(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0021918
(43) 공개일자 2019년03월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C03B 37/00* (2006.01) *B05D 7/24* (2006.01)
*B32B 5/26* (2006.01) *B32B 7/12* (2019.01)
(52) CPC특허분류
*C03B 37/00* (2013.01)
*B05D 7/24* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0107361
(22) 출원일자 2017년08월24일
심사청구일자 2017년08월24일

(71) 출원인
**경희대학교 산학협력단**
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
**이경엽**
경기도 성남시 분당구 정자로 56, 110동 902호 (정자동, 상록마을라이프1단지아파트)
**가리마 미탈**
경기도 수원시 영통구 매영로 421-4 (영통동)
**김상훈**
경기도 화성시 동탄대로시범길 276 (청계동, 시범우남퍼스트빌아파트)
(74) 대리인
**특허법인 하나**

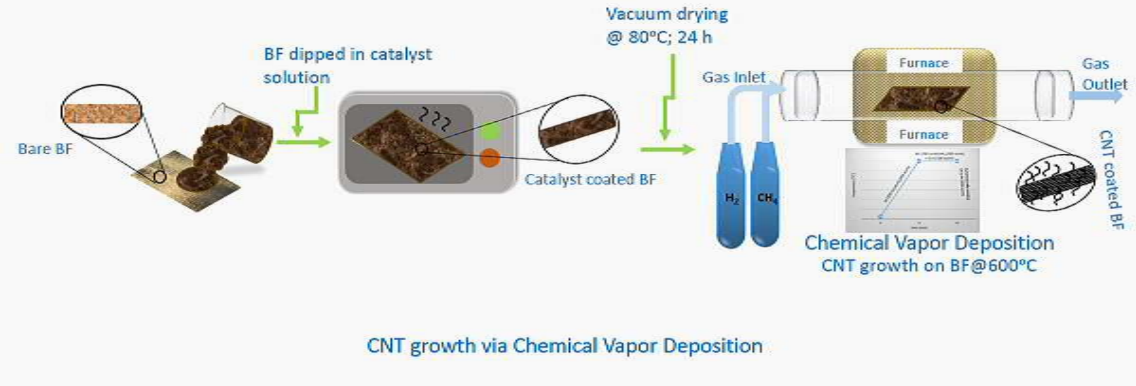
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **현무암 섬유 복합소재 및 그의 제조방법**

## (57) 요 약

본 발명의 일 측면은 (a) 2 이상의 금속 전구체 및 킬레이트제를 용매와 혼합하여 전구체 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 전구체 용액에 염기를 첨가하여 pH를 8~10으로 조절한 후 가열하여 겔 상의 촉매용액을 제조하는 단계; (c) 현무암 섬유시트에 상기 촉매용액을 도포 및 건조하여 상기 현무암 섬유시트에 촉매를 코팅하는 단계; (d) 상기 촉매가 코팅된 상기 현무암 섬유시트의 표면에 화학적 기상 증착을 이용하여 탄소나노튜브를 성장시키는 단계; 및 (e) 상기 현무암 섬유시트 및 접착성 수지를 교대 적층하고 가압하는 단계;를 포함하는 복합소재의 제조방법을 제공한다.

*대 표 도* - 도2



(52) CPC특허분류
***B32B 5/26*** (2013.01)
***B32B 7/12*** (2019.01)
*B32B 2262/108* (2013.01)
*D10B 2101/122* (2013.01)
*D10B 2401/00* (2013.01)

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

(a) 2 이상의 금속 전구체 및 킬레이트제를 용매와 혼합하여 전구체 용액을 제조하는 단계;

(b) 상기 전구체 용액에 염기를 첨가하여 pH를 8~10으로 조절한 후 가열하여 겔 상의 촉매용액을 제조하는 단계;

(c) 현무암 섬유시트에 상기 촉매용액을 도포 및 건조하여 상기 현무암 섬유시트에 촉매를 코팅하는 단계;

(d) 상기 촉매가 코팅된 상기 현무암 섬유시트의 표면에 화학적 기상 증착을 이용하여 탄소나노튜브를 성장시키는 단계; 및

(e) 상기 현무암 섬유시트 및 접착성 수지를 교대 적층하고 가압하는 단계;를 포함하는 복합소재의 제조방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속 전구체는 니켈, 구리, 코발트, 몰리브덴, 알루미늄, 및 철로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 염화물 또는 질산염인 복합소재의 제조방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 킬레이트제는 시트르산, 글리신, 주석산, 옥살산, 에틸렌디아민테트라아세테이트(EDTA) 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나인 복합소재의 제조방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 염기는 수산화암모늄, 수산화나트륨, 탄산나트륨, 중탄산나트륨 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나인 복합소재의 제조방법.

### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (d) 단계는,

(d1) 반응기 내부에 상기 촉매가 코팅된 상기 현무암 섬유시트를 투입하고, 불활성 가스 및 수소 가스를 주입하여 500~900℃로 승온시키는 단계; 및

(d2) 상기 반응기에 탄소수 1~4의 포화 또는 불포화 탄화수소에서 선택된 1종 이상의 탄소계 가스를 주입하여 상기 촉매 코팅된 상기 현무암 섬유시트의 표면 상에 탄소나노튜브를 성장시키는 단계;를 포함하는 복합소재의 제조방법.

### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브, 다중벽 탄소나노튜브, 다발형 탄소나노튜브 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나인 복합소재의 제조방법.

### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 접착성 수지는 에폭시 수지인 복합소재의 제조방법.

**청구항 8**

현무암 섬유시트 및 접착층이 교대로 적층된 복합소재에 있어서,

상기 현무암 섬유시트 및 상기 접착층의 사이에,

상기 현무암 섬유시트의 표면에 코팅된 촉매, 및 상기 촉매 상에 증착된 탄소나노튜브가 개재된 것을 특징으로 하는 복합소재.

**청구항 9**

제8항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브, 다중벽 탄소나노튜브, 다발형 탄소나노튜브 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나인 복합소재.

**청구항 10**

제8항에 있어서,

상기 복합소재의 마찰계수가 0.45 이하인 것이 특징인, 복합소재.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 현무암 섬유 복합소재 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

### *배 경 기 술*

[0002] 강화 폴리머 복합 섬유는 다양한 이점으로 인해 많은 산업분야에서 광범위하게 사용되고 있는 섬유로 보다 다양한 용도로 사용하기 위해 이들의 성능을 향상시키기 위한 많은 노력들이 이루어져 왔다.

[0003] 이러한 높은 성능의 강화 폴리머 복합 섬유를 제조하기 위해 연구되는 섬유들 중에는 현무암 섬유가 있는데, 이러한 현무암 섬유는 다양한 미네랄을 함유하는 현무암으로부터 제조되고, 카본, 실리카 등의 다른 섬유보다 상당히 저렴한 비용으로 제조될 수 있다.

[0004] 현무암 섬유는 환경오염에 거의 영향을 미치지 않을 뿐만 아니라, 발암성이 없으며, 생체에 무해한 장점이 있다. 또한 열 성능이 우수하고, 기계적 강도가 높으며 화학물질에 대한 저항성 등이 우수하다.

[0005] 이러한 이유로 1990년대 말 이후부터 현무암 섬유 강화 복합소재의 기계적 성질에 대해 많은 연구가 진행되었다. Botev 등의 연구자들은 결합요소로 PP-g-MA를 사용하여 제조한 현무암 섬유 강화 PP 복합소재의 기계적 특성을 연구하였고, Ronkay 등의 연구자들은 현무암 섬유/PET 복합소재가 유리 섬유/PET 복합소재 보다 높은 인장력, 굴절도 및 충격강도를 가진다는 것을 보고하였다. 또한, Liu 등의 연구자들은 현무암 섬유/에폭시 복합소재의 인장력 및 압축성질에 대해 연구한 바 있다.

[0006] 이러한 현무암 섬유는 환경 필터, 고온 분진 필터, 콘크리트 강화 섬유, 고강도 복합소재, 방화커텐, 용접복 등 다양한 산업분야에서 유용하게 사용될 수 있으며, 최근에 강화복합체의 기계적 특성을 향상시키기 위한 방법으로 탄소나노튜브 또는 탄소나노섬유와 같은 탄소나노물질을 복합체에 같이 혼합하는 탄소나노 강화 복합체에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0007] 예를 들어, 현무암 섬유시트를 에폭시 수지로 이루어진 접착제를 이용하여 적층한 샌드위치 구조의 복합소재에서 복합소재의 내구성, 기계적 물성을 개선하기 위해 에폭시 수지에 탄소나노물질을 혼합하는 방법이 제안되었으나, 이 경우 접착제에서 탄소나노물질이 임의로 응집되는 등 탄소나노물질가 균일하게 분산되기 어려워 의도한 내구성, 기계적 물성이 복합소재의 영역별로 불균일하게 구현되는 문제가 있다.

### *발명의 내용*

## 해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 전술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 내마모성, 기계적 물성이 개선된 현무암 섬유 복합소재 및 그의 제조방법을 제공하는 것이다.

## 과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 측면은, (a) 2 이상의 금속 전구체 및 킬레이트제를 용매와 혼합하여 전구체 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 전구체 용액에 염기를 첨가하여 pH를 8~10으로 조절한 후 가열하여 겔 상의 촉매용액을 제조하는 단계; (c) 현무암 섬유시트에 상기 촉매용액을 도포 및 건조하여 상기 현무암 섬유시트에 촉매를 코팅하는 단계; (d) 상기 촉매가 코팅된 상기 현무암 섬유시트의 표면에 화학적 기상 증착을 이용하여 탄소나노튜브를 성장시키는 단계; 및 (e) 상기 현무암 섬유시트 및 접착성 수지를 교대 적층하고 가압하는 단계;를 포함하는 복합소재의 제조방법을 제공한다.

