

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 7월 16일 (16.07.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/105302 A1

- (51) 국제특허분류: *B01J 37/08* (2006.01) *B01J 23/02* (2006.01)
B01J 23/70 (2006.01) *C01B 31/02* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/000053
- (22) 국제출원일: 2015년 1월 5일 (05.01.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0002743 2014년 1월 9일 (09.01.2014) KR
10-2014-0174427 2014년 12월 5일 (05.12.2014) KR
- (71) 출원인: 주식회사 제이오 (JEIO CO., LTD.) [KR/KR];
405-821 인천시 남동구 남동대로 49번길 69, 137블럭
2롯데, Incheon (KR).
- (72) 발명자: 강득주 (KANG, Deuk Joo); 406-840 인천시 연
수구 송도과학로 27번길 30, 303동 2003호, Incheon
(KR). 김주희 (KIM, Ju Hee); 429-900 경기도 시흥시
월곶중앙로 14번길 87, 203동 1004호, Gyeonggi-do
(KR). 김주식 (KIM, Ju Sik); 429-834 경기도 시흥시 월
곶중앙로 48, 912호, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW
FIRM); 135-912 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul
(KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA,
LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN,
MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE,
PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

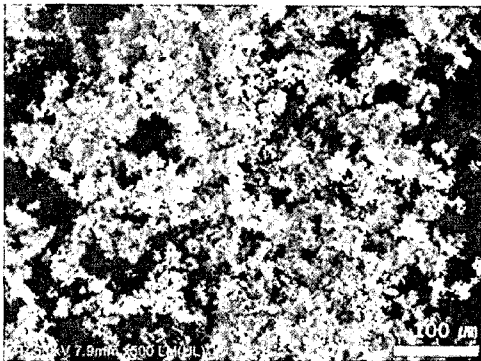
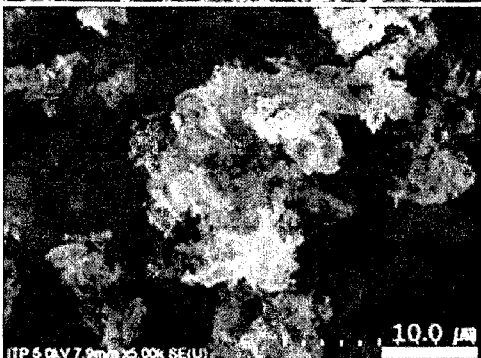
[다음 쪽 계속]

(54) Title: CATALYST FOR SYNTHESIZING MULTI-WALL CARBON NANOTUBES, METHOD FOR PRODUCING CATALYST, AND MULTI-WALL CARBON NANOTUBES SYNTHESIZED BY CATALYST

(54) 발명의 명칭: 다중벽 탄소나노튜브 합성을 위한 촉매, 그 촉매의 제조 방법 및 그 촉매로 합성된 다중벽 탄소나노튜브

(57) Abstract: The present invention relates to a catalyst for synthesizing multi-wall carbon nanotubes and, more specifically, to a catalyst for synthesizing multi-wall carbon nanotubes, capable of easily disperse the synthesized multi-wall carbon nanotubes and significantly improving conductivity, to a method for producing the catalyst, and to multi-wall carbon nanotubes synthesized by the catalyst.

(57) 요약서: 본 발명은 다중벽 탄소나노튜브 합성을 위한 촉매에 관한 것으로, 더욱 구체적으로는 합성된 다중벽 탄소나노튜브의 분산이 용이하고, 전도성을 현저하게 향상시킬 수 있는 다중벽 탄소나노튜브 합성을 위한 촉매, 그 촉매의 제조 방법 및 그 촉매로 합성된 다중벽 탄소나노튜브에 관한 것이다.





OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, **공개:**
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

【명세서】**【발명의 명칭】**

다중벽 탄소나노튜브 합성을 위한 촉매, 그 촉매의 제조 방법 및 그 촉매로 합성된 다중벽 탄소나노튜브

5 【기술분야】

본 발명은 다중벽 탄소나노튜브 합성을 위한 촉매에 관한 것으로, 더욱 구체적으로는 합성된 다중벽 탄소나노튜브의 분산이 용이하고, 전도성을 현저하게 향상시킬 수 있는 다중벽 탄소나노튜브 합성을 위한 촉매, 그 촉매의 제조 방법 및 그 촉매로 합성된 다중벽 탄소나노튜브에 관한 것이다.

10 【배경기술】

탄소나노튜브(Carbon nanotube: CNT)는 탄소끼리 육각형으로 결합하여 원통형 튜브구조를 이룬 탄소 동소체의 일종으로, 직경이 수 nm 정도의 작은 튜브모양을 하고 있어 나노튜브로 지칭된다. 이러한 탄소나노튜브는 속이 비어 있어 가볍고, 동일한 굵기의 강철 대비 최대 100배 이상의 인장강도 및 손상 없이 90°까지 휘는
15 물성으로 인해 신소재로 주목받고 있다. 또한, 높은 열전도성 및 전기전도성을 가지며, 탄소층이 감겨있는 각도에 따라 도체와 반도체의 성격을 나타낸다. 또한, 탄소나노튜브는 벽의 개수에 따라 단일벽 탄소나노튜브(single walled carbon nanotube: SWNT), 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube: MWNT)로 구분되기도 한다.

일반적으로 탄소나노튜브는 전기방전법, 레이저 증착법, 플라즈마
20 화학기상증착법, 열화학증착법, 기상합성법 및 전기분해법 등의 방법으로 제조될 수 있으며, 이 중 기상합성법의 경우 기판을 사용하지 않고 반응로 안에 탄소를 함유하고 있는 가스와 촉매금속을 직접 공급하여 반응시켜 탄소나노튜브의 증착물을 형성하기 때문에 탄소나노튜브를 대량으로 합성할 수 있으면서도 경제성이 뛰어나 가장 각광받고 있다. 이러한 기상합성법에서는 촉매금속의 사용이
25 필수적이며, Ni, Co 또는 Fe 등이 촉매금속으로서 가장 많이 쓰이고 있다. 각각의 촉매금속 입자는 하나의 씨드(seed)로 작용하여 탄소나노튜브가 형성된다.

한편, 탄소나노튜브 및 이를 제조하기 위한 촉매에 대한 선행문헌으로는 대한민국 공개특허 제2010/0042765호 탄소나노튜브 합성용 담지촉매, 그 제조방법 및 이를 이용한 탄소나노튜브, 및 제2012/0093458호 수직 배향된 번들 구조를 지닌 고전도성 탄소나노튜브 및 이를 이용한 고전도성 고분자 나노복합재 조성물이
5 있으며, 파쇄된 구형형상의 촉매 및 시트형 촉매에 대해 각각 개시하고 있으나, 여전히 탄소나노튜브의 우수한 특성을 가진 고품질의 탄소나노튜브를 경제적으로 대량 생산하기에는 어려움이 있다.

