

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0021815 (43) 공개일자 2012년03월09일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>D06M 11/49</i> (2006.01) <i>D06M 14/36</i> (2006.01) <i>D06M 11/38</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2010-0079767 (22) 출원일자 2010년08월18일 심사청구일자 2010년08월18일		(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동) (72) 발명자 박수진 대전광역시 유성구 대덕대로541번길 68, 103동 403호 (도룡동, 현대아파트) 정기호 서울특별시 동작구 상도동 산 657-3 (74) 대리인 이은철

전체 청구항 수 : 총 12 항

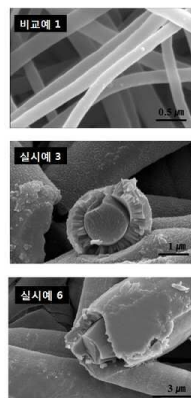
(54) 발명의 명칭 무전해 도금법에 의한 니켈 도금된 탄소섬유의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 무전해 도금법에 의한 니켈 도금된 탄소섬유의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 폴리이미드이미드계 방사용액을 이용한 전기방사법으로 탄소섬유를 제조하고, 제조된 탄소섬유의 표면에 화학적 환원방법인 무전해 도금법을 통해 니켈-인 합금으로 도금처리하여 전기적 전도성이 향상된 고전도성 탄소섬유의 제조방법 및 그에 의해 제조된 고전도성 탄소섬유에 관한 것이다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 니켈 무전해 도금된 탄소섬유의 제조방법은 연속공정이 가능하고, 안정적인 처리가 가능함과 동시에 탄소 섬유표면 형상에 두께가 일정하고 균일한 니켈-인 합금을 도입시킴으로써 높은 전도성을 가질 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

니켈 염, 환원제 및 착화제를 함유하는 무전해 도금 용액에 탄소섬유를 침지시키는 것을 포함하는, 니켈 도금된 탄소섬유의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 니켈염은 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 이고, 농도가 20 내지 300g/l 범위임을 특징으로 하는 니켈 도금된 탄소섬유의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 환원제는 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 또는 NaCO_2CH_3 이고, 농도가 10 내지 160g/l 범위임을 특징으로 하는 니켈 도금된 탄소섬유의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 착화제는 NaH_2PO_2 이고, 농도가 10 내지 160g/l 범위임을 특징으로 하는 니켈 도금된 탄소섬유의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 도금 용액은 안정제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 니켈 도금된 탄소섬유의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 도금 용액은 pH가 3 내지 10 범위인 것을 특징으로 하는 니켈 도금된 탄소섬유의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 무전해 도금 용액은 가성 알칼리성이고, NH_4Cl , 붕사 및 붕산 중 하나 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 니켈 도금된 탄소섬유의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 탄소섬유는 폴리아미드이미드를 전구체로 이용하여 전기방사법을 통해 제조된 것을 특징으로 하는 니켈 도금된 탄소섬유의 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 탄소섬유는 1 내지 90분 동안 도금 용액에 침지하는 니켈 도금된 탄소섬유의 제조방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 탄소섬유를 도금 용액에 섬유를 침지 시 도금 용액의 온도는 40℃ 내지 200℃인 것을 특징으로 하는 니켈 도금된 탄소섬유의 제조방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 탄소섬유 표면에 도금되는 막의 두께는 0.1 내지 5.0 μ m인 것을 특징으로 하는 니켈 도금된 탄소섬유의 제조방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 탄소섬유를 무전해 도금액에 침지하기 전에 섬유 표면을 세척한 후 표면 상에 금속 핵을 형성시키는 전처리를 하는 것을 특징으로 하는 니켈 도금된 탄소섬유의 제조방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 무전해 도금법에 의한 니켈 도금된 탄소섬유의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 폴리아미드이미드계 방사용액을 이용한 전기방사법으로 탄소섬유를 제조하고, 제조된 탄소섬유의 표면에 화학적 환원방법인 무전해 도금법을 통해 니켈-인 합금으로 도금처리하여 전기적 전도성이 향상된 고전도성 탄소섬유의 제조방법 및 그에 의해 제조된 고전도성 탄소섬유에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 탄소섬유는 우수한 역학적 특성 및 전기적 특성에 의해 우주, 항공 산업 분야를 비롯하여 스포츠, 레저 용도 등의 고성능 복합 재료의 보강 섬유 소재로서 상업적으로 생산, 판매되고 있다.