[0010] 일 실시예에 있어서, 상기 금속 전구체는 니켈, 구리, 코발트, 몰리브덴, 알루미늄, 및 철로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 염화물 또는 질산염일 수 있다.

[0011] 일 실시예에 있어서, 상기 킬레이트제는 시트르산, 글리신, 주석산, 옥살산, 에틸렌디아민테트라아세테이트(EDTA) 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

[0012] 일 실시예에 있어서, 상기 염기는 수산화암모늄, 수산화나트륨, 탄산나트륨, 중탄산 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

[0013] 일 실시예에 있어서, 상기 (d) 단계는, (d1) 반응기 내부에 상기 촉매기 코팅된 상기 현무암 섬유시트를 투입하고, 불활성 가스 및 수소 가스를 주입하여 500~900℃로 승온시키는 단계; 및 (d2) 상기 반응기에 탄소수 1~4의 포화 또는 불포화 탄화수소에서 선택된 1종 이상의 탄소계 가스를 주입하여 상기 촉매 코팅된 상기 현무암 섬유시트의 표면 상에 탄소나노튜브를 성장시키는 단계;를 포함할 수 있다.

[0014] 일 실시예에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브, 다중벽 탄소나노튜브, 다발형 탄소나노튜브 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

[0015] 일 실시예에 있어서, 상기 접착성 수지는 에폭시 수지일 수 있다.

[0016] 본 발명의 다른 일 측면은, 현무암 섬유시트 및 접착층이 교대로 적층된 복합소재에 있어서, 상기 현무암 섬유시트 및 상기 접착층의 사이에, 상기 현무암 섬유시트의 표면에 코팅된 촉매, 및 상기 촉매 상에 증착된 탄소나노튜브가 개재된 것을 특징으로 하는 복합소재를 제공한다.

[0017] 일 실시예에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브, 다중벽 탄소나노튜브, 다발형 탄소나노튜브 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

[0018] 일 실시예에 있어서, 상기 상기 복합소재의 마찰계수가 0.45 이하일 수 있다.

## 발명의 효과

[0019] 본 발명의 일 측면에 따른 복합소재는 종래와 같이 접착성 수지에 탄소나노물질을 혼합하는 것이 아니라, 현무암 섬유시트의 표면에 in-situ 방식으로 탄소나노튜브를 직접 성장시키고, 이를 접착성 수지를 이용하여 적층시킴으로써 접착성 수지 중에 분산된 탄소나노튜브가 임의로 응집되는 것을 원천적으로 방지할 수 있다.

[0020] 또한, 현무암 섬유시트의 표면에서 in-situ 방식으로 성장한 탄소나노튜브는 현무암 섬유시트의 표면적을 증가시켜 접착성 수지와의 계면접착력을 강화할 수 있고, 그에 따라 복합소재의 내구성, 내마모성을 현저히 향상시킬 수 있다.

[0021] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

## 도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매용액을 제조하는 과정을 도식화한 것이고;

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 현무암 섬유시트의 표면에 촉매용액을 코팅한 후 화학적 기상 증착을 이용

하여 in-situ 방식으로 탄소나노튜브를 성장시키는 과정을 도식화한 것이고;

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 현무암 섬유시트 및 접착성 수지를 교대 적층하고 가압하는 과정을 도식화한 것이다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0023] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0024] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.

[0025] 본 발명의 일 측면은 (a) 2 이상의 금속 전구체 및 킬레이트제를 용매와 혼합하여 전구체 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 전구체 용액에 염기를 첨가하여 pH를 8~10으로 조절한 후 가열하여 겔 상의 촉매용액을 제조하는 단계; (c) 현무암 섬유시트에 상기 촉매용액을 도포 및 건조하여 상기 현무암 섬유시트에 촉매를 코팅하는 단계; (d) 상기 촉매가 코팅된 상기 현무암 섬유시트의 표면에 화학적 기상 증착을 이용하여 탄소나노튜브를 성장시키는 단계; 및 (e) 상기 현무암 섬유시트 및 접착성 수지를 교대 적층하고 가압하는 단계;를 포함하는 복합소재의 제조방법을 제공한다.

[0026] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매용액을 제조하는 과정을 도식화한 것이다. 도 1을 참고하면, 상기 (a) 및 (b) 단계에서는, 2 이상의 금속 전구체 및 킬레이트제를 용매와 혼합하여 전구체 용액을 제조하고, 상기 전구체 용액에 염기를 첨가하여 pH를 8~10으로 조절한 후 가열하여 겔 상의 촉매용액을 제조할 수 있다.

