

외국의 나노기술에 대한 특허분석(2) - 일본

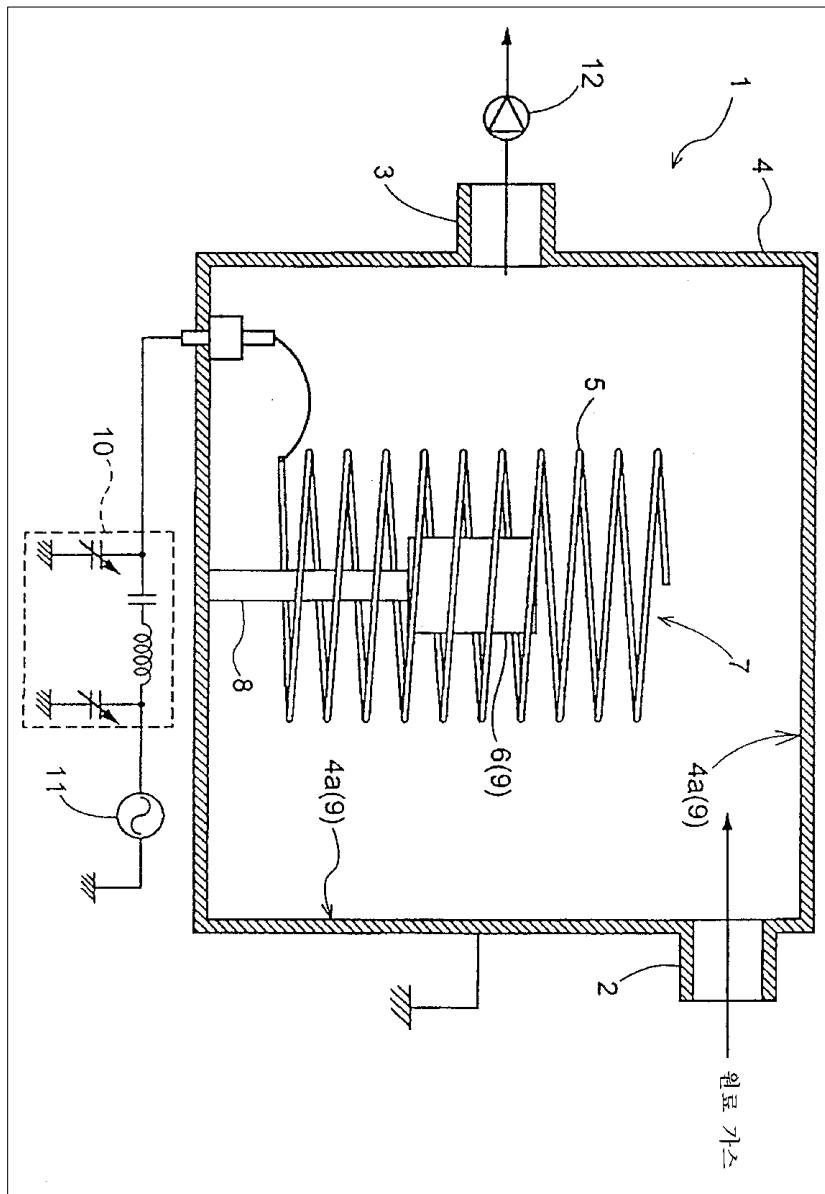
| (19) 대한민국특허청(KR) | | | |
|--|--|-----------------|--|
| (12) 등록특허공보(B1) | | | |
| (51) Int. Cl.⁷ C01B 31/02 | (45) 공고일자 | 2004년11월26일 | |
| | (11) 등록번호 | 10-0458108 | |
| | (24) 등록일자 | 2004년11월11일 | |
| (21) 출원번호 | 10-2001-7008208 (65) 공개번호 | 10-2001-0099982 | |
| (22) 출원일자 | 2001년06월27일 (43) 공개일자 | 2001년11월09일 | |
| 번역문제출일자 | 2001년06월27일 | | |
| (86) 국제출원번호 | PCT/JP1999/006061 (87) 국제공개번호 | WO 2000/40509 | |
| (86) 국제출원일자 | 1999년10월29일 (87) 국제공개일자 | 2000년07월13일 | |
| (81) 지정국 | 국내특허 : 캐나다 중국 일본 대한민국 미국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스 위스 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이 탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 | | |
| (30) 우선권 주장 | 1998-372258 1998년12월28일 일본 (JP) 1999-159178 1999년06월07일 일본 (JP) | | |
| (73) 특허권자 | 오사까 가스 가부시키가이샤 일본 오사까후 오사까시 쥬오구 히라노마찌 4 초메 1-2 | | |
| (72) 발명자 | 마쯔이하시지 일본나라켄나라시오시아게초20-1 니시다료이찌 일본나라켄이꼬마시시라니와다이2쵸메3-11 니시노히도시 일본교토후교도시시모교구니시시찌쵸히가시은마에다쵸39케이알피레지덴스308고 야마구찌치하루 일본효고켄아까시시오꾸라다니야자히가시야마485-70 나카오카하루유키 일본오사까후기시와다시이께지리초452-2 다께자끼가즈히로 일본나라켄야마또꼬리야마시신마찌876-11 사사끼가쓰히로 일본오사까후오사까시히가시요도가와꾸고마쵸5쵸메6-64 | | |
| (74) 대리인 | 주성민, 안국찬 | | |
| (54) 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브 및 그 제조 방법 | | | |

<요약>

본 발명은 각종 가스류의 장기적으로 안정된 흡장능을 갖추고, 직선형이며 형상이 안정된 나노 스케일급의 아몰퍼스 카본 튜브와, 상기 카본 튜브를 고순도이며 고수율로, 그리고 높은 양산성으로 공업적으로 제조할 수 있는 새로운 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

상기 아몰퍼스 카본 튜브는 금속 가루 및/또는 금속염으로 이루어지는 촉매의 존재 하에, 분해 온도가 200 내지 900 °C인 열분해성 수지를 여기 처리하거나, 반응성의 -C≡C- 및/또는 =C=C=를 함유하는 탄소 재료를 3000 °C 이하에서 열 처리함으로써 제조된다.