즉, 촉매의 비표면적이 넓지 않아서 사용된 촉매량에 대한 탄소나노튜브의 생산량이 많지 않거나 생산된 탄소나노튜브의 표면적이 넓지 않고 품질이 일정치
10 않아서, 탄소나노튜브의 우수한 특성을 충분히 살려서 다양한 잠재적 용도에 사용하기에는 부족함이 있었다.

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

본 발명은 상술한 바와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 촉매 1g당 성장한 탄소나노튜브의 체적을 1g의 체적으로 나눈 값이 30
15 이상인 넓은 비표면적의 촉매를 제조하고, 이를 이용하여 넓은 비표면적을 가지는 고품질의 다중벽 탄소나노튜브(바람직하게는 탄소나노튜브의 직경이 3~10 nm이고, 벽의 개수가 3~10개)를 제조하기 위한 것으로, 특히, 전도성 및 분산성을 크게 향상시킨 다중벽 탄소나노튜브를 저비용으로 대량 생산할 수 있도록 하는 기술을
20 제공하는데 그 목적이 있다.

그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

【기술적 해결방법】

본원의 일 측면은, 하기 식 (1)로 표시되는 촉매 1g 당 성장한 다중벽
25 탄소나노튜브의 체적을 촉매 1g의 체적으로 나눈 값이 30 이상인 다중벽 탄소나노튜브를 제공한다:

$$V_{tc} = (W_t \times \gamma_t) / (W_c \times \gamma_c) \quad (1)$$

(상기 식 1에서, $\gamma_t = 1/\rho_t$, $\gamma_c = 1/\rho_c$ 이고,

W_t 는 단위 촉매(1 g)로 성장시킬 수 있는 탄소나노튜브의 무게,

W_c 는 단위 촉매의 무게로 1 g이며,

5 ρ_t 는 탄소나노튜브의 겉보기 밀도, ρ_c 는 촉매의 겉보기 밀도임).

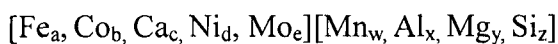
본원의 다른 측면은, 표면적이 400~1000 m²/g인 것을 특징으로 하는 다중벽 탄소나노튜브를 제공한다. 다중벽 탄소나노튜브의 상기 표면적은, 예를 들어, 400~1,000 m²/g, 바람직하게는 500~1,000 m²/g, 더욱 바람직하게는 600~1,000 m²/g이나, 이에 제한되는 것은 아니다.

10 본원의 또 다른 측면은, 다중벽 탄소나노튜브를 함유하는 복합체를 제공한다. 특히, 복합체는 다중벽 탄소나노튜브를 0.5 중량% 이상 포함할 수 있고, 이로 인하여 전도성을 가질 수 있으며, 복합체의 매트릭스는 폴리머, 세라믹, 금속 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

본원의 또 다른 측면은, 다중벽 탄소나노튜브를 포함하는 에너지 저장 장치를
15 제공한다.

본원의 또 다른 측면은, Fe, Co, Ca, Ni 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택된 1성분 이상을 포함하고, Mn, Al, Mg 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 1성분 이상을 포함하며, 하기 화학식 1로 나타내어지는 조성비를 가지며, 겉보기 밀도가 0.05~0.07g/ml이며, 하기 식 (2)로 표시되는 촉매 1 g 당 성장한 다중벽
20 탄소나노튜브의 체적을 촉매 1 g의 체적으로 나눈 값이 30 이상인 탄소나노튜브 성장용 판상형 촉매를 제공한다:

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, a, b, c, d, e, w, x, y, z는 각 원소의 몰 분율을 나타내고,

25 $0 \leq a \leq 10$, $0 \leq b \leq 10$, $0 \leq c \leq 10$, $0 \leq d \leq 10$, $0 \leq e \leq 10$, $0 \leq w \leq 30$, $0 \leq x \leq 30$, $0 \leq y \leq 30$, $0 \leq z \leq 30$ 이며,

$2 \leq a+b+c+d+e+w+x+y+z \leq 170$, $2 \leq a+b+c+d+e \leq 50$, $2 \leq w+x+y+z \leq 50$ 임)

$$V_{tc} = (W_t \times \gamma_t) / (W_c \times \gamma_c) \quad (2)$$

(상기 식 2에서, $\gamma_t = 1/\rho_t$, $\gamma_c = 1/\rho_c$ 이고,

W_t 는 단위 촉매(1 g)로 성장시킬 수 있는 탄소나노튜브의 무게,

5 W_c 는 단위 촉매의 무게로 1 g이며,

ρ_t 는 탄소나노튜브의 겉보기 밀도, ρ_c 는 촉매의 겉보기 밀도임).

본원의 또 다른 측면은, 비표면적이 120 m²/g 이상인 탄소나노튜브 성장용 판상형 촉매를 제공한다.

본원의 또 다른 측면은, 판상형 촉매를 포함하는 탄소나노튜브를 제공한다.

10 판상형 촉매의 경우, 구형 또는 침상형 촉매에 비해 표면적이 넓고, 촉매의 상하면에서 탄소나노튜브가 동시에 성장할 수 있는 이점이 있다.

본원의 또 다른 측면은, Fe, Co, Ca, Ni 및 Mo의 반응 전구체로부터 1성분 이상, Mn, Al, Mg 및 Si의 반응 전구체로부터 1성분 이상을 선택 및 혼합하여 혼합물을 생성하는 혼합 단계(a); 및 상기 혼합물을 400~900℃에서 액적 분무하면서 소성하는

15 단계(b)를 포함하는 탄소나노튜브 성장용 판상형 촉매의 제조방법을 제공한다.

본원의 판상형 촉매의 각 면은 편평하거나, 곡률을 가지는 곡면의 형태(휘어진 형태)일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

【유리한 효과】

본 발명에 따르는 촉매 제조 방법으로 제조된 판상형 촉매는 겉보기 밀도가
20 매우 작다. 즉 무게에 비하여 표면적이 매우 넓으므로, 이러한 촉매를 이용하여 탄소나노튜브를 합성하면 분산에너지가 적게 드는 것은 물론 분산 과정에서 길이가 손상되는 정도가 매우 낮아 높은 전도성을 유지할 수 있다.

본 발명의 제조 방법에 의한 촉매를 이용하여 합성된 다중벽 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브(SWNT)에 버금가는 직경을 가지고 있고, 벽(wall)의 개수가
25 3~10개로 매우 균질한 상태이며, 비표면적이 커서 매우 높은 전도성을 나타낸다.

또한, 본 발명의 촉매를 이용하여 성장시킨 탄소나노튜브는 98% 이상의 순도를 가지고 있어서 동일한 양의 촉매를 이용하여 수배 이상 많은 양의 다중벽 탄소나노튜브를 합성할 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

5 도 1은 본원의 실시예 1에 따라 제조된 촉매의 주사전자현미경(scanning electron microscope: SEM) 이미지이다.

 도 2는 본원의 실시예 1에 따라 제조된 다중벽 탄소나노튜브의 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(transmission electron microscope: TEM) 이미지이다.

10 도 3은 본원의 실시예 2에 따라 제조된 다중벽 탄소나노튜브의 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM) 이미지이다.

