 통해) 이전에 냉각된다. 환원이 일어날 수 있는 영역은 이러한 전이 영역이다. 시스템에서 가장 고온의 등온 존(isothermal zone)에서, 탄소 나노튜브의 성장이 일어나고, 최대 성장 속도는 반응기 중앙 부근의 가스 입구에 가까운 곳에서 일어난다.

[0085] 본 발명의 다양한 구현예의 작용에 실질적으로 영향을 주지 않는 변형들도 본 명세서에 제공된 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 이해된다. 따라서, 이하의 실시예는 예시를 위한 것이며 본 발명을 제한하는 것이 아니다.

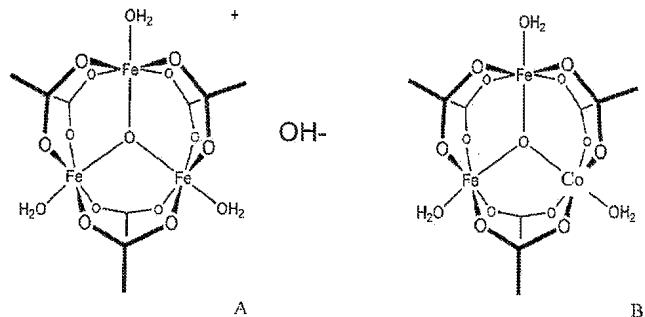
[0086] **실시예 1:** 철(II) 아세트산염 및 코발트(II) 아세트산염으로부터 촉매 전구체의 형성. 탈이온수 3,900ml에 철(II) 아세트산염 125.23g을 가하고, 고체가 완전히 용해될 때까지 가열하지 않고 혼합을 수행했다. 다음으로, 30중량% H_2O_2 100ml를 첨가하고, 가열하지 않고 2분간 혼합을 계속했다. 마지막으로, 코발트(II) 아세트산염 4 수화물 31.88g을 첨가하고, 고체가 완전히 용해될 때까지 열을 가하지 않고 혼합을 수행했다. 최종적인 용액 농도는 철(II) 189mM, Co(II) 32mM였다. 유리 기관 상에 증착시킨 후, 공기의 존재 하에 550°C에서 열분해에 의해 전이 금속 산화물이 형성되었다.

