

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
B32B 9/00
D01F 9/12

(11) 공개번호 특2000-0011056
(43) 공개일자 2000년02월25일

(21) 출원번호	10-1998-0709208	(87) 국제공개번호	W0 1997/43116
(22) 출원일자	1998년11월14일	(87) 국제공개일자	1997년11월20일
번역문제출원일자	1998년11월14일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1997/08311		
(86) 국제출원출원일자	1997년05월15일		
(81) 지정국	AP ARIPO특허 : 가나 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 오스트리아 스위스 독일 덴마크 스페인 핀란드 영국 국내특허 : 아일랜드 알바니아 오스트레일리아 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 중국 쿠바 체코 에스토니아 그루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본		
(30) 우선권주장	60/020,804 1996년05월15일 미국(US)		
(71) 출원인	하이페리온 커탈리시스 인터내셔널 인코포레이티드		
(72) 발명자	미합중국 마사추세츠주 02173 렉싱턴시 스프링 스트리트 128 모이 데이빗 미국 매사추세츠 01890 윈체스터 에드워드 드라이브 21 니우 춘-밍 미국 매사추세츠 02173 렉싱턴 포틀러 애버뉴 81 테넨트 하워드 미국 펜실베니아 19348 케네쓰 스퀘어 캔들러 밀 로드 301		
(74) 대리인	차윤근		

심사청구 : 없음

(54) 견고한 다공질 탄소 구조물, 이의 제조방법, 이용방법 및 이를 함유하는 산물

요약

본 발명은 견고한 다공질 탄소 구조물 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 견고한 다공질 구조물은 실질적으로 마이크로포어가 존재하지 않는 높은 표면적을 가진다. 탄소 구조물의 강도를 개선시키는 방법은 나노섬유를 섬유 교차점에서 기타 나노섬유와 결합시키거나 교차시키는 것을 포함한다. 결합은 나노섬유 표면의 화학적 개질에 의한 결합 개선, '아교'제 첨가 및/또는 나노섬유의 열분해에 의해 연결점에서의 융합 또는 결합을 야기시켜 유도될 수 있다.

도표도

도 1

명세서

기술분야

본 발명은 일반적으로 견고한 다공질 탄소 구조물에 관한 것이다. 좀더 상세하게는, 본 발명은 탄소 나노섬유를 포함하고 높은 표면적, 다공성, 낮은 용적밀도, 소수의 마이크로포어 및 증가된 파쇄 강도를 지닌 견고한 삼차원 구조물 및 이러한 구조물의 제조 및 사용법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이러한 견고한 다공질 구조물을 촉매 지지체, 전극, 필터, 절연체, 흡착제 및 크로마토그래피 매질을 포함한 여러 용도로의 이용과 견고한 다공질 구조물 및 탄소 구조물내에 함유된 제 2 물질을 포함하는 복합 구조물에 관한 것이다.

배경기술

불균질 촉매 반응은 석유, 석유 화학 및 화학 산업의 화학 공정에 널리 이용된다. 이러한 반응은 통상

적으로는 유동상에 반응물 및 생성물을, 고정상에는 촉매를 지닌 상태로 수행된다. 불균질 촉매 반응에서, 반응은 상간의 접촉면, 즉, 반응물 및 생성물의 유동상과 지지 촉매의 고정상간의 접촉면에서 일어난다. 따라서, 불균질 지지 촉매의 표면 특성이 이러한 촉매의 효과적인 이용에 있어 중요한 인자가 된다. 특히, 지지되는 활성 촉매의 표면적, 및 반응물의 화학적 흡착과 생성물의 탈착을 위한 표면적의 접근성이 중요하다. 이들 인자는 촉매의 활성, 즉, 반응물이 생성물로 전환되는 속도에 영향을 미친다. 촉매 및 촉매 지지체의 화학적 순도도 또한 촉매의 선택성, 즉, 촉매가 여러 산물 중 하나의 산물을 생성하는 정도, 및 촉매의 수명에 중요한 영향을 미친다.

일반적으로 촉매 활성은 촉매의 표면적에 비례한다. 따라서, 높은 특이 면적이 바람직하다. 그러나, 이러한 표면적은 반응물, 생성물 및 열 흐름에 접근 가능해야 한다. 촉매 표면에 의한 반응물의 화학적 흡착 이전에 촉매의 내부 구조 및 있는 경우, 촉매 지지체를 통해 반응물의 확산이 먼저 행해진다. 반응물이 생성물로 되는 촉매 반응이 일어난 다음에는 촉매와 촉매 지지체로부터 멀어지는 생성물의 확산이 일어난다. 열이 또한 촉매 지지체의 내부 또는 외부로 흐를 수 있어야 한다.

활성 촉매 화합물은 종종 지지체의 내부 구조상에 지지되기 때문에, 반응물, 생성물 및 열 흐름에 대한 지지체 물질의 내부 구조 접근성이 중요하다. 다공성 및 지지체 구조의 세공 크기 분포가 이러한 접근성의 척도가 된다. 촉매 지지체로 사용되는 활성탄 및 목탄은 약 1000 m²/g의 표면적 및 1 ml/g 이하의 다공성을 지닌다. 그러나, 이러한 표면적 및 다공성 50% 정도, 종종 그 이상이 마이크로포어, 즉, 2 nm 이하의 세공 직경을 지닌 세공을 수반한다. 이러한 세공은 확산의 한계로 인해 접근을 어렵게 할 수 있다. 또한, 이들은 쉽게 플라킹되어 불활성화된다. 따라서, 세공은 주로 메소포어(> 2 nm) 또는 마크로포어(> 50nm) 범위인 높은 다공성 물질이 가장 바람직하다.

이는 또한 이러한 단편이 반응 스트림에 동반된 다음 반응 혼합물로부터 분리되어야 하기 때문에 사용도중 지지 촉매가 분해되거나 소모되지 않아야 한다는 점에서 중요하다. 소모된 촉매의 대체 비용, 반응 혼합물로부터 이를 분리하는 비용 및 생성물 오염의 위험이 본 공정이 안고있는 과제이다. 기타 공정, 예를 들면, 고정 지지 촉매가 공정 스트림으로부터 여과되고 반응 지대로 재순환되는 경우, 미세 물질을 필터를 막고 공정을 방해할 수 있다.

이는 또한 촉매가 반응물과 생성물의 화학적 오염도를 최소한도로 감소시킨다는 점에서 중요하다. 촉매 지지체의 경우, 이는 지지체가 자신이 지지하는 촉매와 화학 공정 모두에 있어 잠정적인 오염원이라는 점에서 좀더 중요하다. 또한, 몇몇 촉매는 원하지 않는 경쟁 반응을 촉진, 즉, 선택성에 영향을 미치거나, 촉매를 무력화, 즉, 촉매 작용을 '억제'할 수 있는 오염에 특히 민감하다. 목탄 및 석유 잔사로 제조된 공업용 흑연 및 탄소는 일반적으로 미량의 황 또는 질소 및 생물학적 시스템에 공통인 금속을 함유하고 이러한 이유로 인해 바람직하지 못할 수 있다.

활성탄 및 기타 탄소-함유 물질을 촉매 지지체로 사용해 오는 동안, 지금까지 필요한 다공성, 세공 크기 분포도, 내소모성 및 다양한 유기 화학 반응에 유용한 순도를 모두 지니지 못하고 있다. 예를 들면, 앞서 언급했듯이, 이들 물질은 높은 표면적을 가지지만, 표면적의 대부분은 접근 불가능한 마이크로포어(즉, 직경 < 2 nm) 형태를 하고 있다.

예전에는 나노섬유 매트, 조립체 및 응집체를 제조하여 높은 탄소 순도 및 극도로 얇은 직경 섬유를 이용하여 달성되는 증가된 접근성 표면적/그램에 이용하였다. 이러한 구조물은 전형적으로 복수 개의 서로 꼬이거나 짜여진 섬유로 구성된다. 이러한 나노섬유의 표면적이 에어로겔 또는 활성화된 큰 섬유보다 작지만, 나노섬유는 실질적으로는 마이크로포어가 존재하지 않아 높은 접근성 표면적을 가진다.

기존 나노섬유 응집체, 나노섬유로 구성된 조립체 또는 매트 특징 중 하나는 낮은 기계적 보존성 및 높은 압축성이다. 섬유는 상당히 견고하지 않기 때문에 미의 구조물도 또한 쉽게 압축되거나 변형된다. 이로 인해 사용도중 구조물의 크기를 쉽게 조절하거나 유지할 수 없다. 또한, 조립체 또는 응집체내의 나노섬유는 단단하게 유지되지 않는다. 따라서, 조립체 및 응집체는 상당히 쉽게 분해되거나 소모된다. 이러한 기존의 매트, 조립체 또는 응집체는 낮은 다공성의 조밀하게 압축된 직물 매스이고/매스이거나 미세한 구조물에 한정된다.

또한, 상술된 나노섬유 구조물의 압축성은 제조방법을 포함한 여러 인자에 따라 증가할 수 있다. 예를 들면, 나노섬유의 현탁액은 현탁 유체, 특히 물을 빼낼 경우, 액체의 표면 장력이 피브릴을 조밀하게 패킹된 '매트'로 만드는 경향이 있다. 생성된 매트의 세공 크기는 섬유간의 간격에 의해 결정되는데, 이 간격은 이들 매트의 압축으로 인해, 상당히 작아지는 경향이 있다. 결과적으로, 이러한 매트의 유체 유동 특성은 좋지 않다.

다르게는, 이러한 구조물은 완력이나 전단 응력으로 쉽게 붕괴되거나 간단히 분해될 수 있다. 상술된 나노섬유 구조물은 전형적으로 부서지고/부서지거나 쉽게 압축될 수 있기 때문에 고정화 베드 또는 크로마토그래피 매질과 같은 산물에는 이용될 수 없다. 유동을 제한하지 않으면, 유체 유동력은 유연한 조립체, 매트 또는 응집체를 압축시킨다. 모세관을 통과하는 유체의 유동은 푸아즈미유 방정식으로 기술되는데 이는 유동 속도와 압력 차, 유체 점도, 통로 길이 및 모세관의 크기의 상관 방정식이다. 단위 면적당 유동 속도는 세공 크기의 제곱에 따라 달라진다. 따라서, 2배의 세공 크기는 유동 속도를 4배 증가시킨다. 보다 큰 세공을 통해 유동이 상당한 정도로 증가하기 때문에 실질적으로 나노섬유 구조에 존재하는 큰 크기의 세공은 증가된 유체 유동을 야기한다. 압축에 의한 세공 크기의 감소는 유동을 극적으로 감소시킨다. 또한, 이러한 구조물은 개개 나노섬유가 구조물로부터 영성한 상태가 되도록 전단 응력을 받을 경우 서로 떨어져서 유동과 동시에 운반된다.

앞서 설명한 바와 같이, 기존의 응집체, 매트 또는 조립체는 비교적 낮은 기계적 특성을 제공한다. 따라서, 나노섬유가 얇은, 막-형 또는 입상 구조물로 조립되어 이를 통해 유체가 통과할 것임을 사전에 보여 주었지만, 이러한 구조물은 유연하고 압축성이며 소모되는 경향이 있다. 따라서, 이러한 구조물이 유체 또는 가스 흐름과 같은 완력 또는 전단 응력을 받을 경우, 이들 구조물은 와해되고/와해되거나 압축되어 감소된 유체 유동적 특성을 지닌 조밀한, 저 다공성 매스를 생성한다. 또한, 개개 나노섬유가 높은 내부 표면적을 가지지만, 상당수의 나노섬유 구조물 표면은 구조의 압축 및 세공 크기의 결과적인

감소로 인해 접근이 불가능하다.

높은 접근성 표면적, 높은 다공성, 증가된 강도를 지니고 마이크로포어가 상당한 정도로 존재하지 않거나 없는 견고한 다공질 탄소 구조물을 제조하는 것이 바람직하다. 이는 특히 유체의 통과 및/또는 높은 기계적 보존성을 요구하는 다공성 탄소 구조물을 적용에 있어서는 사실이다. 기존의 나노섬유 구조물의 압축성 및/또는 강도의 결여는 이러한 적용에 있어 심각한 한계 또는 단점을 낳는다. 본 발명에 의해 생성된 견고한 다공질 탄소 구조물의 기계적 및 구조적 특성은 이러한 적용을 함에 있어 좀더 쉽고/쉽거나 좀더 효과적으로 만든다.

발명의 목적

따라서 본 발명의 목적은 높은 접근성 표면적을 지닌 견고한 다공질 탄소 구조물을 제공하는데 있다.

본 발명의 또다른 목적은 탄소 나노섬유를 포함한 삼차원의 견고한 다공질 탄소 구조를 지닌 물질의 조성물을 제공하는데 있다.

본 발명의 추가 목적은 나노섬유 표면 구조내에 분산된 비-탄소 입상 물질 또는 활성 부위를 지닌 견고한 다공질 탄소 구조를 제공하는데 있다.

본 발명의 또다른 목적은 낮은 용적 밀도 및 높은 다공성을 지닌 삼차원의 견고한 다공질 탄소 구조를 포함하는 물질의 조성물을 제공하는데 있고, 여기에 활성 촉매, 전기활성 종 등과 같은 하나 이상의 기능을 지닌 제 2 물질이 첨가될 수 있으며, 이로 인해 신규의 산업적 특성을 지닌 복합물을 형성하게 된다.

본 발명의 추가 목적은 견고한 다공질 탄소 구조물의 제조공정 및 이용방법을 제공하는데 있다.

본 발명의 추가 목적은 개선된 촉매 지지체, 필터 매질, 크로마토그래피 매질, 전극, EMI 차폐물 및 삼차원의 견고한 다공질 탄소 구조물에 기초한 산업적 가치를 지닌 기타 조성물을 제공하는데 있다.

본 발명의 추가 목적은 개선된 견고한 촉매 지지체와 석유, 석유 화학 및 화학 산업의 화학 공정에 유용한 고정화 베드 촉매 반응을 지지하는 촉매를 제공하는데 있다.

본 발명의 추가 목적은 높은 다공성, 활성, 선택성, 순도 및 내소모성을 지닌 개선된, 실질적으로 순수하면서, 견고한 탄소 촉매 지지체를 제공하는데 있다.

본 발명의 추가 목적은 나노섬유를 포함하는 견고한 에어로겔 복합물을 제공하는데 있다.

본 발명의 추가 목적은 매트 표면에 탄소 입자를 포함하는 견고한 탄소 나노섬유 매트를 제공하는데 있다.

본 발명의 상기 및 기타 목적과 이점은 하기의 상세한 설명과 도면으로 설명되거나 이로부터 분명해질 것이다.