[0027] 상기 금속 전구체는 니켈, 구리, 코발트, 몰리브덴, 알루미늄, 및 철로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 염화물 또는 질산염일 수 있고, 바람직하게는, 니켈 및 철의 질산염일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0028] 상기 킬레이트제는 상기 전구체 용액 및 상기 촉매용액의 분산성, 안정성을 개선하기 위한 리간드 교환반응을 촉진할 수 있고, 이러한 킬레이트제로는 하나 이상의 하이드록실기(-OH)를 가지는 유기산이 선택될 수 있다. 상기 킬레이트제를 사용함으로써 촉매성분, 예를 들어, 니켈, 구리, 코발트, 몰리브덴, 알루미늄, 철 등이 용매에 완전히 용해될 수 있고, 그에 따라 상기 촉매용액에서 촉매성분이 균일하게 분포할 수 있다.

[0029] 예를 들어, 상기 킬레이트제는 시트르산, 글리신, 주석산, 옥살산, 에틸렌디아민테트라아세테이트(EDTA) 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는, 시트르산일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0030] 상기 용매는 물, 바람직하게는, 증류수일 수 있다.

[0031] 또한, 상기 (b) 단계에서는 상기 전구체 용액을 공침시키기 위해 1.5~4M의 염기성 용액, 예를 들어, 상기 전구체 용액에 3M의 염기성 용액을 첨가하여 교반할 수 있다. 상기 염기성 용액의 농도가 1.5M 미만이면 촉매의 구조가 형성되기 어렵고, 4M 초과이면 세척 시 하이드록실기와 결합한 금속이온, 예를 들어, 수산화나트륨의 경우 $Na^+$ 이온을 제거하기 어렵고, 이로 인해 촉매활성이 저하될 수 있다.

[0032] 상기 염기성 용액을 제조하기 위해 사용된 염기는, 예를 들어, 수산화암모늄, 수산화나트륨, 탄산나트륨, 중탄산나트륨 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있으며, 바람직하게는, 수산화암모늄일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0033] 상기 공침은 10~40℃, 바람직하게는, 15~30℃, 더 바람직하게는, 15~25℃의 온도에서 2~12시간 동안 이루어질 수 있다. 상기 공침 시 온도가 10℃ 미만이면 공침이 충분하게 이루어지지 않아 불안정한 결합이 형성되어 촉매 사용 시 반응을 제어하기 어렵고, 40℃ 초과이면 촉매활성이 저하될 수 있다.

[0034] 상기 전구체 용액을 공침시킨 후 50~80℃에서 열처리하면 겔 상의 촉매용액을 얻을 수 있다. 상기 촉매용액은 공침에 의해 결합되어 균일하게 분산된 촉매성분을 포함할 수 있다.

[0035] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 현무암 섬유시트의 표면에 촉매용액을 코팅한 후 화학적 기상 증착을 이용하여 in-situ 방식으로 탄소나노튜브를 성장시키는 과정을 도식화한 것이다. 도 2를 참고하면, 상기 (c) 및 (d) 단계에서는, 현무암 섬유시트에 상기 촉매용액을 도포 및 건조하여 상기 현무암 섬유시트에 촉매를 코팅한

다음, 상기 촉매가 코팅된 상기 현무암 섬유시트의 표면에 화학적 기상 증착을 이용하여 탄소나노튜브를 성장시킬 수 있다.

[0036] 본 명세서에 사용된 용어, “현무암 섬유시트”는 복수의 현무암 섬유가닥이 규칙적으로 또는 불규칙적으로 조합된 섬유시트를 의미한다. 상기 현무암 섬유시트는 내구성이 뛰어나고 물성 측면에서 유기계 섬유나 유리 섬유에 비해 우수하며, 가격이 낮아 경제성 측면에서도 유리하다.

[0037] 상기 촉매용액의 도포는 딥 코팅(dip coating), 분무 코팅(spray coating), 롤 코팅(roll coating), 바 코팅(bar coating), 브러시 코팅(brush coating) 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나에 의해 이루어질 수 있고, 바람직하게는, 딥 코팅에 의해 이루어질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0038] 상기 딥 코팅(dip coating)은 상기 현무암 섬유시트를 상기 촉매용액에 담가 상기 현무암 섬유시트의 표면에 상기 촉매용액으로 이루어진 도막을 얻는 코팅 방법이다.

[0039] 상기 분무 코팅(spray coating)은 상기 촉매용액을 나노미터에서 마이크로미터 크기의 입자로 기체(일반적으로 질소, 아르곤)와 함께 상기 현무암 섬유시트에 직접 분사하는 코팅 방법이다. 이 때, 상기 촉매용액의 농도, 분사되는 입자의 크기, 상기 현무암 섬유시트와 분사기 사이의 거리, 기판의 온도 및 습도 등이 주요한 공정변수가 된다. 상기 분무 코팅은 기재에 직접 도포가 가능하고 도막의 두께를 조절하기 용이하여 대면적의 도막을 쉽게 얻을 수 있는 장점이 있다.