대표도 : 도1



<기술분야 및 배경기술>

본 발명은 카본을 주골격으로 하고, 그 직경이 0.1 내지 1000 nm인 중공 섬유 형상을 갖는 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브를 포함하는 탄소 재료와 그 제조 방법에 관한 것이다.

종래, 탄소 섬유는 피치 또는 폴리아크릴로니트릴을 원료로 하고, 원료의 주 사슬 골격을 유지하면서 섬유로 형성함으로써 제조된다. 이러한 제조 방법에서는 나노 스케일급의 분자가 제어된 제품을 생산하는 것은 불가능하다.

최근, 각광을 받고 있는 카본 나노 튜브(이하 「CNT」라고 함)는 분자 단위에서의 제어가 행해진 섬유로 일응 간주할 수 있다. CNT는 금속 촉매의 존재하에 그라파이트 등의 탄소 재료를 원료로 하고, 카본 아크법, 스퍼터법, 레이저광 조사법 등의 방법에 의해 제조된다. 그러나, 이들 방법에서는 흑연질 구조를 갖는 카본 나노 튜브가 주로 생성된다. 그 구조의 일예는 흑연질 코어가 불규칙한 열분해 탄소에 의해 포위된 구조를 갖는 탄소 필라멘트이다[Oberlin, Endo, Koyama, Carbon 14, 133(1976)].

또, 외부 영역이 흑연질로 이루어지고, 내부 코어가 불규칙한 탄소 원자로 이루어지는 탄소 피브릴(fibrill)은 일본 특허 공고 평3-64606호 공보, 특허 공고 평3-77288 공보 등에 기재되어 있다. 그러나, 이들 경우에는 분자의 직선성 또는 직경, 길이 등의 형상 인자를 제어하는 것은 실질적으로 곤란하다.

그리고, 철 등의 촉매의 존재하에 아세틸렌 등의 기체 탄화 수소를 원료로 하여 CNT를 제조하는 것도 시도되어지고 있지만, 이 경우에도 흑연질 구조를 유지하면서 분자의 직선성 또는 직경, 길이 등을 제어하는 것은 실질적으로 곤란하다. 즉, 이들 방법에서는 어떠한 경우에 있어서도, 원료를 기상(氣相)의 활성 탄소 상태로 여기시킨 후, 재결합 과정에서 CNT를 형성시키므로, 원료 공급량 등의 각종 반응 매개 변수를 제어하는 것이 매우 곤란하여, 흑연질 구조이며 형상에 편차가 많은 CNT의 생산으로 이어진다. 이러한 생성물의 흑연화도(결정성)는 적어도 5 % 이상이며, 대부분의 경우 50 내지 100 %이다. 또, CNT의 선단부는 캡에 의해 폐색되고, 선단부에 금속을 함유하고 있는 경우가 많다.

흑연질 카본 나노 튜브의 전구체로서 아몰퍼스 구조를 갖는 카본 나노 튜브의 존재를 지적하고 있는 보고가 있다. 그러나, 아몰퍼스 구조를 갖는 카본 나노 튜브의 존재는 흑연질 구조의 카본 나노 튜브 중에서 TEM을 통해 관찰된 아몰퍼스 구조를 갖는 카본 튜브의 존재로부터 추측된 것일 뿐이며, 게다가 아몰퍼스 카본 튜브는

흑연질 구조의 카본 튜브의 생성 과정에 있어서 일시적으로 형성되는 중간적 생성물인 것으로 보고되어 있다. 따라서, 그 선택적인 합성법이나 그 용도에 대해서는 일체 명확하게 되어 있지 않다[Wenlow Wang et al: Electrochemical Society Proceedings Volume97-14, 814(1997)].

이와 같이, 종래법에서는 CNT의 결정 구조, 분자의 직선성, 직경, 길이, 선단 구조 등을 제어하는 것은 실질적으로 곤란하다. 특히, 구조에 있어서는 실질적으로 흑연질 구조가 되어 버리므로, 구조 제어의 자유도가 낮다. 그리고, 이들 종래법은 흑연 생성물 속에 부반응물로서의 부정형 탄소 등이 혼재하므로, 정제가 매우 곤란하다는 문제점도 갖는다.

CNT의 특성에 관해서는 그 모세관 현상에 의해 수소 가스를 고밀도로 흡상시킬 가능성이 있는 것이 보고되어 있다[A.C.Dillon et al: Nature, 386,377(1997)]. 그리고, 미국 특허 제5,653,951호 명세서는 고체층형 나노 구조체(그라파이트 나노 파이버)가 흑연층 사이에 다량의 수소를 화학 흡착하는 것을 보이고 있다.

그러나, 이들 기존의 재료에 대해서는 현 상태로는 연구 개발 수준으로 그 성능의 가능성이 보고되고 있는 데 그치고 있다. 이것은 공지 기술이 재료의 합성법, 및 재료로서의 안정성을 좌우하는 구조 및 형상 제어의 어려움, 양산성의 결여 등 많은 문제를 갖고 있기 때문이다. 또, 그라파이트 나노 파이버에 대해서는 수소 흡착에 의해 흑연층 사이가 팽창하므로, 반복해서 사용하는 경우에는 내구성이 충분하지 않다는 문제점도 갖고 있다. 이로 인해, 어떠한 재료도 실용화되기에는 아직 많은 문제점의 해결이 필요한 상황에 있다.

<발명의 상세한 설명>

따라서, 본 발명은 기계적, 전자적 및 화학적 특성이 우수하고, 구조 및 형상이 나노 스케일 수준으로 제어된 탄소에 의해 구성되는 중공 섬유형의 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브를 제공하는 것, 및 이러한 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브를 고순도이며 고수율로, 그리고 높은 양산성으로 공업적으로 제조할 수 있는 새로운 방법을 제공하는 것을 주된 목적으로 한다.

본 발명은 또한 각종 가스류에 대하여 안정된 고도의 흡장 능력과 우수한 내구성을 발휘하는 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브를 포함하는 가스 흡장 재료와 이를 이용한 가스 흡장 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명자는 상기와 같은 종래 기술의 현상을 감안하여 예의 연구를 거듭한 결과, 이하와 같은 새로운 지식을 얻었다.