[0003] 특히, 고전도성 탄소섬유의 경우는 내열성, 화학적 안정성, 전기전도성, 전자파 차폐성, 생체 친화성, 유연성 등의 우수한 특성을 가지고 있어 여러 산업 분야에서 폭넓은 응용이 가능하다. 그 중에서도 우수한 전도성은 먼상 발열체 및 전자파 차폐(electromagnetic interference shielding)의 소재로서 전자기파의 상호 간섭현상 및 인체에 유해한 전자기파의 차단을 목적으로 사용될 수 있을 뿐만 아니라 전기화학소자의 전극 재료로의 응용에서도 활발한 연구가 진행되고 있다.

[0004] 종래 액상의 전해질로부터 금속이온을 환원 석출시켜 피도금물 위에 금속막을 형성하여 고전도성 탄소섬유를 제조하는 방법으로는 외부전력에 의해 전해 석출시켜 섬유표면을 전기화학적으로 산화시키는 전해도금법, 금속

염과 가용성 환원제가 공존하는 용액에서 환원제의 산화반응으로 방출되는 전자에 의해서 금속 이온을 환원시켜 금속피막을 석출시키는 화학 환원도금법 및 용액 중의 금속이온을 피도금물에 의해 치환 석출시키는 치환도금법이 있다.

- [0005] 이 중 전해도금법은 기지층이 전도체이어야 하며, 전류밀도의 영향으로 기지층 표면 현상에 두께가 불균일하고, 복잡한 형상에 균일한 도금이 어렵다는 단점이 있다. 또한, 기존의 탄소섬유는 전기 전도도가 $10^3 \sim 10^1 \text{ S/cm}$ 에 불과해 높은 전기 전도도를 필요로 하는 분야에서는 적용하기 곤란하다는 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 이에 본 발명에서는 높은 전기적 전도성을 가지는 탄소섬유를 개발하기 위하여 전기방사법을 이용해 탄소섬유를 제조하고, 화학적 환원방법인 무전해 도금을 통해 제조된 탄소섬유의 표면에 산소 관능기뿐 아니라 니켈-인 합금을 도입시켜 전기 전도성이 향상된 탄소섬유를 제조함으로써 본 발명을 성공적으로 완성하였다.
- [0007] 따라서, 본 발명의 목적은 화학적 환원방법인 무전해 도금법을 통해 니켈-인 합금으로 도금 처리를 함으로써, 탄소섬유의 전기적 전도성 향상에 의한 고전도성 탄소섬유의 제조방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 니켈 염, 환원제 및 착화제를 포함하는 무전해 도금 용액에 탄소섬유를 침지시키는 것을 포함하는 니켈 도금된 탄소섬유의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0009] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 니켈 무전해 도금된 탄소섬유의 제조방법은 연속공정이 가능하고, 안정적인 처리가 가능함과 동시에 탄소 섬유표면 형상에 두께가 일정하고 균일한 니켈-인 합금을 도입시킴으로써 높은 전도성을 가질 수 있다.
- [0010] 또한, 적절한 조건 내에서 탄소섬유의 전도성을 제어 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0011] 도 1은 무전해 도금법에 의한 니켈 도금된 탄소섬유의 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0013] 본 발명은 전기방사법으로 탄소섬유를 제조하고, 제조된 탄소섬유의 표면에 무전해 도금법으로 니켈 도금 처리한 고전도성 탄소섬유의 제조방법을 제공한다.
- [0014] 본 발명의 방법의 특징으로 탄소섬유는 폴리아미드이미드를 전구체로 이용하여 전기방사법으로 제조하고, 산화안정화 및 탄소화 단계를 거쳐 제조되는데 이 때 탄소섬유의 평균 직경의 크기는 0.4 내지 $0.9 \mu\text{m}$ 이다. 또한, 제조된 탄소섬유의 표면에 화학적 환원 방법에 의해 표면처리 하여 니켈도금하는 것으로서, 이는 고전도성 효과가 있는 탄소섬유 표면을 거의 손상시키지 않으면서 양극산화처럼 연속공정이 가능하여 상업적으로도 유용할 수 있는 공정이다.
- [0015] 본 발명에 따른 무전해 니켈 도금액은 주성분으로서 니켈염, 환원제 및 착화제를 함유하는데, 도금액 중의 환원제에 의해서 니켈염의 니켈이온이 탄소섬유 표면에 니켈막을 형성하게 된다.
- [0016] 본 발명에서 사용할 수 있는 상기 니켈염으로는 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 가 바람직하며, 상기 환원제로는 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 및 NaCO_2CH_3 이 바람직하고, 또한 착화제로는 NaH_2PO_2 를 바람직하게 사용할 수 있다. 그 외에도 히드라진이나 수소화붕소화합물등을 환원제로 사용할 수 있다.
- [0017] 상기 도금액에 있어서, 염화니켈의 역할은 도금액 내에서 니켈 이온을 공급하는 것으로 각각 20 내지 300g/l의 범위에서 사용하는 것이 적절하다. 또한, 상기 환원제 및 착화제는 각각 10 내지 160g/l의 농도로 사용하는 것

