



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0117978  
(43) 공개일자 2012년10월25일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C04B 35/76* (2006.01) *C04B 35/56* (2006.01)  
*B32B 15/14* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2012-7012546
- (22) 출원일자(국제) 2010년11월23일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2012년05월15일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2010/057916
- (87) 국제공개번호 WO 2011/063422  
국제공개일자 2011년05월26일
- (30) 우선권주장  
61/263,804 2009년11월23일 미국(US)  
61/265,718 2009년12월01일 미국(US)

- (71) 출원인  
어플라이드 나노스트리처드 솔루션스, 엘엘씨.  
미국 메릴랜드 21220 밸티모어 이스턴 블러바드  
2323
- (72) 발명자  
샤, 투샤르, 케이.  
미국, 메릴랜드 21044, 컬럼비아, 리버 런 6417  
말레키, 해리, 씨.  
미국, 메릴랜드 21009, 애빙턴, 메도우 밸리 드라  
이브 3304
- 카슨, 머레이  
미국 메릴랜드 21221, 에섹스, 슈가우드 서클  
#202 1258
- (74) 대리인  
특허법인씨엔에스

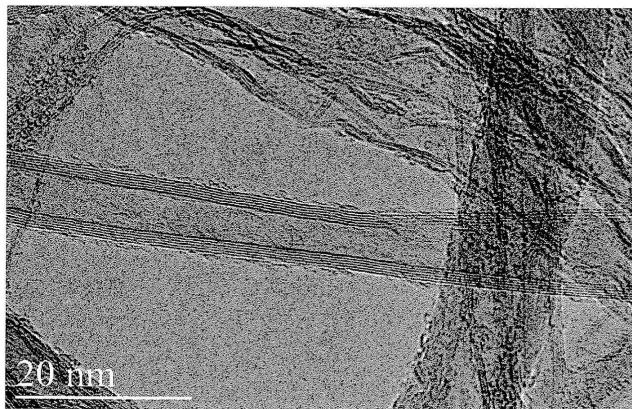
전체 청구항 수 : 총 48 항

(54) 발명의 명칭 카본 나노튜브-주입된 섬유 재료를 포함하는 세라믹 복합재료 및 이의 제조방법

### (57) 요 약

다양한 구현에서, 세라믹 매트릭스 및 카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 포함하는 복합재료가 본 명세서에 기술된다. 예시적인 세라믹 매트릭스로는 바이너리(binary), 터셔리(tertiary), 쿼터너리(quaternary) 금속 혹은 비금속 보라이드, 옥사이드, 니트라이드 및 카바이드를 포함한다. 상기 섬유재료는 연속 혹은 츍드된 섬유일 수 있으며, 예를들어, 글라스 화이버, 카본 화이버, 금속 화이버, 세라믹 화이버, 유기 화이버, 실리콘 카바이드 화이버, 보론 카바이드 화이버, 실리콘 니트라이드 화이버, 알루미늄 옥사이드 화이버를 포함한다. 상기 복합재료는 적어도 상기 카본 나노튜브-주입된 섬유재료 및 임의로 다수의 카본 나노튜브를 오버코팅하는 패시베이션층을 추가로 포함할 수 있다. 상기 섬유재료는 세라믹 매트릭스에 균일하게, 불균일하게 혹은 경사 방식으로 분포될 수 있다. 불균일한 분포는 세라믹 매트릭스의 다른 영역에 다른 기계적, 전기적 혹은 열적 특성을 부여하도록 형성하기 위해 사용될 수 있다.

**대 표 도** - 도1



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

세라믹 매트릭스; 및

카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 포함하는 복합재료.

### 청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 세라믹 매트릭스는 실리콘 카바이드, 텅스텐 카바이드, 크롬 카바이드, 티타늄 카바이드, 티타늄 니트라이드, 티타늄 보라이드, 알루미늄 옥사이드, 실리콘 니트라이드, 몰라이트(Mullite), SiCN, Fe<sub>2</sub>N 및 BaTiO<sub>3</sub>로 구성되는 그룹으로 부터 선택된 적어도 하나의 화합물을 포함하는 복합재료.

### 청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 세라믹 매트릭스는 시멘트를 포함하는 복합재료.

### 청구항 4

제 3항에 있어서, 상기 시멘트는 포틀란드 시멘트, 포졸란-석회 시멘트, 슬래그-석회 시멘트, 과황산화 시멘트, 칼슘 알루미네이트 시멘트, 칼슘 술포알루미네이트 시멘트, 카바이드계 시멘트, 내화 시멘트, 크롬-알루미나 시멘트 및 니켈-마그네시아 철-지르코니아 카바이드를 시멘트 및 이들의 조합으로 구성되는 그룹으로 부터 선택되는 복합재료.

### 청구항 5

제 4항에 있어서, 상기 포틀란드 시멘트는 타입 I 포틀란드 시멘트, 타입 II 포틀란드 시멘트, 타입 III 포틀란드 시멘트, 타입 IV 포틀란드 시멘트 및 타입 V 포틀란드 시멘트로 구성되는 그룹으로 부터 선택된 타입인 복합재료.

### 청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 카본 나노튜브-주입된 섬유재료는 글라스 화이버, 카본 화이버, 금속 화이버, 세라믹 화이버, 유기 화이버, 실리콘 카바이드 화이버, 보론 카바이드 화이버, 실리콘 니트라이드 화이버, 알루미늄 옥사이드 화이버 및 이들의 조합으로 구성되는 그룹으로 부터 선택되는 적어도 한 가지 화이버 타입을 포함하는 복합재료.

### 청구항 7

제 1항에 있어서, 적어도 상기 카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 오버코팅하는 패시베이션층(passivation layer)을 추가로 포함하는 복합재료.

### 청구항 8

제 7항에 있어서, 상기 카본 나노튜브는 상기 패시베이션층으로 또한 오버코팅되는 복합재료.

#### 청구항 9

제 7항에 있어서, 상기 패시베이션층은 니켈, 크롬, 마그네슘, 티타늄, 은, 주석 혹은 티타늄 디보라이드를 포함하는 복합재료.

#### 청구항 10

제 1항에 있어서, 상기 섬유 재료는 촉드된 섬유 및 연속 섬유로 구성되는 그룹으로 부터 선택되는 복합재료.

#### 청구항 11

제 1항에 있어서, 상기 카본 나노튜브는 상기 복합재료의 약 0.1중량% 내지 약 10중량%를 구성하는 복합재료.

#### 청구항 12

제 1항에 있어서, 상기 카본 나노튜브는 상기 카본 나노튜브-주입된 섬유재료의 약 0.5중량% 내지 약 40중량%를 구성하는 복합재료.

#### 청구항 13

제 1항에 있어서, 상기 섬유재료 혹은 상기 카본 나노튜브 중 적어도 하나는 세라믹 전구체 물질과 적어도 부분적으로 반응하여 상기 세라믹 매트릭스의 적어도 일부를 형성하는 복합재료.

#### 청구항 14

제 1항에 있어서, 상기 섬유재료는 상기 세라믹 매트릭스에 균일하게 분포되는 복합재료.

#### 청구항 15

제 1항에 있어서, 상기 섬유재료는 상기 세라믹 매트릭스에 불균일하게 분포되는 복합재료.

#### 청구항 16

제 15항에 있어서, 상기 불균일한 분포는 상기 세라믹 매트릭스에서의 경사 분포(gradient distribution)을 포함하는 복합재료.

#### 청구항 17

제 1항에 있어서, 상기 카본 나노튜브-주입된 섬유 재료를 구성하는 상기 카본 나노튜브는 상기 섬유재료의 세로축에 대하여 실질적으로 수직인 복합재료.

#### 청구항 18

제 1항에 있어서, 상기 카본 나노튜브-주입된 섬유 재료를 구성하는 상기 카본 나노튜브는 상기 섬유재료의 세로축에 대하여 실질적으로 행한 복합재료.

#### 청구항 19

제 1항에 있어서, 상기 카본 나노튜브-주입된 섬유 재료는 실리콘 카바이드 화이버를 포함하며, 상기 세라믹 매트릭스는 알루미늄 옥사이드 및 실리콘 니트라이드로 구성되는 그룹으로 부터 선택되는 복합재료.

#### 청구항 20

제 1항에 있어서, 상기 카본 나노튜브-주입된 섬유 재료는 카본 화이버 및 실리콘 카바이드 화이버로 구성되는 그룹으로 부터 선택되며, 상기 세라믹 매트릭스는 실리콘 니트라이드를 포함하는 복합재료.

#### 청구항 21

제 1항에 있어서, 상기 섬유재료를 구성하는 상기 카본 나노튜브의 중량 퍼센트는 상기 카본 나노튜브의 평균길이로 결정되는 복합재료.

#### 청구항 22

제 21항에 있어서, 상기 섬유재료를 구성하는 상기 카본 나노튜브의 중량 퍼센트는 상기 섬유 재료에 주입된 카본 나노튜브의 피복 밀도(density of coverage)로 추가로 결정되는 복합재료.

#### 청구항 23

제 22항에 있어서, 상기 피복 밀도는 최고 약 15,000 카본 나노튜브/ $\mu\text{m}^2$ 인 복합재료.

#### 청구항 24

제 1항에 있어서, 상기 카본 나노튜브의 평균길이는 약  $1\mu\text{m}$  내지 약  $500\mu\text{m}$ 인 복합재료.

#### 청구항 25

제 1항에 있어서, 상기 카본 나노튜브의 평균길이는 약  $1\mu\text{m}$  내지 약  $10\mu\text{m}$ 인 복합재료.

#### 청구항 26

제 1항에 있어서, 상기 카본 나노튜브의 평균길이는 약  $10\mu\text{m}$  내지 약  $100\mu\text{m}$ 인 복합재료.

#### 청구항 27

제 1항에 있어서, 상기 카본 나노튜브의 평균길이는 약  $100\mu\text{m}$  내지 약  $500\mu\text{m}$ 인 복합재료.

#### 청구항 28

제 1항에 있어서, 상기 카본 나노튜브의 평균길이는 카본 나노튜브가 없는 복합재료에 비하여 복합재료의 열팽창 계수를 약 4 배 이상 감소시키기에 충분한 복합재료.

### 청구항 29

제 1항에 있어서, 상기 카본 나노튜브의 평균길이는 카본 나노튜브가 없는 복합재료에 비하여 복합재료의 강성도(stiffness) 및 내마모성을 약 3배 이상 향상시키기에 충분한 복합재료.

### 청구항 30

제 1항에 있어서, 상기 카본 나노튜브의 평균길이는 상기 복합재료에 전기 전도성 경로(pathway)를 형성하기에 충분한 복합재료.

### 청구항 31

세라믹 매트릭스; 및

상기 세라믹 매트릭스의 제 1 영역에 있는 제 1부분의 카본 나노튜브-주입된 섬유재료 및 상기 세라믹 매트릭스의 제 2 영역에 있는 제 2 부분의 카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 포함하며;

상기 제 1 부분에 주입된 카본 나노튜브의 평균길이 및 제 2 부분에 주입된 카본 나노튜브의 평균길이는 상기 제 1 영역의 세라믹 매트릭스 및 상기 제 2 영역의 세라믹 매트릭스가 다른 기계적, 전기적 혹은 열적 특성을 갖도록 선택되는 복합재료.

### 청구항 32

제 31항에 있어서, 상기 제 1부분의 카본 나노튜브-주입된 섬유재료 및 상기 제 2 부분의 카본 나노튜브-주입된 섬유재료는 동일한 섬유재료를 포함하는 복합재료.

### 청구항 33

제 31항에 있어서, 상기 제 1부분의 카본 나노튜브-주입된 섬유재료 및 상기 제 2 부분의 카본 나노튜브-주입된 섬유재료는 다른 섬유재료를 포함하는 복합재료.

### 청구항 34

제 31항에 있어서, 상기 제 1부분의 카본 나노튜브-주입된 섬유재료 및 상기 제 2 부분의 카본 나노튜브-주입된 섬유재료 중 적어도 하나는 적어도 상기 카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 오버코팅하는 패시베이션층을 추가로 포함하는 복합재료.

### 청구항 35

카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 제공하는 단계;

상기 카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 그런 세라믹 전구체(green ceramic precursor)에 분포시키는 단계(distributing); 및

상기 그런 세라믹 전구체를 경화시켜서 세라믹 매트릭스 및 카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 포함하는 복합재료를 형성하는 단계를 포함하는 방법.

**청구항 36**

제 35항에 있어서, 상기 세라믹 매트릭스는 시멘트, 실리콘 카바이드, 텅스텐 카바이드, 크롬 카바이드, 티타늄 카바이드, 티타늄 니트라이드, 티타늄 보라이드, 알루미늄 옥사이드, 실리콘 니트라이드, 몰라이트(Mullite), SiCN, Fe<sub>2</sub>N 및 BaTiO<sub>3</sub>로 구성되는 그룹으로 부터 선택된 적어도 하나의 세라믹 화합물을 포함하는 방법.

**청구항 37**

제 35항에 있어서, 상기 섬유재료는 글라스 화이버, 카본 화이버, 금속 화이버, 세라믹 화이버, 유기 화이버, 실리콘 카바이드 화이버, 보론 카바이드 화이버, 실리콘 니트라이드 화이버, 알루미늄 옥사이드 화이버 및 이들의 조합으로 구성되는 그룹으로 부터 선택되는 적어도 한 가지 화이버 태입을 포함하는 방법.

**청구항 38**

제 35항에 있어서, 상기 카본 나노튜브-주입된 섬유재료는 상기 세라믹 매트릭스에 균일하게 분포되는 방법.

**청구항 39**

제 35항에 있어서, 상기 카본 나노튜브-주입된 섬유재료는 상기 세라믹 매트릭스에 불균일하게 분포되는 방법.

**청구항 40**

제 39항에 있어서, 상기 불균일한 분포는 경사 분포(gradient distribution)을 포함하는 방법.

**청구항 41**

제 35항에 있어서, 상기 카본 나노튜브-주입된 섬유재료의 적어도 일부를 패시베이션층(passivation layer)으로 오버코팅하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

**청구항 42**

제 41항에 있어서, 상기 카본 나노튜브는 상기 패시베이션층으로 또한 오버코팅되는 방법.

**청구항 43**

제 41항에 있어서, 상기 패시베이션층은 전기도금(electroplating) 및 화학증기증착(chemical vapor deposition)으로 구성되는 그룹으로 부터 선택되는 기술로 디포지트되는 방법.

**청구항 44**

제 41항에 있어서, 상기 패시베이션층은 니켈 또는 티타늄 디보라이드를 포함하는 방법.

**청구항 45**

제 35항에 있어서, 상기 복합재료를 고밀화(densifying)하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

#### 청구항 46

시멘트를 포함하는 세라믹 매트릭스를 제공하는 단계;

카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 제공하는 단계;

상기 카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 시멘트에 분포시키는 단계; 및

상기 시멘트를 경화시켜서 카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 포함하는 콘크리트를 형성하는 단계를 포함하는 방법.

#### 청구항 47

제 46항에 있어서, 상기 섬유재료는 축드된 섬유를 포함하는 방법.

#### 청구항 48

세라믹 매트릭스; 및

카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 포함하는 복합재료를 포함하는 물품.

### 명세서

#### 기술분야

[0001]

본 특허출원은 35 U.S.C. § 119에 의거하여 2009.11.23일자로 출원된 미국 가특허출원 61/263,804 및 2009.12.1일자로 출원된 미국 가특허출원 61/265,718의 우선권을 주장한 것이며, 상기 미국 가특허출원은 본 명세서에 참고로 포함된다. 본 특허출원은 또한, 2009.11.2일자로 출원된 미국특허출원 12/611,073, 12/611,101 및 12/611,103와 관련된다.

[0002]

일반적으로 본 발명은 복합체 그리고 보다 상세하게는, 섬유-보강된(fiber-reinforced) 세라믹 복합체에 관한 것이다.

#### 배경기술

[0003]

나노재료를 함유하는 복합재료는 나노스케일 수준에서 실현되는 이로운 물성 향상으로 인하여 지난 수년간 광범위하게 연구되어 왔다. 특히, 카본 나노튜브는 이의 극한 강도(내구성) 및 전기 전도성으로 인하여 복합재료에 대한 사용이 광범위하게 연구되어 왔다. 포함되는 나노재료로 인하여, 이로운 특성이 복합체 매트릭스에 부여될 수 있지만, 나노재료, 특히 카본 나노튜브를 포함하는 복합재료의 상업적으로 사용가능한 제품은 복합재료에 나노재료를 포함시키는 복잡성으로 인하여 일반적으로 실현되지 않았다. 카본 나노튜브를 복합체 매트릭스에 포함시키는 경우에 주로 접하게 되는 문제로는 예를들어, 카본 나노튜브 로딩시의 높은 점도, 경사조절 문제(gradient control problems) 및 불특정한 카본 나노튜브 오리엔테이션(orientation)을 포함할 수 있다.

#### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0004]

상기한 바와 같이, 쉽게 제조되는 카본 나노튜브를 포함하는 복합재료가 이 기술분야에서 실질적으로 이로울 것

이다. 본 발명은 상기한 필요를 충족하는 것이며, 또한 이와 관련된 이점을 제공한다.

### 과제의 해결 수단

[0005]

다양한 구현에서, 세라믹 매트릭스 및 카본 나노튜브-주입된 섬유 재료를 포함하는 복합재료가 본 명세서에 기술된다.

[0006]

일부 구현에서, 상기 복합재료는 세라믹 매트릭스, 제 1부분의 카본 나노튜브-주입된 섬유재료 및 제 2 부분의 카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 포함한다. 상기 제 1 부분의 카본 나노튜브-주입된 섬유재료 및 제 2 부분의 카본 나노튜브-주입된 섬유재료는 각각 세라믹 매트릭스의 제 1 영역 및 제 2 영역에 분포된다. 제 1 부분에 주입된 카본 나노튜브의 평균길이 및 제 2 부분에 주입된 카본 나노튜브의 평균길이는 제 1 영역의 세라믹 매트릭스 및 제 2 영역의 세라믹 매트릭스가 다른 기계적, 전기적 혹은 열적 특성을 갖도록 선택된다.

[0007]

일부 구현에서, 세라믹 매트릭스 및 카본 나노튜브-주입된 섬유 재료를 포함하는 복합재료를 포함하는 물품이 본 명세서에 기술된다.

[0008]

다른 다양한 구현에서, 세라믹 매트릭스 및 카본 나노튜브-주입된 섬유 재료를 포함하는 복합재료의 제조방법이 본 명세서에 기술된다. 일부 구현에서, 상기 방법은 카본 나노튜브-주입된 섬유 재료를 제공하는 단계, 카본 나노튜브-주입된 섬유 재료를 그린 세라믹 전구체에 분포(distributing)시키는 단계 및 상기 그린 세라믹 전구체를 경화시켜서 세라믹 매트릭스 및 카본 나노튜브-주입된 섬유 재료를 포함하는 복합재료를 형성하는 단계를 포함한다.