 도 4는 다중벽 탄소나노튜브(MWNT)의 함량에 따른 표면 저항을 나타내는 그래프이다.

 도 5는 다중벽 탄소나노튜브 합성을 위한 촉매의 제조방법을 나타내는
15 개략도이다.

【발명의 실시를 위한 최선의 형태】

 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서
20 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였다.

 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

25 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약"은 언급된 의미에 고유한 제조 및

물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 또한, 본원 명세서 전체에서, "~하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되는 것은 아니다.

본원의 일 측면은, 하기 식 (1)로 표시되는 촉매 1 g 당 성장한 다중벽 탄소나노튜브의 체적을 촉매 1 g의 체적으로 나눈 값이 30 이상인 다중벽 탄소나노튜브를 제공한다:

$$V_{tc} = (W_t \times \gamma_t) / (W_c \times \gamma_c) \quad (1)$$

(상기 식 1에서, $\gamma_t = 1/\rho_t$, $\gamma_c = 1/\rho_c$ 이고,

W_t 는 단위 촉매(1 g)로 성장시킬 수 있는 탄소나노튜브의 무게,

W_c 는 단위 촉매의 무게로 1 g이며,

ρ_t 는 탄소나노튜브의 겉보기 밀도, ρ_c 는 촉매의 겉보기 밀도임).

본원의 다른 측면은, 표면적이 400~1,000 m²/g인 것을 특징으로 하는 다중벽 탄소나노튜브를 제공한다. 다중벽 탄소나노튜브의 상기 표면적은, 예를 들어, 400~1,000 m²/g, 바람직하게는 500~1,000 m²/g, 더욱 바람직하게는 600~1,000 m²/g이나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이러한 표면적은 단일벽 탄소나노튜브(SWNT)가 아닌 다중벽 탄소나노튜브에서는 관찰된 적이 없는 넓은 표면적으로, 이러한 표면적은 본원의 촉매를 사용하여 성장시킨 탄소나노튜브가 다중벽을 가지고 있으나, 벽의 개수가 적고 탄소나노튜브의 직경이 작기 때문이다.

본원의 일 구현예에 있어서, 다중벽 탄소나노튜브는 직경이 3~10 nm이고, 벽의 개수가 3~10개인 것을 특징으로 하나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 다중벽 나노튜브의 직경은 3~10 nm, 바람직하게는 3~6 nm, 더욱 바람직하게는

3~5 nm이고, 상기 다중벽 탄소나노튜브의 벽의 개수는 3~10개, 바람직하게는 3~6개, 더욱 바람직하게는 3~5개이다.

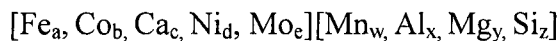
본원의 일 구현예에 있어서, 다중벽 탄소나노튜브는 순도가 98% 이상인 것을 특징으로 하나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- 5 본원의 또 다른 측면은, 다중벽 탄소나노튜브를 포함하는 복합체를 제공한다. 특히, 복합체는 다중벽 탄소나노튜브를 0.5 중량% 이상 포함할 수 있고, 이로 인하여 전도성을 가질 수 있으며, 복합체의 매트릭스는 폴리머, 세라믹, 금속, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 폴리머는 열가소성 폴리머 또는 열경화성 폴리머일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- 10 열가소성 수지는 가소성 또는 변형성 중합체 소재로서, 액체로 용해되며 경화된 후에도 다시 용해되어 재성형이 가능하다. 예를 들어, 상기 열가소성 수지로는 아크릴 수지, 염화비닐 수지, 초산비닐 수지, 비닐아세틸 수지, 메틸메타크릴 수지, 스티렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 폴리에틸렌 수지, 또는 폴리아미드 수지(나일론) 등이 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- 15 열경화성 수지는 에너지를 가하면 더 강력한 형태로 경화되는 중합체 소재로서, 일단 경화되면 다시 가열하거나 성형할 수 없다. 예를 들어, 상기 열경화성 수지로는 페놀 수지, 우레아 수지, 멜라민 수지, 불포화폴리에스테르 수지, 에폭시 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리아미드 수지, 알키드 수지, 또는 실리콘 수지 등이 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- 20 탄소나노튜브 전도성 복합체의 전기전도도에 있어서, 일반적으로 다중벽 탄소나노튜브의 경우는 약 1~2 중량%의 함량에서 전기적 침투(percolation)가 발생하게 된다. 본원에 따른 다중벽 탄소나노튜브는 매우 낮은 농도인 0.5 중량%에서도 전도성을 나타낸다. 이를 이용한 전도성 복합체는, 예를 들어, 벌크형 복합체, 박막형 복합체, 에너지 분야 및 전기전자분야에 활용될 수 있으며,
- 25 구체적으로는 전자소자 대전방지 및 정전기분산용 플라스틱, 전자파차폐 및 방열특성을 보유한 플라스틱, OLED와 태양전지에 이용되는 전도성 투명전극, 리튬이온전지 첨가제, 및 콘크리트 강화 및 방열용 탄소나노튜브 복합체로도 이용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

본원의 또 다른 측면은, 다중벽 탄소나노튜브를 포함하는 에너지 저장 장치를 제공한다. 다중벽 탄소나노튜브를 포함하는 탄소재료는 에너지 저장 장치의 성능을 좌우하는 매우 중요한 물질로서, 이를 이용한 에너지 저장 장치로는, 예를 들어 1차전지 및 2차전지, 초고용량 캐패시터(super-capacitor), 연료전지, 태양 전지가
5 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

본원의 또 다른 측면은, Fe, Co, Ca, Ni 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택된 1성분 이상을 포함하고(바람직하게는 2성분 이상), Mn, Al, Mg 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 1성분 이상을 포함하며(바람직하게는 2성분 이상), 하기 화학식 1로 나타내어지는 조성비를 가지며, 겉보기 밀도가 0.05~0.07g/ml이며, 하기 식 2로
10 표시되는 촉매 1 g 당 성장한 다중벽 탄소나노튜브의 체적을 촉매 1 g의 체적으로 나눈 값이 30 이상인 탄소나노튜브 성장용 판상형 촉매를 제공한다:

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, a, b, c, d, e, w, x, y, z는 각 원소의 몰 분율을 나타내고,

15 $0 \leq a \leq 10, 0 \leq b \leq 10, 0 \leq c \leq 10, 0 \leq d \leq 10, 0 \leq e \leq 10, 0 \leq w \leq 30, 0 \leq x \leq 30, 0 \leq y \leq 30, 0 \leq z \leq 30$ 이며, $2 \leq a+b+c+d+e+w+x+y+z \leq 170, 2 \leq a+b+c+d+e \leq 50, 2 \leq w+x+y+z \leq 50$ 임)

$$V_{t/c} = (W_t \times \gamma_t) / (W_c \times \gamma_c) \quad (2)$$

(상기 식 (2)에서, $\gamma_t = 1/\rho_t$, $\gamma_c = 1/\rho_c$ 이고,

W_t 는 단위 촉매(1 g)로 성장시킬 수 있는 탄소나노튜브의 무게,

20 W_c 는 단위 촉매의 무게로 1 g이며,

ρ_t 는 탄소나노튜브의 겉보기 밀도, ρ_c 는 촉매의 겉보기 밀도임).