- (1) 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브의 벽은 모든 방향으로 지향된 복수의 탄소망 평면으로 이루어지는 아몰퍼스 구조이다. 이들 탄소망 평면의 탄소 평면 간격에 의해, 카본 튜브가 신축성을 갖고 확대될 수 있으며, 가스 분자를 흡수할 수 있고, 또한 튜브 내에서의 가스 분자의 확산이 가능하다. 이들 탄소망 평면의 집합체로 이루어지는 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브는 흑연질 구조 등의 비정질 구조가 아닌 CNT보다도, 가스 흡장 성능 및 내구성이 우수하다는 특징을 갖는다.
- (2) 또, 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브의 선단부가 개방된 단부를 가지면, 단부를 개방하기 위한 복잡한 개구 처리가 불필요하고, 선단부가 평면형이면 선단부에서의 구조적 변형이 비교적 커서 나노 튜브 선단부를 개방하는 것이 용이하다.
- (3) 또, 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브가 직선형의 형태를 갖고 있으면, 재료의 고밀도화 및 재료 내의 가스 확산에 유리하다.
- (4) 또, 외부로부터의 힘을 흡수할 수 있는 신축성 내지 탄력성이 있는 비정질 구조를 가진 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브가 미끄럼 이동 특성, 내마모 특성 등의 점에서도 유용하다.
- (5) 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브의 제조 방법으로서, 금속 가루 및/또는 금속염으로 이루어지는 촉매의 존재하에, 특정 온도에서 분해되는 열분해성 수지를 여기 상태로 두는 경우에는 상기와 같은 특이한 구조 및 형상을 갖는 비정질의 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브를 고순도이며 고수율로, 그리고 높은 양산성으로 제조할 수 있다.
- (6) 상기와 같이 하여 얻어진 비정질의 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브는 가스 흡장재, 미끄럼 이동재, 내마모 재료 등의 용도에 특히 적합하다.

본 발명자는 이러한 지식을 기초로 하여 또 다시 연구를 거듭한 결과, 직선형으로 안정된 나노 스케일급의 아몰퍼스 구조를 갖는 나노 스케일 카본 튜브, 및 이러한 나노 스케일 카본 튜브를 고순도이며 고수율로, 그리고 높은 양산성으로 제조할 수 있는 제조 방법을 발견했다.

즉, 본 발명은 하기의 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브 또는 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브를 포함하는 탄소 재료와 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

본 발명에 있어서는 출발 원료로서 사용하는 열분해성 수지로서는, 그 분해 온도가 200 내지 900 °C 정도(보다 바람직하게는 400 내지 900 °C 정도)인한 특별히 한정되지 않는다. 보다 구체적으로는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리염화비닐리덴, 폴리불화비닐리덴, 폴리에틸렌(PE), 폴리비닐알콜(PVA), 폴리이미드, 폴리아크릴로니트릴 등이 예시된다. 이들 열분해성 수지 중에서는 PTFE, PE, PVA, 폴리아크릴로니트릴 등이 보다 바람직하다.

출발 원료로서의 열분해성 수지의 형상은 필름형 내지 시트형, 분말형, 덩어리형 등의 임의의 형상이라도 상관없다. 예를 들어, 기관 상에 박막화 아몰퍼스 나노 스케일

일 카본 튜브를 형성시킨 탄소 재료를 얻는 경우에는 기관 상에 열분해성 수지를 도포 또는 적재한 상태에서 적절한 조건하에 여기 처리하면 된다.

열분해성 수지의 여기 처리시에 사용하는 촉매로서는 철, 코발트, 니켈, 크롬, 마그네슘 등의 금속; 이들 금속의 할로겐화물, 착체 등의 금속염이 예시된다. 이들 중에서는 철의 염화물이 보다 바람직하다. 촉매의 입경은 특별히 한정되지는 않지만, 통상 5 mm 이하이며, 보다 바람직하게는 100 μm 이하이다.

원료 열분해성 수지의 여기는 불활성 분위기하(Ar, He, N₂ 등의 불활성 가스 분위기속; 가압하로부터 감압하, 바람직하게는 2 atm 이하, 보다 바람직하게는 400 torr 이하 정도의 감압하: 불활성 가스를 존재시킨 감압 상태 등)에, 촉매를 원료에 접촉시킨 상태(예를 들어, 원료 필름 내지 시트 표면에 촉매 입자를 부여한 상태, 원료 분말과 촉매 입자를 혼합한 상태 등)에서 행한다. 원료 열분해성 수지에 대한 촉매의 사용량은 원료의 형상 및 종류, 촉매의 종류 및 입경 등에 따라 대폭 변할 수 있지만, 통상 원료 중량을 기준으로 하여 10 내지 1/1000배량 정도, 보다 바람직하게는 1/10 내지 1/50배량 정도이다.

원료 열분해 수지의 여기는 가열 처리, 광조사 처리, 플라즈마 처리 등의 각종 수단으로 행할 수 있다.

가열 처리에 의한 여기는 원료를 3000 $^{\circ}\text{C}$ 이하, 바람직하게는 300 내지 2000 $^{\circ}\text{C}$ 정도, 보다 바람직하게는 450 내지 1800 $^{\circ}\text{C}$ 정도의 온도 범위이며 또한 원료의 열분해 온도 이상에서 행한다.

광조사 처리에 의한 여기는 원료를 실온 내지 3000 $^{\circ}\text{C}$ 정도의 온도 범위이며 또한 원료의 열분해 온도 이상에서 행한다. 광조사를 행할 때는 통상 파장 1200 nm 이하 정도, 보다 바람직하게는 150 내지 1200 nm 정도의 레이저광을 사용한다. 레이저광의 종류는 통상 사용되고 있는 것을 사용할 수 있으며, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들어 Nd:YAG 레이저, Ti:Sa 레이저, Dye 레이저, Dye+SHG 레이저, Ar⁺ 레이저, Kr⁺ 레이저 등을 들 수 있다.

