



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0086632
(43) 공개일자 2015년07월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C23C 22/05 (2006.01) C23C 22/78 (2006.01)

C23C 22/82 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0006536

(22) 출원일자 2014년01월20일

심사청구일자 2014년01월20일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)

(72) 발명자

박수진

서울 강남구 역삼로 315-1, 503동 2103호 (역삼동, 개나리SK뷰)

이슬이

인천 계양구 계산시장길 7-12, A-402 (계산동, 행복아파트)

(74) 대리인

이은철

전체 청구항 수 : 총 5 항

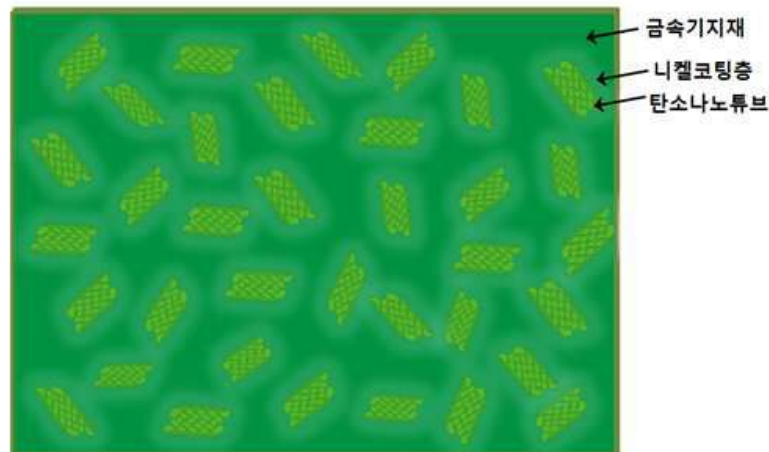
(54) 발명의 명칭 니켈-코팅된 탄소나노튜브로 강화된 금속복합재의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 니켈-코팅된 탄소나노튜브로 강화된 금속복합재의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 니켈금속이 코팅된 탄소나노튜브를 이용하여 탄성계수 및 인장강도가 향상된 금속복합재를 제조하는 방법에 관한 것이다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 탄소나노튜브를 오존처리하여 분산성을 극대화하고 전해 또는 무전해 도금법으로 니켈금속이 코팅된 탄소나노튜브를 제조하여 볼밀링방법을 통해 금속기지재와 기계적으로 합금한 후 고온에서 진공소결처리함으로써, 금속기지재 내에서 탄소나노튜브의 분산력 및 계면결합력이 증진되고 탄소나노튜브의 높은 강성과 강도가 최대한 발현되는 효과가 있다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

- (1) 탄소나노튜브를 황산(H_2SO_4), 질산(HNO_3), 인산(H_3PO_4) 및 염산(HCl)을 포함하는 군에서 선택된 1 이상의 산 용액으로 산처리하고 산소 또는 공기 분위기 하의 200 내지 350 °C에서 열처리하는 단계;
- (2) 상기 (1)단계에서 열처리한 탄소나노튜브를 오존처리하여 산소관능기를 도입하는 단계;
- (3) 상기 (2)단계에서 산소관능기를 도입한 탄소나노튜브를 니켈도금액에 침착시켜 니켈-코팅된 탄소나노튜브를 제조하는 단계;
- (4) 상기 (3)단계에서 제조한 니켈-코팅된 탄소나노튜브와 금속기지재를 혼합하여 볼밀링하는 단계; 및
- (5) 상기 (4)단계에서 볼밀링처리한 혼합물을 500 내지 1800 °C에서 진공소결처리하는 단계;를 포함하는 니켈-코팅된 탄소나노튜브로 강화된 금속복합재의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 (2)단계에서 오존처리는 오존유량속도 50 내지 300 mg/min으로 30 분 내지 10 시간 동안 실시하는 것을 특징으로 하는 니켈-코팅된 탄소나노튜브로 강화된 금속복합재의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 (4)단계에서 금속기지재는 니켈, 구리, 이트륨, 철, 마그네슘, 알루미늄, 아연, 코발트 및 티타늄을 포함하는 군에서 선택되는 1 이상인 것을 특징으로 하는 니켈-코팅된 탄소나노튜브로 강화된 금속복합재의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 (4)단계에서 니켈-코팅된 탄소나노튜브는 금속기지재 대비 0.1 내지 20 wt.% 함량으로 금속기지재와 혼합하는 것을 특징으로 하는 니켈-코팅된 탄소나노튜브로 강화된 금속복합재의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 (4)단계에서 볼밀링 조건은 불활성 기체 분위기 하에서 볼밀회전속도 50 내지 400 rpm, 볼밀처리시간 5 분 내지 24 시간인 것을 특징으로 하는 니켈-코팅된 탄소나노튜브로 강화된 금속복합재의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 니켈-코팅된 탄소나노튜브로 강화된 금속복합재의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 니켈 금속이 코팅된 탄소나노튜브를 이용하여 탄성계수 및 인장강도가 향상된 금속복합재를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로, 금속소재가 우수한 강도(strength) 및 강성(stiffness)을 갖기 위해서는 충분한 강도 및 강성을 지니는 다른 금속과 합금화하거나, 세라믹 또는 섬유질을 금속기지 내에 첨가하여 금속기지 복합재를 제조하는 방법이 있다. 특히, 수 마이크론 크기의 흑연 위스커가 개발된 이후, 흑연 위스커는 금속기지 내에서 구조 강화재로서 첨가되어 우주항공 분야의 부품이나 일차구조물 또는 스포츠 용품 분야 등에 광범위하게 사용되고 있다.