[0040] 상기 롤 코팅(roll coating) 및 바 코팅(bar coating)은 각각 촉매용액의 전달체로 각각 롤 및 바를 사용하는 코팅 방법으로, 비교적 단순한 공정으로 코팅이 가능하고, 공정효율 및 경제성의 측면에서 유리한 장점이 있다. 또한, 상기 브러시 코팅(brush coating)은 기판의 형상에 관계 없이 붓 또는 솔을 사용하여 코팅하는 방법으로, 촉매용액의 손실이 매우 적은 장점이 있다.

[0041] 상기 건조는 진공오븐에서 60~100℃ 10~30시간 동안 이루어질 수 있다. 상기 건조 시 온도가 60℃ 미만이면 촉매성분의 부착력, 결합력이 저하될 수 있고, 100℃ 초과이면 급격한 건조에 의해 촉매성분이 균일하게 코팅되기 어렵고, 그에 따라 후속 단계에서 탄소나노튜브가 상기 현무암 섬유시트의 표면에 균일하게 성장되기 어렵다.

[0042] 상기 (d) 단계는, (d1) 반응기 내부에 상기 촉매가 코팅된 상기 현무암 섬유시트를 투입하고, 불활성 가스 및 수소 가스를 주입하여 500~900℃로 승온시키는 단계; 및 (d2) 상기 반응기에 탄소수 1~4의 포화 또는 불포화 탄화수소에서 선택된 1종 이상의 탄소계 가스를 주입하여 상기 촉매 코팅된 상기 현무암 섬유시트의 표면 상에 탄소나노튜브를 성장시키는 단계;를 포함할 수 있다.

[0043] 즉, 상기 복합소재의 제조방법은 외부에서 별도로 제조된 탄소나노튜브를 도입하여 사용한 것이 아니라, 상기 현무암 섬유시트에 코팅된 촉매성분과 탄화수소를 고온에서 반응시켜 상기 현무암 섬유시트의 표면에 탄소나노튜브를 in-situ 방식으로 직접 성장시켜 사용한 것을 특징으로 한다.

[0044] 상기 탄소나노튜브를 성장시키는 방법은 전기방전법(Arc-discharge), 열분해법(Pyrolysis), 레이저 증착법(Laser vaporization), 플라즈마 화학적 기상 증착법(Plasma chemical vapor deposition), 열화학적 기상 증착법(Thermal chemical vapor deposition) 등이 있으며, 바람직하게는, 화학적 기상 증착법일 수 있다.

[0045] 상기 화학적 기상 증착으로 탄소나노튜브를 제조하는 경우, 불순물의 분포, 농도, 두께 등을 용이하게 조절할 수 있고, 탄소나노튜브를 대량으로 제조할 수 있다.

[0046] 상기 탄소나노튜브는 시드(seed) 역할을 하는 촉매 상에 개개의 가닥으로 성장하거나, 이들이 상호 응집되어 다발(bundle)을 형성할 수도 있다. 본 명세서에서 사용된 용어 “다발(bundle)”은 복수의 탄소나노튜브가 나란하게 배열되거나 상호 엉킨 상태의 번들 혹은 로프 형태를 지칭하는 것으로, 이와 달리 복수의 탄소나노튜브가 일정한 형상을 이루지 않고 존재하는 경우 “비번들형”이라 지칭하기도 한다.

[0047] 상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브, 다중벽 탄소나노튜브, 다발형 탄소나노튜브 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는, 다중벽 탄소나노튜브일 수 있으며, 더 바람직하게는, 복수의 다중벽 탄소나노튜브가 상호 응집된 다발형 탄소나노튜브일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0048] 상기 화학적 기상 증착을 위한 상기 반응기의 온도는 500~900℃일 수 있다. 상기 반응기의 온도가 500℃ 미만이면 탄소나노튜브의 성장이 원활히 이루어지기 어렵고, 900℃ 초과이면 에너지 효율이 저하될 수 있다.

[0049] 또한, 상기 (d1) 단계에서 승온 시, 불활성 가스 및 수소 가스는 100~300sccm의 유속으로 주입될 수 있고, 상기

(d2) 단계에서 상기 탄소계 가스는 50~150sccm의 유속으로 주입될 수 있다.

