

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
D01F 9/12

(11) 공개번호 특2000-0011018
(43) 공개일자 2000년02월25일

(21) 출원번호	10-1998-0709168	(87) 국제공개번호	W0 1997/43473
(22) 출원일자	1998년11월13일	(87) 국제공개일자	1997년11월20일
번역문제출일자	1998년11월13일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1997/07979		
(86) 국제출원출원일자	1997년05월13일		
(81) 지정국	AP ARIPO특허 : 가나 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 가나 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 그 루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드		
(30) 우선권주장	60/017,787 1996년05월15일 미국(US)		
(71) 출원인	하이페리온 커털리시스 인터내셔널 인코포레이티드 미국 매사추세츠 02138 캠브리지 스미스 플레이스 38 테넌트 하워드 미국 펜실베니아 19348 케네쓰 스퀘어 찬들러 밀 로드 301 모이 데이빗 미국 매사추세츠 01890 윈체스터 에드워드 드라이브 21 니우 춘-밍 미국 매사추세츠 02144 써머빌 스틸링 스트리트 7		
(72) 발명자	차윤근		
(74) 대리인	차윤근		

심사청구 : 없음

(54) 고 표면적 나노섬유

요약

고 표면적 나노섬유가 공개됨. 나노섬유는 나노섬유의 유효 표면적을 증가시키기에 충분한 세공을 함유하는 피복을 갖는다. 일반적으로, 고 표면적 층은 피복 중합체의 열분해에 의해 형성된다. 탄소 나노섬유가 바람직하다.

배경기술

도5

명세서

기술분야

본 발명은 일반적으로 고 표면적 나노섬유에 관한 것이다. 더욱 구체적으로 말하면, 본 발명은 나노섬유의 표면적을 증가시키기 위해, 중합체의 열분해에 의해 유도된 물질로 피복되는 나노섬유에 관한 것이다. 좀더 상세하게 말하면, 본 발명은 중합체의 열분해에 의해 유도된 그래프닉(graphenic) 탄소층으로 피복된 흑연 탄소 나노섬유에 관한 것이다. 그래프닉 층은 또한 공지의 활성화 기술에 의해 활성화시키고, 작용화시키거나, 또는 활성화시킨 다음 작용화시켜 이의 화학적 성질을 증진시킬 수 있다.

배경기술

화학분야에 있어서 다수의 적용은 통상적으로 그램당 평방 미터로 측정하여 단위 용적당 고 표면적을 가 능한 한 최대 한도까지 구현하는 물질을 요한다. 이러한 적용에는 촉매 지지체, 크로마토그래피, 화학 적 흡착/흡수 및 기계적 흡착/흡수가 포함되며 이로써 제한되지는 않는다. 이러한 적용은 일반적으로 액체상 또는 가스상 및 고체상 간의 고도의 상호작용; 예를 들면, 최대량의 시약이 최대로 빠른 양의 시 간에 최소의 가능한 공간 안에서 촉매와 접촉하는 것이 요구되는 촉매 지지체, 또는 비교적 소형 칼럼을

사용하여 최대 분리를 소망하는 크로마토그래피 기술을 요한다.

촉매와 관련하여 더욱 구체적으로 설명하면, 불균질 촉매 반응이 석유, 석유화학 및 화학공업에서 화학 공정에 널리 사용되고 있다. 이러한 반응은 통상적으로 유체상의 반응물(들)과 산물(들) 및 고체상의 촉매로 수행되고 있다. 불균질 촉매 반응에 있어서, 반응은 상들 간의 접촉면, 즉, 반응물(들) 및 산물(들)의 유체상과 지지촉매의 고체상 간의 접촉면에서 일어난다. 따라서, 불균질 지지 촉매의 표면 특성은 그러한 촉매의 효과적인 사용에 있어 중요 인자이다. 구체적으로, 지지된 상태의 활성 촉매의 표면적, 및 반응물 화학흡착 및 산물 탈착에 대한 표면적의 접근용이성이 중요하다. 이러한 요인은 촉매의 활성, 즉, 반응물의 산물로의 전환율에 영향을 미친다. 촉매의 화학적 순도 및 촉매 지지체는 촉매의 선택성, 즉 촉매가 수증의 산물 가운데서 하나의 산물을 생성하는 정도, 및 촉매 수명에 중요한 영향을 미칠 수 있다.

일반적으로, 촉매 활성은 촉매의 표면적에 비례한다. 따라서, 고 표면적이 바람직하다. 그러나, 그러한 표면적은 반응물과 산물, 및 열 흐름에 접근가능하여야 한다. 촉매 표면에 의한 반응물의 화학흡착에 앞서 촉매의 내부 구조를 통한 반응물의 확산이 선행된다.

활성 촉매 화합물이 종종 지지체의 내부 구조상에 지지되므로, 지지체 물질 내부 구조의 반응물(들), 산물(들) 및 열 흐름에의 접근용이성이 중요하다. 지지체 구조의 다공성 및 세공 크기 분포는 그러한 접근용이성의 척도이다. 촉매 지지체로서 사용되는 활성탄 및 목탄은 표면적이 그램당 약 1000 평방 미터이고 다공성이 그램당 1 밀리미터 이하이다. 그러나, 이러한 표면적 및 다공성의 많은 부분, 50% 정도, 종종 그 이상이 미세공, 즉 세공 직경이 2 나노미터 이하인 세공과 연관되어 있다. 이들 세공은 확산 한계 때문에 접근될 수 없다. 이들은 쉽게 플라킹되고 이에 따라 탈활성화된다. 따라서, 세공이 주로 중간세공(mesopore) (>2 나노미터) 또는 거대세공(>50 나노미터) 범위에 있는 고 다공성 물질이 가장 바람직하다.

또한, 지지 촉매는 사용중에 균열되거나 소모되지 않는 것이 또한 중요한데 그 이유는 이러한 단편이 반응 스트림에 연루되게 될 수도 있고 그러면 반응 혼합물로부터 분리시켜야 하기 때문이다. 소모된 촉매의 교체비, 반응 혼합물로부터의 분리비 및 산물을 오염시킬 위험요소 모두 공정에 부담이 된다. 다른 공정, 예를 들면, 고체 지지 촉매가 공정 스트림으로부터 여과되고 반응대로 재순환되는 경우, 미립 물질이 필터를 막고 공정을 붕괴시킬 수도 있다.

촉매가 적어도, 반응물(들) 및 산물(들)의 화학적 오염에 대한 자신의 기여를 최소화하는 것이 또한 중요하다. 촉매 지지체의 경우, 이러한 점은 더더욱 중요한데 그 이유는 지지체가 이것이 지지하는 촉매 및 화학공정 모두에 대한 잠재적인 오염원이기 때문이다. 더욱이, 일부 촉매는 원치않는 경쟁 반응을 촉진하거나, 즉 이의 선택성에 영향을 미치거나, 또는 촉매를 무력하게 만들고, 즉 촉매에 '해독을 끼칠' 수 있는 오염에 특히 민감하다. 목탄 및 시판 촉매 또는 석유 잔유로부터 생성된 탄소는 통상적으로 생물학적 시스템에 일반적인 미량의 황 또는 질소 및 금속을 함유하고 그러한 이유로 해서 바람직하지 않을 수 있다.

1970년대 이래로 나노섬유가 이러한 적용을 위한 관심을 끄는 재료로서 동정되어 왔다. 탄소 나노섬유는 다양한 형태로 존재하며 금속표면에서 각종 탄소 함유 가스의 촉매 분해를 통해 제조되어 왔다. 이러한 연충상(vermicular) 탄소 침착물은 거의 전자 현미경의 출현 이후에야 관찰되어 왔다. 우수한 초기 조사 및 참고자료는 본원에서 참조로 인용되는 문헌[참조: Baker and Harris, Chemistry and Physics of Carbon, Walker and Thrower ed., Vol. 14, 1978, p. 83]에서 찾아볼 수 있다. 또한 참조로 인용되는 문헌[참조: Rodriguez, N., J. Mater. Research, Vol. 8, p. 3233 (1993)] 참조.

피브릴, 버키 튜브 및 나노섬유와 같은 나노섬유는 보강재로서 시판되고 있는 연속 탄소 섬유와는 구별된다. 바람직하게 크지만, 불가피하게도 유한한 중횡비를 갖는 나노섬유와는 대조적으로, 연속 탄소 섬유는 중횡비(L/D)가 적어도 10, 종종 10 이상이다. 연속 섬유의 직경 또한 나노섬유의 것보다 훨씬 크며, 항상 1.0 μ 이상, 전형적으로 5 내지 7 μ 이다.

탄소 나노섬유 응집체의 형성에 관한 추가의 세부사항은 모두 본 발명에서와 같이 모두 동일 양수인에게 양도되고 참조로 인용되는, 1988년 1월 28일자 출원한 Snyder 등의 미국 특허출원 제149,573호, 및 1989년 1월 28일자 출원한 PCT 출원번호 US89/00322('Carbon Fibrils') WO 89/07163, 및 1989년 9월 28일자 출원한 Moy 등의 미국 특허출원 제413,837호 및 1990년 9월 27일자 출원한 PCT 출원번호 US90/05498('Fibril Aggregates and Method of Making Same') WO 91/05089의 명세서에서 찾아볼 수 있다.

활성탄과 기타 탄소 함유 물질이 촉매 지지체로서 사용되어 왔지만, 그 어느 것도 현재까지는 다공성 및 세공 크기 분포, 내 소모성 및 각종 유기 화학 반응의 수행을 위한 순도와 같은 필수 품질 모두를 갖추고 있지는 못하고 있다.

구체적으로, 나노섬유 매트, 집합체 및 응집체는 이전에는 지극히 얇은 직경 섬유를 사용하여 달성된 그램당 증가된 표면적을 이용하기 위하여 생산되어 왔다. 이들 구조는 전형적으로 다수의 서로 꼬이거나 서로 맞물린 섬유로 이루어진다.

응집체의 현미경적 형태는 촉매 지지체의 선택에 의해 조절된다. 구형 지지체는 나노섬유를 전 방향으로 성장시켜 새동지 모양 응집체의 형성을 이끌게 된다. 커밍 야안(combed yarn) 및 개방 넷트 응집체는 하나 이상의 용이하게 절단가능한 평면 표면을 갖는 지지체, 예를 들면, 하나 이상의 용이하게 절단가능한 표면과 표면적이 그램당 적어도 1 평방 미터인 지지체 물질에 침착된 철 또는 철 함유 금속 촉매 입자를 사용하여 제조된다.