- [0087] 이 실시예에서 사용된 증착 방법은 약 35%의 수분 함량을 유리 기판에 부여했고, 약 $0.038\text{g}/\text{m}^2$ 의 질량 촉매 피복률 및 약 $6,876\text{입자}/\mu\text{m}^2$ 의 공칭(nominal) 입자 피복률이 얻어졌다(직경이 12.5nm 인 구형 입자로 가정함). 상기 질량 촉매 피복률과 공칭 입자 피복률은, 개별적인 각 성분의 피복률과는 상반되는, 철(III) 산화물, 코발트 산화물 및 코발트 폐라이트의 전체적 피복률을 의미한다. 탄소 나노튜브 성장 조건 하에서, 이 촉매 시스템은 $4\text{ft}/\text{분}$ 의 프로세스 라인 속도에서 $3.7\mu\text{m}/\text{초}$ 의 평균 탄소 나노튜브 성장 속도를 나타냈다. 평균 탄소 나노튜브 길이는 $110\mu\text{m}$ 였다.
- [0088] **실시예 2:** 철(II) 아세트산염 및 코발트(II) 아세트산염으로부터 촉매 전구체의 형성. 탈이온수 $2,000\text{ml}$ 에 철(II) 아세트산염 62.61g 을 가하고, 고체가 완전히 용해될 때까지 가열하지 않고 혼합을 수행했다. 다음으로, 코발트(II) 아세트산염 $4\text{수화물 } 15.94\text{g}$ 을 첨가하고, 고체가 완전히 용해될 때까지 열을 가하지 않고 혼합을 수행했다. 최종적인 용액 농도는 철(II) 180mM , Co(II) 32mM 였다. 유리 기판 상에 증착시킨 후, 공기의 존재 하에 550°C 에서 열분해에 의해 전이 금속 산화물이 형성되었다.
- [0089] 이 실시예에서 사용된 증착 방법은 약 8%의 수분 함량을 유리 기판에 부여했고, 약 $0.0086\text{g}/\text{m}^2$ 의 질량 촉매 피복률 및 약 $1,555\text{입자}/\mu\text{m}^2$ 의 공칭 입자 피복률(직경이 12.5nm 인 구형 입자로 가정함)이 얻어졌다. 탄소 나노튜브 성장 조건 하에서, 이 촉매 시스템은 $5\text{ft}/\text{분}$ 의 프로세스 라인 속도에서 $2.9\mu\text{m}/\text{초}$ 의 평균 탄소 나노튜브 성장 속도를 나타냈다. 평균 탄소 나노튜브 길이는 $70\mu\text{m}$ 였다.
- [0090] **실시예 3:** 철(II) 아세트산염, 코발트(II) 아세트산염 및 질산알루미늄으로부터 촉매 전구체의 형성. 이 실시예에서는 비촉매 물질로서 질산알루미늄을 첨가했다. 탈이온수 $4,000\text{ml}$ 에 철(II) 아세트산염 17.39g 을 가하고, 고체가 완전히 용해될 때까지 가열하지 않고 혼합을 수행했다. 다음으로, 코발트(II) 아세트산염 $4\text{수화물 } 4.98\text{g}$ 을 첨가하고, 고체가 완전히 용해될 때까지 열을 가하지 않고 혼합을 수행했다. 마지막으로, 질산알루미늄 $9\text{수화물 } 7.50\text{g}$ 을 첨가하고, 고체가 완전히 용해될 때까지 열을 가하지 않고 혼합을 계속했다. 최종적인 용액 농도는 철(II) 25mM , Co(II) 5mM 및 Al 5mM 였다. 유리 기판 상에 증착시킨 후, 공기의 존재 하에 550°C 에서 열분해에 의해 전이 금속 산화물이 형성되었다.
- [0091] 이 실시예에서 사용된 증착 방법은 약 35%의 수분 함량을 유리 기판에 부여했고, 약 $0.0053\text{g}/\text{m}^2$ 의 질량 촉매 피복률 및 약 $958\text{입자}/\mu\text{m}^2$ 의 공칭 입자 피복률(직경이 12.5nm 인 구형 입자로 가정함)이 얻어졌다. 탄소 나노튜브 성장 조건 하에서, 이 촉매 시스템은 $4\text{ft}/\text{분}$ 의 프로세스 라인 속도에서 $3.7\mu\text{m}/\text{초}$ 의 평균 탄소 나노튜브 성장 속도를 나타냈다. 평균 탄소 나노튜브 길이는 $110\mu\text{m}$ 였다.
- [0092] **실시예 4:** 철(III) 암모늄 시트레이트로부터 촉매 전구체의 형성. 탈이온수 $2,000\text{ml}$ 에 철(III) 암모늄 시트레이트 528.5g 을 가하고, 고체가 완전히 용해될 때까지 가열하지 않고 혼합을 수행했다. 최종적인 용액 농도는 철(III) 875mM 였다. 유리 기판 상에 증착시킨 후, 공기의 존재 하에 550°C 에서 열분해에 의해 전이 금속 산화물이 형성되었다.
- [0093] 이 실시예에서 사용된 증착 방법은 약 7.2%의 수분 함량을 유리 기판에 부여했고, 약 $0.033\text{g}/\text{m}^2$ 의 질량 촉매 피복률 및 약 $6,086\text{입자}/\mu\text{m}^2$ 의 공칭 입자 피복률(직경이 12.5nm 이고, 철(III) 암모늄 시트레이트에 대해 분자량이 302g/mol 인 구형 입자로 가정함)이 얻어졌다. 탄소 나노튜브 성장 조건 하에서, 이 촉매 시스템은 $2\text{ft}/\text{분}$ 의 프로세스 라인 속도에서 $2.0\mu\text{m}/\text{초}$ 의 평균 탄소 나노튜브 성장 속도를 나타냈다. 평균 탄소 나노튜브 길이는 $115\mu\text{m}$ 였다.
- [0094] 본 발명은 개시된 구현예를 참고하여 설명되었지만, 당업자는 이러한 구현예가 본 발명의 예시일 뿐임을 용이하게 이해할 것이다. 다양한 변형이 본 발명의 사상으로부터 벗어나지 않고서 이루어질 수 있음을 이해해야 한다. 앞에 개시된 특정 구현예들은, 본 발명이 당업자에게 자명한, 상이하되 동등한 방식으로 변형되고 실시될 수 있기 때문에, 예시적일 뿐이다. 또한, 이하의 특허청구범위에 기재된 것을 제외하고는 본 명세서에 제시된 구성이나 설계의 상세한 사항에 제한을 두는 것이 아니다. 따라서, 앞에 개시된 특정한 예시적 구현예들은 변경되거나, 조합되거나, 수정될 수 있고, 그러한 모든 변동은 본 발명의 범위와 사상에 포함되는 것으로 간주된다. 조성 및 방법이 다양한 성분이나 단계들을 "포함하는" 또는 "함유하는" 측면에서 기재되어 있지만, 상기 조성과 방법들은 상기 다양한 성분 및 공정으로 "본질적으로 구성되어" 있거나 또는 "구성되어" 있을 수 있다. 앞에 개시된 모든 수와 범위는 어느 정도는 변동될 수 있다. 하한과 상한을 가진 수치적 범위가 개시되는 어느 경우에나, 더 넓은 범위 내에 들어가는 모든 수와 부분범위가 구체적으로 개시되어 있다. 또한, 특허청구범위에 기재된 용어들은 특허권자에 의해 달리 명시적으로 정의되지 않는 한, 그러한 용어의 평이하고 일상적인 의