[0050] 상기 탄소계 가스는 아세틸렌 ($C_2H_2$), 메탄($CH_4$), 에틸렌($C_2H_4$), 에탄($C_2H_6$), 일산화탄소(CO) 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는, 메탄일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0051] 상기 현무암 섬유시트의 표면에서 in-situ 방식으로 성장한 탄소나노튜브는 현무암 섬유시트의 거칠기와 표면적을 증가시켜 후속 단계에서 접착성 수지와의 계면접착력을 강화할 수 있고, 그에 따라 복합소재의 내구성, 내마모성을 현저히 향상시킬 수 있다.

[0052] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 현무암 섬유시트 및 접착성 수지를 교대 적층하고 가압하는 과정을 도식화한 것이다. 도 3을 참고하면, 상기 (e) 단계에서는 상기 현무암 섬유시트 및 접착성 수지를 교대 적층하고 가압하여 복합소재를 얻을 수 있다.

[0053] 상기 접착성 수지는 에폭시 수지일 수 있으며, 상기 에폭시 수지는 경화제와 함께 사용될 수 있다. 상기 경화제는 아민계 또는 유기산 무수물계일 수 있다.

[0054] 상기 적층은 핸드레이업 공법(hand lay-up process)에 의해 이루어질 수 있으며, 이 때, 상기 현무암 섬유시트의 수는 1~100개의 범위에서 필요에 따라 적절히 선택될 수 있다.

[0055] 상기 방법에 의해 제조된 복합소재의 마찰계수는 0.45 이하일 수 있다. 상기 복합소재의 마찰계수가 0.45 이하인 경우 마찰에 의한 마모량이 감소하여 필요한 수준의 내마모성을 구현할 수 있다.

[0056] 이하, 본 발명의 실시예에 관하여 상세히 설명하기로 한다.

[0057] 실시예 1

[0058] 니켈 염 및 철 염을 탈이온수에 용해시키고 교반하여 혼합용액을 제조하였다. 동량의 시트르산을 탈이온수에 첨가하여 상기 혼합용액과 1시간 동안 교반하고, 수산화암모늄을 첨가하여 pH 8~10을 유지하면서 2시간 동안 교반한 다음 60℃에서 열처리하여 겔 상의 촉매용액을 제조하였다.

[0059] 상기 촉매용액에 현무암 섬유시트를 함침시킨 후, 진공오븐을 이용하여 80℃에서 12시간 동안 가열하여 건조시켜 현무암 섬유시트의 표면 및 이를 구성하는 현무암 섬유가닥의 표면에 촉매성분을 코팅하였다.

[0060] 상기 촉매성분이 코팅된 현무암 섬유시트를 석영관 반응기 내부로 투입한 후, 아르곤 가스 및 수소 가스를 대기압에서 200sccm의 유속으로 주입하고, 유속이 유지되는 상태에서 반응기의 온도를 600℃까지 승온시켰다. 승온된 반응기의 내부로 메탄 가스를 100sccm의 유속으로 30분 간 주입한 다음, 아르곤 가스를 제외한 다른 가스를 차단하고 실온까지 냉각하여 표면에 탄소나노튜브가 성장된 현무암 섬유시트를 얻었다.

[0061] 표면에 탄소나노튜브가 성장된 상기 현무암 섬유시트 3장을 및 에폭시 접착제 조성물과 함께 핸드레이업 공법(hand lay-up process)으로 교대 적층하고, 80℃에서 2시간 동안 8MPa의 압력으로 가압하여(hot press) 복합소재를 제조하였다.

[0062] 비교예 1

[0063] 탄소나노튜브 분말을 아세톤과 혼합하고 15분 간 초음파 분산시켜 탄소나노튜브 분산액을 제조하였다. 탄소나노튜브 분산액 및 에폭시 접착제 조성물을 혼합한 후 아세톤을 증발시켜 탄소나노튜브가 분산된 에폭시 접착제 조성물을 제조하였다. 제조된 에폭시 접착제 조성물에서 탄소나노튜브의 함량은 0.1중량%이다.

[0064] 미처리된 현무암 섬유시트 3장을 및 상기 에폭시 접착제 조성물과 함께 핸드레이업 공법(hand lay-up process)으로 교대 적층하고, 핫이를 진공백에 넣고, 오토클레이브(autoclave)에서 3kgf/㎠의 압력으로 130℃에서 80℃에서 2시간 동안 8MPa의 압력으로 가압하여(hot press) 복합소재를 제조하였다.

[0065] 비교예 2

[0066] 탄소나노튜브가 분산된 에폭시 접착제 조성물에서 탄소나노튜브의 함량을 0.5중량%로 변경한 것을 제외하면, 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 복합소재를 제조하였다.

[0067] 비교예 3

[0068] 탄소나노튜브가 분산된 에폭시 접착제 조성물에서 탄소나노튜브의 함량을 1.0중량%로 변경한 것을 제외하면, 상

기 비교예 1과 동일한 방법으로 복합소재를 제조하였다.

