



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0036680
(43) 공개일자 2016년04월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

D06M 11/49 (2006.01) D01F 9/155 (2006.01)

D06M 14/36 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0128061

(22) 출원일자 2014년09월25일

심사청구일자 2014년09월25일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)

(72) 발명자

박수진

서울특별시 강남구 역삼2동 716-1 개나리SK뷰아파트 503동 2103호

이동수

충북 청주시 청원구 충청대로 149, 5동 606호 (울량동, 럭키아파트)

(74) 대리인

이은철

전체 청구항 수 : 총 5 항

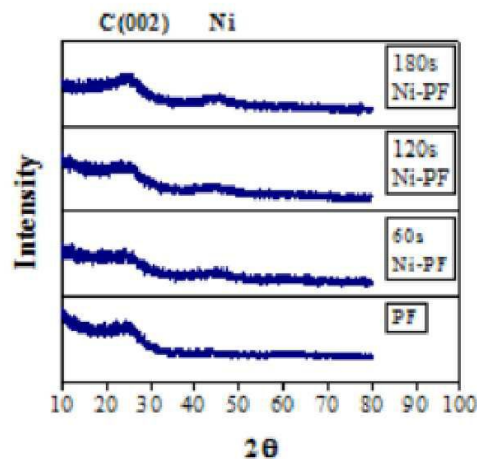
(54) 발명의 명칭 열전도율이 향상된 핏치계 탄소섬유의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 무전해 도금법에 의해 열전도율이 향상된 핏치계 탄소섬유의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 무전해 도금법을 통하여 핏치계 탄소섬유 표면을 효율적으로 개질시키고, 이를 통하여 열전도율이 우수한 핏치계 탄소섬유를 제조하는 방법에 관한 것이다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 핏치계 탄소섬유에 금속 도금을 함으로써 열전도도가 향상된 핏치계 탄소섬유의 제조방법을 제공함으로써, 기계적인 방법을 통한 경제성을 나타내며 열전도도가 향상된 핏치계 탄소섬유를 제공할 수 있을 뿐만 아니라 열전도도의 향상으로 본래 열전도율이 비교적 낮은 소재와 복합화하여 방열특성을 갖는 재료를 제조하는데 유용하게 사용할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012000550006

부처명 환경부

연구관리전문기관 한국환경산업기술원

연구사업명 토양·지하수오염방지기술개발사업

연구과제명 메조스펀지 광전극 기반 지하수내 난분해성 유기오염원 고도산화처리기술

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2014.04.01 ~ 2015.03.31

명세서

청구범위

청구항 1

- (1) 산 용액에 금속화합물을 혼합하는 단계;
- (2) 상기 (1)단계에 의해 제조된 혼합용액을 이용하여 핏치계 탄소섬유 표면의 이물질을 제거하고, 상기 금속화합물에 함유된 금속핵을 도입하여 표면을 개질하는 단계;
- (3) 상기 (2)단계에 의해 표면 개질된 핏치계 탄소섬유를 금속 도금하는 단계;를 포함하는 금속 도금된 핏치계 탄소섬유의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 (1)단계에서 산 용액은 HCl, HNO₃, H₂SO₄ 및 H₃PO₄를 포함하는 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 혼합하고, 농도가 1 내지 10M인 것을 특징으로 하는 금속 도금된 핏치계 탄소섬유의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 (1)단계에서 금속화합물은 SnCl₂·2H₂O와 PdCl₂를 사용하고, 농도가 0.001 내지 0.1M 범위인 것을 특징으로 하는 금속 도금된 핏치계 탄소섬유의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 (3)단계에서 금속 도금을 위한 도금 용액은 니켈염, 인산계 환원제 및 착화제로 구성되는 것을 특징으로 하는 금속 도금된 핏치계 탄소섬유의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 (3) 단계의 금속 도금을 위한 도금 용액의 pH는 3내지 10 범위이고, 도금 시간은 10 내지 180초 범위인 것을 특징으로 하는 금속 도금된 핏치계 탄소섬유의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 무전해 도금법에 의해 열전도율이 향상된 핏치계 탄소섬유의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 무전해 도금법을 통하여 핏치계 탄소섬유 표면을 효율적으로 개질시키고, 이를 통해 열전도율이 우수한 핏치계 탄소섬유를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0001]