[0003] 탄소나노튜브는 우수한 기계적 특성과 높은 종횡비로 인해 금속, 세라믹, 고분자 등의 기지에 사용되는 우수한 강화재로서 주목을 받아왔다. 그러나, 금속기지 내에서의 탄소나노튜브 강화재는 탄소나노튜브의 응집 문제, 금속과의 약한 계면력 문제로 인해 탄소나노튜브의 우수한 기계적 특성을 완전하게 활용하지 못하고 있는 실정이다. 따라서, 최근에는 탄소나노튜브의 표면처리를 통한 분산력 및 금속과의 계면력 향상, 탄소나노튜브의 배열에 따른 금속복합재 물성 향상에 관한 연구들이 활발하게 수행되고 있다. 관련 선행기술로 한국 공개특허 10-2012-0117998(탄소 나노튜브 주입된 섬유 물질을 포함하는 금속 매트릭스 복합재 물질 및 그 제조방법), 한국 등록특허 10-1351757(나노파이버가 분산된 금속기지 복합재 및 그 제조방법) 등이 있다.

[0004] 금속기지 내에 탄소나노튜브를 첨가하여 탄소나노튜브로 강화된 금속복합재를 합성하는 방법으로는 분말야금법(powder metallurgy), 용융-응고법(melt-solidification), 용사법(thermal spray), 전기화학도금법(electrochemical deposition) 등이 있는데, 어떠한 방법을 사용하더라도 탄소나노튜브의 첨가를 통한 금속기지의 물성 증가를 위해서는 탄소나노튜브가 금속기지 내에 고르게 분산되는 것이 중요하다. 탄소나노튜브가 금속기지 내에서 균일한 분산을 가능하게 하려면 효율적인 혼합과정 및 짧은 처리시간이 필수적이며, 더불어 탄소나노튜브의 표면처리를 통한 표면기능화를 통해 탄소나노튜브와 금속 간의 계면력 문제를 해결할 수 있는 새로운 공정이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 탄소나노튜브가 금속기지재 내에서 응집되는 현상과 금속기지재와의 계면력이 낮은 문제를 해결하고자 탄소나노튜브를 오존처리하고 전해 또는 무전해 도금법을 이용하여 니켈금속이 코팅된 탄소나노튜브를 제조함으로써, 니켈-코팅된 탄소나노튜브로 강화된 탄성계수 및 인장강도가 우수한 금속복합재를 제조하는 방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (1) 탄소나노튜브를 황산(H_2SO_4), 질산(HNO_3), 인산(H_3PO_4) 및 염산(HCl)을 포함하는 군에서 선택된 1 이상의 산 용액으로 산처리하고 산소 또는 공기 분위기 하의 200 내지 350 $^{\circ}C$ 에서 열처리하는 단계; (2) 상기 (1)단계에서 열처리한 탄소나노튜브를 오존처리하여 산소관능기를 도입하는 단계; (3) 상기 (2)단계에서 산소관능기를 도입한 탄소나노튜브를 니켈도금액에 침착시켜 니켈-코팅된 탄소나노튜브를 제조하는 단계; (4) 상기 (3)단계에서 제조한 니켈-코팅된 탄소나노튜브와 금속기지재를 혼합하여 볼밀링하는 단계; 및 (5) 상기 (4)단계에서 볼밀링처리한 혼합물을 500 내지 1800 $^{\circ}C$ 에서 진공소결처리하는 단계;를 포함하는 니켈-코팅된 탄소나노튜브로 강화된 금속복합재의 제조방법을 제공한다.