발명의 요약

본 발명은 일반적으로 견고한 다공질 탄소 구조물 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 좀더 상세하게는, 본 발명은 실질적으로 마이크로포어가 존재하지 않는 높은 표면적을 지닌 견고한 다공질 구조물에 관한 것이다. 좀더 특히, 본 발명은 서로 꼬인 탄소 나노섬유로 구성된 다공질 구조물의 기계적 보존성 및/또는 강도를 증가시키는 것과 관련된다.

본 발명은 나노섬유를 섬유 교차점에서 기타 나노섬유와 결합시키거나 교차시킴으로써 탄소 구조물의 강도를 개선시키는 방법을 제공한다. 결합은 나노섬유 표면의 화학적 개질에 의한 결합 개선, '아교'제 첨가 및/또는 나노섬유의 열분해에 의해 연결점에서의 융합 또는 결합을 야기시켜 유도될 수 있다.

다공질 구조물내의 나노섬유는 개별 섬유 또는 나노섬유의 응집 입자 형태를 할 수 있다. 전자는 상당히 균일한 특성을 지닌 구조를 생성한다. 후자는 다공질 매스를 형성하기 위해 상호 결합된 나노섬유의 응집 입자로 구성된 전체적인 대구조 및 개개 응집 입자내에서 서로 꼬인 나노섬유의 소구조를 포함하는 두 부류의 구성을 지닌 구조를 생성한다.

본 발명의 또다른 측면은 특정 크기의 견고한 다공질 입상 물질, 예를 들면, 유동화 패킹 베드에 이용하기 적당한 크기의 다공질 입상 물질의 제공능에 관한 것이다. 본 방법은 복수 개의 탄소 나노섬유 또는 응집체를 제조하고, 이들의 교차점에서 나노섬유 또는 응집체를 융합시켜 큰 부피의 고품질 매스를 형성한 다음 고품질 매스를 원하는 용도로 적당한 크기, 예를 들면, 패킹 베드의 형성에 적당한 입자 크기를 지닌 견고한 다공질의 높은 표면적 입상 물질로 크기를 감소시키는 것과 관련된다.

본 발명의 또다른 측면에 따르면, 나노섬유는 졸-겔 중합을 통해 에어로겔 또는 건조겔 복합물에 혼입된다.

본 발명의 또다른 양태에 따르면, 구조물은 필터 매질, 촉매 지지체, 필터, 흡착제, 예를 들면, 연료 셀의 전극과 배터리에 이용되는 전기활성 물질, 및 크로마토그래피 매질로 이용된다. 탄소 구조물은 입상 고형물, 전기활성 성분 또는 촉매 활성이 있는 금속 또는 금속-함유 화합물과 함께 구조를 이루는 복합물의 제형에 유용한 것으로 밝혀졌다.

도면의 간단한 설명

도 1은 열분해 이전에 산화된 피브릴로부터 제조된 견고한 다공질 탄소 구조의 SEM 현미경 사진도.

도 2는 세로축이 탈착 세공 부피를 나타내고 가로 축이 세공 직경을 나타내는, 산화된 나노섬유로부터 제조된 견고한 탄소 구조에 대한 흡착/탈착에 의한 누적 세공 용적을 나타낸 그래프도.

도 3은 세로 축이 탈착 세공 부피를 나타내고 가로 축이 세공 직경을 나타내는, '그 자체'의 나노섬유로

부터 제조된 견고한 탄소 구조에 대한 흡착/탈착에 의한 누적 세공 용적을 나타낸 그래프도.

도 4는 본 발명의 양태에 따른 복합 건조겔 및 에어로겔 제조방법의 흐름도.

정의

용어 '조립체', '매트' 또는 '응집체'는 한데 교인 개개 나노섬유 매스의 배열구조를 나타낸다. 용어 '조립체'는 균일한 특성을 지닌 풀이 성긴 느슨한 구조를 포함한다. 용어 '매트'는 비교적 조밀한 펠트-형 구조를 나타낸다. 용어 '응집체'는 조밀하면서, 극미한 입상 구조를 나타낸다. 좀더 상세하게는, 용어 '조립체'는 적어도 1차원 축을 따라 비교적 또는 실질적으로 균일한 물리적 특성을 지닌 구조물을 나타내고 바람직하게는 조립체의 한 면 이상에서 비교적 또는 실질적으로 균일한 물리적 특성, 즉, 평면에서 등방적인 물리적 특성을 가진다. 조립체는 균일하게 분산된 개개 상호 연결된 나노섬유 또는 연결된 나노섬유 응집체 매스를 포함할 수 있다. 기타 양태에서, 완전한 조립체는 하나 이상의 물리적 특성에 있어 비교적 또는 실질적으로 등방성이다. 쉽게 측정될 수 있는 물리적 특성과 이로 인해 결정된 균일성 또는 등방성은 고유 저항 및 광학 밀도를 포함한다.

용어 '접근성 표면적'은 표면적이 마이크로포어(즉, 2 nm 이하의 직경 또는 단면을 지닌 세공)를 포함하고 있지 않음을 의미한다.

용어 '유체 유동 속도성'은 유체 또는 가스가 고형 구조를 통과하는 능력을 말한다. 예를 들면, 이 속도에서 임의 용적의 유체 또는 가스는 특정 단면적 및 특정 두께 또는 높이 차를 지닌 삼차원 구조를 통해 구조를 가로질러 통과한다(즉, ml/분/cm²/mil 두께).

용어 '등방성'은 측정 방향에 상관없이, 평면 또는 구조 용적내의 물리적 특성에 대한 모든 측정값이 상수임을 의미한다. 평균적인 공간값을 고려하기 위해 이러한 비-고형 조성물의 측정은 대표적인 구조 샘플상에서 행해져야 함이 이해된다.

용어 '나노섬유'는 1 마이크로 이하의 단면(예를 들면, 가장자리를 지닌 각진 섬유) 또는 직경(예를 들면, 환형 섬유)을 지닌 연신된 구조물을 말한다. 이러한 구조물은 공동(hollow) 또는 고형물일 수 있다. 따라서, 이 용어는 '버키 튜브' 및 '나노튜브'를 포함한다. 이 용어는 하기에 추가로 정의된다.

용어 '내부 구조'는 섬유의 상대적인 배향, 섬유 배향의 다양성과 전체 평균적인 섬유 배향, 섬유들간의 인접성, 섬유와 공간 및/또는 세공의 연결에 의해 형성된 유동 채널 또는 통로의 크기, 형상, 수 및 배향 사이의 틈 및 간격에 의해 형성된 공간 또는 세공을 포함하는 조립체의 내부 구조를 말한다. 또다른 양태에 따르면, 본 구조는 또한 조립체를 형성하는 응집체 입자의 크기, 간격 및 배향과 관련된 특성을 포함할 수 있다. 용어 '상대적인 배향'은 개개 섬유 또는 응집체와 나머지 것들에 대한 배향(즉, 정렬 대 비-정렬)을 말한다. 섬유 또는 응집체 배향의 '다양성' 및 '전체 평균'은 구조물내에서 섬유 배향의 범위(구조의 외부 표면에 대한 배열 및 배향)를 나타낸다.

용어 '물리적 특성'은 본래, 측정 가능한 다공질 구조의 특성, 예를 들면, 표면적, 고유 저항, 유체 유동성, 밀도, 다공성 등을 의미한다.

용어 '상대적인'은 구조물의 축을 따라, 또는 이의 한 면 또는 이의 내부에서 측정할 경우, 여러 경우가 있을 수 있겠지만, 95%의 물리적 특성값이 평균 값의 $\pm 20\%$ 내인 것을 의미한다.

용어 '실질적으로'는 구조물의 축을 따라, 또는 이의 한 면 또는 이의 내부에서 측정할 경우, 여러 경우가 있을 수 있겠지만, 95%의 물리적 특성값이 평균 값의 $\pm 10\%$ 내인 것을 의미한다.

용어 '실질적으로 등방성' 또는 '상대적인 등방성'은 상술된 물리적 특성값에서의 변화 범위에 상응한다.

발명의 상세한 설명

나노섬유

용어 나노섬유는 피브릴, 휘스커, 나노튜브, 버키튜브 등을 포함한 매우 작은 직경을 지닌 다양한 섬유, 특히 탄소 섬유를 말한다. 이러한 구조물은 크기 및 형상으로 인해 구조중으로 혼입될 경우 상당한 표면적을 제공한다. 또한, 이러한 섬유는 고 순도 및 균일성을 지닐 수 있다.

바람직하게는, 본 발명에 사용되는 나노섬유는 1 마이크로 이하, 바람직하게는 약 0.5 이하의 직경을 가진다.

본 발명의 바람직한 양태에 따라, 탄소 피브릴을 사용하여 견고한 조립체를 형성한다. 탄소 피브릴은 3.5 내지 70 nm 범위의 직경을 가지도록 제조될 수 있다.

본 적용에서 언급되는 피브릴, 버키튜브, 나노튜브 및 휘스커는 보강 물질로 시판되는 연속 탄소 섬유와는 구분된다. 원하는 크기를 가지지만, 필수적으로 한정된 중횡비를 지닌 나노섬유와는 대조적으로, 연속 탄소 섬유는 적어도 10, 종종 10 이상의 중횡비(L/D)를 가진다. 연속 섬유의 직경도 또한 항상 $>1.0 \mu\text{m}$ 이고 전형적으로는 5 내지 7 μm 인 피브릴의 것보다는 크다.

연속 탄소 섬유는 유기 전구체 섬유, 일반적으로 레이온, 폴리아크릴로니트릴(PAN) 및 피치를 열분해시켜 제조된다. 따라서, 이는 구조내부에 헤테로 원자를 포함할 수 있다. '제조된' 연속 탄소 섬유 흑연 성질이 변하지만, 차후 흑연화 단계를 거칠 수 있다. 흑연화 정도, 흑연면의 배향 및 결정성의 차이, 존재하는 경우, 헤테로 원자의 존재 가능성 및 심지어 기질 직경의 절대차는 연속 섬유를 나노섬유 화학에 있어 불충분하도록 만든다.

탄소 피브릴은 1.0μ 이하, 바람직하게는 0.5μ 이하, 좀더 바람직하게는 0.2μ 이하이고 가장 바람직하게는 0.05μ 이하의 직경을 지닌 연속 탄소 침착물이다. 이는 다양한 형태로 존재하고 금속 표면에 다

양한 탄소-합유 가스를 촉매 분해시켜 제조되어 왔다. 이러한 연속 탄소 침착물은 대부분 전자 현미경의 출현으로 인해 관측되었다. 충분한 초기 조사 및 참조 사항은 문헌[참조: Baker and Harris, Chemistry and Physics of Carbon, Walker and Thrower ed., Vol. 14, 1978, p.83 및 Rodriguez, N., J. Mater. Research, Vol. 8, p.3233(1993)]에서 발견되었고, 이들 각각은 본원에서 참조 문헌으로 인용된다(본원에서 참조문헌으로 인용되는 문헌[참조: Obelin, A. and Endo, M., J. of Crystal Growth, Vol. 32 (1976), pp. 335-349]).

본원에서 참조문헌으로 인용되는 Tennent의 미국 특허 제 4,663,230 호는 연속 열 탄소 오버코트가 존재하지 않고 실질적으로는 피브릴 축과 평행한 복수개로 배형된 흑연질 외부층을 지닌 탄소 피브릴에 관해 기술하고 있다. 이들이 c-축을 지닌 것으로 특징지어질 수 있는 경우, 이 축은 굵은 흑연층의 접선, 실질적으로는 원통형 축에 수직이다. 이들은 일반적으로 0.1 μ 를 초과하지 않는 직경 및 최소 5인 길이 : 직경비를 가진다. 원한다면 이들은 연속 열 탄소 오버코트, 즉, 이들을 제조하는데 이용되는 가스 공급물의 열 분해로 인한 열분해 침착 탄소가 존재하지 않는다. 제공된 Tennent 발명은 보다 작은 직경 피브릴, 전형적으로는 35 내지 700 Å (0.0035 내지 0.070 μ) 및 규칙적인 '성장된' 흑연질 표면에 접근한다. 열분해 탄소 외부층이 없는 보다 덜 완벽한 구조의 피브릴 탄소도 또한 개발되었다.

본원에서 참조문헌으로 인용되는 Tennent 등의 미국 특허 제 5,171,560 호는 열 오버코트가 없고 피브릴 축과 실질적으로 평행인 흑연질층을 지니고 있어 피브릴 축상에서 상기 층의 돌출부가 최소 두 피브릴 직경의 거리 정도로 확장되는 탄소 피브릴에 관해 기술하고 있다. 전형적으로, 이러한 피브릴은 실질적으로는 상당히 일정한 직경의 원통형, 흑연질 나노섬유이고 c-축이 원통형 축과 실질적으로 수직인 원통형 흑연질 시이트를 포함한다. 이는 실질적으로 열분해로 침착된 탄소를 보유하지 않고, 0.1 μ 이하의 직경 및 5 이상의 길이 : 직경비를 가진다. 이러한 피브릴은 본 발명의 주된 관심사이다.

피브릴 축상에서 흑연층의 돌출이 두 피브릴 직경 이하의 간격으로 확장될 경우, 흑연질 나노섬유의 탄소 평면은 단면의 경우, 헤링본(herring bone) 형상을 취한다. 이를 피쉬본(fishbone) 피브릴이라 한다. 본원에서 참조 문헌으로 인용되는 미국 특허 제 4,855,091 호는 실질적으로 열분해 오버코트없이 피쉬본 피브릴의 제조 과정을 제공한다. 이러한 피브릴은 또한 본 발명의 실시예 유용하다.

본 발명의 한 양태에 따르면, 산화된 나노섬유를 이용하여 견고한 다공질 조립체를 형성한다. 본원에서 참조 문헌으로 인용되고, 1989년 5월 15일자에 출원된 McCarthy 등의 미국 특허 출원 제 351,967 호는 피브릴 표면을 산화시키기에 충분한 반응 조건(예를 들면, 시간, 온도, 및 압력)하에 황산(H₂SO₄)과 칼륨 클로레이트(KClO₄)를 포함하는 산화제와 피브릴을 접촉시키는 것으로 구성된 탄소 피브릴 표면의 산화 공정에 관해 기술하고 있다. McCarthy 등의 공정에 따라 산화된 피브릴은 비-균일하게 산화되는데, 즉, 탄소 원자가 카복실, 알데히드, 케톤, 페놀 및 기타 카보닐 그룹의 혼합물로 치환된다.

