



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

B82B 3/00 (2006.01)

C01B 31/02 (2006.01)

D01F 9/12 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0133577

(43) 공개일자 2006년12월26일

(21) 출원번호 10-2006-7016005

(22) 출원일자 2006년08월08일

심사청구일자 없음

변역문 제출일자 2006년08월08일

(86) 국제출원번호 PCT/US2004/038137

(87) 국제공개번호 WO 2005/069765

국제출원일자 2004년11월15일

국제공개일자 2005년08월04일

(30) 우선권주장 60/535,273 2004년01월09일 미국(US)
60/570,213 2004년05월12일 미국(US)

(71) 출원인
올가, 마탈레도나
미국 오클라호마 노르만 401 12번 애브뉴 에스이 #171 (우: 73071)
종파티부트, 시리포른
미국 오클라호마 노르만 316 이. 보이드 #7 (우: 73069)
발자노, 레안드로
미국 오클라호마 노르만 401 12번 애브뉴 에스이 #171 (우: 73071)

(72) 발명자
발자노, 레안드로
미국 오클라호마 노르만 401 12번 애브뉴 에스이 #171 (우: 73071)
종파티부트, 시리포른
미국 오클라호마 노르만 316 이. 보이드 #7 (우: 73069)
레사스코, 다니엘, 디.
미국 오클라호마 노르만 윌로우 레인 722

(74) 대리인 남상선

전체 청구항 수 : 총 32 항

(54) 탄소나노튜브 페이스트 및 이의 사용 방법

(57) 요약

수중 또는 유기 용매 중에 단일벽 탄소나노튜브(SWNT)를 포함하는 분산가능한 페이스트는 제조된다. 분산가능한 페이스트를 제조하는 방법은 일반적으로 하기 단계를 포함한다: a) SWNT의 합성 동안 사용되는 촉매를 제거; b) SWNT가 습식인 동안, 요망되는 페이스트의 점도에 따라 바람직하게는 30:1 내지 100:1로 변경되는 용매/SWNT 비율로 적절한 양의 용매를 첨가; 및 c) 디스퍼레이터 프로브로 고에너지 호른 초음파처리. 얻어진 페이스트는 용매 중에 용이하게 재분산시키고 중합체와 같은 다양한 매트릭스에 도입하기에 적합하다. 이는 또한 귀금속, 예를 들어 Pt와 같은 금속 전구체를 주입

하기에 적합하다. 주입된 물질의 적절한 건조 및 열처리는 작은 금속 클러스터가 나노튜브 표면에 비해 균일하게 분산될 수 있는 금속-SWNT 복합체를 생산한다. 이러한 금속-SWNT 복합체는 촉매로서의 적용 뿐만 아니라 연료전지, 배터리 및 축전기용 전극으로서의 적용을 발견할 수 있다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

탄소나노튜브 분산액을 제조하는 방법으로서,

습식 조건을 갖는 정량의 단일벽 탄소나노튜브를 제공하는 단계;

단일벽 탄소나노튜브를 용매와 조합하여 나노튜브-용매 혼합물을 형성시키는 단계; 및

초음파처리된 혼합물이 나노튜브, 및 탄소나노튜브 분산액을 포함하는 용매의 과포화 혼합물을 포함할 때까지 나노튜브-용매 혼합물을 고주파로 초음파처리하는 단계로서, 탄소나노튜브 분산액이 초음파처리 전의 나노튜브-용매 혼합물 보다 진한 점도를 갖는 단계를 포함하는 방법.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 고주파가 20 kHz 이상인 방법.

청구항 3.

제 1항에 있어서, 용매가 물인 방법.

청구항 4.

제 1항에 있어서, 용매가 유기 용매인 방법.

청구항 5.

제 1항에 있어서, 탄소나노튜브 분산액의 점도가 0.001 Pa.초 내지 1000 Pa.초인 방법.

청구항 6.

제 1항의 방법에 의해 제조된 탄소나노튜브 분산액.

청구항 7.

제 6항에 있어서, 0.1 Pa.초 내지 10 Pa.초의 점도를 갖는 탄소나노튜브 분산액.

청구항 8.

제 3항의 방법에 의해 제조된 탄소나노튜브 분산액.

청구항 9.

제 8항에 있어서, 0.1 Pa.초 내지 10 Pa.초의 점도를 갖는 탄소나노튜브 분산액.

청구항 10.

제 4항의 방법에 의해 제조된 탄소나노튜브 분산액.

청구항 11.

제 10항에 있어서, 0.1 Pa.초 내지 10 Pa.초의 점도를 갖는 탄소나노튜브 분산액.

청구항 12.

탄소나노튜브 분산액을 냉동건조시킨 후의 제 1항의 탄소나노튜브 분산액을 포함하는 탄소나노튜브 생성물.

청구항 13.

금속-탄소나노튜브 페이스트를 제조하는 방법으로서,

용매 중에 분산된 단일벽 탄소나노튜브를 포함하고 페이스트와 같은 경도를 갖는, 정량의 탄소나노튜브 분산액을 제공하고, 탄소나노튜브 분산액과 금속 전구체 용액을 조합 및 혼합하여 나노튜브-금속 전구체 혼합물을 형성시키는 단계; 및

탄소나노튜브 상에 금속 전구체의 금속 이온 확산 및 흡착을 향상시키기 위해 나노튜브-금속 전구체 혼합물을 초음파처리하여 금속-탄소나노튜브 페이스트를 형성시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 14.

제 13항에 있어서, 금속 전구체가 백금, 팔라듐, 루테튬, 니켈 또는 리튬 중 하나 이상을 포함하는 방법.

청구항 15.

제 13항에 있어서, 금속-탄소나노튜브 페이스트를 냉동건조시키는 추가 단계를 포함하는 방법.

청구항 16.

제 15항에 있어서, 냉동건조된 금속-탄소나노튜브 페이스트를 소결시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 17.

제 13항에 있어서, 탄소나노튜브 분산액 중 나노튜브의 pH를 조절하여 금속 전구체 용액 중 금속 이온의 전하와 반대 전하를 갖도록 하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 18.

제 13항에 있어서, 금속 전구체의 금속 이온을 환원시키는 추가 단계를 포함하는 방법.

청구항 19.

제 13항의 방법에 의해 제조된 금속 탄소나노튜브 페이스트.

청구항 20.

제 13항에 있어서, 탄소나노튜브 분산액이 제 1항의 탄소나노튜브 분산액인 방법.

청구항 21.

제 13항의 방법에 의해 제조된 금속-탄소나노튜브 페이스트를 포함하는 연료전지 전극.

청구항 22.

제 21항에 있어서, 금속 전구체가 백금, 팔라듐, 루테튬, 니켈 또는 리튬의 전구체인 연료전지 전극.

청구항 23.

Pt-탄소나노튜브 페이스트를 제조하는 방법으로서,

용매 중 분산된 단일벽 탄소나노튜브를 포함하고 페이스트와 같은 경도를 갖는, 정량의 탄소나노튜브 분산액을 제공하고, 탄소나노튜브 분산액과 Pt 전구체 용액을 조합 및 혼합하여 나노튜브-Pt 전구체 혼합물을 형성시키는 단계; 및

탄소나노튜브 상에 Pt 전구체의 Pt 이온의 확산 및 흡착을 향상시키기 위해 나노튜브-Pt 전구체 혼합물을 초음파처리하여 Pt-탄소나노튜브 페이스트를 형성시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 24.

제 23항에 있어서, Pt-탄소나노튜브 페이스트를 냉동건조시키는 추가 단계를 포함하는 방법.

청구항 25.

제 24항에 있어서, 냉동건조된 Pt-탄소나노튜브 페이스트를 소결시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 26.

제 23항에 있어서, 탄소나노튜브 분산액 중 나노튜브의 pH를 조절하여 Pt 전구체 용액 중 Pt 이온의 전하와 반대전하를 갖도록 하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 27.

제 23항에 있어서, 탄소나노튜브 페이스트의 Pt 이온을 환원시키는 추가 단계를 포함하는 방법.

청구항 28.

제 23항에 있어서, 탄소나노튜브 분산액이 제 1항의 탄소나노튜브 분산액인 방법.

청구항 29.

제 23항의 방법에 의해 제조된 Pt 탄소나노튜브 페이스트.

청구항 30.

제 23항의 방법에 의해 제조된 Pt-탄소나노튜브 페이스트를 포함하는 연료전지 전극.

청구항 31.

용매 중에 분산되고 페이스트와 같은 경도를 갖는 단일벽 탄소나노튜브를 포함하는 탄소나노튜브 분산액으로서,

탄소나노튜브 분산액이 계면활성제 용액과 조합되고 500 내지 750W의 호른 초음파처리기로 초음파처리할 때, 광학적 흡수를 이용하여 800 내지 900 nm의 파장으로 측정하여 5 분간의 초음파처리 후에 계면활성제 용액 중 단일벽 탄소나노튜브의 최대 달성가능한 재현탁액의 50% 이상의 계면활성제 용액 중 단일벽 탄소나노튜브의 재현탁액을 제공하는 탄소나노튜브 분산액.