- [0002] 최근 자동차, 전기·전자 분야 등에서 사용되고 있는 전자 기기는 경량화, 박형화, 소형화, 다기능화가 추구하고 있다. 이러한 전자 소자의 고집적화로 발생하는 방출 열은 소자의 기능을 저하시킬 뿐만 아니라 주변 소자의 오작동, 기관 열화 등의 원인이 되고 있어 방출 열을 제어하는 기술에 대해 많은 관심과 연구가 이루어지고 있다.
- [0003] 이에 따라 일정 수준 이상의 열전도도를 갖는 소재의 개발이 활발히 이루어지고 있는 가운데, 탄소계 소재는 열전도도가 높고, 기계적 물성이 우수하고 가벼워서 고기능성 복합재료를 요하는 분야에서 응용이 기대되는 신소재로 주목 받고 있다.
- [0004] 열전도성 복합재료의 충전제로 사용되는 대표적인 탄소소재로 탄소섬유가 있다.
- [0005] 기능적으로 우수한 탄소섬유를 개발하기 위한 많은 연구가 진행되고 있는 가운데, 본원 출원인에 의한 대한민국 특허등록 제10-1096531에서는 전해도금 용액을 사용하여 높은 전기적 전도성을 갖는 탄소섬유를 제조하는 방법을 개시하였다.
- [0006] 또한, 본원 출원인에 의한 대한민국 특허등록 제10-1197723에서는 전기방사법으로 제조된 탄소섬유의 표면에 니켈-인 합금으로 도금처리하여 전기적 전도성이 향상된 탄소섬유의 제조방법을 개시한 바 있으나, 전술한 종래 기술은 모두 전기적 전도성이 향상된 탄소섬유를 제공하는 것으로 방열 특성을 갖는 복합소재로는 그 활용도가 떨어진다는 문제점이 있다.
- [0007] 탄소섬유는 전구체에 따라 레이온 섬유를 원료로 하는 레이온계 탄소섬유, 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile) 섬유를 원료로 하는 PAN계 탄소섬유, 콜타르 및 석유잔류물을 원료로 하는 펫치계 탄소섬유로 구분되며, 현재는 PAN계 탄소섬유가 시장의 90% 가까이 점유하고 있다.
- [0008] PAN계 탄소섬유는 복합재료로서 항공기의 동체나 날개 등의 구조재, 골프채나 라켓 그리고 낚싯대의 소재로 사용되고 있지만, 느린 화학반응과 많은 양의 에너지를 소비하는 등 낮은 생산성으로 인한 경제성 문제와 기공 발생으로 인한 결함 문제 등이 남아 있다.
- [0009] 펫치계 탄소섬유는 방사되는 펫치의 결정 상태에 따라 이방성(mesophase) 펫치계와 등방성(isotropic) 펫치계로 분류하는데, 펫치계 탄소섬유는 펫치 구조 자체가 탄소섬유 구조인 흑연과 유사하여 PAN계 대비 생산시 적은 에너지를 소비한다. 또한 펫치계 탄소섬유는 PAN계 탄소섬유에 비해 불순물인 N_2 , H_2 및 기타 탄소물질 비율이 낮아 수율이 높다. 더 나아가 PAN계 탄소섬유에 비하여 전기 및 열전도도가 높아 기능성을 요구하는 수요제품으로 그 시장을 확대할 수 있다. 특히 이방성 펫치계 탄소섬유는 결정성이 높고 흑연화가 용이하며, 잔사유를 활용해 원료가격이 낮아 원가 경쟁력 면에서 PAN계 탄소섬유보다 앞서는 것으로 알려져 있다. 이러한 고기능성과 경제성에도 불구하고 펫치계 탄소섬유의 다각적 활용은 미비한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명의 목적은, 펫치계 탄소 섬유는 다각적 활용을 통한 대중화를 위하여 단순한 공정과정을 거쳐 펫치계 탄소섬유에 무전해 금속 도금을 함으로써, 열전도도가 향상된 펫치계 탄소섬유의 제조방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (1) 산 용액에 금속화합물을 혼합하는 단계; (2) 상기 (1)단계에 의해 제조된 혼합용액을 이용하여 펫치계 탄소섬유 표면의 이물질을 제거하고, 상기 금속화합물에 함유된 금속핵을 도입하여 표면을 개질하는 단계; (3) 상기 (2)단계에 의해 표면 개질된 펫치계 탄소섬유를 금속 도금하는 단계;를 포함하는 금속 도금된 펫치계 탄소섬유의 제조방법을 제공한다.
- [0012] 상기 (1)단계에서 산 용액은 HCl , HNO_3 , H_2SO_4 및 H_3PO_4 를 포함하는 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 혼합하고, 농도가 1 내지 10M인 것을 특징으로 한다.
- [0013] 상기 (1)단계에서 금속화합물은 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 와 $PdCl_2$ 를 사용하고, 농도가 0.001 내지 0.1M 범위인 것을 특징으로 한다.
- [0014] 상기 (3)단계에서 금속 도금을 위한 도금 용액은 니켈염, 인산계 환원제 및 착화제로 구성되는 것을 특징으로