[0069] 실험예 1: 탄소나노튜브가 성장된 현무암 섬유시트의 모폴로지 분석

[0070] 화학적 기상 증착 처리 전 현무암 섬유시트를 XRD로 촬영한 결과, 20~40° 에서 비정질(amorphous) 피크만 나타났으며, 결정질(crystalloid) 피크는 나타나지 않았다.

[0071] 반면, 화학적 기상 증착 처리 후 현무암 섬유시트의 XRD 패턴에서는 탄소나노튜브 및 촉매성분에 대한 피크가 다음과 같이 관찰되었다.

[0072] -탄소나노튜브: 2Θ=25°

[0073] -촉매성분: 2Θ= 44° , 50° , 57° , 74° , 80°

[0074] 촉매성분에 대한 피크는 화학적 기상 증착 간 촉매용액이 연소한 후, 겔 상의 금속 전구체(precursor)가 페라이트(ferrite) 입자가 되어 섬유표면에 부착되면서 나타나는 피크이며, 이는 각각 400, 411, 511, 533, 444의 밀러지수에 대응한다.

[0075] 화학적 기상 증착 처리 전후에 대한 FE-SEM 이미지를 살펴보면, 화학적 기상 증착 처리 전 매끄러웠던 현무암 섬유가닥의 표면이 촉매용액 코팅 및 탄소나노튜브 성장에 의해 거칠기가 증가하였다.

[0076] 또한, 현무암 섬유시트에 성장된 탄소나노튜브의 라만 분광 스펙트럼 및 피크 강도비를 살펴보면, 화학적 기상 증착 처리 전 현무암 섬유시트에서 피크가 관찰되지 않은 반면에, 화학적 기상 증착 처리 전 현무암 섬유시트에서는 탄소나노튜브에 대한 피크가 1,341$cm^{-1}$ 및 1,580$cm^{-1}$의 파수에서 관찰되었다. 이들 피크를 각각 $I_D$, $I_G$라 하고, $I_D$는 탄소나노튜브 벽의 흑연 구조에서 각각 $sp^2$ 탄소에 의한 결함을 나타내는 피크이며, $I_G$는 $sp^3$ 탄소의 면내 진동으로 인해 발생하는 결정성(crystallinity)에 의해 발생하는 피크이다.

[0077] 탄소나노튜브의 품질을 평가하기 위해, 탄소나노튜브의 $I_D/I_G$의 비율을 계산해보면 약 0.89로 성장된 탄소나노튜브가 미량의 결함만 포함하여 구조적으로도 안정함을 알 수 있다.

[0078] 실험예 2: 복합소재의 내마모성

[0079] 실시예 1 및 비교예 1~3에서 제조된 복합소재의 내마모성을 평가하기 위한 시편은 30㎜×30㎜×1㎜의 크기로 준비되었고, 마모시험 시 시편의 이탈을 방지하기 위하여 지름 30㎜의 스틸 지그를 부착하였다. 마모시험은 다목적 마모시험기와 직경 11.5㎜의 지르코니아 볼을 사용하여 ball-on disk 방법으로 수행하였고, 시험조건은 10kgf의 하중 및 30rev/min의 속도로 14,400초 간 적용하였다. 신뢰성을 위해 각 시편별 3회의 마모시험을 수행하였으며 그 평균값을 하기 표 1에 나타내었다.

*표 1*

[0080]

| 구분 | 실시예 1 | 비교예 1 | 비교예 2 | 비교예 3 |
|---|---|---|---|---|
| 마찰계수 | 0.44 | 0.51 | 0.50 | 0.46 |

[0081] 상기 표 1을 참고하면, 실시예 1의 복합소재의 경우 현무암 섬유시트에 코팅된 촉매성분과 그로부터 성장된 탄소나노튜브가 바인더 역할을 하여 섬유시트의 공극을 축소시키고, 마모시험 간 지르코니아 볼이 복합소재에 접촉하는 경우 탄소나노튜브가 윤활작용을 하여 마찰계수가 0.45 이하로 낮게 측정되었다. 반면, 비교예 1~3의 복합소재는 탄소나노튜브의 분산이 불균일하여 마모시험 시 시편의 마찰계수가 증가하였다.

[0082] 또한, 마찰계수에 따른 복합소재의 마모량을 측정하기 위해 표면단차 측정기를 사용하여 시험편에 발생한 마모트랙의 표면에 대한 면적과 부피를 도출하였다. 표면측정은 탐침의 속도 0.167㎛/s로 스캔하고 그 값을 평균하여 도출하는 방법으로 측정하였다. 상기 표면단차 측정기를 통해 얻은 마모면의 깊이와 단면적으로부터 다음의 식에 의해 마모량을 산출하여 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0083] $V = 2\pi rA$

[0084] V: 마모체적

[0085] r: 마모트랙의 반경

[0086] A: 마모면의 단면적

[0087] 복합소재가 기계요소에 적용될 때 마모량은 적을수록 내구성과 치수안정성을 상승시키므로 마모량의 비교는 재료로써의 가치를 판단하는 중요한 지표가 된다.