[0009]

또 다른 구현에서, 시멘트 세라믹 매트릭스 및 카본 나노튜브-주입된 섬유 재료를 포함하는 복합재료의 제조방법이 본 명세서에 기술된다. 상기 방법은 시멘트 세라믹 매트릭스를 제공하는 단계, 카본 나노튜브-주입된 섬유 재료를 제공하는 단계, 시멘트에 카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 분포시키는 단계 및 상기 시멘트를 경화시켜서 상기 카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 포함하는 콘크리트를 형성하는 단계를 포함한다.

[0010]

상기 내용은 후술하는 상세한 설명이 더 잘 이해되도록 본 발명의 개시사항에 대한 특징의 개요를 다소 광범위하게 기재한 것이다. 본 개시사항의 부가적인 특징 및 이점은 이하에서 상세히 기술하며, 이는 특허청구 대상이다.

### 도면의 간단한 설명

[0011]

본 개시사항 및 이점의 이해를 보다 완벽하게 하기 위해서, 후술하는 상세한 설명에서 본 개시사항의 특정한 구현을 나타낸 첨부된 도면을 참고하여 설명한다.

도 1은 카본 섬유(fiber)에 주입된 카본 나노튜브의 예시적인 TEM 이미지를 나타내며;

도 2는 카본 나노튜브에 주입된 카본 섬유의 예시적인 SEM 이미지를 나타내며, 여기서 카본 나노튜브는  $40\mu\text{m}$  목적길이의 +20%내이며;

도 3은 카본 나노튜브-주입된 카본 섬유의 직물 무늬(fabric weave)의 예시적인 SEM 이미지를 나타내며; 도 3은 카본 나노튜브-주입된 카본 섬유의 직물 직조(weave)의 예시적인 SEM 이미지를 나타내며;

도 4 및 5는 실리콘 카바이드 세라믹 매트릭스에 분포하는 카본 나노튜브-주입된 카본 섬유의 예시적인 SEM 이미지를 나타내며; 그리고

도 6은 카본 나노튜브가 없는 세라믹 매트릭스 복합체에 비하여 하기 실시예에 기술된 예시적인 카본 나노튜브-

주입된 카본 섬유 세라믹 매트릭스 복합체의 개선된 열전도도를 보여주는 막대 그래프를 나타낸다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 본 개시사항의 일부는 세라믹 매트릭스 및 카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 포함하는 복합재료에 관한 것이다. 또한, 본 개시사항의 일부는 세라믹 매트릭스 및 카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 포함하는 복합재료 및 이러한 복합재료를 포함하는 물품을 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0013] 섬유 재료 및 복합체 매트릭스를 포함하는 복합재료에서, 섬유재료의 향상된 물리적 및/또는 화학적 특성이 복합체 매트릭스(예를들어, 세라믹 매트릭스)에 부여된다. 본 개시사항의 복합재료에서, 이를 강화된 특성은 상기 섬유재료에 주입된 카본 나노튜브에 의해 더욱 증대된다. 상기 카본 나노튜브-주입된 섬유재료는 카본 나노튜브를 복합체 매트릭스에 도입하기 위한 다용도 플랫폼이다. 복합재료에 카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 사용하므로써, 복합재료에 카본 나노튜브를 포함시키는 것과 관련된 현저한 문제가 극복되어 진다. 또한, 예를들어, 상기 섬유재료에 주입되는 카본 나노튜브의 길이 및 표면피복(coverage) 밀도를 변화시키므로써, 다른 특성이 복합재료에 선택적으로 부여될 수 있다. 예를들어, 짧은 카본 나노튜브는 복합재료에 대한 구조적인 지지를 부여하도록 사용될 수 있다. 긴 카본 나노튜브는 구조적인 지지를 부여할 뿐만 아니라, 또한, 일반적으로 전도성이 저조하거나 혹은 비-전도성이 복합재료에 전기적으로 전도성이 있는 퍼콜레이션 경로(percolation pathway)를 수립하도록 사용될 수 있다. 더욱이, 복합재료의 다른 영역에서 카본 나노튜브-주입된 섬유재료의 비균일성 및 경사배치(gradiant placement)는 원하는 특성을 다른 복합재료 영역에 선택적으로 부여하도록 사용될 수 있다.

[0014] 복합재료, 특히, 시멘트 및 다른 세라믹 매트릭스를 포함하는 복합재료의 적용은 계속하여 확대되어 왔다. 이들 복합재료의 혁신하는 그리고 새로운 적용은 혁신하는 섬유 보강 기술의 한계를 밀어 제치고 나가가고 있다. 카본 나노튜브가 주입된 섬유 재료를 포함하는 복합재료는 현재의 기술장벽을 극복하고 강화된 구조적 강도 및 부가적인 이로운 이점, 예컨대 예를들어, 전기 전도성 및 열 전도성을 갖는 복합재료를 제공하는 일 방편이다. 복합재료에 대한 전기 전도성 부여의 특히 이로운 결과는 복합재료가 전자파 장해(electromagnetic interference)(EMI) 차폐(전자파 차폐)효과를 제공할 수 있으며, 이는 통상의 섬유재료를 포함하는 비-전도성 복합재료에서는 불가능한 것이다. EMI 차폐성을 갖는 복합재료는 EMI 차폐가 중요한 스텔스 적용 및 다른 환경에 사용될 수 있다. 통상의 복합재료, 특히 세라믹 복합재료에 대한 EMI 차폐적용은 이들이 일반적으로 비-전도성이며, EMI 차폐 효과를 제공하도록 작동할 수 없으므로 종래에 개척되지 않았다. 카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 포함하는 복합재료에 대한 많은 다른 적용가능한 적용분야가 있으며, 이러한 복합재료에 구조적인 강화를 제공하는 것이 바람직하다.

[0015] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "세라믹 매트릭스"는 카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 랜덤 오리엔테이션(random orientations)을 포함하는 특정한 오리엔테이션이 되도록 하는 바이너리(binary), 터셔리(tertiary), 쿼터너리(quaternary) 혹은 이 보다 많은 성분계의 세라믹 재료를 말한다. 세라믹 매트릭스로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 산화물, 탄화물(카바이드), 봉화물(boride) 및 질소화물(nitrides)을 포함한다. 세라믹 매트릭스는 또한, 세라믹 재료를 포함하는 시멘트를 포함할 수 있다. 복합재료에서, 세라믹 매트릭스는 세라믹 매트릭스에 카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 가짐으로써 예를들어, 구조적 특성, 전기적 특성 및/또는 열적 특성이 강화(향상)되는 이점을 갖는다.

[0016] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "주입된(infused)"는 결합(bond)됨을 그리고 "주입(infusion)"은 결합(bonding) 공정을 말한다. 이와 같이, 카본 나노튜브-주입된 섬유재료는 섬유재료에 카본 나노튜브가 결합된 섬유재료를 말한다. 섬유재료에 대한 카본 나노튜브의 이러한 결합은 공유결합, 이온결합, 파이-파이 상호작용(pi-pi interactions) 및/또는 반데르 발스 힘-중재된 물리흡착(physisorption)을 포함할 수 있다. 일부 구현에서, 상기 카본 나노튜브는 상기 섬유재료에 직접 결합된다. 다른 구현에서, 상기 카본 나노튜브는 배리어 코팅 및/또는 카본 나노튜브의 성장을 중재하기 위해 사용된 측면 나노입자에 의해 섬유재료에 간접적으로 결합된다. 카본 나노튜브가 섬유재료에 주입되는 특정한 방식은 결합 모티브(bonding motif)로 정하여질 수 있다.

- [0017] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "나노입자"는 나노입자의 형태가 구형일 필요는 없지만, 등가구직경(equivalent spherical diameter)이 약 0.1nm 내지 100nm의 직경인 입자를 말한다.
- [0018] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "패시베이션층(passivation layer)"은 섬유재료 및/또는 그 위해 주입되는 카본 나노튜브의 반응을 방지 혹은 실질적으로 억제하는 카본 나노튜브-주입된 섬유재료의 적어도 일부에 디포지트되는 층을 말한다. 패시베이션층은 예를들어, 고온과 접하게 되는 경우에 복합재료의 형성 도중에 반응을 방지 혹은 실질적으로 억제하기에 이로울 수 있다. 나아가, 패시베이션층은 복합재료의 형성 전에 또는 후에, 대기 성분과의 반응을 방지 혹은 실질적으로 억제할 수 있다. 패시베이션층의 예시적인 재료로는 예를들어, 전기도금(electroplated) 니켈, 크롬, 마그네슘, 티타늄, 은, 주석 또는 티타늄 디보라이드(티타늄 diboride)를 포함할 수 있다.
- [0019] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "사이징제(sizing agent)" 혹은 "사이징(sizing)"은 섬유재료의 완전한 상태(integrity)를 보호하고, 복합재에서 섬유재료와 세라믹 매트릭스 사이의 향상된 계면 상호작용을 제공하고, 및/또는 섬유재료의 특정한 물리적 특성을 향상시키도록 섬유재료의 제조에 코팅으로서 사용되는 재료를 집합적으로 칭한다.
- [0020] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "스풀가능한 치수(spoolable dimension)"는 길이에 한정되지 않는 적어도 일 치수(dimension)를 가지는 섬유 재료를 말하며, 이후에 카본 나노튜브가 주입되는 섬유 재료가 스팔(spool) 또는 맨드릴에 저장될 수 있게 한다. "스풀가능한 치수"의 섬유재료는 적어도 일 치수(one dimension)를 가지며, 이는 섬유재료에 카본 나노튜브를 주입하는 배치 혹은 연속 공정에 대한 사용을 나타낸다.
- [0021] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "전이 금속"은 주기율표의 d-블록의 어떠한 원소 혹은 원소의 합금(3그룹 내지 12그룹)을 말하며, "전이 금속염"은 어떠한 전이금속 화합물, 예컨대 예를들어, 전이금속 산화물, 탄화물, 질화물 등을 말한다. 예시적인 전이금속 촉매 나노입자로는 예를들어, Ni, Fe, Co, Mo, Cu, Pt, Au, Ag, 이들의 합금, 이들의 염 및 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0022] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, "균일한 길이"는 카본 나노튜브가 길이 약 1 $\mu\text{m}$  내지 약 500 $\mu\text{m}$  범위의 카본 나노튜브 길이에 대하여, 총 카본 나노튜브 길이의 플러스 혹은 마이너스 약 20% 이하의 허용 오차(tolerance)의 길이를 갖는 상태를 말한다. 매우 짧은 카본 나노튜브 길이에서(예를들어, 약 1 $\mu\text{m}$  내지 약 4 $\mu\text{m}$ ), 상기 허용 오차는 플러스 혹은 마이너스 약 1 $\mu\text{m}$ 일 수 있다. 즉, 총 카본 나노튜브 길이의 약 20%를 초과할 수 있다.
- [0023] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, "균일한 밀도분포"는 섬유재료에 대한 카본 나노튜브 밀도가 카본 나노튜브로 피복되는 섬유재료 표면적에 대하여 플러스 혹은 마이너스 약 10%의 피복율(coverage)의 허용오차를 갖는 상태를 말한다.
- [0024] 다양한 구현에서, 세라믹 매트릭스 및 카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 포함하는 복합재료가 본 명세서에 기술된다.
- [0025] 카본 화아버, 세라믹 화이버, 메탈 화이버 및 글라스 화이버를 포함하는 카본 나노튜브가 주입되는 섬유재료는 출원인의 동시 계류 중인, 모두 2009.11.2일자로 출원된 미국특허출원 12/611,073, 12/611,101 및 12/611,103에 기술된 것이며, 이를 출원문헌은 본 명세서에 참고로 포함된다. 도 1은 카본 화이버(fiber)에 주입된 카본 나노튜브의 예시적인 TEM 이미지를 나타낸다. 도 2는 카본 나노튜브에 주입된 카본 화이버의 예시적인 SEM 이미지를 나타내며, 여기서 카본 나노튜브는 40 $\mu\text{m}$  목적길이의 +20% 범위 이내이다. 도 1 및 도 2의 이미지에서, 카본 나노튜브는 다중-벽(multi-wall) 카본 나노튜브이지만, 단일-벽 카본 나노튜브, 이중-벽 카본 나노튜브 및

둘 보다 많은 벽을 갖는 다중-벽 카본 나노튜브와 같은 카본 나노튜브가 복합재료의 섬유 재료에 주입되도록 사용될 수 있다.

[0026] 상기한 섬유재료는 단지 카본 나노튜브가 주입되어 복합재료에 포함될 수 있는 다양한 섬유 재료의 예시이다. 본 명세서에 기술된 다양한 구현중 어떠한 구현에서, 카본 나노튜브가 주입될 수 있는 섬유재료로는 예를들어, 글라스 화이버, 카본 화이버, 금속 화이버, 세라믹 화이버 및 유기 화이버(예를들어, 아라미드 화이버)를 포함한다. 일부 구현에서, 상기 섬유재료로는 예를들어, 글라스 화이버, 카본 화이버, 금속 화이버, 세라믹 화이버, 유기 화이버, 실리콘 카바이드(SiC) 화이버, 보론 카바이드(B<sub>4</sub>C) 화이버, 실리콘 니트라이드(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 화이버, 알루미늄 옥사이드(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 화이버 및 이들의 다양한 조합을 포함한다. 일부 구현에서, 카본 나노튜브의 바람직한 특성이 카본 나노튜브가 주입되는 섬유재료에 부여되며, 이에 따라, 결과물인 복합재료의 세라믹 매트릭스가 강화된다. 이 기술분야의 숙련된 자는 카본 나노튜브가 주입될 수 있는 어떠한 타입의 섬유재료가 원하는 목적의 특성을 강화시키기 위해서 본 명세서에 기술된 구현에 또한 사용될 수 있음을 이해할 것이다. 나아가, 섬유 재료의 고유성(identity) 및/또는 일부(fraction) 및/또는 섬유재료에 주입되는 카본 나노튜브의 양을 다르게 하므로써, 다른 특성이 복합재료에 부여될 수 있다. 이론이나 메카니즘에 근거한 것은 아니지만, 출원인은 섬유재료가 복합재료의 세라믹 매트릭스를 구조적으로 보강하는 것으로 생각한다.

[0027] 일부 구현에서, 카본 나노튜브-주입된 섬유재료는 카본 나노튜브가 없는 섬유재료를 갖는 복합재료에 포함될 수 있다. 예시적인 조합으로는 이로써 제한하는 것은 아니지만, 카본 나노튜브-주입된 글라스 화이버와 카본 나노튜브의 주입이 없는 세라믹 화이버, 카본 나노튜브-주입된 세라믹 화이버와 카본 나노튜브의 주입이 없는 글라스 화이버, 카본 나노튜브-주입된 카본 화이버와 카본 나노튜브의 주입이 없는 세라믹 화이버, 및 카본 나노튜브-주입된 카본 화이버와 카본 나노튜브의 주입이 없는 글라스 화이버를 포함한다. 또한, 어떠한 타입의 카본 나노튜브-주입된 섬유가 카본 나노튜브의 주입이 없는 동일한 타입의 섬유재료를 갖는 복합재료에 포함될 수 있다.

[0028] 섬유 제조에 사용되는 전구체에 따라 분류되는 3가지 타입의 카본 화이버가 존재하며, 이중 어떠한 것이 본 명세서에 기술된 다양한 구현에 사용될 수 있다: 레이온, 폴리아크릴로니트릴(PAN) 및 피치. 셀룰로즈 재료인 레이온 전구체로 된 카본 화이버는 약 20%로 상대적으로 낮은 탄소 함량을 가지며, 섬유(화이버)는 낮은 강도(strength) 및 강성도(stiffness)를 갖는 경향이 있다. 이에 반하여, 폴리아크릴로니트릴(PAN)은 약 55%의 탄소 함량을 갖는 카본 화이버를 제공하며 최소한의 표면 결함으로 인하여 뛰어난 인장 강도(tensile strength)를 갖는다. 석유(petroleum) 아스팔트, 코올 타르 및 폴리비닐 클로라이드에 기초한 피치 전구체가 또한 카본 화이버의 제조에 사용될 수 있다. 피치는 비교적 저가이며 고탄소 수득률을 나타내지만, 결과물인 카본 화이버의 주어진 배치에서 비-균일성이 문제될 수 있다.

[0029] 다양한 구현에서, 본 발명에 의한 복합재료의 섬유재료는 필라멘트, 야안(yarn), 화이버 토우, 테이프, 화이버-브레이드(fiber-braid), 직물, 부직물, 화이버 플라이 및 다른 3차원의 직조 구조물(woven structures) 또는 부직 구조물(non-woven structures)일 수 있다. 예를들어, 섬유 재료가 카본 화이버인 구현에서, 상기 섬유 재료는 비-제한적인 형태로 카본 필라멘트, 카본 화이버 야안, 카본 화이버 토우, 카본 테이프, 카본 화이버-브레이드, 직조 카본 화이버, 부직 카본 화이버 매트, 카본 화이버 플라이 및 다른 3차원의 직조 혹은 부직 구조물일 수 있다. 도 3은 카본 나노튜브-주입된 카본 화이버의 직물 무늬(fabric weave)의 예시적인 SEM 이미지를 나타낸다. 다양한 구현에서, 균일한 길이 및 분포(distribution)의 카본 나노튜브가 필라멘트, 화이버 토우, 테이프, 직물 및 다른 3차원의 제작 구조물의 스플러블 길이를 따라 제조될 수 있다. 다양한 필라멘트, 화이버 토우, 야안, 매트, 직물 및 부직물 등에 카본 나노튜브가 직접 주입될 수 있으나, 카본 나노튜브-주입된 섬유로 부터의 모 화이버 토우(parent fiber tow), 야안 등으로 부터 더 높은 차수의 구조물(higher ordered structures)을 제조할 수 있다. 예를들어, 카본 나노튜브-주입된 섬유 재료가 카본 나노튜브-주입된 화이버 토우로 부터의 직물로 변형될 수 있다.