한다.

[0015] 상기 (3)단계에서 금속 도금을 위한 도금 용액의 pH는 3내지 10 범위이고, 도금 시간은 10 내지 180초 범위인 것을 특징으로 하는 금속 도금된 핏치계 탄소섬유의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0016] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 핏치계 탄소섬유에 무전해 금속 도금을 하여 열전도도가 향상된 핏치계 탄소섬유의 제조방법을 제공함으로써, 기계적인 방법을 통한 경제성을 나타내며 열전도도가 향상된 핏치계 탄소섬유를 제공할 수 있을 뿐만 아니라 열전도도의 향상으로 본래 열전도율이 비교적 낮은 소재와 복합화하여 방열특성을 갖는 재료를 제조하는데 유용하게 사용할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1 은 본 발명에 따른 무전해 니켈 도금된 석유 핏치계 탄소섬유의 X-Ray diffraction(XRD)그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0019] 본 발명은 (1) 산 용액에 금속화합물을 혼합하는 단계; (2) 상기 (1)단계에 의해 제조된 혼합용액을 이용하여 핏치계 탄소섬유 표면의 이물질을 제거하고, 상기 금속화합물에 함유된 금속핵을 도입하여 표면을 개질하는 단계; (3) 상기 (2)단계에 의해 표면 개질된 핏치계 탄소섬유를 금속 도금하는 단계;를 포함하는 금속 도금된 핏치계 탄소섬유의 제조방법을 제공한다.

[0020] 상기 (1)단계에서 산 용액은 HCl, HNO₃, H₂SO₄ 및 H₃PO₄를 포함하는 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 혼합하고, 농도가 1 내지 10M, 바람직하게는 4 내지 6M 로 처리하는 것이 최적의 효과를 나타낸다. 산용액을 처리하는 이유는 핏치계 탄소섬유 표면에 생긴 산화피막이나 수산화물 등의 불순물을 제거하기 위함으로 그 농도가 1M 미만인 경우 표면 개질이 효과적으로 수행되기 어렵고, 10M 을 초과할 경우 탄소섬유 자체의 물성이 낮아질 우려가 있기 때문에 산 용액의 농도는 1 내지 10M 이 바람직하다.

[0021] 상기 (1)단계에서 금속화합물은 SnCl₂·2H₂O와 PdCl₂ 를 사용하고, 농도가 0.001 내지 0.1M 범위인 것을 특징으로 한다. SnCl₂·2H₂O의 경우 0.05 내지 0.1M, PdCl₂ 의 경우 0.01 내지 0.05M인 것이 최적의 효과를 나타낸다. SnCl₂·2H₂O와 PdCl₂ 의 농도가 0.001M 미만인 경우 너무 낮은 농도로 인하여 금속핵 도입이 어렵고, 0.1M을 초과할 경우 금속 입자가 탄소 섬유 표면의 세공을 막아 탄소 섬유의 물성을 저하시킬 수 있다. 따라서 SnCl₂·2H₂O와 PdCl₂ 의 농도는 0.001 내지 0.1M 범위인 것이 바람직하다. 이 단계에서 Sn/Pd 핵이 형성되며, 탄소섬유 표면에 형성된 Sn/Pd 핵은 금속 니켈의 침착(deposition)을 촉진시킬 수 있게 된다.

