



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0003259
(43) 공개일자 2012년01월10일

(51) Int. Cl.
D06M 11/49 (2006.01) D06M 11/46 (2006.01)
D06M 11/64 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0064021
(22) 출원일자 2010년07월02일
심사청구일자 2010년07월02일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동, 인하공업전문대학)
(72) 발명자
박수진
인천광역시 남구 소성로 71, 용현동 253 (용현동, 인하대학교)
김병주
전라북도 전주시 덕진구 반룡로 110-11 (팔복동2가, 전주기계탄소기술원)
(74) 대리인
한라특허법인

전체 청구항 수 : 총 11 항

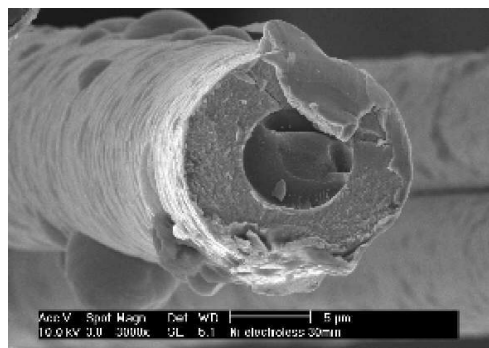
(54) 코발트계 환원제를 사용하는 고전도성 탄소섬유의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 고전도성 탄소섬유의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 니켈의 무전해 도금 표면처리를 통해 전도성을 높이되 특히 코발트계 환원제를 사용하여 인(P)의 함량을 최소화한 니켈을 도금함으로써 더욱 우수한 전도성을 지닌 탄소섬유 및 그 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 고전도성 탄소섬유는 내열성, 화학적 안정성, 전기전도성, 전자파 차폐성 유연성 등의 우수한 특성을 가지고 있어 고전도성을 갖는 플라스틱의 내부 충전물로 이용 가능하다.

대표도 - 도4



특허청구의 범위

청구항 1

니켈 염, 착화제, 안정제 및 코발트계 환원제를 포함하는 도금액에 탄소섬유를 침지함으로써 탄소섬유에 니켈을 도금하는 고전도성 탄소섬유의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 니켈 염이 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 인 것을 특징으로 하는 고전도성 탄소섬유의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 착화제가 $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 인 것을 특징으로 하는 고전도성 탄소섬유의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 안정제가 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 인 것을 특징으로 하는 고전도성 탄소섬유의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 코발트계 환원제는 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 또는 코발트-에틸렌디아민 착화합물인 것을 특징으로 하는 고전도성 탄소섬유 제조 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 도금액의 온도는 $30 \sim 90^\circ\text{C}$ 인 것을 특징으로 하는 고전도성 탄소섬유 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 침지 시간은 $1 \sim 30$ 분인 것을 특징으로 하는 고전도성 탄소섬유의 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 탄소섬유를 침지하기 전에 염화주석(SnCl_2) 또는 염화팔라듐(PdCl_2)으로 탄소섬유를 활성화 시키는 것을 특징으로 하는 고전도성 탄소섬유의 제조방법.

청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 탄소섬유에 니켈을 $0.08 \sim 6.0 \mu\text{m}$ 의 두께로 도금하는 것을 특징으로 하는 고전도성 탄소섬유의 제조방법.

청구항 10

제 1항에 있어서, 상기 탄소섬유에 도금되는 니켈함량이 5 내지 60 중량% 인 것을 특징으로 하는 고전도성 탄소섬유의 제조방법.

청구항 11

제 1항에 있어서, 상기 제조된 고전도성 탄소섬유의 비저항은 $1 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 이하인 것을 특징으로 하는 고전도성 탄소섬유의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 고전도성 탄소섬유 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 거의 모든 기기들이 정보처리의 발생, 전달, 저장 등을 위한 전기, 전자 장비들을 탑재하고 최신기기로서의 효능을 향상시키고 있다. 그러나 이러한 전기, 전자 장비의 이용이 증대 될수록 기기와 기기 상호간의 전자적 간섭이 커지게 되어, 급기야 전자파 방해라는 커다란 사회문제까지 야기시키고, 심지어 인체에는 심각한 유해성이 있음이 검증되어 높은 관심을 불러일으키고 있다.

