

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5723058号
(P5723058)

(45) 発行日 平成27年5月27日 (2015. 5. 27)

(24) 登録日 平成27年4月3日 (2015. 4. 3)

(51) Int. Cl.	F I					
CO1B	31/04	(2006.01)	CO1B	31/04	IO1B	
C22C	1/05	(2006.01)	C22C	1/05	C	
B22F	3/10	(2006.01)	B22F	3/10	G	

請求項の数 16 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2014-503585 (P2014-503585)	(73) 特許権者	512237578
(86) (22) 出願日	平成24年3月15日 (2012. 3. 15)		リサーチ アンド ビジネス ファンデー
(65) 公表番号	特表2014-519461 (P2014-519461A)		ション ソンギョングァン ユニバーシテ
(43) 公表日	平成26年8月14日 (2014. 8. 14)		イ
(86) 国際出願番号	PCT/KR2012/001888		RESEARCH & BUSINESS
(87) 国際公開番号	W02013/133467		FOUNDATION SUNGKYU
(87) 国際公開日	平成25年9月12日 (2013. 9. 12)		NKWAN UNIVERSITY
審査請求日	平成24年9月12日 (2012. 9. 12)		大韓民国, 440-746 キョングード
(31) 優先権主張番号	10-2012-0024193		, スウォン-シ, ジャンアング, ソプ
(32) 優先日	平成24年3月9日 (2012. 3. 9)		ロ, 2066
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		
(31) 優先権主張番号	10-2012-0024194		
(32) 優先日	平成24年3月9日 (2012. 3. 9)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 板型炭素ナノ粒子製造方法及びそれを用いたアルミニウム-炭素の複合材料の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第1方向に回転可能なディスクに前記第1方向と逆方向の第2方向に回転可能に結合されたボールミル容器に、黒鉛材料及びボールミルのボールを投入するステップと、

前記ボールミルのボールが前記ボールミル容器の壁面と摩擦して前記ボールミルのボール自らが回転して前記黒鉛材料に機械的せん断力を印加するように、前記ディスク及び前記ボールミル容器を回転させるステップと、

前記黒鉛材料から製造された炭素ナノ粒子を分離するステップと、を含むことを特徴とする板型炭素ナノ粒子の製造方法。

【請求項 2】

前記黒鉛材料は、板状の人造黒鉛材料、粉状の人造黒鉛材料および塊状の人造黒鉛材料、板状の天然黒鉛材料、粉状の天然黒鉛材料及び塊状の天然黒鉛材料からなるグループから選択された少なくとも一つ以上を含むことを特徴とする請求項1に記載の板型炭素ナノ粒子の製造方法。

【請求項 3】

前記ディスク及び前記ボールミル容器を回転させて前記黒鉛材料に機械的せん断力を印加するステップは非酸化雰囲気中で遂行されることを特徴とする請求項1に記載の板型炭素ナノ粒子の製造方法。

【請求項 4】

前記ディスクの回転速度に対する前記ボールミル容器の回転速度の比は、臨界角速度の

比の30%以上70%以下であることを特徴とする請求項1に記載の板型炭素ナノ粒子の製造方法。

【請求項5】

前記ディスクの回転速度は、150rpm以上500rpm以下であることを特徴とする請求項4に記載の板型炭素ナノ粒子の製造方法。

【請求項6】

前記ボールミル容器に前記黒鉛材料及び前記ボールミルのボールを投入するステップにおいて、前記黒鉛材料と前記ボールミルのボールとの間の摩擦力を増加させる剥離活性剤をさらに投入することを特徴とする請求項1に記載の板型炭素ナノ粒子の製造方法。

【請求項7】

前記剥離活性剤は、前記黒鉛材料と前記ボールミルのボールとの間の摩擦力を増加させ得る界面活性剤、有機物質及び無機物質からなるグループから選択された少なくとも一つを含み、

前記界面活性剤としては、SDS、NaDBS及びCTABからなるグループから選択された少なくとも一つを含み、

前記有機物質としては、糖(sugar)及びDNAからなるグループから選択された少なくとも一つを含み、

前記無機物質としては、アルミニウムを含むことを特徴とする請求項6に記載の板型炭素ナノ粒子の製造方法。

【請求項8】

前記分離された板型炭素ナノ粒子を、前記剥離活性剤を溶解することができる溶媒を利用して洗浄するステップをさらに含むことを特徴とする請求項7に記載の板型炭素ナノ粒子の製造方法。

【請求項9】

前記ディスク及び前記ボールミル容器は、4時間以上回転されることを特徴とする請求項7に記載の板型炭素ナノ粒子の製造方法。

【請求項10】

アルミニウム粉に炭素材料を結合させてアルミニウム炭素の混合粉を製造するステップと、

前記アルミニウム炭素の混合粉に機械的せん断力を印加して変形アルミニウム炭素の混合粉を製造するステップと、

前記変形アルミニウム炭素の混合粉を焼結成型するステップと、を含む、

前記変形アルミニウム炭素の混合粉を製造するステップは、

第1方向に回転可能なディスクに前記第1方向と逆方向の第2方向に回転可能に結合されたボールミル容器に、前記アルミニウム炭素の混合粉及びボールミルのボールを投入するステップと、

前記ボールミルのボールが前記ボールミル容器の壁面と摩擦して前記ボールミルのボール自らが回転して前記アルミニウム炭素の混合粉に機械的せん断力を印加するように、前記ディスク及び前記ボールミル容器を回転させるステップと、を含むアルミニウム炭素の複合材料の製造方法。

【請求項11】

前記アルミニウム炭素の混合粉を製造するステップは、

溶媒に炭素材料を混合した後に超音波処理するステップと、

超音波処理された混合溶液にアルミニウム粉を添加した後に超音波処理するステップと、を含むことを特徴とする請求項10に記載のアルミニウム炭素の複合材料の製造方法。

【請求項12】

前記炭素材料は黒鉛板、黒鉛繊維、炭素繊維、炭素ナノ繊維及び炭素ナノチューブからなるグループのうち少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項11に記載のアルミニウム炭素の複合材料の製造方法。

10

20

30

40

50

【請求項 13】

前記アルミニウム粉は、前記炭素材料が前記アルミニウム粉の重量に対して $0.1 \sim 50 \text{ wt. } \%$ になるように添加されることを特徴とする請求項 11 に記載のアルミニウム炭素の複合材料の製造方法。

【請求項 14】

前記ディスクの回転速度に対する前記ボールミル容器の回転速度の比は、臨界角速度の比の $30\% \text{ 以上 } 70\% \text{ 以下}$ であることを特徴とする請求項 10 に記載のアルミニウム炭素の複合材料の製造方法。

【請求項 15】

前記ディスクの回転速度は、 150 rpm 以上 500 rpm 以下であることを特徴とする請求項 14 に記載のアルミニウム炭素の複合材料の製造方法。

10

【請求項 16】

前記変形アルミニウム炭素の混合粉を焼結成型するステップは、
前記変形アルミニウム炭素の混合粉を金型に充填するステップと、
前記金型に充填された前記変形アルミニウム炭素の混合粉に $10 \text{ MPa} \sim 100 \text{ MPa}$ の圧力を印加した状態から前記変形アルミニウム炭素の混合粉を $500 \sim 700$ の温度に加熱するステップと、を含むことを特徴とする請求項 10 に記載のアルミニウム炭素の複合材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、板型炭素ナノ粒子の製造方法及びこれを利用したアルミニウム炭素の複合材料の製造方法に関し、より詳しくは単層～数十個の炭素原子層からなる板型炭素ナノ粒子を製造する方法およびこれを利用してアルミニウム炭素の複合材料を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

炭素素材は、主成分として炭素原子を有し、自然界に広く存在しており既に昔から炭や墨のような炭素材料として活用されてきた。炭素素材は特に超高温性、超軽量性、超耐摩耗性などのような物性を有しており近頃の先端産業で活用が急増する素材であって金属、セラミックス、高分子と共に 4 大材料として分類されている。

30

【0003】

炭素素材は、炭素単独の形態以外にも他の元素と結合した化合物形態を有することもある。他の元素と結合する形態に応じて電気的、機械的特性などが異なるので用度に合わせて様々な分野で多様に利用可能である。よって、現在工業的にも各種の炭素製品が作られている。炭素のみで構成された物質は炭素繊維、黒鉛、ナノ炭素材料（炭素ナノチューブ、グラフェン、カーボンナノ板、フラーレンなど）などがある。

【0004】

ナノ炭素材料は、熱的、電気的、機械的特性に優れて一般の炭素材料ほど多くの領域でその応用が期待されている。特に、グラフェンまたは板型炭素ナノ粒子が有している 2 次元構造は独特な物理的性質と共に電気 電子的応用の側面からその他の炭素同素体とは違う、非常に独特な長所を有している。つまり、2 次元構造によって印刷、エッチングなどと代表される Top-down 式の一般的半導体工程を投入して電子回路を構成できるという長所がある。

40

【0005】

ナノ炭素材料は、非常に高い非表面積を有することによってバルク状態では見られない特異な物理的、化学的特性を有する。このようなナノ素材の特性を活用した新概念高効率・多機能の製品が次々開発されており、その応用分野も段々広がっている。