피브릴은 또한 질산 처리에 의해 비-균일하게 산화되어 왔다. 국제 출원 PCT/US94/10168은 작용 그룹의 혼합물을 함유한 산화된 피브릴의 형성에 관해 기재하고 있다. Hoogenraad, M. S. 등(1994년 9월, 벨기에 브뤼셀에서 불균질 촉매 제조를 기초로 한 제 6 회 국제 기술 회의에서 제출된 'Metal Catalysts supported on a Novel Carbon Support')도 또한 피브릴-지지 귀금속의 제조시 우선적으로 피브릴 표면을 질산으로 산화시키는 것이 유리하다는 것을 발견했다. 산을 이용한 이러한 전처리는 탄소-지지 귀금속 촉매의 제조에 있어 표준 단계이고, 보통의 이러한 탄소원을 제공할 경우, 이는 작용화시키는 만큼 바람직하지 않은 물질의 표면을 맑게해 주는 작용을 한다.

공개된 논문에서, McCarthy 및 Bening[참조문헌: Polymer Preprints ACS Div. of Polymer Chem. 30 (1) 420 (1990)]은 산화된 피브릴 유도체를 제조하여 표면이 다양한 산화 그룹을 포함함을 입증했다. 이들이 제조한 화합물, 페닐히드라존, 할로방향족에스테르, 탈륨염 등은 분석 효용, 예를 들면, 밝게 착색되거나, 몇몇 기타 강하고 쉽게 구분되면서 차별적인 신호를 나타냄으로 인해 선별된다. 이러한 화합물은 사소하게는, 분리되지 않고 본원에서 기술된 유도체와 다르다.

나노섬유는 수소 퍼옥사이드, 클로레이트, 질산 및 기타 적당한 시제를 이용하여 산화될 수 있다.

구조 내의 나노섬유는 본원에서 참조 문헌으로 인용되고, 'Functionalized Fibrils'이라는 표제하에, 1995년 12월 8일자에 출원된, Hoch 및 Moy 등의 미국 특허 출원 제 08/352,400 호에서 설명된 바와 같이 추가로 작용화될 수 있다.

상술된 촉매적으로 성장된 피브릴과 유사한 형상의 탄소 나노튜브는 고온 탄소 마크에서 성장된다(본원에서 참조문헌으로 인용되는 Iijima, Nature 354 56 1991). 일반적으로 이러한 마크-성장된 나노섬유는 초기에 촉매적으로 성장된 Tennent의 피브릴과 동일한 형상을 지니는 것으로 받아들여지고 있다(본원에서 참조문헌으로 인용되는 Weaver, Science 265 1994). 마크 성장된 탄소 나노섬유 또한 본 발명에 유용하다.

본 나노섬유는 또한 본원에서 참조 문헌으로 인용되고, 동일자에 출원된 'High Surface Area Nanofibers, Methods of Making, Methods of Using and Products Containing Same'의 표제의 미국 연방 출원 제 60/017,787(CMS 일람 번호: 370077-3630)호에 기재된 높은 표면적의 나노섬유일 수 있다.

나노섬유 응집체 및 조립체

'결합되지 않은' 전구체 나노섬유는 개별 섬유, 섬유의 응집체 또는 이 둘 모두의 형태를 할 수 있다.

탄소 피브릴을 사용할 경우, 존재하는 경우, 응집체는 일반적으로 새 동지, 빗질된 실 또는 성긴 네트 형상을 한다. 응집체가 좀더 '얽힐'수록, 높은 다공성을 원하는 경우 적당한 조성물을 달성하는데 보다 많은 공정을 필요로 할 것이다. 이는 빗질된 실 또는 성긴 네트 응집체의 선택이 대부분의 적용에 가장 바람직함을 의미한다. 그러나, 일반적으로는 새 동지 응집체로 충분할 것이다.

나노섬유 매트 또는 조립체는 수성 또는 유기 매질에 나노섬유를 분산시킨 다음 나노섬유를 여과하여 제조된다. 조립체는 또한 혼합기에서 나노섬유를 페놀 수지와 같은 탄화성 수지와 친밀하게 혼합한 다음, 압출 또는 펠렛화 및 열 분해시켜 제조되어 왔다. 매트는 또한 유체, 예를 들면, 프로판과 같은

유기 용매에서 나노섬유의 겔 또는 페이스트를 형성한 다음 겔 또는 페이스트를 매질의 임계 온도 이상의 온도로 가열하고, 초임계 유체를 제거한 다음 최종적으로 본 공정이 수행되는 용기로부터 생성된 다공질 매트 또는 플러그를 제거함으로써 제조되어 왔다. 참조: 본원에서 참조 문헌으로 인용되고, 'Three-Dimensional Macroscopic Assemblages of Randomly Oriented Carbon Fibrils and Composites Containing Same'라는 표제를 한, Tennent 등의 미국 특허 출원 제 08/428,496 호.

나노섬유는 또한 임의로 서로 꼬인 나노섬유와 유사한 새 동지('BN') 볼을 형성하는 여러 형상(주사 전자 현미경으로 관측)을 지닌 응집체; 또는 상당히 동일한 상대적 배향을 지니고, 빗질된 실('CY')의 모습을 지닌 직선 내지 약간 굽거나 꼬인 탄소 나노섬유 다발로 구성된 응집체, 예를 들면, 각 나노섬유의 서로 축(개별적으로 굽거나 꼬임에도 불구하고)은 다발에서 주위 나노섬유의 것과 동일한 방향으로 확장됨; 또는 '성긴 네트'('ON') 구조를 형성하기 위해 서로 느슨하게 꼬인 직선 내지 약간 굽거나 꼬인 나노섬유로 구성된 응집체와 같이 제조될 수 있다. 성긴 네트 구조에서 나노섬유의 꼬임은 빗질된 실 응집체(여기서 개개 나노섬유는 실질적으로 동일한 상대적 배향을 가짐)에서 관측된 것보다 크지만 새 동지의 것보다는 작다. CY 및 ON 응집체는 구조 전체를 통해 균일한 특성을 원하는 복합물 조직에서 유용한 BN보다 좀더 쉽게 분산된다. 개개 나노섬유 가닥의 실질적인 선형성은 또한 응집체가 EMI 차폐 및 전기적 적용에 유용하도록 한다.

응집체의 형상은 촉매 지지체의 선택에 따라 조절된다. 구형 지지체는 새 동지 응집체 형성을 야기하는 모든 방향으로 나노섬유를 생성시킨다. 빗질된 실 및 성긴 네트 응집체는 하나 이상의 쉽게 절단 가능한 평면, 예를 들면, 하나 이상의 쉽게 절단 가능한 표면과 적어도 1 m²/g의 표면적을 지닌 지지체 물질상에 침착된 철 또는 철-합유 금속 촉매 입자를 지닌 지지체를 이용하여 제조된다. 1995년 6월 6일자에 출원되어, 본원에서 참조 문헌으로 인용되는 'Improved Methods and Catalysts for the Manufacture of Carbon Fibrils' 표제의 Moy 등의 미국 특허 출원 제 08/469,430 호는 다양한 형상(주사 전자 현미경으로 관측)을 지닌 응집체와 같이 제조된 피브릴에 관해 기술하고 있다.

탄소 나노섬유 응집체 형성에 관한 추가 설명은 Tennent의 미국 특허 제 5,165,909 호; Moy 등의 미국 특허 제 5,456,897 호; 1988년 1월 28일자에 출원된 Snyder 등의 미국 특허 출원 제 149,573 호, 및 1989년 1월 28일자에 출원된('Carbon Fibrils') WO 89/07163의 PCT 출원 제 US89/00322 호, 및 1989년 9월 28일자에 출원된 Moy 등의 미국 특허 출원 제 413,837 호 및 1990년 9월 27일자에 출원된('Fibril Aggregates and Method of Making Same') WO 91/05089의 PCT 출원 제 US90/05498 호, 및 1995년 6월 7일자에 출원된 Mandeville 등의 미국 출원 제 08/479,864 호 및 1984년 10월 27일자에 출원된 Bening 등의 미국 출원 제 08/329,774 호 및 1994년 8월 2일자에 출원된 미국 출원 제 08/284,917 호 및 1994년 10월 11일자에 출원된 Moy 등의 미국 출원 제 07/320,564 호에서 발견할 수 있고, 이들 모두는 본 발명의 동일한 양수인에게 양도되었으며 본원에서 참조 문헌으로 인용된다.

견고한, 다공질 탄소 구조물 및 이의 제조방법

본 발명은 나노섬유로부터 견고한, 다공질 구조물을 생성하는 방법에 관한 것이다. 생성된 구조물은 촉매, 크로마토그래피 여과 시스템, 전극 및 배터리 등에 이용될 수 있다.

1. 견고한 다공질의 탄소 나노섬유 구조물

본 발명에 따른 견고한 다공질의 탄소 구조물은 고도로 접근 가능한 표면적을 가진다. 즉, 본 구조물은 높은 표면적을 가지지만, 실질적으로는 마이크로포어(즉, 2 nm 이하의 직경 또는 단면을 지닌 세공)가 존재하지 않는다. 본 발명은 한데 꼬인 탄소 나노섬유를 포함하는 다공질 구조물의 기계적 보존성 및/또는 강도를 증가시키는 것과 관련된다. 본 발명에 따라 제조된 본 구조물은 종래의 나노섬유 구조물보다 높은 파쇄 강도를 가진다. 본 발명은 나노섬유를 섬유 교차점에서 기타 나노섬유와 결합시키거나 교차시킴으로써 탄소 구조물의 강도를 증가시키는 방법을 제공한다. 결합은 결합 개선을 위해 나노섬유 표면의 화학적 개질, '야교'제 첨가 및/또는 연결점에서 융합 또는 결합을 유도하기 위해 나노섬유를 열분해시켜 유도될 수 있다.

나노섬유는 개별 섬유 또는 나노섬유의 응집 입자의 형태를 할 수 있다. 전자는 상당히 균일한 특성을 지닌 구조를 생성한다. 후자는 함께 결합된 나노섬유 응집 입자를 포함한 전체 대구조 및 개개 응집 입자내에서 한데 꼬인 나노섬유의 소구조를 포함한 두 부류의 구성을 지닌 구조를 생성한다.

한가지 양태에 따르면, 개개의 개별 나노섬유가 본 구조를 형성한다. 이 경우, 입자내의 개개 피브릴 가닥의 분포는 가닥간에 상당히 일정한 간격을 유지하면서 실질적으로는 균일하다. 이러한 간격(기존 지지체의 세공과 유사)은 구조물의 밀도에 따라 다르고 대략적으로는 가장 조밀한 때 15 nm(산화된 피브릴로부터 압축된 디스크, 밀도 = 1-1.2 g/cc)에서 가장 가벼운 입자에서는 평균 50 내지 60 nm(예를 들면, 성긴 네트 응집체로부터 형성된 고휘 매트) 범위이다. 종래의 탄소 지지체에서 마이크로포어(<2 nm)에 상당하는 공동 또는 공간은 존재하지 않는다. 도 1은 개별적으로 산화된 나노섬유를 이용하여 형성된 나노섬유 구조의 SEM 사진이다.

이러한 견고한 다공질 물질은 예를 들면, 고정화-베드의 탄소-지지 촉매에서 이용되는 현재 입수 가능한 높은 표면적 물질보다 우수하다. 구조의 단단함, 다공성(세공 용적 및 세공 구조), 및 탄소의 순도는 상당한 정도로 개선되었다. 이들 특성을 비교적 높은 표면적과 결합하면 유용한 특성을 지닌 독특한 물질을 생성하게 된다. 또한, 기타 탄소 지지체(다른 종류의 것은 아님)의 어느 것도 접근 불가능한 마이크로포어에 덮힌 대부분의 면적을 지니지 않고서는 400 m²/g 정도의 높은 표면적을 지니지 못한다.

본 발명의 한 양태는 실질적으로 마이크로포어가 없는, 약 100 m²/gm 이상의 접근성 표면적을 지니고 약 1 lb 이상의 파쇄 강도를 지닌 견고한 다공질 탄소 구조에 관한 것이다. 바람직하게는, 본 구조는 한데 꼬여, 서로 연결된 탄소 나노섬유를 포함하고 여기서는 표면적의 1% 이하를 마이크로포어가 차지한다.

바람직하게는, 본 구조물은 50 중량% 이상, 바람직하게는 80 중량% 이상, 좀더 바람직하게는 95 중량% 이상, 가장 바람직하게는 99 중량% 이상의 탄소 순도를 가진다.

바람직하게는, 산화된 나노섬유로 제조된 본 구조물(1/8 인치 직경의 원통형 압출물의 형태로 측정)은 5 lb/in 이상, 좀더 바람직하게는 10 lb/in 이상, 더욱더 바람직하게는 15 lb/in 이상, 가장 바람직하게는 20 lb/in 이상의 파쇄 강도를 가진다.

바람직하게는, '그 자체' 나노섬유로 제조된 본 구조물(1/4 직경의 펠렛 형태로 측정)은 20 lb/in 이상, 좀더 바람직하게는 약 40 lb/in 이상, 더욱더 바람직하게는 약 60 lb/in 이상, 가장 바람직하게는 약 70 lb/in 이상의 파쇄 강도를 가진다.

또다른 양태에 따르면, 견고한 다공질 탄소 구조는 약 100 m²/g 이상의 접근성 표면적, 약 5 lb/in 이상의 파쇄 강도 및 0.8 g/cm³ 이상의 밀도를 지닌다. 바람직하게는, 본 구조는 실질적으로는 마이크로포어가 존재하지 않는다.

또다른 양태에 따르면, 견고한 다공질 탄소 구조는 실질적으로 마이크로포어가 존재하지 않는, 약 100 m²/gm 이상의 접근성 표면적, 약 0.5 cc/g 이상의 다공성, 95 중량% 이상의 탄소 순도 및 약 5 lb/in 이상의 파쇄 강도를 지닌다.

본 구조는 바람직하게는 0.8 g/cm³ 이상의 밀도를 가진다. 또다른 양태에 따르면, 본 구조는 바람직하게는 1.0 g/cm³ 이상의 밀도를 가진다.

바람직하게는, 본 구조는 약 100 m²/g 이상, 좀더 바람직하게는 150 m²/g 이상, 더욱더 바람직하게는 200 m²/g 이상, 더욱더 바람직하게는 300 m²/g 이상, 가장 바람직하게는 400 m²/g 이상의 접근성 표면적을 가진다.

한가지 양태에 따르면, 본 구조는 구조 전체에 균일하면서 고르게 분포된 나노섬유를 포함한다. 즉, 본 구조는 견고하면서 균일한 나노섬유 조립체이다. 본 구조는 나노섬유간에 실질적으로 균일한 통로 및 간격을 포함한다. 통로 또는 간격은 각각이 실질적으로 동일한 단면을 가지고 상당히 고르게 간격 지워진다는 점에서 균일하다. 바람직하게는, 나노섬유간의 평균 거리는 약 0.03 마이크로미터 이하에서 약 0.005 마이크로미터 이상이다. 평균 거리는 구조의 밀도에 따라 달라질 수 있다.