플라즈마 처리에 의한 여기는 원료를 실온 내지 3000 $^{\circ}\text{C}$ 정도의 온도 범위이며 또한 원료의 열분해 온도 이상에서 행한다. 플라즈마 조사를 행할 때는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들어 원재료를 불활성 가스 분위기하 또는 환원성 가스 분위기하에 두고, 이를 고에너지 상태의 플라즈마 유체에 접촉시킴으로써, 목적으로 하는 생성물을 얻을 수 있다. 플라즈마 유체를 얻기 위해서는 전자기적인 여기원을 사용한다. 플라즈마 발생의 조건은 기체의 종류, 기체 압력, 여기 전압, 여기 전류, 여기 전원 고주파, 전극 형상 등에 따라서 적절하게 선택할 수 있다.

플라즈마법에 있어서 사용하는 기체에 관해서는 그 특성에 따라 플라즈마 상태를

형성하기 어려운 것도 있지만, 이러한 경우에도 여기 전자기의 투입량을 증가시킴으로써, 플라즈마 상태를 형성하는 것은 가능하다. 본 발명의 플라즈마법에 있어서 사용하는 기체로서는 Ar, He, Kr, N₂ 등의 불활성 가스, 수소 등의 환원성 가스 또는 이들의 혼합 가스 등이 예시된다. 이들 기체속에서는 Ar, He 등이 보다 바람직하다.

플라즈마법에 있어서의 기체 압력은 투입하는 여기 전자기량과의 관련으로 선택할 필요가 있다. 즉, 기체 압력이 높을수록 기체 분자수가 많아지고, 개개의 기체 분자를 여기하기 위한 필요 에너지도 커지므로, 큰 여기 전자기량이 필요해진다. 예를 들어, 기체 압력이 10 기압 이상의 조건하에 있어서도 플라즈마를 발생시키는 것은 가능하지만, 큰 전력의 전원이 필요해지고, 설비 비용이 현저하게 높아진다. 또, 여기 전압 및 여기 전류가 높을수록 많은 플라즈마 입자를 발생시킬 수는 있지만, 투입하는 전기 에너지가 너무 높은 경우 또는 압력이 너무 낮은 경우에는 기체에의 전자 에너지의 전달이 원활하게 행해지기 어려워지고, 전극 사이에서의 방전이 발생하여 충분한 플라즈마 입자가 발생하지 않게 된다. 한편, 기체 압력이 낮은 경우에는 비교적 작은 투입력 전자기량으로 플라즈마가 발생하지만, 압력이 너무 낮은 경우에는 충분한 양의 플라즈마를 얻지 못하게 된다. 이들 모든 요인을 고려하여, 본 발명에 있어서는 플라즈마 발생시의 기체 압력은 10⁻² torr 내지 대기압 이하의 범위로 하는 것이 바람직하다.

플라즈마를 발생시키기 위한 전자기는 직류 및 교류의 어느 쪽이라도 상관없으며, 전극의 재질, 형상 등은 투입되는 전자기의 형태에 따라서 선택된다. 교류로서는 50 내지 60 Hz 정도, 1 내지 10 KHz 정도의 저주파 및 10 내지 수 GHz 정도의 고주파 등이 통상 사용된다. 공업적인 고주파로서는 13.56 MHz, 40 MHz, 915 MHz, 2.45 GHz 등이 일반적으로 사용된다. 전극 재료로서는 스테인레스강, 알루미늄 및 그 합금, 보통강 등이 통상 사용되고, 그 형상은 용량 결합형, 평행 평판형, 할로우 캐소드형(hollow cathode type), 코일형 등으로부터 선택된다.

저비용으로 간편하게 플라즈마를 발생시키는 방법의 일례로서, Ar, He, Kr, N₂ 등의 불활성 가스, 수소 등의 환원성 가스, 또는 이들의 혼합 가스를 1 × 10⁻³ 내지 수백 torr의 감압 상태로 하고, 13.56 MHz의 고주파 전원을 사용하여 수백 W의 전력을 코일형 전극에 투입함으로써 원하는 플라즈마를 형성시킬 수 있다.

원료에 대하여 전자선 조사 처리를 행하는 경우에는 원료를 실온 내지 3000 °C 정도의 온도 범위로 유지하면서, 통상 10⁻² 내지 10⁻⁷ torr 정도(보다 바람직하게는 10⁻³ 내지 10⁻⁵ torr 정도)의 감압하에, 가속 전압 1 내지 2000 kV 정도(보다 바람직하게는 50 내지 1000 kV 정도)에서 행한다.

이온 빔 조사를 행하는 경우에는 원료를 감압 챔버(통상 100 내지 10⁻⁷ torr 정도, 보다 바람직하게는 10⁻¹ 내지 10⁻⁵ torr 정도로 감압) 내에 배치하고, 전리시킨 He 이온 또는 Ar 이온을 사용하며, 가속 전압 100 V 내지 10 kV 정도(보다 바람직하게는 200 V 내지 1 kV 정도) 및 이온 전류 0.01 내지 100 mA/cm² 정도(보다 바람직하게는 0.1 내지 10 mA/cm² 정도)의 조건하에 행한다.

또, 반응성의 -C≡C- 및/또는 =C=를 포함하는 탄소 재료를 열 처리함으로써, 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브 또는 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브를 포함하는 탄소 재료를 합성할 수 있다. 원료의 가열 처리는 불활성 분위기하(Ar, He, N₂ 등의 불활성 가스 분위기속; 대기압 이하의 감압하, 보다 바람직하게는 400 torr 이하 정도의 감압하: 불활성 가스를 존재시킨 감압 상태 등), 3000 °C 이하, 바람직하게는 300 내지 2000 °C 정도, 보다 바람직하게는 450 내지 1800 °C 정도의 온도 범위에서 행한다. 반응성의 -C≡C- 및/또는 =C=를 포함하는 탄소 재료는 분자 내에 삼중 결합을 갖기 때문에 반응성이 매우 높고, 열 처리에 의해 용이하게 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브로 또는 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브를 포함하는 탄소 재료로 변환할 수 있다.