청구항 32.

단일벽 탄소나노튜브 재현탁액을 제공하는 방법으로서,

용매 중에 분산된 단일벽 탄소나노튜브를 포함하고, 페이스트와 같은 경도를 갖는 탄소나노튜브 분산액을 제공하는 단계;

탄소나노튜브 분산액과 계면활성제 용액을 조합하여 나노튜브-계면활성제 혼합물을 제조하는 단계; 및

나노튜브-계면활성제 혼합물을 호른 초음파처리기(horn sonicator)로 초음파처리하는 단계로서, 5 분간 초음파처리한 후 나노튜브-계면활성제 혼합물 중 단일벽 탄소나노튜브의 재현탁액이 나노튜브-계면활성제 혼합물 중 단일벽 탄소나노튜브의 최대 달성가능한 재현탁액의 50% 이상을 갖으며, 단일벽 재현탁액이 광학적 흡수에 의해 800 내지 900 nm의 파장에서 측정되는 단계를 포함하는 방법.

명세서

배경기술

단일벽 탄소나노튜브(SWNTs)의 발견 이후, 이러한 독특한 물질의 적용에 대한 연구는 빠른 속도로 증가하고 있다. 매우 다양한 SWNT-계열 물질은 수많은 잠재적인 상업적 적용에 대응하는데, 이러한 적용은 중합 복합물, 전계 방출 디스플레이, 전기 축전기 및 열관리 물질을 포함한다. 따라서, SWNT-계열 물질을 제조하기 위한 다수의 상이한 기술이 제안되었다. 이러한 물질의 현재 수요는 대부분 활성화 연구와 관련되어 있다. 실험실에서 상업적 적용으로 이러한 활성도를 전환 시킴에 있어서 관찰된 지연에 대해 여러 인자가 관련되어 있다. 첫째로, 생산 단계에서 SWNTs의 고비용은 대량의 개발을 위해 이용될 수 있는 양을 제한한다. 둘째로, SWNT에 내재된 이러한 물질의 조작 및 분산의 어려움은 유용한 매트릭스의 도입을 힘들게 한다. SWNTs와 가장 통상적인 용매와의 비양립성은 이의 효과적인 조작 및 광범위한 사용을 제한하는데, 이는 물 또는 대부분의 유기 용매에 배치되는 경우 나노튜브가 심지어 강한 초음파처리 후에 현탁액으로부터 일반적으로 빨리 분리되기 때문이다. 셋째로, 탄소나노튜브의 특별한 성질로 인해, 많은 신규한 적용이 매일 나타나고 있으며, 각 적용이 상이한 조작 및 분산 공정을 요구할 수 있다. 흥미롭게도, 단지 매우 소량의 나노튜브가 몇몇 적용에서 크게 개선된 성질을 달성하기 위해 충분할 수 있는 반면, 다른 적용에서는 사용되는 SWNT 농도가 매우 높은 것을 요구할 수 있다.

비록 개개의 SWNTs가 잘 규정된 이상적인 구조를 갖지만, 이는 제조자에 의해 선택된 특징의 합성 및 조작 방법에 따라 상이한 크기의 로프로 다발지어 묶여진다. 수개의 SWNT의 상업적인 소스는 다양한 형태로 이용가능한 생성물로 제조된다. 예를 들어, 아크 방출 및 레이저 절제에 의해 생산되는 SWNTs는 상이한 농도의 잔류하는 촉매를 함유하는 다양한 입자 크기의 검댕(soot)으로서 상업화되었다. 다른 경우에, SWNTs는 액체 매질 중 현탁액으로서 상업화되었다. 나노튜브를 가용화시키기 첫번째 시도는 진한 황산-질산 혼합물 중 산 공격에 의한 SWNT의 단축가능성을 사용하는 것이다. 그러나, 이러한 적극적인 처리는 대개 요망되지 않는 비정질 탄소와 함께 SWNT에 현저한 수의 결합이 도입됨을 볼 수 있다. 다른 생성물은 외부 성분을 도입하여 분산을 촉진시킨다. 이는 나노튜브의 화학적 개질 및 계면활성제와 같은 습윤제의 사용을 포함한다.

가장 광범위한 작용화 방법은 하돈 등(Haddon et al.,)에 의해 개발되었는데, 이는 나노튜브를 산화시키고 티오닐클로라이드와 옥타데실아민으로 유도체화시킨 후에 클로로포름, 벤젠, 톨루엔 또는 기타 유기 용매에 용해시키는 것이다. 대안적인 방법은 SWNT의 부분적인 산화를 이용한 후 플루오린, 알칸, 디아조늄 염과 함께 측벽 반응, 또는 이온성 작용화시키는 것이다. 이러한 방법의 주된 단점은 나노튜브의 본래 구조 및 화학의 불가피한 변형이다.

다른 그룹은 다양한 방법에 의한 SWNT에 수용성 중합체의 부착을 선택하였다. 예를 들어, 오콘넬 등(O'Connell et al.,)은 SWNT와 폴리비닐 피롤리돈 및 폴리스티렌 술포네이트와 같은 선형 중합체와의 비공유 결합을 개발하였다. 중합체와 SWNT 사이에 초래되는 친밀한 상호작용은 수중 나노튜브의 증가된 현탁가능성을 초래한다. 지벡스(Zyvex)는 유사한 방법을 개발하였는데, 이러한 경우에도 불구하고, 본 발명자들에 의해 제안된 바에 따라 작용화는 중합체에 의한 나노튜브 랩핑이 아니라 콘주게이트된 중합체와 나노튜브 간의 비공유결합을 포함한다. 이는 중합체 주쇄와 나노튜브 간의 상호작용이 π - π 결합에 기인한 것으로 제안되었다. 이러한 특징의 가용화가 나노튜브 용해도의 향상에 대해 효과적으로 보이지만, 적어도 30 분의 시간이 이러한 물질의 재분산을 위해 요구되며 제한된 수의 "선택된" 유기 용매가 사용될 수 있다.

계면활성제는 또한 농축된 나노튜브 현탁액을 수득하기 위해 광범위하게 사용된다. 여러 대학에서의 집중적인 연구는 단일벽 나노튜브 물질을 분산시킴에 있어서 상이한 계면활성제의 효과를 설명하였다. 여러 문헌은 나트륨 도데실술포네이트, 나트륨 도데실벤젠술포네이트 및 트리톤 엑스(TRITON X) 등의 사용을 보고하고 있다. 그러나, 나노튜브 표면과 계면활성제 분자의 소수성 꼬리 간의 강력한 반데르발스 상호작용으로 인해, 나노튜브로부터 계면활성제의 제거가 매우 문제가 된다. 더욱이, 이러한 현탁액에서 달성되는 SWNT의 최대 농도는 대단히 낮다.

스말레이 등(Smalley et al.)은 재분산가능한 SWNT 생성물로서 청어류(alewife)의 사용을 제안하였다. 이러한 생성물은 발연황산(매우 진한 황산) 및 기타 부식성 액체와 같은 액체 초강산에서 처리하므로써 생산된다. 이러한 방법의 주된 단점은 유해한 액체를 조작해야만 한다는 것이다. 추가로, 이러한 타입의 응집체는 무수 매질에서 형성되지 않는 반면, 본 발명의 생성물은 하기에서 보다 상세히 기술되는 바와 같이 수성 매질 또는 비수성 매질에서 제조될 수 있다.

수용성 SWNT를 용이하게 제조하기 위한 방법은 SWNT 계열 물질의 적용의 개발을 위해 매우 유리할 것이라는 것은 자명하다. 이를 위해서 본 발명이 관련된다.

발명의 상세한 설명

도면의 간단한 설명

도 1은 Pt/SWNT 샘플의 TEM 이미지이다(Pt 함량=10 중량%). 샘플(A)는 Pt 테트라-아민 전구체로부터 제조되었으며, 샘플(B)는 Pt 헥사-클로로 전구체로부터 제조되었다.

도 2는 헥사-클로로플라티네이트로부터 제조된 Pt/SWNT 표본(Pt 함량=30 중량%)의 TEM 현미경 사진이다(이미지에서 큰 입자는 SWNT 생산으로부터 촉매 잔부에 해당하는 것이다).

도 3은 pH=8에서 헥사-클로로플라티네이트로부터 제조된 Pt-SWNT 표본의 TEM 현미경 사진이다(Pt 함량=10 중량%).

도 4는 25℃에서 수성 매질 중 2% SWNT 페이스트의 점도 대 전단률이다. 25 mm 콘 및 플레이트 (콘 각도=1°)에서 측정됨.

도 5는 25℃에서 수성 매질 중 2% SWNT 페이스트의 전단 응력 대 전단률이다. 응력 경사=0 내지 600 Pa; 총시간=60 초 (1초 간격).

도 6은 25℃에서 수성 매질 중 다양한 SWNT 페이스트의 점도 대 전단률이다. 25 mm 콘 및 플레이트 (콘 각도=1°)에서 측정됨.

도 7은 25℃에서 수성 매질 중 2.7% SWNT 페이스트의 전단 대 전단률이다. 정상상태 모드, 조절된 응력.