- [0030] 필라멘트는 일반적으로 약  $1\mu\text{m}$  내지 약  $100\mu\text{m}$  크기 범위의 직경을 갖는 높은 종횡비(aspect ratio) 섬유를 포함한다.
- [0031] 일부 구현에서, 화이버 토우는 일반적으로 조밀하게 연계된 카본 필라멘트 번들이며, 이는 서로 트위스트되어 (twist) 야안으로 될 수 있다. 야안은 가까이 연계된 트위스트된 필라멘트의 번들이며, 이때, 야안에서 각각의 필라멘트의 직경은 비교적 균일하다. 야안은 '텍스(tex)' (1000 직선 미터 당의 그램(gram) 중량으로 표현됨) 혹은 '데니어(denier)' (10,000 야드 당의 파운드 중량으로 표현됨)로 기술되는 가변적인 중량을 갖는다. 야안에 대하여, 전형적인 텍스 범위는 일반적으로 약 200 내지 약 2000이다.
- [0032] 화이버 블레이드는 고밀하게 채워진(packed) 섬유의 로프-형 구조물(rope-like structures)을 나타낸다. 이러한 로프-형 구조물은 예를들어, 야안으로 부터 어셈블될 수 있다. 블레이드 구조물은 공동부(hollow portion)을 포함할 수 있다. 또한, 블레이드 구조물은 대략 다른 코어 재료와 어셈블될 수 있다.
- [0033] 화이버 토우는 느슨하게 연관된(연계된) 트위스트되지 않은 필라멘트의 번들을 포함한다. 야안에서와 같이, 화이버 토우에서 필라멘트의 직경은 일반적으로 균일하다. 화이버 토우는 또한, 다양한 중량 및 일반적으로 약 200 내지 2000 범위인 텍스 범위를 갖는다. 또한, 화이버 토우는 예컨대, 예를들어, 12K 토우, 24K 토우, 48K 토우 등과 같은 화이버 토우의 필라멘트의 천(1000)의 수로 종종 특징이 지워진다.
- [0034] 테이프(tapes)는 예를들어, 제직(직조, weave) 혹은 부직 패턴화된 화이버 토우로 어셈블될 수 있는 섬유 재료이다. 테이프는 폭이 달라질 수 있으며, 일반적으로, 리본과 유사한 2면 구조이다. 본 명세서에 기술된 다양한 구현에서, 카본 나노튜브는 테이프의 일면 또는 양면에서 테이프의 섬유재료에 주입될 수 있다. 또한, 다른 타입, 직경 혹은 길이의 카본 나노튜브가 테이프의 각각의 면에서 성장될 수 있다. 섬유 재료에 주입된 카본 나노튜브가 다른 타입, 직경 혹은 길이를 갖는 이점은 후술된다. 출원인의 동시-계류 중인 미국특허 출원에 기술되어 있는 바와 같이, 테이프 스팡에 대한 카본나노 튜브의 주입은 연속적인 방식으로 행하여질 수 있다.
- [0035] 일부 구현에서, 섬유 재료는 직물형(fabric-like) 혹은 시트-형(sheet-like) 구조물로 준비될 수 있다. 이로는 상기한 테이프 뿐만 아니라 예를들어, 직물 매트, 부직물 매트 및 섬유 플라이를 포함한다. 이러한, 높은 차수의 구조물(higher ordered structures)는 이미 카본 나노튜브가 섬유 재료에 주입된 모 화이버 토우(parent fiber tows), 야안, 필라멘트 등으로 부터 어셈블될 수 있다. 테이프에서와 같이, 이러한 구조물은 여기에 카본 나노튜브가 연속 주입되는 기재로 또한 사용될 수 있다.
- [0036] 출원인의 동시-계류 중인 미국특허 출원에 기술되어 있는 바와 같이, 섬유 재료는 여기에 카본 나노튜브를 성장시키기 위한 목적으로 섬유재료상에 촉매 나노입자 층(전형적으로 단지 단일층임)을 제공하도록 개질된다. 다양한 구현에서, 카본 나노튜브의 성장을 중재하는데 사용되는 촉매 나노입자는 전이금속 및 이들의 다양한 염이다.
- [0037] 일부 구현에서, 상기 섬유재료는 배리어 코팅을 추가로 포함한다. 예시적인 배리어 코팅으로는 예를들어, 알콕 시실란, 메틸실록산, 알룸옥산(alumoxanes), 알루미나 나노입자, 스픈 온글라스(spin on glass) 및 글라스 나노입자를 추가로 포함한다. 예를들어, 일부 구현에서, 배리어 코팅은 Accuglass T-11 Spin-On Glass(Honeywell International Inc., Morristown, NJ)이다. 일부 구현에서, 카본 나노튜브 합성용 촉매 나노입자는 경화되지 않은 배리어 코팅재료와 합하여지며 섬유 재료에 함께 적용될 수 있다. 다른 구현에서, 배리어 코팅 재료는 촉매 나노입자의 디포지션 전에 섬유재료에 첨가될 수 있다. 일반적으로, 배리어 코팅은 촉매 나노입자가 카본 나노튜브 성장용 카본 공급원료 가스에 노출되도록 충분히 얇다. 일부 구현에서, 배리어 코팅의 두께는 촉매 나노입자의 유효 직경(effective diameter) 보다 작거나 혹은 대략 동일하다. 일부 구현에서, 배리어 코팅의 두께는 약  $10\text{nm}$  내지 약  $100\text{nm}$  범위이다. 다른 구현에서, 배리어 코팅의 두께는 약  $10\text{nm}$  내지 약  $50\text{nm}$  범위이며,  $40\text{nm}$

를 포함한다. 일부 구현에서, 배리어 코팅의 두께는 약 10nm 미만이며, 약 1nm, 약 2 nm, 약 3 nm, 약 4 nm, 약 5 nm, 약 6 nm, 약 7 nm, 약 8 nm, 약 9 nm, 및 약 10 nm를 포함하며, 모든 값 및 이들 사이의 모든 하위 범위를 포함한다.

[0038] 이론에 근거한 것은 아니지만, 배리어 코팅은 섬유재료와 카본 나노튜브 사이의 중간층으로 작용할 수 있으며, 상기 카본 나노튜브를 섬유재료에 기계적으로 주입한다. 이러한 기계적 주입은 강건한 시스템을 제공하며, 이러한 시스템에서 섬유 재료는 카본 나노튜브를 체계화(정리)하는 플랫폼으로 작용하며, 카본 나노튜브의 이로운 특성이 섬유 재료에 부여되도록 한다. 더욱이, 배리어 코팅을 포함하는 이점은 카본 나노튜브의 성장을 촉진하기 위해 사용되는 상승된 온도에서의 열 손상 및/또는 수분 노출에 기인한 화학적 손상으로부터 섬유재료의 보호를 포함한다. 일부 구현에서, 배리어 코팅은 카본 나노튜브-주입된 섬유재료가 복합재료에 포함되기 전에 제거된다. 그러나, 다른 구현에서, 복합재료는 배리어 코팅이 온전하게 있는 카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 포함할 수 있다.

[0039] 촉매 나노입자의 디포지션 후에, 일부 구현에서 섬유재료에 카본 나노튜브를 연속적으로 성장시키기 위해서 화학 증기 증착(chemical vapor deposition, CVD)-베이스 공정이 사용된다. 상기 결과물인 카본 나노튜브-주입된 섬유재료 자체가 복합 건축물이다. 보다 일반적으로, 카본 나노튜브는 이 기술분야의 기술자에게 알려져 있는 어떠한 기술을 사용하여 섬유재료에 주입될 수 있다. 카본 나노튜브 합성의 예시적인 기술로는 예를들어, 마이크로 공동(micro-cavity), 열 혹은 플라즈마 CVD(plasma-enhanced CVD) 기술, 레이저 어블레이션(laser ablation), 아크 방전 및 고압 카본 모녹사이드(HiPCO) 합성을 포함한다. 일부 구현에서, 상기 CVD 성장은 성장 공정 도중에 카본 나노튜브가 전기장의 방향을 따르도록 전기장을 제공하여 플라즈마-증강된(plasma-enhanced)로 행하여질 수 있다.

[0040] 본 발명에 의한 복합체의 섬유재료에 주입되는 카본 나노튜브의 타입은 제한없이 일반적으로 다양할 수 있다. 본 명세서의 다양한 구현에서, 섬유재료에 주입된 카본 나노튜브는 예를들어, 단일 벽 카본 나노튜브(SWNTs), 이중 벽 카본 나노튜브(DWNTs), 다중벽 카본 나노튜브(MWNTs) 및 이들의 어떠한 조합을 포함하는 풀러린류의 어떠한 다수의 탄소의 실린더형 동소체일 수 있다. 일부 구현에서, 카본 나노튜브는 풀러린 같은(fullerene-like) 구조로 캡핑될 수 있다. 달리 말하면, 카본 나노튜브는 이러한 구현에서 말단이 폐쇄될 수 있다. 그러나, 다른 구현에서, 카본 나노튜브는 말단이 개방된 상태를 유지할 수 있다. 일부 구현에서, 카본 나노튜브는 다른 물질들을 둘러쌀 수 있다. 일부 구현에서, 카본 나노튜브 섬유재료에 주입된 후에 공유결합으로 작용화된다. 작용화(functionalization)는 카본 나노튜브와 특정한 세라믹 매트릭스의 혼화성(compatibility)를 증가시키도록 사용될 수 있다. 일부 구현에서, 플라즈마 공정이 카본 나노튜브의 작용화를 촉진시키는데 사용된다.

[0041] 일부 구현에서, 섬유재료에 주입되는 카본 나노튜브는 섬유재료의 세로축에 대하여 실질적으로 수직이다. 달리 말하면, 섬유재료에 주입되는 카본 나노튜브는 섬유 표면에 대하여 원주에서 수직이다. 다른 구현에서, 섬유재료에 주입되는 카본 나노튜브는 섬유재료의 세로축에 대하여 실질적으로 평행하다.

[0042] 일부 구현에서, 섬유재료에 주입되는 카본 나노튜브는 번들(bundle)이 아니므로, 섬유재료와 카본 나노튜브 사이의 강한 결합이 가능하게 된다. 번들이 아닌 카본 나노튜브는 이로운 카본 나노튜브의 특성이 본 발명에 의한 복합재료에 발현되도록 한다. 다른 구현에서, 섬유재료에 주입되는 카본 나노튜브는 카본 나노튜브 합성 도중에 성장 밀도를 감소시키므로써 매우 균일하고, 엮어매인(entangled) 카본 나노튜브 형태로 제조될 수 있다. 이러한 구현에서, 상기 카본 나노튜브는 섬유재료의 세로축에 대하여 카본 나노튜브가 실질적으로 수직으로 배열되기에 충분한 밀도로 성장하지 않는다.

[0043] 일부 구현에서, 섬유재료에 주입되는 카본 나노튜브의 양은 세라믹 매트릭스 혹은 섬유재료 단독에 비하여 복합재료의 적어도 하나의 특성이 강화되도록 선택된다. 이러한 특성으로는 예를들어, 인장강도, 영률(young's modulus), 전단 강도, 전단 모듈러스, 인성(toughness), 압축강도, 압축 모듈러스, 밀도, 전자파

흡수율/반사율, 음향 투과율, 전기 전도도 및 열 전도도를 포함할 수 있다. 복합재료에서 카본 나노튜브의 존재는 또한, 카본 나노튜브가 없는 비교대상이 되는 복합재료에 비하여 더 큰 중량 대비 강도 비율을 갖는 더 가벼운 최종 복합재료를 제공한다.

[0044] 일부 구현에서, 섬유 재료에는 섬유재료의 원하는 특성 및 이에 따른 복합재료가 얻어지도록 특정한 타입의 카본 나노튜브가 주입될 수 있다. 예를 들어, 복합재료의 전기적 특성은 다양한 타입, 키랄성(chiralities), 직경, 길이 및 밀도의 카본 나노튜브를 섬유 재료에 주입하므로써 개질될 수 있다.

[0045] 전기 전도도 또는 도전율은 전류를 전도할 수 있는 물질의 능력에 대한 측정이다. 카본 나노튜브는 이들의 키랄성에 따라 금속, 세미금속(semimetallic) 또는 반도체일 수 있다. 카본 나노튜브의 키랄성(chirality)에 대한 알려진 명명법 시스템이 이 기술분야의 숙련된 자에게 알려져 있으며, 카본 나노튜브는 더블 인덱스(double index)(n,m)에 의해 서로 구별되며, 여기서, n 및 m은 정수로서, 관형 구조물로 형성되는 경우에, 육방정계 그라파이트의 절단(cut) 및 포장(wrapping)을 설명한다. 예를 들어, m=n인 경우에, 카본 나노튜브는 '암-체어(arm-chair)' 타입이다. 이러한 암-체어 카본 나노튜브, 특히 단일벽 카본 나노튜브는 금속성 전도체이며, 매우 높은 전기 전도도 및 열 전도도를 갖는다. 또한, 이러한 단일벽 카본 나노튜브는 매우 높은 인장 강도를 갖는다.

[0046] 키랄성 뿐만 아니라, 카본 나노튜브의 직경 또한 이의 전기 전도도 및 전기 전도도와 관련된 특성에 영향을 미친다. 카본 나노튜브의 시스템에서, 카본 나노튜브의 직경은 주어진 크기의 촉매 나노입자를 사용하여 조절할 수 있다. 전형적으로, 카본 나노튜브의 직경은 대략적으로 이의 형성으로 촉진하는 촉매 나노입자의 직경이다. 따라서, 카본 나노튜브의 특성을 예를 들어, 카본 나노튜브의 합성에 사용되는 촉매 나노입자의 크기를 조절하여 부가적으로 조절할 수 있다. 비제한적인 예로서, 약 1nm의 직경을 갖는 촉매 나노입자는 섬유재료에 단일벽 카본 나노튜브를 주입하는데 사용될 수 있다. 더 큰 촉매 나노입자는 다수의 나노튜브 층으로 인하여 더 큰 직경을 갖는 다중벽(multi-wall) 카본 나노튜브 또는 단일벽 카본 나노튜브와 다중벽 카본 나노튜브의 혼합물을 우세하게 제조하는데 사용될 수 있다. 다중벽 카본 나노튜브는 전류의 불-균일성을 재분배할 수 있는, 각각의 나노튜브층 사이의 벽 사이의 반응으로 인하여 단일벽 카본 나노튜브의 전도도 프로파일 보다 더 복합한 전도도 프로파일을 전형적으로 갖는다. 이에 비하여, 단일벽 카본 나노튜브의 다른 부분을 가로질로서는 전류는 변화가 없다.

[0047] 복합재료에서 섬유재료의 간격(spacing)이 대략 하나의 섬유 직경 보다 전형적으로 크거나 혹은 동일하므로(예를 들어, 약 5 $\mu\text{m}$  내지 약 50 $\mu\text{m}$ ), 상기 길이의 적어도 대략 절반인 카본 나노튜브가 복합재료에 전기전도도 퍼콜레이션 경로(percolation pathway)를 형성하도록 사용된다. 이러한 카본 나노튜브 길이는 인접한 섬유 사이의 카본 나노튜브로 부터 카본 나노튜브의 브리지를 경유하여 전기전도도 퍼콜레이션 경로를 형성할 수 있다. 따라서, 복합재료에서, 섬유재료의 직경 및 섬유재료 사이의 간격에 따라, 전기전도도 퍼콜레이션 경로를 형성하도록 카본 나노튜브의 길이가 조절될 수 있다. 전기전도도 퍼콜레이션 경로가 요구되지 않거나 혹은 필요하지 않은 적용처에서는, 섬유 직경 보다 짧은 길이를 갖는 카본 나노튜브가 구조적 특성을 향상시키기 위해 사용될 수 있다. 일부 구현에서, 섬유 재료에 주입되는 카본 나노튜브의 길이는 카본-함유 공급원료 가스 유속 및 압력, 캐리어 가스 유속 및 압력, 카본 나노튜브 성장 조건에 대한 반응온도 및 노출시간을 조절하여 카본 나노튜브 합성 도중에 조절될 수 있다.

[0048] 본 발명에 의한 복합재료의 일부 구현에서, 동일한 연속 섬유재료의 다른 섹션에 길이가 다른 카본 나노튜브가 사용될 수 있다. 이러한 경우에, 카본 나노튜브-주입된 섬유재료는 세라믹 매트릭스의 하나 이상의 특성을 강화시킬 수 있다. 예를 들어, 주어진 복합재료가 전단 강도 및 다른 구조적인 특성을 강화시키기 위해 균일한 보다 짧은 카본 나노튜브가 주입된 섬유재료인 제 1섹션과 전기적 또는 열 전도도 특성을 강화시키기 위해 균일한 보다 긴 카본 나노튜브가 주입된 섬유재료인 제 2 섹션을 갖는 것이 바람직할 수 있다.

[0049] 일부 구현에서, 섬유 재료에 주입되는 카본 나노튜브는 일반적으로 길이가 균일하다. 일부 구현에서, 주입되는

카본 나노튜브의 평균길이는 약  $1\text{ }\mu\text{m}$  내지 약  $500\text{ }\mu\text{m}$ 의 범위로, 약  $1\text{ }\mu\text{m}$ , 약  $2\text{ }\mu\text{m}$ , 약  $3\text{ }\mu\text{m}$ , 약  $4\text{ }\mu\text{m}$ , 약  $5\text{ }\mu\text{m}$ , 약  $6\text{ }\mu\text{m}$ , 약  $7\text{ }\mu\text{m}$ , 약  $8\text{ }\mu\text{m}$ , 약  $9\text{ }\mu\text{m}$ , 약  $10\text{ }\mu\text{m}$ , 약  $15\text{ }\mu\text{m}$ , 약  $20\text{ }\mu\text{m}$ , 약  $25\text{ }\mu\text{m}$ , 약  $30\text{ }\mu\text{m}$ , 약  $35\text{ }\mu\text{m}$ , 약  $40\text{ }\mu\text{m}$ , 약  $45\text{ }\mu\text{m}$ , 약  $50\text{ }\mu\text{m}$ , 약  $60\text{ }\mu\text{m}$ , 약  $70\text{ }\mu\text{m}$ , 약  $80\text{ }\mu\text{m}$ , 약  $90\text{ }\mu\text{m}$ , 약  $100\text{ }\mu\text{m}$ , 약  $150\text{ }\mu\text{m}$ , 약  $200\text{ }\mu\text{m}$ , 약  $250\text{ }\mu\text{m}$ , 약  $300\text{ }\mu\text{m}$ , 약  $350\text{ }\mu\text{m}$ , 약  $400\text{ }\mu\text{m}$ , 약  $450\text{ }\mu\text{m}$ , 약  $500\text{ }\mu\text{m}$  및 이들 사이의 모든 값 및 하위 범위를 포함한다. 일부 구현에서, 주입되는 카본 나노튜브의 평균길이는 약  $1\text{ }\mu\text{m}$  미만으로, 예를 들어, 약  $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 을 포함하며 이들 사이의 모든 값 및 하위 범위를 포함한다. 일부 구현에서, 주입되는 카본 나노튜브의 평균길이는 약  $1\text{ }\mu\text{m}$  내지 약  $10\text{ }\mu\text{m}$ 의 범위로, 예를 들어, 약  $1\text{ }\mu\text{m}$ , 약  $2\text{ }\mu\text{m}$ , 약  $3\text{ }\mu\text{m}$ , 약  $4\text{ }\mu\text{m}$ , 약  $5\text{ }\mu\text{m}$ , 약  $6\text{ }\mu\text{m}$ , 약  $7\text{ }\mu\text{m}$ , 약  $8\text{ }\mu\text{m}$ , 약  $9\text{ }\mu\text{m}$ , 약  $10\text{ }\mu\text{m}$  및 이들 사이의 모든 값 및 하위 범위를 포함한다. 또 다른 구현에서, 주입되는 카본 나노튜브의 평균길이는 약  $500\text{ }\mu\text{m}$  보다 크며, 예를 들어, 약  $510\text{ }\mu\text{m}$ , 약  $520\text{ }\mu\text{m}$ , 약  $550\text{ }\mu\text{m}$ , 약  $600\text{ }\mu\text{m}$ , 약  $700\text{ }\mu\text{m}$ , 및 이들 사이의 모든 값 및 하위 범위를 포함한다. 다양한 구현에서, 주입되는 카본 나노튜브의 평균길이는 예를 들어, 카본 나노튜브 합성 도중에 사용되는 카본 나노튜브 성장 조건에 대한 노출시간, 성장온도 및 카본-함유 원료물질 가스(예를 들어, 아세틸렌, 에틸렌 및 / 또는 에탄올) 및 캐리어 가스(예를 들어, 헬륨, 아르곤 및 / 또는 질소)의 유속 및 압력에 영향을 받을 수 있다. 일반적으로, 카본 나노튜브 합성 도중에, 카본-함유 원료물질 가스가 총 반응 체적의 약 0.1% 내지 약 15%의 범위로 제공된다.