또다른 양태에 따르면, 본 구조는 상기 구조를 형성하기 위해 상호 연결된 나노섬유 응집 입자 형태를 한 나노섬유를 포함한다. 이들 구조물은 상호 연결된 응집 입자간에 보다 큰 응집 공간 및 응집 입자 내의 개개 나노섬유간에 보다 작은 나노섬유 공간을 포함한다. 바람직하게는, 개개 응집체간의 평균 최장거리는 약 0.1 마이크로미터 이하에서 약 0.001 마이크로미터 이상이다. 응집체 입자는 예를 들면, 중앙 축이 일반적으로 서로에 대해 평행하게 배치되어 임의로 꼬인 나노섬유 유사 새 동지 볼 입자 및/또는 나노섬유 다발을 포함할 수 있다.

나노섬유는 약 1 마이크로미터 이하의 평균 직경을 가진다. 바람직하게는, 0.5 마이크로미터 이하, 좀더 바람직하게는 0.1 마이크로미터 이하, 더욱더 바람직하게는 0.05 마이크로미터 이하, 가장 바람직하게는 0.01 마이크로미터 이하이다.

바람직하게는, 나노섬유는 실질적으로는 상당히 일정한 직경을 지닌 원통형이고, 피브릴 축이 중심이 된 흑연질 또는 그래페닉(graphenic)층을 지니면서 실질적으로는 열분해로 침착된 탄소가 존재하지 않는 탄소 피브릴이다.

본 발명의 또다른 측면은 특정 크기의 견고한 다공질 입상 물질 또는 펠렛의 제공능에 관한 것이다. 예를 들면, 이는 유통화 패킹 베드에 이용하기 적당한 크기의 다공질 입상 물질 또는 펠렛이다. 본 방법은 복수개의 탄소 나노섬유 또는 응집체를 제조하고, 교차점에서 응집체 또는 나노섬유를 융합하거나 교착시켜 큰 견고한 크기의 고휘 매스를 형성한 다음 고휘 매스를 원하는 용도로 적당한 크기, 예를 들면, 패킹 베드의 형성에 적당한 입자 크기를 지닌 견고한 다공질의 높은 표면적 입상 물질로 크기를 감소시키는 것과 관련된다.

상술된 구조물은 섬유 교차점에서 나노섬유를 기타 나노섬유와 결합시키거나 교착시켜 형성된다. 결합은 나노섬유 표면의 화학적 개질에 의한 결합 개선, '아교'제 첨가 및/또는 나노섬유의 열분해에 의해 연결점에서의 융합 또는 결합을 야기시켜 유도될 수 있다.

견고한, 높은 다공성 구조물은 표면 개질 나노섬유(즉, 표면이 산화된 나노섬유)의 유무에 상관없이, 일정한 나노섬유 또는 나노섬유 응집체로부터 형성될 수 있다. 나노섬유 구조물의 안정성을 증가시키기 위해, 구조의 교차점에서 중합체를 침착시킬 수 있다. 이는 저분자량의 중합체 시멘트(즉, 분자량이 약 1,000 이하) 희석액을 이용하여 조립체를 침투시킨 다음 용매를 휘발시켜 달성될 수 있다. 모세관력은 나노섬유 교차점에서 중합체를 집중시킬 것이다. 상당한 정도로 강성 및 구조의 보존성을 증가시키기 위해, 나노섬유 교차점의 단지 소 분획이 시멘트화될 필요가 있음이 이해된다.

본 발명의 한 양태는

(a) 매질에 복수개의 나노섬유를 분산시켜 현탁액을 형성한 다음;

(b) 현탁액으로부터 매질을 분리하여 구조를 형성하는 단계를 포함한, 최소 100 m²/g 이상의 표면적을 지닌 견고한 다공질 탄소 구조의 제조방법에 관한 것으로, 나노섬유는 상호 연결되어 구조내의 나노섬유 교차점에서 결합된 한데 꼬인 나노튜브의 견고한 구조를 형성한다.

나노섬유는 구조 전체에 걸쳐 균일하면서 고르게 분포될 수 있고 구조를 형성하기 위해 상호 연결된 응집 입자 형태를 할 수 있다. 전자를 원하는 경우, 나노섬유는 매질 전체에 걸쳐 분산되어 개개 나노섬유 분산액을 형성한다. 후자를 원하는 경우, 나노섬유 응집체는 매질에 분산되어 슬러리를 형성하고 응집 입자는 아교제와 서로 연결되어 상기 구조를 형성한다.

사용되는 매질은 물과 유기 용매로 구성된 그룹으로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, 매질은 알

콜, 글리세린, 계면 활성제, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 이민 및 폴리프로필렌 글리콜로 구성된 그룹으로부터 선택된 분산제를 포함한다.

(1) 응집체에서 아교제의 미세한 분산을 허용하고; (2) 또한 혼합물이 건조될시의 붕괴로부터 응집체의 내부 구조를 유지시키는 주형제로 작용하는 매질을 선택해야 한다.

한가지 바람직한 양태는 분산 매질과 같은 물 또는 알콜에 용해되는 폴리에틸렌 글리콜(PEG)과 글리세롤의 배합물, 및 저분자량의 페놀-포름알데히드 수지 또는 기타 탄화 가능한 중합체 또는 탄수화물(전분 또는 당)과 같은 탄화성 물질을 이용한다.

표면이 산화된 나노섬유를 이용하면, 나노섬유는 매질에 분산되기 이전에 산화되고 나노섬유 교차점에서 결합에 의해 견고한 구조를 형성하는 자가-부착성이다. 본 구조는 차후 열분해로 인해 산소를 제거할 수 있다.

또다른 양태에 따르면, 나노섬유는 아교제를 이용하여 현탁액에서 분산되고 아교제는 나노섬유와 결합하여 견고한 구조를 형성한다. 바람직하게는, 아교제는 탄소를 포함하고, 좀더 바람직하게는 아교제는 열분해될 경우, 탄소만을 남기는 물질로부터 선택된다. 따라서, 이러한 아교제를 이용하여 형성된 구조는 차후 열분해되어 아교제를 탄소로 전환시킬 수 있다.

바람직하게는, 아교제는 셀룰로스, 탄수화물, 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 나일론, 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리아미드 및 페놀 수지로 구성된 그룹으로부터 선택된다.

본 발명의 추가 양태에 따르면, 분리 단계는 현탁액을 여과시키거나 현탁액으로부터 매질을 제거하는 것을 포함한다.

또다른 양태에 따르면, 현탁액은 유체에 나노섬유를 포함한 겔 또는 페이스트이고 분리는

- (a) 압력 용기에서 겔 또는 페이스트를 유체의 임계 온도 이상의 온도로 가열하고
- (b) 압력 용기로부터 초임계 유체를 제거한 다음;
- (c) 압력 용기로부터 구조를 제거하는 단계를 포함한다.

아교제를 함유한 용매/분산제 혼합물에서 나노섬유 응집체의 등장성 슬러리 분산액은 응집체를 파괴함이 없이 와링 블렌더 또는 혼합기를 이용하여 달성될 수 있다. 나노섬유 응집체는 수지 입자를 쪼아매어 분산되지 못하도록 한다.

이러한 혼합물은 그 자체로 이용되거나, 충분한 용매를 제거하기 위해 여과되어 높은 나노섬유 함량(대략 5 내지 20 건조 중량% 기준)을 지닌 케이크를 얻는다. 이 케이크는 성형, 압출 또는 펠렛화될 수 있다. 성형된 형상은 추가 건조 형태를 붕괴하지 못할 정도로 충분히 안정하다. 용매를 제거함과 동시에, 아교제 입자와 함께 분산제 분자는 농축되고 나노섬유 응집체내의 나노섬유 가교점, 및 응집체의 외부 가장자리에 집결될 것이다. 혼합물이 추가로 건조되고 결국 탄화될 경우, 응집체와 응집체 자체 내의 나노섬유 가닥은 접촉 지점에서 함께 교착되어진다. 응집 구조물은 붕괴되지 않기 때문에, 비교적 견고하면서, 매우 다공질인, 저 밀도의 입자가 형성된다.

상술한 바와 같이, 견고한, 다공질 구조물도 아교제의 유무와 상관없이 산화된 나노섬유를 이용하여 형성될 수 있다. 탄소 나노섬유는 산화 후 자가-부착된다. 상당히 견고하면서, 조밀한 매트는 산화된 나노섬유를 고도로 분산(개별화된 가닥의 경우), 여과 및 건조시켜 형성된다. 건조된 매트는 산소 함량에 따라 1 내지 1.2 g/cc의 밀도를 가지고, 체질에 의해 연마되고 크기화될 정도로 견고하다. 측정된 표면적은 약 275 m²/g이다.

실질적으로 생성된 견고한 구조내의 모든 산소는 약 600 °C, 유동 가스, 예를 들면 아르곤에서 입자를 열분해시켜 제거될 수 있다. 밀도는 약 0.7 내지 0.9 g/cc로 감소되고 표면적은 약 400 m²/g으로 증가한다. 하소된 입자의 세공 부피는 수분 흡수로 측정할 경우, 약 0.9 내지 0.6 cc/g이다.

산화된 나노섬유는 또한 아교제와 함께 사용될 수 있다. 산화된 나노섬유는 아교제와 주형제 모두에 부착하기 위한 접착점을 가지기 때문에 우수한 출발 물질이다. 후자는 건조시에 입자 또는 매트 내 내부 구조를 보유하는 작용을 하여, 원래 나노섬유 응집체의 높은 다공성 및 낮은 밀도를 유지한다. 우수한 분산액은 폴리에틸렌이민 셀룰로스(PEI 셀)와 같은 물질을 이용하여 산화된 나노섬유를 슬러리화시켜 수득되는데, 여기서 기본적인 이민의 기능은 카복실산 작용화 피브릴과 강한 정전기적 상호 작용을 형성한다. 혼합물을 여과시켜 매트를 형성한다. 650°C 이상의 온도, 불활성 대기에서의 열분해는 PEI 셀을 나노섬유 응집체를 함께 융합시켜 견고한 구조를 만드는 작용을 하는 탄소로 전환시킨다. 결과는 견고하면서, 상당히 순수한 탄소 구조이다.

고형 성분도 또한 구조 형성 이전에 부가제를 나노섬유 분산액과 혼합시켜 구조내부로 혼입될 수 있다. 건조 구조내의 기타 고형물의 함량은 나노섬유 1부당 50 부의 고형물이 만들어질 수 있다.

바람직한 양태에 따르면, 나노섬유는 고-전단 혼합기, 예를 들면, 와링 블렌더에서 높은 전단 응력으로 분산된다. 분산액은 물, 에탄올, 미네랄 알콜 등에서 대체로 0.01 내지 10%의 나노섬유를 함유할 수 있다. 이 과정은 나노섬유 다발, 즉, 단단하게 감긴 나노섬유 다발을 적절히 풀리게 하고, 여과 및 건조 후 나노섬유를 분산시켜 자가-지지 매트를 형성한다. 고 전단 혼합의 적용은 수 시간이 걸릴 수 있다. 그러나, 이러한 방법으로 제조된 매트에는 응집체가 존재하지 않는다.

고 전단 과정에 이어 초음파처리를 할 경우, 분산액을 개선시킨다. 0.1% 이하 정도의 희석이 초음파 처리를 보조한다. 따라서, 예를 들어, 0.1%의 피브릴 200 cc는 Bronson Sonifier Probe(450 와트 전력 공급)를 이용한 5분 이상의 초음파 처리에 의해 분산물을 추가 개선시킬 수 있다.

최고의 분산액, 즉, 피브릴 응집체가 없거나 실질적으로 존재하지 않는 분산액을 얻기 위해서는, 상당히 낮은 농도의 융합성 액체, 예를 들면, 0.001% 내지 0.01% 농도의 에탄올 또는 보다 높은 농도, 예를

들면 0.1%의 물(여기에는 계면 활성제, 예를 들면, Triton X-1000이 약 0.5% 농도로 첨가됨)에서 초음파 처리를 행할 수 있다. 차후 형성되는 매트는 물을 순차적으로 첨가한 다음 진공 여과시켜 계면 활성제가 없거나 상당량 존재하지 않도록 세정될 수 있다.

MnO (배터리용) 및 Al₂O₃ (고온 개스킷용)와 같은 입상 고형물은 매트 형성 이전에 첨가된 고형물이 피브릴 1부당 50부 이하가 되도록 나노섬유 분산액에 첨가될 수 있다.

보강 웹 및 스크림(scrim)은 형성 도중에 매트상 또는 매트중에 혼입될 수 있다. 예로는 폴리프로필렌 메쉬 및 확장된 니켈 스크린이 있다.

가볍게 산화된(즉, 30% H₂O) 나노섬유 응집체는 개별화된 나노섬유보다 여전히 응집체와 같이 분산된다. 이들 구조와의 결합은 원래 나노섬유의 높은 다공성 및 낮은 밀도를 보유한다.

한가지 양태에 따르면, 디스크(직경 1/2 인치)는 건조된 산화 나노섬유 분말을 고르게 압축시켜 제조된다. 산소 함량과 관련된 디스크의 밀도는 디스크의 열처리에 의해 변할 수 있다. 고 밀도 및 중간 다공성을 지닌 견고한 입자는 이러한 방법에 의해 형성될 수 있다. 화학적 처리의 유무에 상관없이 BN 및 CC 생성 나노섬유 응집체로부터 제조된 견고한, 다공질 구조물은 페놀 수지 또는 기타 유기 중합체를 아교제로 이용하여 제조되고, 이들의 특성은 표 1에서 요약하고 있다.