[0022] 상기 (3)단계에서 금속 도금을 위한 도금용액은 니켈염, 인산계 환원제 및 착화제로 구성되는 것을 특징으로 한다. 니켈염은 NiCl₂·6H₂O가 바람직하며, 인산계 환원제는 NaH₂PO₂·H₂O가 바람직하고, 착화제는 NaC₆H₅O₇·2H₂O가 바람직하다. 도금 용액에 함유된 환원제에 의해서 니켈염의 니켈이온이 핏치계 탄소섬유 표면에 니켈막을 형성하게 된다. 착화제는 도금 속도를 지연시켜 안정성을 높이고, 도금시 발생하는 수소이온에 의한 용액의 급격한 pH 변화를 막는 완충제의 역할을 한다.

[0023] 상기 (3)단계에서 금속 도금을 위한 도금 용액의 pH는 3내지 10 범위이고, 바람직하게는 4 내지 8 pH의 농도에서 사용하는 것이 바람직하다. pH가 3 미만일 경우 도금층의 질이 저하되어 도금의 효율이 낮아질 수 있고, pH가 10을 초과할 경우 도금용액이 자체분해를 일으킬 수 있다. 따라서 도금용액의 pH는 3 내지 10 범위가 바람직하다.

[0024] 상기 (3) 단계에서 도금 시간은 10 내지 180초 범위인 것을 특징으로 한다. 도금 시간이 10초 미만인 경우 반응 시간이 너무 짧아 핏치계 탄소섬유 표면에 생성되는 합금의 양이 적기 때문에 바람직하지 못하며, 180초를 초과하면 다량으로 형성되어진 합금으로 인하여 핏치계 탄소섬유 표면의 금속층이 탄소섬유 본연의 특성을 소실할 정도로 두꺼워지기 때문에 바람직하지 못하다. 따라서 도금 시간은 10 내지 180초 범위인 것이 바람직하다.

[0025] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의

지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

실시예 1.

석유 핏치계 탄소섬유(GS 칼텍스) 표면에 3 M HCl : H₃PO₄ (9:1) 용액과 SnCl₂·2H₂O 0.1 M, PdCl₂ 0.001 M을 혼합한 혼합용액을 30분 동안 처리하여 single-step으로 예민화 하였고, 이를 통하여 석유 핏치계 탄소섬유 표면에 Sn/Pd 핵이 형성된다. 탄소섬유 표면에 형성된 Sn/Pd 핵은 금속 니켈의 침착을 촉진시킬 수 있게 된다.

NiCl₂·6H₂O 28.5 g/l, NaC₆H₅O₇·2H₂O 24 g/l, 및 NaH₂PO₂·H₂O 10.5 g/l의 조성을 가지는 pH 6의 니켈 무전해 도금 용액에 상기 석유 핏치계 탄소섬유를 넣고 60 초 동안 55 °C의 온도로 1%인 인을 처리한 후 완전하게 건조시켜 무전해 니켈 도금된 석유 핏치계 탄소섬유를 제조하였다.

실시예 2.

상기 실시예 1.과 동일한 방법으로 제조하되, 산용액 처리 농도를 1 M HNO₃ 로 하고, 도금시간을 120초로 하여 무전해 니켈 도금된 석유 핏치계 탄소섬유를 제조하였다.

실시예 3.

상기 실시예 1.과 동일한 방법으로 제조하되, 산용액 처리 조건 및 농도를 2 M HCl : H₂SO₄(5:5)로 하고, 도금 용액을 8.5 pH로 하며, 도금시간을 60초로 하여 무전해 니켈 도금된 석유 핏치계 탄소섬유를 제조하였다.

실시예 4.

상기 실시예 1.과 동일한 방법으로 제조하되, 산용액 처리 조건 및 농도를 5 M H₂SO₄로 하고, 도금용액을 3 pH로 하며, 도금시간을 120초로 하여 무전해 니켈 도금된 석유 핏치계 탄소섬유를 제조하였다.

실시예 5.

상기 실시예 1.과 동일한 방법으로 제조하되, 산용액 처리 조건 및 농도를 3 M HCl로 하고, 도금용액을 10 pH로 하며, 도금시간을 180초로 하여 무전해 니켈 도금된 석유 핏치계 탄소섬유를 제조하였다.

실시예 6.