**[0050]** 일부 구현에서, 주입되는 카본 나노튜브의 평균길이는 약  $1\text{ }\mu\text{m}$  내지 약  $10\text{ }\mu\text{m}$  범위이다. 이러한 길이의 카본 나노튜브는 예를 들어, 전단 강도를 증가시키는 용도에 사용될 수 있다. 다른 구현에서, 주입되는 카본 나노튜브의 평균길이는 약  $5\text{ }\mu\text{m}$  내지 약  $70\text{ }\mu\text{m}$  범위이다. 이러한 길이의 카본 나노튜브는 예를 들어, 높은 인장 강도를 포함하는 용도에 유용하게 사용될 수 있으며, 특히, 카본 나노튜브가 섬유 방향으로 배열되는 경우에 그러하다. 다른 구현에서, 카본 나노튜브의 평균길이는 약  $10\text{ }\mu\text{m}$  내지 약  $100\text{ }\mu\text{m}$  범위이다. 이러한 길이의 카본 나노튜브는 예를 들어, 기계적 특성 뿐만 아니라 전기 전도도 및 열 전도도 특성을 향상시키는데 유용할 수 있다. 일부 구현에서, 카본 나노튜브의 평균길이는 약  $100\text{ }\mu\text{m}$  내지 약  $500\text{ }\mu\text{m}$  범위이다. 이러한 길이의 카본 나노튜브는 예를 들어, 전기 전도도 및 열 전도도 특성을 향상시키는데 특히 이로울 수 있다.

**[0051]** 일부 구현에서, 카본 나노튜브의 평균길이는 카본 나노튜브가 없는 복합재료에 비하여 복합재료의 열팽창 계수를 약 4 배 이상 감소시키기에 충분하다. 일부 구현에서, 카본 나노튜브의 평균길이는 카본 나노튜브가 없는 복합재료에 비하여 복합재료의 강성도(stiffness) 및 내마모성을 약 3배 이상 향상시키기에 충분하다. 일부 구현에서, 카본 나노튜브의 평균길이는 복합재료에 전기 전도성 경로(pathway)를 형성하기에 충분하다. 일부 구현에서, 카본 나노튜브의 평균길이는 복합재료에 열 전도성 경로(pathway)를 형성하기에 충분하다.

**[0052]** 일부 구현에서, 섬유재료에 주입되는 카본 나노튜브는 섬유재료상의 카본 나노튜브 밀도의 균일성에서, 일반적으로 밀도 분포(distribution)가 균일하다. 상기한 바와 같이, 균일한 밀도 분포의 허용오차는 카본 나노튜브가 주입되는 섬유 재료 표면적에 대하여 플러스 혹은 마이너스 약 10%이다. 비제한적인 예로서, 직경  $8\text{ nm}$  그리고 5개의 벽을 갖는 카본 나노튜브에 대한 허용오차는 약  $\pm 1500$  카본 나노튜브/ $\mu\text{m}^2$ 에 해당하는 값이다. 이러한 계산은 카본 나노튜브 내부의 공간이 채워지는 것을 가정한다. 일부 구현에서, 섬유재료의 퍼센트 피복율(percent coverage)(즉, 카본 나노튜브로 피복되는 섬유재료 표면적의 퍼센트)은 약 55%정도로 높을 수 있으며, 이는 카본 나노튜브가 직경  $8\text{ nm}$ , 5개의 벽을 가지며, 내부에 채울 수 있는 공간이 있음을 가정한 것이다. 55% 표면적 피복율은 기준 치수(referenced dimension)의 카본 나노튜브에 대하여 약 15,000 카본 나노튜브/ $\mu\text{m}^2$ 에 해당하는 값이다. 일부 구현에서, 피복율 밀도는 최대 약 15,000 카본 나노튜브/ $\mu\text{m}^2$ 이다. 이 기술분야의 숙련된 자는 카본 나노튜브 밀도의 넓은 범위는 섬유재료의 표면에 대한 촉매 나노입자의 디포지션, 카본 나노튜브 성장 조건에 대한 노출시간 및 섬유 재료에 카본 나노튜브를 주입하는데 사용되는 카본 나노튜브의 실제 성장 조건을 조절하므로써 얻어질 수 있다. 상기한 바와 같이, 더 높은 분포의 밀도를 갖는 더 짧은 카본 나노튜브는 일반적으로 기계적 특성(예를 들어, 인장강도)의 향상에 더 유용하며, 더 낮은 분포의 밀도를 갖는 더 긴 카본 나노튜브는 일반적으로 열 및 전기적 특성을 향상시키는데 더 유용한다. 그러나, 큰 밀도 분포는 더 긴 카본 나노튜브가 존재하는 경우에도 효과적일 수 있다.

- [0053] 인장 강도는 3가지의 다른 특성을 포함할 수 있다: 1) 재료의 변형율(strain)을 탄성 변형(elastic deformation)에서부터 영구적으로 변형시키는 소성변형(plastic deformation)까지 변화하는 응력(stress)을 평가하는 항복강도(Yield strength); 2) 장력(tension), 압축 또는 전단력이 가해졌을 때 재료가 견딜 수 있는 최대 응력을 평가하는 극한강도(Ultimate strength); 및 3) 과열점에서 응력-변형 곡선상의 동일한 응력을 평가하는 파괴강도(Breaking strength). 전단강도는 섬유 방향에 대하여 수직으로 하중이 가해질 때 재료가 끊어지는 응력을 평가한다. 압축강도는 압축 하중이 가해질 때(즉, 섬유 방향에 대하여 수평하게 가하여지는 하중)은 종이 재료가 끊어지는 응력을 평가한다.
- [0054] 특히, 다중벽 카본 나노튜브는 이제까지 측정된 어떠한 물질 보다도 가장 높은 인장강도로, 약 63GPa의 인장 강도가 달성되었다. 더욱이, 이론상의 계산은 특정한 카본 나노튜브에 대하여 최고 약 300GPa의 인장강도가 가능함을 나타낸다. 상기한 바와 같이, 본 발명에 의한 복합재료에서 인장강도의 증가는 카본 나노튜브의 정확한 성질(물성) 뿐만 아니라 섬유 재료에 주입되는 경우에 이들의 밀도 및 분포에 의존한다. 예를들어, 카본 나노튜브-주입된 섬유재료는 모 섬유재료에 비하여 인장강도가 2 내지 3배 혹은 그 이상 증가함을 나타낸다. 마찬가지로, 예시적인 카본 나노튜브-주입된 섬유재료는 모 섬유재료에 비하여 최고 3배 혹은 그 보다 큰 전단강도 및 최고 2.5 배 혹은 그 보다 큰 압축강도를 가질 수 있다. 이러한 섬유재료의 강도 증가는 카본 나노튜브-주입된 섬유재료가 분포되는 섬유재료에 부여된다.
- [0055] 일부 구현에서, 주입된 카본 나노튜브를 포함하는 섬유재료는 세라믹 매트릭스에 균일하게 분포된다. 즉, 카본 나노튜브-주입된 섬유재료가 세라믹 매트릭스에 균질하게 분포된다. 일부 구현에서, 섬유재료는 세라믹 매트릭스에 무작위로 배열(oriented)된다. 이러한 경우에, 복합재료의 특성은 등방성으로(isotropically) 향상된다. 다른 구현에서, 세라믹 매트릭스에서 정렬되거나(aligned) 혹은 다르게 배열될 수 있다. 이러한 경우에, 상기 복합재료의 특성은 비등방성으로 향상된다. 일부 구현에서, 섬유재료는 세라믹 매트릭스에 균일하게 분포되고 정렬될 수 있다. 다른 구현에서, 섬유재료는 세라믹 매트릭스에서 무작위한 방식으로 균일하게 분포된다.
- [0056] 일부 구현에서, 섬유재료는 섬유재료에 주입되는 둘 이상의 다른 길이의 카본 나노튜브를 갖는다. 이러한 구현에서, 섬유재료의 분포는 무작위하거나 정렬되거나 혹은 어떤 방식으로 달리 배열될 수 있다. 상기한 바와 같이, 다른 길이의 카본 나노튜브는 동일한 섬유재료의 다른 섹션에 주입되어 복합재료에 다른 특성의 향상을 부여할 수 있다.
- [0057] 다른 구현에서, 다른 길이의 카본 나노튜브는 둘 이상의 다른 섬유 재료에 주입될 수 있으며, 그 후, 이를 각각은 복합재료에 균일하게 분포된다. 이러한 섬유재료는 다시 복합재료에 다른 특성의 향상을 부여할 수 있다. 따라서, 제 1 길이를 갖는 카본 나노튜브는 제 1 섬유재료에 주입되고 제 2 길이를 갖는 카본 나노튜브는 제 2 섬유재료에 주입되어 복합재료에 다른 특성 향상을 부여할 수 있다. 둘 이상의 다른 섬유재료가 사용되는 경우에, 분포는 다시 무작위하거나 정렬되거나 혹은 어떤 방식으로 달리 배열될 수 있다. 후술하는 바와 같이, 주입된 카본 나노튜브를 포함하는 하나 또는 둘 이상의 섬유재료의 분포는 또한, 불-균일한 방식일 수 있다.
- [0058] 다른 구현에서, 섬유재료는 세라믹 매트릭스에 불-균일하게 분포된다. 즉, 카본 나노튜브-주입된 섬유재료는 세라믹 매트릭스에 불균일하게 분포될 수 있다. 일부 구현에서, 불균일한 분포는 세라믹 매트릭스내에서 경사 분포(gradient distribution)이다. 일부 구현에서, 세라믹 매트릭스의 제 1 부분은 카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 포함하고 세라믹 매트릭스의 제 2 부분은 카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 포함하지 않는다. 후자의 구현에 대한 비제한적인 예로서, 본 개시사항의 세라믹 매트릭스 복합체는 섬유재료를 단지 세라믹 매트릭스 표면에만 포함하여 최외부 영역에 대하여 선택적으로 향상시킬 수 있다.
- [0059] 불균일하게 분포된 카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 포함하는 구현에서, 카본 나노튜브-주입된 섬유재료는 향상된 특성을 단지 복합재료의 특정한 부분에만 선택적으로 부여하도록 사용될 수 있다. 비제한적인 예로서, 카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 갖는 복합재료의 단지 표면에 인접한 부분만이 표면 열전달 특성을 향상시키도록

록 또는 표면 내충격성을 부여하도록 사용될 수 있다. 다른 구현에서, 길이가 다른 카본 나노튜브는 둘 이상의 다른 섬유재료에 주입될 수 있으며, 이는 그 후, 복합재료에 불균일하게 분포될 수 있다. 예를들어, 길이가 다른 카본 나노튜브가 주입된 섬유재료는 복합재료의 다른 부분에 분포될 수 있다. 이러한 구현에서, 길이가 다른 카본 나노튜브는 이들이 분포되는 복합체로의 부분을 상이하게 향상시킬 수 있다. 비제한적인 예로서, 내충격성을 개선하기에 충분한 길이를 갖는 카본 나노튜브는 섬유재료에 주입되어 복합재료의 표면 주위에 분포될 수 있으며, 전기 전도도 퍼콜레이션 경로(electrically conductive percolation pathway)를 형성하기에 충분한 길이를 갖는 카본 나노튜브는 섬유재료에 주입되어 복합재료의 다른 영역에 분포될 수 있다. 특성 향상의 다른 조합이 본 개시사항에 비추어 이 기술분야의 숙련된 자에 의해 구상될 수 있다. 카본 나노튜브 주입된 섬유재료가 복합재료에 균일하게 분포되는 경우에서와 같이, 불균일한 분포의 경우에, 섬유재료의 배치는 무작위(random)이나 정렬되거나(aligned) 혹은 어떤 방식으로 다른 방향으로 위치될 수 있다.

[0060] 일부 구현에서, 복합재료는 세라믹 매트릭스, 카본 나노튜브-주입된 섬유재료의 제 1 부분 및 카본 나노튜브-주입된 섬유재료의 제 2 부분을 포함한다. 카본 나노튜브-주입된 섬유재료의 제 1 부분 및 카본 나노튜브-주입된 섬유재료의 제 2 부분은 세라믹 매트릭스의 제 1 영역 및 제 2 영역에 각각 분포된다. 제 1 부분에 주입된 카본 나노튜브의 평균길이 및 제 2 부분에 주입된 카본 나노튜브의 평균길이는 세라믹 매트릭스의 제 1 영역 및 세라믹 매트릭스의 제 2 영역이 다른 기계적, 전기적 또는 열적 특성을 갖도록 선택된다.

[0061] 일부 구현에서, 카본 나노튜브-주입된 섬유재료의 제 1 부분 및 카본 나노튜브-주입된 섬유재료의 제 2 부분은 동일한 섬유재료이다. 예를들어, 일부 구현에서, 섬유재료의 제 1 부분 및 섬유재료의 제 2 부분은 모두 카본 섬유이거나 혹은 본 명세서에 기술된 어떠한 다른 섬유재료이다. 다른 구현에서, 카본 나노튜브-주입된 섬유재료의 제 1 부분 및 카본 나노튜브-주입된 섬유재료의 제 2 부분은 다른 섬유재료이다. 일부 구현에서, 카본 나노튜브-주입된 섬유재료의 제 1 부분 및 카본 나노튜브-주입된 섬유재료의 제 2 부분 중 적어도 하나는 또한, 적어도 상기 카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 오버코트(피복, overcoat)하는 패시베이션층(passivation layer)을 포함한다. 이러한 패시베이션층에 대한 추가적인 사항은 상세하게 후술한다.

[0062] 광범위한 세라믹 매트릭스가 본 명세서에 기술된 복합재료 형성에 사용될 수 있다. 일부 구현에서, 세라믹 매트릭스는 바이너리(binary), 터너리(ternary) 혹은 쿼터너리(quaternary) 세라믹 재료이다. 일부 구현에서, 세라믹 매트릭스는 카바이드(carbides), 니트라이드(nitrides), 보라이드(borides) 혹은 옥사이드(oxides)이다. 일부 구현에서, 세라믹 매트릭스는 예를들어, 실리콘 카바이드, 텅스텐 카바이드, 크롬 카바이드 ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ), 티타늄 카바이드 ( $\text{TiC}$ ), 티타늄 니트라이드 ( $\text{TiN}$ ), 티타늄 보라이드( $\text{TiB}_2$ ), 알루미늄 옥사이드 및 실리콘 니트라이드 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )와 같은 적어도 하나의 화합물을 포함한다. 부가적인 구현에서, 다른 적합한 세라믹 매트릭스는 예를들어,  $\text{SiCN}$ ,  $\text{Fe}_2\text{N}$ , 및  $\text{BaTiO}_3$ 를 포함할 수 있다. 다른 부가적인 구현에서, 세라믹 매트릭스는 리튬 알루미노실리케이트 혹은 몰라이트(mullite)(두 가지의 화학량론적 형태(stoichiometric forms)를 갖는 실리케이트 물질:  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  혹은  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ )를 포함할 수 있다.

[0063] 카본 나노튜브-주입된 섬유재료의 형성 후에, 세라믹 매트릭스 및 카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 포함하는 복합재료는 예를들어, 화학증기 함침법(chemical vapor infiltration), 반응성 용융 함침법(reactive melt infiltration), 전기영동증착(electrophoretic deposition), 고분자 함침 및 열분해(polymer impregnation and pyrolysis), 소결(sintering), 콜로이달 디포지션(collodial deposition), 줄-겔 디포지션(sol-gel deposition), 및 파우더 프로세싱(powder processing)을 포함하는 이 기술분야에 알려져 있는 어떠한 방법을 사용하여 형성될 수 있다.

[0064] 세라믹 매트릭스 및 카본 나노튜브-주입된 섬유재료의 특정한 조합은 이 기술분야에서의 특정한 유용성을 갖도록 본 발명자들에 의해 의도된다. 일부 구현에서, 섬유재료는 실리콘 카바이드 섬유이며 세라믹 매트릭스는 알루미늄 옥사이드이다. 다른 구현에서, 섬유재료는 실리콘 카바이드 섬유이며 세라믹 매트릭스는 실리콘 니트라

이드이다. 또 다른 구현에서, 섬유재료는 실리콘 카바이드 섬유이며 세라믹 매트릭스는 실리콘 카바이드이다. 또 다른 구현에서, 카본 섬유이고 세라믹 매트릭스는 실리콘 카바이드이다. 도 4 및 5는 실리콘 카바이드 세라믹 매트릭스에 분포된 카본 나노튜브-주입된 카본섬유의 예시적인 SEM 이미지를 나타낸다. 도 4의 실리콘 카바이드 입자는 완전히 소결되었으며, 도5의 것은 단지 부분적으로 소결되었다.

[0065] 일부 구현에서, 세라믹 매트릭스는 시멘트이다. 예시적인 시멘트는 이 기술분야에 알려져 있는 것들이며, 예를 들어, 포틀란드 시멘트, 포졸란-석회(Pozzolan-lime) 시멘트, 슬래그-석회 시멘트(slag-lime) 시멘트, 과황산화 시멘트(supersulfated cement), 칼슘 알루미네이트 시멘트, 칼슘 솔포알루미네이트 시멘트, 및 이들의 조합을 포함한다. 일부 구현에서, 시멘트 매트릭스로 유용한 시멘트는 카바이드계 시멘트(carbide-base cements)(예를 들어, 텅스텐 카바이드, 크롬 카바이드, 및 티타늄 카바이드 시멘트), 내화 시멘트(예를 들어, 텅스텐-토리아 및 바륨-카보네이트-니켈 시멘트), 크롬-알루미나 시멘트 및 니켈-마그네시아 철-지르코니아 카바이드를 시멘트 및 이들의 조합을 포함한다.