[표 1]

형성된 구조물의 물리적 특성 요약

피브릴 또는 응집체 유형	밀도 g/cc	수분 흡수 cc/g
산화된 매트, 비산성	1-1.2	0.6-0.3
산화된 매트, 산성	0.7-0.9	0.6-0.9
BN (Green Disc)	1.74	---
BN (600°C Disc)	1.59	---
BN (900°C Disc)	1.56	---
CC (Green Disc)	1.33	---
CC (600°C Disc)	1.02	0.6
CC (900°C Disc)	0.95	0.6
PU-BN(20%)	0.7	0.9
PS-CC(15%)	0.6	1.1
PE-BN(20%)	0.4	3.5
CC (2)	0.15	6.0
BN (2)	0.30	2.8
CC (2)	0.14	6.5
BN (2)	0.31	2.6
CC (2)	0.27	3.2
BN (2)	0.50	1.5
CC (2)	0.23	3.8
CC (2)	0.32	2.6
CC (2)	0.33	2.5
CC (2)	0.47	1.7
(1) 산화된 피브릴		
(2) 성장된 피브릴/분산제/아교제		
(3) 성장된 피브릴/PEG/베이크라이트 수지 압출물		

본 구조물은 또한 본원에서 참조 문헌으로 인용된, 동일자 출원, 'GRAPHITIC NANOFIBERS IN ELECTROCHEMICAL CAPACITORS' 표제의 미국 연방 출원 제 60/017,609 호(CMS 열람 번호: 370077-3600)에 상술된 바와 같이 축전기에도 이용될 수 있다.

본 발명의 또다른 측면은 견고한 다공질 구조를 형성하기 위해 나노섬유를 포함한 에어로겔 또는 건조겔 복합물의 형성과 관련된다. 에어로겔은 극히 낮은 밀도, 고 다공성 표면적을 지닌 독특한 물질류이다. R.W. Pekala 공개에서 예시한 바와 같이, 유기 에어로겔 및 탄소 에어로겔은 고 밀도 에너지 저장, 고 함량 흡착제 및 촉매 지지체를 포함한 다수의 용도에 선호된다. 유사한 물질, 비교적 저 밀도의 소위 발포 유기 중합체가 익히 공지되어 있고 절연 물질로 널리 이용된다. 기존의 모놀리드식 유기 에어로겔은 매우 불량한 기계적 특성을 가진다. 대부분의 경우, 에어로겔은 절연체이다. 따라서, 이는 개선된 기계적 및 전기적 특성을 지닌 에어로겔 복합물의 제조와 관련된다. 건조겔은 에어로겔과 유사하지만, 제조법으로 인해 보다 조밀한 구조를 가진다(도 4 참조).

이러한 구조물은 Pekala의 미국 특허 제 5,476,878 호; Nishii 등의 제 5,124,100 호; Unger 등의 제 5,494,940 호; Wuest 등의 제 5,416,376 호; Tillotson 등의 제 5,409,683 호; Droege 등의 제 5,395,805 호; Pekala의 제 5,081,163 호; Tillotson 등의 제 5,275,796 호; Pekala의 제 5,086,085

호; 및 Pekala의 제 4,997,804 호에서 좀더 상세히 설명되고, 이들 각각은 본원에서 참조 문헌으로 인용된다.

본 발명에 따른 에어로겔 복합물의 일반적인 제조 과정은 도 4에서 대략적으로 설명하고 있다. 전형적으로, 본 과정은 적당한 용매에서 나노섬유 분산액(단일 개개 나노섬유 분산액 또는 나노섬유 응집체 분산액)을 제조하고; 단량체 용액을 제조하며; 나노섬유 분산액을 단량체 용액과 혼합하며; 촉매를 이 혼합물에 첨가하며; 단량체를 중합시켜 나노섬유-중합체 겔 복합물을 수득한 다음 초임계 건조에 의해 나노섬유-유기 중합체 매트릭스 복합물을 수득하는 것으로 구성된다. 결국, 나노섬유 에어로겔 복합물은 에어로겔 복합물을 탄화시켜 제조될 수 있다.

나노섬유-중합체 에어로겔 복합물은 또한 겔을 초임계적으로 건조시켜 제조될 수 있다. 종래의 방법(즉, 초임계법이 아님)으로 겔을 건조하면, 나노섬유-중합체 건조겔이 제조될 것이다.

본 발명에 따라 제조된 복합 에어로겔의 가능한 용도는 기존 에어로겔의 용도를 포함한다. 혼입 나노섬유로 인한 기계적 특성의 개선은 복합 에어로겔을 좀더 선호적이면서 다재다능한 것으로 만든다. 또한, 복합 에어로겔에서 전도성의 증가는 새로운 용도를 생성할 것이다.

본 발명의 한가지 양태는 유동상 촉매 화학 반응을 유도하기 위한 견고한 지지 촉매, 유동상에서 지지 촉매를 이용한 촉매 화학 반응의 수행 공정 및 지지 촉매의 제조 공정에 관한 것이다.

본 발명의 지지 촉매는 견고한 탄소 나노섬유 구조로 구성된 지지체 및 여기에 지지된 촉매 유효량의 촉매를 포함한다.

본 발명의 견고한 지지 촉매는 독특한 특성을 가진다. 이들은 예외적으로 메조포어 및 마크로포어이고 순수하며 소모, 압축 및 전단에 저항적이며 결국 유효 수명에 걸쳐 유동상 반응 매질로부터 분리될 수 있다. 본 발명 지지체의 증가된 강도는 본 구조물이 고정화 베드 촉매 반응에 이용될 수 있게끔 해준다. 크기화된 견고한 구조물을 함유한 패키징이 형성될 수 있고 견고한 구조물은 견고하면서 압축에 견디기 때문에 유체 또는 가스가 패키징의 형상 및 다공성을 상당히 변화시키지 않고 패키징을 통과한다.

또한, 육안으로 보이는 형태로 인한, 탄소 나노섬유 구조물의 독특하게 높은 다공성은 반응물과 생성물의 분산 및 지지 촉매의 안팎으로 열 흐름을 필장히 용이하게 한다. 이러한 독특한 다공성은 정적인 상태보다 동적인 상태에서 주로 마크로포어를 포함하는 유별나게 높은 내부 공간을 생성하는 나노섬유의 임의 포착 또는 꼬임으로 인한 것이다. 유동상으로부터 지속적인 분리 가능성 및 보다 낮은 촉매 손실도 또한 공정 수행능 및 경제성을 개선시킨다. 촉매 지지체로서 나노섬유 구조물의 한가지 이점은 고순도, 개선된 촉매 로딩 능력 및 산과 염기에 대한 화학적 저항성을 포함한다.

나노섬유 응집체로부터 형성된 견고한 구조물은 특히 바람직한 촉매 지지체 구조물이다. 촉매 지지체의 경우, 탄소 나노섬유 응집체는 우수한 화학 및 물리적 특성, 다공성, 표면적, 분리 가능성, 순도, 촉매 로딩 능력, 산과 염기에 대한 화학적 저항성, 및 내소모성을 제공한다. 이러한 특성은 패키징 베드 또는 유동 베드 공정에 유용하다.

탄소 나노섬유 촉매 지지체는 다양한 공정에서 직면하게되는 막힘의 문제를 개선시키는 높은 내부 공간을 가진다. 또한, 다수의 큰 세공은 분산 또는 물질 전달 제한 반응에서 종종 직면하게되는 문제에서 벗어난다. 고 다공성은 좀더 많은 촉매가 지지체상으로 로딩되기 때문에 상당히 증가된 촉매 수명을 보장해 준다.

본 발명의 견고한 나노섬유 촉매 지지체는 개선된 물리적 강도를 가지고 소모에 저항적이다.

탄소 구조물의 화학적 순도는 오염-유발 부반응을 최소화시키기 때문에 지지 촉매의 선택성에 긍정적인 효과를 가진다. 탄소 구조물은 본질적으로 나노섬유가 형성되는 공정에서 남은 단지 소량의 캡슐화된 촉매 금속 화합물을 지닌 순수한 탄소이다. 캡슐화된 섬유-형성 금속 화합물은 촉매독 또는 선택성-영향 불순물로 작용하지 않는다.

나노섬유 구조물에 의해 주어진 특성의 조합은 독특하다. 어떠한 공지 촉매 지지체도 높은 다공성, 높은 표면적 및 높은 내소모성을 조합하고 있지 않다. 나노섬유 구조물에서 주어진 특성의 조합은 탄소 지지체의 용도로 이용되는 촉매 시스템에서 유리하다. 탄소 나노섬유 구조를 만드는 복수의 탄소 나노섬유는 촉매 입자가 나노섬유 구조물에서 다수의 나노섬유와 결합할 수 있는 다수의 연결점을 제공한다. 이는 지지 촉매에 좀더 강하게 결합되는 촉매 지지체를 제공한다. 또한, 나노섬유 구조물은 나노섬유 단위 중량당 높은 촉매 로딩을 허락하고 이는 보다 필장한 촉매 보유능을 제공한다. 촉매 로딩은 지지 촉매의 총 중량을 기준으로 일반적으로는 0.1 중량% 이상이고 바람직하게는 0.1 중량% 이상이다. 나노섬유 구조물의 다공성 및 본원에서 논의된 기타 인자로 인해, 지지 촉매의 총 중량을 기준으로 활성 촉매의 50 중량% 이상의 촉매 로딩은 쉽게는 본 발명의 예상 범위내, 즉, 본 발명의 지지체 중량을 기준으로 100 중량%를 초과하는 로딩이다. 바람직한 활성 촉매는 백금족(루테튬, 오스뮴, 로듐, 이리듐, 팔라듐 및 백금 또는 이들의 혼합물) 및, 바람직하게는, 팔라듐과 백금 또는 이들의 혼합물이다.

고 순도로 인해, 탄소 피브릴 응집체는 고 순도의 흑연 특성을 가지고, 따라서, 산과 염기의 공격에 대해 높은 저항성을 나타낸다. 이러한 특성은 촉매 재생의 한 방법이 산 또는 염기를 이용한 재생이기 때문에 유리하다. 강산 또는 강염기를 이용한 재생 공정이 이용될 수 있다. 이들의 높은 순도는 또한 부식성이 강한 환경에서 이용될 수 있게끔 해준다.

지지 촉매는 견고한 나노섬유 구조상에 촉매 유효량의 촉매를 지지시켜 제조된다. 용어 '나노섬유 구조상'은 구조 안과 내부 및 나노섬유상을 포함하지만, 이에만 한정되는 것은 아니다. 상기 용어는 교대로 사용될 수 있다. 촉매는 견고한 구조가 형성되기 이전, 견고한 구조 형성 도중(즉, 분산 매질 첨가) 또는 구조 형성 후에 나노섬유 또는 응집체중으로 혼입될 수 있다.

본 발명의 불균질 지지 촉매의 제조방법은 흡착, 초기 습윤 함침 및 침착을 포함한다. 지지 촉매는 응집 지지체 상으로 촉매를 혼입시키거나 현장 형성에 의해 제조될 수 있고 촉매는 응집체에 놓이기 이전

에 활성이 있거나 현장에서 활성이 있을 수 있다.

촉매 전이 금속, 예를 들면, 팔라듐, 로듐 또는 백금의 배위 착물과 같은 촉매, 및 포스핀과 같은 리간드는 원하는 로딩을 위해 적절한 시간동안 촉매 또는 촉매 전구체 용액에서 나노섬유를 슬러리화시켜 흡착될 수 있다.

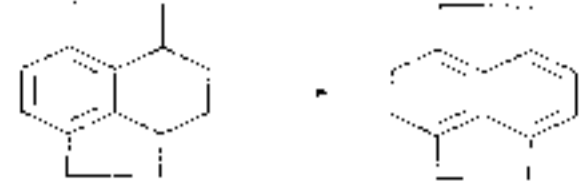
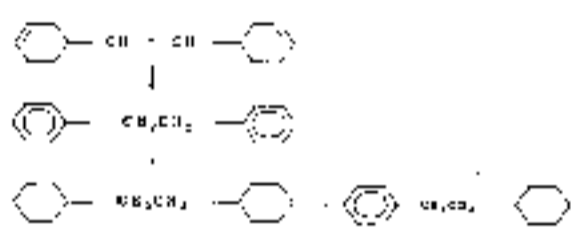
여러 방법을 이용하여 촉매 지지체를 형성할 수 있다. 나노섬유 구조물을 이용한 적당한 촉매 지지체 제조방법에 관한 보다 상세한 설명은 본원에서 참조문헌으로 인용되고, 1994년 10월 11일자에 출원된 'Catalyst Support, Methods of Making the Same And Methods of Using the Same' 표제, Moy 등의 미국 특허 출원 제 07/320,564 호에 기술되어 있다. 미국 출원 제 07/320,564 호에는, 비-경질 나노섬유 응집체를 이용한 촉매 지지체의 형성 방법에 대해 기재되어 있다. 이러한 제조 및 사용방법은 견고한 다공질 나노섬유 구조물을 이용한 촉매 지지체의 제조 및 사용에 이용하기 적당하다.

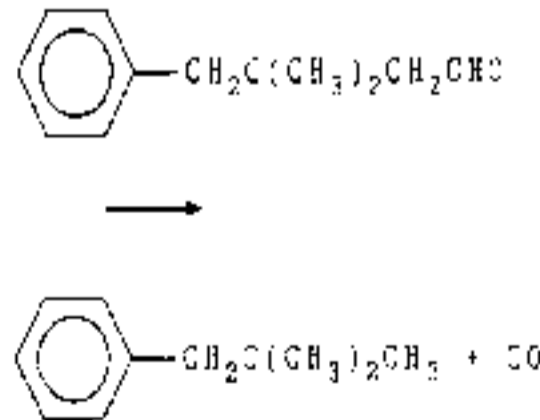
지지 촉매 사용방법

탄소 나노섬유 구조물은 앞서 지지체 물질로 탄소를 이용하는 촉매의 경우에 있어 촉매 지지체로 유용한 후보자이다. 이들 촉매는 친핵성, 친전자성 또는 유리 라디칼-치환; 친핵성, 친전자성, 유리 라디칼 또는 동시 첨가; β-제거; 친핵성, 친전자성 또는 유리 라디칼 재배열; 산화; 또는 환원 반응을 촉매할 수 있다. 상기 반응은 문헌[참조: March, J. Advanced Organic Chemistry (3rd ed., 1985), pp. 180-182]에서 규정하고 있다. 참조: Grant and Hackh's Chemical Dictionary (5판, 1987). 좀더 특히, 본 발명의 탄소 구조물은 슬러리화된 액상 귀금속 수소화 또는 탈수소화 촉매 반응, Fischer-Tropsch 촉매 반응, 암모니아 합성 촉매 반응, 하이드로탈황화 또는 하이드로탈질소화 촉매 반응, 메탄올을 포름알데히드로의 촉매 산화, 및 나노섬유- 및/또는 나노섬유 응집체-형성 촉매 반응을 위한 촉매용 촉매 지지체로 이용될 수 있다. 전형적인 불균질 촉매 반응 및 견고한 다공질 탄소 나노섬유 구조물상에서 지지체를 위한 후보자인 촉매에 관해서는 하기 표 2에서 상술하고 있다.