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매는, 예를 들어, 철(Fe) 성분을 포함하는 물질로서 철(II) 클로라이드 테트라하이드레이트[Iron(II) chloride tetrahydrate], 철(II) 설페이트 헵타하이드레이트[Iron(II) sulfate heptahydrate], 철(III) 클로라이드 무수화물
25 [Iron(III) chloride anhydrous], 철(III) 나이트레이트 노나하이드레이트[Iron(III) nitrate

- nonahydrate], 암모늄 철(III) 설페이트 도데카하이드레이트[Ammonium iron(III) sulfate dodecahydrate], 코발트(Co)를 포함하는 물질로서 코발트(II) 아세테이트 테트라하이드레이트[Cobalt(II) acetate tetrahydrate], 코발트(II) 클로라이드 헥사하이드레이트[Cobalt(II) chloride hexahydrate], 코발트(II) 나이트레이트
- 5 헥사하이드레이트[Cobalt(II) nitrate hexahydrate], 코발트(II) 설페이트 헵타하이드레이트[Cobalt(II) sulfate heptahydrate], 칼슘(ca)을 포함하는 물질로서 칼슘 아세테이트 모노하이드레이트(Calcium acetate monohydrate), 칼슘 클로라이드 무수화물(Calcium chloride anhydrous), 칼슘 나이트레이트 테트라하이드레이트(Calcium nitrate tetrahydrate), 칼슘 설페이트 디하이드레이트(Calcium sulfate dihydrate),
- 10 니켈(Ni)을 포함하는 물질로서 니켈(II) 클로라이드 헥사하이드레이트[Nickel(II) chloride hexahydrate], 니켈(II) 나이트레이트 헥사하이드레이트[Nickel(II) nitrate hexahydrate], 니켈(II) 설페이트 헥사하이드레이트[Nickel(II) sulfate hexahydrate], 암모늄 몰리브데이트 테트라하이드레이트(Ammonium molybdate tetrahydrate), 망간(Mn)을 포함하는 물질로서 망간(II) 아세테이트 테트라하이드레이트[Manganese(II) acetate
- 15 tetrahydrate], 망간(II) 클로라이드 테트라하이드레이트[Manganese(II) chloride tetrahydrate], 망간(II) 나이트레이트 헥사하이드레이트[Manganese(II) nitrate hexahydrate], 망간(II) 설페이트 모노하이드레이트[Manganese(II) sulfate monohydrate], 알루미늄(Al)을 포함하는 물질로서 알루미늄 클로라이드 헥사하이드레이트(Aluminium chloride hexahydrate), 알루미늄 하이드록사이드(Aluminium hydroxide), 알루미늄
- 20 이소프로폭사이드(Aluminium isopropoxide), 알루미늄 나이트레이트 모노하이드레이트(Aluminium nitrate nonahydrate), 마그네슘(Mg)을 포함하는 물질로서 마그네슘 아세테이트 테트라하이드레이트(Magnesium acetate tetrahydrate), 마그네슘 클로라이드 헥사하이드레이트(Magnesium chloride hexahydrate), 마그네슘 하이드록사이드(Magnesium hydroxide), 마그네슘 나이트레이트
- 25 헥사하이드레이트(Magnesium nitrate hexahydrate), 마그네슘 설페이트 무수화물(Magnesium sulfate anhydrous), 규소(Si)를 포함하는 물질로서 이산화규소(Silicon dioxide), 탄화규소(Silicon carbide), 규소(Silicon), 규소(IV)[Silicon(IV)] 염화물(chloride), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

본원의 또 다른 측면은, 비표면적이 $120 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상인 탄소나노튜브 성장용 판상형 촉매를 제공한다. 본원에 따른 촉매 1g 당 성장한 다중벽 탄소나노튜브의 체적을 촉매 1g의 체적으로 나눈 값이 30 이상인 탄소나노튜브 성장용 판상형 촉매를 이용하여 활성 반응 면적을 증대시킴으로써 비표면적이 넓은

- 5 탄소나노튜브를 대량 생산할 수 있다. 본원의 비표면적이 넓은 촉매를 이용하여 합성된 탄소나노튜브는 낮은 분산에너지 및 높은 전도성을 가지고 있다.

본원의 또 다른 측면은, 판상형 촉매를 포함하는 탄소나노튜브를 제공한다. 판상형 촉매의 경우, 구형 또는 침상형 촉매에 비해 표면적이 넓고, 촉매의 상하면에서 탄소나노튜브가 동시에 성장할 수 있어서 탄소나노튜브의 생산량을

10 높일 수 있다는 이점이 있다.

- 본원의 또 다른 측면은, Fe, Co, Ca, Ni 및 Mo의 반응 전구체로부터 1성분 이상, Mn, Al, Mg 및 Si의 반응 전구체로부터 1성분 이상을 선택 및 혼합하여 혼합물을 생성하는 혼합 단계(a); 및 상기 혼합물을 $400\sim 900^\circ\text{C}$ 에서 액적 분무하면서 소성하는 단계(b)를 포함하는 탄소나노튜브 성장용 판상형 촉매의 제조방법을 제공한다. 상기
- 15 (a) 단계 후에 (b) 단계를 진행하며, 상기 혼합물을 액적 분무하는 고온의 범위는, 예를 들어, $400\sim 900^\circ\text{C}$, 바람직하게는 $400\sim 700^\circ\text{C}$, 더욱 바람직하게는 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 이다.

이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 보다 구체적으로 설명하지만, 본원이 이에 제한되는 것은 아니다.

[실시예]

구분	금속촉매			탄소나노튜브					
	화합물(1 그룹) 몰수의 합	화합물(2 그룹) 몰수의 합	촉매 검보기밀도 (g/ml) KS M ISO 1306	단위촉매(1g)당 탄소나노튜브 합성량 (g)	검보기밀도 (g/ml) KS M ISO 1306	직경분포 (nm) TEM	순도 (wt%) Ash Content KS M ISO 1125	비표 면적 (m^2/g) BET	재중량비 (V_{VC})
	$\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Ca}_z\text{Ni}_d\text{Mo}_e$ $=a+b+c+d+e$	$\text{Mn}_w\text{Al}_x\text{Mg}_y\text{Si}_z$ $=w+x+y+z$							
실시예 1	$a+b = 5$	$x+y = 16$	0.05	90	0.01	5~8	>98	600	450
실시예 2	$a+b = 5$	$x+y = 20$	0.02	80	0.01	5~8	>98	600	160

실시예 1

물 100 ml에 Al과 Mg의 몰수의 합이 16이 되도록 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 과

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 투입하여 교반하면서, Fe와 Co의 몰수의 합이 5가 되도록 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 과 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 투입하여 교반하였다. 이후, 상기 혼합물을 400~900℃의 범위에서 액적 분무하면서 소성시켜 촉매를 수득하였다.

5 실시예 2

실시예 1에 기재된 방법과 동일한 제조 방법을 사용하였고, Al과 Mg의 몰수의 합을 20으로 변화시켜 금속촉매를 제조하였다.