이 적절하다.

- [0018] 또한, 본 발명의 무전해 니켈 도금액의 pH는 산성욕의 경우는 3 내지 6, 알칼리욕의 경우는 8 내지 10의 범위에서 사용하는 것이 적절하다. 알칼리성 도금액에서 pH 조정제로 암모니아수(NH_4OH)를 사용하는 경우 암모늄이 니켈 이온과 착화제를 형성한다. 그러나 pH 조정제에 가성 알칼리를 사용하는 경우는 착화제를 넣지 않으면 알칼리 조건에서 수산화 니켈의 백색침전이 생겨 도금액으로서 사용할 수 없다. 따라서 가성알칼리를 pH 조정제로 사용시에는 많은 량의 착화제를 사용하여야 하며, 이때의 착화제로는 착화형성과 도금속도를 고려해 볼 때 구연산염이 가장 적절하다. 산성 도금액에서는 pH 조정제로서 HCl을 사용하는 것이 적절하다.
- [0019] 또한, 본 발명에 따른 무전해 니켈 도금액에는 안정제로 소량의 PbNO_3 를 첨가할 수 있다. 도금액이 가성 알칼리성인 경우에는 제1 착화제와 병용하여 도금 속도를 높이기 위하여 붕사 또는 붕산, 그리고 NH_4Cl 을 사용할 수 있으며, 이들은 저온 알칼리성 욕에서 석출 속도의 향상에 도움이 된다.
- [0020] 또한, 본 발명에 있어서 탄소섬유의 도금액 노출 시간은 3 내지 90분이 바람직하다. 1분 미만에서는 자가 촉매 반응의 시간이 너무 짧은 관계로 탄소섬유 표면에 생성되는 니켈-인 합금 양이 적기 때문에 바람직하지 못하며, 90분을 초과하면 다량으로 형성되어진 니켈-인 합금으로 인하여 탄소섬유 표면에 피트가 발생되고 금속층이 탄소섬유 본연의 특성을 소실할 정도로 두꺼워지기 때문에 바람직하지 못하다.
- [0021] 또한, 본 발명에 있어서 탄소섬유의 제조 시 도금 용액의 온도는 40°C 내지는 200°C 가 바람직하다.
- [0022] 또한, 본 발명에 있어서 무전해 도금에 사용되는 탄소섬유는 무전해 도금 전에 섬유표면을 활성화하기 위해 표면의 불순물을 제거한 후 금속 핵을 형성시키는 전처리를 하는 것이 바람직하다.
- [0023] 발명에 있어서 각각의 특성 값들은 다음 방법에 의하여 측정하였다.
- [0024] **측정예 1. 금속 무전해 도금 탄소섬유의 표면구조, 두께변화 및 특성확인**
- [0025] 하기의 실시예에서 제조된 니켈 무전해 도금 탄소섬유의 표면구조, 두께변화 및 특성을 확인하기 위하여 주사전자현미경(Scanning electron microscopy)와 X선 회절 분석기(X-ray diffraction)를 이용한 분석을 실시하였다.
- [0026] **측정예 2. 금속 무전해 도금 탄소섬유의 전기전도성 확인**
- [0027] 하기의 실시예에서 제조된 니켈 무전해 도금 탄소섬유의 전기전도도 측정을 위하여, 4-probe volum resistivity tester (Mitubishi Chemical Co., MCP-T610)을 이용하여 저항(V/I)을 측정한 후 시편의 치수와의 관계를 이용하여 전기전도도(σ)를 계산하였다.
- [0028] 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.
- [0029] **실시예 1.**
- [0030] 폴리아미드이미드를 전구체로 사용하여 방사용액을 제조하고, 전기방사법을 이용하여 섬유를 제조하였다. 방사 섬유는 상온에서 24시간 이상 건조시킨 후, 산화 안정화 및 탄소화 단계를 거쳐 탄소섬유로 제조하였다.
- [0031] 상기의 방법으로 제조된 탄소섬유는 무전해 니켈도금 전에 표면의 불순물을 제거하기 위하여 10wt% HNO_3 으로 30분 동안 전처리하고 속슬레(Soxhlet) 장치를 이용하여 아세톤으로 2시간 동안 세척하여 건조한 후, SnCl_2 용액에서 1분 동안 활성화시킨 후 세척하고 다시 PdCl_2 를 이용하여 1분 동안 활성화 시켰다. 이 과정에서 탄소섬유 표면에 Sn/Pd 핵이 형성되며, 탄소섬유표면에 형성된 Sn/Pd 핵은 금속 니켈의 침착(deposition)을 촉진시킬 수 있게 된다.
- [0032] $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 280g/l, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 100g/l 및 NaCO_2CH_3 15g/l의 조성을 가지는 pH 8의 니켈 무전해 도금용액에 상