[표 2]

반응	촉매
수소화	
사이클로프로판 + H ₂ → C ₃ H ₈ C ₂ H ₄ + H ₂ → 2CH ₃	Pt, Pd, Rh, Ru
3H ₂ + N ₂ → 2NH ₃	Fe
2H ₂ + CO → CH ₂ OH	Cu ⁺ /ZnO
헥산 → 헵타엔 + 4H ₂	Pt
아세톤 + H ₂ → 2-프로판올	Pt, 구리 아크롬산염
H ₂ + 알데히드 → 알코올	Pt, Pd, Rh, Ru
니트로벤젠 → 아닐린	Pd
암모늄 나이트레이트 → 하이드록실아민	Pd
알켄 → 알칸 치환 알켄 → 치환 알칸	Pd, Pt, Rh, Ru
탈수소화	
사이클로헥사논 → 페놀 + H ₂	Pt
방향족화	

 <p>테트라하이드로피라클렌 피라센</p>	Pd, Pt, Rh
$2HOCH_2CH_2OH \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} + 3H_2O$ <p>2,2'-디하이드로디옥신</p>	Pt
중합	
$C_2H_4 \rightarrow$ 선형 폴리에틸렌 올레핀 치환 반응	Cr^{2+}/SiO_2
$2C_2H_6 + C_2H_4 + CH_2=CHCH_3$ 산화	Mo^{5+}/Al_2O_3
$CH_3OH + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CH_2O + H_2O$	$Fe_2O_3 + MoO_3$
$H_2O + CO \rightarrow H_2 + CO_2$	$Fe_3O_4, Ni, CaO/ZnO$
$\frac{1}{2}O_2 + CH_2CH_3 \rightarrow CH_3CHO$	PdCl 및 유사한 귀금속 염
$RCH_2OH \rightarrow RCHO + H_2$ 글루코오스 \rightarrow d-글루콘산	Pt
올리고머화	
디네틸아세틸렌 디카복실레이트 \rightarrow 헥사메틸 셀라테이트	Pd
이성화	
	Pd
키북산화	
$CO + CH_3OH \rightarrow CH_3COOH$ 탄카복산화	Rh

	Pd
하이드로실화	
$SiH(CH_3)_3 +$ 사이클로옥타디엔-1,3 + 3-트리메틸실릴-사이클로옥텐	Pt

유동상에서 본 발명의 지지 촉매를 이용한 불균질 촉매 화학 반응의 수행방법은 적당한 반응 조건하에 유동상에서 지지 촉매와 반응물을 접촉시키는 것으로 구성된다. 본 공정은 플러그 유동 공정 또는 연속 공정, 예를 들면, 유동화 베드 공정과 같은 뱃치 공정 또는 연속 공정일 수 있다. 본 발명의 지지 촉매는 반응 환경이 지지 촉매에 액상 슬러리 반응기, 트리클 베드 반응기 또는 유동화 베드 반응기를 이용하는 것과 같은 기계적 응력을 가하는 촉매 공정에 특히 유용하다. 지지 촉매의 내소모성 및 고부하 능력은 이러한 환경에 특히 유리하다.

뱃치 공정에서, 반응물을 반응 용기에서 지지 촉매의 존재하에, 바람직하게는 교반하에 반응시킨 다음, 여과 또는 원심 분리와 같은 재생에 적당한 방법으로 지지 촉매를 반응물/생성물물의 혼합물로부터 분리한다.

플러그 유동 공정에서는, 반응물을 지지 촉매의 정지 베드로 통과시켜, 생성물의 농도를 반응물이 촉매 베드를 통과함에 따라 증가시킨다. 이러한 유동에 포함된 지지 촉매는 적당한 방법에 의해 반응물/생성물 스트림으로부터 분리되고 베드로 재순환될 수 있다.

이동 베드 또는 유동화 베드 공정에서는, 지지 촉매가 유동화되거나 본 공정에서 반응물의 유동에 혼입되게 된다. 지지 촉매는 반응물/생성물과 동시에 흐른다. 반응 마지막 단계에서, 혼입된 지지 촉매는 여과, 원심분리 또는 사이클론 분리기에 의해, 반응하지 않은 반응물/생성물 스트림으로부터 분리되고, 반응 단계 초기로 재순환된다.

유동화 베드 공정에서는, 지지 촉매 베드가 유동화되지만 반응물이 베드를 따라 움직여 생성물을 형성하기 위해 반응할 경우 고정화 지대내에 남아있게 된다. 이 경우 반응물/생성물 스트림에 포함된 지지 촉매는 적당한 방법에 의해 분리되어 유동화 베드로 환원될 수 있다.

연속 공정의 추가적인 형태로는, 지지 촉매가 반응물 흐름과 역-방향으로 움직인다. 예를 들면, 반응물은 가스와 같이 수직 반응 용기의 베이스로 도입되어 상층으로부터 생성물의 형태로 제거될 수 있다. 지지 촉매는 용기의 상층에 도입되고 재순환을 위해 용기의 바닥에서 위로 물러나는 상부 가스 흐름을 통해 아래로 격렬하게 하강한다. 용기를 벗어난 가스 유동에 포함된 지지 촉매는 분리되어 재순환을 위해 반응 용기중으로 용기의 상부로 재순환될 수 있다.

본 발명의 지지체는 또한 균질 촉매가 아닌 지지체로 이용될 수 있는데, 이 기법은 때로 지지 액상 촉매 반응이라 불린다. 지지체로의 사용은 균질 촉매 공정이 불균질 촉매 기법을 이용할 수 있게끔 해준다. 지지 액상 촉매 반응에서, 반응물 및 촉매는 나노섬유 응집체의 구조내에 지지된 액상에서 분자적으로 분산된다.

다공성에 의해 확산하듯이, 나노섬유 구조물의 높은 내부 용적은 스폰지와 같은 액상 촉매로 로딩될 수 있고, 고풍 입자 형태가 아닌, 촉매로 이용될 수 있게끔 해준다. 각 촉매-로딩 나노섬유 구조는 마이크로반응기로 관찰될 수 있고 여기서 구조의 내부는 용액에서 연속 액상 함유 촉매 또는 복수의 촉매 점적으로 로딩된다. 결국, 본 구조는 물질 취급 목적용 고풍 입자와 반응 목적용 균질 액상 촉매 모두로 작용한다. 탄소 나노섬유 구조물의 유용성은 이러한 관점에서 화학적 안정성에 의해 보조된다. 균일한 촉매-로딩 나노섬유 구조물의 사용 이점은 산물 스트림으로부터 촉매 분리의 용이, 공정 수행의 용이, 장치 크기화 및 응축 액상에서 부식 방지이다.

탄소 나노섬유 구조물은 치환, 첨가, β -제거, 재배열, 산화 및 환원의 촉매 반응에서 지지체로 이용될 수 있다. 좀더 상세하게는, 이는 하이드로포밀화 및 카복실화 반응 및 Wacker 공정에 유용하다.

카복실화 반응에서, 촉매-로딩 탄소 나노섬유 구조는 메틸렌 또는 슈도큐멘과 같은 보다 높은 비등점 용매에서, 로듐 클로라이드 및 트리페닐 포스핀과 같은 카복실화 촉매 용액을 새 동시 탄소 나노섬유 구조물과 같은 건조한 탄소 나노섬유 구조물로 흡착시켜 제조된다.

카복실화 반응은 적절한 온도 및 압력에서 증기상 공급물을 촉매와 접촉시켜 수행된다. 공급 혼합물은 예를 들면, 일산화 탄소, 메틸 아세테이트, 메틸 이오다이드 및 용매일 수 있다. 공급물은 촉매 용액에서 흡수되고 분자적으로 분산되며 액상에서 반응한다. 반응은 전술된 슬러리상 반응 또는 고정화 베드 반응에서 수행될 수 있다.

아세트산 무수물 및/또는 아세트산과 같은 반응 산물 및 부산물은 증발 또는 여과에 의해 피브릴 응집체 입자로부터 제거된다.

Wacker 공정에서는, 촉매-로딩 탄소 나노섬유 구조가 물과 같은 용매에서, 팔라듐 클로라이드, 구리 클로라이드, 칼륨 클로라이드 또는 리튬 클로라이드와 같은 촉매를 건조한 탄소 나노섬유 구조물로 흡착시켜 제조된다. 로딩 촉매는 슬러리상이나 고정화 베드 반응기중에 놓이게 되고 에틸렌, 산소 및 수소 클로라이드와 같은 증기상 반응물은 적절한 분압 및 온도에서 베드를 통과한다. 아세트알데히드 및 물과 같은 산물은 증발 또는 여과에 의해 촉매로부터 분리될 수 있다.

실시예

본 발명은 하기 실시예에 의해 추가로 기술된다. 본 실시예는 본 발명의 범위내인 몇몇 산물 및 이의 제조방법에 관해 기술하고 있다. 물론, 이것은 본 발명을 제한하는 것으로 간주될 수 없다. 본 발명에 관한 다수의 변형 및 수정이 행해질 수 있다.

실시예 1 (비교)

견고하지 않은 다공질 피브릴 매트 제조

희석된 피브릴 분산액을 사용하여 다공성 매트 또는 시이트를 제조한다. 와링 블렌더를 이용하여 물에 0.5%의 피브릴을 함유한 피브릴 현탁액을 제조한다. 차후 0.1%로 희석한 후, 피브릴을 탐침형 초음파 처리기로 추가 분산시킨다. 분산액을 진공 여과시켜 매트를 형성한 다음, 오븐에서 건조시킨다.

매트는 약 0.20 mm의 두께 및 0.90의 세공 분획에 상응하는 약 0.20 gm/cc의 밀도를 가진다. 매트면의 전기적 고유 저항은 약 0.02 Ω /cm이다. 매트에 수직 방향의 고유 저항은 약 1.0 Ω /cm이다. 매트는 유연하고, 압축성이 있으며 쉽게 분해된다.

실시예 2 (비교)

견고하지 않은 다공질의 피브릴 매트 제조

와링 블렌더를 이용하여 에탄올에 0.5%의 피브릴을 함유한 피브릴 현탁액을 제조한다. 차후 0.1%로 희석한 후, 탐침형 초음파 처리기를 사용하여 피브릴을 추가로 분산시킨다. 에탄올을 증발시켜 매트를 형성한다. 매트는 실시예 1에서 제조된 매트와 동일한 기계적 성질 및 특성을 가진다.

실시예 3 (비교)

저-밀도의 견고하지 않은 다공질 피브릴 플러그의 제조

잘 분산된-피브릴 페이스트로부터 초임계 유체의 제거를 이용하여 저 밀도 형상을 제조한다. n-펜탄 중 0.5%의 분산액 50 cc를 압력을 서서히 줄일 수 있는 니들 밸브가 장착된 약간 큰 용량의 압력 용기에 충전시킨다. 용기를 펜탄의 임계 온도($T_c=196.6^\circ\text{C}$) 이상으로 가열한 후, 약 1 시간에 걸쳐 초임계 펜탄이 추출되도록 니들 밸브를 약간 열어놓는다.

용기의 내부 형상을 한 생성된 고품 피브릴 플러그는 0.998의 세공 용적 분획에 상응하는 0.005 g/cc의 밀도를 가진다. 고유저항은 균일하고 약 20 Ω /cm이다. 생성된 구조는 낮은 강도 및 높은 압축성을 포함한 불량한 기계적 성질을 가진다.

실시예 4

산화된 나노섬유로부터 견고한 구조의 제조

1/8' 압출물로 형성되는 산화된 피브릴로부터 샘플을 제조하고 열분해시켜 산소를 제거한다. 측정된 밀도 및 다공성(수분 흡수)은 각각 0.8 g/cc 및 0.75 cc/g이다.

Quantachrome Corp.가 샘플의 표면적, 세공 크기 분포 및 파쇄 강도를 분석하였다. Quantachrome는 429 m^2/g 의 표면적을 측정했다. N 흡착/탈착에 의해 총 다공성을 측정한다. 측정된 값은 0.83 cc/g 이다(도 2). 도 2는 마이크로포어(즉, < 2nm)의 실질적인 부재를 보여준다. 1/8 인치 압출물의 파쇄 강도는 23 lb/in 이다.

실시예 5

'그 자체' 나노섬유로부터 견고한 구조의 제조

응집체가 함께 유지되도록 페놀 수지/폴리에틸렌 글리콜/글리세린을 이용하여 '그 자체' 나노튜브 CC 응집체(즉, 산화된 표면이 없음)로부터 샘플을 제조한다. 일부 건조된 슬러리를 압축하고 대략 1/4' 펠렛으로 자르며, 열분해시켜 PEG/글리세린을 제거한 다음 페놀 수지를 탄소로 전환시킨다. 측정된 밀도는 ϕ .63 g/cc이고; 수분 흡수는 1. ϕ cc/g이다.

Quantachrome Corp.가 샘플의 표면적, 세공 크기 분포 및 파쇄 강도를 분석하였다. Quantachrome의 결과는 351 m^2/g 의 표면적을 나타내었다. 총 세공 부피(N 흡착/탈착)는 1.1 cc/g이다(도 3). 세공 크기 분포는 마이크로포어(2 nm 이하)의 부재를 보여준다. 1/4 인치 직경 펠렛의 파쇄 강도는 약 70 lb/in 이다. SEM에 따르면, 이러한 구조는 균일하지 않고; 응집체 간의 상당히 큰 공간, 및 응집체내의 나노튜브간의 보다 작은 공간과 함께 상당히 균일한 응집체 분포로 구성된다.

실시예 6

아교제를 이용한 견고한 구조의 제조

20 중량%의 BN 피브릴을 함유한 폴리우레탄 복합물의 펠렛(1/4')을 400 내지 800 $^\circ\text{C}$, 유동 아르곤에서 6 시간 동안 열분해시켜 모든 휘발 물질을 제거한다. 중량 손실은 70%이다. 생성된 견고한 입자는 대략 33% 부피로 감소되고 대략 1.0의 용적 밀도를 가진다. 입자를 부수지 않고 절구 및 막자로 분쇄한 다음 100 내지 20 메쉬로 체질한다. 제품의 내부 빈 용적은 실온에서 초기 습윤 상태로 물을 흡수시켜 측정되고 그 결과는 0.9 cc/g으로 밝혀졌다. 2 g/cc의 진밀도를 가정하면, 이는 60%의 빈 용적에 상응한다.

실시예 7

아교제를 이용한 견고한 구조의 제조

폴리스티렌 중 15 중량% CC 피브릴 복합물을 이용하여 실시예 6의 과정을 반복한다. 중량 손실은 74%이다. 용적 밀도는 0.620이다. 실온에서 수분 흡수는 69%의 내부 빈 용적에 상응하는 1.1 cc/g이다.