본 발명에 있어서의 「-C≡C- 및/또는 =C=를 포함하는 탄소 재료」라 함은, 폴리인 및 큐물렌 중 적어도 하나로 이루어지는 재료, -C≡C- 및 =C= 중 적어도 하나로 이루어지는 재료, 폴리인 및 큐물렌 중 적어도 하나를 일부에 함유하는 재료, -C≡C- 또는 =C= 결합의 적어도 하나를 일부에 함유하는 재료 등을 포함한다. 또, 상기 재료에 금속 가루 및/또는 금속염을 분산 함유하는 재료도 포함한다.

본 발명에서 사용하는 원료인 「-C≡C- 및/또는 =C=를 함유하는 탄소 재료」와 그 합성 방법은 모두 공지되어 있다. 예를 들어, 반응성의 삼중 결합을 갖는 폴리인에 대해서는 일본 특허 공개 평3-44582호 공보, 특허 공개 평63-199726호 공보, M. Kijima et al, Synthetic Metals, 86(1997), 2279 등에 개시되어 있다.

또, 폴리인을 함유하는 탄소 재료에 대해서는 J. Kansther et al, Macromolecules, 28(1975); L. Kavan et al, Carbon, 32(1994), 1533 등에 개시되어 있다.

그리고, -C≡C- 및/또는 =C=를 함유하는 탄소 재료에 대해서도 마찬가지로 상기의 문헌류에 기재되어 있다.

본 발명에 의한 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브는 비정질 구조를 갖는 나노 스케일의 카본 나노 튜브로 중공의 직선형이고, 가는 구멍이 고도로 제어되어 있다. 그 형상은 주로 원 기둥, 사각 기둥 등이며, 선단부의 적어도 한 쪽이 캡을 갖고 있지

얇은(개구하고 있는) 경우가 많다. 선단부가 개구하고 있는 경우에는 형상이 평면형인 경우가 많다.

본 발명에 의한 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브의 직경은 통상 0.1 내지 1000 nm 정도의 범위에 있고, 바람직하게는 1 내지 200 nm 정도의 범위에 있으며, 보다 바람직하게는 1 내지 100 nm 정도의 범위에 있다. 튜브의 길이/직경은 2배 이상이고, 바람직하게는 5배 이상이다.

「비정질 구조(아몰퍼스 구조)」라 함은, 규칙적으로 배열한 탄소 원자의 연속적인 탄소층으로 이루어지는 흑연질 구조가 아니라, 불규칙적인 탄소망 평면으로 이루어지는 탄소질 구조를 의미한다. 대표적인 분석 방법인 투과형 전자 현미경에 의한 상으로부터는, 본 발명에 의한 비정질 구조의 나노 스케일 카본 튜브는 탄소망 평면의 평면 방향의 확대가 카본 나노 튜브 직경의 1배보다 작은 것으로 규정할 수 있다.

비정질 탄소는 일반적으로는 X선 회절을 야기하지는 않지만, 광역 반사를 나타낸다. 흑연질 구조에서는 탄소망 평면이 규칙적으로 적층되어 있으므로, 탄소망 평면 사이의 간격(d_{002})이 좁아지고, 광역 반사는 각도가 큰 쪽(2θ)으로 이동하여 점점 좁아지며(2θ 밴드의 반값폭이 작아짐), d_{002} 회절선으로서 관측될 수 있다(흑연적 위치 관계로 규칙적으로 적층되어 있는 경우는 $d_{002} = 3.354 \text{ \AA}$ 이다).

이에 비해, 비정질 구조는 상기와 같이 일반적으로는 X선에 의한 회절을 보이지 않지만, 부분적으로 매우 약한 간섭성 산란을 나타낸다. X선 회절법(입사 X선이 $\text{CuK}\alpha$)에 있어서, 디플렉트 미터법에 의해 측정되는 본 발명에 의한 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브의 이론적인 결정학적 특성은 이하와 같이 규정된다: 탄소망 평면 간격(d_{002})은 3.54 \AA 이상이고, 보다 바람직하게는 3.7 \AA 이상이다; 회절 각도(2θ)는 25.1° 이하이고, 보다 바람직하게는 24.1° 이하이다; 상기 2θ 밴드의 반값 폭은 3.2° 이상이며, 보다 바람직하게는 7.0° 이상이다.

본 발명에 의한 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브에 있어서는, 이러한 비정질 구조(아몰퍼스형 탄소) 부분이 전체의 95 %를 초과하는 것이 바람직하고, 전체의 99 % 이상인 것이 바람직하다.

본 발명의 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브의 형상을 나타내는 하나의 용어인 「직선형」인 어구는 다음과 같이 정의된다. 즉, 투과형 전자 현미경에 의한 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브상의 길이를 L 이라 하고, 그 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브를 신장시켰을 때의 길이를 L_0 라고 한 경우에, L/L_0 가 0.9 이상으로 되는 형상 특성을 의미하는 것으로 한다.

본 발명에 있어서는 이러한 직선형의 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브가 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브 전체의 90 % 이상을 점유하는 것이 바람직하고, 95 % 이상 함유하는 것이 보다 바람직하다.

종래의 CNT에 대해서는 초기적으로는 수소 등의 가스 흡장 특성을 나타낼 가능성이 보고되어 있지만, 가스 흡장능의 직접적인 확인은 행해지고 있지 않다. 따라서, 종래의 CNT는 가스 흡장 재료로서는 실용에 이용할 수 없다.

이에 비해, 본 발명에 의한 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브는 직선형이고, 고도로 제어된 구멍의 크기를 갖는다. 탄소망 평면 사이에도 가스의 확산이 가능하고, 중공부 내로의 가스의 물리 흡착에 따른 재료의 신축을 흡수하므로, 고도의 내구성을 발휘한다는 특이한 성질을 발휘한다. 따라서, 본 발명에 의한 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브는 가스 흡장 재료로서 매우 유용하다. 또, 본 발명의 재료는 분자 단위로 가는 구멍의 제어를 행할 수 있으므로, 특정 화합물의 선택적인 흡착/흡장을 행하기 위한 재료로서 또는 분자체로서 사용할 수도 있다.