[0007] 상기 (2)단계에서 오존처리는 오존유량속도 50 내지 300 mg/min으로 30 분 내지 10 시간 동안 실시하는 것을 특징으로 한다.

[0008] 상기 (4)단계에서 금속기지재는 니켈, 구리, 이트륨, 철, 마그네슘, 알루미늄, 아연, 코발트 및 티타늄을 포함하는 군에서 선택되는 1 이상인 것을 특징으로 한다.

[0009] 상기 (4)단계에서 니켈-코팅된 탄소나노튜브는 금속기지재 대비 0.1 내지 20 wt.% 함량으로 금속기지재와 혼합하는 것을 특징으로 한다.

[0010] 상기 (4)단계에서 볼밀링 조건은 불활성 기체 분위기 하에서 볼밀회전속도 50 내지 400 rpm, 볼밀처리시간 5 분

내지 24 시간인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0011] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 탄소나노튜브를 오존처리하여 분산성을 극대화하고 전해 또는 무전해 도금법으로 니켈금속이 코팅된 탄소나노튜브를 제조하여 볼밀링방법을 통해 금속기지재와 기계적으로 합금한 후 고온에서 진공소결처리함으로써, 금속기지재 내에서 탄소나노튜브의 분산력 및 계면결합력이 증진되고 탄소나노튜브의 높은 강성과 강도가 최대한 발현되는 효과가 있다.

[0012] 또한, 본 발명에 따라 제조된 켈-코팅된 탄소나노튜브로 강화된 금속복합재는 탄성계수 및 인장강도가 향상되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명에서 제조되는 니켈-코팅된 탄소나노튜브로 강화된 금속복합재의 구조를 나타내는 개략도.

도 2는 본 발명에서 제조되는 니켈-코팅된 탄소나노튜브로 강화된 금속복합재의 인장강도를 나타내는 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0015] 본 발명은 (1) 탄소나노튜브를 황산(H_2SO_4), 질산(HNO_3), 인산(H_3PO_4) 및 염산(HCl)을 포함하는 군에서 선택된 1 이상의 산 용액으로 산처리하고 산소 또는 공기 분위기 하의 200 내지 350 °C에서 열처리하는 단계; (2) 상기 (1)단계에서 열처리한 탄소나노튜브를 오존처리하여 산소관능기를 도입하는 단계; (3) 상기 (2)단계에서 산소관능기를 도입한 탄소나노튜브를 니켈도금액에 침착시켜 니켈-코팅된 탄소나노튜브를 제조하는 단계; (4) 상기 (3)단계에서 제조한 니켈-코팅된 탄소나노튜브와 금속기지재를 혼합하여 볼밀링하는 단계; 및 (5) 상기 (4)단계에서 볼밀링처리한 혼합물을 500 내지 1800 °C에서 진공소결처리하는 단계;를 포함하는 니켈-코팅된 탄소나노튜브로 강화된 금속복합재의 제조방법을 제공한다.

[0016] 상기 (1)단계에서 탄소나노튜브를 상온에서 강산액을 이용하여 교반하여 정제함으로써 초기 탄소나노튜브 합성시 첨가된 Fe, Co, Ni 등의 금속촉매가 제거되며, 열처리함으로써 탄소나노튜브 합성시 함께 합성되는 부산물인 비정질탄소가 제거되는 효과가 있다.

[0017] 상기 (2)단계에서 오존처리는 오존유량속도 50 내지 300 mg/min으로 30 분 내지 10 시간 동안 실시하는 것이 바람직하다.