본원에서 참조로 인용되는 1995년 6월 6일자 출원된 Moy 등의 미국 특허출원 제08/469,430호(발명의 명칭: 'Improved Methods and Catalysts for the Manufacture of Carbon Fibrils')는 섬유가 상호 무작위로 얽혀 새동지('BN')를 닮은 나노섬유로 된 얽힌 볼을 형성하는 형태가 다양한 응집체(주사 전자 현미경으로 측정)로서; 또는 실질적으로 동일한 상대적 배향을 갖고, 커밍 야안('CY')의 외형을 갖는, 예를

들면, 각 나노섬유의 증축(개별적으로 구부러지거나 킥킹되어(kinked) 있음에도 불구하고)이 다발 상태의 에워싸고 있는 나노섬유의 것과 동일방향으로 연장하는 직선모양이나 약간 구부러지거나 킥킹된 탄소 나노섬유의 다발로 이루어진 응집체로서; 또는, 상호 느슨하게 얽혀 '개방 네트워크' ('ON') 구조를 형성하는 직선모양 내지 약간 구부러지거나 킥킹된 나노섬유로 이루어진 응집체로서 제조된 나노섬유에 관하여 기술하고 있다. 개방 네트워크 구조에 있어서, 나노섬유 얽힘 정도는 커밍 야안 응집체(개개 나노섬유가 실질적으로 동일한 상대 배향을 갖는)에서 관찰되는 것보다는 크지만, 새동지 모양의 것보다는 작다. CY 및 ON 응집체는 BN보다 더욱 수월하게 분산되며, 이는 이들을 구조 전반에 걸친 균일한 특성을 소망하는 복합재 제조에 유용하게 만든다.

전술한 나노섬유 및 나노섬유 응집체 및 집합체는 촉매 지지체, 크로마토그래피, 또는 고 표면적을 요하는 기타 적용 수행에 비교적 다량으로 요구된다. 이러한 다량의 나노섬유는 비용면에서 불리하고 공간 집약적이다. 또한, 불리하게도, 반응 또는 크로마토그래피 스트림의 소정량의 오염, 및 촉매 또는 크로마토그래피 지지체의 소모가 다수의 나노섬유에서 마찬가지로 나타난다.

에어로젤은 중합체를 함유하는 혼합물을 초임계 건조하고, 이어서 열분해함으로써 전형적으로 형성되는 고 표면적 다공성 구조 또는 발포체이다. 비록 구조가 고 표면적을 지니지만, 이들은 불량한 기계적 일체성을 보이고 따라서 손쉽게 분해되어 예를 들면, 크로마토그래피 및 반응 스트림을 오염시키는 경향이 있다는 점에서 불리하다. 더욱이, 에어로젤의 표면적은 비교적 높으면서도, 부분적으로는 작은 세공 크기에 기인하여 대체로 접근 불가능하다.

본 출원의 요지는 각각의 나노섬유의 표면적을 증가시켜 고 표면적을 요하는 적용을 수행하는 데 필요한 나노섬유의 수를 감소시키는 것에 관한 것이다. 이러한 용도의 나노섬유는 m²/g으로 측정하여, 당업계에 공지된 나노섬유에 비해 증가된 표면적을 갖는다. 또한 유리하게도, 나노섬유 그램당 일정수의 나노섬유가 주어진 적용에서 오염되게 된다고 가정해도, 그러한 적용을 실행하는데 더 적은 수의 나노섬유가 요구된다는 사실은 나노섬유의 오염을 감소시키게 된다.

발명의 목적

따라서, 본 발명의 목적은 나노섬유의 유효 표면적을 증가시키고 따라서 나노섬유에 대한 잠정적인 화학 반응 또는 촉매 부위의 수를 증가시키는 세공을 함유하는 고 표면적 총을 갖는 나노섬유를 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 나노섬유의 유효 표면적을 증가시키고 따라서 나노섬유가 경질 구조를 형성할 수 있는 나노화이버랜드에 대한 잠정적인 화학반응 또는 촉매 부위의 수를 증가시키는 세공을 함유하는 고 표면적 총을 갖는 나노섬유를 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 나노섬유의 유효 표면적을 증가시키고 따라서 나노섬유에 대한 잠정적인 화학 반응 또는 촉매 부위의 수를 증가시키는 세공을 함유하는 고 표면적 총을 갖는 나노섬유를 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 나노섬유의 유효 표면적을 더욱 증가시키고 따라서 나노섬유에 대한 잠정적인 화학반응 또는 촉매 부위의 수를 증가시키는 부가적인 세공을 함유하는 활성화된 고 표면적 총을 갖는 나노섬유를 포함하는 물질로 이루어진 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 추가 목적은 나노섬유의 유효 표면적을 증가시키고 따라서 나노섬유에 대한 잠정적인 화학반응 또는 촉매 부위의 수를 증가시키는 세공을 함유하는 고 표면적 총을 갖고, 또한 화학적 활성을 증진시키도록 작용화되는 나노섬유를 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 추가 목적은 나노섬유의 유효 표면적을 증가시키고 따라서 나노섬유에 대한 잠정적인 화학반응 또는 촉매 부위의 수를 증가시키는 부수적인 세공을 함유하는 활성화된 고 표면적 총을 갖고, 또한 화학적 활성을 증진시키도록 작용화되는 나노섬유를 포함하는 물질로 이루어진 조성물을 제공하는 것이다.

발명의 요약

본 발명은 피복 나노섬유, 피복 나노섬유로부터 제조된 집합체 및 응집체, 작용화된 피복 나노섬유로부터 제조된 집합체 및 응집체를 포함한 작용화된 피복 나노섬유, 및 작용화시킬 수 있는 활성화된 피복 나노섬유를 포함한 활성화된 피복 나노섬유를 포함한다. 본 발명에 따라 제조된 나노섬유는 종래의 비 피복 나노섬유에 비해 증가된 표면적을 갖는다. 표면적의 증가로 나노섬유 표면에 적용된 다공성 피복이 생성된다. 고 표면적 나노섬유는 중합체 층으로 섬유를 피복하고 층을 열분해하여 나노섬유에 다공성 탄소 피복을 형성시킴으로써 형성된다.

도면의 간단한 설명

- 도 1은 탄소 피브릴의 측면도.
- 도 2는 라인 1-1' 을 따라 취한 탄소 피브릴의 정면도.
- 도 3은 중합체로 피복된 탄소 피브릴의 측면도.
- 도 4는 라인 3-3' 을 따라 취한 중합체로 피복된 탄소 피브릴의 정면도.
- 도 5는 열분해 후에 중합체로 피복된 탄소 피브릴의 측면도.
- 도 6은 라인 5-5' 를 따라 취한 열분해 후에 중합체로 피복된 탄소 피브릴의 정면도.
- 도 7은 열분해 및 활성화 후에 중합체로 피복된 탄소 피브릴의 측면도.
- 도 8은 라인 7-7' 을 따라 취한 열분해 및 활성화 후에 중합체로 피복된 탄소 피브릴의 정면도.

도 9는 탄소질 박층으로 피복된 피브릴의 제조공정 흐름도.

도 10은 탄소질 박층으로 피복된 피브릴 매트 제조공정 흐름도.

정의

용어 '유효 표면적'이란 접근에 의해 목적하는 진행으로의 화학반응 또는 기타 상호작용이 일어나게 되는 화학장기에 접근가능한 나노섬유의 표면적(표면적의 정의 참조) 부분을 말한다.

'그래프닉' 탄소는 탄소원자가 각각 육변형 융합환을 형성하는 본질적인 평면층내 3 개의 다른 탄소원자와 결합되어 있는 탄소 형태이다. 층은 직경에 소수의 환만을 갖는 판상체이거나 이들은 리본일 수 있고, 다수의 환은 길지만 단지 소수의 환만이 폭이 넓다. 층간 관계에 있어서는 어떠한 규칙도 없고, 이중 몇몇은 평행하다.

'그래프닉 동족체'란 그래프닉 표면에 혼입되는 구조를 말한다.

'흑연' 탄소는 본질적으로 상호 평행하고 3.6 Å 이하 떨어져있는 층으로 이루어진다.

용어 '거시적'이란 적어도 두 치수가 1 마이크로미터 이상인 구조를 말한다.

용어 '중간세공'이란 단면이 2 나노미터 이상인 세공을 말한다.

용어 '미세공'이란 직경이 2 마이크로미터 이하인 세공을 말한다.

용어 '나노섬유'란 단면(예를 들면, 엷지가 있는 모서리진 섬유) 또는 직경(예를 들면, 원방형)이 1 마이크로미터 이하인 세장형 구조를 말한다. 구조는 중공 또는 고체 형태일 수 있다. 이러한 용어는 이하에서 더욱 상세히 정의된다.

용어 '물리적 특성'이란 나노섬유 고유의 측정가능한 특성을 의미한다.

용어 '세공'이란 피복 또는 비피복 나노섬유의 표면내 개구 또는 함몰부를 말한다.

용어 '순도'란 나노섬유, 나노섬유의 표면 또는 고 표면적 나노섬유의 표면이 주지되는 바와 같이 탄소질인 정도를 말한다.

용어 '열분해'는 열의 적용에 의해 발생한 물질내 화학적 변화를 말한다.

용어 '비교적'이란 물리적 특성치의 95%가 평균치의 $\pm 20\%$ 내에 있게 됨을 의미한다.

용어 '실질적으로'는 물리적 특성치의 95%가 평균치의 $\pm 10\%$ 내에 있게 됨을 의미한다.

용어 '실질적으로 등방성' 또는 '비교적 등방성'은 전술한 물리적 특성치에 있어 가변 범위에 상응한다.

용어 '표면적'이란 BET 기술로 측정가능한 물질의 총 표면적을 말한다.

용어 '얇은 피복층'이란 나노섬유상에 침착되는 물질의 층을 말한다. 전형적으로, 얇은 피복층은 중합체 피복물질을 적용하고 이어서 중합체를 열분해함으로써 침착되는 탄소층이다.

발명의 상세한 설명

나노섬유 전구체

나노섬유는 피브릴, 위스커, 나노튜브, 버키 튜브 등을 포함하여 직경이 매우 작은 각종 유형의 탄소 섬유이다. 이러한 구조는 크기 문제로 해서 거시 구조에 혼입될 때 상당한 표면적을 제공한다. 더욱이, 이러한 구조는 고순도 및 균일성을 지니도록 제조될 수 있다.

바람직하게는, 본 발명에 사용된 나노섬유는 직경이 1 마이크로미터 이하, 바람직하게는 약 0.5 마이크로미터 이하, 더욱 바람직하게는 0.1 마이크로미터 이하, 가장 바람직하게는 0.05 마이크로미터 이하이다.