또, 본 발명에 의한 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브는 그 선단부가 개구하고 있는 것이 많으므로, 복잡한 개구 처리가 불필요하다는 잇점을 갖고 있다. 또한, 선단부가 개구하고 있는 것은 평면형의 것이 많고, 선단부에서의 구조상의 왜곡이 비교적 크므로, 이 경우에도 튜브 선단부를 용이하게 개구할 수 있다는 잇점을 갖고 있다. 그리고, 본 발명에 의한 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브가 직선형의 형태를 갖고 있으므로, 가스 흡장 재료의 고밀도화가 가능하고, 재료 내의 가스 확산에 한층 더 유리하다.

그리고, 본 발명에 의한 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브 또는 이를 포함하는 탄소 재료는 외부로부터의 힘을 흡수할 수 있는 신축성을 갖고 있으므로, 미끄럼 이동 재료, 내마모성 재료 등으로서도 유용하다.

또, 본 발명에 의한 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브 또는 이를 포함하는 탄소 재료를 리튬 이차 전지의 음극 재료로서 사용하는 경우에는 그 특성에 기초하여 큰 용량을 발휘하는 것으로 예측된다.

본 발명에 의한 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브 또는 이를 포함하는 탄소 재료는 반도체 재료, 반도체 피브릴, 전자 방출 재료 등으로서도 유용하다.

본 발명에 의하면, 하기와 같은 현저한 효과가 달성된다.

(a) 각종 가스류의 안정된 흡장 능력이 우수하고, 또한 내구성이 우수한 신규의 흡장 재료가 될 수 있는 직선형이고 안정된 나노 스케일급의 아몰퍼스 구조를 갖는

나노 스케일 카본 튜브를 얻을 수 있다.

(b) 열분해성 수지 또는 반응성의 $-C \equiv C-$ 및/또는 $=C=$ 를 함유하는 탄소 재료를 원료로서 사용함으로써, 종래 기술과는 다른 합성 기구로 종래 알려져 있지 않은 아몰퍼스형의 나노 스케일 카본 튜브를 얻을 수 있다.

(c) 불순물의 생성량이 적은 아몰퍼스형의 나노 스케일 카본 튜브 또는 이를 포함하는 탄소 재료를 고수율로 제조할 수 있으므로, 원하는 나노 스케일 카본 튜브의 정제·수득(收得)이 용이하고, 높은 양산성으로 공업적으로 제조 가능하다.

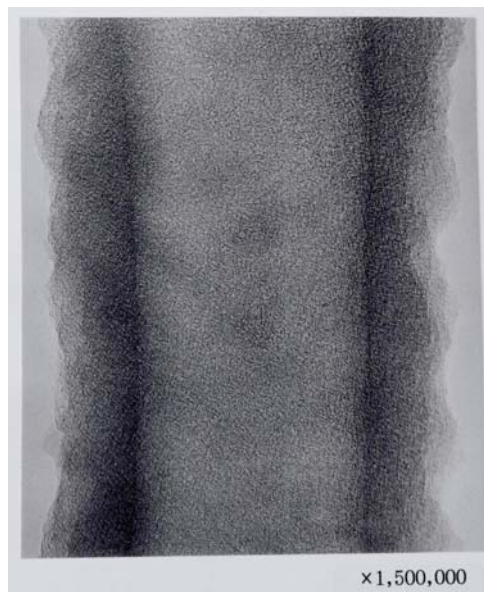
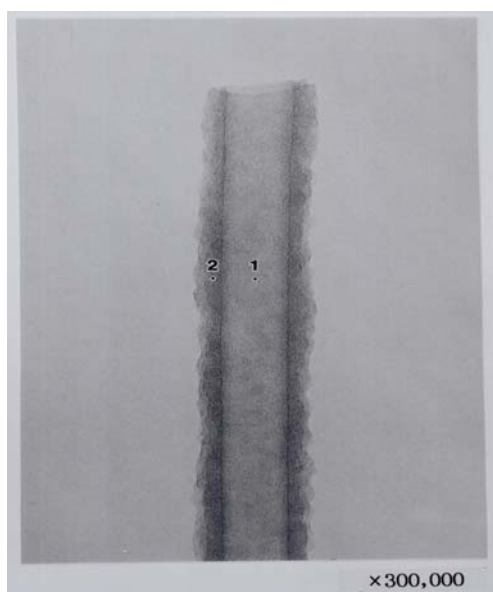
(d) 이러한 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브는 중공의 직선형이며, 기관 상에도 박막화할 수 있으므로, 전자 디바이스용 재료로서 매우 유용하다.

(e) 이러한 아몰퍼스형의 나노 스케일 카본 튜브 또는 이를 포함하는 탄소 재료는 가스 흡장 재료, 고탄성 재료, 고강도 재료, 내마모성 재료, 전자선 방출용 에미터, 고지향성 X선원, 연(軟) X선원, 일차원 전도재, 고열 전도재, 그 밖의 전자 소자용 재료 등으로서 유용하다.

<도면의 간단한 설명>

도3a는 본 발명의 제3 실시예에서 얻어진 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브를 도시한 TEM 사진이다.

도3b는 도3a에 도시한 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브를 한층 더 확대하여 도시한 TEM 사진이다.



<제1 실시예>

60 μm \times 10 mm \times 10 mm의 PTFE 필름에 무수염화철 분말(입경 500 μm 이하) 10 mg을 균일적으로 뿌린 후, 플라즈마 여기했다. 사용한 박막 형성 장치(1)의 개요를 도1에 도시한다. 본 발명에 있어서는 도1에 도시한 이외의 구조를 갖는 장치를 사용할 수 있음은 물론이다.