도 8은 습식 SWNT 페이스트 및 비페이스트 냉동건조된 SWNT에 대한 초음파처리 시간 대 흡광도의 관계를 나타낸 그래프이다.

본 발명의 상세한 설명

본 발명은 상업적인 적용을 위해 더욱 유용한 형태의 SWNT를 처리하고 SWNT를 제공하는 종래 방법의 단점을 극복한 방법 및 조성물을 제공하는 것이다. 구체적으로, 본 발명은 3 중량% 이하 및 이를 초과하는 SWNT 농도를 갖을 수 있는 분산 가능한 SWNT 페이스트를 고려한다. 이러한 SWNT 페이스트는 장기간 동안 저장될 수 있으며, 이후 중합체, 유기 용액, 수용액 및 전극과 같은 다른 시스템에 재분산되어 도입될 수 있다. 이러한 SWNT 페이스트(또한 본원에서 SWNT 겔, SWNT 분산액, 또는 탄소나노튜브 분산액으로서 칭함)는 물 또는 기타 용매 중에 단일벽 탄소나노튜브의 균일한 현탁액을 포함하고, 이는 나노튜브의 화학적 변형의 도움 없이 또는 첨가제 또는 외부 화학제제의 첨가 없이 안정성을 유지(침전 또는 상분리 없음)한다.

한 구체예에서, 본 발명은 수중에서 매우 진한 단일벽 탄소나노튜브를 포함하는 신규한 분산가능한 SWNT 페이스트를 포함한다. SWNT 페이스트는 수중으로 단일벽 탄소나노튜브를 도입시키고 혼합물을 호른 디스멤브레이터(horn dismembrator)에서 고에너지 및 고주파로 초음파 처리함으로써 제조된다. SWNT 페이스트는 물을 정제된 단일벽 탄소나노튜브에 강력한 초음파기의 도움으로 과포화될 때까지 도입시키므로써 형성된다. 제공된 세트의 제조 조건을 위하여, SWNT 페이스트의 농도 및 점도는 SWNT의 초기 양, 초기에 첨가된 물의 부피, 및 초음파처리 시간 및 에너지에 따른다. 보다 옅은 페이스트(보다 낮은 점도)는 보다 낮은 초음파처리 및 첨가된 물의 보다 높은 초기 양을 사용하여 형성된다. SWNT 페이스트는 중합체 용액, 계면활성제 용액 또는 유기 용매와 같은 다른 시스템에 탄소나노튜브를 도입시킬 수 있는데, 이는 나노튜브 페이스트의 분산가능성이 향상되었기 때문이다.

SWNT 페이스트가 고점도를 갖기 때문에, 조작 및 처리하기에 용이하다. 본 발명은 또한 크실렌, 클로로벤젠, 아세톤, n-메틸 피롤리돈(NMP), 디-클로로벤젠, 과 같은 다른 유기 용매, 및 이소-프로판올과 같은 알코올에서 SWNT 페이스트를 형성시킬 수 있다.

본 발명의 신규한 SWNT 페이스트는 다른 형태의 SWNT에 비해 다수의 중요한 장점을 나타낸다. 예를 들어:

1. SWNT 페이스트는 저장 기간에 걸쳐 안정적이다. 몇주 동안 교반하지 않아도, 상 분리가 관찰되지 않는다.
2. SWNT 페이스트는 균일한 조성을 갖는다.

3. 계면활성제 또는 유기 용매 중 SWNT 페이스트의 재분산은 보다 적은 에너지 소비 및 시간을 요구한다. 물 분자가 다발을 둘러싸기 때문에, 이러한 물질은 용이하게 습식 시스템에 도입될 수 있다.
4. 건조된 나노튜브와 비교하여 SWNT 페이스트에서 SWNT의 증가된 표면적은 노출된 표면적이 중요한 적용에 대해 더욱 안정적이다.
5. 톨루엔, THF 또는 DMF와 같은 독성 유기 용매의 사용은 나노튜브를 수용성 시스템에 도입하는 경우 방지될 수 있다.
6. SWNT의 소량(밀리그램 이하) 조작은 보다 덜 문제가 되지 않는다.
7. SWNT 페이스트는 진한 잉크(페인트와 같은) 형태에서 평평한 표면 상에 코팅으로서 적용될 수 있다.
8. 운송 및 조작 동안의 유출은 SWNT 페이스트의 높은 점도로 인해 방지될 수 있다.

본 발명의 제 2 구체예에서, SWNT 페이스트는 금속/SWNT 복합체의 생성을 위해 전구체로서 사용될 수 있다. 예를 들어, SWNT의 성질은 연료전지 전극의 성능 개선을 위해 매우 큰 가능성을 나타낸다. 나노튜브는 높은 Pt 분산액(또는 다른 금속)을 안정화시키고, 전극의 전기전도성을 증가시키고, 전극의 반응층에서 가스 이동을 개선시키고, 이오노머(ionomer)의 과산화물 공격을 감소시킬 수 있다.

여러 기술이 탄소나노튜브 상에 Pt 입자를 증착시키기 위해 종래에 사용되었지만, 본원에 기술된 방법과 같이 단순하고 효과적인 방법은 존재하지 않는다. 종래 사용된 방법은 질산 또는 유사한 산화제를 사용하여 나노튜브를 산화시키기 전에 적용한다. 예를 들어, 로디 등(Lordi et al.)에 의해 개발된 방법은 묽은 에틸렌 글리콜에 Pt 염을 환류시키면서 Pt 입자를 증착시키기 전에 단일벽 탄소나노튜브의 표면 산화에 따른다. 유사하게는, 리 등(Li et al.)에 의해 기술된 작업은 Pt 이온의 이온 교환 전에 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 공격에 의해 다중벽 탄소나노튜브의 화학적 개질의 도움을 사용한다. 그러나, 산 공격이 말단로부터 개시되고 비정질 탄소를 발생시키는 나노튜브의 파괴를 야기시킨다는 것은 널리 공지되어 있다. 이에 더하여, 리 등(Li et al.)에 의해 사용된 기술은 본 발명으로부터 교시되어 있지 않다. 리 등(Li et al.)의 문헌에서 기술된 방법에서, 사용된 pH의 범위는 표면 전하가 금속 전구체 이온의 전하와 동일한 표식을 갖도록 한다. 연료전지 촉매의 제조와 관련되어 있지 않지만, 고빈다라이 등(Govindaraj et al.)에 의해 개발된 관심을 갖는 방법은 SWNT의 모세관에 Pt 나노와이어를 삽입하기 위한 Pt 염의 진공 증기 증착을 이용한다. 이러한 방법의 복잡성은 Pt 염의 분해를 위해 필수적인 매우 높은 온도와 함께 높은 진공 분위기에 따른다.

따라서, 본 발명은 종래 제안된 다른 Pt-SWNT 증착과 관련하여 현저한 잇점을 나타낸다. 가장 중요한 잇점은 나노튜브의 화학적 개질이 요구되지 않으며, 따라서 불필요한 나노튜브의 파괴를 방지한다. 동시에, 긴 나노튜브 사전처리에 의해 소비되는 시간 및 노력이 최소화된다.

실시예

상기에서 개략된 각각의 구체예는 하기에서 실시예에 의하여 보다 상세하게 기술하였다. 그러나, 본 발명은 본원에서 제공된 실시예에 의해 제한되지 않는다. 하기 실시예는 페이스트의 상세한 제조를 제공하고, 이러한 물질이 SWNT 물질의 다른 형태에 비해 명확한 잇점을 나타내는 적용의 형태를 기술하였다. 본 실시예에서 사용된 SWNT 물질은 촉매법(CoMoCAT™ 합성)에 의해 수득되었으며, 이는 본 발명자들이 개발하였고, Co-Mo 촉매(예를 들어 미국특허 제 6,333,016호 및 미국특허 제 6,413,487호, 이는 전체가 본원에 참고문헌으로 명백하게 포함됨)를 사용하는 SWNT 형성을 위한 높은 선택성을 초래한다. 이러한 방법에서 수득된 탄소 생성물은 Co:Mo 비율 및 나노튜브 성장이 선행되는 촉매 처리에 따른다. 이러한 파라미터의 조절은 활성 촉매 클러스터의 형태, 및 나노튜브의 구조에 대해 미세하게 제어할 수 있다. 본 실시예에서 사용되는 나노튜브는 0.8 nm의 평균 직경을 갖는다. 그러나, 본 발명은 이러한 방법에 의해 형성된 나노튜브의 사용, 또는 이러한 평균 직경을 갖는 나노튜브에 한정되지 않는다.

CoMoCAT™ 합성은 유동층 반응기에서 코발트 니트레이트 및 암모늄 헥사몰리브데이트 전구체로부터 제조된 실리카-지지된 이금속성 CoMo 촉매 상에서 수행되었다. 촉매 중 금속의 총함량은 2 중량%이며, Co:Mo 몰비는 1:3이었다. CO 공급원료에 노출시키기 전에, 촉매를 가스성 H_2 의 흐름에서 500°C로 가열하고, 추가로 He 흐름하에서 850°C로 가열하였다.