[0066] 보다 특정한 구현에서, 상기 세라믹 매트릭스는 포틀란드 시멘트이다. 포틀란드 시멘트는 5가지 종류로 분류될 수 있다: 타입 I, 타입 II, 타입 III, 타입 IV 및 타입 V. 포틀란드 시멘트의 특정한 기계적 특성 및 경화거동이 시멘트가 해당되는 종류를 규정한다. 일부 구현에서, 상기 포틀란드 시멘트는 타입 I, 타입 II, 타입 III, 타입 IV 혹은 타입 V 포틀란드 시멘트이다. 어떠한 다양한 타입의 포틀란드 시멘트가 본 명세서에 기술되어 있는 다양한 구현에 세라믹 매트릭스로 사용될 수 있다.

[0067] 이 기술분야의 숙련된 자는 복합재료가 전형적으로 섬유재료 약 60% 및 매트릭스 재료 약 40%를 전형적으로 사용함을 알 수 있을 것이다. 주입된 카본 나노튜브와 같은 제 3 성분의 도입으로, 상기 비율이 달라질 수 있다. 예를 들어, 카본 나노튜브를 최고 약 25중량%로 첨가하므로써, 섬유재료는 약 5중량% 내지 약 75중량%로 달라질 수 있으며, 세라믹 매트릭스 재료는 약 25중량% 내지 약 95중량%로 달라질 수 있다. 상기한 바와 같이, 카본 나노튜브 적재 퍼센트는 원하는 타입의 특성 향상이 달성되도록 달라질 수 있다. 카본 나노튜브 적재 퍼센트는 예를 들어, 섬유재료에 주입되는 카본 나노튜브 밀도를 다르게 하므로써, 섬유재료의 양을 다르게 하므로써 및/또는 섬유 재료에 주입되는 카본 나노튜브의 길이를 다르게 하므로써 다르게 할 수 있다.

[0068] 일부 구현에서, 섬유 재료의 카본 나노튜브의 중량 퍼센트는 카본 나노튜브의 평균길이에 따라 결정된다. 일부 혹은 다른 구현에서, 섬유재료의 카본 나노튜브의 중량 퍼센트는 섬유 재료에 주입되는 카본 나노튜브의 퍼복을 밀도에 의해 추가적으로 결정된다. 예시적인 구현에서, 약 5중량% 미만의 카본 나노튜브 적재가 기계적 특성 향상에 충분할 수 있으나, 전기 및 열 전도도 향상을 위해서는, 약 5중량% 보다 많은 카본 나노튜브의 적재가 보다 바람직하다. 일부 구현에서, 본 명세서에 기술되어 있는 복합재료는 카본 나노튜브를 최고 약 10중량% 포함한다. 일부 구현에서, 카본 나노튜브는 복합재료의 약 0.1중량% 내지 약 10중량%이다. 일부 구현에서, 섬유재료는 카본 나노튜브를 최고 약 40중량% 포함한다. 일부 구현에서, 카본 나노튜브는 카본 나노튜브 주입된 섬유재료의 약 0.5중량% 내지 약 40중량%이다. 상기한 바와 같이, 본 발명에 의한 복합재는 조성이 광범위하게 달라질 수 있으나, 이는 여전히 본 명세서에서 개시된 발명의 범위에 포함된다.

[0069] 용도에 따라서, 본 개시사항의 복합재료는 연속 섬유, 쟁크드 섬유(chopped fibers) 혹은 이들의 조합 형태의 섬유 재료를 사용하여 형성될 수 있다. 일부 구현에서, 섬유재료는 연속 섬유, 혹은 쟁크드 섬유 형태이다. 일부 구현에서, 섬유재료는 쟁크드 섬유 형태이다. 쟁크드 섬유의 경우에, 본 명세서 및 출원인의 동시계류 중인 특허 출원에 기술되어 있는 바와 같이 연속 섬유에 카본 나노튜브가 주입되어 이 기술분야의 숙련된 자에게 알려져 있는 방법에 따라 작은 세그멘트로 절단될 수 있다. 일부 구현에서, 연속 섬유는 복합재료에 각각 혹은 상기한 바와 같이 제직 섬유 혹은 부직 섬유의 어떠한 정렬(arrangement)로 복합재료에 직접 분포될 수 있다. 일부 구현에서, 섬유재료는 스플 가능한 치수(dimension)의 섬유재료이다.

[0070] 일부 구현에서, 본 개시사항의 복합재료는 또한, 적어도 카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 퍼복하는 패시베이션

층을 포함한다. 일부 구현에서, 패시베이션층은 섬유재료상에 주입된 카본 나노튜브를 또한 오버코트한다. 복합재료 형성에 사용되는 조건하에서, 섬유재료 및/또는 섬유재료에 주입된 카본 나노튜브는 세라믹 매트릭스 혹은 세라믹 매트릭스 형성에 사용되는 전구체와 반응성이 있게 될 수 있다. 예를들어, 세라믹 매트릭스 및 카본 나노튜브-주입된 섬유재료로 복합재료를 형성하는 공정에서, 섬유재료 및/또는 섬유재료에 주입된 카본 나노튜브의 일부는 반응하여 복합재료를 구조적으로 약화시키거나 혹은 다르게 복합재료의 특성을 강등시키는 바람직하지 않은 부산물을 세라믹 매트릭스에 형성할 수 있다. 카본 나노튜브-주입된 섬유재료에 패시베이션층을 포함시킴으로써, 섬유재료 혹은 카본 나노튜브의 바람직하지 않은 반응이 제거 혹은 실질적으로 감소된다.

[0071] 많은 다른 패시베이션층 및 이의 디포지션 방법이 본 명세서에 기술되어 있는 카본 나노튜브-주입된 섬유재료의 코팅에 적합하다. 일반적으로, 어떠한 전통적인 배리어 코팅이 패시베이션층을 사용되어 카본 나노튜브의 바람직하지 않은 화학적 반응을 방지할 수 있다. 전통적인 배리어 코팅은 섬유재료에 대한 상기한 사이징제(sizing agents) 혹은 보다 일반적으로, 실리카 및 알루미나 베이스 코팅을 포함할 수 있다. 일부 구현에서, 예시적인 패시베이션층으로는 예를들어, 니켈 및 티타늄 디보라이드를 포함할 수 있다. 또한 적합한 다른 패시베이션층은 예를들어, 크롬, 마그네슘, 티타늄, 은 및 주석을 포함한다. 일부 구현에서, 패시베이션층은 예를들어, 전기도금 혹은 화학증기증착과 같은 기술로 카본 나노튜브-주입된 섬유재료에 디포지션된다. 예를들어, 패시베이션층은 전기도금기술로 디포지션된 무전해 니켈 혹은 니켈 합금일 수 있다. 일부 구현에서, 상기 패시베이션층은 두께가 약 1nm 내지 약 10μm이다.

[0072] 복합재료 형성 도중에, 카본 나노튜브-주입된 섬유재료가 세라믹 매트릭스와 반응성으로 될 수 있으며, 이러한 반응은 일반적으로 바람직하지 않은 것으로 여겨지지만, 이러한 반응이 복합재료의 특성을 이롭게 향상시키도록 사용될 수 있다. 이러한 구현에서, 섬유재료 혹은 여기에 주입되는 카본 나노튜브 중 적어도 하나가 세라믹 전구체 물질과 적어도 부분적으로 반응하여 세라믹 매트릭스의 적어도 일부를 형성한다. 섬유재료 혹은 카본 나노튜브와 세라믹 전구체 물질의 반응은 복합재료내에 공극(void)의 형성이 바람직하지 않은 경우에 바람직할 수 있다. 비제한적인 예로서, 실리콘 카바이드 세라믹 매트릭스 및 여기에 분포된 카본 섬유를 포함하는 복합재료는 액체 실리콘을 카본 나노튜브-주입된 카본 섬유에 적용하고, 그 결과, 카본 공급원으로서 카본 섬유 혹은 여기에 주입된 카본 나노튜브를 사용하여 원위치(*in situ*)에서 실리콘 카바이드가 형성된다. 세라믹 매트릭스의 원 위치 형성의 다른 예는 이 기술분야의 숙련된 자에 의해 생각될 수 있다.

[0073] 일부 구현에서, 섬유재료에 대한 카본 나노튜브의 주입은 섬유재료를 수분, 산화, 마멸 및/또는 압축으로 부터 보호하는 사이징제(sizing agent)를 포함하는 추가적인 목적에 도움이 될 수 있다. 카본 나노튜브-베이스 사이징제는 또한, 복합재료에서 섬유재료와 세라믹 매트릭스 사이의 경계로서 작용할 수 있다. 이러한 카본 나노튜브-베이스 사이징제는 섬유재료에 통상의 사이징제 대신에 또는 통상의 사이징제에 추가적으로 함께 적용될 수 있다.

[0074] 통상의 사이징제는 타입 및 기능에서 다양하게 변화하며, 예를 들어, 계면활성제, 대전방지제, 윤활제, 실록산, 알콕시실란, 아미노실란, 실란, 실라놀, 폴리비닐알코올, 전분 및 이들의 혼합물을 포함한다. 존재하는 경우에, 이러한 통상의 사이징제는 카본 나노튜브 자체를 보호하거나 및/또는 카본 나노튜브 만으로는 부여되지 않은 추가적인 특성 향상을 상기 섬유재료에 제공할 수 있다. 일부 구현에서, 통상의 사이징제는 카본 나노튜브를 주입하기 전에 상기 섬유재료에서 제거될 수 있다. 상기한 바와 같이, 섬유재료에 주입된 카본 나노튜브는 섬유재료에 직접 결합되거나, 일부 구현에서 통상의 사이징제일 수 있는 배리어 코팅 혹은 촉매 나노입자를 통해 간접적으로 결합될 수 있다.

[0075] 세라믹 매트릭스 및 카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 포함하는 복합재료는 다수의 잠재적인 용도를 갖는다. 일부 구현에서, 세라믹 매트릭스 및 카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 포함하는 복합재료를 포함하는 물품이 본 명세서에서 개시된다.

[0076]

또한, 카본 나노튜브-주입된 전도성 카본 화이버는 초전도체용 전극 제조에 사용될 수 있다. 초전도성 섬유의 제조에서, 섬유재료에 대한 초전도성 층의 충분한 접착을 달성하는 것은 적어도 부분적으로는, 섬유재료와 초전도성 층의 다른 열팽창계수로 인하여 어려운 과제이다. CVD 공정에 의한 섬유재료의 코팅 도중에 이 기술분야에서의 다른 어려움이 발생한다. 예를들어, 반응성 가스(예를들어, 수소가스 혹은 암모니아)가 섬유 표면을 공격하거나 및/또는 섬유 표면에 바람직하지 않은 탄화수소 화합물을 형성하며 초전도성 층의 우수한 접착을 더욱 어렵게 한다. 카본 나노튜브-주입된 전도성 카본 화이버 재료는 상기한 이 기술분야에서의 이러한 난제를 극복할 수 있다.

[0077]

상기한 바와 같이, 카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 갖는 복합재료는 카본 나노튜브의 존재로 인하여 향상된 내마모성을 나타낼 수 있다. 금속 매트릭스 및 카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 포함하는 복합재료의 존재가 이로운 물품은 이로써 제한하는 것은 아니지만, 브레이크 로토(brake rotors), 자동차용 드라이브 샤프트(automobile drive shafts), 러버 O-링(rubber O-rings) 및 가스켓 실(gasket seals), 연장(tools), 베어링(bearings), 항공기 부품 및 자전거 프레임을 포함한다.

[0078]

카본 나노튜브의 넓은 유효 표면적은 본 개시사항의 복합재료가 수 여과적용(water filtration application) 및 예를들어, 물에서 유기오일의 분리와 같은 다른 추출공정에 적합하도록 한다. 카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 포함하는 복합재료는 지하수면(water tables), 물저장 설비 혹은 가정 및 사무실에서 사용되는 인라인 필터에서 유기 독소의 제거에 또한 사용될 수 있다.

[0079]

유전기술에서, 본 개시사항에 의한 복합재료는 예를들어, 파이프 베어링(pipe bearings), 파이프 보강(piping reinforcement) 및 러버 O-링을 포함하는 드릴링 장치(drilling equipment)의 제조에 유용하다. 나아가, 상기한 바와 같이, 카본 나노튜브-주입된 섬유재료는 지질 형성물(geological formation)로 부터 귀중한 석유 매장층을 얻기 위해 유전에 또한 적용될 수 있는 추출공정에 사용될 수 있다. 예를들어, 본 개시사항의 복합재료는 실질적으로 물 및/또는 모래가 존재하는 형성물로 부터의 오일 추출 혹은 다른 방법으로는 높은 비점으로 인하여 분리하기 어려운 중류/heavier oil의 추출에 사용될 수 있다. 다공 파이프 시스템(perforated piping system)과 함께, 예를들어, 다공 파이프에 오버코트된 본 개시사항의 복합재료에 의한 이러한 중류 위킹(wicking)은 진공 시스템 등과 작동적으로 결합되어 중류 및 오일 셰일(oil shale) 형성물에서 고비점 분획을 연속적으로 제거할 수 있다. 더욱이, 이러한 공정은 이 기술분야에 알려져 있는 통상의 열 분해방법 혹은 촉매분해(catalyzed cracking) 방법과 함께 혹은 대신에 사용될 수 있다.

[0080]

본 개시사항의 복합재료는 또한, 항공우주(aerospace) 및 탄도학(ballistics) 적용처에서 구조적 요소를 증강시킬 수 있다. 예를 들어, 미사일에서 노우즈 콘(nose cones), 항공기 날개의 리딩 에지(leading edge), 프라이머리 항공기 구조부품(primary aircraft structural parts)(예를들어, 플랩(flaps), 에어로포일(aerofoils), 프로펠러 및 에어 브레이크(air brakes), 소형 비행기 동체, 헬리콥터 쉘(helicopter shells) 및 로터 블레이드(rotor blade)), 세컨더리 항공기 구조부품(aircraft secondary structural parts)(예를들어, 바닥, 문, 시트, 에어 컨디셔너 및 세컨더리 탱크) 및 항공기 모터 부품을 포함하는 구조물이 카본 나노튜브-주입된 섬유 재료를 포함하는 본 개시사항에 의한 복합재료에 의해 제공되는 구조적 강화의 이익을 얻을 수 있다. 많은 다른 적용처에서 구조적 강화는 예를 들어, 소해정 선체(mine sweeper hulls), 헬멧, 레이돔(radomes), 로켓 노즐, 구조용 들것(rescue stretcher), 및 엔진 구성요소를 포함할 수 있다. 건물 및 건축에 있어서, 외관 특성의 구조적 강화는 예를들어, 기둥, 페디먼트(pediments), 돔, 코니스(cornices) 및 거푸집(formwork)을 포함한다. 마찬가지로, 내부 빌딩 강화는 예를들어, 블라인드, 위생 도기(sanitary-ware), 창틀(window profiles) 등과 같은 구조물을 포함한다.

[0081]

해상 산업에 있어서, 구조적 강화는 보트 바닥, 스트링어(stringers), 둑대(masts), 프로펠러, 키(rudders) 및 갑판(decks)를 포함한다. 본 개시사항의 복합재료는 또한, 예를 들어, 트레일러 벽용 거대 패널, 철도차량용 바닥 패널, 트럭 캡(truck cabs), 외장 바디 몰딩(exterior body molding), 버스 차체 외곽(bus body shells),

및 카고 컨테이너(cargo containers)로 무거운 운송 산업에서도 사용될 수 있다. 자동차 용도에서, 복합재료는 내장재 부품(예를들어, 트리밍, 시트, 및 인스트루먼트 패널(instrument panels)), 외부 구조물(예를들어, 차체 패널(body panels), 개구부(openings), 하부(underbody), 및 전후 모듈) 및 자동차 엔진 컴파트먼트(automotive engine compartment) 및 연료 기계영역 부품(fuel mechanical area parts)(예를들어, 차축(axles) 및 서스펜션(suspensions), 연료 및 배기 시스템, 및 전기 및 전자 부품)에 사용될 수 있다.

[0082] 본 개시사항에 의한 복합재료의 다른 적용처로는 예를들어, 교량 건축, 보강 콘크리트 제품(예를들어, 다월 바(dowel bars), 보강 바(reinforcing bars), 포스트-텐셔닝(post-tensioning) 및 프리-스트레칭 텐던(pre-stressing tendons)), 내장 거푸집(stay-in-place framework), 전력 수송 및 분배 구조물(electric power transmission and distribution structures)(예를들어, 전신주/utility poles), 전주(transmission poles) 및 크로스 암(cross-arms)), 고속도로 안전설비 및 도로변 설비(highway safety and roadside features)(예를들어, 표지판(sign supports), 가드레일, 풋말 및 지지물(posts and supports)), 방음벽(noise barriers), 좁은 범위의 파이프(municipal pipes) 및 저장탱크를 포함한다.

[0083] 본 개시사항에 의한 복합재료는 또한, 수상 스키 및 스노우 스키, 자전거, 카약, 카누 및 패들, 스노우보드, 골프클립 샤프트, 골프 트롤리(trolleys), 낚시대, 및 수영장과 같은 다양한 레저용 설비에 사용될 수 있다. 기타 소비자 상품 및 기업 설비는 기어, 팬, 하우징, 가스압력 용기, 가전제품용 구성성분(예를들어, 세탁기, 세탁기 드럼, 드라이어, 쓰레기 처리장치, 에어컨디셔너 및 가습기)을 포함한다.

[0084] 카본 나노튜브-주입된 섬유재료의 전기적 특성은 다양한 에너지 및 전기 분야에 또한 영향을 줄 수 있다. 예를 들어, 본 개시사항의 복합재료는 윈드 터빈 블레이드(wind turbine blades), 태양광 구조물(solar structures), 전자기기 인클로저(electronic enclosures)(예를들어, 랩톱 컴퓨터, 휴대전화, 컴퓨터 캐비닛, 여기서 주입된 카본 나노튜브는 EMI 차폐에 사용될 수 있다)에 사용될 수 있다. 기타 적용처는 송전선, 냉각장치, 등주(light poles), 회로판, 전기접속함(electrical junction boxes), 사다리 레일(ladder rails), 광 섬유, 데이터 라인과 같은 구조물 내에 설치된 전원(power built into structure), 컴퓨터 터미널 하우징 및 기업 설비(예를들어, 복사기, 금전등록기(cash registers) 및 메일링 장치(mail equipment))를 포함한다.