이러한 적용에 언급되는 피브릴, 버키튜브, 나노튜브 및 위스커는 보강재로서 시판되는 연속 탄소 섬유와는 구별된다. 바람직하게 크지만, 불가피하게도 유한한 종횡비를 갖는 나노섬유와는 대조적으로, 연속 탄소 섬유는 종횡비(L/D)가 적어도 10, 종종 10 이상이다. 연속 섬유의 직경 또한 피브릴의 직경보다 월등히 크며, 항상 1.0 마이크로미터 이상, 전형적으로 5 내지 7 마이크로미터이다.

연속 탄소 섬유는 유기 전구체 섬유, 통상적으로 레이온, 폴리아크릴로니트릴(PAN) 및 피치의 열분해에 의해 만들어진다. 따라서, 이들은 자체 구조내에 헤테로 원자를 포함할 수도 있다. '만들어진(as made)' 연속 탄소 섬유의 그래프닉 성질은 변화하지만, 이들은 후속 그래프네이션(graphenation) 단계에 투입될 수 있다. 흑연 평면의 그래프네이션, 배향 및 결정성 정도의 차이, 존재할 경우 헤테로 원자의 잠정적인 존재 및 심지어는 기질 직경에 있어서의 절대차는 연속 섬유에 있어 나노섬유 화학의 예측을 곤란하게 만든다.

중합체 피복과정에 적당한 각종 유형의 나노섬유가 하기에서 논의된다.

탄소 피브릴은 직경이 1.0 마이크로미터 이하, 바람직하게는 0.5 마이크로미터 이하, 더욱 바람직하게는 0.2 마이크로미터 이하, 가장 바람직하게는 0.05 마이크로미터 이하인 연속상 탄소 침착물이다. 이들은 다양한 형태로 존재하고 금속 표면에서 각종 탄소 함유 가스의 촉매 분해를 통해 제조되어 왔다. 이러한 연속상 탄소 침착물은 거의 전자 현미경 출현 이후에야 관찰되어 왔다. 우수한 초기 조사 및 참고자료는 본원에서 각각 참조로 인용되는 문헌[참조: Baker and Harris, Chemistry and Physics of Carbon, Walker and Thrower ed., Vol. 14, 1978, p. 83] 및 문헌[참조: Rodriguez, N., J. Mater. Research, Vol. 8, p. 3233 (1993)]에서 찾아볼 수 있다. (또한 참조로 인용되는 문헌: Obelin, A. and Endo, M., J. of

Crystal Growth, Vol. 32 (1976), pp. 335-349 참조).

본원에서 참조로 인용되는 Tennent의 미국 특허 제4,663,230호는 연속적인 열 탄소 오버코트가 없고 피브릴 축에 대해 실질적으로 평행한 다수의 정렬된 그래프닉 외층을 갖는 탄소 섬유에 대하여 기술하고 있다. 이들은 그 자체로는 자체의 c 축을 갖는 것으로 특징지워질 수 있는데, 이 축은 자신의 원통형 축에 실질적으로 수직인, 흑연으로 이루어진 만곡층의 접선방향에 대해 수직이다. 이들은 일반적으로 직경이 0.1 마이크로 이하이고 길이 : 직경비가 적어도 5이다. 바람직하게는, 이들은 연속적인 열 탄소 오버코트, 즉 이들 제조에 사용된 가스 공급물의 열 분해로 생기는 열분해 침착된 탄소가 실질적으로 없다. Tennent의 발명은 직경이 작은 피브릴, 전형적으로 35 내지 700 Å (0.0035 내지 0.070 마이크로)의 피브릴 및 규칙적인 '성장된(as grown)' 그래프닉 표면에 대한 접근을 제공하였다. 덜 완전한 구조이지만, 또한 열분해 탄소 외층이 없는 피브릴성 탄소도 성장한다.

본원에서 참조로 인용되는 Tennent 등의 미국 특허 제5,171,560호는 열 오버코트가 없고 피브릴 축 상의 층의 돌기가 적어도 2 개의 피브릴 직경 거리만큼 연장하도록 피브릴 축에 실질적으로 평행한 흑연층을 갖는 탄소 피브릴에 대해 기술하고 있다. 전형적으로, 이러한 피브릴은 실질적으로 직경이 일정한 실질적으로 원통형인 흑연질 나노튜브이고 c 축이 자신의 원통형 축에 대해 실질적으로 수직인 원통형 흑연 시이트를 포함한다. 이들은 열분해 침착된 탄소를 실질적으로 함유하지 않고, 직경이 0.1 마이크로 이하이며 길이 : 직경비가 5 이상이다.

열 오버코트가 없는 이들 탄소 피브릴은 본 발명에서 출발물질로서 주된 관심의 대상이 된다.

피브릴 축상의 그래프닉 층의 돌기는 두 피브릴 직경 이하의 거리만큼 연장하며, 그래프닉 나노섬유의 탄소 평면은 단면이 헤링본(herring bone) 외형을 취한다. 이들은 피쉬본(fishbone) 피브릴로 불린다. 본원에서 참조로 인용되는 Geus의 미국 특허 제4,855,091호는 열분해성 오버코트를 실질적으로 함유하지 않는 피쉬본 피브릴의 제조방법을 제공한다. 이들 피브릴 또한, 본 발명의 실행에 유용하다.

전술한 4-축매적으로 성장된 피브릴과 유사한 형태의 탄소 나노튜브가 고온 탄소 마크에서 성장한다[참조문헌: Iijima, Nature 354 56 1991, 본원에서 참조로 인용]. 현재는 이들 마크-성장 나노섬유가 Tennent의 초기 축매 성장된 피브릴과 동일 형태를 띠는 것으로 일반적으로 받아들여지고 있다.

나노섬유 응집체 및 집합체

고 표면적 나노섬유는 '만들어진' 나노섬유로 이루어지지만, 향상된 표면적을 갖는 응집체의 것들과 유사한 특성과 형태를 취하는 나노섬유 응집체 및 집합체의 형성에 사용될 수 있다. 고 표면적 나노섬유의 응집체는 존재할 경우, 일반적으로 새둥지, 커밍 야안 또는 개방 네트 형태를 취한다. 응집체가 더욱 '엷혀질수록', 고 다공성이 요구되는 경우 적당한 조성물 성취를 위해서는 더 많은 가공이 요구될 것이다. 이러한 사실은 커밍 야안 또는 개방 네트 응집체가 대다수의 적용에 가장 바람직하다는 것을 의미한다. 그러나, 새둥지 모양의 응집체면 일반적으로 충족된다.

집합체는 본 발명의 고 표면적 나노섬유와 사용하기에 적합한 다른 나노섬유 구조이다. 집합체는 다수의 무작위 배향된 탄소 나노섬유로 된 3차원 경질 다공성 집합체를 포함하는 물질의 조성물이다. 집합체는 전형적으로 벌크밀도가 0.001 내지 0.50 g/cc이다.

피복된 나노섬유 및 이의 제조방법

본 발명의 일반적인 영역은 나노섬유의 유효 표면적을 증가시키도록 처리되는 나노섬유, 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 일반적으로, 증가된 표면적을 지닌 나노섬유는 극도로 얇은 고 표면적 층이 형성되도록 나노섬유를 처리함으로써 생성된다. 이들은 m²/g으로 측정하며, 나노섬유 표면 입체배치의 표면적을 50 내지 300%까지 증가시킨다. 이러한 피복의 제조방법 중 하나는 중합체를 나노섬유의 표면에 적용한 다음, 중합체 층에 열을 가하여 중합체의 비-탄소 성분을 열분해하는 것이며, 이렇게 함으로써 나노섬유 표면에 다공층이 생성된다. 비-탄소 중합체 성분의 가수분해로 생기는 세공은 증가된 표면적으로 효과적으로 생성된다.

표면적이 증가된 나노섬유 제조에 대한 더 자세한 절차는 도 9에 도시되어 있다. 절차는 전형적으로 그래프닉 나노튜브와 적당한 용매를 함유하는 분산액을 제조하고, 단량체 용액을 제조하며, 나노섬유 분산액을 단량체 용액과 혼합하며, 촉매를 혼합물에 가하며, 단량체를 중합하여 중합체 피복물질로 피복된 나노섬유를 수득한 다음 중합체 피복물질을 건조시키는 단계로 이루어진다. 최종적으로, 피복물질을 열분해하여 바람직하게는 나노섬유와 일체를 이루는 다공성 고 표면적 층을 생성시킬 수 있고, 이렇게 함으로써 고 표면적 나노섬유가 형성된다.

중합체가 피브릴 표면에 형성되도록 보장하는 바람직한 방법은 그 표면에서 단량체의 중합을 개시하는 것이다. 이는 표면에서 통상의 유리 라디칼, 음이온계, 양이온계, 또는 유기금속(지글러) 개시제 또는 촉매를 흡착시킴으로써 수행될 수 있다. 다른 방법으로, 음이온 또는 양이온 중합은 적절한 전위를 피브릴 표면에 인가함으로써 전기화학적으로 개시될 수 있다. 최종적으로, 피복물질을 열분해시켜 바람직하게는 나노섬유와 일체를 이루는 다공성 고 표면적 층을 생성시킬 수 있고, 이에 따라 고 표면적 나노섬유가 형성된다. 이러한 열분해성 중합체의 제조에 적당한 기술은 US 5,334,668, US 5,236,686 및 US 5,169,929에 제시되어 있다.

생성되는 고 표면적 나노섬유는 바람직하게는 표면적이 약 100 m²/g, 더욱 바람직하게는 약 200m²/g, 한층 더 바람직하게는 약 300m²/g, 가장 바람직하게는 약 400m²/g이다. 생성되는 고 표면적 나노섬유는 바람직하게는 50%, 더욱 바람직하게는 75%, 한층 더 바람직하게는 90%, 가장 바람직하게는 99%의 탄소 순도를 갖는다.

표면적이 증가된 나노섬유 매트 제조방법이 도 10에 도시되어 있다. 이러한 절차는 나노섬유 매트의 제조, 단량체 용액의 제조, 진공하에서 단량체 용액으로 나노섬유 매트 포화, 단량체를 중합하여 중합체 피복물질로 피복된 나노섬유 매트 수득, 및 중합체 피복물질을 열분해하여 고 표면적 나노섬유 매트의

수득 단계를 포함한다.