제조예 1

- 10 상기 실시예 1의 수득된 촉매를 이용하여 탄소 소스 가스 및 불활성 기체 하에서 반응기의 온도를 400~1200℃로 승온시키는 기상증착법을 통해 탄소나노튜브를 제조하였다.

제조예 2

- 15 상기 실시예 2의 수득된 촉매를 이용하여 탄소 소스 가스 및 불활성 기체 하에서 반응기의 온도를 400~1200℃로 승온시키는 기상증착법을 통해 탄소나노튜브를 제조하였다.

- 20 제조예 1 및 2에서 탄소나노튜브를 제조하기 위해 사용된 반응기로는 배치식 반응기, 유동층 반응기, 로타리 킬른 반응기 등을 사용할 수 있고, 유동층 반응기로는 루프형의 유동층 반응기를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

실시예 1 및 실시예 2에 따라 비표면적이 극대화된 미립자의 판상형 촉매가 제조되었다.

- 25 도 1은 실시예 1에 따라 제조된 촉매의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

BET(Brunauer Emmett Teller) 비표면적 측정 결과는 $142 \text{ m}^2/\text{g}$ 였으며, 촉매의 겉보기 밀도는 한국산업표준(KS M ISO 1306)을 준용하였다.

즉, 겉보기 밀도를 측정하기 위해서 지름이 $100 \pm 10 \text{ mm}$ 이고, 일정한 높이의 직벽에 주둥이가 없으며, 완전히 채웠을 때 $1,000 \text{ cm}^3$ 의 용량을 지닌 실린더형

- 5 용기의 가장자리보다 50 mm 이상 높지 않은 곳에서 용기의 가운데 부분으로 촉매를 넣었으며, 이때 용기의 가장자리보다 높게 원추형을 만들 수 있도록 과량의 촉매를 사용하였다. 직선자 또는 주걱을 수평으로 하여 용기의 가장자리에 직각으로 빈틈없이 접촉한 후 한 번 쓸어 표면을 고르고, 촉매와 함께 무게를 측정하였다. 실린더 무게를 감하여 가장 가까운 g 수로 촉매의 질량을 결정하였다.

- 10 상기와 같이 측정한 실시예 1 및 실시예 2에 의해서 제조된 촉매의 겉보기 밀도는 각각 0.05 g/ml 과 0.02 g/ml 였다.

상기 실시예 1 및 실시예 2에 의해서 제조된 촉매를 이용하여 제조예 1 및 제조예 2의 다중벽 탄소나노튜브를 제조하였고, 이때 촉매 1 g 당 합성된 탄소나노튜브의 양은 각각 90 g 과 80 g 이었다.

- 15 제조예 1 및 제조예 2로 합성된 다중벽 탄소나노튜브의 겉보기 밀도(KS M ISO 1306에 따라 측정)는 0.01 g/ml 였고, 투과전자현미경으로 측정한 탄소나노튜브의 직경은 $5 \sim 8 \text{ nm}$ 였다.

순도는 98% 이상을 나타냈으며, 순도 측정은 한국산업표준(Ash Content KS M ISO 1125)을 준용하였다.

- 20 즉, 순도 측정을 위하여 도가니를 밀폐된 전기로에서 1 시간 동안 $550 \pm 25^\circ\text{C}$ 의 온도로 뚜껑을 덮어 가열한 후, 도가니와 뚜껑을 데시케이터에 넣었다. 실온으로 냉각시키고 0.1 mg 까지 무게를 측정하였다. 2 g 이 약간 넘는 탄소나노튜브를 125°C 의 건조기에서 1 시간 동안 건조한 후, 실온으로 냉각시켰다. 탄소나노튜브를 무게를 측정한 도가니에 넣어 0.1 mg 까지 무게를 측정하고, 이를 일정량이 될 때까지
- 25 $800 \pm 25^\circ\text{C}$ 의 전기로 안에 넣어 뚜껑을 열고 가열하였다. 뚜껑을 닫고 데시케이터로 옮겨 실온으로 냉각시킨 후, 0.1 mg 까지 무게를 측정하였다. 도가니와 뚜껑을 세척하고 125°C 의 건조기 안에서 건조한 후, 0.1 mg 까지 무게를 재측정하였다.

제조예 1 및 제조예 2로 합성된 다중벽 탄소나노튜브의 BET 비표면적은 모두 600 m²/g이었고, 각각의 체중량비(V_{vc})는 450과 160을 나타냈다. 제조예 1로 생성된 다중벽 탄소나노튜브에 있어서, 단위 촉매(1 g)를 이용하여 성장된 탄소나노튜브의 체중량비(V_{vc})가 450이라는 것은 단위 촉매 1 g이 가지는 체적대비 성장된 다중벽

5 탄소나노튜브의 체적이 450배가 된다는 것이다.

즉, 단위 촉매 1 g의 체적은 20 ml이므로, 판상형 촉매를 이용하여 성장시킨 다중벽 탄소나노튜브의 체적은 9,000 ml (9 Liter)라는 것을 의미한다.

도 2 및 도 3은 제조예 1 및 제조예 2에 따라 제조된 탄소나노튜브의 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM) 이미지를 각각 나타낸다. 500 μ m, 50

10 μ m, 1 μ m, 및 20 nm의 스케일 바를 이용하여 측정된 탄소나노튜브를 확인할 수 있다.

도 4는 본원의 촉매를 사용하여 성장시킨 다중벽 탄소나노튜브(MWNT)의 함량에 따른 복합체의 표면 저항을 나타내는 그래프로서, 전도성을 확인하기 위해 측정되었다. 이축 압출기(twin screw extruder)를 사용하여 제조된 다중벽 탄소나노튜브의 함량을 달리하여 나일론 66/MWNT 복합체를 제조하였다.

15 도 4에 나타난 바와 같이, 0.5 중량%의 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 함량에서부터 복합체는 전도성을 나타내기 시작하여, 다중벽 탄소나노튜브의 함량이 증가함에 따라서 복합체의 전도성이 급격히 높아지는 것을 알 수 있다(다중벽 탄소나노튜브의 함량이 증가함에 따라서 표면 저항의 급속한 감소가 나타남).

본원의 촉매를 이용하여 합성한 분산성이 높은 다중벽 탄소나노튜브는 낮은

20 함량(0.5 중량%)에서도 폴리머 매트릭스 내에서 높은 전도성을 나타냈다.

다중벽 탄소나노튜브 합성을 위한 촉매의 제조방법을 나타내는 개략도는 도 5에 나타냈다.

이상에서 상세히 설명한 바와 같이 본 발명에 따르는 촉매 제조 방법으로 제조된 촉매(판상형 촉매)는 겉보기 밀도가 매우 작다. 즉 무게에 비하여 표면적이

25 매우 넓어서, 다중벽 탄소나노튜브의 생산량을 증대시킬 수 있고, 이러한 촉매를 이용하여 합성한 다중벽 탄소나노튜브는 분산성 분산에너지가 적게 드는 것은 물론 분산 과정에서 길이가 손상되는 정도가 매우 낮아 높은 전도성을 유지할 수 있다.