[0085] 다른 다양한 구현에서, 세라믹 매트릭스 및 카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 포함하는 복합재료를 제조하는 방법이 본 명세서에 기술된다. 일부 구현에서, 상기 방법은 카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 제공하는 단계, 상기 카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 그린 세라믹 전구체(green ceramic precursor)에 분포시키는 단계(distributing) 및 상기 그린 세라믹 전구체를 경화시켜서 세라믹 매트릭스 및 카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 포함하는 복합재료를 형성하는 단계를 포함한다.

[0086] 일부 구현에서, 상기 방법은 상기 복합재료를 고밀화하는 단계(densifying)를 포함한다. 예시적인 고밀화 방법은 이 기술분야의 숙련된 자에게 알려져 있으며, 예를들어, 압축, 소결 및 전류 활성 가압 보조 고밀화(current-activated pressure assisted densification)를 포함한다. 고밀화는 내충격성을 향상시키기 위해 본 개시사항에 의한 복합재료의 방호용(armor) 적용처에 특히 이로울 수 있다. 일부 구현에서, 섬유재료 및/또는 카본 나노튜브의 적어도 일부는 그린 세라믹 전구체와 반응하여 세라믹 매트릭스를 형성한다. 이러한 구현에서, 이로운 고밀화는 세라믹 매트릭스의 원 위치 형성(in situ formation) 없이 제조되는 복합재료에서 현실화된다.

[0087] 상기 방법의 일부 구현에서, 카본 나노튜브-주입된 섬유재료는 세라믹 매트릭스에 균일하게 분포된다. 다른 구현에서, 카본 나노튜브-주입된 섬유재료는 상기 세라믹 매트릭스에 불균일하게 분포된다. 일부 구현에서, 불균일한 분포는 경사 분포(gradient distribution)일 수 있다.

[0088] 상기 방법의 일부 구현에서, 상기 세라믹 매트릭스는 실리콘 카바이드, 텅스텐 카바이드, 크롬 카바이드, 티타

늄 카바이드, 티타늄 니트라이드, 티타늄 보라이드, 알루미늄 옥사이드, 실리콘 니트라이드, 뮬라이트, SiCN, Fe<sub>2</sub>N, 및 BaTiO<sub>3</sub>로 부터 선택되는 적어도 하나의 세라믹 화합물을 포함한다. 일부 구현에서, 상기 섬유재료로는 예를들어, 글라스 화이버, 카본 화이버, 금속 화이버, 세라믹 화이버 및 유기 화이버, 실리콘 카바이드 화이버, 보론 카바이드 화이버, 실리콘 니트라이드 화이버, 알루미늄 옥사이드 화이버 및 이들의 조합을 포함한다. 일부 구현에서, 상기 섬유재료는 쟁드된 섬유(chopped fibers)이다. 일부 구현에서, 상기 섬유는 연속 섬유재료이다.

[0089] 일부 구현에서, 상기 방법은 적어도 일부의 카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 패시베이션층으로 오버코팅하는 단계를 추가로 포함한다. 일부 구현에서, 상기 카본 나노튜브가 또한, 패시베이션층으로 오보코팅된다. 일부 구현에서, 상기 패시베이션층은 예를들어, 전기도금 혹은 화학증기증착과 같은 기술로 디포지트될 수 있다. 예시적인 패시베이션층은 예를들어, 니켈, 티타늄 디보라이드, 크롬, 마그네슘, 티타늄, 은, 및 주석을 포함한다. 일반적으로, 어떠한 전통적인 배리어 코팅이 패시베이션층으로 사용될 수 있으며, 예를들어, 실리카- 및 알루미나 베이스 코팅과 같은 사이징제를 포함한다.

[0090] 또 다른 구현에서, 시멘트 세라믹 메트릭스 및 카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 포함하는 복합재료를 제조하는 방법이 본 명세서에 기술된다. 상기 방법은 시멘트 세라믹 메트릭스를 제공하는 단계, 카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 제공하는 단계, 상기 카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 시멘트에 분포시키는 단계(distributing) 및 상기 시멘트를 경화시켜서 카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 포함하는 콘크리트를 형성하는 단계를 포함한다. 일부 구현에서, 상기 카본 나노튜브-주입된 섬유재료는 쟁드된 섬유재료(chopped fibers material)이다. 일부 구현에서, 상기 방법은 상기 시멘트에 물을 첨가하고 그 후에, 콘크리트를 형성하도록 경화하는 도중에 시멘트를 탈수하는 것을 포함한다.

[0091] 일부 구현에서, 카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 포함하는 콘크리트는 콘크리트에 전형적으로 사용되는 어떠한 다른 성분을 추가로 포함할 수 있다. 예시적인 부가적인 성분으로는 예를들어, 미분된 골재(예를들어, 쇄석(crushed stone), 모래, 딱딱한 껍대기(shell) 및 천연 골재(natural gravel)), 인장하중(tensile loads)을 운반하기 위한 강화재료(reinforcement material)(예를들어, 보강바(steel reinforcement bars), 글라스 화이버, 감섬유 및 플라스틱 섬유) 및 화학적 혼합물(예를들어, 촉진제(accelerators), 지연제(retarders), 가소제(plasticizers), 기포제(air entrainments), 안료(pigments) 및 부식 억제제(corrosion inhibitors))를 포함한다.

[0092] 본 명세서에 기술된 구현은 카본 나노튜브-주입된 섬유를 제공하며, 이는 본 명세서에 참고로 각각 포함된, 미국특허출원 12/611,073, 12/611,101 및 12/611,103에 기술된 방법으로 용이하게 제조된다.

[0093] 카본 나노튜브를 섬유재료에 주입하기 위해서, 상기 카본 나노튜브는 상기 섬유재료에서 직접 합성된다. 일부 구현에서, 이는 먼저 섬유재료에 카본 나노튜브-형성 촉매를 디포지션(desposition)시키므로써 달성된다. 많은 준비공정(preparatory processes)이 상기 촉매 디포지션 전에 행하여질 수 있다.

[0094] 일부 구현에서, 상기 섬유재료는 플라즈마로 임의로 처리하여 촉매를 받아들일 수 있는 표면으로 준비할 수 있다. 예를들어, 플라즈마 처리된 글라스 화이버 재료는 거친(roughened) 글라스 화이버 표면을 제공할 수 있으며, 여기에 카본 나노튜브-형성 촉매가 디포지트될 수 있다. 일부 구현에서, 상기 플라즈마는 또한, 섬유표면을 "깨끗하게"하는 작용을 한다. 따라서, 섬유 표면을 "거칠게"하기 위한 플라즈마 공정은 촉매 디포지션을 용이하게 한다. 거칠기(roughness)는 전형적으로 나노미터 스케일이다. 플라즈마 처리공정에서 분화구(craters) 혹은 함몰(depression)이 형성되며, 이는 나노미터 깊이 및 나노미터 직경이다. 이러한 표면 개질은 다양한 다른 가스 중 어떠한 하나 이상의 플라즈마를 사용하여 달성되며, 상기 가스로는 이로써 제한하는 것은 아니지만, 아르곤, 헬륨, 산소, 암모니아, 질소 및 수소를 포함한다.

- [0095] 일부 구현에서, 사용되는 섬유재료가 이와 관련되어 사이징 재료를 갖는 경우에, 이러한 사이징제는 촉매 디포지션 전에 임의로 제거될 수 있다. 임의로 사이징 재료는 촉매 디포지션 후에 제거될 수 있다. 일부 구현에서, 사이징제의 제거는 카본 나노튜브 합성 도중에 혹은 예비-열처리 단계에서 카본 나노튜브 합성 직전에 행하여질 수 있다. 다른 구현에서, 일부 사이징제는 카본 나노튜브 합성 전체 공정 동안 남아있을 수 있다.
- [0096] 카본 나노튜브-형성 촉매의 디포지션 전에 혹은 디포지션에 수반하는 다른 임의의 단계는 섬유재료에 대한 배리어 코팅의 적용이다. 배리어 코팅은 카본 화이버, 유기 섬유, 금속 섬유 등과 같은 민감한 섬유재료의 완전한 상태(integrity)를 보호하도록 디자인된 재료이다. 이러한 배리어 코팅은 예를들어, 알록시실란, 알룸옥산(alumoxanes), 알루미나 나노입자, 스픬 온글라스(spin on glass) 및 글라스 나노입자를 포함할 수 있다. 일부 구현에서, 카본 나노튜브-형성 촉매는 미경화 배리어 코팅 재료에 첨가되고 그 후에, 섬유재료에 함께 적용될 수 있다. 다른 구현에서, 배리어 코팅재료는 카본-나노튜브 형성 촉매의 디포지션 전에 섬유재료에 첨가될 수 있다. 이러한 구현에서, 배리어 코팅은 촉매 디포지션 전에 부분적으로 경화될 수 있다. 상기 배리어 코팅 재료는 후속되는 CVD 성장에서 카본 나노튜브-형성 촉매가 카본 공급원료 가스에 노출되도록 충분히 얇은 두께일 수 있다. 일부 구현에서, 상기 배리어 코팅 두께는 카본-나노튜브-형성 촉매의 유효직경 보다 작거나 혹은 대략 동일하다. 일단, 카본 나노튜브-형성 촉매 및 배리어 코팅이 제자리에 위치하면, 배리어 코팅은 완전히 경화될 수 있다. 일부 구현에서, 배리어 코팅이 카본 나노튜브 공급원료 가스가 촉매의 자리에 접근하도록 하는 한, 배리어 코팅의 두께는 카본 나노튜브-형성 촉매의 유효 직경에 비하여 클 수 있다. 이러한 배리어 코팅은 카본 공급원료 가스가 카본 나노튜브-형성 촉매에 접근하도록 충분히 다공성일 수 있다.
- [0097] 이론에 근거한 것은 아니지만, 배리어 코팅은 섬유재료와 카본 나노튜브 사이의 중간층으로 작용할 수 있으며, 상기 카본 나노튜브를 섬유재료에 기계적으로 주입한다. 이러한 기계적 주입은 강건한 시스템을 제공하며, 이러한 시스템에서 섬유 재료는 카본 나노튜브를 체계화(정리)하는 플랫폼으로 작용하며, 배리어 코팅에 의한 기계적 주입의 이점은 상기한 간접 타입 융합(fusion)과 유사하다. 더욱이, 배리어 코팅을 포함하는 이점은 카본 나노튜브의 성장을 촉진하기 위해 사용되는 온도로 섬유재료를 가열함에 기인하는 열 손상 및/또는 수분 노출에 기인한 화학적 손상으로부터 섬유재료를 보호하기 위해 제공되는 즉각적인 보호를 포함한다.
- [0098] 후술하는 바와 같이, 카본 나노튜브-형성 촉매는 카본 나노튜브-형성 촉매를 전이 금속 나노입자로 포함하는 액체 용액으로 제조될 수 있다. 합성된 카본 나노튜브의 직경은 상기한 전이 금속 나노입자의 크기에 관련된다.
- [0099] 카본 나노튜브 합성은 상승된 온도에서 일어나는 화학 증기 증착(CVD) 공정에 따를 수 있다. 특정한 온도는 촉매 선택의 함유이지만, 전형적으로 약 500°C 내지 약 1000°C 범위일 수 있다. 따라서, 카본 나노튜브 합성은 섬유재료를 상기한 범위의 온도로 가열하여 카본 나노튜브의 성장을 지원하는 것을 포함한다.
- [0100] 그 후, 촉매-적재 섬유재료 상에서 CVD-증진된(CVD-promoted) 카본 나노튜브 성장이 수행된다. CVD 공정은 예를 들어, 아세틸렌, 에틸렌 및/또는 에탄올과 같은 탄소-함유 공급원료 가스에 의해 증진될 수 있다. 상기 카본 나노튜브 합성 공정은 일반적으로 불활성 가스(질소, 아르곤, 헬륨)를 제1 캐리어 가스로서 사용한다. 상기 탄소 공급원료는 전체 혼합물의 약 0% 내지 약 15%의 범위에서 전형적으로 제공된다. CVD 성장을 위한 실질적으로 불활성인 분위기는 성장 챔버로부터 수분 및 산소의 제거에 의해 준비된다.
- [0101] 카본 나노튜브 합성 공정에서, 카본 나노튜브는 카본 나노튜브의 성장을 조작할 수 있는 전이금속 나노입자의 위치에서 성장한다. 강한 플라즈마-생성 전기장의 존재는 나노튜브 성장에 영향을 미치도록 임의로 사용될 수 있다. 즉, 성장은 전기장의 방향을 따르는 경향이 있다. 플라즈마 분사 및 전기장의 기하학적 배열을 적절하게 조절함으로써 수직으로 정렬된 카본 나노튜브(즉, 섬유재료의 세로축에 대하여 수직)가 합성될 수 있다. 특정 조건 하에서, 심지어 플라즈마의 부존재에서, 가까이-이격된 나노튜브는 카페트 또는 숲을 닮은 카본 나노튜브

의 조밀한 어레이(dense array)의 결과를 가져오는 실질적으로 수직 성장 방향을 유지할 수 있다.

[0102]

섬유 재료에 대한 촉매 나노입자 배치의 운전은 용액을 스프레이(spraying) 또는 딥 코팅(dip coating)하거나 또는 예를 들어, 플라즈마 공정으로 기상증착함으로써 수행될 수 있다. 그러므로, 일부 구현예에 있어서, 용매에 촉매 용액을 형성한 후에, 상기 섬유 재료에 상기 용액을 스프레이하거나 혹은 상기 섬유 재료를 상기 용액에 딥 코팅함으로써 또는 스프레이 및 딥코팅의 조합에 의해 촉매가 적용될 수 있다. 단독 또는 조합으로 사용된 어떠한 기술은 1회, 2회, 3회, 4회, 카본 나노튜브의 형성을 조작할 수 있는 촉매 나노입자로 충분히 균일하게 코팅된 섬유 재료를 제공하는 복수의 회수까지 적용될 수 있다. 예를 들어, 딥 코팅이 사용되는 경우에, 예를 들어, 섬유 재료는 제1 디핑 욕 내에서의 제1 체류시간 동안 제1 디핑 욕 내에 놓여질 수 있다. 제2 디핑 욕을 사용하는 경우, 상기 섬유 재료는 제2 체류 시간 동안 제2 디핑 욕 내에 놓여질 수 있다. 예를 들어, 섬유 재료는 디핑 배치형태 및 라인스피드에 따라 약 3초 내지 약 90초 동안 카본 나노튜브-형성 촉매의 용액으로 처리될 수 있다. 스프레이 또는 딥 코팅 공정을 적용할 때, 촉매 표면 밀도가 약 5% 표면 피복률(coverage) 미만 내지 약 80% 피복률 정도인 섬유 재료가 얻어질 수 있다. 높은 표면 밀도(예를 들어, 약 80%)에서, 상기 카본 나노튜브-형성 촉매 나노입자는 거의 단층이다. 일부 구현에서, 상기 카본 나노튜브-형성 촉매를 섬유 재료 상에 코팅하는 공정은 단지 단층을 형성한다. 예를 들어, 카본 나노튜브-형성 촉매의 스택 상의 카본 나노튜브 성장은 섬유 재료에 대한 카본 나노튜브의 주입 정도를 약화시킬 수 있다. 다른 구현에서, 전이금속 촉매 나노입자는 증발기술(evaporation techniques), 전해 증착기술(electrolytic deposition techniques) 및 금속 유기물, 금속 염 또는 기타 기상 수송을 증진시키는 조성물로서 전이금속 촉매를 플라즈마 공급원료 가스에 첨가시키는 것과 같은 이 기술 분야의 숙련된 자들에게 알려져 있는 다른 공정을 사용하여 섬유 재료 상에 디포지션될 수 있다.

[0103]

카본 나노튜브-주입된 섬유 제조 공정은 연속적으로 디자인되기 때문에, 스플러블 섬유 재료가 딥 코팅 욕이 공간적으로 분리되어 있는 일련의 욕에 딥 코팅될 수 있다. 초기 섬유가 새로 생성되는 연속 공정에 있어서, 상기 새로 형성된 섬유재료가 충분히 냉각된 다음에, 상기 새로 형성된 섬유 재료에 대한 카본 나노튜브-형성 촉매의 퍼니스(furnace), 디핑 욕 또는 스프레이가 첫번째 단계일 수 있다. 일부 구현에서, 새로 형성된 글라스 화이버의 냉각은 카본 나노튜브-형성 촉매 입자가 분산되어 있는 물의 쿨링 젯(cooling jet)으로 행하여 질 수 있다.

[0104]

일부 구현에서, 카본 나노튜브 형성 촉매의 적용은 연속공정으로 섬유가 제조되고, 여기에 카본 나노튜브가 주입되는 경우에, 사이징(sizing) 적용 대신에 행하여질 수 있다. 다른 구현예에서, 상기 카본 나노튜브-형성 촉매가 다른 사이징제의 존재하에서 새로 형성된 섬유재료에 적용될 수 있다. 카본 나노튜브-형성 촉매 및 기타 사이징제의 이러한 동시 적용은 또한 상기 섬유 재료와의 접촉표면에 상기 카본 나노튜브-형성 촉매를 제공하여 카본 나노튜브 주입을 확고히 할 수 있다. 또 다른 구현에서, 상기 카본 나노튜브-형성 촉매는 생성 초기의 (nascent) 섬유에 분사코팅 혹은 디핑 코팅(dip coating)으로 적용될 수 있으며, 이 때, 섬유재료는 예를 들어, 어닐링 온도와 유사한 온도 혹은 그 보다 낮은 온도에서 완전히 부드러운 상태이며, 따라서, 카본 나노튜브-형성 촉매는 섬유재료 표면에 조금 임베디드(embedded)된다. 예를 들어, 카본 나노튜브-형성 촉매를 뜨거운 글라스 화이버 재료에 위치시키는 경우에, 나노입자의 융합 및 카본 나노튜브 특성(예를 들어, 직경) 제어의 손실을 초래하는 카본 나노튜브-형성 촉매의 융점 초과가 되지 않도록 주의하여야 한다.

[0105]

카본 나노튜브-형성 촉매 용액은 어떠한 d-블록 전이금속의 전이금속 나노입자 용액일 수 있다. 나아가, 상기 나노입자는 d-블록 금속의 합금 및 비합금 혼합물을 원소형태, 염 형태, 및 이들의 혼합물로 포함할 수 있다. 이러한 염 형태는 옥사이드, 카바이드, 및 니트라이드(nitrides), 아세테이트, 니트레이트(nitrates) 등을 포함하며, 이로써 제한하는 것은 아니다. 비제한적인 대표적인 전이금속 나노입자로는 예를 들어, Ni, Fe, Co, Mo, Cu, Pt, Au, 및 Ag, 그리고 이들의 염 및 이들의 혼합물을 포함한다. 일부 구현예에 있어서, 이러한 카본 나노튜브-형성 촉매는 카본 나노튜브-형성 촉매를 섬유재료에 직접 적용 또는 주입함으로써 섬유 상에 배치된다. 많은 나노입자 전이금속 촉매는 예를 들어, Ferrotec Corporation (Bedford, NH)를 포함하는, 다양한 공급업체로부터 용이하게 상업적으로 입수할 수 있다.