【0006】

アルミニウムは、厨房で使用するフォイル (foil) を始めに、使い捨て食器、窓、

50

自動車、航空機並びに宇宙船まで生活に多様度で採用されている。アルミニウムの特性には、鉄の重量の1/3程度の軽量で、他の金属と合金を行う場合強度に優れた強度を有する。また、アルミニウムの表面には科学的に安定した酸化膜が存在して水分や酸素などによって腐食が進むことを防ぐことができるので科学的に安定的である。このような理由からアルミニウムは自動車と航空機などで採用されてきた。特に、自動車の場合アルミニウムの部品は、既存の鉄材部品に対して軽量であって自重を減らすことができ、これは車体重さの軽量化をもたらして燃費減少に寄与できるという一挙両得の効果がある。しかし、このようなアルミニウムは鉄に対して引張強度が略40%程度に過ぎなくて構造用材として採用する場合、構造用アルミニウム管や板材の厚さが非常に厚くなり、結局、材料の過度所要につながり、過大な材料費を要するという問題が発生することになってしまう。

10

【0007】

この問題を改善するために、引張強度に優れた炭素材料とアルミニウムの複合材料を製造するための研究が活発である。炭素材料とアルミニウムとの複合体を製造するために解決されなければならない幾つの問題がある。一例として、炭素材料のたとえを挙げると、炭素ナノ材料は材料同士のファンデルワールス(van der Waals)力による相互作用のせいで分散しにくくてアルミニウム内に均一分散させることに困ると言う問題がある。また、炭素材料とアルミニウムの間には表面張力差により炭素材料とアルミニウムが混ぜにくいという問題がある。

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】**

20

【0008】

本発明の一目的は、機械的せん断力を利用して板型炭素ナノ粒子を製造する方法を提供することである。

【0009】

本発明の他の目的は、上記の方法によって製造された板型炭素ナノ粒子を利用してアルミニウム炭素の複合材料を提供することである。

【課題を解決するための手段】**【0010】**

上述した本発明の目的を達成するための板型炭素ナノ粒子の製造方法は、第1方向に回転可能なディスクに前記第1方向と逆方向の第2方向に回転可能に結合されたボールミル容器に、黒鉛材料及びボールミルのボールを投入するステップと、前記ボールミルのボールが前記ボールミル容器の壁面と摩擦して前記ボールミルのボール自らが回転して前記黒鉛材料に機械的せん断力を印加するように、前記ディスク及び前記ボールミル容器を所定時間回転させるステップと、前記黒鉛材料から製造された板型炭素ナノ粒子を分離するステップと、を含むことができる。

30

【0011】

前記黒鉛材料は、板状の人造黒鉛材料、粉状の人造黒鉛材料、塊状の人造黒鉛材料、板状の天然黒鉛材料、粉状の天然黒鉛材料及び塊状の天然黒鉛材料からなるグループから選択された少なくとも一つ以上を含むことができる。

【0012】

40

前記ディスク及び前記ボールミル容器を回転させて前記黒鉛材料に機械的せん断力を印加するステップは、非酸化雰囲気中で遂行されることができる。

【0013】

前記ディスクの回転速度に対する前記ボールミル容器の回転速度の比は、臨界角速度の比の30%以上70%以下であってもよい。また、前記ディスク及び前記ボールミルのボールの回転速度は、150rpm以上500rpm以下であってもよい。

【0014】

前記ボールミル容器に前記黒鉛材料及び前記ボールミルのボールを投入するステップにおいて、前記黒鉛材料と前記ボールミルとの間の摩擦力を増加させる剥離活性剤をさらに投入することができる。前記剥離活性剤は、前記黒鉛材料と前記ボールミルのボールとの

50

間の摩擦力を増加させることができる界面活性剤、有機物質及び無機物質からなるグループから選択された少なくとも一つを含むことができる。前記界面活性剤はS D S、N a D D B s 及びC T A B からなるグループから選択された少なくとも一つを含むことができ、前記有機物質は糖 (s u g a r) 及びD N A からなるグループから選択された少なくとも一つを含むことができ、前記無機物質はアルミニウムを含むことができる。前記剥離活性剤を投入する場合、前記ディスク及び前記ボールミル容器は4時間以上回転され得る。

【0015】

上述の本発明の他の目的を達成するためのアルミニウム 炭素の複合材料の製造方法は、アルミニウム粉に炭素材料を結合させてアルミニウム 炭素の混合粉を製造するステップと、前記アルミニウム 炭素の混合粉に機械的せん断力を印加して変形アルミニウム 炭素の混合粉を製造するステップと、前記変形アルミニウム 炭素の混合粉を焼結成型するステップと、を含むことができる。

10

【0016】

前記アルミニウム 炭素の混合粉を製造するステップは、溶媒に炭素材料を混合した後に超音波処理するステップと、超音波処理済みの混合溶液にアルミニウム粉を添加した後に超音波処理するステップと、を含むことができる。

【0017】

前記炭素材料としては黒鉛板、黒鉛繊維、炭素繊維、炭素ナノ繊維及び炭素ナノチューブからなるグループのうち少なくとも一つを含むことができる。前記アルミニウム粉は、前記炭素材料が前記アルミニウム粉の重量に対して略0.1~50wt.%程度になり得るように添加されることができる。

20

【0018】

前記変形アルミニウム 炭素の混合粉を製造するステップは、第1方向に回転可能なディスクに前記第1方向と逆方向の第2方向に回転可能に結合されたボールミル容器に、前記アルミニウム 炭素の混合粉及びボールミルのボールを投入するステップと、前記ボールミルのボールが前記ボールミル容器の壁面と摩擦して前記ボールミルのボール自らが回転して前記アルミニウム 炭素の混合粉に機械的せん断力を印加するように、前記ディスク及び前記ボールミル容器を所定時間回転させるステップと、を含むことができる。前記ディスクの回転速度に対する前記ボールミル容器の回転速度の比は、臨界角速度の比の30%以上70%以下であってもよい。前記ディスクの回転速度は150rpm以上500rpm以下であってもよい。

30

【0019】

前記変形アルミニウム 炭素の混合粉を焼結成型するステップは、前記変形アルミニウム 炭素の混合粉を金型に充填するステップと、前記金型に充填された前記変形アルミニウム 炭素の混合粉に10MPa~100MPaの圧力を印加した状態から前記変形アルミニウム 炭素の混合粉を500~700の温度に加熱するステップと、を含むことができる。

【発明の効果】

【0020】

本発明の実施例による板型炭素ナノ粒子の製造方法によると、より単純な工程を通じて短時間に大量的に板型炭素ナノ粒子を製造できる。また、板型炭素ナノ粒子を製造するために高温を要することがないので大量のエネルギーの節約をもたらすことができる。

40

【0021】

本発明の実施例によってアルミニウム 炭素の複合材料を製造する場合、炭素材料が均一に分散されているのみならず炭素材料とアルミニウムが積層構造をなしており、機械的特性に優れたアルミニウム 炭素の複合材料を製造することができる。このアルミニウム 炭素の複合材料は、軽量で力学的強度に優れて現在採用の自動車部品に適用可能であり、高強度を要する航空機、宇宙船、船舶などの素材としても活用され得る。

【図面の簡単な説明】

【0022】

50

【図 1】本発明の実施例による板型炭素ナノ粒子を製造する方法を説明する順次図である。

【図 2】ボールミル装置を説明するための平面図である。

【図 3】ボールミル容器の内部に投入されたボールミルのボールに作用する力を説明するための模式図である。

【図 4】本発明の他の実施例による板型炭素ナノ粒子を製造する方法を説明するための順次図である。

【図 5】ボールミル工程が遂行されていない黒鉛材料の電子顕微鏡写真と、図 1 に示した方法によって各々 0.5 時間、1 時間、2 時間、4 時間及び 6 時間ボールミル工程を遂行した黒鉛材料の電子顕微鏡写真である。

10

【図 6】図 1 に示した方法で製造された板型炭素ナノ粒子の X 線回折測定グラフである。

【図 7】ボールミル工程が遂行されていない黒鉛材料の電子顕微鏡写真と、図 4 に示した方法によって各々 0.5 時間、1 時間、2 時間、4 時間及び 6 時間ボールミル工程を遂行した黒鉛材料の電子顕微鏡写真である。

【図 8】図 4 に示した方法で製造された板型炭素ナノ粒子の X 線回折測定グラフである。

【図 9】図 4 に示した方法で製造された板型炭素ナノ粒子の形状を観察するために PET の上に製造された板型炭素ナノ粒子をスピニング法 (spin coating method) で分散させた後に撮影した電子顕微鏡写真である。

【図 10】比較例 1 に従って製造された炭素ナノ粒子の電子顕微鏡写真 (a) と、実施例 2 に従って製造された炭素ナノ粒子の電子顕微鏡写真 (b) と、比較例 2 に従って製造された炭素ナノ粒子の電子顕微鏡写真 (c) と、比較例 3 に従って製造された炭素ナノ粒子の電子顕微鏡写真 (a) である。

20

【図 11】本発明の実施例によるアルミニウム 炭素の複合材料の製造方法を説明するための順次図である。

【図 12】ボールミル装置を説明するための平面図である。

【図 13】ボールミル容器の内部に投入されたボールミルのボールに作用する力を説明するための模式図である。

【図 14】焼結成型器の模式図である。

【図 15】超音波処理されたアルミニウム試料の電子顕微鏡写真である。

【図 16】ボールミル工程後の変形アルミニウム 炭素の混合粉の電子顕微鏡写真 (1, 000 倍) である。

30

【図 17】炭素材料が添加されていないアルミニウム材料及び炭素材料が 0.05 wt.% 含まれたアルミニウム 炭素の複合材料の微細構造を説明するための写真である。