기 처리된 탄소섬유를 넣고, 50℃ (±1℃)의 온도에서 10분 동안 교반 장치를 이용하여 용액을 잘 저어 주면서 탄소섬유를 표면처리한 후, 완전하게 건조시켜 무전해 니켈 도금된 탄소섬유를 수득하였다.

[0033] 상기와 같이 하여 얻어진 탄소섬유의 도금층 두께 및 전도도를 측정하고 표 1에 나타내었다.

[0034] **실시예 2.**

[0035] 실시예 1에서와 동일한 공정을 수행하되, 니켈 무전해 도금용액에 상기 처리된 탄소섬유를 넣고, 70℃(±1℃)의 온도에서 10분 동안 교반 장치를 이용하여 용액을 잘 저어 주면서 탄소섬유를 표면처리 한 후, 완전하게 건조시켜 무전해 니켈 도금된 탄소섬유를 수득하였다.

[0036] 상기와 같이 하여 얻어진 탄소섬유의 도금층 두께 및 전도도를 측정하고 표 1에 나타내었다.

[0037] **실시예 3.**

[0038] 실시예 1에서와 동일한 공정을 수행하되, 니켈 무전해 도금용액에 상기 처리된 탄소섬유를 넣고, 90℃(±1℃)의 온도에서 10분 동안 교반 장치를 이용하여 용액을 잘 저어 주면서 탄소섬유를 표면처리 한 후, 완전하게 건조시켜 무전해 니켈 도금된 탄소섬유를 수득하였다.

[0039] 상기와 같이 하여 얻어진 탄소섬유의 도금층 두께 및 전도도를 측정하고 표 1에 나타내었다.

[0040] **실시예 4.**

[0041] 실시예 1에서와 동일한 공정을 수행하되, 니켈 무전해 도금용액에 상기 처리된 탄소섬유를 넣고, 110℃(±1℃)의 온도에서 10분 동안 교반 장치를 이용하여 용액을 잘 저어 주면서 탄소섬유를 표면처리 한 후, 완전하게 건조시켜 무전해 니켈 도금된 탄소섬유를 수득하였다.

[0042] 상기와 같이 하여 얻어진 탄소섬유의 도금층 두께 및 전도도를 측정하고 표 1에 나타내었다.

[0043] **실시예 5.**

[0044] 실시예 1에서와 동일한 공정을 수행하되, 니켈 무전해 도금용액에 상기 처리된 탄소섬유를 넣고, 90℃(±1℃)의 온도에서 5분 동안 교반 장치를 이용하여 용액을 잘 저어 주면서 탄소섬유를 표면처리 한 후, 완전하게 건조시켜 무전해 니켈 도금된 탄소섬유를 수득하였다.

[0045] 상기와 같이 하여 얻어진 탄소섬유의 도금층 두께 및 전도도를 측정하고 표 1에 나타내었다.