[0106]

카본 나노튜브-형성 촉매를 상기 섬유 재료에 적용하는데 사용되는 촉매 용액은 카본 나노튜브-형성 촉매가 전역에 걸쳐 균일하게 분산되도록 하는 어떠한 통상의 용매일 수 있다. 이러한 용매로는 물, 아세톤, 헥산, 이소프로필 알코올, 틀루엔, 에탄올, 메탄올, 테트라하이드로퓨란(THF), 시클로헥산 또는 카본 나노튜브-형성 촉매 나노입자의 적절한 분산을 생성하는 제어된 극성을 갖는 어떠한 다른 용매를 포함할 수 있으며, 이로써 제한되는 것은 아니다. 촉매 용액에서 카본 나노튜브-형성 촉매의 농도는 촉매 대 용매 약 1:1 내지 1:10000의 범위일 수 있다.

[0107]

일부 구현에서, 카본 나노튜브-형성 촉매를 섬유재료에 적용한 다음에, 섬유 재료를 연화 온도(softening temperature)로 임의로 가열할 수 있다. 상기 단계는 카본 나노튜브-형성 촉매가 섬유재료 표면에 임베딩되는 것을 도와서, 시디드 성장(seeded growth)을 조장하고, 성장하는 카본 나노튜브의 리딩 에지(leading edge)의 끝(tip)에서 촉매가 유동하는 경우에, 팀 성장(tip growth)을 방지한다. 일부 구현에서, 상기 카본 나노튜브-형성 촉매가 섬유재료에 증착된 후의 섬유재료의 가열은 약 500°C 내지 1000°C의 온도일 수 있다. 카본 나노튜브 성장에 사용될 수 있는 이러한 온도로의 가열은 섬유재료에 미리-존재하는 어떠한 사이징제가 제거되도록 하여 섬유재료에 카본 나노튜브-형성 촉매가 직접 디포지션되도록 한다. 일부 구현에서, 카본 나노튜브-형성 촉매는 또한, 가열하기 전에 사이징 코팅의 표면에 위치될 수 있다. 상기 가열단계는 사이징 재료를 제거하고, 섬유재료의 표면에 디포지트되어 카본 나노튜브-형성 촉매는 남아있도록 한다. 이를 온도로의 가열은 카본 나노튜브 성장을 위한 탄소-함유 공급원료 가스의 도입 전에 혹은 도입과 실질적으로 동시에 행하여질 수 있다.

[0108]

일부 구현에서, 섬유재료에 카본 나노튜브를 주입하는 방법은 섬유 재료로부터 사이징제를 제거하는 단계, 사이징 제거 후에, 카본 나노튜브-형성 촉매를 상기 섬유 재료에 적용하는 단계, 상기 섬유재료를 적어도 500°C로 가열하는 단계, 및 상기 섬유 재료 상에 카본 나노튜브를 합성시키는 단계를 포함한다. 일부 구현에서, 상기 카본 나노튜브-주입 공정의 운전은 섬유 재료로부터 사이징을 제거하는 단계, 상기 섬유재료에 카본 나노튜브-형성 촉매를 적용하는 단계, 카본 나노튜브-합성 온도로 상기 섬유 재료를 가열하는 단계 및 상기 촉매-적재된 섬유 재료에 카본 플라즈마를 분사하는 단계를 포함한다. 그러므로, 상업적 섬유 재료가 사용되는 경우에, 카본 나노튜브-주입된 섬유를 형성하기 위한 공정은 상기 섬유 재료상에 촉매를 배치하기 전에, 상기 섬유 재료로부터 사이징을 제거하는 별도의 단계를 포함할 수 있다. 일부 상업적인 사이징 재료가 존재하면, 카본 나노튜브-형성 촉매와 섬유재료의 표면접촉을 방지하고 카본 나노튜브가 섬유재료에 주입되는 것을 방지할 수 있다. 일부 구현에서, 카본 나노튜브 합성 조건에서 사이징 제거가 확실시 되는 경우에, 사이징 제거는 카본 나노튜브 형성 촉매의 디포지션 후에 그러나, 카본-함유 공급원료 가스를 제공하기 직전에 또는 제공하는 동안 행하여질 수 있다.

[0109]

카본 나노튜브 합성 단계는 카본 나노튜브를 형성하기 위한 많은 기술을 포함할 수 있으며, 이로는 미세 공동(micro-cavity), 열 또는 플라즈마 증강된 CVD 기술, 레이저 제거(laser ablation), 아크 방전, 및 고압 탄소 모노옥사이드(HiPCO)를 포함하며, 이로써 제한되는 것은 아니다. CVD 도중에, 특히, 그 위에 배치된 카본 나노튜브-형성 촉매를 갖는 사이즈된 섬유재료가 직접 사용될 수 있다. 일부 구현에서, 어떠한 통상적인 사이징제가 카본 나노튜브 합성 도중에 제거될 수 있다. 일부 구현에서, 다른 사이징제가 제거되지 않지만, 카본-함유 공급원료 가스가 사이징을 통해 확산(diffusion)되므로 카본 나노튜브의 합성 및 섬유에 대한 주입을 방해하지 않는다. 일부 구현에서, 아세틸렌 가스가 이온화되어 카본 나노튜브 합성을 위한 저온 카본 플라즈마의 분출물(jet)을 생성한다. 상기 플라즈마는 촉매-적재된(catalyst-laden) 섬유 재료로 향한다. 그러므로, 일부 구현에서, 섬유 재료 상에서의 카본 나노튜브의 합성은 (a) 카본 플라즈마를 형성하는 단계; 및 (b) 상기 섬유 재료 상에 배치된 촉매 상에 카본 플라즈마가 향하도록 하는 단계(directing)를 포함한다. 성장된 카본 나노튜브의 직경은 카본 나노튜브-형성 촉매의 사이즈에 의해 영향을 받는다. 일부 구현에서, 상기 어떠한 크기의(sized) 섬유 재료는 약 550°C 내지 약 800°C로 가열되어 카본 나노튜브 합성을 촉진한다. 카본 나노튜브 성장을 개시하기 위해, 2가지 이상의 가스가 반응기 내로 공급된다: 불활성 캐리어 가스(예를들어, 아르곤, 헬륨, 또는 질소) 및 탄소 함유 공급원료 가스 (예를들어, 아세틸렌, 에틸렌, 에탄올 또는 메탄). 카본 나노튜브는 카본 나노튜브-형성 촉매 자리에서 성장한다.

- [0110] 일부 구현에서, CVD 성장은 플라즈마-증강(plasma-enhanced)될 수 있다. 플라즈마는 상기 성장 공정 중에 전기장을 제공함으로써 발생될 수 있다. 이러한 조건 하에서 카본 나노튜브는 전기장의 방향을 따를 수 있다. 그러므로, 반응기의 기하학적 구조를 조절함으로써, 수직으로 정렬된 카본 나노튜브를, 카본 나노튜브가 섬유재료의 세로축에 대하여 수직(즉, 방사상 성장)이 되도록 성장시킬 수 있다. 일부 구현에서, 플라즈마는 상기 섬유 재료에 대하여 방사상 성장을 위해 요구되지 않는다. 예를들어, 테이프, 매트, 패브릭(직물, fabrics), 플라이 등과 같은 구별되는 면을 갖는 섬유 재료에 대하여, 카본 나노튜브-형성 촉매가 섬유재료의 일면 또는 양면에 배치될 수 있다. 이에 상응하여, 이러한 조건에서, 카본 나노튜브 역시 섬유재료의 일면 또는 양면에서 성장될 수 있다.
- [0111] 상기한 바와 같이, 카본 나노튜브-합성은 스플러블 섬유 재료에 카본 나노튜브를 주입하기 위한 연속공정을 제공하기에 충분한 속도로 수행된다. 아래와 같이 예시되는 것으로서 많은 장치 배열이 이러한 연속 합성을 가능하게 한다.
- [0112] 일부 구현에서, 카본 나노튜브-주입된 섬유 재료는 "모든 플라즈마(all plasma)" 공정에서 제조될 수 있다. 이러한 구현에서, 섬유 재료는 많은 플라즈마-매개 단계(plasma-mediated steps)를 통하여 최종 카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 형성한다. 플라즈마 공정의 첫 번째는 섬유 표면의 개질을 포함할 수 있다. 이는 상기한 바와 같이, 촉매 디포지션을 가능하게 하기 위해 섬유 재료의 표면을 "거칠게 하는(roughing)" 플라즈마 공정이다. 상기한 바와 같이, 표면 개질은 이로써 한정하는 것은 아니지만, 아르곤, 헬륨, 산소, 암모니아, 수소 및 질소를 포함하는 다양한 다른 가스 중 하나 이상의 플라즈마를 사용하여 달성될 수 있다.
- [0113] 표면 개질 후에, 섬유 재료는 촉매 처리가 행해진다. 존재하는 모든 플라즈마 공정에서, 상기 단계는 섬유 재료 상에 카본 나노튜브 형성 촉매를 디포지션하는 플라즈마 공정이다. 상기 카본 나노튜브-형성 촉매는 전형적으로 상기한 바와 같은 전이금속이다. 상기 전이금속 촉매는 예를들어, 액체자석(ferrofluid), 금속 유기물, 금속염 또는 기상 이송을 증진시키는 어떠한 다른 조성물을 포함하는 비제한적인 형태의 전구체로서 플라즈마 공급원료 가스에 첨가될 수 있다. 상기 카본 나노튜브-형성 촉매는 진공 또는 불활성 분위기의 어떠한 것도 요구되지 않는 대기 분위기에서 실온에서 적용될 수 있다. 일부 구현에서, 상기 섬유재료는 촉매 적용 전에 냉각된다.
- [0114] 모든-플라즈마 처리(all-plasma process)를 지속시킴으로써, 카본 나노튜브 합성이 카본 나노튜브-성장 반응기에서 일어난다. 카본 나노튜브-성장은 플라즈마 보강된 화학 증기 증착의 사용을 통해 달성될 수 있으며, 여기서, 카본 플라즈마가 촉매-적재된 섬유상에 분사된다. 카본 나노튜브 성장은 증가된 온도(촉매에 따라 다르지만, 전형적으로 약 500°C 내지 약 1000°C 범위)에서 일어나기 때문에, 상기 촉매-적재된 섬유는 카본 플라즈마에 노출되기 전에 가열될 수 있다. 카본 나노튜브 주입 공정을 위해, 섬유 재료는 부드러워 질 때까지 임의로 가열될 수 있다. 가열 후에, 상기 섬유 재료는 카본 플라즈마를 쉽게 수용한다. 카본 플라즈마는 예를들어, 아세틸렌, 에틸렌, 에탄올 등과 같은 탄소 함유 공급원료 가스를 이온화시킬 수 있는 전기장을 통해 상기 탄소 함유 공급원료 가스를 통과시킴으로써 발생된다. 이러한 냉각된 카본 플라즈마는 스프레이 노즐을 통해, 섬유 재료로 향한다. 상기 섬유재료는 플라즈마를 수용하기 위해서 상기 스프레이 노즐의 약 1센티미터 이내와 같이 상기 스프레이 노즐에 아주 근접하여 있을 수 있다. 일부 구현에서, 히터가 상기 플라즈마 스프레이어에서 상기 섬유 재료의 상부에 배치되어 상기 섬유 재료의 상승된 온도를 유지시킬 수 있다.
- [0115] 연속적인 카본 나노튜브 합성의 다른 배열은 섬유 재료 상에서 직접적인 카본 나노튜브의 합성 및 성장을 위한 특별한 직사각형의 반응기를 포함한다. 상기 반응기는 카본 나노튜브-주입된 섬유재료를 제조하는 연속적인 인-라인(in-line) 공정에서 사용하기 위해 디자인될 수 있다. 일부 구현에서, 카본 나노튜브는 멀티-영역 반응기(multi-zone reactor)에서, 대기압 및 약 550°C 내지 800°C 범위의 상승된 온도에서 CVD 공정을 통해 성장된다. 카본 나노튜브의 합성은 대기압에서 일어난다는 사실이 섬유재료에 카본 나노튜브를 주입하기 위한 연속 공정라인 내에 상기 반응기의 편입을 가능하게 하는 요인이다. 이러한 영역 반응기(zone reactor)를 사용하는 인-라인 연속 공정에서의 한결같은 다른 이점은 이 기술분야에서 전형적인 다른 공정 및 장치 배열에서의 수 분 (또는

그 이상)과는 달리, 카본 나노튜브 성장이 수 초 내에 일어난다는 것이다.

[0116] 다양한 구현에 따른 카본 나노튜브 합성 반응기는 다음의 특징들을 포함한다:

[0117] 직사각형으로 배열된 합성 반응기: 이 기술분야에 알려져 있는 전형적인 카본 나노튜브 합성 반응기의 단면은 원형이다. 여기에는 예를 들어, 역사적인 이유(예를들어, 실린더형 반응기가 실험실에서 종종 사용되었다는) 및 편리성 (예를들어, 유체 역학이 실린더형 반응기에서 모형화하기가 용이하며, 히터 시스템은 원형 튜브(예를들어, 석영 등)를 쉽게 받아들인다는) 및 제조의 용이성을 포함하는 많은 이유가 있다. 실린더형 관례로부터 출발해서, 본 개시사항은 직사각형의 단면을 갖는 카본 나노튜브 합성 반응기의 제공을 개시한다. 이러한 출발의 이유는 적어도 다음과 같다:

[0118] 1) 반응기 체적의 비효율적인 사용. 반응기에 의해 처리될 수 있는 많은 섬유 재료는 비교적 평면(예를들어, 플랫 테이프(flat tapes, 시트-유사 형태(sheet-like forms) 혹은 스프레드 토우(spread tows) 혹은 로빙(rovings))이기 때문에, 원형 단면은 반응기 체적을 비효율적으로 사용한다. 이러한 비효율성은 실린더형 카본 나노튜브 합성 반응기에 대하여 예를 들어, 다음과 같은 것을 포함하여 몇 가지 단점을 야기한다. a) 충분한 시스템 퍼지(purge) 유지; 증가된 반응기 체적(reactor volume)은 동일한 가스 퍼지 수준을 유지하기 위해 증가된 가스 유속을 요구하며, 이는 개방된 환경에서 카본 나노튜브의 고체적 생성에 대한 비효율성을 야기한다; b) 증가된 탄소 공급원료 가스 유속; 상기 a)에서 기재한 바와 같이, 불활성 가스 흐름의 상대적으로 증가는 증가된 탄소-함유 공급원료 가스의 유속을 요구한다. 예시적인 12K 글라스 화이버 로빙의 체적이 직사각형 단면을 갖는 합성 반응기의 전체 체적에 비하여 2000배 작은 것으로 여겨진다. 동등한 실린더 반응기(즉, 직사각형 단면 반응기로서 동일한 평면화된 글라스 화이버 재료를 수용하는 폭을 갖는 실린더형 반응기)에서, 상기 글라스 섬유 재료의 체적은 상기 반응기의 체적 보다 17,500배 작다. CVD와 같은 기상 증착 공정은 전형적으로 압력 및 온도에만 의해 지배되지만, 체적이 증착(디포지션)의 효율성에 중요한 영향을 미친다. 직사각형 반응기는 여전히 과도한 체적이며, 이러한 과도한 체적은 원하지 않는 반응을 가능하게 한다. 그러나 실린더형 반응기는 약 체적의 8배를 가지며, 이러한 체적은 원하지 않는 반응을 가능하게 할 수 있다. 이러한 경쟁 반응이 일어날 수 있는 기회의 증가로 인하여, 원하는 반응은 실린더형 반응 챔버에서 더욱 천천히 효과적으로 일어난다. 이러한 카본 나노튜브 성장의 속도 저하는 연속적인 성장 공정의 발전에 문제가 된다. 직사각형 반응기 배열의 다른 이점은 체적비를 보다 양호하게 하고 반응을 보다 효과적으로 하기 위해, 직사각형 챔버를 낮은 높이로 사용함으로써 반응기 체적을 감소시킬 수 있다는 것이다. 본 명세서에 기술된 일부 구현에서, 직사각형 합성 반응기의 총 체적은 상기 합성 반응기를 통과하는 섬유 재료의 총 체적의 약 3000배 이하이다. 일부 추가적인 구현에서, 상기 직사각형 합성 반응기의 총 체적은 상기 합성 반응기를 통과하는 섬유 재료의 총 체적보다 약 4000배 이하이다. 일부 또 다른 구현에서, 상기 직사각형 합성 반응기의 총 체적은 상기 합성 반응기를 통과하는 섬유 재료의 총 체적보다 약 10000배 보다 적다. 또한, 실린더형 반응기를 사용하는 경우에, 직사각형 단면을 갖는 반응기에 비하여, 보다 많은 탄소 공급원료 가스가 동일한 흐름 퍼센트를 제공하기 위해 요구된다는 것을 알 수 있다. 일부 다른 구현에서, 상기 합성 반응기는 직사각형이 아니라 그와 비슷하며, 원형 단면을 갖는 반응기에 비하여 반응기 체적의 비슷한 감소를 제공하는 다변형 형태의 단면을 갖는 것으로 이해되어야 한다; c) 문제가 있는 온도 분포; 상대적으로 작은 직경의 반응기가 사용되는 경우에, 챔버의 중심부에서 그 벽으로의 온도 구배는 최소화된다. 그러나, 상업적 규모의 제조를 위해 사용되는 것처럼 사이즈가 커질수록 온도 구배가 증가한다. 온도 구배는 섬유 재료 전체에 대하여 제품 품질 변화의 결과를 가져온다(즉, 제품 품질이 반경 위치의 함수에 따라 변화한다). 이러한 문제는 직사각형 단면을 갖는 반응기를 사용하는 경우에 실질적으로 회피된다. 특히, 평면 기재(substrate)가 사용되는 경우에, 기재의 사이즈가 위로 올라감에 따라 반응기 높이가 일정하게 유지될 수 있다. 상기 반응기의 상부와 하부의 온도 구배는 본질적으로 무시될 수 있으며, 그 결과, 열 문제 및 결과로 나타나는 제품 품질 변화가 회피된다.

[0119] 2) 가스 도입: 관형 퍼니스(tubular furnaces)가 이 기술분야에서 일반적으로 사용되기 때문에, 전형적인 카본 나노튜브 합성 반응기는 일 말단에서 도입하고, 그리고, 반응기를 통해 다른 말단에서 인출된다. 본 명세서에 기술된 일부 구현에서, 가스는 상기 반응기의 중심부 또는 타겟 성장 구역에 대칭적으로, 상기 반응기의 측면을

통해 또는 상부 및 하부 플레이트를 통해 도입된다. 이는 유입되는 공급원료 가스가 카본 나노튜브 성장이 가장 활발한 곳인 상기 시스템의 가장 뜨거운 위치에 연속적으로 보충되기 때문에, 전반적인 카본 나노튜브의 성장속도를 향상시킨다.