【図 18】ボールミルのボールがアルミニウム 炭素の混合粉に主に衝撃を与えるようにする条件のボールミル工程を遂行して製造されたアルミニウム 炭素の複合材料の共焦点ラマン (Witec 社、CRM200) の測定結果 (a) と、本発明の実施例 1 に従ってボールミルのボールがアルミニウム 炭素の混合粉に主に機械的せん断力を印加する条件のボールミル工程を遂行して製造されたアルミニウム 炭素の複合材料の共焦点ラマン (Witec 社、CRM200) の測定結果 (b) である。

【図 19】アルミニウム材料のサンプル (RAW)、炭素材料の含量が 0.1 wt.% のアルミニウム 炭素の複合材料サンプル (Al-0.1 wt% C、実施例 2) 及び炭素材料の含量が 0.3 wt.% のアルミニウム 炭素の複合材料サンプル (Al-0.3 wt% C、実施例 3) の引張強度を測定した結果を示すグラフである。

40

【図 20】比較例 1、実施例 2、比較例 2 及び実施例 3 に従って製造されたアルミニウム 炭素の複合材料の引張強度を測定した結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0023】

以下、添付の図を参照して本発明の実施例に対して詳しく説明する。本発明は、多様な変形を加えることができ、様々な形態を有することができる。特定実施例に対してのみに詳しく説明することではない。しかし、これは本発明を特定した開示形態に対して

50

限定しようとするものではなく、本発明の思想及び技術範囲に含まれる全ての变形、均等物ないし代替物を含むことに理解されなければならない。

【0024】

第1、第2などの用語は、多様な構成要素を説明する際に使用され得るが、前記構成要素は前記用語によって限定されてはならない。前記用語は一つの構成要素を他の構成要素から区別する目的としてのみ使用される。例えば、本発明の権利範囲から外れない範囲内で第1構成要素は第2構成要素と名付けてもよく、同様に第2構成要素も第2構成要素と名付け得る。

【0025】

本出願で使用する用語は、単に特定の実施例を説明するために使用されたものであって、本発明を限定するための意図はない。単数の表現は、文脈上で明らかに違う旨がない限り、複数の表現を含む。本出願で『含む』または『有する』などの用語は、明細書上に記載された特徴、構成要素などが存在することを指定しようとするものに過ぎ、一つまたはそれ以上の異なる特徴や構成要素などが存在しない、または付加され得ないことを意味するものではない。

10

【0026】

違うように定義されない限り、技術的な科学的用語を含めてここで使用される全用語は本発明が属する技術分野で通常の知識を持つものにより一般的に理解されることと同じ意味を有する。一般的に使用される事前に定義されていることと同様な用語は関連技術の文脈上に有する意味と一致する意味を有することに解析すべきであり、本出願で明白に定義しない限り、理想的であろうか過度に形式的な意味で解析されない。

20

【0027】

<板型炭素ナノ粒子の製造方法>

図1は本発明の実施例による板型炭素ナノ粒子を製造する方法を説明するための順次図で、図2はボールミル装置を説明するための平面図であり、図3はボールミル容器の内部に投入されたボールミルのボールに作用する力を説明するための模式図である。

【0028】

図1及び図2を参照すると、本発明の実施例によって板型炭素ナノ粒子を製造するために、先ず、ディスク110に回転可能に結合されたボールミル容器130に黒鉛材料及びボールミルのボールを投入することができる(S110)。

30

【0029】

ディスク100は、ディスク100の中心「O」に位置する第1中心軸(以下、「公転軸」と称する)を基に第1方向Xに回転することができる。ボールミル容器130はディスク110の縁に結合されてもよく、ボールミル容器130の中心「A1」に位置する第2中心軸(以下、「自転軸」と称する)を基に第1方向Xと逆方向の第2方向Yに回転することができる。即ち、ボールミル容器130はディスク110の回転により公転軸を基に公転(revolution)し得るし、自転軸を基にしたボールミル容器130自らの回転により自転(rotation)し得る。

【0030】

黒鉛材料は、人工的に製造された黒鉛材料または天然黒鉛材料であってもよい。本発明に適用される黒鉛材料は、板状の黒鉛材料、粉状の黒鉛材料、塊状の黒鉛材料など、その形状及びサイズにおいて特に制限されるものではない。黒鉛材料は一般的に六方晶系の結晶構造を有しており、複数個の層が積層された構造を有する。

40

【0031】

ボールミルのボールの材質は特に制限されるものではないが、黒鉛材料に効果的に摩擦力を印加し、黒鉛材料を過度に損傷させないためにポリイミド(Polyimide)材質からなるボールミルのボールを使用し得る。ボールミルのボールのサイズは、黒鉛材料に印加されるべきせん断力を考慮して適切に選択することができる。一例として、ボールミルのボールは、略3~50mmの直径を有し得る。ボールミルのボールのサイズが3mm未満である場合、ボールミルのボールの質量が軽すぎて黒鉛材料に印加される機械的せ

50

ん断力が要求される値より軽くなる問題が発生し得る。これと違ってボールミルのボールのサイズが50mmを超える場合、黒鉛材料にあまりにも大きいせん断力または衝撃を印加することから黒鉛材料が破損される問題が発生し得る。

【0032】

黒鉛材料とボールミルのボールの混合量は適切に調節され得るが、黒鉛材料全体に機械的せん断力を印加するために黒鉛材料の重量よりボールミルのボールの重量がより重くなるように黒鉛材料とボールミルのボールを混合することが好ましい。

【0033】

続いて、ボールミル容器130に投入されたボールミルのボールが黒鉛材料に機械的せん断力を印加するようにディスク110及びボールミル容器130を回転させることができる(5120)。

10

【0034】

図2及び図3を参照すると、ディスク110及びボールミル容器130が回転する場合、ボールミル容器130の内部に投入されたボールミルのボールにはボールミル容器130の公転による第1遠心力 F_r とボールミル容器130の自転による第2遠心力 F_p が作用する。第1遠心力 F_r はボールミルのボールが公転軸から離れる方向に作用し、第2遠心力 F_p はボールミルのボールが自転軸から離れる方向に作用する。この第1及び第2遠心力 F_r 、 F_p のサイズまたは作用方向はボールミルのボールの位置に応じて異なり得る。また、ディスク110が回転する状態でボールミル容器130が回転する場合、ボールミルのボールとボール見る容器130壁面との間の摩擦力によりボールミルのボールがボールミル容器130と同じ方向に回転する。このような力の作用によりボールミル容器130内のボールミルのボールは、(i)他のボールミルのボール、黒鉛材料またはボールミル容器130の内壁と衝突する運動を行うか、(ii)他のボールミルのボール、黒鉛材料またはボールミル容器130の内壁と接触した状態から当るボールミルのボールの回転により摩擦する運動、つまり、機械的せん断力を印加する運動を行える。本発明においては、ボールミルのボールが黒鉛材料と接触した状態からボールミルのボールが黒鉛材料に機械的せん断力を印加するように上記の力を制御する。このような力の制御は、ディスク110とボールミル容器130の回転速度を調節することによって制御され得る。

20

【0035】

ディスク110とボールミル容器130の回転速度に応じて、ボールミルのボールは上述された力の作用により多様な運動を行う。具体的に、一定な速度でディスク110が回転する状態でボールミル容器130を自転させる同時にボールミル容器130の自転速度を転進的に増加させる場合、ボールミル容器130の自転速度が第1速度未満の第1区間、第1速度以上第2速度未満の第2区間及び第2速度以上の第3区間においてボールミルのボールはお互い異なる運動を行うことになる。

30

【0036】

ボールミル容器130の自転速度が第1速度未満の第1区間においては、ボールミル容器130の公転による第1遠心力 F_r がボールミルのボールに大きく作用し、その結果、ボールミルのボールはボールミル容器130の内部空間のうち公転軸から最も遠くに位置する地点から公転軸を基に回転運動を行う。この場合、ボールミル容器130の自転によってボールミル容器130の内壁は、ボールミルのボールに摩擦力を印加するので、ボールミルのボールは自体的に回転することになる。

40

【0037】

ボールミル容器130の自転速度が第1速度以上第2速度未満の第2区間においては、ボールミル容器130の公転による第1遠心力とボールミル容器130の自転による第2遠心力が相互作用してボールミルのボールがボールミル容器130の内部の空間を移動してボールミル容器の壁面と衝突する運動を行うことになる。

【0038】

ボールミル容器130の自転速度が第2速度以上の第3区間においては、ボールミル容器130の自転による第2遠心力が大きく作用してボールミルのボールはボールミル容器

50

130の壁面と接触した状態から自転軸を基にした回転運動を行うことになる。この場合、ボールミル容器130の内壁とボールミルのボールとの間の摩擦は殆ど発生しないので、ボールミルのボール自らの回転は殆ど発生しない。

【0039】

本発明においては、ボールミルのボールが前記第1区間と同じく運動して黒鉛材料に機械的せん断力を印加できるようにディスク110とボールミル容器130の回転速度を制御する。ボールミル容器130内部のボールミルのボールが自転軸を中心にした回転運動を行わないようにするためには、図3に示すように、最小限にボールミル130の内部区間のうち公転軸に最も近くに位置したボールミルのボールに作用する公転遠心力 F_r が自転遠心力 F_p より大きくなければならない。ボールミル容器130の内部空間のうち公転軸に最も近くに位置したボールミルのボールに作用する公転遠心力 F_r は下記「式1」で表すことができ、ボールミル容器130の内部空間のうち公転軸に最も近くに位置したボールミルのボールに作用する自転遠心力 F_p は下記の「式2」で表すことができる。