도1에 도시한 박막 형성 장치(1)에 있어서는 원료 가스 도입부(2) 및 가스 배출부(3)를 구비한 반응 용기(4) 내에, 나선 형상의 선재로 이루어지는 제1 전극(5)을 상기 반응 용기(4)와 절연하여 설치하고, 또한 피처리물(6)을 상기 제1 전극(5)으로 둘러싼 플라즈마 발생 영역(7) 내에 수용한 상태로 전기적으로 접촉하여 지지하는 지지부재(8)를 상기 반응 용기(4)의 내벽면(4a)과 공통으로 제2 전극(9)으로서 전기적으로 접지한 상태로 하여 설치되어 있다. 그 결과, 제1 전극(5)에 고주파 전류를 흘림으로써, 상기 플라즈마 발생 영역(7) 내에 고주파 전계를 유도하여, 소위 유도 결합형의 플라즈마를 발생 가능한 구성으로 되어 있다.

상기 제1 전극(5)의 나선 형상의 크기는 그 내측에 수용되는 상기 피처리물(6)의 크기에 따라서 상대적으로 적절하게 변경할 수 있다. 그 직경이 상기 피처리물(6)의 직경 방향 외형의 1.5 내지 10배 정도이며, 나선 형상의 직경 방향에 대해 직교하는 축심 방향에 따른 높이가, 상기 피처리물(6)의 상기 축심 방향 외형의 1.5 내지 3배이며, 또한 상기 제1 전극(5)의 선재는 상기 축심 방향에 인접하는 것끼리가 서로 접촉하지 않아 그 간격이 1 내지 10 mm인 것이 바람직하다.

장치의 작동시에 있어서는 상기 원료 가스 도입부(2)로부터 상기 반응 용기(4) 내에 공급된 원료 가스는 상기 제1 전극(5)의 선재의 간극으로부터 상기 플라즈마 발생 영역(7) 내로 도입된다. 상기 제1 전극(5)에 소정의 고주파 전류를 흘리기 위해 상기 제1 전극(5)의 일단부 측을 개방한 상태에서, 그 타단부 측에는 상기 반응 용기(4) 밖에 설치된 정합 회로(10)를 거쳐서 최대 정격 출력 10 kW인 고주파 전원(11)이 접속되어 있으며, 13.56 MHz의 고주파 전압이 인가된다. 또한, 상기 가스 배출부(3)에는 진공 펌프(12)가 접속되어 있으며, 상기 반응 용기(4) 내를 소정의 반응 압력까지 저하시킨다.

따라서, 상기 영역에서 고주파 전압이 상기 제1 전극(5)에 인가된 경우에는 상기 제1 전극(5)이 캐소드 전극으로서 작용하여 상기 양 전극(5, 9) 사이에, 상기 유도 고주파 전계와 함께, 다른 고주파 전계(용량 결합형의 고주파 전계라 함)가 발생한다. 상기 유도 결합형의 플라즈마에 의해 상기 플라즈마 발생 영역(7) 내로 도입된 원료 가스가 고에너지로 활성 화학종으로 변환되고, 또한 그 활성 화학종이 하전 입자로서 상기 2종류의 고주파 전계와 상기 고주파 전류에 의해 유도되는 고주파 전계로부터 전자력을 받아 상기 피처리물(6)이 플라즈마 여기된다.

플라즈마 여기의 조건은 이하와 같았다.

분위기 : Ar

내압 : 0.01 torr

투입 전력 : 300 W

RF 주파수 : 13.56 MHz

반응 종료 후에는 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브(직경 = 10 내지 60 nm, 길이 = 5 내지 6 μm)가 형성된 것이 SEM 및 X선 회절에 의해 확인되었다.

또한, 이렇게 얻게 된 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브의 X선 회절 차트를 도2에 도시한다. 도2로부터 명백한 바와 같이, 회절 각도(2θ)는 19.1도이며, 그 후 계산되는 탄소망 평면 간격(d_{002})은 4.6 Å, 2θ 밴드의 반값 폭은 8.1도였다.

<제1 비교예>

일반적인 아크 방전법에 의해 카본 나노 튜브를 합성하여 정제한 후, SEM 관찰, TEM 관찰 및 X선 회절을 행하였다.

제1 비교예에 의해 얻을 수 있었던 카본 나노 튜브는 SEM 관찰 및 TEM 관찰의 결과로부터 흑연질 구조물이며, 곡선형의 형상을 갖고 있으며, 튜브가 서로 얽혀 있는 것이 확인되었다. 또한, X선 회절에 의한 회절 각도(2θ)는 26.2도, 탄소망 평면 간격(d_{002})은 3.40 Å, 2θ 밴드의 반값 폭은 0.9도이며, 흑연질 구조를 갖는 것이 역시 확인되었다.

각 실시예에서 얻을 수 있었던 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브와 제1 비교예에서 얻을 수 있었던 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브에 대해, 2성분 흡착량 측정 장치(니뽀 벨 가부시끼가이샤제, 「FMS - BI - H」)를 사용하여 중량법에 의해(부력 보정 있음), 100 atm에서의 반복 수소 흡장 특성을 조사했다.

대표적인 샘플의 수소 흡장 평가 결과를 표4에 나타낸다. 또, 각 방출 단계 후에는 가스 흡장 재료 중의 수소 흡착량은 대략 0이 되었다. 표4에 나타낸 결과로부터, 본 발명의 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브가 높은 수소 흡장 능력과 내구성을 갖는 것이 확인되었다.

[표 4]

| | 수소 흡장량(중량 %) | | | | | |
|--------|--------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1회 | 3회 | 5회 | 10회 | 20회 | 30회 |
| 제3 실시예 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.6 |
| 제9 실시예 | 2.3 | 2.3 | 2.3 | 2.3 | 2.3 | 2.3 |
| 제1 비교예 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 0.0 | 0.0 |

또한, 각 실시예에서 얻을 수 있었던 탄소 재료는 수소 이외의 가스(메탄, 헬륨, 네온, 크세논, 크립톤, 이산화 탄소 등)에 대해서도 수소에 대하면 마찬가지로 우수한 가스 흡장 효과를 발휘하는 것이 확인되었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

카본으로 이루어지는 주 골격을 갖고, 직경이 0.1 내지 1000 nm이며, 아몰퍼스 구조를 갖는 나노 스케일 카본 튜브로서, X선 회절법(입사 X선 : CuK α)에 있어서, 디플렉트 미터법에 의해 측정되는 탄소망 평면의 평면 간격(d002)이 3.54 내지 4.7Å이며, 회절 각도(2 θ)가 18.9 내지 25.1도인 것을 특징으로 하는 나노 스케일 카본 튜브.