실시예 8

아교제를 이용한 견고한 구조의 제조

Hyperion Grade CC Graphite Fibrils 5.0 g 샘플을 와링 블렌더에서 10.0 g의 폴리에틸렌 글리콜 600, 4.7 g의 페놀, 6.5 g의 35% 수성 포름알데히드 및 500 cc의 탈이온수를 함유한 콕테일과 함께 5분간 슬러리화한다. 3시간 후 정지되지 않은 두꺼운, 안정한 현탁물이 수득된다. 슬러리를 배플된 환저 플라스크로 옮기고 암모늄 하이드록사이드를 이용하여 pH를 8.5로 조정한다. 다음 65 $^\circ\text{C}$ 에서 몇 시간 동안 교반한다.

슬러리를 2' 필터에서 진공 여과시켜 대략 7% 피브릴을 함유한 두꺼운, 페이스트 필터 케이크(2' x 1.5')를 형성한다. 케이크를 125°C에서 추가로 진공 건조시켜 약 15 중량%의 피브릴 함량이 되도록 한다. 이 시점에서 잔류 PEG, 글리세롤, 페놀-포름알데히드 중합체 및 물을 함유한 피브릴 슬러리를 압출물, 펠렛화하거나, 원하는 형상으로 만들 수 있다. 이러한 형태를 180°C에서 추가로 진공 건조시키면; 부피가 10 내지 15%로 수축되지만, 형태의 분해 및 파괴는 일어나지 않는다. 형성된 조각을 유동 아르곤, 650°C에서 4시간 동안 열분해시킨다. 최종 밀도는 0.15 g/cc이다. 내부 빈 용적은 93%의 빈 용적에 상응하는 6.0 cc/g이다. 형성된 조각은 열분해 후 처리되지 않은 피브릴 응집체 필터 케이크보다 견고하고 파손없이 취급될 수 있다. 습윤 입자도 또한 파손없이 취급될 수 있고, 120°C에서의 진공 건조에 의한 수분 제거는 입자를 약하게 만들지 않는다.

실시예 9

아교제를 이용한 견고한 구조의 제조

Hyperion Grade CC Graphite Fibrils 5.0 g 샘플을 실시예 8과 같이 처리한다. 형성된 조각의 최종 밀도는 0.30 g/cc이고; 수분 흡수는 86%의 빈 용적에 상응하는 2.8 cc/g이다.

실시예 10

아교제를 이용한 견고한 구조의 제조

5.0 g의 Grade CC 피브릴 샘플을 실시예 8과 같이 처리하지만, 예외적으로 혼합물은 기타 성분 이외에 5.0 g의 글리세린을 함유한다. 형성된 조각의 최종 밀도는 0.50 g/cc이고; 수분 흡수는 85%의 빈 용적에 상응하는 2.6 cc/g이다.

실시예 11

아교제를 이용한 견고한 구조의 제조

5.0 g의 Grade BN 피브릴 샘플을 실시예 10과 같이 처리한다. 형성된 조각의 최종 밀도는 0.50 g/cc이다. 수분 흡수는 77%의 빈 용적에 상응하는 1.5 cc/g이다.

실시예 12

산화된 나노섬유를 이용한 견고한 구조의 제조

Grade CC 피브릴 샘플을 60°C에서 30% H₂O 로 산화시켜 피브릴 표면상에서 혼합된 O-작용기를 생성한다. 측정된 카복실산 농도는 0.28 meq/g이다. 500 cc 탈이온수에 이 물질 5.0 g의 샘플을 와링 블렌더에서 1.1 meq/g의 염기 함량을 지닌 0.2g의 폴리에틸렌이민 셀룰로스(Sigma Chemical)와 함께 슬러리시킨다. 안정한 분산액은 균일하게 나타나고 몇 시간 후에도 정지되지 않는다.

분산액을 여과시키고 약 30% 수준의 피브릴 함량이 되도록 건조시킨다. 이 시점에서 필터 케이크를 형성시키고 형성시킬 수 있다. 형성된 조각을 건조하고 650°C에서 열분해시킨다. 밀도는 0.33 g/cc이다. 수분 흡수는 85%의 빈 용적에 상응하는 2.5 cc/g이다.

실시예 13

견고한 다공질 구조물을 함유한 패킹 베드

1/2' S/S 튜브를 실시예 10의 1/8' 압출물과 함께 6'의 높이로 패킹시킨다. 대략 10 내지 12' 물의 압력 헤드를 사용하여, 유동에 방해되지 않고 입자를 부수거나 침식시킴이 없이 대략 15 내지 20 cc/분의 속도로 물을 베드에 통과시킨다.

실시예 14

고정화-베드 반응기에서 견고한 다공질 구조물의 이용방법

대략 1/8' 압출물의 형태를 한 실시예 10에서 제조된 견고한, 다공질의 피브릴 응집체 샘플을 이용하여 고정화-베드 작업에 유용한 탄소 촉매상에 Pd를 제조한다. 압출물(5.0 g)을 탈이온수로 세척하고 6 N HNO₃에 1시간 동안 담근다. 6 N HCl 중 0.5 g의 PdCl₂를 함유한 용액을 압출물 슬러리에 첨가하고 이 혼합물을 회전조에서 몇 시간 동안 교반한다. 압출물 입자를 여과로 분리하고 150°C에서 건조한 다음 0.5' S/S 고정화 베드 반응기에서 이용하여 니트로벤젠을 아닐린으로 수소화시킨다.

실시예 15

S/S 반응기에서 견고한 다공질 구조물의 이용방법

실시예 11에 따라 제조된 압출물을 이용하여 문헌[참조: Duchet, et al, J. Catal. 80 (1983), 386]에서 보고된 과정에 따라 탄소 촉매상에 몰리브덴을 제조한다. 촉매를 1/2' S/S 반응기에 로딩하고, H₂S/H₂ 중 350°C에서 미리-활화물로 만든 다음 이를 이용하여 350°C 및 H₂ 중 0.1 MPa에서 진공 오일 스트림을 수소처리하여 차후 추가 정제 이전에 황을 제거한다.

실시예 16

견고한 다공질 구조물로부터 압축된 디스크

Hyperion Grades BN 및 CC 피브릴 샘플을 환류 온도에서 4 시간 동안 60% 질산과 반응시켜 표면 작용화시킨다. 카복실산 농도는 0.8 내지 1.2 meq/g이다. 과량의 산을 제거한 후, 처리된 피브릴을 진공 여과에 의해 부분 건조시킨 다음 180°C, 완전 진공하에 충분히 건조시킨다. 건조된 피브릴 응집체는 매우 견고하고; 절단될 수 없으며 다듬어져 형상화되어야 한다. 샘플을 1/2' 다이를 이용한 Carver 프

레스에서 10,000 psi로 1/8' 두께의 디스크로 압축한다. 하소되지 않은 디스크(녹색)의 밀도는 1.33 내지 1.74 g/cc 범위이다.

디스크를 600 및 900°C에서 하소시켜 표면 산소를 제거한다. 디스크를 약화시킴이 없이 디스크의 밀도를 0.95 내지 1.59 g/cc로 낮춘다.

실시예 17

견고한 다공질 구조물의 기계적 보존성 시험

실시예에서 형성된 견고한 입자(대략 1/4' 입자, 펠렛, 압출물 또는 깨진 디스크의 경우)를 견고한 금속 표면상의 6' 튜브로 낮추어 무름도와 강도를 시험한다. 입자를 부서짐 또는 마모에 가깝게 시험한다. 실시예에서 제조된 물질의 특성에 대한 요약과 함께 결과를 표 3에서 도시하고 있다.

[표 3]

형성된 구조물의 물리적 특성 요약

실시예 번호	피브릴 유형	밀도 g/cc	수분 흡수 cc/g	상대 강도 (1)
6	PU-BN(20%)	0.7	0.9	N
7	PS-CC(15%)	0.6	1.1	B,A
8	CC(2)	0.15	6.0	N
9	BN(2)	0.30	2.8	N
10	CC(2)	0.31	2.6	N
11	BN(2)	0.50	1.5	N
12	CC(3)	0.55	2.5	N
16	BN(Green Disc)	1.74	---	N
16	BN(600°C Disc)	1.59	---	N
16	BN(900°C Disc)	1.56	---	N
16	CC(Green Disc)	1.33	---	N
16	CC(600°C Disc)	1.02	0.50	N
16	CC(900°C Disc)	0.95	0.50	N
20		0.47	1.75	
21		0.45	1.70	

(1) N=부서지거나 마모되지 않음;
B = 부서짐; A= 마모됨

실시예 18

활성 피브릴-에어로겔 복합물

탄소 피브릴을 포함한 에어로겔 복합물의 제조는 레솔시놀-포름알데히드 시스템을 이용하여 예시된다.

재료: 레솔시놀 (Aldrich, 인정된 사용)

포름알데히드 (H₂O 중 37%, Aldrich)

(5.8%, 0.2 M Na₂CO₃ 로 산화된 Hyperion CC 피브릴 슬러리)

상기한 피브릴 함량을 지닌 3가지 샘플(표 4)을 제조한다. 각 샘플의 경우, 레솔시놀을 우선 H₂O에 용해시킨다. 포름알데히드를 첨가한 후, 용액을 초음파처리에 의해 피브릴 슬러리와 철저히 혼합한다.

[표 4]

샘플의 출발 조성물

샘플 번호	1	2	3
레솔시놀	0.333g	0.333g	0.333g
포름알데히드	0.491	0.491	0.491
피브릴 슬러리	1.724	3.448	8.879
0.2 M Na ₂ CO ₃	2.6cc	5.3cc	7.4cc
H ₂ O	2.6	5.3	5.3

Na₂CO₃ 촉매를 첨가한 후, 혼합물을 유리병으로 옮긴다. 밀봉된 병을 80°C 오븐에 놓고 단량체를 중합하고 차후 중합체를 가교 결합시킨다. 4일 후, 샘플을 오븐에서 제거한다. 모든 세가지 샘플의 경우 평활한 표면을 지닌 굵은 겔을 형성한다. 겔을 물로 세척하여 촉매를 제거한다. 겔 내부의 물을 아

세톤으로 대체한다.

SEM을 사용하여 중합체 매트릭스에서 피브릴의 분포를 특징짓는다. SEM 샘플을 공기 중 실온에서 샘플 3가지를 건조시켜 제조한다. 피브릴을 중합체 매트릭스에서 균일하게 분산시킨다.

실시예 19

피브릴-에어로겔 복합물

4 g의 레솔시놀을 25 cc의 H₂O에 용해시킨 다음, 5.898 g의 포름알데히드(37% 용액)를 용액에 첨가한다. 0.5 g의 Hyperion CC 피브릴을 용액에 첨가한 후, 혼합물을 초음파 처리하여 용액에 피브릴을 고도로 분산시킨다. 5 cc H₂O 중 0.663 g의 Na₂CO₃를 슬러리에 첨가한 후, 슬러리를 추가로 초음파 처리하여 균일한 혼합물을 지니도록 한다. 겔화를 수행한 다음 실시예 18에서 기술된 과정을 수행한다.

본 발명에 대한 상기 설명은 설명의 목적이기 제한하는 의도는 아니다. 당해 분야의 숙련인은 기술된 양태에서 다양한 변형 또는 수정을 행할 수 있다. 이것이 본 발명의 취지 및 범위에서 벗어난 것은 아니다.

실시예 20

Hyperion Graphite Fibrils 으로부터 견고한, 다공질의 압출물의 제조를 위해 미국 조지아 데카투어에 소재하는 Georgia-Pacific Resins, Inc.에서 입수 가능한 베클라이트 페놀 수지, BKUA-2370을 아교제로 이용한다. BKUA-2370은 46 중량%의 고형물 함량으로 물/부틸 셀룰로졸브에서 분산되는 열-반응성 페놀 수지이고 모든 희석의 경우 물에서 분산 가능하다.

80.0 g 수지 BKUA-2370, 10 g 글리세린 및 80 g의 폴리에틸렌 글리콜을 함유한, 물(총 용적, 500 cc)에서 분산되는 분자량 600의 카테일을 제조한다. 이를 Red Devil 믹서로 10분간 철저히 혼합한다. 5 g의 CC 피브릴을 Baobury 혼합기를 사용하여 30 cc 수지 카테일로 처리하여 두껍고, 균일한 페이스트를 수득한다. 생성된 슬러리 중 피브릴 함량은 대략 13 중량%이다. 공기가 포착되지 않도록 주의하면서, 슬러리를 50 cc의 공기-건조 그라스 건으로 패킹한다. 그라스 건을 3 mm 노즐에 맞춘다.

전체 슬러리를 40 psi에서 압출한다. 압출물(절단되지 않음)을 140°C에서 4시간 동안 공기중에서 건조시켜 대부분의 물을 제거하고 수지를 일부 경화한다. 온도를 300°C로 4시간 동안 서서히 증가시켜 남은 부틸셀룰로졸브, PEG 및 완전한 경화 수지를 서서히 제거한다. 결국, 압출물을 임의로 파괴하고 아르곤, 650°C에서 하소시켜 수지를 탄화시킨다. 회수 중량은 5.3 g이다. 압출물 직경은 대략 2 내지 3 mm이다.

생성된 압출물은 약간 소수성이다. 물 점적은 입자상에 비드되고 물체내로 서서히 흡착된다. 그러나, 희석산 용액, 예를 들면, 6N HNO₃는 빠르게 입자로 흡착된다. 과량의 산(용출물의 pH >4)을 제거하기 위해 압출물을 철저히 세척하고 120°C로 건조한 후, 압출물에 순수한 물을 빠르게 침투시킨다.

무게를 잰 건조 압출물 샘플을 물로 포화시키고, 압출물 입자를 흔들며 물 부착을 제거한 다음, 무게를 다시 재어 수분 흡수 능력(다공성)을 측정한다. 그램으로 표시된 중량 증가분은 입자로 흡수된 물의 양(밀리리터)을 표시한다. 이러한 동일한 포화 압출물을 측정된 물 부피로 변환시킨다. 부피 증가를 압출물 부피로 사용하고, 원래 건조 중량과 증가된 부피로부터 밀도를 계산한다. 결과는 0.47 g/cc의 밀도 및 1.75 cc/g의 수분 다공성을 제공한다.

실시예 21

Georgia-Pacific에서 입수 가능한 에탄올 중 또다른 베클라이트 페놀 수지, BKS-2600, 열-반응 수지 용액(54 중량%)을 이용하여 Grade BN 피브릴로부터 압출물을 제조한다. 에탄올에 용해되는 80 g의 BKS-2600 및 80 g의 PEG(분자량 600)를 함유한 카테일(500 cc)을 제조한다. 25 cc 분량을 이용하여 실시예 20과 동일한 방법으로 5.0 g BN 피브릴을 처리한다. 혼합 후 피브릴 함량은 대략 16%이다.