앞서 사용된 '피복물질'은 나노섬유가 피복되는 물질, 특히 열분해와 같은 화학적 변성단계에 투입하기 전의 그러한 물질을 말한다. 본 발명의 전기화학적 적용을 위하여, 열분해에 투입될 때, 전도성이고 비금속성인 얇은 피복층을 형성하는 피복물질을 선택하는 것이 일반적으로 유리하다. 전형적으로, 피복물질은 중합체이다. 이러한 중합체는 열분해시 나노섬유에 탄소에 이루어진 고 표면적 층을 침착시킨다. 본 발명에 전형적으로 사용된 중합체 피복물질에는 페닐릭-포름알데하이드, 폴리아크릴로니트릴, 스티렌 디비닐 벤젠, 셀룰로스계 유도체, 사이클로삼량체화 디에틸닐 벤젠이 포함되지만, 이에 한정되지는 않는다.

활성화

문헌[참조: 'Methods of Functionalizing Nanofibers']에 기재된 활성화 방법외에도, 용어 '활성화'란 또한, 비록 직경이 1.2 내지 2 범위에 있는 일부 미세공, 및 직경이 100 나노미터 이하인 일부 세공이 활성화에 의해 형성될 수도 있지만, 대부분의 직경이 2 내지 20 나노미터 범위인 다수의 세공을 증가시키거나 개방하기 위한, 탄소표면을 포함한 탄소의 처리방법을 말한다.

더욱 구체적으로 말해서, 탄소에 이루어진 전형적인 얇은 피복층은 (1) 증기, 이산화탄소, 연도가스 또는 공기에 의한 탄소의 선택적 산화, 및 (2) 금속 클로라이드(특히 염화아연) 또는 설파이드 또는 포스페이트, 칼륨 설파이드, 칼륨 티오시아네이트 또는 인산에 의한 탄소물질 처리를 포함하여 다수의 방법에 의하여 활성화시킬 수 있다.

나노섬유층의 활성화는 열분해로 생기는 고 표면적 층의 표면적 증진효과를 감소시키지 않고도 가능하다. 오히려, 활성화는 이미 형성된 세공을 더욱 증대시키고 얇은 피복층에 새로운 세공을 생성시키는 역할을 한다.

활성화에 대한 논의는 문헌[참조: Patrick, J.W. ed. Porosity in Carbons : Characterization and Application, Halsted 1995]에서 찾아볼 수 있다.

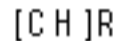
작용화 나노튜브

열분해 후, 또는 열분해 및 후속 활성화 후, 나노섬유의 증가된 유효 표면적을 작용화시킬 수 있으며, 표면이 하나 이상의 물질과 반응하거나 접촉하여 그 위에 상이한 화학종 간의 화학적 치환, 물리적 흡착 또는 기타 분자간 또는 분자내 상호작용을 위한 활성부위를 제공할 수 있다.

비록 본 발명의 고 표면적 나노섬유는 이들이 작용화될 수 있는 화학그룹의 유형에는 제한이 없지만, 본 발명의 고 표면적 나노섬유는 예를 들어, 후술되는 것들과 같은 화학그룹으로 작용화될 수 있다.

본 발명의 일 양태에 따라, 나노섬유는 작용화되고 하기 화학식으로 표현된다.

화학식



상기식에서,

n은 정수이고,

L은 0.1n 이하의 수이며,

m은 0.5n 이하의 수이며,

각각의 R은 동일하고 SOH, COOH, NH, OH, O, CHO, CN, COCl, 할라이드, COSH, SH, R', COOR', SR', SiR', Si(OR')R', Si(O-SiR')OR', R'', Li, AIR', Hg-X, TlZ 및 Mg-XO이며,

y는 3 이하의 정수이며,

R'은 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 사이클로알킬, 아랄킬 또는 헤테로아랄킬이며,

R''은 플루오로알킬, 플루오로아릴, 플루오로사이클로알킬, 플루오로아랄킬 또는 사이클로아릴이며,

X는 할라이드이며,

Z는 카복실레이트 또는 트리플루오로아세테이트이다.

탄소원자 C은 나노섬유 또는 나노섬유상 다공성 피복의 표면탄소이다. 이들 조성물은 각각의 RO이 동일하다는 점에서 균일하거나 비-균일하게 작용화될 수 있다.

본 발명에서의 입자로는 하기 화학식의 작용화된 나노튜브도 포함된다.

화학식



상기식에서,

n, L, m, R' 및 R은 전술한 바와 같다.

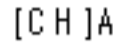
두 균일하게 및 비-균일하게 치환된 나노튜브 모두에서, 표면원자 C이 반응된다. 흑연물질의 탄소층내 대부분의 탄소원자는 흑연에서와 같이 기저면 탄소이다. 기저면 탄소는 화학약품 공격에 비교적 불활성이다. 결합부위, 예를 들면, 흑연평면이 표면주위로 완전하게 확장하지 못하는 장소에서, 흑연 평면의 엣지 탄소원자와 유사한 탄소원자가 존재한다(엣지 및 기저면 탄소에 대한 논의를 위해 문헌: Urry,

Elementary Equilibrium Chemistry of Carbon, Wiley, New York 1989 참조).

결합부위에서, 나노튜브 또는 피복의 하부, 내부층의 엷지 또는 기저면 탄소가 노출될 수 있다. 표면 탄소라는 용어에는 나노튜브 또는 피복의 최외층의 기저면 및 엷지 탄소 모두, 및 최외층의 결합부위에서 노출될 수 있는 하부층의 기저면 및/또는 엷지 탄소 모두 포함된다. 엷지 탄소는 반응성을 띠고 탄소 원자가를 만족시키도록 일부 헤테로 원자 또는 그룹을 함유하여야 한다.

전술한 치환된 나노튜브는 유리하게는 추가로 작용화시킬 수 있다. 이러한 조성물에는 하기 화학식의 조성물이 포함된다.

화학식



상기식에서,

탄소는 나노섬유 또는 피복의 표면탄소이고,

n, L, 및 m은 전술한 바와 같으며,



A는 $OY, NHY, C-OY, C-NR'Y, C-SY, C-Y, -CR'_2-OY, N=Y$ 또는 $C=Y$ 중에서 선택되며,

Y는 단백질, 펩타이드, 효소, 할체, 뉴클레오타이드, 올리고뉴클레오타이드, 할원, 효소 기질, 효소 억제제 또는 효소 기질의 전이상태 동족체의 적절한 작용그룹이거나 $R'-OH, R'-NH, R'-SH, R'-CHO, R'-CN, R'-X, R'-SiR', R'-Si(OR')R', R'-Si(O-SiR')OR', R'-R', R'-N-CO, (CHO)H, (CHO)H, (CHO)-R', (CHO)-R'$ 및 R' 이며,

w는 1 이상 200 이하의 정수이다.

화학식 $[C_nH_m][R'-R]$ 의 작용성 나노튜브는 또한 작용화시켜 화학식 $[C_nH_m][R'-A]$ (여기에서, n, L, m, R' 및 A는 전술한 바와 같다)의 조성물을 생성시킬 수 있다.

본 발명의 나노섬유는 또한 특정 사이클릭 화합물이 흡착되는 나노튜브를 포함한다. 이러한 것들에는 화학식의 물질로 이루어진 조성물이 포함된다.

화학식



상기식에서,

n은 정수이고,

L은 0.1n 이하의 수이며,

m은 0.5n 이하의 수이며,

a는 0 또는 10 이하의 수이며,

X는 다핵성(polynuclear) 방향족, 다이핵성(polyheteronuclear) 방향족 또는 금속다이핵성 방향족 잔기이며,

R은 전술한 바와 같다.

바람직한 사이클릭 화합물은 문헌 Cotton and Wilkinson, Advanced Organic Chemistry의 76쪽에 기술되어 있다. 흡착용의 더욱 바람직한 사이클릭 화합물은 포피린 및 프탈로시아닌이다.

흡착된 사이클릭 화합물은 작용화될 수 있다. 이러한 조성물에는 하기 화학식의 화합물이 포함된다.

화학식



상기식에서,

m, n, L, a, X 및 A는 전술한 바와 같고,

탄소는 전술한 바와 같이 실질적으로 원통형인 흑연 나노튜브의 표면탄소이다.

피복 나노섬유의 작용화 방법

본 발명의 작용화 나노섬유는 설폰화, 탈산소화 나노섬유 표면에의 사이클로첨가, 금속화 및 기타 기술에 의해 직접 제조할 수 있다. 아크 성장 나노섬유가 사용될 경우, 이들은 작용화에 앞서 광범위 정제를 요할 수 있다. 이러한 정제절차에 대해서는 문헌[참조: Nature 357 519 (1994)]에 제시되어 있다.

작용그룹은 이들이 결합되는 화합물 또는 물질에 특징적인 화학 및 물리적 특성을 부여하는 원자의 그룹이다. 작용화된 표면은 그러한 화학그룹이 흡착되거나 탄소로의 전자전달, 전해질내 이온과의 상호작용 또는 기타 화학적 상호작용에 이용될 수 있도록 화학적으로 부착되는 탄소표면을 말한다. 전형적으로 본 발명과 관련된 작용그룹에는 알칼리 금속, $-SO, -R'-COX, -R'-(COOH), -CN, -R'CHX, =O, -$

R' CHO, -R' CN(여기에서, R' 은 탄화수소 라디칼이고 X는 NH, -OH 또는 할로겐이다)로 이루어진 그룹 중에서 선택된 작용그룹이 포함되고 이에 국한되지는 않는다. 이들 및 기타 그룹으로 작용화된 표면의 제조방법이 이하에서 개괄된다.

나노섬유는 이를 작용화제와 접촉시키기에 앞서 가공하여야 한다. 이러한 가공은 다공질의 전도성 비금속의 얇은 피복층의 나노섬유에 전형적으로 탄소를 침착시켜 나노섬유의 표면적을 증가시키는 것 또는 이러한 표면탄소의 활성화, 또는 이들 모두를 포함하여야 한다.

비록, 하기 실시예 및 제조중 몇몇이 응집된 나노섬유를 사용하여 수행되었지만, 동일한 예 및 제조가 비-응집 나노섬유 또는 기타 나노섬유를 가지고서 수행할 수 있는 것으로 믿어진다.

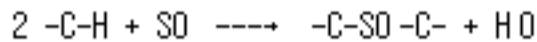
1. 설폰화

배경기술은 문헌[참조: March, J.P., Advanced Organic Chemistry, 3rd ed. Wiley, New York 1985; House, H., Modern Synthetic Reactions, 2nd Ed., Benjamin/Cummings, Menlo Park, CA 1972]에 기술되어 있다.