[0003] 특히 플라스틱은 성형성이 뛰어나고 가격이 저렴하다는 장점으로 여러 가지 정보통신 분야의 하우징으로서 수요가 폭발적으로 늘어나고 있지만 절연성과 전자파를 투과하는 단점 때문에 고기능적인 전자파 차폐효과가 필요하게 되었다.

[0004] 고전도성 탄소섬유는 내열성, 화학적 안정성, 전기전도성, 전자파 차폐성 유연성 등의 우수한 특성을 가지고 있어 고전도성을 갖는 플라스틱의 내부 충전물로 이용 가능하다.

[0005] 고전도성 탄소섬유를 제조하는 방법으로 무전해 도금이 가장 많이 사용되는데 무전해 도금의 경우 우수한 차폐효과를 가질 뿐만 아니라 섬유표면에 일정한 두께의 도금층을 형성시키는 장점이 있다.

[0006] 하지만 종래의 무전해 도금법(한국등록특허 제 486,962호)은, 금속염과 환원제 및 착화제가 공존하는 금속도금액으로 탄소섬유를 화학적 환원에 의해 니켈 도금 처리하여 탄소섬유 표면에 나노크기의 니켈-인 합금을 도입함으로써, 일정한 두께의 피막을 형성하도록 하여, 탄소섬유의 전도성을 향상시키는 방법이었으나, 합금 중 인 함량이 증가함에 따라 비저항이 도리어 상승하여 탄소섬유의 전도성이 감소하는 문제가 발생하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 이에 본 발명자들은, 상기 문제점을 해결하기 위해, 인을 함유하지 아니한 코발트계 환원제를 사용하여 고전도성 탄소섬유를 제조함으로써 본 발명을 성공적으로 완성하게 되었다. 결국, 본 발명의 목적은 코발트계 환원제의 이용에 의한 고전도성 탄소섬유의 제조방법을 제공하는데 그 주된 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 코발트계 환원제를 사용하는 니켈 무전해 도금 고전도성 탄소섬유의 제조방법을 제공한다.

[0009] 구체적으로, 본 발명은 니켈 염, 착화제, 안정제 및 코발트계 환원제를 포함하는 도금액에 탄소섬유를 침지함으로써 탄소섬유에 니켈을 도금하는 고전도성 탄소섬유의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0010] 본 발명에 따른 니켈 무전해 도금 고전도성 탄소섬유의 제조방법은 코발트계 환원제를 사용함으로써 인(P) 성분에 의한 비저항의 상승을 방지하여 높은 전도성을 가질 수 있다. 또한 종래의 환원제를 사용하는 것에 비해 짧은 시간과 낮은 온도에서 도금하더라도 높은 함량의 니켈을 도금시킬 수 있어 도금의 효율이 높아진다.