상기 실시예 1.과 동일한 방법으로 제조하되, 산용액 처리 조건 및 농도를 5 M HNO₃ : H₂SO₄로 하고, 도금용액을 10 pH로 하며, 도금시간을 180초로 하여 무전해 니켈 도금된 석유 핏치계 탄소섬유를 제조하였다.

실시예 7.

상기 실시예 1.과 동일한 방법으로 제조하되, 산용액 처리 조건 및 농도를 3 M H₂SO₄로 하고, 도금용액을 5 pH로 하며, 도금시간을 120초로 하여 무전해 니켈 도금된 석유 핏치계 탄소섬유를 제조하였다.

실시예 8.

상기 실시예 1.과 동일한 방법으로 제조하되, 산용액 처리 조건 및 농도를 5 M HCl로 하고, 도금용액을 6 pH로 하며, 도금시간을 180초로 하여 무전해 니켈 도금된 석유 핏치계 탄소섬유를 제조하였다.

비교예 1.

석유 핏치계 탄소섬유(GS 칼텍스) 표면에 1 M HCl 용액과 SnCl₂·2H₂O 0.1 M, PdCl₂ 0.001 M을 혼합한 혼합용액을 30분 동안 처리하여 single-step으로 예민화 하였다. 이를 통하여 석유 핏치계 탄소섬유 표면에 Sn/Pd 핵이 형성되고, 완전하게 건조시켜 표면 개질된 석유 핏치계 탄소섬유를 수득하였다.

표 1

무전해 니켈 도금된 석유 찌치게 탄소섬유의 제조조건

샘플명	산 처리 조건 및 농도 (부피비)	도금 용액 pH	도금 시간 (초)
실시예 1	3 M HCl : H ₃ PO ₄ (9:1)	6	60
실시예 2	1 M HNO ₃	6	120
실시예 3	2 M HCl : H ₂ SO ₄ (5:5)	8.5	60
실시예 4	5 M H ₂ SO ₄	3	120
실시예 5	3 M HCl	10	180
실시예 6	5 M HNO ₃ : HNO ₂ (9:1)	10	180
실시예 7	3 M H ₂ SO ₄	5	120
실시예 8	5 M HCl	6	180
비교예 1	1 M HCl	-	-

측정에 1. 무전해 니켈 도금된 석유 찌치게 탄소섬유의 열전도도 측정

본 발명에 따른 무전해 니켈 도금된 석유 찌치게 탄소섬유의 열전도도는 열전도율측정기(ThermoConTester M100, Metrotech Co., Ltd., Korea)를 사용하여 측정하였다. 석유 찌치게 탄소섬유 표면에 니켈 도금 후 DGEBA계 에폭시 (국도화학), KH-819 경화제 (국도화학)를 사용 당량비 1:1로 혼합된 에폭시 경화제 혼합물에 무전해 니켈 도금된 석유 찌치게 탄소섬유를 3-roll-mill을 사용하여 혼합하여 110 ℃ 1 시간, 130℃ 2 시간 경화하여 무전해 니켈 도금된 석유 찌치게 탄소섬유/Epoxy 복합재료 시편을 제조하여 동일한 시편으로 두께를 달리하여 2회 측정하여 열전도도를 구하였다. 열전도율측정기는 미국의 ASTM D5470 규격의 열평형법을 이용해서 열전도율을 측정한다. 장치의 냉각부, 히팅부에 구리봉을 사용하였고, 상부,하부의 열량이 평형이 되는 순간의 시편의 열전도율을 구하는 것을 기준으로 한다. heat flow가 이루어진 상태에서 총열량 Q는 아래 식으로 구할 수 있다.

$$Q = \frac{\lambda A}{d_A} \Delta T$$

여기서, λ 는 열전도율이며, A 는 구리봉의 면적, d_A 는 구리봉의 거리, ΔT 는 구리봉에 밀착되어 있는 열전대간의 거리인 d_A 사이의 온도차를 나타낸다.

표 2

무전해 니켈 도금된 석유 찌치게 탄소섬유의 열전도도

샘플명	열전도도 (W/mK)
실시예 1	3.661
실시예 2	4.132
실시예 3	3.489
실시예 4	4.752
실시예 5	3.927
실시예 6	5.070
실시예 7	4.051
실시예 8	5.074
비교예 1	3.068

[0051]

이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1