**[0120]** 구역제(Zoning): 상대적으로 냉각된 퍼지구역(cool purge zones)을 제공하는 챔버는 직사각형 합성 반응기의 양 말단에서 연장된다. 출원인은 뜨거운 가스가 외부 환경(즉, 직사각형 반응기 외부)과 혼합되면, 섬유 재료의 저하를 증가시킨다고 판단하였다. 상기 냉각된 퍼지구역은 내부 시스템과 외부 환경 사이에 완충(buffer)을 제공한다. 이 기술분야에 알려져 있는 카본 나노튜브 합성 반응기 배열은 전형적으로 상기 기재가 조심스럽게(그리고 서서히) 냉각될 것을 필요로 한다. 본 직사각형 카본 나노튜브 성장 반응기의 배출구에서 상기 냉각 퍼지 구역은 연속적인 인-라인 공정에서 필요한, 단시간 내의 냉각을 달성한다.

**[0121]** 비접촉, 가열된-벽, 금속성 반응기: 일부 구현에서, 금속(예를들어, 스테인리스 스틸)으로 제조된 가열된 벽을 갖는 반응기가 사용된다. 금속 및 특히 스테인리스 스틸은 탄소 디포지션(즉, 그을음 및 부산물 형성)에 훨씬 민감하기 때문에, 상기 타입의 반응기의 사용은 직관에 반하는 것으로 보일 수 있다. 그러므로, 탄소 부착이 적고, 석영이 청소하기 용이하며, 석영은 간단한 관찰을 가능하게 하기 때문에, 대부분의 카본 나노튜브 합성 반응기는 석영으로 제조된다. 그러나, 출원인은 스테인리스 스틸 상의 증가된 그을음 및 탄소 디포지션은 보다 더 옥 일정하고, 보다 효과적이며, 보다 빠르고, 안정한 카본 나노튜브 성장의 결과를 가져온다는 것을 관찰하였다. 이론으로 한정하는 것은 아니지만, 대기 분위기 운전과 결합하여, 반응기에서 일어나는 CVD 공정은 확산이 제한된다. 즉, 카본 나노튜브 형성 촉매는 "과공급되어(overfed)"으로, (상기 반응기가 부분적인 진공하에서 작동하는 경우에 비하여) 상대적으로 보다 높은 부분압으로 인해 너무 많은 탄소가 반응기 시스템에서 이용할 수 있게 된다. 결과적으로, 개방 시스템에 있어서-특히 깨끗한 개방 시스템에서- 카본 나노튜브를 합성 능력을 고려하여, 너무 많은 탄소가 카본 나노튜브-형성 촉매 입자에 부착할 수 있다. 일부 구현에서, 금속성 반응기 벽에 디포지트된 그을음으로 반응기가 "지저분한(dirty)" 경우에, 직사각형 반응기를 의도적으로 운전한다. 일단 탄소가 반응기 벽에 단층으로 디포지트되면, 탄소는 용이하게 탄소 위에 부착할 것이다. 이용 가능한 탄소의 일부가 이러한 메커니즘으로 인해 "중단(withdrawn)"되면, 나머지 탄소 공급원료가 라디칼의 형태로 촉매를 피독시키지 않는 속도로 카본 나노튜브-형성 촉매와 반응한다. 연속 공정에서 개방되면, "깨끗하게(cleanly)" 운전되는 현준하는 시스템은 감소된 성장 속도로 한층 낮은 카본 나노튜브 생성률을 나타낼 것이다.

**[0122]** 카본 나노튜브 합성을 상기한 바와 같이 "지저분하게" 행하는 것이 일반적으로 유리하지만, 장치의 특정 부위(예를들어, 가스 매니폴드 및 유입구)는 그럼에도 불구하고, 그을음이 폐색을 야기하는 경우에, 카본 나노튜브 성장 공정에 부정적인 영향을 미칠 수 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해, 카본 나노튜브 성장 반응 챔버의 이러한 영역을 예를들어, 실리카, 알루미나, 또는 MgO와 같은 그을음 방지 코팅으로 보호할 수 있다. 실제, 장치의 이러한 부분은 이러한 그을음 억제 코팅으로 딥-코팅될 수 있다. INVAR®는 보다 높은 온도에서 적절한 코팅의 접착을 보장하며, 중요한 구역에 그을음이 상당히 생성되는 것을 방지하는 비슷한 CTE(열팽창 계수)를 갖는 것으로서, INVAR®와 같은 금속을 이러한 코팅으로 사용할 수 있다.

**[0123]** 조합된 촉매 환원 및 카본 나노튜브 합성. 본 명세서에 기재된 카본 나노튜브 합성 반응에서, 촉매 환원 및 카본 나노튜브 성장 모두가 상기 반응기에서 일어난다. 별개의 조작으로 수행되면, 상기 환원단계는 연속 공정에서 사용하기에 시간적으로 충분히 수행될 수 없기 때문에 중요하다. 이 기술분야에서 알려진 전형적인 공정에서, 환원단계는 전형적으로 1-12시간 동안 수행된다. 실린더형 반응기를 사용하는 본 분야에서 전형적인 것으로서 말단이 아니라, 적어도 부분적으로, 탄소-함유 공급원료 가스가 반응기의 중심으로 도입된다는 사실로 인해, 본 발명에 따라 두 운전 모두 반응기에서 일어난다. 상기 환원공정은 섬유 재료가 가열된 구역에 들어감에 따라 일어나다. 이 점에서, 상기 가스가 (수소 라디칼 상호 반응을 통해) 촉매와 반응하여 환원반응(reducing)을 야기하기 전에 벽과 반응하고, 냉각될 시간을 갖는다. 이것이 상기 환원(reduction)이 일어나는 전이 영역(transition region)이다. 상기 시스템 내의 가장 뜨거운 등온 구역에서, 상기 반응기의 중심 부근 가스 도입구 근처에서 최대 성장속도로 상기 카본 나노튜브 성장이 일어난다.

[0124] 일부 구현에서, 예를들어, 토우 또는 로빙(예를들어, 글라스 로빙)을 포함하는 느슨하게 연계된 섬유 재료가 사용되는 경우, 상기 연속 공정은 토우 또는 로빙의 스트랜드 및/또는 필라멘트를 펼치는 단계를 포함할 수 있다. 그러므로, 토우 또는 로빙이 풀어짐(unspool)에 따라 예를 들어, 진공계 섬유 펼침 시스템(spread system)을 사용하여 펼칠 수 있다. 상대적으로 스티프(stiff)할 수 있는 사이즈된(sized) 글라스 화이버를 사용하는 경우에, 상기 로빙을 "부드럽게 하여(soften)" 섬유 펼침을 촉진하기 위해 추가적인 가열이 행해질 수 있다. 개별적인 필라멘트를 포함하는 상기 펼쳐진 섬유는 필라멘트의 전체 표면적을 노출시키기에 충분하도록 펼쳐질 수 있으며, 그리하여 이후의 공정 단계에서 상기 로빙이 보다 효과적으로 반응할 수 있게 한다. 예를들어, 펼쳐진 토우 또는 로빙은 상기한 바와 같이, 플라즈마 시스템을 구성하는 표면처리 단계를 통과할 수 있다. 그 후, 거칠게 된, 펼쳐진 섬유(spread fibers)는 카본 나노튜브-형성 촉매 딥 육조를 통과할 수 있다. 그 결과는 표면에 방사상으로 분포된 촉매 입자를 갖는 글라스 로빙 섬유이다. 상기 촉매-적재된 로빙 섬유는 그 후에 대기압 CVD 또는 플라스마-증강된(plasma enhanced)-CVD 공정을 통한 흐름이 카본 나노튜브를 초당 수 미크론 정도의 속도로 합성하는데 사용되는 상기한 직사각형 챔버와 같은 적합한 카본 나노튜브 성장 챔버로 들어간다. 이제, 방사상으로 정렬된 카본 나노튜브를 갖는 상기 로빙 섬유는 카본 나노튜브 성장 반응기에서 배출된다.

[0125] 본 발명에 의한 다양한 구현의 활동에 실질적인 영향을 미치지 않는 개조 역시 본 명세서에 기재된 본 발명의 정의 내에 포함되는 것으로 이해된다. 또한, 다음의 실시예는 본 발명을 한정하지 않고 예시하고자 하는 의도이다.

[0126] 실시예 1: 카본 나노튜브-주입된 카본 화이버 세라믹 매트릭스 복합체의 형성

[0127] 실리콘 카바이드 매트릭스 복합체를 슁드된(chopped) 카본 나노튜브-주입된 카본 화이버의 콜로이달 프로세싱으로 제조하였다. 상기 슁드된 카본 화이버는 Grafil, Inc.(Sacramento, CA) 34-700이며, 상기한 연속주입공정으로 제조된 평균 길이 55 $\mu\text{m}$ 인 카본 나노튜브가 주입된 12k 필라멘트이다. 상기 섬유를 3mm 길이로 잘랐다. 상기 실리콘 카바이드 매트릭스 복합체는 실리콘 카바이드 나노입자와 바인더의 콜로이달 혼합물(SiC 나노입자 + 바인더 = 50중량%)과 슁드된 카본 나노튜브-주입된 카본 화이버(50중량%)를 혼합하여 제조하였다. 실리콘 카바이드 나노입자, 바인더 및 카본 나노튜브-주입된 카본 화이버의 결과 혼합물을 테스트 타일 프레스 몰드(test tile press mold)에 놓았다. 바인더를 경화시키고 그런 세라믹 타일(green ceramic tile)을 형성하기 위해, 상기 혼합물을 포함하는 몰드를 2500 psi의 압력하에서, 175°C로 30분 동안 가열하였다. 그런 세라믹 타일의 경화 후에, 상기 그런 타일을 마지막 실리콘 카바이드 입자 소결을 위한 오븐에 놓았다. 2시간 동안 1950°C의 온도를 적용하여 3" x 3.0" x 0.25" 테스트 타일을 형성하였다. 도 4에 나타낸, 결과물인 카본 나노튜브-주입된 카본 화이버 실리콘 카바이드 세라믹 매트릭스 복합체는 완전히 소결되었으며, 100.04 S/m의 전기 전도도를 갖는다.

[0128] 실시예 2: 카본 나노튜브-주입된 카본 화이버 세라믹 매트릭스 복합체의 형성

[0129] 실리콘 카바이드 매트릭스 복합체를 슁드된(chopped) 카본 나노튜브-주입된 카본 화이버의 콜로이달 프로세싱으로 제조하였다. 상기 슁드된 카본 화이버는 Grafil, Inc.(Sacramento, CA) 34-700이며, 상기한 연속주입공정으로 제조된 평균 길이 55 $\mu\text{m}$ 인 카본 나노튜브가 주입된 12k 필라멘트이다. 상기 섬유를 3mm 길이로 잘랐다. 상기 실리콘 카바이드 매트릭스 복합체는 실리콘 카바이드 나노입자와 바인더의 콜로이달 혼합물을 슁드된 카본 나노튜브-주입된 카본 화이버에 혼합하여 제조하였다. 상기 실리콘 카바이드 매트릭스 복합체는 실리콘 카바이드 나노입자와 바인더의 콜로이달 혼합물(SiC 나노입자 + 바인더 = 90중량%)과 슁드된 카본 나노튜브-주입된 카본 화이버(10중량%)를 혼합하여 제조하였다. 실리콘 카바이드 나노입자, 바인더 및 카본 나노튜브-주입된 카본 화이버의 결과 혼합물을 테스트 타일 프레스 몰드(test tile press mold)에 놓았다. 바인더를 경화시키고 그런 세라믹 타일(green ceramic tile)을 형성하기 위해, 상기 혼합물을 포함하는 몰드를 2500 psi의 압력하에서, 175°C로 30분 동안 가열하였다. 그런 세라믹 타일의 경화 후에, 상기 그런 타일을 마지막 실리콘 카바이드 입자 소결을 위한 오븐에 놓았다. 1시간 동안 1950°C의 온도를 적용하여 3" x 3.0" x 0.25" 테스트 타일을 형성하였다. 도 5에 나타낸, 결과물인 카본 나노튜브-주입된 카본 화이버 실리콘 카바이드 세라믹 매트릭스 복합체는 부분 소결되었으며, 5.45 S/m의 전기 전도도를 갖는다.

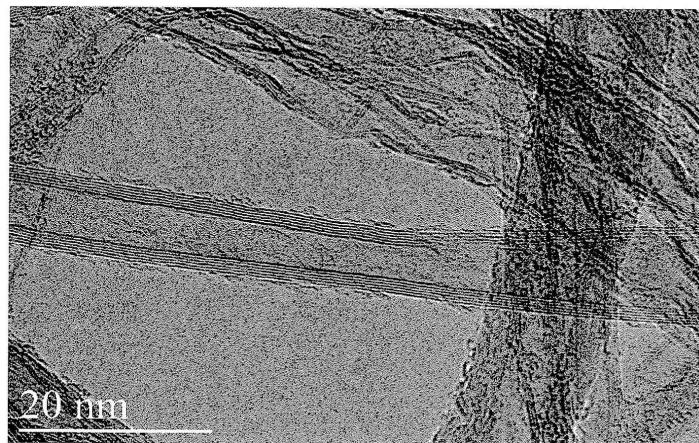
[0130] 실시예 3: 카본 나노튜브-주입된 카본 화이버 세라믹 매트릭스 복합체의 형성

[0131] 실리콘 카바이드 매트릭스 복합체를 춥드된 카본 나노튜브-주입된 카본 화이버의 콜로이달 프로세싱으로 제조하였다. 상기 춥드된 카본 화이버는 Grafil, Inc.(Sacramento, CA) 34-700이며, 상기한 연속주입공정으로 제조된 평균 길이 55 $\mu\text{m}$ 인 카본 나노튜브가 주입된 12k 필라멘트이다. 상기 실리콘 카바이드 매트릭스 복합체는 실리콘 카바이드 나노입자와 바인더의 콜로이달 혼합물(SiC 나노입자 + 바인더 = 75중량%)과 춥드된 카본 나노튜브-주입된 카본 화이버(25중량%)를 혼합하여 제조하였다. 실리콘 카바이드 나노입자, 바인더 및 카본 나노튜브-주입된 카본 화이버의 결과 혼합물을 테스트 타일 프레스 몰드에 놓았다. 바인더를 경화시키고 그런 세라믹 타일을 형성하기 위해, 상기 혼합물을 포함하는 몰드를 2500 psi의 압력하에서, 175°C로 30분 동안 가열하였다. 그런 세라믹 타일의 경화 후에, 상기 그런 타일을 마지막 실리콘 카바이드 입자 소결을 위한 오븐에 놓았다. 2시간 동안 1950°C의 온도를 적용하여 3" x 3.0" x 0.25" 테스트 타일을 형성하였다. 결과물인 카본 나노튜브-주입된 카본 화이버 실리콘 카바이드 세라믹 매트릭스 복합체는 완전히 소결되었으며, 263.97 S/m의 전기 전도도를 갖는다. 도 6은 카본 나노튜브를 포함하지 않는 세라믹 매트릭스 복합체에 비하여, 실시예 1-3에 기술되어 있는 카본 나노튜브-주입된 카본 화이버 세라믹 매트릭스 복합체에서의 향상된 전기 전도도를 실증하는 막대 그래프를 나타낸다.

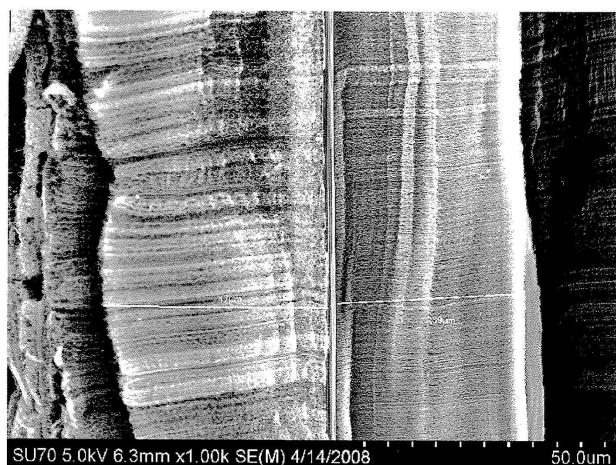
[0132] 본 발명을 개시된 구현예를 참고하여 기술하였으나, 이 기술분야의 기술자는 이들은 단지 본 발명의 예시임을 쉽게 이해할 것이다. 다양한 변형이 본 발명의 범위 내에서 가능한 것으로 이해된다.

## 도면

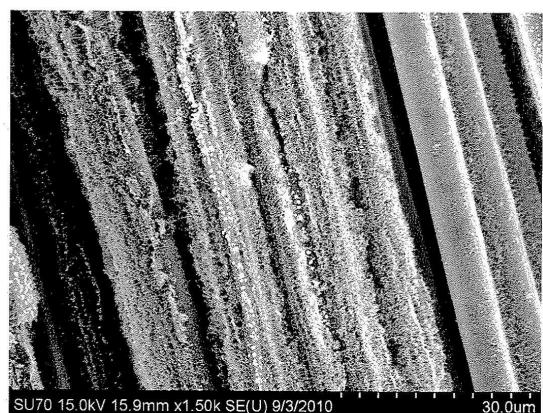
### 도면1



도면2



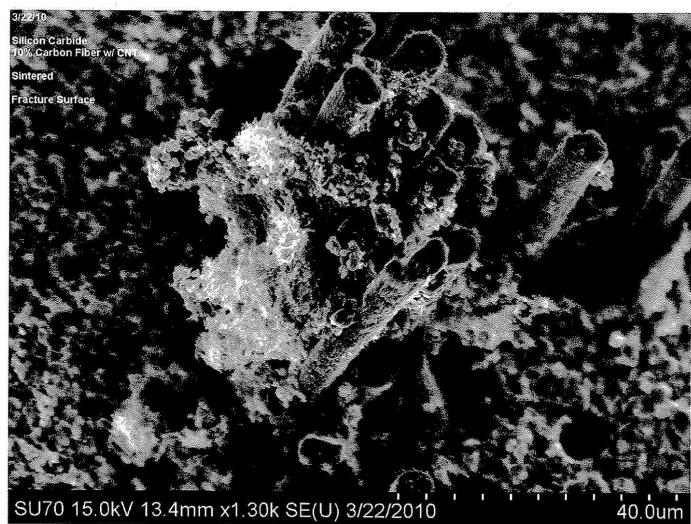
도면3



도면4



도면5



도면6