도면의 간단한 설명

- [0011] 도 1은 비교예 1에 따른 무전해 니켈 도금된 탄소섬유의 X-선 회절(XRD) 분석 결과이다.
 도 2는 실시예4에 따른 무전해 니켈 도금된 탄소섬유의 XRD 분석 결과이다.
 도 3은 비교예 1에 따른 무전해 니켈 도금된 탄소섬유의 주사 전자 현미경(SEM) 분석 결과이다.
 도 4는 실시예 5에 따른 무전해 니켈 도금된 탄소섬유의 SEM 분석결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 본 발명은 코발트계 환원제를 사용하는 니켈 무전해 도금 고전도성 탄소섬유 및 그의 제조방법을 제공한다.
- [0013] 구체적으로, 본 발명은 니켈 염, 착화제, 안정제 및 코발트계 환원제를 포함하는 도금액에 탄소섬유를 침지함으로써 탄소섬유에 니켈을 도금하는 고전도성 탄소섬유의 제조 방법을 제공한다.
- [0014] 본 발명에 있어서, 상기 무전해 니켈 도금액의 주성분인 니켈 염으로는 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 가 바람직하다. $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 는 낮은 온도에서 도금속도가 빠른 효과가 있기 때문이다. 상기 환원제로는 인이 첨가되지 않는 코발트(Co)계 환원제가 바람직하다. 코발트계 환원제는 종래의 환원제와는 달리 인(P)이 포함되지 않아 인 성분에 의한 비저항의 상승을 방지하는 효과가 있기 때문이다. 코발트계 환원제로는 구체적으로 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 또는 코발트-에틸렌디아민(ethylenediamine) 착화합물을 사용할 수 있다. 착화제로는 $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 를 사용할 수 있다. 착화제로 $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 를 사용하였을 경우 염의 빠른 환원속도를 억제할 수 있다. 또한 안정제로 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 를 사용할 수 있다. 안정제로 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 를 사용할 경우 욱의 분해 방지, 조악한 니켈 석출 방지, 도금조의 석출 방지의 효과가 있다.
- [0015] 또한, 도금액의 온도는 30 ~ 90℃가 바람직하다. 30℃ 미만에서는 화학적 환원반응이 일어나기 어려우며, 90℃를 초과하면 섬유표면이 손상되어 섬유자체가 타버리는 현상이 발생될 수 있기 때문이다.
- [0016] 또한, 본 발명에 있어서, 탄소섬유의 도금액 침지 시간은 1 ~ 30 분이 바람직하다. 1 분 미만에서는 자가 촉매 반응시간이 너무 짧은 관계로 섬유 표면에 생성되는 니켈 피막의 양이 적기 때문에 바람직하지 못하며 30 분을 초과하면 피막의 양이 급격히 상승하여 가공성이 떨어지기 때문에 부적합하다.
- [0017] 상기와 같이 도금액 온도와 도금액 침지 시간의 조절에 의해 니켈 도금막의 두께 및 니켈 도금양의 조절이 가능하다.
- [0018] 상기 탄소섬유를 도금액에 침지시키기 전에 염화주석(SnCl_2) 또는 염화팔라듐(PdCl_2)으로 활성화시킬 수 있다. 이 과정에 의해 주석 또는 팔라듐 핵이 탄소 표면에 형성되며 이러한 핵은 금속 석출을 촉매화시키는 역할을 하게 된다.
- [0019] 본 발명에 있어서, 탄소섬유 표면에 도금되는 니켈 막의 두께는 0.08 ~ 6.0 μm 인 것이 바람직하다. 0.08 μm 미만에서는 금속막이 너무 얇아 전기전도성을 측정하기 어려울 뿐 아니라, 도금 시 탄소섬유 표면을 보호하기 어려운 문제가 발생하는 문제가 있을 수 있기 때문이다. 그리고 6.0 μm 를 초과할 경우에는 금속막이 과도하게 두꺼워져서 탄소섬유의 우수한 성질을 잃어버릴 뿐만 아니라 가공성이 떨어지는 현상이 발생하기 때문에 부적합하다.
- [0020] 또한, 니켈 함량은 5 ~ 60 중량%가 적합하다. 니켈의 함량이 5 중량% 미만일 경우 탄소섬유의 고른 전도성을 얻기 힘든 문제가 있을 수 있으며, 60 중량%를 초과할 경우 섬유의 성질을 잃어버리는 문제가 있을 수 있기

때문이다.

[0021] 또한, 상기 무전해 도금된 고전도성 탄소섬유의 비저항은 $1 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 이하인 것이 바람직하다. $1 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 을 초과할 경우 전도성이 너무 낮아 충전물로 사용하기 힘들기 때문이다.

[0022] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[0023] 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0024] 실험예 1. 니켈 무전해 도금된 탄소섬유의 전기전도도 측정

[0025] 하기의 실시예에서 제조된 니켈 무전해 도금 탄소섬유의 전기전도도 측정을 위하여, 4-probe volum resistivity tester (Mituvishi Chemical Co., MCP-T610)을 이용하여 저항(V/I)을 측정한 후 시편의 치수 ($W \times T$: 섬유 측면의 단면적; L: 전압 접촉부 사이의 거리)와의 관계를 이용하여 전기전도도(σ)를 계산하였다.

[0026] 실험예 2. 니켈 무전해 도금된 탄소섬유의 표면구조, 두께변화 및 특성 확인

[0027] 하기의 실시예에서 제조된 니켈 무전해 도금된 탄소섬유의 표면구조, 두께 변화 및 특성을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM JEOL JSM0840A)과 X선 회절(X-ray diffraction) 분석을 실시하였으며, 발생원으로는 CuK α 를 장착한 Rigaku Model D/MAX-III를 사용하였다.

[0028] 실시예 1. 무전해 니켈 도금된 탄소섬유의 제조 I

[0029] 본 발명에서 사용된 탄소섬유는 Formosa Platic Co.에서 생산된 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile, PAN)계 고강도 탄소섬유 (TC-3K-36)로, 아세톤으로 2시간 동안 호발정련(desizing) 처리된 장섬유를 사용하여 금속 도금 전 표면의 불순물 제거를 위해 0.1M 농도의 질산(HNO_3)으로 30분 동안 전처리한 다음 사용하였다.