이후, CO 불균등화 반응을 순수한 CO의 흐름하에서 5 atm 총압력에서 수행하였다. 이러한 방법에 의해 성장된 SWNT는 실리카 지지체 및 Co 및 Mo 종을 함유하는 소비된 촉매와 혼합되어 잔류한다. 실리카 및 금속을 2가지의 상이한 정제 방법으로 제거하였다.

SWNT의 표면 화학에서 상이한 정제 처리의 영향을 결정하기 위하여, 2가지의 상이한 방법, 하나는 염기성 및 하나는 산성을 사용하고, 실리카-제거 공정으로 비교하였다. 실리카의 제거 전에, 원료 물질을 250°C의 오븐에서 10 시간 동안 배치시켜 생성물 중에 잔류하는 Co 및 Mo 종을 산화시킨 후, 염산(38% 순도) 중에서 배스-초음파처리시켜 금속 산화물을 제거하였다. 이후 고체 물질을 pH-지시제 페이퍼로 시험하여 pH가 중성으로 바뀔때까지 나노순수수(nanopure water)에서 전체적으로 린싱하였다. 금속을 제거하자 마자, 실리카 지지체를 산성 또는 염기성 처리를 사용하여 용해시켜 제거하였다. 첫번째 경우에서, 복합체를 분쇄하고 초음파처리용(Cole Parmer, 168W, 50-60KHz)에서 3 시간 동안 불소 수소산(~33% 순도)에 첨가하였다. 불소 수소산을 pH가 중성으로 바뀔때까지 나노순수수로 반복적으로 세척하여 제거하였다. 유사하게는, 염기성 방법에서, 복합체의 제 2 배치를 10 M 나트륨 히드록사이드와 3 시간 동안 접촉시켰다. 다시, 중성 pH가 될때까지 여러 차례 린싱하였다.

실시예 1: 수성 매질 중 분산가능한 SWNT 페이스트의 제조 방법:

상술된 방법에 따라 정제된 SWNT를 습윤된 상태로 유리 용기에 회수하고, 추가 증류수를 첨가하였다. 이후 매우 높은 에너지 호른-초음파처리(피서 550 소닉 디스펜브레이터를 사용)를 결정된 시간 동안 용액에 적용하였다. 본 실시예에서, 초음파처리 시간은 1 분이었으나, 유사한 결과는 10 초 내지 5 분의 시간 범위에서 얻었다. 최적의 초음파처리 시간은 처리되는 물질의 총량에 따르며, 슬러리의 점도의 관찰에 의해 결정될 수 있다. 호른-초음파처리는 적어도 20 KHz의 주파수에서 바람직하며 60W 내지 600W의 최대 에너지에서 작동한다. 용액의 강력한 초음파처리 및 워밍업(warming up)의 조합은 현탁액에 검정 페이스트(또는 크림 또는 슬러리로서 기술될 수 있음)의 정도를 제공한다. 본 방법은 초음파처리된 SWNT가 초음파처리 공정의 개시 전에 습식 조건을 갖도록 하나 이상의 중요한 방법으로 종래 초음파처리 방법과 상이하다.

실시예 2: 유기 매질 중 분산가능한 SWNT 페이스트의 제조 방법:

상술된 방법에 따라 정제된 SWNT를 습윤 상태로 유리 용기에 회수하고, 잔류하는 물이 완전하게 제거될 때까지 유기 용매로 여과하여 세척하였다. 얻어진 SWNT-용매 페이스트를 유리 용기에 옮겨 추가 유기 용매를 첨가하여, 100:1 내지 30:1 범위의 SWNT/용매 비율을 제공하였다. 강력한 호른-초음파처리를 적용하고 진한 페이스트가 형성될 때까지 상술된 공정으로 처리하였다. 본 실시예에서, 나노튜브 다발을 물 대신에 유기 용매 분자로 둘러싸여져 이러한 페이스트를 임의의 유기 매질 중에 다시 분산시키기에 용이하였다.

실시예 3: Pt/SWNT 촉매의 제조 방법:

나노튜브의 PZC(영 전하점)는 정제 방법과 함께 변화한다. PZC의 변화는, 주변 매질의 pH가 PZC 미만인 경우 양자 흡착이 나노튜브 표면 상에서 발생하는 것을 고려하는 것으로서 설명될 수 있다. 이와는 달리, 표면으로부터의 양자 방출은 pH가 PZC 보다 큰 경우에 발생한다. 이와는 달리, 표면으로부터의 양자 방출은 pH가 PZC 보다 큰 경우에 발생한다. OH⁻의 농도가 추가로 증가하는 경우, 네가티브 전하는 표면 상에서 발생된다. 고려되는 금속 전구체의 전기적 전하에 따라, pH가 나노튜브 표면 상에 반대 표시의 전하를 발생시키도록 조절된다. 이후, 금속 전구체의 수용액을 쥘에 첨가한다. 하전된 나노튜브와 전구체 이온 간의 정전기적 인력 때문에, 금속은 나노튜브 표면상으로 빠르게 흡착한다. 이후 혼합물을 초음파처리하여 다발을 개방시켜, 표면적을 최대화시키고 금속이온을 나노튜브상에 확산시키고 증착시켜 보다 우수한 금속 분산액을 달성한다.

Pt 전구체와 함께 지지 금속의 주입은 습식 SWNT 페이스트를 사용하여 수행하며, 이는 금속 전구체가 건조 지지체 상에 첨가되는 통상적인 탄소-지지 Pt 촉매 제조법과는 상이하다. 이후 금속-주입된 페이스트를 바람직하게는 냉동건조시켜 물을 제거한다. 냉동건조(또는 동결건조(lyophilization)라 칭함) 공정은 두단계로 생성물로부터 물을 제거하는 것으로 구성되며, 제 1 단계는 승화, 제 2 단계는 탈착. 냉동건조 공정의 결과로서, SWNT 페이스트의 표면적은 유지된다. SWNT 페이스트가 주변 조건하에서 건조시킬 것이 존재한 경우, 표면적은 줄어들게 되며 건조된 물질이 재분산되기 어렵다. 냉동건조 공정은 온도 제어 바이알을 구비한 건조 챔버, 생성물로부터 제거된 물을 트랩핑하기 위한 콘덴서, 냉각 시스템 및 진공 펌프로 구성된 동결건조 장치에서 수행된다.

물질을 건조시킨 후에, 얻어진 Pt/SWNT 생성물을 소결시켜 금속 전구체를 분해한 후 수소 흐름 하에서 처리하여 Pt 입자를 금속 상태로 환원시킨다. 이러한 주입 방법(나노튜브 페이스트 상 Pt 전구체를 사용)을 이용한 잇점은 임의의 다른 촉매 제조방법과 비교하여 보다 큰 표면적 및 보다 큰 분산성을 갖는다는 것이다.

본 특정 실시예에서, 수중 대략 10 내지 30 mg의 SWNT/ml의 나노튜브의 농도를 갖는 특정 양의 SWNT 페이스트를 적어도 20 mg의 SWNT를 함유한 다양한 배치를 갖기 위해 제조하였다. 각 배치의 pH를 Pt 전구체, (H_2PtCl_6) (클로로플라티산) 및 $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ (테트라암모늄 플라틴 니트레이트)에 따라, 3 또는 8로 조절하였다. pH를 조절하자 마자, Pt 전구체 수용액의 부피를 나노튜브 페이스트에 첨가하였다. 첨가된 Pt 용액의 부피를 각각 10 및 30 중량%의 Pt 함량을 제공하도록 계산하였다. 이후 혼합물을 호른 디스멤브레이터에서 고주파 및 고에너지로 초음파처리하였다. 이온교환 공정 후에, 먼저 샘플을 냉동건조시키고, 공기 중, 300°C에서 2 시간 동안 소결하였다. Pt 산화물을 마지막으로 H_2 , 120°C에서 1 시간 동안 환원시켰다.

30 중량% Pt의 증착은 본원에서 하기에서 보는 바와 같이 비교적 높은 분산액을 달성한다. X-선 광전자 분석법은 특정 주입방법의 결과로서 SWNT 상에 증착된 Pt의 표면 농도를 정량하기 위해 제공하였다. SWNT 표면 상에서 발견된 Pt의 백분율은 혼합물에 도입된 Pt 총량과 일치하는데, 이는 Pt의 전체 양이 나노튜브상에 증착됨을 의미한다.

X-선 흡수 미세 구조 분석법(EXAFS)의 결과는 표 1에 나타내었다. Pt-Pt 결합에 대한 낮은 배위수(N)는 SWNT-페이스트 전극 지지체에 대해 얻어졌다. 그러나, Pt를 건조된 SWNT 상에 통상적인 초기 습식법으로 증착시키는 경우, N_{Pt-Pt} 는 실질적으로 증가된다. 따라서, Pt의 주입은 본원에서 고려되는 신규한 방법을 사용하여 보다 높은 분산에 대하여 보다 효과적이었다.