10

【0040】

【数1】

[式1]

$$Fr = m(R - Lc)w_1^2$$

20

【0041】

【数2】

[式2]

$$Fp = mLcw_2^2$$

【0042】

前記「式1」および「式2」において、「 m 」はボールミルのボールの重さを示し、「 R 」は公転軸と自転軸との間の距離、つまり、半径を示し、「 Lc 」はボールミル容器の半径からボールミルのボールの半径を引いた値を示し、「 w_1 」は公転角速度を示しており、「 w_2 」は自転角速度を示す。

30

【0043】

公転軸に最も近くに位置したボールミルのボールに作用する公転遠心力 F_r が前記ボールミルのボールに作用する自転遠心力 F_p と同じである場合における公転角速度 w_1 に対する自転角速度 w_2 の比(「ratio」) w_2/w_1 を臨界角速度の比「 rc 」とすれば、臨界角速度の比「 rc 」は前記「式1」及び「式2」から誘導されて下記「式3」と同じく表現され得る。

【0044】

【数3】

[式3]

$$rc = \sqrt{\frac{R}{Lc} - 1}$$

40

【0045】

本発明において、公転速度に対する自転速度の比は臨界角速度の比の略30~70%になるように制御され得る。ボールミルのボールに自転遠心力よりは公転遠心力が大きく作用してボールミルのボールが黒鉛材料と衝突するよりは黒鉛材料に主に機械的せん断力を

50

印加するためには、公転速度に対する自転速度の比 (w_2 / w_1) が臨界角速度の比 (r_c) の略70%以下になるべきである。即ち、公転速度に対する自転速度の比 (w_2 / w_1) が臨界角速度の比 (r_c) の70%を超える場合、自転による遠心力の影響が増加してボールミルのボールが主に黒鉛材料と衝突する運動を行う。また、公転速度に対する自転速度の比 (w_2 / w_1) が臨界角速度の比 (r_c) の30%未満である場合、ボールミルのボール自らの回転速度が低くて黒鉛材料に印加される機械的せん断力があまりにも小さくなり、その結果、黒鉛材料が剥離されない問題が発生する恐れがある。ボールミルのボールにより黒鉛材料に印加される機械的せん断力はボールミルのボール自らの回転速度に影響が及ぶが、ボールミルのボール自らの回転速度は自転速度により決定される。即ち、ボールミル容器の自転速度が増加するほどボールミルのボール自らの回転速度が増加する。

10

【0046】

ボールミルのボールにより黒鉛材料に印加される機械的せん断力は、ボールミルのボールが黒鉛材料を加圧する圧力にも影響を受けるが、ボールミルのボールが黒鉛材料を加圧する圧力は、ボールミル容器130の公転速度に影響を受ける。即ち、ボールミル容器130の公転速度が増加するほどボールミルのボールが黒鉛材料を加圧する圧力が増加する。本発明においては、ボールミルのボールが黒鉛材料に適当な量の機械的せん断力を印加するようにするために、ボールミル容器の公転速度は略150~500rpmになるように調節され得る。

【0047】

ボールミルのボールが黒鉛材料に主に機械的せん断力 (*shearing force*) を印加する場合、黒鉛材料は複数個の層が積層された構造を有しており、層間の結合力が相対的に弱いせいでボールミルのボールによりせん断力が印加された黒鉛材料はそれぞれの層に剥離できる。

20

【0048】

ボールミル工程中に黒鉛材料が酸化されることを防ぐために、ボールミル容器130の内部は、ボールミル工程中に非酸化雰囲気維持されることが好ましい。例えば、黒鉛材料が酸化されることを防ぐために、ボールミル容器の内部は、真空に維持された後にアルゴン (Ar) ガスをパーキングして非酸化雰囲気維持され得る。

【0049】

続いて、製造された板型炭素ナノ粒子を分離して回収することができる (S130)。製造された板型炭素ナノ粒子は略20乃至1000nmの厚さを有し得る。このような板型炭素ナノ粒子を製造するために、黒鉛材料とボールミルのボールのみ容器に投入してボールミル工程を進行する場合略6時間以上のボールミル工程を進むことが好ましい。

30

【0050】

図4は、本発明の他の実施例による板型炭素ナノ粒子を製造する方法を説明するための順次図である。

【0051】

図4を参照すると、この実施例による板型炭素ナノ粒子の製造方法は、黒鉛材料とボールミルのボール以外に剥離活性剤をさらに混合した上、ボールミル容器に投入し (S120)、製造された板型炭素ナノ粒子を洗浄する (S240) ことを除く図1を参照して説明した板型炭素ナノ粒子の製造方法と実質的に同じである。よって、以下では剥離活性剤と洗浄ステップに対して主に説明し、他の工程に対する説明は省略する。

40

【0052】

剥離活性剤は黒鉛材料とボールミルのボールとの間の摩擦力を増加させ得る。具体的に、剥離活性剤は前記黒鉛材料と前記ボールミルのボールとの間の摩擦力を増加させ得る界面活性剤、有機物質または無機物質であってもよい。一例として、剥離活性剤として採用され得る界面活性剤はSDS、NaDDBs、CTABなどから選択されてもよく、剥離活性剤として採用され得る有機物質には糖 (sugar)、DNAなどから選択されてもよく、剥離活性剤として採用され得る無機物質にはアルミニウムであってもよい。

50

【 0 0 5 3 】

剥離活性剤を投入して黒鉛材料とボールミルのボールとの間の摩擦力を増加させる場合、短い時間にボールミル工程を遂行しても板型炭素ナノ粒子が製造され得る。具体的に、剥離活性剤を投入して板型炭素ナノ粒子を製造する場合、略4時間のボールミル工程を進めると板型炭素ナノ粒子を製造することができる。

【 0 0 5 4 】

ボールミル工程を通じて製造された板型炭素ナノ粒子には、剥離活性剤が少量残っていることがある。よって、ボールミル工程を通じて製造された板型炭素ナノ粒子は剥離活性剤を除去するために洗浄され得る (S 2 4 0)。板型炭素ナノ粒子を洗浄するために、ボールミル工程を通じて製造された板型炭素ナノ粒子は剥離活性剤を溶解できる溶媒 (s o l v e n t) に投入した後フィルターリングを通して溶媒及び剥離活性剤を除去してもよい。一例として、剥離活性剤として糖を採用する場合、ボールミル工程を通じて製造された板型炭素ナノ粒子を蒸留水 (H_2O) に投入して糖を溶解させた後、フィルターリングして板型炭素ナノ粒子を洗浄することができる。

【実施例】

【 0 0 5 5 】

〔実施例1〕

黒鉛材料 2 g とボールミルのボール 3 0 0 g を鋼鉄ボールミル容器に入れて酸化を防ぐための真空 (10^{-2} Torr) で維持した後、アルゴン (Ar) ガスをパージングしてボールミル工程を遂行して板型炭素ナノ粒子を製造した。この際、黒鉛材料は a l f a r a e s a r 社の n a t u r a l , 2 0 0 m e s h を使用しており、ボールミルのボールはポリイミド材質の直径が略 5 mm のボールを使用した。ボールミル容器の回転速度は 2 0 0 r p m で、ディスクの回転速度は 3 0 0 r p m であった。

【 0 0 5 6 】

図 5 はボールミル工程が行ってない黒鉛材料の電子顕微鏡写真と、上記の方法に従ってそれぞれ 0 . 5 時間、1 時間、2 時間、4 時間及び 6 時間のボールミル工程を遂行した黒鉛材料の電子顕微鏡写真であって、図 6 は上記の方法で製造されたカーボンナノ板の X 線回折測定グラフである。

【 0 0 5 7 】

図 5 を参照すると、ボールミル工程遂行時間が増加することによって黒鉛材料が剥離されて板型炭素ナノ粒子が製造されることが確認できた。黒鉛材料は、六方晶系の積層構造を有するので、X 線回折 (XRD) 測定する際、結晶面 [0 0 2] 方向からピーク (p e a k) が現れる。[0 0 2] 方向からのピーク強度が高いほど黒鉛の層間結合構造の結晶性が良いことを示し、[0 0 2] 方向からのピーク強度が低いほど黒鉛材料が剥離されて層間結合構造の結晶性が悪いことを示す。

【 0 0 5 8 】

図 6 を参照すると、ボールミル工程遂行時間が増加することによって [0 0 2] 方向からのピーク強度が減少することを確認できる。特に、ボールミル工程遂行時間が 6 時間である場合、[0 0 2] 方向からのピークが殆ど現れなかったことを確認することができ、これは黒鉛材料がほぼ完全に剥離されて単一層または数個の層が積層された構造の板型炭素ナノ粒子が製造されたことを示す。

【 0 0 5 9 】

〔実施例2〕

黒鉛材料 2 g、剥離活性剤 2 0 g 及びボールミルのボール 3 0 0 g を混合した後に鋼鉄ボールミル容器に入れて酸化を防ぐための真空で維持した後、アルゴンガスをパージングしてボールミル工程を遂行して板型炭素ナノ粒子を製造した。この際、黒鉛材料は a l f a r a e s a r 社の n a t u r a l , 2 0 0 m e s h を使用し、剥離活性剤は C J 第一製糖で製造した K S H 2 0 0 3 製品を使用しており、ボールミルのボールはポリイミド材質の直径が 5 mm のボールを使用した。また、下記表 1 のようなスペックを有するボールミル装置を利用してボールミル工程を遂行した。