청구항 2

제1항에 있어서, 투과형 전자 현미경에 의한 상으로부터, 탄소망 평면의 평면 방향의 확대가 카본 나노 튜브 직경의 1배보다 작은 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 나노 스케일 카본 튜브.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, X선 회절법(입사 X선 : CuK α)에 있어서, 디플렉트 미터법에 의해 측정되는 탄소망 평면의 평면 간격(d002)이 3.54 내지 4.7Å이고, 회절 각도(2 θ)가 18.9 내지 25.1도이며, 2 θ 밴드의 반값 폭이 3.2 내지 8.2도인 나노 스케일 카본 튜브.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 직선형의 형태를 갖는 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 원 기둥 혹은 사각 기둥의 중공의 형태를 갖는 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 선단부의 적어도 한 쪽이 개구되어 있는 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 기관, 입자 혹은 다공질체 상에 형성된 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브.

청구항 8

제1항에 기재된 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브를 포함하는 비정질 탄소질 재료로 이루어지는 가스 흡장 재료.

청구항 9

제8항에 있어서, 금속염 및 금속 중 적어도 한 종류를 함유하는 가스 흡장 재료.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 금속염 및 금속이 철, 코발트, 니켈, 구리, 백금, 팔라듐, 루비듐, 스트론튬, 세슘, 바나듐, 망간, 알루미늄, 은, 리튬, 칼륨, 나트륨, 마그네슘, 수소 흡장 합금 및 금속 착체 중 적어도 한 종류로 이루어지는 가스 흡장 재료.

청구항 11

제8항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 가스 흡장 재료를 사용하여 가스를 흡장시키는 것을 특징으로 하는 가스 흡장 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 흡장되는 가스가 수소, 메탄, 헬륨, 네온, 크세논, 크립톤 또는 이산화 탄소인 가스 흡장 방법.

청구항 13

마그네슘, 철, 코발트 및 니켈로 이루어지는 군으로부터 선택된 금속의 할로겐화물 중 적어도 한 종류로 이루어진 촉매의 존재하에, 분해 온도가 200 내지 900 °C인 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리염화비닐리덴, 폴리불화비닐리덴, 및 폴리비닐알콜로 이루어지는 군으로부터 선택된 열분해성 수지를 여기 처리하는 것을 특징으로 하는, 제1항에 기재된 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브를 포함하는 탄소 재료의 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 촉매가 철의 염화물인 탄소 재료의 제조 방법.

청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서, 열분해성 수지의 여기 처리를 불활성 기체 중에서 300 내지 3000 °C의 온도 범위에서의 가열 처리에 의해 행하는, 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브를 포함하는 탄소 재료의 제조 방법.

청구항 16

제13항 또는 제14항에 있어서, 열분해성 수지의 여기 처리를 불활성 기체 중에서 실온 내지 3000 °C의 온도 범위에서의 광조사 처리에 의해 행하는, 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브를 포함하는 탄소 재료의 제조 방법.

청구항 17

제13항 또는 제14항에 있어서, 열분해성 수지의 여기 처리를 불활성 기체 중에서 실온 내지 3000 °C의 온도 범위에서의 플라즈마 처리에 의해 행하는, 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브를 포함하는 탄소 재료의 제조 방법.

청구항 18

제13항 또는 제14항에 있어서, 열분해성 수지의 여기 처리를 불활성 기체 중에서 실온 내지 3000 °C의 온도 범위에서의 전자선 조사 처리에 의해 행하는, 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브를 포함하는 탄소 재료의 제조 방법.

청구항 19

제13항 또는 제14항에 있어서, 열분해성 수지의 여기 처리를 불활성 기체 중에서 실온 내지 3000 °C의 온도 범위에서의 이온 빔 조사 처리에 의해 행하는, 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브를 포함하는 탄소 재료의 제조 방법.

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

제1항에 기재된 아몰퍼스 나노 스케일 카본 튜브를 포함하는 탄소 재료.

청구항 28

제1항 또는 제2항에 있어서, X선 회절법(입사 X선 : CuK α)에 있어서, 디플렉트 미터법에 의해 측정되는 탄소망 평면의 평면 간격(d002)이 3.9 내지 4.7Å이고, 회절 각도(2 θ)가 18.9 내지 22.6도이며, 2 θ 밴드의 반값 폭이 7.6 내지 8.2도인 나노 스케일 카본 튜브.

<검토의견>

수소저장매체로서의 나노튜브는 과연 어느정도까지 실용화가능한가? 이에 대한 기초적인 데이터를 제시하고 있는 특허라고 보여진다. 기존의 카본나노튜브로는 저장능력이 한계가 있음을 보여줌과 동시에, 이 건 출원발명에서 제시한 방법대로 합성한 나노튜브는 최대 2.3 중량%까지 가능함을 보여주고 있다. 더욱 특이한 것은 내구성 시험에서 30회를 하여도 감소하지 않고 그대로 2.3 중량%를 유지한다는 것이다. 이러한 저장능력을 가지기 위해서는 제조된 나노튜브가 아몰퍼스 상이어야 한다는 것, 금속을 포함하는 것이 더 많이 가스를 흡장할 수 있다는 점, 또한 플라즈마 처리가 중요하다는 점이 강조되고 있다.

이 출원발명은 1999년 국제출원된 것으로 미국, EP, 캐나다, 중국, 일본, 대한민국 등 주요국에 이미 출원되었고 국내에서는 2001년도 출원되어 2004년도에 등록된 것이다. 향후 2021년까지 특허권은 지속될 수 있으며, 플라즈마 처리를 이용하여 제조하는 상기의 나노튜브는 이미 일본기업에게 그 기득권이 있으며, 청구항들을 분석해 보아도 회피할 수 있는 방법은 거의 없어 보인다. 따라서 이러한 기술의 연구개발이나 투자는 철저히 피해야 한다고 판단되며, 나름대로의 회피특허전략이 요구된다. END.