Pt 도입방법/ 지지체	Pt 함량(중량%)	R(Å)	N_{Pt-Pt}	$\sigma^2(\text{Å}^2)$
이온교환/ SWNT-페이스트	10(아민 전구체)	2.77	5.85	0.0036
	30(아민 전구체)	2.79	7.78	0.0027
	10(아민 전구체)	2.77	4.40	0.0039
초기 습식법/ 건조분말	10(아민 전구체)	2.80	8.01	0.0027

표 1. EXAFS 분석법에 의해 측정된 SWNT 상에 지지된 Pt 입자의 구조 파라미터(내부-원자 거리, R, 배위수, N_{Pt-Pt} 및 데바이-왈러 인자, σ^2).

도 1 및 2는 Pt 입자의 증착 후에 SWNT의 TEM 현미경사진을 나타낸 것이다. 최종 물질은 둘모두의 경우에서 높은 분산성을 갖는 각각 10 중량% 및 30 중량%의 함량을 함유한다. 도 1의 경우에서, 1 내지 2 nm의 작은 입자가 관찰되었다. 또한, 5 내지 10 nm 정도의 입자는 본래의 나노튜브에 비해 더욱 분산된다. 도 2는 30 중량% Pt 함량에서 입자 크기가 작으며 분산성이 매우 높음을 나타낸 것이다.

본 발명이 적절하게 매질의 pH를 조절하므로써 Pt 입자의 분산성을 제어할 수 있는 개선된 방법임을 확인하기 위하여, 전구체를 첨가하기 전에 pH를 전환시키는 효과를 평가하였다. 이를 비교하여 나노튜브 표면이 Pt 염 전구체와 동일한 전기 전하를 나타내는 경우 반발 효과가 보다 큰 Pt 입자 크기 및 나쁜(낮은) 분산성을 초래함을 명확하게 나타내었다. 낮은 Pt 분산성은 연료전지 전극의 효과적인 작용성을 위해 요망되지 않으며, Pt의 낮은 활용을 초래하며, 전극의 비용을 증가시킨다.

도 3에 나타낸 바와 같이, $PtCl_6^{2-}$ 의 증착 후 입자 크기의 현저한 증가는 현저하게는 나노튜브의 PZC를 초과하는 염기성 pH에서 수행된다. 이에 더하여, Pt 입자가 존재하지 않는 면적이 또한 발견되었다.

실시예 4: 연료전지 전극의 제조:

Pt/SWNT 페이스트를 기초로 한 연료전지 전극의 제조는 본원에서 논의된 적어도 두개의 대안적인 방법에 의해 수행될 수 있다. 첫번째 방법으로, 상기 실시예 3에 기술된 방법으로 Pt를 SWNT 페이스트 상에 주입한다. 진한 잉크의 경도를 갖는

얻어진 촉매 물질을 냉동건조시켜 높은 표면적을 유지한다. 얻어진 물질을 소결하고 환원시켜 SWNT 지지체에 비해 매우 높은 분산된 Pt 입자를 수득한다. 얻어진 Pt/SWNT 고체는 막연료전지(PEM 타입) 상에 도입되기 전에 재분산되어야 한다. Pt/SWNT 촉매 현탁액은 건조 물질 NMP(N-메틸-2-피롤리돈)를 혼합시키므로써 달성될 수 있다.

높은 작동 효율을 달성하기 위하여, 촉매 물질과 막 사이의 양호한 기계적 및 전기적 접촉이 요구된다. 막 상으로 촉매박막층을 이동시키기 위하여, "전사(decals)" 방법이 이용될 수 있다. 전사는 테플론(TEFLON)과 같은 기재 상에 촉매 층이다. 이러한 제조방법에서, Pt/SWNT 촉매, 나피온(NAFION)과 같은 이오노머, 및 테플론을 함유한 현탁액을 테플론 기재 상에 균일하게 코팅하고 천천히 건조시킨다. 막을 평탄화시킨 후에, 전사를 이 위에 옮기고, 금속판 사이에서 고온가압하였다. 마지막으로 테플론 후면을, 촉매층이 막 상에 고정되는 동안 박리시킨다. 혼합물에서 나피온 및 테플론의 농도, 적용된 압력 및 막의 사전평탄화는 당업자에 의해 공지된 방법을 사용하여 각 특정 촉매 물질에 대해 최적화될 수 있는 파라미터로 작동된다. 삼상 경계(소위 TPB)는 전극 반응이 발생하는 착물 사이트이다. 이러한 사이트의 특성은 촉매 구조에 의해 결정된다. 따라서, TPB 길이는 전기촉매적 활성을 결정하고, 금속 입자크기, 금속 함량, 및 이오노머의 양을 제어하므로써 최적화될 수 있다.

이오노머는 통상적으로 테플론과 같은 결합제를 첨가하거나 첨가하지 않은 전해질 막의 가용화된 형태이다. 촉매에 대한 이오노머의 첨가에 의해, 전하 이동 경계면은 막 표면에서 전극 구조물로 확장될 수 있다. 대안적으로는, 촉매/이오노머 혼합물은 "페인트" 또는 "분무" 방법에 의해 막에 걸쳐 직접적으로 도입될 것이다. 촉매에 대한 이오노머의 증착은 현탁액 혼합물로부터 초래한다. 이러한 현탁액에서, 이오노머는 응집체를 형성할 수 있을 것이며, 이의 크기 및 형태학은 촉매에 대한 이오노머의 두께 및 삼차원 구조를 결정한다. 이러한 구조는 금속 표면에 대한 및 이로부터의 양자 및 가스성 반응물의 이동에 대해 중요한 효과를 갖는다. 때때로 금속 입자를 덮는 이오노머 층을 통한 양자 전도 및 반응물과 생성물의 확산 둘 모두는 전반적인 연료전지 성능을 결정할 수 있다.

두번째 방법으로, Pt를 상술된 방법으로 SWNT 페이스트 상에 주입하여 진한 잉크의 강도를 갖는 Pt/SWNT 현탁액을 초래한다. 첫번째 방법과는 반대로, 두번째 방법에서 진한 잉크를 나피온 이오노머 및 테플론과 함께 테플론 기재 상에 직접적으로 페인팅하여 첫번째 방법과 같이 동일한 전사 제조 방법을 수행하며, 이는 건조 및 Pt 환원 단계를 수행하지 않는다. 그러므로, Pt 전구체의 분해 및 환원 단계는 고온가압 단계 동안 및 이후에 전사층 상에서 수행된다. 고온가압이 공기, 충분한 온도(예를 들어, 150°C)에서 수행되는 경우, Pt 전구체의 분해는 이러한 단계에서 수행될 수 있다. 그 결과로서, 샘플은 수소 흐름(예를 들어 약 135°C)하에서 Pt 환원을 수행하도록 처리될 필요가 있다.

다른 구체예에서, 예를 들어 Pd, Ru, Ni 및 Li와 같은 다른 금속은 적절한 금속 전구체를 통하여 SWNT에 첨가되어 다른 금속/SWNT 촉매 또는 조성물을 형성시킬 수 있다.

실시예 5: 수성 매질 중 분산가능한 SWNT 페이스트의 점도 측정:

수중 1.4% 내지 2.7%로 변하는 탄소나노튜브의 농도를 갖는 일련의 SWNT 페이스트를 실시예 1에 기술된 방법에 따라 제조하였다. 상술된 방법에 따라 정제된 SWNT를 습윤 상태로 유리 용기에 회수하고 추가 증류수를 첨가하여 요망되는 농도의 나노튜브를 수득하였다. 이후 매우 높은 에너지 호른-초음파처리(피서 550 소닉 디스멤브레이터 사용)를 페이스트의 바람직한 정도가 도달될 때까지 용액에 수분 동안 가하였다.

2% SWNT 페이스트의 유동학

수 밀리리터의 2% SWNT 페이스트를 콘 및 플레이트(25 mm 직경, 1°콘 각)를 구비한 브룩필드(Brookfield) R/S CPS P1 유동측정기를 사용하여 25°C에서 시험하였다. 시험 결과를 0 내지 600 Pa의 응력 구배를 사용하여 얻었다. 기록을 60 초에 걸쳐 1 초 간격으로 수행하였다. 재현성을 위하여 총 8번의 시험을 수행하였다. 도 4는 전단률의 함수로서 점도 및 전단응력을 나타낸 것이다. SWNT 페이스트 중 2%(98%) 물의 나노튜브 함량이 낮은 전단률 영역(10 s^{-1} 에서 $\sim 40,000 \text{ cp}$)에서 40,000 배의 물의 점도를 증가시킨다는 것은 관심을 갖게 한다. 곡선의 모양은 클래식(classical) 비-뉴턴, 열은 전단행동, 즉 전단률이 증가할 때 점도가 감소하는 것으로 나타났다. 추가로, 일정 전단률에서의 관찰을 기초로 하여, SWNT 페이스트는 약간 디소트로픽을 나타내며, 즉 점도가 시간 의존적인 것으로 나타났다. 전단 응력 대 전단률의 데이터 플롯은 도 5에 나타내었다. SWNT 페이스트는 허셜-볼클리(Herschel-Bulkley(HB)) 모델, 플라스틱 유체에 대한 빙햄(Bingham) 모델의 변형을 따른다. 빙햄 플라스틱은 전단률이 영(0)일 때 비-제로 전단응력에 의해 특징화된다. 허셜-볼클리 모델은 하기 수학식 (1)에 나타낸 바와 같이 유체에서 빙햄 효과 및 멍수 법칙 행동을 조합한 것이다:

$$\tau = \tau_0 + A \cdot \gamma^b \quad (1)$$

상기 식에서, τ_0 는 HB 산출 응력이며, A는 HB 플라스틱 점도이며, b는 HB 산출 지수이다. $\tau < \tau_0$ 인 경우, 물질은 강성을 유지한다. $\tau > \tau_0$ 에 대해, 물질은 멍수 법칙 유체로서 흐른다. 빙햄 유체는 b=1인 값을 나타낸다. 모델에 대해 얻어진 적당한 파라미터는 표 2에 나타내었다. 이러한 경우에, b=0.72(b<1)는 통상적인 빙햄 플라스틱으로부터 유도되며 열은 전단 (shear-thinning) 허셜-볼클리 모델에 상응한다. 이러한 SWNT 페이스트는 유동학적으로 다양한 중간 점도 식품(소스, 쉐러드 드래싱) 및 개인 용품(로션)과 유사하며, 이는 코팅 및 페인트와 같은 다양한 적용을 위해 적합한 물질로 이루어진다.

1.4%, 2% 및 2.7% SWNT 페이스트의 유동학적 행동의 비교

수 밀리리터의 각 페이스트를 25℃에서 상술된 것과 동일한 유량측정기를 이용하여 시험하였다. 시험 결과를 조절된 응력을 갖는 정상상태 모드 하에서 얻었다. 이용가능한 샘플의 양에 따라, 재현성을 위하여 여러번의 동일한 샘플의 시험을 수행하였다. 도 6은 전단률의 효과하에서 세개의 상이한 SWNT 페이스트의 점도를 비교하였다. 예상되는 바와 같이, 페이스트의 점도는 나노튜브의 농도와 함께 증가한다. 현저한 점도의 변화는 나노튜브 농도의 매우 작은 변화에서도 발생하는데, 이는 이러한 특징 기술이 작은 변화에 대해 매우 민감함을 나타내는 것이다. 예를 들어, 5000 s⁻¹에서 세개의 페이스트의 점도 값을 갖는다. η 의 값은 1.4%, 2% 및 2.7% 페이스트에 대해 각각 40 cp, 80 cp 및 150 cp이다. 다시, 페이스트의 점도는 전단률과 함께 감소하는데, 이는 열은 전단 행동을 나타내는 것이다.

다양한 SWNT 페이스트에 대한 전단 응력 대 전단률의 값을 얻었다. 예를 들어, 2.7% 페이스트의 산출 응력(τ_0)은 576.27 Pa이며, 허셜-볼클리 행동이 도 7의 곡선 모양으로부터 명백해진다. 회귀 파라미터는 A=0.173 및 b=0.674(b<1)이다. 나노튜브의 농도가 감소됨에 따라, SWNT 페이스트의 산출 응력은 정도와 함께 감소하였다. 따라서, 수성 매질 중 SWNT 페이스트의 τ_0 값은 대략 100 내지 600 Pa의 범위이다.

τ_0 (Pa)	A(Pa · s)	b
184.74	0.4553	0.7244

* 회귀 파라미터: B=0.9928, S=5.27

표 2. 수성 매질 중 2% 나노튜브를 갖는 SWNT 페이스트의 허셜-볼클리 모델에 따른 분석 결과

한 구체예에서, SWNT 페이스트는 0.001 Pa.초 내지 1000 Pa.초의 점도를 갖으며, 여기서 전단률 범위는 1000/초 내지 10,000/초이며, 나노튜브농도는 0.1 중량% 내지 3 중량%의 범위이다. 다른 구체예에서, SWNT 페이스트는 0.1 Pa.초 내지 10 Pa.초의 점도를 갖으며, 여기서 전단률 범위는 1000/초 내지 4000/초이며, 나노튜브농도는 1 중량% 내지 3 중량%의 범위이다.

본 발명의 SWNT 페이스트(겔)의 가장 두드러진 특징 중 하나는 수분의 초음파처리 후 물에 용해되기 용이하다는 것이다. 도 8은 800 nm 파장에서 광학적 흡광도를 측정하여 냉동건조된 나노튜브의 비페이스트 샘플의 재분산 속도와 본 발명의 SWNT 페이스트의 재분산 속도를 비교한 것이다. 흡광도는 물에 분산된 나노튜브의 존재와 함께 증가한다. 흡수 증가 속도의 차이는 두드러진다. 2분의 SWNT 페이스트 초음파처리에서, 흡광도는 SWNT 페이스트의 보다 큰 나노튜브 분산성으로 인해 25 분의 동결건조된 SWNT 초음파처리 후에 이미 얻어진다. 제공된 나노튜브 분산액에 도달하기 위한 초음파처리 시간의 단축은 시간 및 작동 비용 측면에서 경제적인 잇점을 가지며, 고에너지 초음파처리 동안 엄격한 기계적 교반에 의해 야기되는 나노튜브에 대한 잠재적인 손상을 최소화시킨다.

한 구체예에서, 본원에서 고려되는 본 발명은 탄소나노튜브를 제조하는 방법을 포함하는 것으로, 습식 조건을 갖는 정량의 단일벽 탄소나노튜브를 제공하는 단계, 단일벽 탄소나노튜브를 용매와 조합하여 나노튜브-용매 혼합물을 형성시키는 단계, 및 나노튜브-용매 혼합물을 초음파처리된 혼합물이 나노튜브, 및 탄소나노튜브 분산액을 포함하는 용매의 과포화된 혼합물을 포함할 때까지 고주파수로 초음파처리하는 단계를 포함하며, 탄소나노튜브 분산액이 초음파처리전에 나노튜브-용매 혼합물 보다 진한 점도를 갖는 방법을 포함한다. 고주파수는 적어도 20 KHz일 수 있다. 용매는 예를 들어, 물 또는 유

기 용매일 수 있다. 탄소나노튜브 분산액의 점도는 예를 들어, 0.001 Pa.초 내지 1000 Pa.초, 또는 0.1 Pa.초 내지 10 Pa.초일 수 있다. 본 발명은 또한 이러한 방법 중 임의의 하나에 의해 제조된 탄소나노튜브 분산액 및/또는 탄소나노튜브 분산액이 냉동건조된 후에 본원에 기술된 탄소나노튜브 분산액을 포함하는 탄소나노튜브 생성물을 포함한다.

본 발명은 또한 금속-탄소나노튜브 페이스트를 제조하는 방법을 포함하는데, 용매 중에 분산된 단일벽 탄소나노튜브를 포함하고, 페이스트와 유사한 경도를 갖는 정량의 탄소나노튜브를 제공하는 단계, 탄소나노튜브 분산액과 금속 전구체 용액을 조합 및 혼합하여 나노튜브-금속 전구체 혼합물을 형성시키는 단계, 및 탄소나노튜브 상에 금속 전구체의 금속 이온의 확산 및 흡착을 향상시키기 위해 나노튜브-금속 전구체 혼합물을 초음파처리하여 금속-탄소나노튜브 페이스트를 형성시키는 단계를 포함하는 방법을 포함한다. 본 방법에서 금속 전구체는 예를 들어, 백금, 팔라듐, 루테튬, 니켈 또는 리튬 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 본 방법은 금속-탄소나노튜브 페이스트를 냉동건조시키는 추가 단계를 포함할 수 있다. 본 방법은 냉동건조된 금속-탄소나노튜브 페이스트를 소결시키는 단계를 포함할 수 있다. 본 방법은 탄소나노튜브 분산액의 나노튜브의 pH를 조절하여 금속 전구체 용액의 금속 이온의 전하와 반대의 전하를 갖도록 하는 단계를 포함할 수 있다. 본 방법은 금속 전구체의 금속 이온을 환원시키는 추가 단계를 포함할 수 있다. 본 발명은 본원에 나타난 임의의 방법에 의해 제조된 금속 탄소나노튜브 페이스트를 포함할 수 있다. 본 발명은 본원에 나타난 임의의 방법에 의해 제조된 금속-탄소나노튜브 페이스트를 포함하는 연료전지 전극을 포함할 수 있다. 연료전지 전극은 예를 들어, 백금, 팔라듐, 루테튬, 니켈 또는 리튬의 전구체인 금속 전구체를 포함할 수 있다.