【 0 0 6 0 】

【表 1】

公転軸と自転軸との間の距離、R	1 7 0 mm
ボールミル容器の半径、r	6 0 mm
公転速度	3 0 0 r p m
自転速度	2 0 0 r p m

【 0 0 6 1 】

図 7 は、ボールミル工程が遂行されていない黒鉛材料の電子顕微鏡写真と、上記の方法に従ってそれぞれ 0.5 時間、1 時間、2 時間、4 時間及び 6 時間のボールミル工程を遂行した黒鉛材料の電子顕微鏡写真であって、図 8 は上記の方法で製造された板型炭素ナノ粒子の X 線回折測定グラフである。

10

【 0 0 6 2 】

図 7 及び図 8 を参照すると、ボールミル工程遂行時間が増加することによって黒鉛材料が剥離されて板型炭素ナノ粒子が製造されることが確認できた。特に、剥離活性剤が投入されることによって板型炭素ナノ粒子の製造時間が短縮されることを確認することができる。具体的に、図 8 を参照すると、ボールミル工程時間が 4 時間以上の場合、[0 0 2] 方向からのピークが現れないことを確認することができる。即ち、剥離活性剤を投入する場合、剥離活性剤を投入していないときより板型炭素ナノ粒子を製造するためのボールミル工程遂行時間を略 2 時間以上短縮できることがわかる。

20

【 0 0 6 3 】

図 9 は、上記の方法で製造された板型炭素ナノ粒子の形状を観察するために P E T の上に製造された板型炭素ナノ粒子をスピンコーティング法 (s p i n c o a t i n g m e t h o d) で分散させた後に撮影した電子顕微鏡写真である。

【 0 0 6 4 】

図 9 を参照すると、ボールミル工程を略 4 時間遂行した後にカーボンナノ板を 5 0 , 0 0 0 倍、1 0 0 , 0 0 0 倍で撮影した結果、略 1 0 0 ~ 2 0 0 n m サイズの板型炭素ナノ粒子が製造されたことを確認できた。

【 0 0 6 5 】

〔比較例 1、2 及び 3〕

比較例 1 として、自転速度を 1 0 0 r p m にしたことを除いては実施例 2 と同じく炭素ナノ粒子を製造した。

30

【 0 0 6 6 】

比較例 2 として、自転速度を 4 0 0 r p m にしたことを除いては実施例 2 と同じく炭素ナノ粒子を製造した。

【 0 0 6 7 】

比較例 3 として、ボールミルのボールとして 5 m m の直径を有するジルコニア (Z r O ₂) ボールを使用したことを除いては実施例 2 と同じく炭素ナノ粒子を製造した。

【 0 0 6 8 】

図 1 0 は、比較例 1 によって製造された炭素ナノ粒子の電子顕微鏡写真 (a) と、実施例 2 によって製造された炭素ナノ粒子の電子顕微鏡写真 (b) と、比較例 2 によって製造された炭素ナノ粒子の電子顕微鏡写真 (c) と、比較例 3 によって製造された炭素ナノ粒子の電子顕微鏡写真 (d) である。

40

【 0 0 6 9 】

図 1 0 を参照すると、図 1 0 の (b) に示した炭素ナノ粒子に対して比較例 1 によって製造された炭素ナノ粒子ではボールミルによる剥離または粉碎が殆ど行われてなかったことを確認できる。これは自転の速度があまりに遅くてボールミルのボールが黒鉛材料に十分な機械的せん断力を印加してなかったせいである。式 3 及び表 1 を利用して計算すると、表 1 に示したボールミル装備における臨界角速度の比 (r c) は「 1 . 4 」であり、比

50

較例 2 における公転角速度に対する自転角速度の比は「100 / 300」である。即ち、比較例 1 における公転角速度に対する自転角速度の比は臨界角速度の比 (rc) の略 23.8% に過ぎない。

【0070】

図 10 の (c) を参照すると、図 10 の (b) に示した炭素ナノ粒子に対して比較例 2 によって製造された炭素ナノ粒子の厚さがより厚いことを確認できる。これは公転による遠心力と自転による遠心力との相互作用によってボールミルのボールが黒鉛材料に機械的せん断力よりは主に衝突による力を伝達し、その結果、黒鉛材料が効果的に剥離されなかったせいである。比較例 2 における公転角速度に対する自転角速度の比は「400 / 300」である。即ち、比較例 2 における公転角速度に対する自転角速度の比は臨界角速度の比 (rc) の略 95.2% に当る。

10

【0071】

図 10 の (d) を参照すると、図 10 の (b) に示した炭素ナノ粒子に対して比較例 3 によって製造された炭素ナノ粒子は損傷の程度が非常に大きいことを確認できる。これはポリイミド材質のボールミルのボールの密度が 1.43 g/cm^3 であることに対して、ジルコニア材質のボールミルのボールの密度は 6.0 g/cm^3 であって、ジルコニア材質のボールミルにより黒鉛材料に強い衝撃が伝達されたせいである。

【0072】

< アルミニウム 炭素の複合材料の製造方法 >

図 11 は本発明の実施例によるアルミニウム 炭素の複合材料の製造方法を説明するための順次図で、図 12 はボールミル装置を説明するための平面図であって、図 13 はボールミル容器内部に投入されたボールミルのボールに作用する力を説明するための模式図である。

20

【0073】

図 11 ~ 図 13 を参照すると、本発明の実施例によってアルミニウム 炭素の複合材料を製造するために、先ずアルミニウム粉に炭素材料を結合させてアルミニウム 炭素の複合粉を製造し得る (S110)。

【0074】

アルミニウム粉に炭素材料を結合させるために、先ず溶媒内に炭素材料を分散させた後、分散溶液を超音波処理することができる。炭素材料としては黒鉛板、黒鉛繊維、炭素繊維、炭素ナノ繊維及び炭素ナノチューブのうち少なくとも一つ以上が使用され得る。一例として、炭素材料としては上述された方法によって製造された板型炭素ナノ粒子を使用することができる。溶媒としては水、ヘキサン、エタノール、メタノール、プロパノール、エチレングリコール、アミン及びフェノールのうち少なくとも一つ以上が使用され得る。超音波処理は略 0.5 分 ~ 60 分間遂行され得る。このような超音波処理は炭素材料を均一に分散させることのみならず炭素材料に酸素を含む作用基、例えば、ヒドロキシル基などを構成することができる。続いて、超音波処理された分散溶液内にアルミニウム粉を添加して超音波処理をさらに行ってアルミニウム 炭素の混合粉を沈殿させ得る。アルミニウム粉は、略 100 nm ~ 1 mm の直径を有し得る。アルミニウム粉は炭素材料がアルミニウム粉の重量に対して略 0.1 ~ 50 wt.% 程度になるように添加され得る。アルミニウム 炭素の混合粉を沈殿させるための超音波処理は略 0.5 分 ~ 60 分間に遂行され得る。このような超音波処理は、炭素材料に形成された酸素を含む作用基とアルミニウムとの間に結合を誘導することができる。その後、沈殿のアルミニウム 炭素の混合粉を分離して乾燥させることができる。

30

40

【0075】

アルミニウム 炭素の混合粉を製造した後、アルミニウム 炭素の混合粉に機械的せん断力を印加して変形アルミニウム 炭素の混合粉を製造することができる (S120)。

【0076】

再び図 1 ~ 図 3 を参照すると、アルミニウム 炭素の混合粉に機械的せん断力を印加するために、ディスク 110 に回転可能に結合されたボールミル容器 130 にアルミニウム

50

炭素の混合粉及びボールミルのボールを投入することができる。ディスク110はディスク110の中心「O」に位置する第1中心軸（以下「公転軸」という）を基に第1方向Xに回転され得る。ボールミル容器130はディスク110の縁に結合され得るし、ボールミル容器130の中心「A1」に位置する第2中心軸（以下、「自転軸」という）を基に第1方向Xと逆方向の第2方向Yに回転され得る。即ち、ボールミル容器130はディスク110の回転により公転軸を基に公転（revolution）され得るし、自転軸を基にしたボールミル容器130自らの回転により自転（rotation）され得る。

【0077】

ボールミルのボールの材質は、特に限定するものではないが、アルミニウム炭素の混合粉に効果的に摩擦力を印加するようにジルコニア材質からなるボールミルのボールを使用することができる。ボールミルのボールのサイズは、アルミニウム炭素の混合粉に印加されるせん断力を考慮して適切に選択され得る。一例として、ボールミルのボールは略3~50mmの直径を有することができる。ボールミルのボールのサイズが3mm未満である場合、ボールミルのボールの質量が少な過ぎてアルミニウム炭素の混合粉に印加される機械的せん断力が要求される値より小さくなり、その結果、アルミニウム粉に結合された炭素材料を一定な方向を配向できなくなるか、アルミニウム粉を一定な板状に変形させることができなくなる問題が発生し得る。これとは違って、ボールミルのボールのサイズが50mmを超える場合、アルミニウム炭素の混合粉に過度に大きいせん断力または衝撃を印加することになってアルミニウム炭素の混合粉の破損を起こす恐れがある。続いて、ボールミル容器130に投入されたボールミルのボールがアルミニウム炭素の混合粉に機械的せん断力を印加するようにディスク110及びボールミル容器130を回転させることができる。