[0030] 탄소섬유의 니켈 도금은 무전해 도금방법을 사용하였으며, 염화주석(SnCl_2)용액에서 10 분 동안 활성화 시킨 후 증류수에 세척하고 다시 염화팔라듐(PdCl_2)을 이용하여 10 분 동안 활성화 시킨 후 증류수에 세척하였다.

[0031] 또한, 무전해 도금액은 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (20 g/L)을 사용하였으며 착화제로 $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (27 g/L)을, 안정제로 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (0.5 ppm)을 각각 사용하였다. 환원제는 코발트-에틸렌디아민 착화합물(27 g/L)을 사용하여 1 분 동안 30℃의 온도에서 무전해 도금 후 건조기에서 완전하게 건조시켜 니켈 도금된 탄소섬유를 제조하였다.

[0032] 하기 표 1에는 본 발명에서 사용된 비인산계 환원제의 종류, 온도와 도금 시간에 따라 제조된 탄소섬유의 도금막 두께, 비저항, 니켈 함량의 결과를 나타내었다.

[0033] 실시예 2. 무전해 니켈 도금된 탄소섬유의 제조 II

[0034] 상기 실시예 1과 동일한 공정을 수행하되, 환원제로 코발트-에틸렌디아민 착화합물(27 g/L)을 사용하여 10 분 동안 60℃의 온도에서 무전해 도금 하였다.

[0035] 상기와 같이 제조된 니켈 무전해 도금 탄소섬유에서 도금막 두께, 비저항, 니켈 함량을 측정하고 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0036] 실시예 3. 무전해 니켈 도금된 탄소섬유의 제조 III

[0037] 상기 실시예 1과 동일한 공정을 수행하되, 환원제로 코발트-에틸렌디아민 착화합물(27 g/L)을 사용하여 20 분 동안 30℃의 온도에서 무전해 도금 하였다.

[0038] 상기와 같이 제조된 니켈 무전해 도금 탄소섬유에서 도금막 두께, 비저항, 니켈 함량을 측정하고 그 결과를 하

기 표 1에 나타내었다.

실시예 4. 무전해 니켈 도금된 탄소섬유의 제조 IV

상기 실시예 1과 동일한 공정을 수행하되, 환원제로 코발트-에틸렌디아민 착화합물(27 g/L)을 사용하여 25 분 동안 40℃의 온도에서 무전해 도금 하였다.

상기와 같이 제조된 니켈 무전해 도금 탄소섬유에서 도금막 두께, 비저항, 니켈 함량을 측정하고 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

실시예 5. 무전해 니켈 도금된 탄소섬유의 제조 V

상기 실시예 1과 동일한 공정을 수행하되, 환원제로 코발트-에틸렌디아민 착화합물(27 g/L)을 사용하여 30 분 동안 40℃의 온도에서 무전해 도금 하였다.

상기와 같이 제조된 니켈 무전해 도금 탄소섬유에서 도금막 두께, 비저항, 니켈 함량을 측정하고 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

실시예 6. 무전해 니켈 도금된 탄소섬유의 제조 VI

상기 실시예 1과 동일한 공정을 수행하되, 환원제로 코발트-에틸렌디아민 착화합물(27 g/L)을 사용하여 10 분 동안 90℃의 온도에서 무전해 도금 하였다.

상기와 같이 제조된 니켈 무전해 도금 탄소섬유에서 도금막 두께, 비저항, 니켈 함량을 측정하고 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

비교예 1.

상기 실시예 1과 동일한 공정으로 수행하되, 환원제로 NaH_2PO_2 을 사용하여 30 분 동안 50℃의 온도에서 무전해 도금을 실시하고, 제조된 니켈 무전해 도금 탄소섬유에서 도금막 두께, 비저항, 니켈 함량을 측정하고 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

비교예 2.