본 발명은 Pt-탄소나노튜브 페이스트를 제조하는 방법을 포함할 수 있는데, 용매 중에 분산된 단일벽 탄소나노튜브를 포함하고 페이스트와 같은 경도를 갖는 정량의 탄소나노튜브 분산액을 제공하는 단계, 탄소나노튜브 분산액을 Pt 전구체 용액과 조합 및 혼합하여 나노튜브-Pt 전구체 혼합물을 형성시키는 단계, 및 탄소나노튜브 상에 Pt 전구체의 Pt 이온의 확산 및 흡수를 향상시키기 위해 나노튜브-Pt 전구체 혼합물을 초음파처리하여 Pt-탄소나노튜브 페이스트를 형성시키는 단계를 포함한다. 본 방법은 Pt-탄소나노튜브 페이스트를 냉동건조시키는 추가 단계를 포함할 수 있다. 본 방법은 냉동건조된 Pt-탄소나노튜브 페이스트를 소결시키는 단계를 포함할 수 있다. 본 방법은 탄소나노튜브 분산액의 나노튜브의 pH를 조절하여 Pt 전구체 용액의 Pt 이온의 전하와 반대의 전하를 갖도록 하는 단계를 포함할 수 있다. 본 방법은 탄소나노튜브 페이스트의 Pt 이온을 환원시키는 추가 단계를 포함할 수 있다. 본 발명은 본원에 나타난 임의의 방법에 의해 제조된 Pt 탄소나노튜브 페이스트를 포함할 수 있다. 본 발명은 본원에 나타난 임의의 방법에 의해 제조된 Pt-탄소나노튜브 페이스트를 포함하는 연료전지 전극을 포함할 수 있다.

본 발명은 또한 용매 중에 분산된 단일벽 탄소나노튜브를 포함하고 페이스트와 같은 경도를 갖는 탄소나노튜브 분산액을 포함하며, 여기서, 탄소나노튜브 분산액이 계면활성제 용액과 조합되고, 500 내지 750 W에서 호른 초음파기기로 초음파 처리하고, 단지 초음파처리 5 분 후에 계면활성제 용액 중 단일벽 탄소나노튜브의 재현탁액이 계면활성제 용액 중 단일벽 탄소나노튜브의 최대 달성가능한 재현탁액의 적어도 50% 이상이며, 여기서 재현탁액이 800 내지 900nm의 파장에서 광학적 흡광도에 의해 측정된다.

본 발명은 또한 단일벽 탄소나노튜브 재분산액을 제공하는 방법을 포함하는 것으로, 용매 중에 분산된 단일벽 탄소나노튜브를 포함하고 페이스트와 같은 경도를 갖는 탄소나노튜브 분산액을 제공하는 단계, 탄소나노튜브 분산액을 계면활성제 용액과 조합하여 나노튜브-계면활성제 혼합물을 형성시키는 단계, 및 나노튜브-계면활성제 혼합물과 호른 초음파기기로 500 내지 750 W로 초음파처리하는 단계를 포함하며, 여기서, 초음파 처리하고 5분 후에, 나노튜브-계면활성제 혼합물 중 단일벽 탄소나노튜브의 재현탁액은 나노튜브-계면활성제 혼합물 중 단일벽 탄소나노튜브의 최대 달성가능한 재현탁액의 적어도 50%를 갖으며, 여기서 재현탁액이 800 내지 900nm의 파장에서 광학적 흡광도에 의해 측정된다.

본 발명은 본원에 기술된 특정 구체예에 의한 범위로 제한되지 않는데, 이는 이러한 구체예가 본 발명의 한 양태의 단지 단일 기술로서 의도되지 않으며 임의의 기능적으로 균등한 구체예가 본 발명의 범위내에 존재하기 때문이다. 게다가, 본원에 나타내고 기술된 것 이외에 본 발명의 방법의 다양한 변형은 당업자에게 전술된 설명의 형태임은 자명할 것이다.

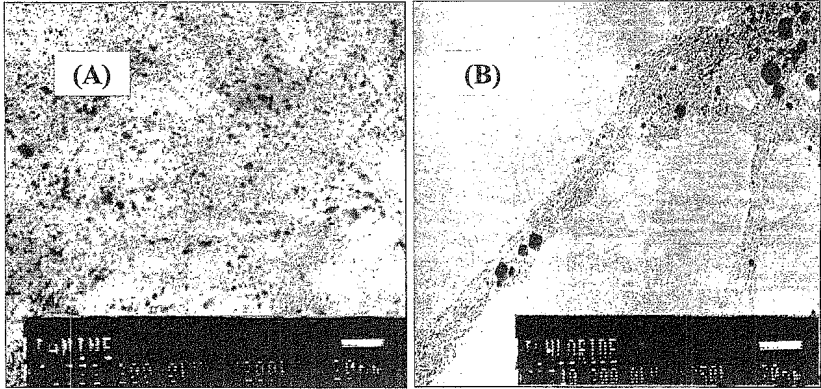
본원에 인용된 각각의 참고문헌, 특허 또는 출판물은 전체적으로 참고문헌으로 본원에 도입된다.

인용된 참고문헌

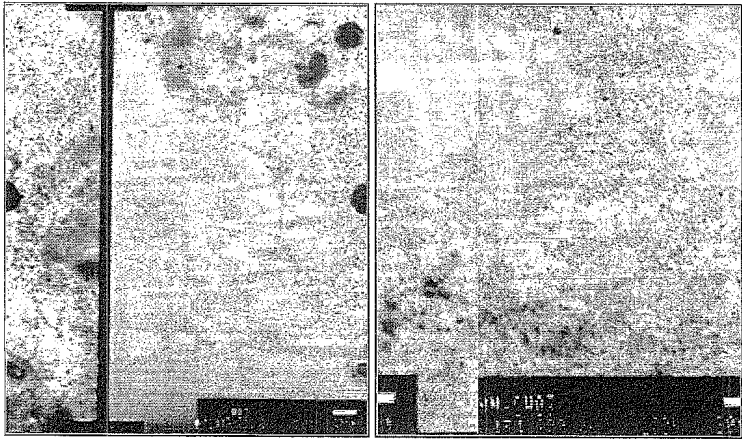
1. Harutyunyan, Avetik; Pradhan, Bhabendra K.; Eklund, Peter C.; U.S. Published Patent Application 2003/0042128.
2. Smalley, Richard E.; Colbert, Daniel T.; Guo, Ting; Rinzler, Andrew G.; Nikolaev, Pavel; Thess, Andreas; U.S. Patent No. 6,183,714 (2001).
3. J. Liu, A.G. Rinzler, H. Dai, J.H. Hafner, R. K. Bradley, P.J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C.B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y.S. Shon, T.R. Lee, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Science* 280 (1998) 1253.
4. J. Zhang, H. Zou, Q. Qing, Y. Yang, Q. Li, Z. Liu, X. Guo, Z. Du, *J. Phys. Chem. B* 107(16) (2003) 3712.
5. Haddon, Robert C.; Chen, Jian. U.S. Patent No. 6,187,823 (2001).
6. E.T. Mickelson, I.W. Chiang, J.L. Zimmerman, P.J. Boul, J. Lozano, J. Liu, R.E. Smalley, R.H. Hauge, J.L. Margrave, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 4318.
7. P.J. Boul, J. Liu, E.T. Mickelson, C.B. Huffman, L.M. Ericson, I.W. Chiang, K.A. Smith, D.T. Colbert, R.H. Hauge, J.L. Margrave, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* 310 (1999) 367.
8. J. L. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, and J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 6536.
9. J. L. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 6536.
10. J. Chen, A.M. Rao, S. Lyuksyutov, M.E. Itkis, M.A. Hamon, R.W. Cohn, P.C.Eklund, D.T. Colbert, R.E. Smalley, R.C. Haddon, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 2525.
11. J.E. Riggs, D.B. Walker, D.L. Carri, Y-P. Sun, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 7071.
12. M. O'Connell, P. Boul, L. M. Ericson, C. Huffman, Y. Wang, E. Haroz, C. Kuper, J. Tour, K. Ausman, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* 342, 265 (2001) 265.
13. Chen, Jian; Liu, Haiying. Polymer and using the polymer for noncovalently functionalizing nanotubes. Eur. Pat. Appl. (2003), 22 pp. CODEN: EPXXDW EP 1359169 A2 20031105 CAN 139:338658 AN 2003:872366.
14. Chen, Jian. Polymer and using the polymer for solubilizing nanotubes. Eur. Pat. Appl. (2003), 23 pp. CODEN: EPXXDW EP 1359121 A2 20031105 CAN 139:338657 AN 2003:872360.
15. Chen, Jian; Liu, Haiying; Weimer, Wayne A.; Halls, Mathew D.; Waldeck, David H.; Walker, Gilbert C. *Journal of the American Chemical Society* (2002), 124(31), 9034-9035.
16. Strano, Michael S.; Moore, Valerie C.; Miller, Michael K.; Allen, Mathew J.; Haroz, Erik H.; Kittrell, Carter; Hauge, Robert H.; Smalley, R. E., *J. Nanoscience and Nanotechnology* (2003), 3(1/2), 81-86.
17. Moore, Valerie C.; Strano, Michael S.; Haroz, Erik H.; Hauge, Robert H.; Smalley, Richard E.; Schmidt, Judith; Talmon, Yeshayahu. Individually Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes in Various Surfactants. *Nano Letters* (2003), 3(10), 1379-1382.
18. M.F. Islam, E. Rojas, D.M. Bergrey, A.T. Johnson, A.G. Yodh, *Nano Lett.* 3(2) (2003) 269.
19. Matarredona, Olga; Rhoads, Heather; Li, Zhongrui; Harwell, Jeffrey H.; Balzano, Leandro; Resasco, Daniel E., *J. Physical Chem.* (2003), 107 (48) 13357.
20. Smalley, Richard E.; Saini, Rajesh Kumar; Sivarajan, Ramesh; Hauge, Robert H.; Davis, Virginia A.; Pasquall, Matteo; Ericson, Lars Martin; Kumar, Satish; Veedu, Sreekumar Thaliyil; U.S. Published Patent Application No. 2003/0133865 (2003).
21. V. Lordi, N. Yao, J. Wei, *Chem. Mater.* 13 (2001) 733.
22. W. Li, S. Liang, W. Zhou, J. Qiu, Z. Zhou, G. Sun, Q. Xin, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 6292.
23. A. Govindaraj, B.C. Satishkumar, M. Nath, C.N.R. Rao, *Chem. Mater.* 12 (2000) 202.
24. D. E. Resasco, B. Kitiyanan, J. H. Harwell, W. Alvarez. U.S. Patent No. 6,333,016 (2001).
25. D. E Resasco, L. Balzano, W. Alvarez, B. Kitiyanan, U.S. Patent No. 6,413,487 (2002).
26. Herrera, J. E.; Balzano, L.; Borgna, A.; Alvarez, W. E.; Resasco, D. E. *J. Catal.*, 204 (2001) 129.
27. Alvarez, W. E.; Pompeo, F.; Herrera, J. E.; Balzano, L.; Resasco, D. E. *Chem. Mater.*, 14 (2002)1853.
28. J. E. Herrera, L. Balzano, F. Pompeo, and D.E. Resasco. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* (2003), 3, 133-138.
29. M. Wilson and C. Zawodzinski; U.S. Patent No. 5,798,187 (1998).