【0078】

ディスク110及びボールミル容器130が回転する場合、ボールミル容器130の内部に投入されたボールミルのボールにはボールミル容器130の公転による第1遠心力 F_r とボールミル容器130の自転による第2遠心力 F_p が作用する。第1遠心力 F_r はボールミルのボールが公転軸から離れる方向に作用し、第2遠心力 F_p はボールミルのボールが自転軸から離れる方向に作用する。このような第1及び第2遠心力 F_r 、 F_p のサイズまたは作用方向はボールミルのボールの位置に応じて異なり得る。また、ディスク110が回転する状態からボールミル容器130が回転する場合、ボールミルのボールとボールミル容器130の壁面との間の摩擦力によりボールミルのボールがボールミル容器130と同じ方向に回転する。このような力の作用によりボールミル容器130内のボールミルのボールは、(i)他のボールミルのボール、アルミニウム炭素の混合粉またはボールミル容器130の内壁と衝突する運動を行うか、(ii)他のボールミルのボール、アルミニウム炭素の混合粉またはボールミル容器130の内壁と接触した状態から当るボールミルのボールの回転により摩擦する運動、つまり、機械的せん断力を印加する運行が行える。本発明においては、ボールミルのボールがアルミニウム炭素の混合粉と接触した状態からボールミルのボールがアルミニウム炭素の混合粉に機械的せん断力を印加するよう上記の力を制御する。このような力の制御は、ディスク110とボールミル容器130の回転速度を調節することによって制御し得る。

【0079】

ディスク110とボールミル容器130の回転速度に応じて、ボールミルのボールは上述された力の作用により多様な運動が行える。具体的に、一定な速度にディスク110が回転する状態からボールミル容器130を自転させると共にボールミル容器130の自転速度を漸進的に増加させる場合、ボールミル容器130の自転速度が第1速度未満の第1区間、第1速度以上第2速度未満の第2区間及び第2速度以上の第3区間においてボールミルのボールは相互に異なる運動が行える。

【0080】

ボールミル容器130の自転速度が第1速度未満の第1区間においては、ボールミル容器130の公転による第1遠心力 F_r がボールミルのボールに大きく作用し、その結果、

10

20

30

40

50

ボールミルのボールはボールミル容器 130 の内部空間のうち公転軸から最も遠くに位置する地点から公転軸を基に回転運動が行える。この場合、ボールミル容器 130 の回転によってボールミル容器 130 の内壁はボールミルのボールに摩擦力を印加するので、ボールミルのボールは回転する。

【0081】

ボールミル容器 130 の回転速度が第 1 速度以上第 2 速度未満の第 2 区間においては、ボールミル容器 130 の公転による第 1 遠心力とボールミル容器 130 の回転による第 2 遠心力が相互作用してボールミルのボールがボールミル容器 130 内部の空間を移動してボールミル容器の壁面と衝突する運動が行える。

【0082】

ボールミル容器 130 の回転速度が第 2 速度以上の第 3 区間においては、ボールミル容器 130 の回転による第 2 遠心力が大きく作用してボールミルのボールはボールミル容器 130 の壁面と接触した状態から回転軸を基にした回転運動が行える。この場合、ボールミル容器 130 の内壁とボールミルのボールとの間の摩擦は殆ど発生しないので、ボールミルのボール自らの回転は殆ど発生しない。

【0083】

本発明においては、ボールミルのボールが前記第 1 区間と同様に運動してアルミニウム炭素の混合粉に機械的せん断力を印加することができるようにディスク 110 とボールミル容器 130 の回転速度を制御する。ボールミル容器 130 の内部のボールミルのボールが回転軸を中心にした回転運動が行えないようにするためには、図 3 に示すように、少なくともボールミル容器 130 の内部空間のうち公転軸に最も近くに位置したボールミルのボールに作用する公転遠心力 F_r が自転遠心力 F_p より大きくなければならない。ボールミル容器 130 内部の空間のうち公転軸に最も近くに位置したボールミルのボールに作用する公転遠心力 F_r は下記「式 4」と表すことができ、ボールミル容器 130 内部の区間のうち公転軸に最も近くに位置したボールミルのボールに作用する自転遠心力 F_p は下記「式 5」と表すことができる。

【0084】

【数 4】

[式 4]

$$Fr = m(R - Lc)w_1^2$$

【0085】

【数 5】

[式 5]

$$Fp = mLcw_2^2$$

【0086】

前記式 4 及び式 5 において、「 m 」はボールミルのボールの重さを示し、「 R 」は公転軸と自転軸との間の距離、つまり、公転半径を示し、「 Lc 」はボールミル容器の半径からボールミルのボールの半径を引いた値を示し、「 w_1 」は公転角速度を示し、「 w_2 」は自転角速度を示す。

【0087】

公転軸に最も近くに位置したボールミルのボールに作用する公転遠心力 F_r が前記ボールミルのボールに作用する自転遠心力 F_p と同じ場合における公転角速度 w_1 に対する自転角速度 w_2 の比 (ratio) 「 w_2 / w_1 」を臨界角速度の比「 rc 」とすれば、臨界角速度の比「 rc 」は前記「式 1」及び「式 2」から誘導されて下記「式 6」のように

10

20

30

40

50

表され得る。

【0088】

【数6】

[式6]

$$rc = \sqrt{\frac{R}{Lc} - 1}$$

10

【0089】

本発明において、ボールミル容器130の公転速度に対する自転速度の比は、臨界角速度の比の略30～70%になるように制御され得る。ボールミルのボールに自転遠心力よりは公転遠心力が大きく作用してボールミルのボールがアルミニウム炭素の混合粉と衝突するよりはアルミニウム炭素の混合粉に主に機械的せん断力を印加するためには公転速度に対する自転速度の比 w_2/w_1 が臨界角速度の比 rc の略70%以下にならなければならない。即ち、公転速度に対する自転速度の比 w_2/w_1 が臨界角速度の比 rc の70%を超える場合、自転による遠心力の影響が増加してボールミルのボールが主にアルミニウム炭素の混合粉と衝突する運動が行える。また、公転速度に対する自転速度の比 w_2/w_1 が臨界角速度の比 rc の30%未満の場合、ボールミルのボール自らの回転速度が低くて黒鉛材料に印加される機械的せん断力があまりに小さくなり、その結果、アルミニウム粉に結合された炭素材料を一定な方向に配向できなくなるか、アルミニウム粉を一定な板状に変形させなくなる問題が発生する恐れがある。ボールミルのボールによりアルミニウム炭素の混合粉に印加される機械的せん断力はボールミルのボール自らの回転速度に影響を受けるが、ボールミルのボール自らの回転速度は、ボールミル容器の自転速度により決定される。即ち、ボールミル容器の自転速度が増加するほどボールミルのボール自らの回転速度が増加する。

20

【0090】

ボールミルのボールによりアルミニウム炭素の混合粉に印加される機械的せん断力は、またボールミルのボールがアルミニウム炭素の混合粉を加圧する圧力にも影響を受けるが、ボールミルのボールがアルミニウム炭素の混合粉を加圧する圧力は、ボールミル容器130の公転速度に影響を受ける。即ち、ボールミル容器130の公転速度が増加するほどボールミルのボールが黒鉛材料を加圧する圧力が増加する。本発明においては、ボールミルのボールがアルミニウム炭素の混合粉に適当なサイズの機械的せん断力を印加するようにするために、ディスクの回転速度が略150～500rpmになるように調節され得る。

30

【0091】

アルミニウム炭素の混合粉が酸化されることを防ぐために、ボールミル容器110の内部は、ボールミル工程中に非活性気体雰囲気維持されることが好ましい。ボールミル工程は、略5分～6時間行える。上述したように、アルミニウム炭素の混合粉に機械的せん断力が印加される場合、アルミニウム炭素の混合粉はその形状が板状に近く変形され得るし、アルミニウム粉表面に結合された炭素材料は一方に延長されるように整列され得る。

40

【0092】

さらに図11を参照すると、アルミニウム炭素の混合粉に機械的せん断力を印加した後、変形アルミニウム炭素の混合粉を焼結成型することができる。

【0093】

変形アルミニウム炭素の混合粉を焼結成型するために、先ず変形アルミニウム炭素の混合粉を金型に充填することができる。続いて、真空雰囲気下で上下から略10MPa～100MPaの圧力を印加した状態から金型に充填された変形アルミニウム炭素の混

50

合粉を略1分～略1時間に略500～700の温度に焼結して金型に充填された変形アルミニウム炭素の混合粉を焼成変形させることができる。その後、最終的にアルミニウム炭素の複合材料を金型から分離することができる。図14は変形アルミニウム炭素の混合粉を焼結成型するための焼結成型器の模式図である。

【0094】

〔実施例3、4及び5〕

ヘキサン(Hexane)溶媒20mlにアルミニウム粉と炭素材料を添加してホーン型(horn-type)の超音波処理機で超音波処理してアルミニウム炭素の混合粉を製造した。アルミニウム粉は2g添加し、炭素材料はアルミニウム粉の重量に対して0.05wt.% (実施例3)、0.1wt.% (実施例4)及び0.3wt.% (実施例5)分に各々添加した。アルミニウム粉としては高純度化学研究所で購買したサイズ3 μ mのアルミニウム粉製品を使用した。炭素材料としては自ら製造した100～500nmサイズを有するナノ黒鉛板を使用した。

10

【0095】

続いて、前記製造されたアルミニウム炭素の混合粉2gとボールミルのボール300gを炭素鋼で製造されたボールミル容器(JE POWDER.社)に入れてアルミニウム炭素の混合粉を製造した。ボールミルの工程に使用されたボールミル装置は下記の表2のスペックを有する装置を使用した。ボールミル工程はアルミニウムの酸化を防ぐために真空(10^{-2} Torr)で維持した後、アルゴン(Ar)をパーキングして略2時間で遂行した。ボールミルのボールとしては、略5mmの直径のジルコニアのボールを使用した。