상기 실시예 1과 동일한 공정으로 수행하되, 환원제로 NaH_2PO_2 을 사용하여 30 분 동안 80℃의 온도에서 무전해 도금을 실시하고, 제조된 니켈 무전해 도금 탄소섬유에서 도금막 두께, 비저항, 니켈 함량을 측정하고 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

구분	환원제	시간 (분)	온도 (℃)	니켈함량 (%)	두께 (μm)	비저항 (Ωcm)
실시예1	코발트-에틸렌디아민 착화합물	1	30	5	0.08	9.18×10^{-5}
실시예2		10	60	35	1.61	3.37×10^{-5}
실시예3		20	30	40	2.21	2.20×10^{-5}
실시예4		25	40	45	3.68	1.83×10^{-6}
실시예5		30	40	50	3.71	1.82×10^{-6}
실시예6		10	90	40	3.55	2.81×10^{-5}

비교예1	NaH ₂ PO ₂	30	50	3	0.01	0.81×10^{-3}
비교예2		30	80	4	0.07	0.92×10^{-3}

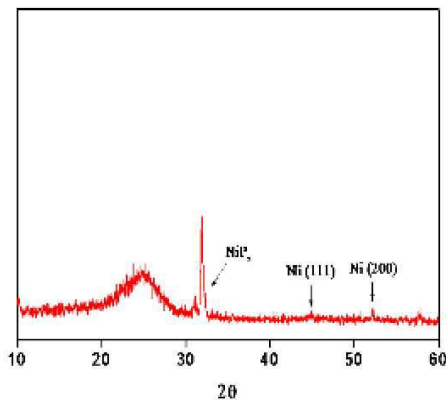
[0053] 상기와 같이 제조한 고전도성 탄소섬유는 코발트계 환원제를 사용한 도금액을 사용함으로써 탄소섬유 표면에 순수한 니켈을 도입시킴으로써 니켈-인(Ni-P)도금에 비해 높은 전도성향상이 가능함과 동시에 섬유 표면 형상의 두께가 일정하고 균일한 도금이 가능하였다.

[0054] 또한 상기 표 1에 나타나 듯이 코발트계 환원제를 사용한 경우 비교예 1, 2에 비해 낮은 온도, 짧은 시간에서 도금하더라도 니켈의 함량이 높아짐을 알 수 있다. 또한 실시예 1과 비교예 2를 비교해 볼 때 유사한 니켈 함량비와 니켈도금의 두께를 가지고 있으나, 인이 적게 포함된 실시예 1의 비저항이 비교예 2에 비해 훨씬 낮아 전기전도도가 높아짐을 확인할 수 있었다.

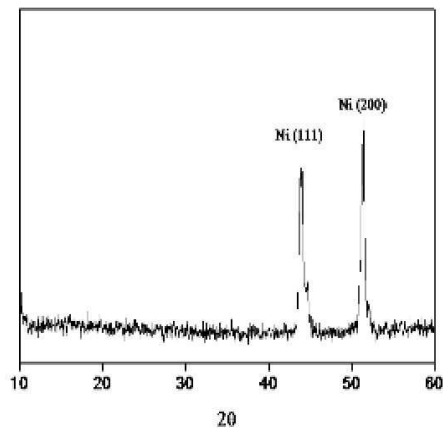
[0055] 또한 비교예 1에 따른 무전해 니켈 도금된 탄소섬유의 x선 회절 분석기(XRD) 분석 결과(도 1)와 실시예 4에 따른 무전해 니켈 도금된 탄소섬유의 XRD 분석 결과(도 2)를 비교해 보면 비교예 1의 경우 NiP₂피크가 관찰되는 반면 실시예 4의 경우는 Ni 피크만 관찰되는 것을 확인할 수 있다. 비교예 1에 따른 전자주사현미경(SEM) 분석 결과(도 3)와 실시예 5에 따른 무전해 니켈 도금된 탄소섬유의 SEM 분석 결과(도 4)를 비교해 보면 도금 두께 면에서 코발트계 환원제를 사용하였을 경우 두꺼운 니켈막이 형성되는 차이가 있는 것을 확인할 수 있다.

도면

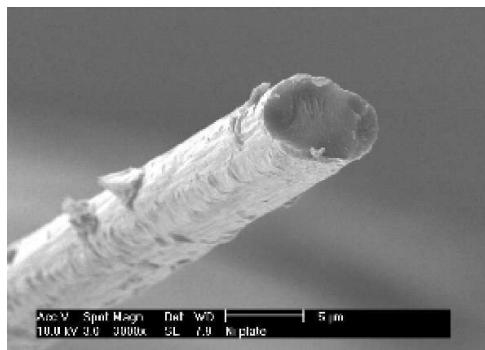
도면1



도면2



도면3



도면4