상기와 동일한 방법으로 슬러리를 압출하고 100°C에서 2시간 동안 건조시켜 에탄올 및 기타 가벼운 휘발 물질을 제거한 다음, 140°C에서 가열하여 수지를 경화시킨다. 온도를 실시예 20과 같이 300°C로 서서히 증가시켜 휘발성 물질을 제거하고 수지를 전체적으로 경화한다. 최종 하소를 아르곤 대기하 650°C에서 행한다. 최종 회수는 5.2 g이다.

압출물을 실시예 20과 같이 희석산으로 처리한다. 수분 함량은 1.70 cc/g이고, 밀도는 0.45 g/cc이다.

(57) 청구의 범위

- 청구항 1. 약 100 m²/gm 이상의 표면적을 가지고, 실질적으로 마이크로포어가 존재하지 않으면서 약 5 lb 이상의 파쇄 강도를 지닌 견고한 다공질 탄소 구조.
- 청구항 2. 제 1 항에 있어서, 한데 꼬이고, 서로 연결된 탄소 나노섬유를 포함하는 구조.
- 청구항 3. 제 1 항에 있어서, 표면적의 1% 이하가 마이크로포어에 해당되는 구조.
- 청구항 4. 제 1 항에 있어서, 구조가 95% 이상의 탄소 순도를 가지는 구조.
- 청구항 5. 제 1 항에 있어서, 구조가 0.8 g/cm³ 이상의 밀도를 가지는 구조.
- 청구항 6. 제 1 항에 있어서, 구조가 1.0 g/cm³ 이상의 밀도를 가지는 구조.
- 청구항 7. 제 1 항에 있어서, 구조가 약 200 m²/gm 이상의 표면적을 가지는 구조.

- 청구항 8.** 제 2 항에 있어서, 나노섬유가 구조 전체에 걸쳐 균일하면서 고르게 분포되는 구조.
- 청구항 9.** 제 8 항에 있어서, 나노섬유간의 평균 거리가 약 0.03 마이크로미터 이하 내지 약 0.005 마이크로미터 이상인 구조.
- 청구항 10.** 제 8 항에 있어서, 구조가 나노섬유간에 실질적으로 균일한 통로를 포함하는 구조.
- 청구항 11.** 제 2 항에 있어서, 나노섬유가 응집체 입자의 형태로 상호 연결되어 구조를 형성하는 구조.
- 청구항 12.** 제 11 항에 있어서, 개개 응집체간의 평균 최장 거리가 약 0.1 마이크로미터 이하 내지 약 0.001 마이크로미터 이상인 구조.
- 청구항 13.** 제 11 항에 있어서, 구조가 상호 연결된 응집체 입자간에 응집 공간 및 응집체 입자내의 나노섬유간에 나노섬유 공간을 포함하는 구조.
- 청구항 14.** 제 11 항에 있어서, 응집체 입자가 임의로 얽힌 나노섬유와 닮은 새 동지 불인 구조.
- 청구항 15.** 제 11 항에 있어서, 응집체 입자가 중앙 축이 일반적으로 서로에 대해 평행하게 배열된 나노섬유 다발인 구조.
- 청구항 16.** 제 2 항에 있어서, 나노섬유가 약 1 마이크로미터 이하의 평균 직경을 가지는 구조.
- 청구항 17.** 제 2 항에 있어서, 나노섬유가 실질적으로 상당히 일정한 직경을 지닌 원통형이고, 피브릴 축에 집중된 흑연질 층을 지니며 실질적으로 열분해로 침착된 탄소가 존재하지 않는 탄소 피브릴인 구조.
- 청구항 18.** 약 100 m²/gm 이상의 표면적을 가지고, 약 2 lb/in 이상의 파쇄 강도 및 0.8 g/cm³ 이상의 밀도를 가지는 견고한 다공질 탄소 구조.
- 청구항 19.** 제 18 항에 있어서, 구조가 실질적으로 마이크로포어를 가지지 않은 구조.
- 청구항 20.** 약 100 m²/gm 이상의 표면적을 가지고, 실질적으로 마이크로포어가 존재하지 않으며 약 5 lb/in 이상의 파쇄 강도를 가지는 견고한 다공질 탄소 구조.
- 청구항 21.** (a) 매질에 복수개의 나노섬유를 분산시켜 현탁액을 형성한 다음;
(b) 현탁액으로부터 매질을 분리하여 구조를 형성하는 단계를 포함하고, 나노섬유가 상호 연결되어 구조내의 나노튜브 교차점에서 결합되는 견고한 교인 나노튜브 구조를 형성하는, 최소 100 m²/gm 이상의 표면적을 지닌 견고한 다공질 탄소 구조의 제조방법.
- 청구항 22.** 제 21 항에 있어서, 나노섬유가 구조 전체에 걸쳐 균일하면서 고르게 분포되는 방법.
- 청구항 23.** 제 21 항에 있어서, 탄소 나노섬유가 응집체 입자의 형태로 서로 연결되어 구조를 형성하는 방법.
- 청구항 24.** 제 23 항에 있어서, 응집체 입자가 매질내에 고르게 분산되어 슬러리를 형성하고 응집체 입자가 아교제와 연결되어 구조를 형성하는 방법.
- 청구항 25.** 제 21 항에 있어서, 매질이 물과 유기 용매로 구성된 그룹으로부터 선택되는 방법.
- 청구항 26.** 제 21 항에 있어서, 매질이 알콜, 글리세린, 계면 활성제, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 이민 및 폴리프로필렌 글리콜로 구성된 그룹으로부터 선택된 분산제를 포함하는 방법.
- 청구항 27.** 제 21 항에 있어서, 나노섬유가 매질에서 분산되기 이전에 산화되는 표면 산화 나노섬유이고 표면 산화 나노섬유가 나노섬유 교차점에서 결합에 의해 견고한 구조를 형성하는 자가-부착성인 방법.
- 청구항 28.** 제 27 항에 있어서, 구조가 차후 열분해되어 산소를 제거하는 방법.
- 청구항 29.** 제 21 항에 있어서, 나노섬유가 현탁액에서 아교제와 함께 분산되고 아교제가 나노섬유와 결합하여 견고한 구조를 형성하는 방법.
- 청구항 30.** 제 29 항에 있어서, 아교제가 탄소를 포함하는 방법.
- 청구항 31.** 제 29 항에 있어서, 아교제가 셀룰로스, 탄수화물, 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 나일론, 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리아미드 및 페놀 수지로 구성된 그룹으로부터 선택되는 방법.
- 청구항 32.** 제 29 항에 있어서, 구조가 차후 열분해되어 아교제가 탄소로 전환되는 방법.
- 청구항 33.** 제 21 항에 있어서, 분리 단계가 현탁액을 여과시키는 것으로 구성되는 방법.
- 청구항 34.** 제 21 항에 있어서, 분리 단계가 현탁액으로부터 매질을 제거시키는 것으로 구성되는 방법.
- 청구항 35.** 제 21 항에 있어서, 현탁액이 유체에 나노섬유를 포함하는 겔 또는 페이스트이고 분리가
(a) 압력 용기에서 겔 또는 페이스트를 유체의 임계 온도 이상의 온도로 가열하고,
(b) 압력 용기로부터 초임계 유체를 제거한 다음;
(c) 압력 용기로부터 구조를 제거하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 36. 제 21 항에 따른 방법에 의해 제조된 견고한 다공질 탄소 구조.

청구항 37. (a) 매질에 복수개의 나노섬유를 분산시켜 현탁액을 형성하고;

(b) 혼합기를 이용하여 균일한, 두께의 나노섬유 현탁액 페이스트를 수득하며;

(c) 페이스트를 압출 또는 펠렛화시킨 다음;

(d) 현탁액으로부터 매질을 분리하여 구조를 형성하는 단계를 포함하고, 나노섬유가 서로 꼬여서 구조내의 나노튜브 교차점에서 결합되는 견고한 꼬인 나노튜브 구조를 형성하는, 최소 100m²/gm 이상의 표면적을 지닌 견고한 다공질 탄소 구조의 제조방법.

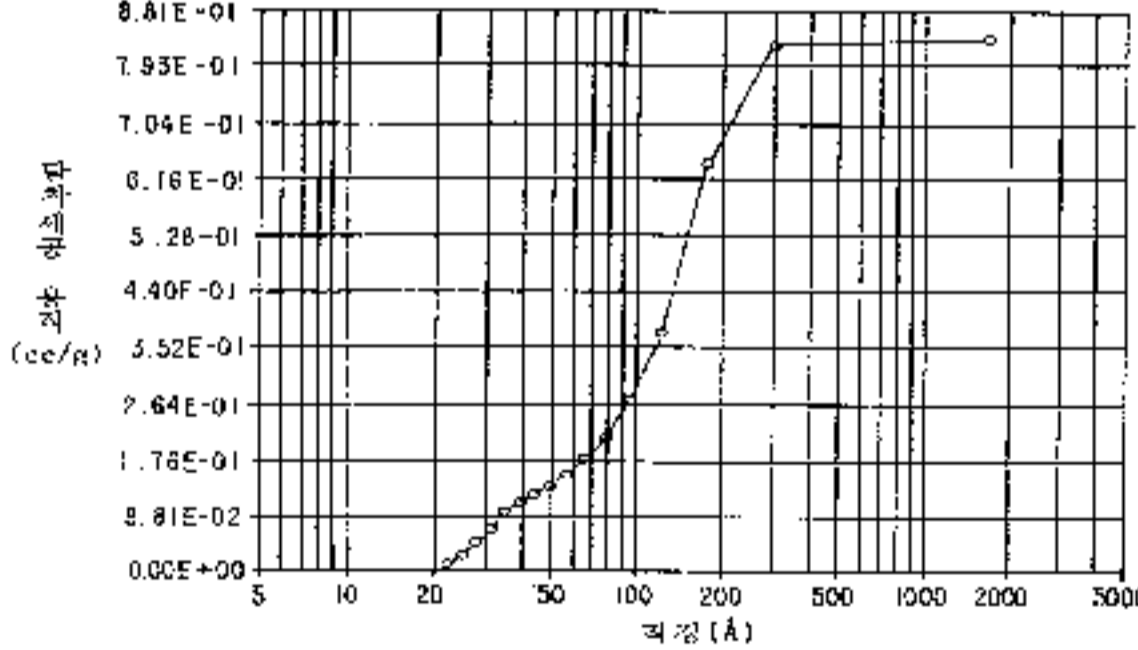
도면

도면1



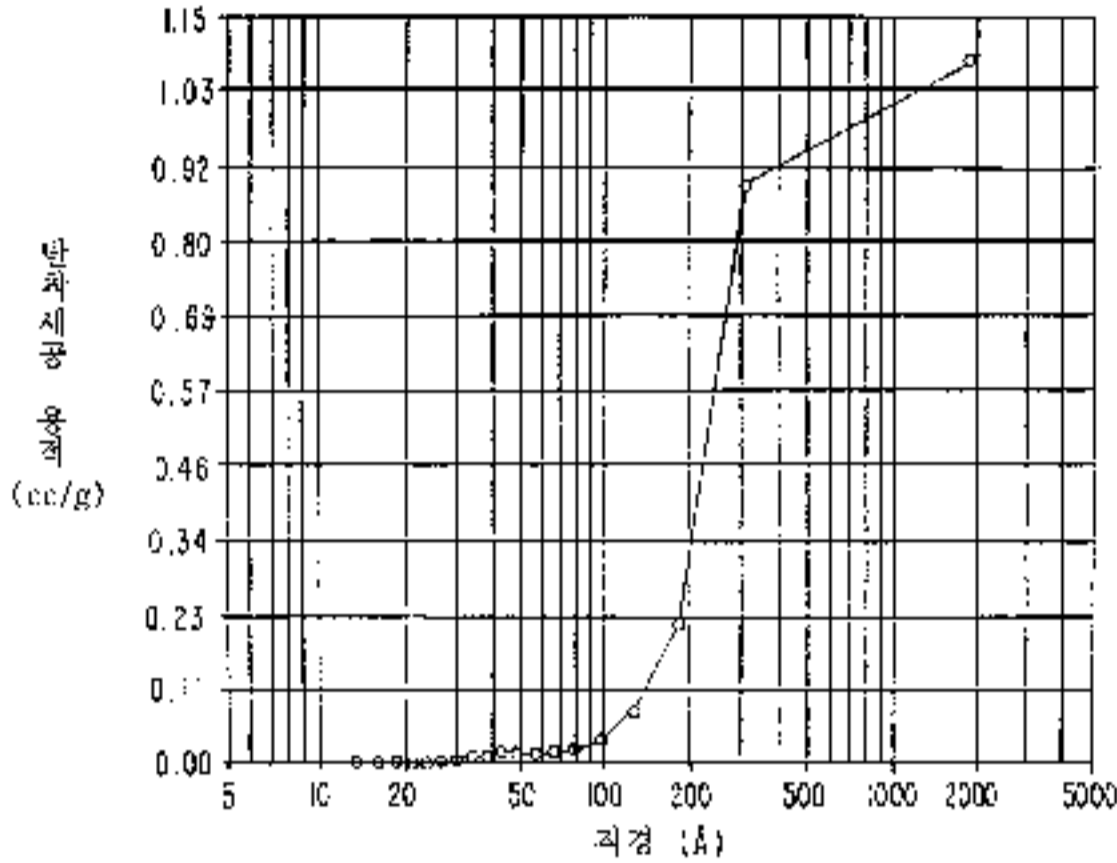
도면2

샘플명	173-86-01	속도	10.00 #96-9269	식동기	BEM
주요성분	수인력 피브릴 섬유	가스제기 온도	300.0 °C	분석시간	2286.2 분
주요성분	내부 하이브리드	가스제기 시간	12.0 시간	마지막 신호	4/29/96 15:30
주요성분	0.6889g	P/P0	플러	압입력	A2642602.RAW
주요성분	16.2 A ² /분지	냉랭시간	3	스레미션	빈호#
주요성분	6.580E-05				
주요성분	28.0134g/분				



도면3

샘플명 164-88
 분석처 옥원 피브릴 큐브
 분석처 내부 하이퍼리온 촉매반응. QC #88-9289
 샘플 중량 0.1353g
 질소 가스제거 온도 12.0°C 작동기 BEN
 단면적 16.2 A²/분자 가스제거 시간 300.0시간 분석시간 1522.9분
 일반 특성 6.580E-05 P/P0 분자 다지막 실행 05/06/98 15:47
 분자량 28.0134 g/분자 평형시간 3 파일명 A4ESC304.RAW
 스테이션 번호 1



도면4