활성화된 C-H(방향족 C-H 포함) 결합은 20% SO₃ 이하를 함유하는 농황산 용액인 발연 황산(올리움)을 사용하여 설폰화시킬 수 있다. 통상적인 방법은 올리움을 사용하여 80°C의 온도에서 액체상을 통해 수행되지만; 활성화된 C-H 결합은 또한 불활성 비양성자성 용매 중의 SO₃ 또는 증기상 중의 SO₃를 사용하여 설폰화시킬 수 있다. 반응은 다음과 같다:



과반응은 다음과 같은 반응에 따라 설폰의 형성을 초래한다:



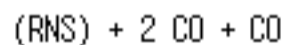
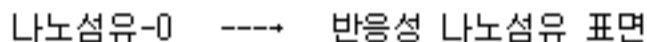
2. 옥사이드 비함유 나노섬유 표면에의 첨가

배경기술은 문헌[참조: Urry, G., Elementary Equilibrium Chemistry of Carbon, Wiley, New York 1989]에 기술되어 있다.

나노섬유내 표면탄소는 흑연과 유사하게 행동을 하며, 즉 이들은 기저면 및 엷지 탄소 모두를 함유하는 육면형 시이트에 배열된다. 기저면 탄소가 화학약품 공격에 비교적 불활성이지만, 엷지 탄소는 반응성을 띠고, 탄소 원자를 충족시키기 위해 일부 헤테로 원자 또는 그룹을 함유하여야 한다. 나노섬유는 또한 기본적으로 엷지 탄소이고 헤테로 원자 또는 그룹을 함유하는 표면 결합 부위를 갖는다.

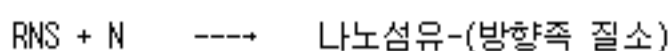
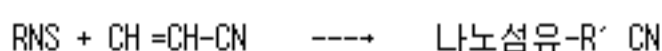
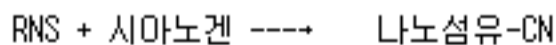
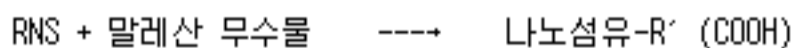
나노섬유의 표면탄소에 부착된 가장 통상적인 헤테로 원자는 수소(제조중 압도적인 가스 성분); 산소(이의 높은 반응성에 기인 및 미량도 피하기가 매우 어렵기 때문); 및 H₂O(촉매에 기인하여 항상 존재)이다. 진공중 약 1000°C에서의 열분해는 표면을 메커니즘이 알려져 있지 않은 복잡한 반응으로 탈산소화시킬 것이다. 생성되는 나노섬유 표면은 활성화된 올레핀에 매우 반응성인 C-C 배열로 라디칼을 함유한다. 표면은 진공이나 불활성 가스 존재하에서 안정하지만, 반응성 가스에 노출될 때까지는 높은 반응성을 보유한다. 즉, 나노섬유는 진공 또는 불활성 대기중 약 1000°C에서 열분해되고 이러한 동일 조건하에서 냉각되며 저온에서 적당한 분자와 반응되어 안정한 작용그룹을 생성할 수 있다. 전형적인 예는 다음과 같다:

1000°C



이어서:

실온 - 250°C

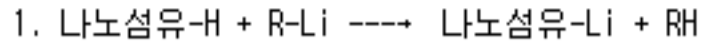


[여기에서, R' 은 탄화수소 라디칼(알킬, 사이클로알킬 등)이다.

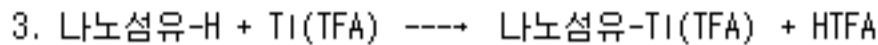
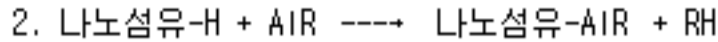
금속화

배경기술이 문헌[참조: March, Advanced Organic Chemistry, 3rd ed., p. 545]에 제시되어 있다.

방향족 C-H 결합은 탄소-금속 결합(C-M)을 생성시키기 위해 각종 유기금속 시약으로 금속화시킬 수 있다. M은 통상적으로 Li, Be, Mg, Al, 또는 Ti이지만; 기타 금속도 사용될 수 있다. 가장 간단한 반응은 활성화된 방향족 화합물에서의 수소의 직접 치환에 의한 것이다:

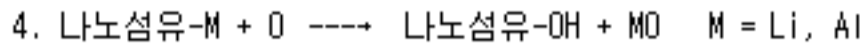


반응은 부수적으로, 칼륨 t-부톡사이드 또는 칼레이트화 디아민과 같은 강염기를 요구할 수도 있다. 비양성자성 용매가 필수이다(파라핀, 벤젠).

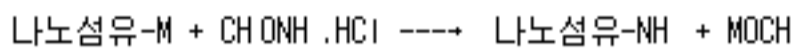
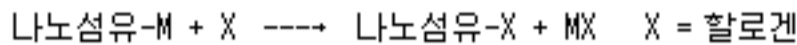
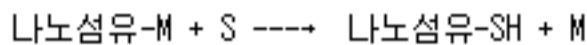


TFA = 트리플루오로아세트이트 HTFA = 트리플루오로아세트산

금속화 유도체는 제 1 일작용화 나노섬유의 일례이다. 그러나, 이들은 기타 제 1 일작용화 나노섬유를 얻기 위해 더 반응시킬 수 있다. 일부 반응은 중간체의 분리없이 동일장치내에서 순차적으로 수행될 수 있다.



H

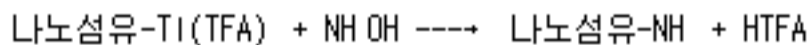


에테르

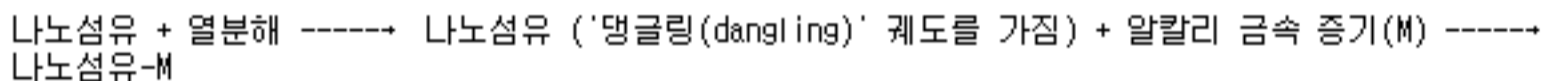
촉매



촉매



나노섬유는 또한 불활성 환경에서 피복 나노섬유의 열분해, 이어서 알칼리 금속 증기에 노출시킴으로써 금속화시킬 수 있다:



4 유도체화된 다핵성 방향족, 다이핵성 방향족 및 평면 마크로사이클릭 화합물

나노섬유의 그래프닉 표면은 방향족 화합물의 물리적 흡착을 허용한다. 인력은 반 데르 발스 힘을 통해 일어난다. 이러한 힘은 다환 이핵성 방향족 화합물과 그래프닉 표면의 기저면 탄소 간에 상당하다. 경쟁적 표면 흡착이 가능하거나 흡착제가 높은 용해도를 지니는 조건하에서는 탈착이 일어날 수도 있다.

5. 클로레이트 또는 질산 산화

농황산 또는 질산에서 칼륨 클로레이트와 같은 강 산화제에 의한 흑연의 산화에 대한 문헌으로는 문헌[참조: R.N. Smith, Quarterly Review 13, 287 (1959); M.J.D. Low, Chem. Rev. 60, 267 (1960)]이 있다. 일반적으로, 엣지 탄소(결합부위 포함)는 공격을 받아 카복실산, 페놀 및 기타 산소화된 그룹의 혼합물을 생성한다. 메커니즘은 라디칼 반응을 수반하여 복잡하다.

6. 작용화된 나노섬유의 2차 유도체

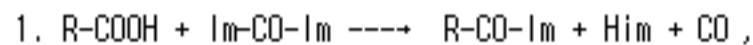
카복실산 작용화된 나노섬유

단지 카복실산으로부터 제조될 수 있는 2차 유도체의 수는 근본적으로 제한이 없다. 알콜 또는 아민은 산에 손쉽게 결합하여 안정한 에스테르 또는 아마이드를 생성한다. 알콜 또는 아민이 이- 또는 다-작용성 분자이면, 이에 따라 O- 또는 NH-를 통한 결합은 펜던트 그룹으로서 다른 작용기를 남긴다. 2차 시약의 전형적인 예는 다음과 같다:

화학식	펜던트 그룹	예
HO-R, R =알킬, 아랄킬, 아릴, 플루오로 에탄올, 중합체, SiR' 3	R-	메탄올, 페놀, 트리플루오로카본, OH-종결 폴리에스테르, 실라놀
H2N-R =전술한 바와 같음	R-	아민, 아닐린, 플루오르화 아민, 실릴아민, 아민 종결 폴리아미드
Cl-SiR3	SiR3-	클로로실란
HO-R-OH, R = 알킬, 아랄킬, CH2O-	HO-	에틸렌글리콜, PEG, 펜타에리트리톨, 비스-페놀 A
H2N-R-NH2, R = 알킬, 아랄킬	H2N	에틸렌디아민, 폴리에틸렌아민
X-R-Y, R = 알킬 등; X = OH 또는 NH2; Y = SH, CN, C=O, CHO, 알켄, 알킨, 방향족 화합물, 헤테로 사이클	Y-	폴리아민 아마이드, 머캅토에탄올

반응은 카복실산을 알콜이나 아민으로 에스테르화 또는 아민화 하기 위해 개발된 방법을 사용하여 수행할 수 있다. 이러한 방법 중 에스테르 또는 아마이드에 대한 알킬화제로 N,N'-카보닐 디이미다졸(CDI)을 사용하는 H.A. Staab, Angew. Chem. Internat. Edit., (1), 351 (1962)의 방법, 및 아마이드화를 위한 카복실산을 활성화하기 위해 N-하이드록시석신이미드(NHS)를 사용하는 G.W. Anderson, et al., J. Amer. Chem. Soc. 86, 1839 (1964)의 방법이 사용된다.

N,N'-카보닐 디이미다졸



Im = 이미다졸리드, Him = 이미다졸

NaOEt

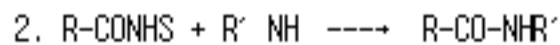


아민의 아마이드화는 RT에서 비촉매적으로 발생한다. 절차 중의 제 1 단계는 동일하다. CO₂의 발생 후, 아민의 화학양론적 양을 RT에서 가하고 1 내지 2 시간 동안 반응시킨다. 반응은 정량적이다. 반응은 다음과 같다:



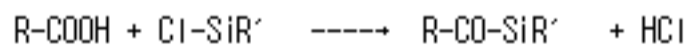
N-하이드록시석신이미드

1급 아민을 사용한 아민화를 위한 카복실산의 활성화는 N-하이드록시석신아미드 에스테르를 통해 일어난다; 카보디이미드는 치환된 우레아로서 방출되는 물의 고정에 사용된다. 이어서, NHS 에스테르는 RT에서 1급 아민과의 반응에 의해 아마이드로 전환된다. 반응은 다음과 같다:



실릴화

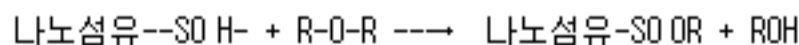
트리알킬실릴클로라이드 또는 트리알킬실라놀은 다음과 같이 산성 H와 즉각 반응한다:



촉매로서 소량의 디아자-1,1,1-비스아미클로옥탄(DABCO)을 사용한다. 적절한 용매는 디옥산 및 톨루엔이다.