또한, 본 발명의 제조 방법으로 제조된 촉매를 이용하여 합성된 고순도의 다중벽 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브(SWNT)에 버금가는 직경을 가지고 있고, 벽의 개수가 3~10개로 매우 균질한 상태이며, 표면적이 커서 매우 높은 전도성을 나타내고 있다.

5 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

10 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

【청구의 범위】**【청구항 1】**

하기 식 (1)로 표시되는 촉매 1 g 당 성장한 탄소나노튜브의 체적을 촉매 1 g의 체적으로 나눈 값이 30 이상인 다중벽 탄소나노튜브:

$$V_{t/c} = (W_t \times \gamma_t) / (W_c \times \gamma_c) \quad (1)$$

(상기 식 (1)에서, $\gamma_t = 1/\rho_t$, $\gamma_c = 1/\rho_c$ 이고,

W_t 는 단위 촉매(1 g)로 성장시킬 수 있는 탄소나노튜브의 무게,

W_c 는 단위 촉매의 무게로 1 g이며,

ρ_t 는 탄소나노튜브의 겉보기 밀도, ρ_c 는 촉매의 겉보기 밀도임).

【청구항 2】

표면적이 400~1000 m²/g인 것을 특징으로 하는 다중벽 탄소나노튜브.

【청구항 3】

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 다중벽 탄소나노튜브는 직경이 3~10 nm이고, 벽의 개수가 3~10개인 것을 특징으로 하는 다중벽 탄소나노튜브.

【청구항 4】

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 순도가 98% 이상인 것을 특징으로 하는 다중벽 탄소나노튜브.

【청구항 5】

제 1 항 또는 제 2 항의 다중벽 탄소나노튜브를 포함하는 복합체.

【청구항 6】

제 1 항 또는 제 2 항의 다중벽 탄소나노튜브를 포함하는 에너지 저장 장치.

【청구항 7】

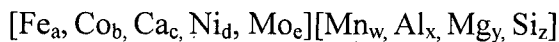
Fe, Co, Ca, Ni 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택된 1성분 이상을 포함하고,
Mn, Al, Mg 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 1성분 이상을 포함하며,

하기 화학식 1로 나타내어지는 조성비를 가지며,

겉보기 밀도가 0.05~0.07g/ml이며,

하기 식 (2)로 표시되는 촉매 1 g 당 성장한 탄소나노튜브의 체적을 촉매 1 g의 체적으로 나눈 값이 30 이상인 탄소나노튜브 성장용 판상형 촉매:

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, a, b, c, d, e, w, x, y, z는 각 원소의 몰 분율을 나타내고,

$0 \leq a \leq 10, 0 \leq b \leq 10, 0 \leq c \leq 10, 0 \leq d \leq 10, 0 \leq e \leq 10, 0 \leq w \leq 30, 0 \leq x \leq 30, 0 \leq y \leq 30, 0 \leq z \leq 30$ 이며,
 $2 \leq a+b+c+d+e+w+x+y+z \leq 170, 2 \leq a+b+c+d+e \leq 50, 2 \leq w+x+y+z \leq 50$ 임)

$$V_{tc} = (W_t \times \gamma_t) / (W_c \times \gamma_c) \quad (2)$$

(상기 식 (2)에서, $\gamma_t = 1/\rho_t, \gamma_c = 1/\rho_c$ 이고,

W_t 는 단위 촉매(1 g)로 성장시킬 수 있는 탄소나노튜브의 무게,

W_c 는 단위 촉매의 무게로 1 g이며,

ρ_t 는 탄소나노튜브의 겉보기 밀도, ρ_c 는 촉매의 겉보기 밀도임).

【청구항 8】

비표면적이 120 m²/g 이상인 탄소나노튜브 성장용 판상형 촉매.

【청구항 9】

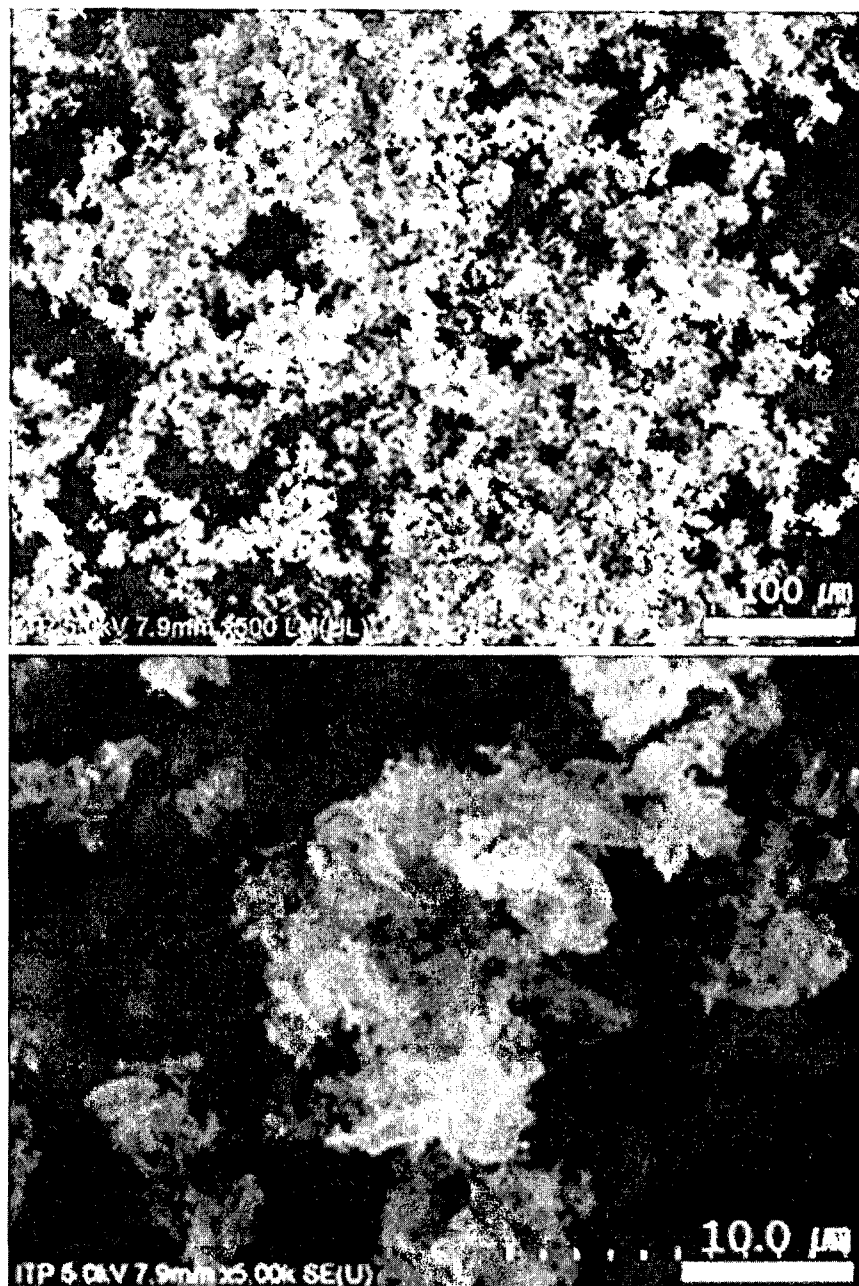
제 7 항 또는 제 8 항의 촉매를 포함하는 탄소나노튜브.