20

【0096】

【表2】

公転軸と自転軸との間の距離、R	170mm
ボールミル容器の半径、r	60mm
公転速度	300rpm
自転速度	200rpm

【0097】

式6、表2及びボールミルのボールの直径などを利用して計算すると、表2に示したボールミル装置における臨界角速度の比rcは「1.4」であることがわかる。すなわち、実施例3、4及び5におけるボールミル容器の公転速度に対する自転速度に比は「200/300」であって、臨界角速度の比rcの略47.6%である条件でボールミル工程が遂行された。

30

【0098】

続いて、変形アルミニウム炭素の混合粉をモールドに入れて上下部パンチを固定させた後に油圧プレスを利用して50MPaの圧力に圧縮した後、600の温度で略30分間焼結してアルミニウム炭素の複合材料を製造した。このとき、成型焼結器のチャンバ内部の雰囲気は 10^{-2} Torrの真空状態で遂行された。図14は成型焼結器の模式図である。

40

【0099】

〔実験例1：実施例3の特性評価〕

図15は超音波処理されたアルミニウム試料の電子顕微鏡写真である。具体的に、図15の左側上端の写真はアルミニウムのみで構成された粉の電子顕微鏡写真で、図5の右側上端、左側下端及び右側下端の写真はナノ黒鉛板の濃度が各々0.05wt.% (実施例3)、0.1wt.% (実施例4)及び0.3wt.% (実施例5)のアルミニウム炭素の混合粉の電子顕微鏡写真である。図15の右側上端、左側下端及び右側下端の写真を参照すると、アルミニウム粉の表面にナノ黒鉛板が均一に分散されて結合されたことがわかる。

50

【0100】

図16は、ボールミル工程の後に変形アルミニウム炭素の混合粉の電子顕微鏡写真(1,00倍)である。図16はナノ黒鉛板の濃度が0.1wt.% (実施例4)に当る変形アルミニウム炭素の混合粉の電子顕微鏡写真であって、図16を参照すると、変形アルミニウム炭素の混合粉をボールミルのボールによる機械的せん断力の印加によってその形状が板状に変形されたことがわかる。

【0101】

図17は炭素材料が添加されなかったアルミニウム材料及び炭素材料が0.05wt.% (実施例3)含まれたアルミニウム炭素の複合材料の微細構造を説明する写真である。具体的に、図17の左側写真は炭素材料が添加されなかったアルミニウム材料の微細構造写真(Olympus, GC51F)で、図17の右側写真は炭素材料が0.05wt.%含まれたアルミニウム炭素の複合材料の微細構造の写真である。図17を参照すると、本発明の実施例3により製造されたアルミニウム炭素の複合材料ではアルミニウムと炭素材料が積層構造を形成することがわかる。

【0102】

図18の(a)は、ボールミルのボールがアルミニウム炭素の混合粉に主に衝撃するようにする条件のボールミル工程を遂行して製造されたアルミニウム炭素の複合材料の共焦点ラマン(Witec社、CRM200)の測定結果で、図18の(b)は本発明の実施例3によってボールミルのボールがアルミニウム炭素の混合粉に主に機械的せん断力を印加する条件のボールミル工程を遂行して製造されたアルミニウム炭素の複合材料の共焦点ラマン(Witec社、CRM200)測定結果である。共焦点ラマン測定の際G-modeは炭素材料固有のピークを(Gmode)黄色点に示す。図18の(b)のアルミニウム炭素の複合材料は図18の(a)のアルミニウム炭素の複合材料に対して炭素材料が均一に分散されているのみならず、アルミニウムと炭素材料の積層構造を形成していることがわかる。

【0103】

表3は、アルミニウム材料のサンプル(RAW)、炭素材料の含量が0.1wt.%のアルミニウム炭素の複合材料サンプル(A1-0.1wt% C、実施例4)及び炭素材料の含量が0.3wt.%のアルミニウム炭素の複合材料サンプル(A1-0.3wt% C、実施例5)の引張強度を測定した結果を示し、図19はアルミニウム材料のサンプル(RAW)、炭素材料の含量が0.1wt.%のアルミニウム炭素の複合材料サンプル(A1-0.1wt% C、実施例4)及び炭素材料の含量が0.3wt.%のアルミニウム炭素の複合材料サンプル(A1-0.3wt% C、実施例5)の引張強度を測定した結果を示すグラフである。サンプルの機械的特性を測定するために試片を2mmに圧出して票点距離20mm、直径1.3mm試験片に加工して万能引張試験器(LLOYD instrument社、LR30K)を利用して0.1mm/minの速度で引っ張った結果を測定した。

【0104】

【表3】

Sample	Tensile Stress (MPa)	引張強度増加率 (%)	Elongation (%)	延伸率増加率 (%)
Raw 1 (600°C, 0.5h)	142.76	—	8.93	—
A1-0.1wt% C (630°C, 0.5h)	164.30	15.09	12.92	44.68
Raw 2 (600°C, 3.0h)	172.85	—	11.86	—
A1-0.3wt% C (600°C, 3.0h)	233.07	34.84	12.24	3.20

【 0 1 0 5 】

表 3 及び図 1 9 を参照すると、6 0 0 で 3 0 分間成型焼結してアルミニウムと炭素の積層構造を有して炭素材料の含量が 0 . 1 w t % のアルミニウム 炭素の複合材料 (実施例 4) の場合、アルミニウム材料 (R a w 1) に対して引張強度 1 5 % 及び延伸率 4 5 % が増加されることが確認できた。また 6 0 0 で 3 時間成型焼結してアルミニウムと炭素の積層構造を有して炭素材料の含量が 0 . 3 w t % のアルミニウム 炭素の複合材料 (実施例 5) の場合、アルミニウム材料 (R a w 2) に対して引張強度 3 5 % 及び延伸率 3 % が増加されることが確認できた。

【 0 1 0 6 】

〔 比較例 4 及び 5 〕

比較例 4 では、臨界角速度の比 ($r c = 1 . 4$) になるようにボールミル容器の公転速度に対する自転速度の比 ($r a t i o$) を調節してボールミル工程を遂行したことを除いては実施例 4 と同じ方法でアルミニウム 炭素の複合材料を製造した。

【 0 1 0 7 】

比較例 5 では、臨界角速度の比 ($r c = 1 . 4$) になるようにボールミル容器の公転速度に対する自転速度の比 ($r a t i o$) を調節してボールミル工程を遂行したことを除いては実施例 5 と同じ方法にアルミニウム 炭素の複合材料を製造した。

【 0 1 0 8 】

下記の「表 4」は、比較例 4、実施例 4、比較例 5 及び実施例 5 によって製造されたアルミニウム 炭素の複合材料の引張強度を測定した結果を示し、図 2 0 は比較例 4、実施例 4、比較例 5 及び実施例 5 によって製造されたアルミニウム 炭素の複合材料の引張強度を測定した結果を示すグラフである。

【 0 1 0 9 】

【 表 4 】

Sample	Tensile Stress (MPa)	引張強度増加率 (%)	Elongation (%)	延伸率増加率 (%)
比較例 4	147.29	—	8.93	—
実施例 4	164.30	11.55	12.92	28.17
比較例 5	152.60	—	11.86	—
実施例 5	233.07	52.73	12.24	33.92

【 0 1 1 0 】

表 4 及び図 2 0 を参照すると、実施例 4 によるアルミニウム 炭素の複合材料は、比較例 4 によるアルミニウム 炭素の複合材料より引張強度は 1 1 . 5 5 % 増加して、延伸率は 2 8 . 1 7 % 増加した。また、実施例 5 によるアルミニウム 炭素の複合材料は比較例 5 によるアルミニウム 炭素の複合材料より引張強度は 5 2 . 7 3 % 増加して、延伸率は 3 3 . 9 2 % 増加した。よって、本発明の実施理によるアルミニウム 炭素の複合材料は比較例によるアルミニウム 炭素の複合材料より著しく向上された機械的特性を有することがわかる。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 1 1 】

上述した板型炭素ナノ粒子の製造方法によると、比較的単純な工程を通じて短時間で大量的に板型炭素ナノ粒子を製造することができる。また、板型炭素ナノ粒子を製造するために高温が必要でないことから大量のエネルギーの節約をもたらすことができる。

【 0 1 1 2 】

上述したアルミニウム 炭素の複合材料の製造方法によると、比較的単純な工程を通じて大量的にアルミニウム 炭素の複合材料を製造することができる。また、上記の製造法穂によって製造されたアルミニウム 炭素の複合材料は均一に分散されてアルミニウムと積層構造を構成する炭素材料によって強化された引張強度を有する。よって、前記アルミ

10

20

30

40

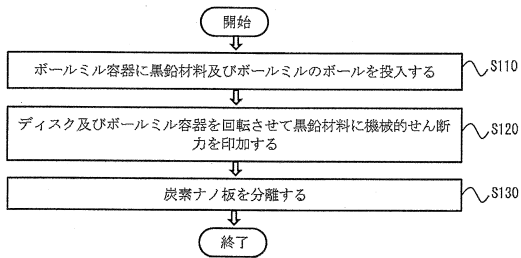
50

ニウム 炭素の複合材料を構造素材用として採用する場合、軽量化された構造物を製造することができる。

【0113】

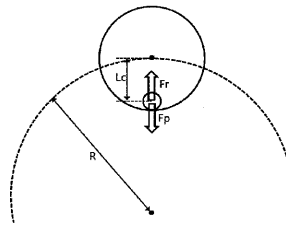
上記では本発明の好ましい実施例を参照して説明したが、該当技術分野の熟練された当業者は下記の特許請求の範囲に記載された本発明の思想及び領域から外れない範囲内で本発明を多様に修正及び変形させることが理解され得る。