[0046] **실시예 6.**

[0047] 실시예 1에서와 동일한 공정을 수행하되, 니켈 무전해 도금용액에 상기 처리된 탄소섬유를 넣고, 90℃(±1℃)의 온도에서 20분 동안 교반 장치를 이용하여 용액을 잘 저어 주면서 탄소섬유를 표면처리 한 후, 완전하게 건조시켜 무전해 니켈 도금된 탄소섬유를 수득하였다.

[0048] 상기와 같이 하여 얻어진 탄소섬유의 도금층 두께 및 전도도를 측정하고 표 1에 나타내었다.

[0049] **실시예 7.**

[0050] 실시예 1에서와 동일한 공정을 수행하되, 니켈 무전해 도금용액에 상기 처리된 탄소섬유를 넣고, 90℃(±1℃)의 온도에서 30분 동안 교반 장치를 이용하여 용액을 잘 저어 주면서 탄소섬유를 표면처리 한 후, 완전하게 건조시켜 무전해 니켈 도금된 탄소섬유를 수득하였다.

[0051] 상기와 같이 하여 얻어진 탄소섬유의 도금층 두께 및 전도도를 측정하고 표 1에 나타내었다.

[0052] 실시예 8.

[0053] 실시예 1에서와 동일한 공정을 수행하되, 니켈 무전해 도금용액에 상기 처리된 탄소섬유를 넣고, 90℃(±1℃)의 온도에서 60분 동안 교반 장치를 이용하여 용액을 잘 저어 주면서 탄소섬유를 표면처리 한 후, 완전하게 건조시켜 무전해 니켈 도금된 탄소섬유를 수득하였다.

[0054] 상기와 같이 하여 얻어진 탄소섬유의 도금층 두께 및 전도도를 측정하고 표 1에 나타내었다.

[0055] 비교예 1.

[0056] 실시예 1에서와 동일한 공정을 수행하되, 니켈 무전해 도금용액에 상기 처리된 탄소섬유를 넣고, 90℃(±1℃)의 온도에서 10초 동안 교반 장치를 이용하여 용액을 잘 저어 주면서 탄소섬유를 표면처리 한 후, 완전하게 건조시켜 무전해 니켈 도금된 탄소섬유를 수득하였다.

[0057] 상기와 같이 하여 얻어진 탄소섬유의 도금층 두께 및 전도도를 측정하고 표 1에 나타내었다.

[0058] 비교예 2.

[0059] 실시예 1에서와 동일한 공정을 수행하되, 니켈 무전해 도금용액에 상기 처리된 탄소섬유를 넣고, 90℃(±1℃)의 온도에서 200분 동안 교반 장치를 이용하여 용액을 잘 저어 주면서 탄소섬유를 표면처리 한 후, 완전하게 건조시켜 무전해 니켈 도금된 탄소섬유를 수득하였다.

[0060] 상기와 같이 하여 얻어진 탄소섬유의 도금층 두께 및 전도도를 측정하고 표 1에 나타내었다.

표 1

무전해 도금 시간에 따라 제조된 탄소섬유의 도금층 두께 및 두께비율

구분	도금시간(min)	도금온도(℃)	도금두께(μm)	섬유와의 비율	비저항(Ω·cm)
실시예 1	10	50	0.1	0.5:4	2.23×10^{-2}
실시예 2		70	0.5	1:4	1.14×10^{-2}
실시예 3		90	1.0	0.8:1	2.45×10^{-3}
실시예 4		110	1.3	0.7:1	6.77×10^{-4}
실시예 5	5	90	0.4	4.5:2	1.15×10^{-2}
실시예 6	20		1.4	2.9:5	4.91×10^{-3}
실시예 7	30		1.9	2:5	3.73×10^{-3}
실시예 8	60		2.9	0.3:1	2.25×10^{-3}
비교예 1	10 sec		-	-	2.69×10^{-2}
비교예 2	200 min		-	-	3.68×10^{-3}

[0061]

[0062] 그 결과, 표 1에 나타나 있듯이 비교예 1은 너무 적은 양의 금속막이 형성되었으며, 비교예 2의 경우는 도금층이 너무 두껍게 형성되어 섬유간의 합사가 발생하였다.

[0063] 이상, 본 발명의 내용의 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 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1