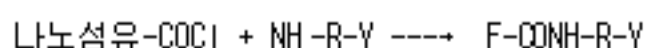
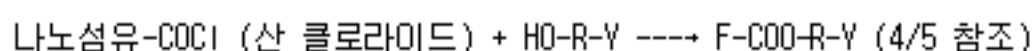
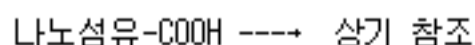
설폰산-작용화 나노섬유

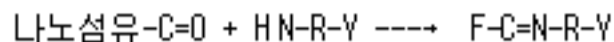
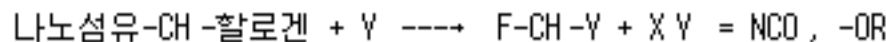
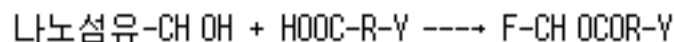
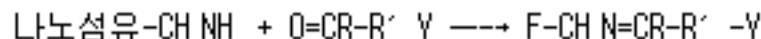
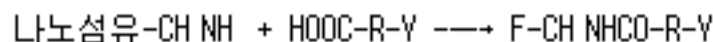
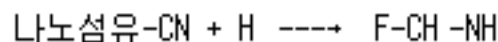
제조 A에서 제조한 바와 같은 아릴 설폰산을 추가 반응시켜 2차 유도체를 수득한다. 설폰산은 LiAlH₄ 또는 트리페닐 포스핀과 요오드의 병용에 의해 머캅탄으로 환원시킬 수 있다[참조문헌: March, J.P., p 1107]. 이들은 또한 디알킬 에테르와의 반응에 의해 설포네이트 에테르로 전환시킬 수 있다. 즉, 반응은 다음과 같다.



무산소 나노섬유 표면에의 친전자성 첨가에 의해 또는 금속화에 의해 작용화된 나노섬유

활성화된 친전자체를 무산소 나노섬유 표면에 첨가하여 수득가능한 1차 산물은 -COOH, -COCl, -CN, -CH₂NH₂, -CHO, -CH₂OH, -CH₂할로젠, 또는 HC=O를 갖는다. 이들은 다음과 같이 2차 유도체로 전환될 수 있다:





다핵성 또는 다이핵성 방향족 또는 평면 마크로사이클릭 화합물의 흡착에 의해 작용화된 나노섬유

리튬 프탈로시아닌: 일반적으로, 두 Li 이온이 대부분의 금속 (특히 다가 금속) 착물에 의해 프탈로시아닌 (Pc) 그룹으로 치환된다. 따라서, 비-불안정 리간드와 결합된 금속 이온으로 Li⁺ 이온을 치환하는 것이 안정한 작용그룹을 나노섬유 표면에 도입하는 방법이다. 거의 모든 전이금속 착물은 Pc로부터 Li를 치환시켜 안정한 비-불안정 킬레이트를 형성한다. 이어서, 이러한 금속을 적당한 리간드와 커플링하는 것이 관건이다.

코발트(II) 프탈로시아닌

코발트(II) 착물이 이러한 목적에 특히 적합하다. Co 이온은 매우 안정한 킬레이트 형성을 위해 두 Li 이온 대신 사용될 수 있다. 이어서, CO 이온을, 펜던트 카복실산 그룹이 달린 피리딘 환을 함유하고 피리딘 그룹에 우선적으로 결합되는 것으로 알려진, 니코틴산과 같은 리간드에 배위시킬 수 있다. 과량의 니코틴산의 존재하에, Co(II)Pc는 Co(III)Pc로 전기화학적으로 산화시킬 수 있으며, 이에 따라 니코틴산의 피리딘 잔기와 비-불안정 착물이 형성된다. 따라서, 니코틴산 리간드의 유리 카복실산 그룹이 나노섬유 표면에 견고하게 부착된다.

기타 적당한 리간드는 아미노피리딘 또는 에틸렌디아민(펜던트 NH), 머캅토피리딘(SH), 또는 하나의 말단에 아미노- 또는 피리딜- 잔기, 및 다른 말단에 바람직한 작용그룹을 함유하는 기타 다작용성 리간드이다.

나노섬유의 작용화에 대한 더욱 상세한 방법은 본원에서 참조로 인용되는 1994년 12월 8일자 출원된 미국 특허출원 제08/352400호(FUNCTIONALIZED NANOTUBES)에 기술되어 있다.

경질 고 표면적 구조

본 발명의 피복 나노섬유는 3차원 촉매 지지 구조물 중으로 혼입시킬 수 있다(본 출원과 동시에 출원된 미국 특허출원 'RIGID POROUS CARBON STRUCTURES, METHODS OF MAKING, METHODS OF USING AND PRODUCTS CONTAINING SAME' 참조, 이의 내용은 본원에서 참조로 인용).

고 표면적 나노섬유를 함유하는 산물

고 표면적 나노섬유 또는 나노섬유 응집체 또는 집합체가 다공성 매체가 유용한 것으로 알려져 있는 목적에 사용될 수 있다. 이러한 것들에는 여과, 전극, 촉매 지지체, 크로마토그래피 매질 등이 포함된다. 일부 적용에 대해서는 비개질 나노섬유 또는 나노섬유 응집체 또는 집합체가 사용될 수 있다. 기타 적용을 위해서는, 나노섬유 또는 나노섬유 응집체 또는 집합체가 더욱 복잡한 물질의 성분이고, 즉, 이들은 복합체의 일부이다. 이러한 복합체의 예로는 중합체 성형 화합물, 크로마토그래피 매질, 연료 전지 및 배터리용 전극, 나노섬유 지지된 촉매 및 인조 뼈와 같은 바이오세라믹을 포함한 세라믹 복합체가 있다.

불규칙 탄소 양극

각종 탄소 피복 구조물 또한 배터리 제조에 사용되어 왔다. 현재 이용가능한 리튬 이온 배터리는 양극으로 삽입가능한 탄소를 사용한다. 이러한 배터리의 최대 에너지 밀도는 비(specific) 용량이 372 A-시간/kg인 삽입 화합물 C₆Li에 상응한다. Sato 등[참조문헌: Sato, K., et al., A Mechanism of Lithium Storage in Disordered Carbons, Science, 264, 556(1994)]에 의한 최근의 보고는 비용량에 있어 상당한 증가를 위한 포텐셜을 제공하는 탄소형태의 Li 저장의 신규 방식을 기술하고 있다. Sato 등은 중합체 유도된 비규칙 탄소가 삽입물 밀도의 거의 3배로 리튬, 즉, C₆Li를 저장할 수 있고, 1000 A-시간/kg의 측정된 용량을 갖는 것으로 보임을 보여주었다.

이러한 전극은 폴리파라페닐렌(ppp)의 탄화에 의해 제조된다. PPP 중합체는 이들이 전도성이고, 이중 중합체 자가 보강 시스템의 성분으로서 관심을 끄는 초경질 직쇄 중합체를 형성하기 때문에 이전부터 합성 및 연구되어 왔다. NMR 데이터는 생성되는 탄소가 주로 축합된 방향족 시이트라는 것을 시사하지만, x선 회절 데이터는 구조에 있어 거의 규칙성이 없음을 시사한다. 고유식은 C₆H이다.

참조사항은 비록 가능하게는 유용할지 모르지만, 이러한 전극의 주된 파라미터 모두를 계산하기에는 불충분한 데이터이다. 아울러, 혹자는 합성방법과 공개된 전자 현미경사진으로부터 그렇게 하여 생성된 전극이 적은 다공성 또는 미세구조를 가지면서 매우 조밀하다는데 의구심을 보이고 있다. 만약 그렇다면, 혹자는 문헌으로부터 직접 추론될 수 없는 다소 불량한 파워 밀도를 예상할 것이다.

최종적으로, Li 저장의 적어도 두 방식이 실시가능하고, 하나는 고전적인 삽입물 C₆Li임이 자명하다.

달성된 전체는 약 C Li이다. 가정하는 대체구조 방식이 무엇이고 탈회선이 얼마나 신뢰할만 하나에 따라, C Li과 더 조밀한 저장종의 상이한 비가 계산될 수 있다. 그러나, 명백히, 목적하는 종의 더욱 선택적인 저장이고 에너지 밀도를 이끌게 될 것이다.

본 발명의 다른 일면은 리튬 이온 배터리의 양극 및 음극 모두에 대한 전극에 관한 것이다. 이상적으로는, 두 전극 모두 동일 출발물질-다공성 피브릴 웹내 전기 전도성 열분해 중합체 결정으로부터 제조될 것이다. 시스템에 피브릴의 고 표면적을 부과함으로써, 증가된 표면적과 연관된 더 높은 파워밀도가 성취될 수 있다.

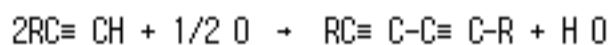
양극 화학은 Sato 등에 의해 기술된 정보에 따르게 될 것이다. 음극 화학은 연루되거나 지지된 스피넬을 통해 또는 산화환원 중합체에 의해 통상적이 될 것이다. 따라서, 두 전극의 제조는 중합으로 개시할 수 있다.

중합

일 양태에 따라, 전극은 예비형성된 피브릴 전극상 PPP를 전기중합시킴으로써 생성되게 된다. PPP를 먼저 Jasinski에 의해 흑연상에 전기화학적으로 성장시킨다. (Jasinski, R. and Brilmyer, G., The Electrochemistry of Hydrocarbons in Hydrogen Fluoride/Antimony (V) fluoride: some mechanistic conclusions concerning the super acid 'catalyzed' condensation of hydrocarbons, J. Electrochem. Soc. 129 (9) 1950 (1982)). 폴리피롤 및 폴리아닐린 같은 기타 전도성 중합체가 유사하게 성장될 수 있다. Sato 등에 의해 기술된 최적 불규칙 탄소 구조에 관해 불확실성이 주어지고, 및 산화환원 중합체 음극을 감안하여, 본 발명은 다수의 물질의 제조 및 열분해를 구현하고 이들의 탄화산물을 열분해된 PPP와 비교한다.

피롤을 현장에서 수행된 피브릴 매트 전극에서 전기중합하여 피브릴/폴리피롤 중합체 복합체를 형성시킬 수 있다. 폴리피롤은 피브릴 매트에 영구적으로 결합되지만, 피복면적의 균일성은 알려져 있지 않다. 전기화학적 촉정은 전극 다공성이 심지어는 고수준의 폴리피롤 침착에서조차도 유지됨을 입증한다. 의미있게도, 침착의 양과 비율 모두 전기화학적으로 조절될 수 있다.