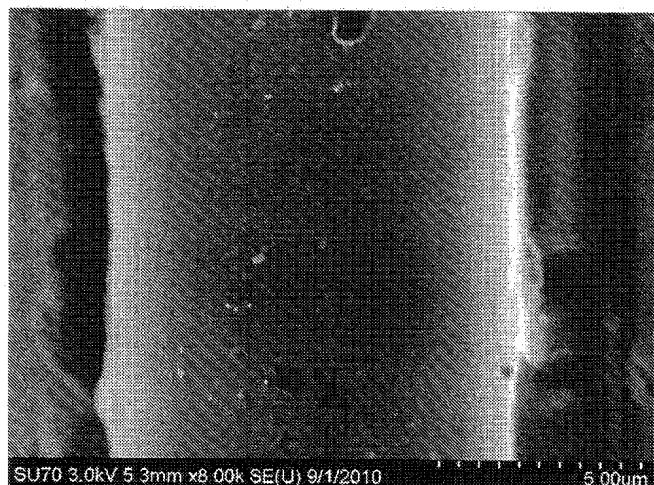
미를 가진다. 본 명세서의 단어나 용어의 사용과, 원용에 의해 본 명세서에 포함될 수 있는 하나 이상의 특허 또는 다른 문헌이 서로 상충되는 경우, 본 명세서에 부합되는 정의가 채택되어야 한다.

도면

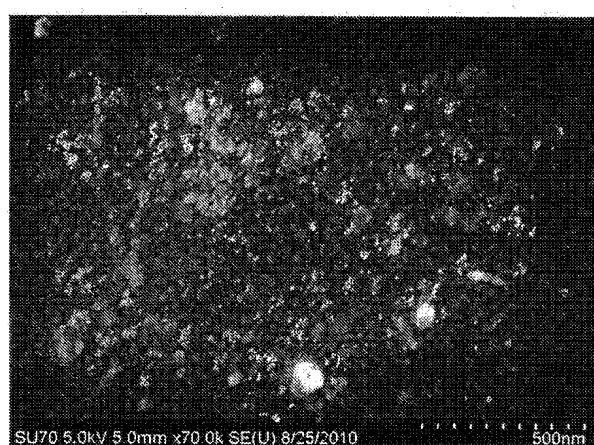
도면1



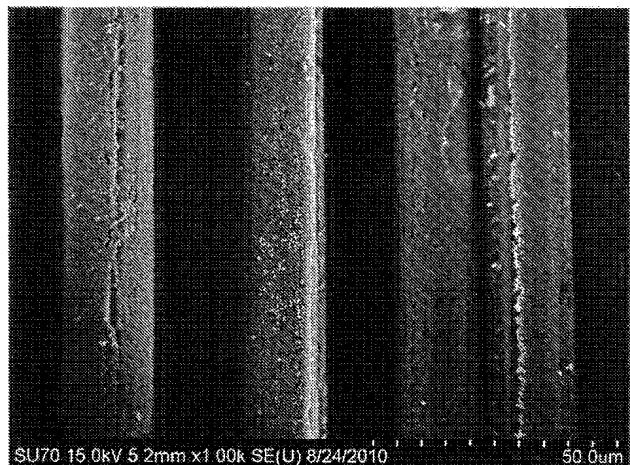
도면2



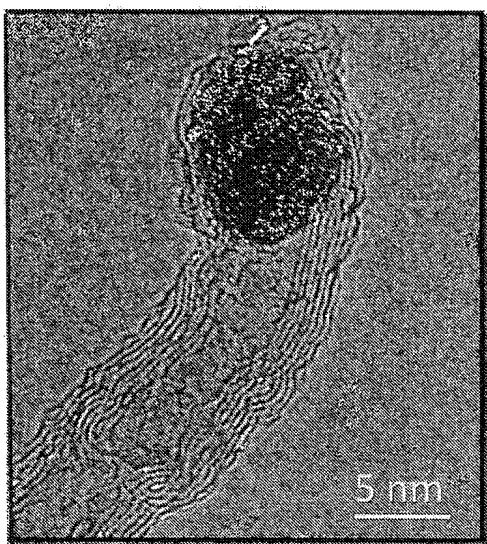
도면3



도면4



도면5



도면6