【図1】



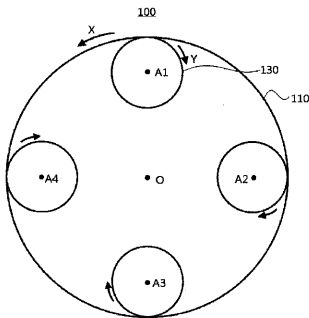
【図3】

[Fig. 3]

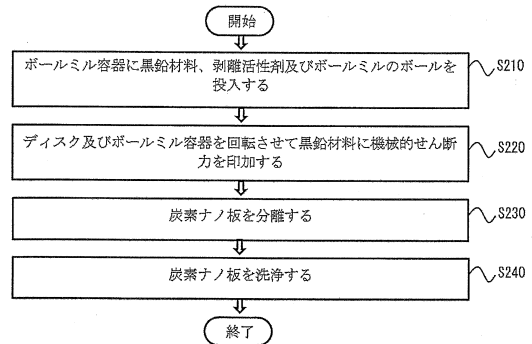


【図2】

[Fig. 2]

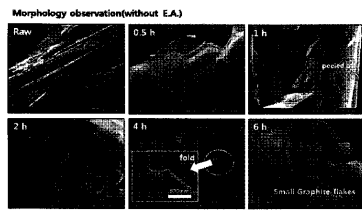


【図4】



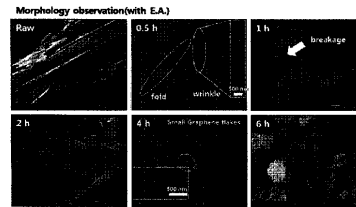
【 5 】

[Fig. 5]



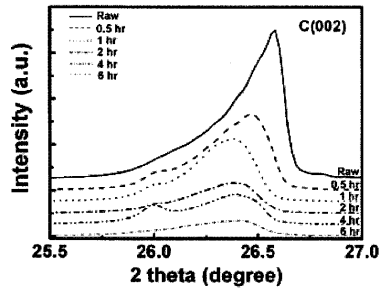
【 7 】

[Fig. 7]



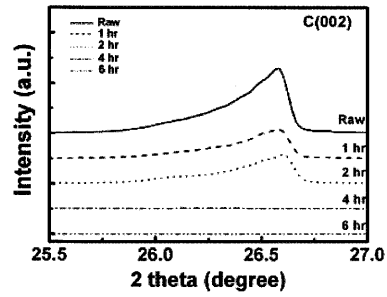
【 6 】

[Fig. 6]



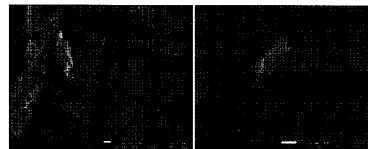
【 8 】

[Fig. 8]

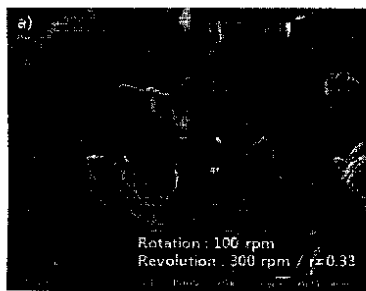


【 9 】

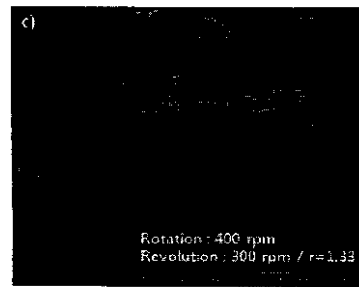
[Fig. 9]



【 10 a) 】



【 10 c) 】



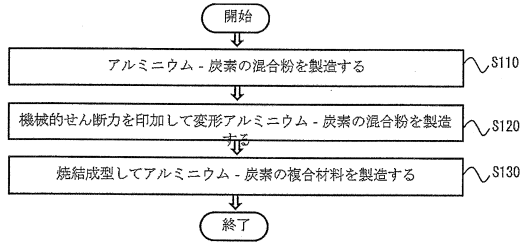
【 10 b) 】



【 10 d) 】

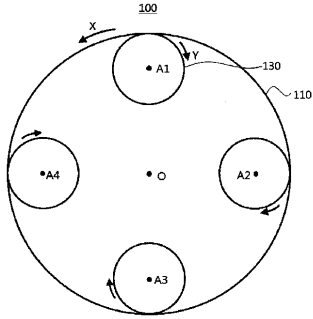


【図 1 1】



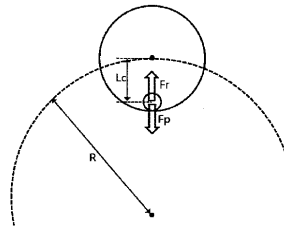
【図 1 2】

[Fig. 12]



【図 1 3】

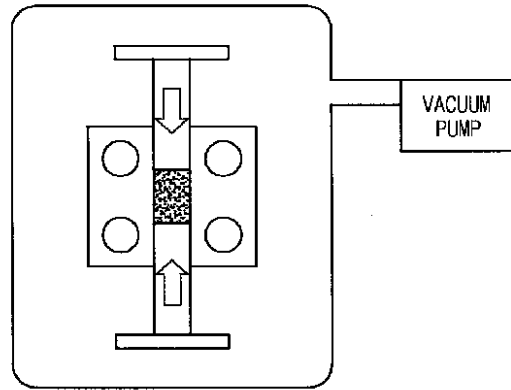
[Fig. 13]



【図 1 4】

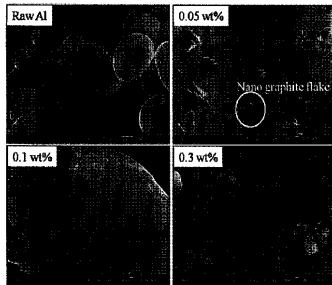
[Fig. 14]

FORMING & SINTERING



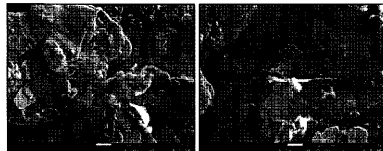
【図 1 5】

[Fig. 15]



【図 1 6】

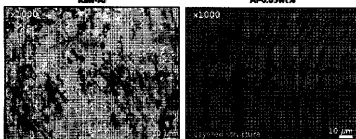
[Fig. 16]



【図 1 7】

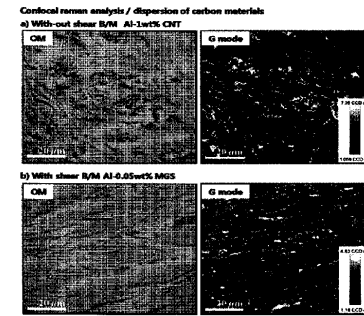
[Fig. 17]

Condition : 600 °C/30 min, 50 MPa / Raw Al, Al-0.05%



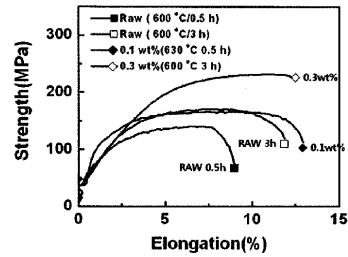
【図 1 8】

[Fig. 18]



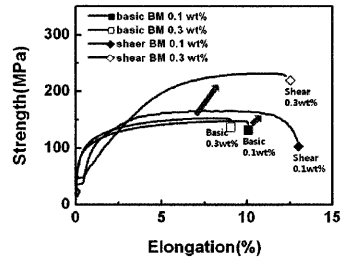
【図 1 9】

[Fig. 19]



【 20 】

[Fig. 20]



フロントページの続き

(73)特許権者 512237589

デユウ スマート アルミニウム カンパニー リミテッド
DAYOU SMART ALUMINIUM CO., LTD.
大韓民国, 502-834 グワンジュ, ソ-グ, ボン-ギル, ファウン-ロ 230, 28
28, Hwaun-ro 230, beon-gil, Seo-gu, Gwangju 502-
834, Republic of Korea

(74)代理人 110000338

特許業務法人HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK

(72)発明者 イ, ヨン ヒ

大韓民国, 441-841 キョンギ-ド, スウォン-シ, クォンソン-グ, クムゴク-ドン, 2
43, ドンソン アパートメント 103-1501

(72)発明者 ソ, カン ピョ

大韓民国, 590-881 チョルラブク-ド, ナモン-シ, ボジョル-ミョン, ジン-ギ-リ
1025-1

(72)発明者 クム, ドン フン

大韓民国, 750-769 キョンサンブク-ド, ヨンジュ-シ, カフン 2-ドン, ファソン
リバーヴィル 1 チャ アパートメント 1516

(72)発明者 パク, ヨン ウ

大韓民国, 462-120 キョンギ-ド, ソンナム-シ, チュンウォン-グ, サンデウォン-ド
ン 500-2

(72)発明者 パク, ジョン ギル

大韓民国, 462-120 キョンギ-ド, ソンナム-シ, チュンウォン-グ, サンデウォン-ド
ン 500-2

(72)発明者 ジョン, ジュン チョル

大韓民国, 462-120 キョンギ-ド, ソンナム-シ, チュンウォン-グ, サンデウォン-ド
ン 500-2

(72)発明者 チェ, ヨン ホ

大韓民国, 462-120 キョンギ-ド, ソンナム-シ, チュンウォン-グ, サンデウォン-ド
ン 500-2

審査官 森坂 英昭

(56)参考文献 韓国公開特許第10-2009-0114091(KR, A)

特開2009-161849(JP, A)

特開2006-328454(JP, A)

特開2011-219342(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 31/00 - 31/36

B22F 3/10

C22C 1/05