전기중합시킬 수 있는 전도성 중합체 외에도, 기타 고 C/H 중합체가 관심을 끈다. 음극재로서 특별히 관심이 가는 하나의 후보 계열은 구리(II) 아민에 의한 아세틸렌의 산화적 커플링에 의해 형성될 수 있다. 커플링은 통상적으로 대체 아세틸렌으로부터 디아세틸렌의 제조에 이용되어 왔다:



아세틸렌 자체는 비특정화된 다루기 힘든 '탄소'에 반응한다. 제 1 반응산물은 중합시킬 수 있고 추가의 산화적 커플링에 의해 수소를 더 소실할 수 있는 부타디인 HC≡C-C≡CH이며야 한다. 반응변수의 효과에 대한 체계적인 연구는 음극물질에 대한 고 H/C비를 갖는 전도성 탄화수소를 이끌었다. 사다리상 중합체 (C H)의 함량이 높은 산물을 제조할 수도 있다. 예를 들면, 시아노겐 N≡C-C≡N은 대부분 유사한 사다리 구조를 구성하는 것으로 추측되는 다루기 힘든 고체로 손쉽게 중합된다. 유기금속 전구체를 통한 합성도 이용가능하다.

열분해 전도성 중합체에서와 같이, 이들 아세틸렌계 유도체는 열분해되어 열분해된 PPP에 대해 평가할 수 있지만, 이러한 계통의 물질에서 주된 관심사는 고 O/C 음극재로의 산화이다.

C Li 만큼 높은 리튬 로딩을 가능하게 하는 Sato 등의 열분해 PP에서 나타나는 구조적인 특징은 알려져 있지 않다. C Li를 넘어서는 잉여 리튬은 탄소중의 작은 틈새에 저장되거나 일부가 C H로 이미 수소를 운반하는 엷지 탄소에 결합될 수 있다는 일부 증거가 존재한다.

PPP에 대한 중합 및 열분해 조건 둘다를 변화시키고 리튬 저장능에 대한 기타 열분해 전도성 중합체/피브릴 복합체를 선별해내는 것이 가능하다. 더욱 통제된 중합은 C Li에 대한 최대 선택성을 유도할 수 있다. 바람직한 양태는 최소 확산 거리 및 따라서 고 충전 및 방전을 충전시 C Li를 형성하는 호스트 탄소이다.

열분해 변수에는 시간, 온도와 대기 및 출발물질 PPP 또는 기타 중합체의 결정 크기가 포함된다. 피브릴은 온화한 열분해 조건에 불활성이다.

증가된 파워밀도와 일치하는 나노튜브 기본 음극에 대한 두 개의 뚜렷한 경로가 존재한다: 에너지 밀도와 파워밀도 및 피브릴 매트 전극 내측의 전기활성 물질의 작은 '섬(islands)'에 대해 미세규모로 수행된 통상적인 스피넬 화학을 더욱 개선하기 위한 포텐셜을 지니고 있는 산화환원 중합체 음극.

음극을 형성하기 위하여, PPP는 탄소-탄소 결합을 파괴하지 않고 흑연 옥사이드를 형성하는 조건을 사용하여 소량의 물을 함유하는 강산에서 양이온 산화시킬 수 있다. 바람직한 양태 결과는 PPP 분자의 (C O) (여기에서, n은 최초 폴리페닐렌내 페닐렌 환의 수이다)으로의 전환일 것이다.

PPPL내의 단일 탄소-탄소 결합이 산화 중에 파괴된다면, 탄소-탄소 네트워크를 파괴하지 않고 양극 산화를 허용하는 PPP 탄화를 위한 최소조건을 모색하는 것이 필요할 것이다.

Sato 등은 조성미 (C H)인 열분해 산물에 대해 기술하고 있다. 이는 양극산화시 H를 치환하는 옥사이드의 수를 최대화하는 것을 목표로 하는 음극용으로는 최적일 수 없는 데 그 이유는 이들이 퀴논계 산소일 것이기 때문이다. 유사 퀴논/하이드로퀴논 착물의 전위는 스피넬내 Mn /Mn 커플에 필적하는 약 1 볼트이다.

본 발명의 피복 나노섬유는 캐패시터 중으로 혼입시킬 수 있다(본 출원과 동시에 출원되고 내용이 본원에서 참조로 인용되는 미국 특허출원 'GRAPHITIC NANOTUBES IN ELECTROCHEMICAL CAPACITORS' 참조).

본 발명의 피복 나노섬유는 경질 구조 중으로 혼입시킬 수 있다(본 출원과 동시에 출원되고 이의 내용이 본원에서 참조로 인용되는 미국 특허출원 'RIGID POROUS CARBON STRUCTURES, METHODS OF MAKING, METHODS OF USING AND PRODUCTS CONTAINING SAME').

지금까지 사용된 용어와 표현은 설명어로서 사용되지 한정된 의미는 없으며, 그러한 용어나 표현의 사용에 있어 예시되고 설명된 특징의 어떠한 등가물도 배제할 의도는 없으며, 본 발명의 범위내에서 다양한 변형이 가능하리라는 것이 인식된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1. 외면을 갖는 나노섬유; 및

나노섬유 표면상의 고 표면적 층을 포함하고,

상기 고 표면적 층이 세공을 함유하며, 적어도 세공의 일부가 나노섬유의 유효 표면적을 증가시키기에 충분한 크기인 고 표면적 나노섬유.

청구항 2. 외면을 갖는 나노섬유; 및

나노섬유의 외면상의 중합체층을 포함하는 피복 나노섬유.

청구항 3. 제 2 항에 있어서, 피복이 두께가 적어도 5 Å 내지 0.1 마이크로미터 이하인 피복 나노섬유.

청구항 4. 제 2 항에 있어서, 피복이 두께가 적어도 10 Å 내지 0.1 마이크로미터 이하인 피복 나노섬유.

청구항 5. 제 2 항에 있어서, 피복이 두께가 적어도 25 Å 내지 0.1 마이크로미터 이하인 피복 나노섬유.

청구항 6. 제 2 항에 있어서, 피복이 작용화되는 피복 나노섬유.

청구항 7. 제 2 항에 있어서, 피복이 실질적으로 균일한 피복 나노섬유.

청구항 8. 제 1 항에 있어서, 나노섬유의 표면이 미세공을 실질적으로 함유하지 않는 고 표면적 나노섬유.

청구항 9. 제 1 항에 있어서, 고 표면적 층이 중합체 피복물질을 가수분해하여 생성되고, 중합체 피복물질이 이들이 용융되는 온도 이하의 온도에서 탄화되는 고 표면적 나노섬유.

청구항 10. 제 1 항에 있어서, 고 표면적 층이 페널릭-포름알데하이드, 폴리아크릴로니트릴, 스티렌 디비닐 벤젠, 셀룰로스계 중합체, 및 사이클로삼량체화 디에틸렌 벤젠으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 중합체의 열분해에 의해 형성되는 고 표면적 나노섬유.

청구항 11. 제 1 항에 있어서, 고 표면적 층이 중합체 피복물질을 화학적으로 개질시켜 형성되는 고 표면적 나노섬유.

청구항 12. 제 1 항에 있어서, 고 표면적 층이 증발기술에 의해 나노섬유에 적용되는 고 표면적 나노섬유.

청구항 13. 제 1 항에 있어서, 세공이 최소 길이 및 폭이 약 20 Å인 고 표면적 나노섬유.

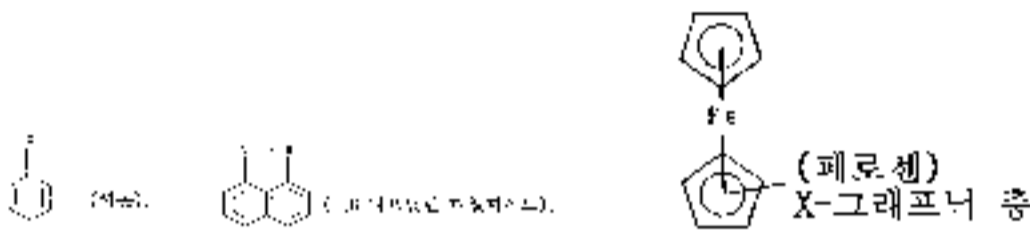
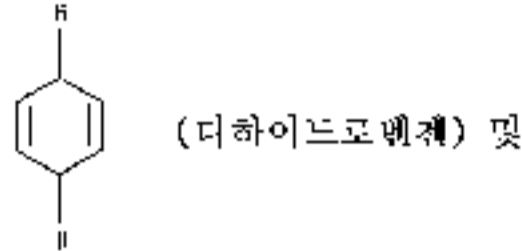
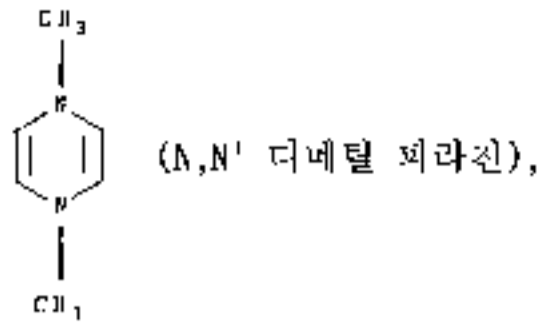
청구항 14. 제 1 항에 있어서, 세공이 최대 깊이가 200 Å인 고 표면적 나노섬유.

청구항 15. 제 1 항에 있어서, 세공이 최대 깊이가 100 Å인 고 표면적 나노섬유.

청구항 16. 제 1 항에 있어서, 나노섬유의 표면이 활성면을 형성하도록 활성화되는 고 표면적 나노섬유.

청구항 17. 제 1 항에 있어서, 고 표면적 나노섬유가 작용화되는 고 표면적 나노섬유.

청구항 18. 제 1 항에 있어서, 고 표면적 나노섬유가 $-SO$, $-R'$ $-COX$, $-R'$ $-(COOH)$, $-CN$, $-R'$ $CH X$, $=O$, $-R'$ CHO , $-R'$ CN (여기에서, R' 은 탄화수소 라디칼이고 X 는 $-NH$, $-OH$ 또는 할로겐이다), 및



의 하나 이상의 그래프닉 동족체로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 작용그룹으로 작용화되는 고 표면적 나노섬유.