[0088] 또한, 상기 마모량으로부터 다음의 Archard 마모방정식을 이용하여 시편의 마모율(k)을 계산하였고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0089] Q = kWL/H

[0090] Q: 총 마모부피

[0091] k: 마모율

[0092] W: 총 작용하중

[0093] L: 마모거리

[0094] H: 가장 약한 접촉표면의 경도

표 2

[0095]

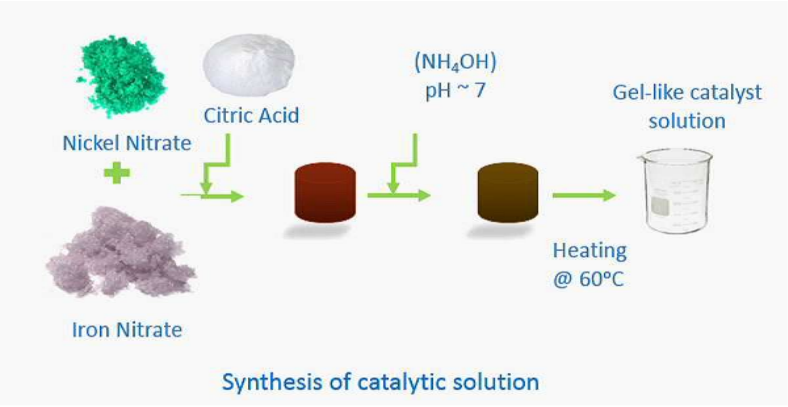
| 구분 | 실시예 1 | 비교예 1 | 비교예 2 | 비교예 3 |
|---|---|---|---|---|
| 마모부피손실 ($10^{-2}$ $cm^3$) | 1.025 | 5.094 | 6.235 | 6.545 |
| 마모율 ($mm^3$/Nm) | 0.01 | - | - | 0.02 |

[0097] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

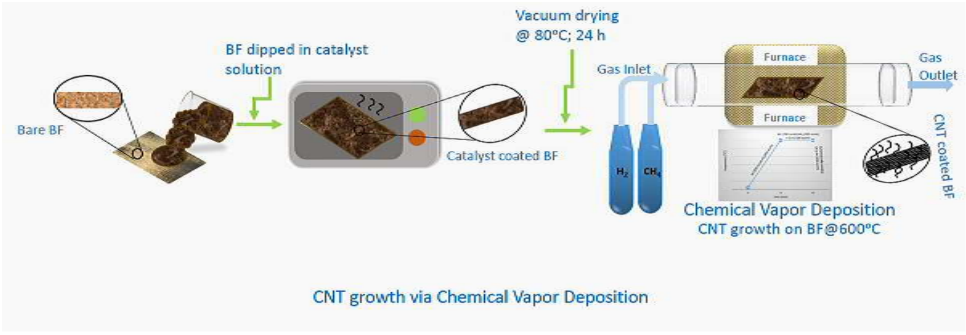
[0098] 본 발명의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

## 도면

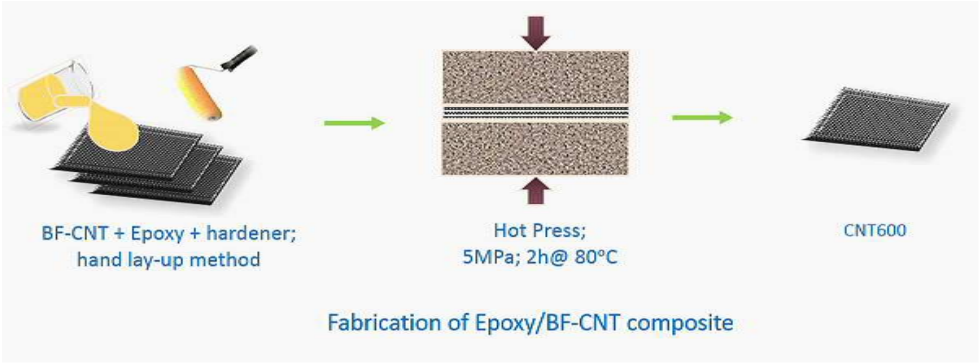
### 도면1



도면2


Vacuum drying
@ 80°C; 24 h
BF dipped in catalyst
solution
Bare BF
Catalyst coated BF
Gas Inlet
Furnace
Furnace
Gas
Outlet
CNT coated BF
Chemical Vapor Deposition
CNT growth on BF@600°C
CNT growth via Chemical Vapor Deposition

도면3


BF-CNT + Epoxy + hardener;
hand lay-up method
Hot Press;
5MPa; 2h@ 80°C
CNT600
Fabrication of Epoxy/BF-CNT composite