도면

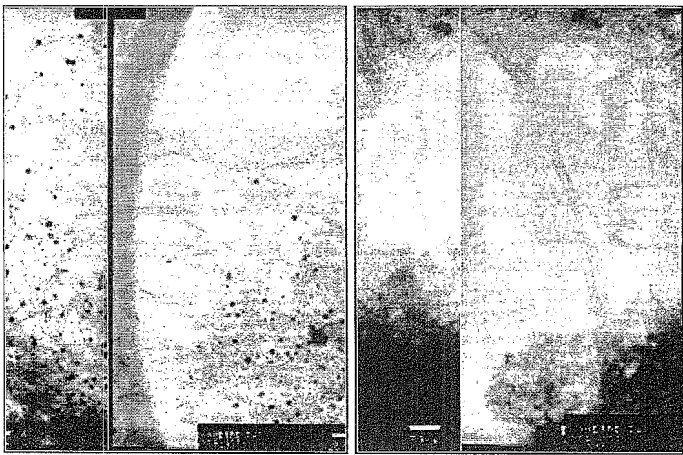
도면1



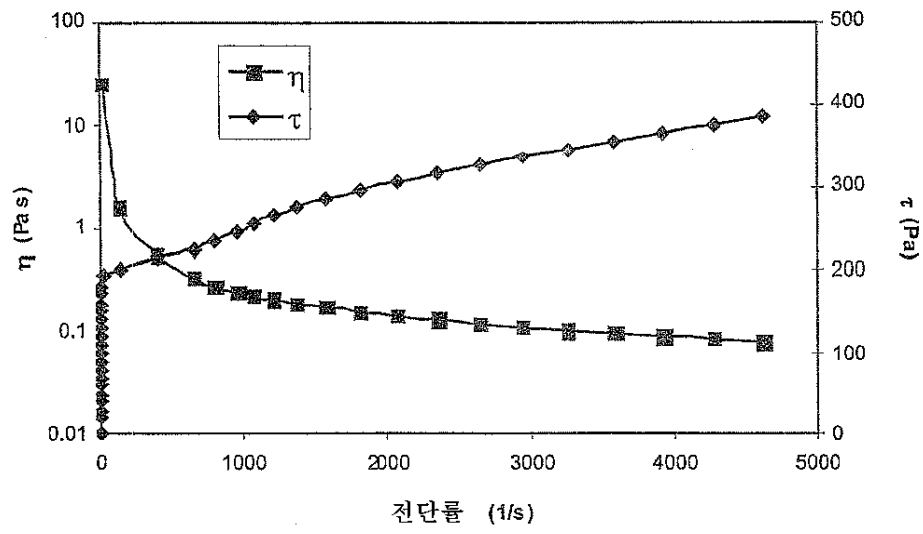
도면2



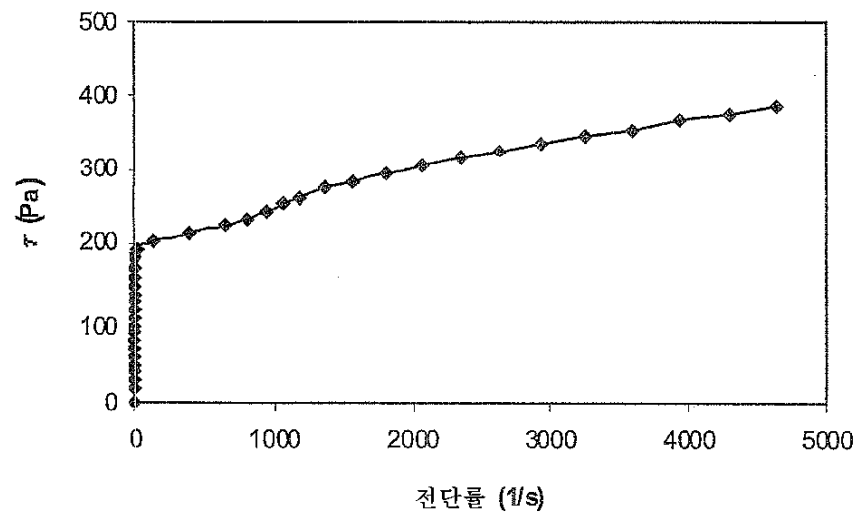
도면3



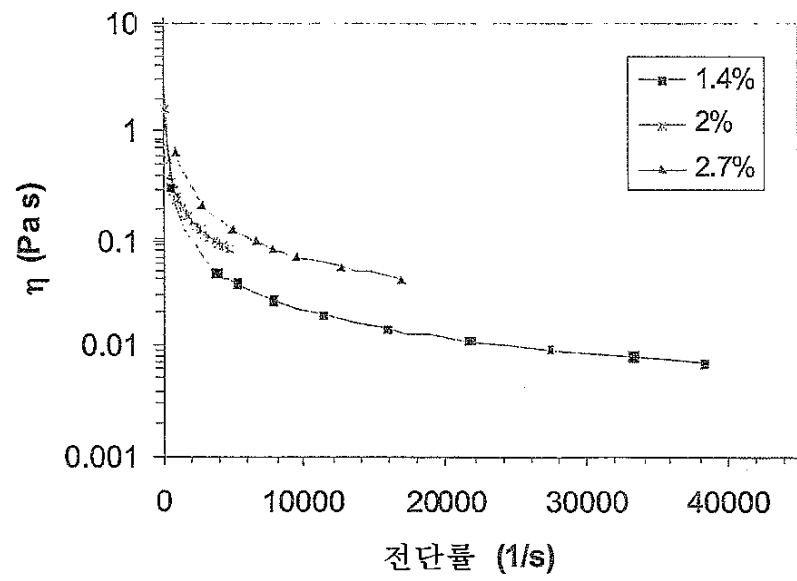
도면4



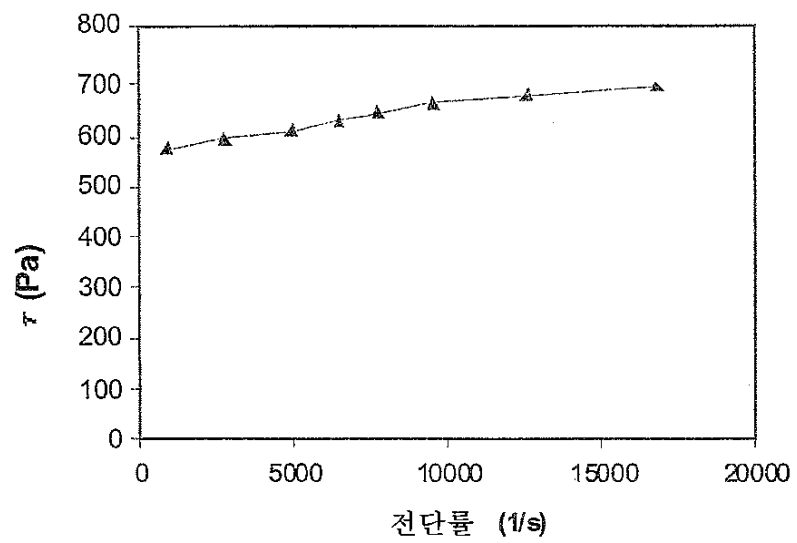
도면5



도면6



도면7



도면8