- 청구항 19. 제 16 항에 있어서, 활성화 층의 표면이 작용화되는 고 표면적 나노섬유.
- 청구항 20. 제 1 항에 있어서, 유효 표면적이 50%까지 증가되는 고 표면적 나노섬유.
- 청구항 21. 제 1 항에 있어서, 유효 표면적이 150%까지 증가되는 피복 나노섬유.
- 청구항 22. 제 1 항에 있어서, 유효 표면적이 300%까지 증가되는 고 표면적 나노섬유.
- 청구항 23. 제 1 항에 있어서, 나노섬유가 탄소를 포함하고 나노섬유의 탄소 순도가 약 90 중량%인 고 표면적 나노섬유.
- 청구항 24. 제 1 항에 있어서, 나노섬유의 탄소 순도가 약 99 중량%인 고 표면적 나노섬유.
- 청구항 25. 제 1 항에 있어서, 고 표면적 나노섬유가 단면이 약 65 Å이고, 고 표면적 나노섬유의 유효 표면적이 약 400 m²/g 이상인 고 표면적 나노섬유.
- 청구항 26. 제 1 항에 있어서, 고 표면적 나노섬유가 단면이 약 130 Å이고, 고 표면적 나노섬유의 유효 표면적이 약 200 m²/g 이상인 고 표면적 나노섬유.
- 청구항 27. 제 1 항에 있어서, 고 표면적 나노섬유가 단면이 약 250 Å이고, 고 표면적 나노섬유의 유효 표면적이 약 100 m²/g 이상인 고 표면적 나노섬유.
- 청구항 28. 피복물질을 나노섬유에 적용한 다음;
피복물질을 열분해하는 단계를 포함하고;
열분해에 의해 피복물질이 세공을 함유하는 고 표면적 층으로 화학적으로 변형되며, 세공 중 적어도 일부가 나노섬유의 유효 표면적을 증가시키기에 충분한 크기인 고 표면적 나노섬유의 제조방법.
- 청구항 29. 중합체 피복물질을 나노섬유의 외면에 적용하는 단계를 포함하는 피복 나노섬유의 제조방법.
- 청구항 30. 제 9 항에 있어서, 피복이 두께가 적어도 5 Å인 방법.
- 청구항 31. 제 9 항에 있어서, 피복이 두께가 적어도 10 Å인 방법.
- 청구항 32. 제 9 항에 있어서, 피복이 두께가 적어도 25 Å인 방법.
- 청구항 33. 제 9 항에 있어서, 피복이 작용화되는 방법.
- 청구항 34. 제 9 항에 있어서, 피복이 실질적으로 균일한 방법.
- 청구항 35. 피복물질을 나노섬유에 적용한 다음;
피복물질을 화학적으로 개질하는 단계를 포함하고;
화학적 개질에 의해 피복물질이 세공을 함유하는 고 표면적 층으로 변형되며, 세공 중 적어도 일부가 나

노섬유의 유효 표면적을 증가시키기에 충분한 크기인 고 표면적 나노섬유의 제조방법.

청구항 36. 제 28 항에 있어서, 고 표면적 나노섬유가 실질적으로 미세공을 함유하지 않는 방법.

청구항 37. 제 28 항에 있어서, 피복물질이 중합체인 방법.

청구항 38. 제 28 항에 있어서, 피복물질이 페널릭-포름알데하이드, 폴리아크릴로니트릴, 스티렌 디비닐 벤젠, 셀룰로스계 중합체, 및 사이클로삼량체화 디에틸닐 벤젠으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 중합체를 포함하는 방법.

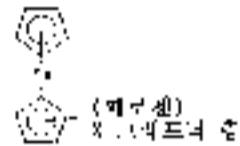
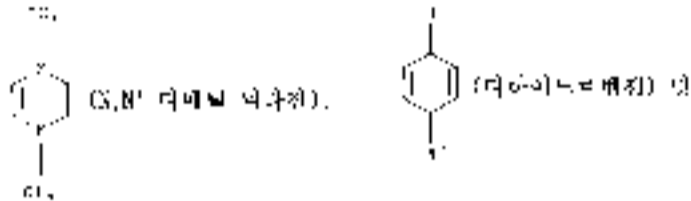
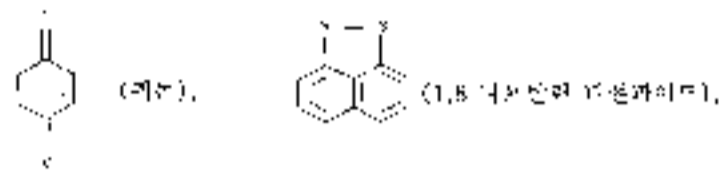
청구항 39. 제 28 항에 있어서, 피복물질이 증발기술에 의해 적용되는 방법.

청구항 40. 제 28 항에 있어서, 피복물질이 침지기술에 의해 적용되는 방법.

청구항 41. 제 28 항에 있어서, 고 표면적 나노섬유가 활성 면을 형성하도록 활성화되는 방법.

청구항 42. 제 28 항에 있어서, 고 표면적 나노섬유가 작용화되는 방법.

청구항 43. 제 28 항에 있어서, 고 표면적 중합체가 $-SO$, $-R'-COX$, $-R'-(COOH)$, $-CN$, $-R'CHX$, $=O$, $-R'CHO$, $-R'CN$ (여기에서, R' 은 탄화수소 라디칼이고 X 는 $-NH$, $-OH$ 또는 할로겐이다), 및



그룹 중에서 선택된 하나 이상의 작용그룹으로 작용화되는 방법. **입, 하나 이상의 그래프닉 동족체로 이루어진 그**

청구항 44. 제 28 항에 있어서, 고 표면적 나노섬유가 작용화되는 방법.

청구항 45. 제 28 항에 있어서, 표면적이 적어도 50%까지 증가되는 방법.

청구항 46. 제 28 항에 있어서, 표면적이 적어도 150%까지 증가되는 방법.

청구항 47. 제 28 항에 있어서, 표면적이 적어도 300%까지 증가되는 방법.

청구항 48. 제 28 항에 있어서, 고 표면적 나노섬유의 순도가 약 90 %인 방법.

청구항 49. 제 28 항에 있어서, 고 표면적 나노섬유의 순도가 약 99 %인 방법.

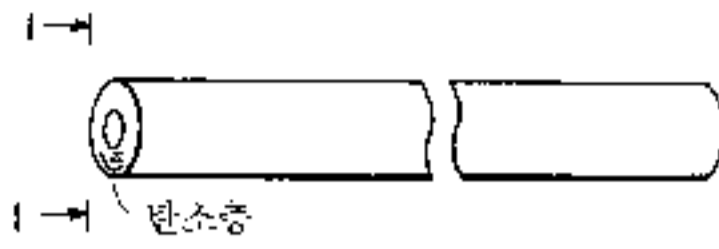
청구항 50. 제 28 항에 있어서, 고 표면적 나노섬유가 단면이 약 65 Å이고, 고 표면적 나노섬유의 유효 표면적이 약 400 m²/g 이상인 방법.

청구항 51. 제 28 항에 있어서, 고 표면적 나노섬유가 단면이 약 130 Å이고, 고 표면적 나노섬유의 유효 표면적이 약 200 m²/g 이상인 방법.

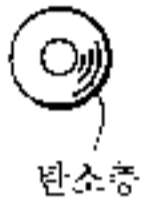
청구항 52. 제 28 항에 있어서, 고 표면적 나노섬유가 단면이 약 250 Å이고, 고 표면적 나노섬유의 유효 표면적이 약 100 m²/g 이상인 방법.

도면

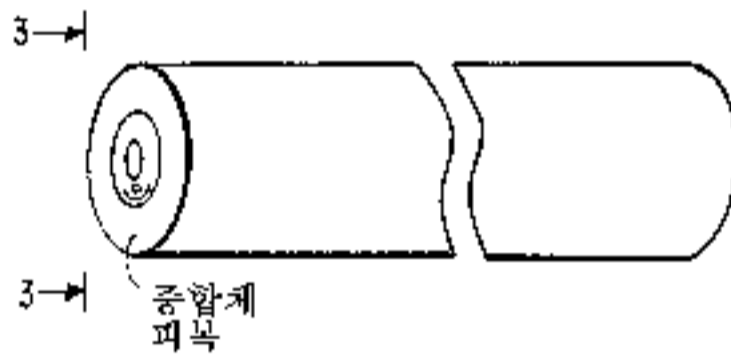
도면1



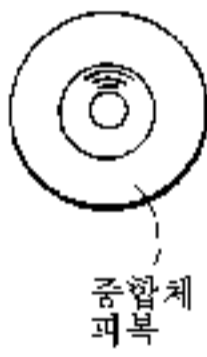
도면2



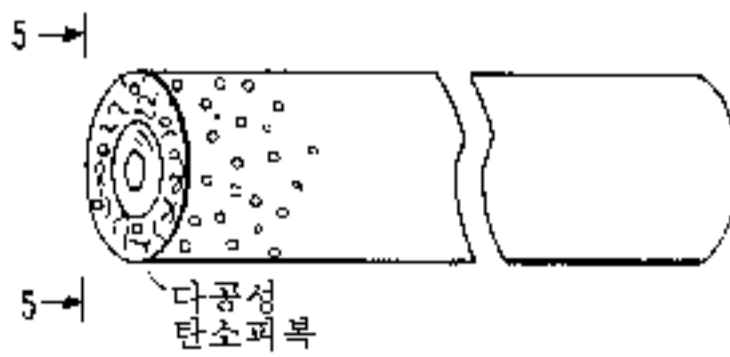
도면3



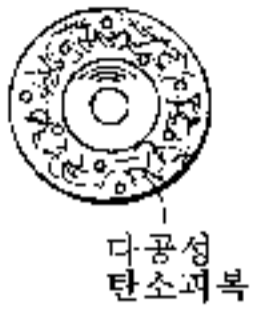
도면4



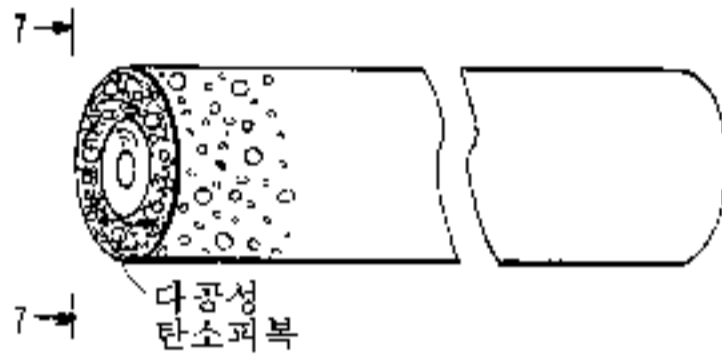
도면5



도면6



도면7



도면8