【청구항 10】

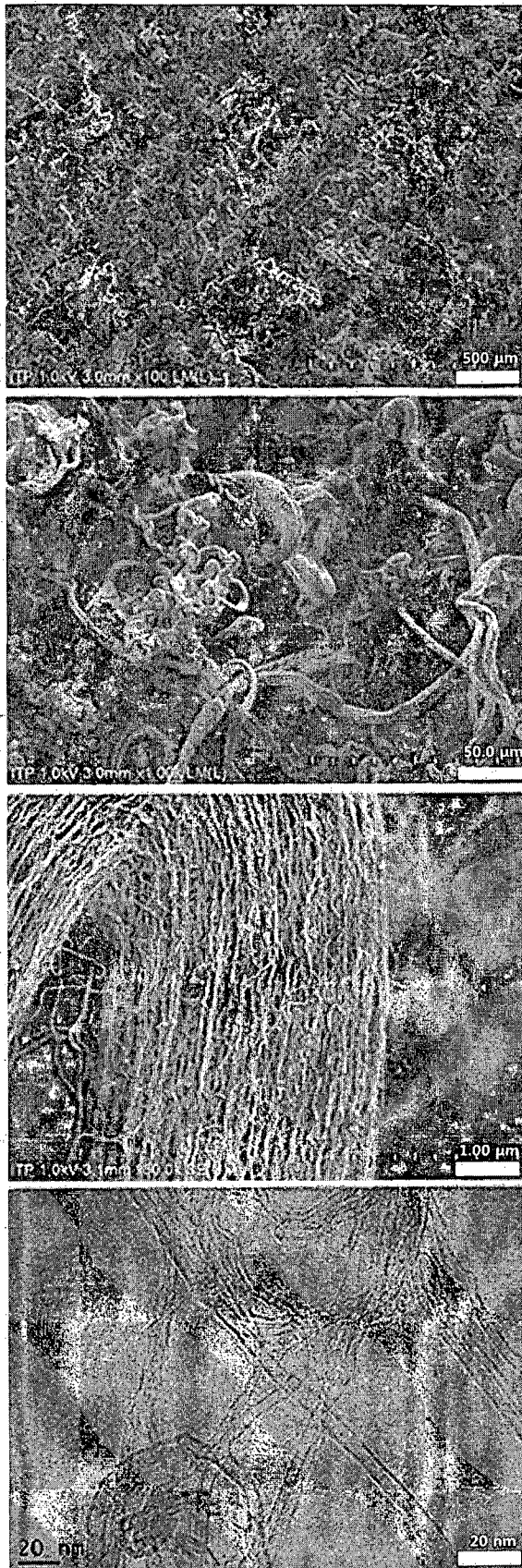
Fe, Co, Ca, Ni 및 Mo의 반응 전구체로부터 1성분 이상, Mn, Al, Mg 및 Si의 반응 전구체로부터 1성분 이상을 선택 및 혼합하여 혼합물을 생성하는 혼합 단계(a); 및

상기 혼합물을 400~900℃에서 액적 분무하면서 소성하는 단계(b)를 포함하는 탄소나노튜브 성장용 판상형 촉매의 제조방법.

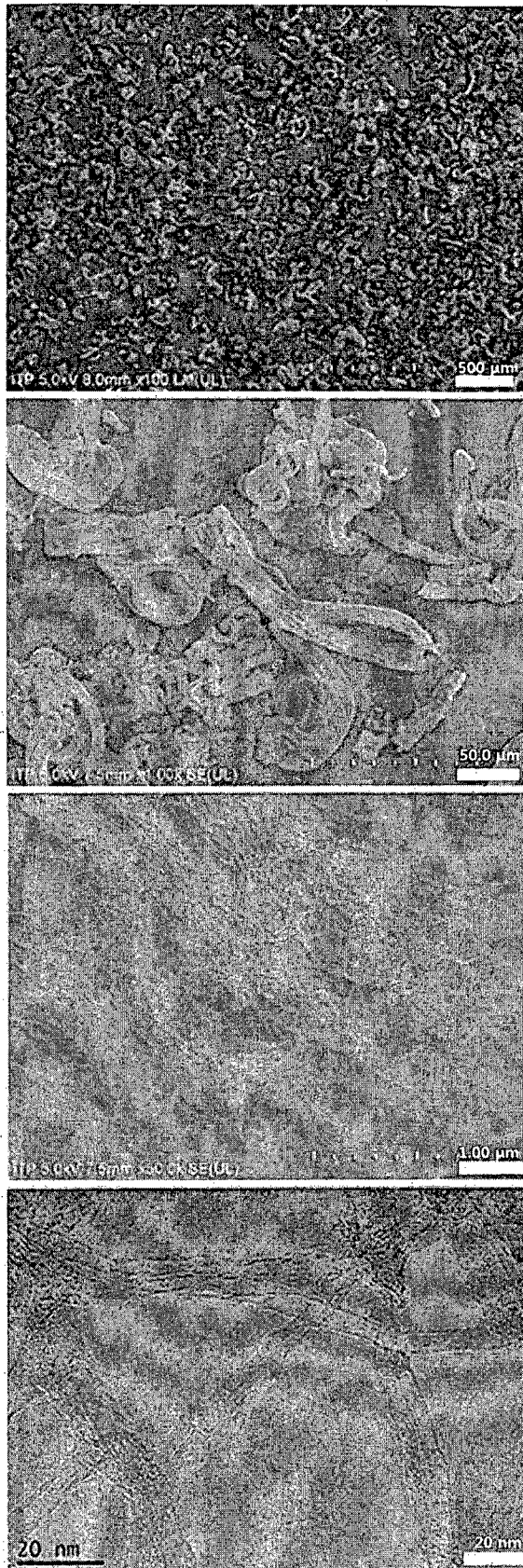
[Fig. 1]



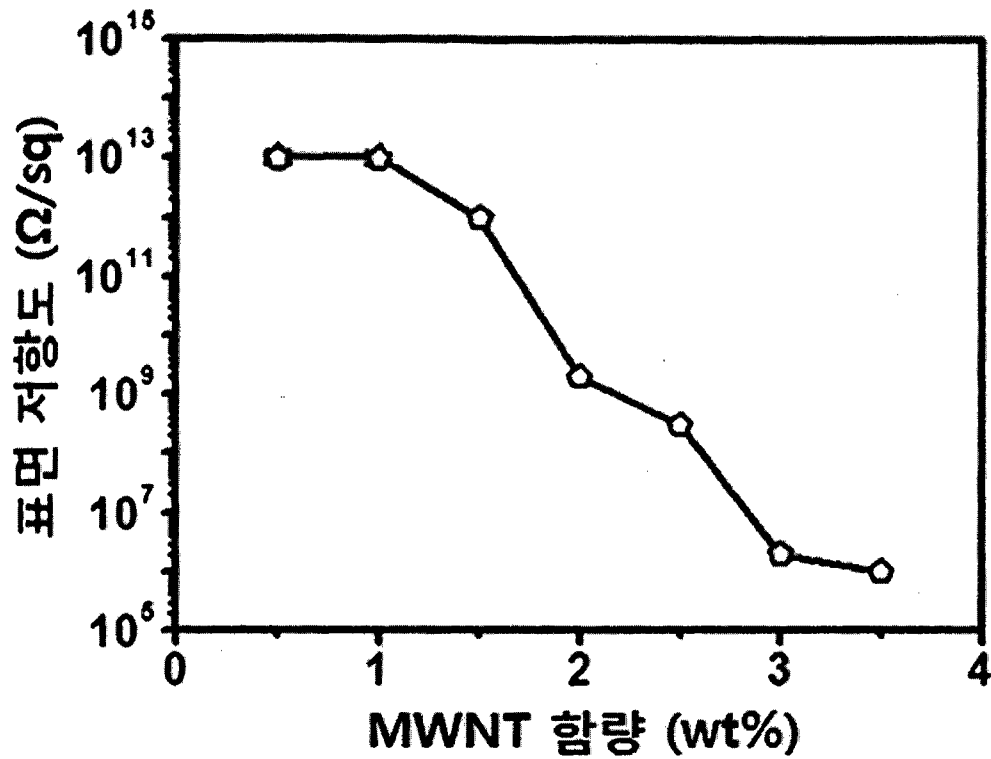
[Fig. 2]



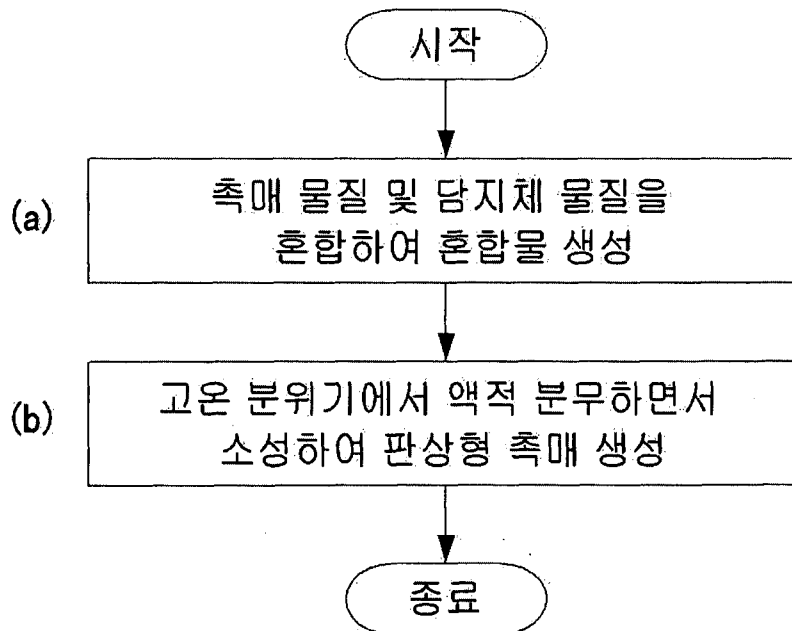
[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/000053**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****B01J 37/08(2006.01)i, B01J 23/70(2006.01)i, B01J 23/02(2006.01)i, C01B 31/02(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 37/08; B01J 23/78; B01J 21/02; B01J 23/75; B01J 23/74; B01J 31/02; B01J 35/10; B01J 23/745; B01J 23/70; B01J 23/02; C01B 31/02Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as aboveElectronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: multi-walled carbon nanotube (NWNT), surface area, catalyst, purity**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-1018660 B1 (KOREA KUMHO PETROCHEMICAL CO., LTD.) 04 March 2011 See abstract, claims 1-7, figures 1-3.	1-10
Y	KR 10-2012-0090108 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 17 August 2012 See abstract, claims 1-15, figures 1-5.	1-10
A	KR 10-2013-0078855 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 10 July 2013 See abstract, claims 1-13, figures 1-6.	1-10
A	KR 10-2010-0045247 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 03 May 2010 See abstract, claims 1-17, figures 1-6.	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search

17 FEBRUARY 2015 (17.02.2015)

Date of mailing of the international search report

17 FEBRUARY 2015 (17.02.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/000053

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1018660 B1	04/03/2011	US 2012-0077031 A1 US 8673807 B2	29/03/2012 18/03/2014
KR 10-2012-0090108 A	17/08/2012	KR 10-1380619 B1	11/04/2014
KR 10-2013-0078855 A	10/07/2013	CN 103182313 A US 2013-0171054 A1	03/07/2013 04/07/2013
KR 10-2010-0045247 A	03/05/2010	CN 102196860 A EP 2340114 A1 EP 2340114 A4 JP 2012-506312 A KR 10-1007183 B1 US 2011-0212016 A1 WO 2010-047439 A1	21/09/2011 06/07/2011 09/07/2014 15/03/2012 12/01/2011 01/09/2011 29/04/2010

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 37/08(2006.01)i, B01J 23/70(2006.01)i, B01J 23/02(2006.01)i, C01B 31/02(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01J 37/08; B01J 23/78; B01J 21/02; B01J 23/75; B01J 23/74; B01J 31/02; B01J 35/10; B01J 23/745; B01J 23/70; B01J 23/02; C01B 31/02

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 다중벽 탄소나노튜브, 표면적, 촉매, 순도

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-1018660 B1 (금호석유화학 주식회사) 2011.03.04 요약, 청구항 1-7, 도면 1-3 참조.	1-10
Y	KR 10-2012-0090108 A (제일모직주식회사) 2012.08.17 요약, 청구항 1-15, 도면 1-5 참조.	1-10
A	KR 10-2013-0078855 A (제일모직주식회사) 2013.07.10 요약, 청구항 1-13, 도면1-6 참조.	1-10
A	KR 10-2010-0045247 A (제일모직주식회사) 2010.05.03 요약, 청구항 1-17, 도면 1-6 참조.	1-10

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2015년 02월 17일 (17.02.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 02월 17일 (17.02.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 ++82 42 472 3473

심사관

이소영

전화번호 +82-42-481-3490



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1018660 B1	2011/03/04	US 2012-0077031 A1 US 8673807 B2	2012/03/29 2014/03/18
KR 10-2012-0090108 A	2012/08/17	KR 10-1380619 B1	2014/04/11
KR 10-2013-0078855 A	2013/07/10	CN 103182313 A US 2013-0171054 A1	2013/07/03 2013/07/04
KR 10-2010-0045247 A	2010/05/03	CN 102196860 A EP 2340114 A1 EP 2340114 A4 JP 2012-506312 A KR 10-1007183 B1 US 2011-0212016 A1 WO 2010-047439 A1	2011/09/21 2011/07/06 2014/07/09 2012/03/15 2011/01/12 2011/09/01 2010/04/29