[0018] 상기 (3)단계에서 기능화된 탄소나노튜브 표면에 니켈을 도금하는 방법은 활성화 과정과 금속침착 과정을 포함한다. 먼저, 0.001 내지 0.5 M의 염화주석(Tin chloride, $SnCl_2$)용액에서 1 분 내지 10 시간, 바람직하게는 30 분 내지 5 시간 동안 침착시켜 활성화한 후 증류수 및 에탄올로 세척하고 건조한 다음, 0.00001 내지 0.1 M의 염화팔라듐(palladium chloride, $PdCl_2$)용액에서 1 분 내지 10 시간, 바람직하게는 30 분 내지 5 시간 동안 침착시킨 후 세척 및 건조하여 탄소나노튜브 표면에 Sn/Pd 활성화화를 균일하게 형성시키며, 상기 두 과정은 초음파 공정이 함께 수반되는 것이 바람직하다. 이후, 30 g/L의 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, 10 g/L의 $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, 15 g/L의 $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 1.5H_2O$, 100 g/L의 $NaH_2PO_2 \cdot 2H_2O$, 100 g/L의 NH_4Cl 및 2.5 g/L의 $Pb(NO_3)_2$ 가 혼합된 니켈도금액에 30 초 내지 5 시간 동안 침착시켜 니켈-코팅된 탄소나노튜브를 제조한다.

[0019] 상기 (4)단계에서 금속기지재는 니켈, 구리, 이트륨, 철, 마그네슘, 알루미늄, 아연, 코발트 및 티타늄을 포함하는 군에서 선택되는 1 이상인 것이 바람직하며, 볼밀링 단계에서 사용되는 상기 금속기지재는 분말형, 펠렛형, 입자형 또는 시트형 등 어느 것이나 무관하다. 오존처리하여 산소관능기가 다량 도입된 기능화된 탄소나노튜브를 제조함으로써 금속기지재 내에서 탄소나노튜브의 분산성을 극대화하는 효과가 있고, 또한, 친수성 및 접착성을 향상시킬 수 있는 다양한 기능성을 부여하고 이러한 오존처리기술은 탄소나노튜브의 비표면적 증대와 나노기공 발달 효과를 가져온다.

[0020] 상기 (4)단계에서 니켈-코팅된 탄소나노튜브와 금속기지재는 각각 0.1 내지 20 wt.% 및 80 내지 99.9 wt.%로 혼합하는 것이 바람직하며, 볼밀링 조건은 0.5 내지 15 mm의 지르코니아볼을 사용하여 불활성 기체 분위기 하에서 볼밀회전속도 50 내지 400 rpm, 볼밀처리시간 5 분 내지 24 시간을 갖는 것이 바람직하다.

- [0021] 상기 (5)단계에서 진공소결처리는 불밀처리한 니켈-코팅된 탄소나노튜브와 금속기지재 혼합물을 인덕션 용융퍼니스 안의 흑연도가니에 놓고 승온속도 2 내지 20 °C/sec, 바람직하게는 5 내지 15 °C/sec로 승온시켜 500 내지 1800 °C에서 5 초 내지 30 분간, 바람직하게는 10 초 내지 5 분간 열처리하는 것이 최적의 효과를 나타낸다.
- [0022] 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 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.
- [0023] **실시예 1.**
- [0024] 다중벽 탄소나노튜브를 3:1의 황산:질산(v/v)으로 이루어진 산 용액에서 5 시간 이상 교반한 후, 증류수로 pH 7 이 될 때까지 수차례 세척하여 건조하고 머플퍼니스를 이용하여 공기 분위기 하에서 5 °C/min의 승온속도로 승온시켜 300 °C에서 5 시간 동안 열처리하였다. 정제된 탄소나노튜브를 오존처리장비를 이용하여 유량속도 100 mg/min으로 1 시간 동안 처리하여 기능화된 탄소나노튜브를 제조하였다. 그 다음, 0.1 M 염화주석 용액에서 30 분 동안 침착한 후, 다시 0.0014 M 염화팔라듐 용액을 이용하여 30분 동안 초음파 과정을 수반하며 활성화시켰다. 이후, 준비된 90 °C의 니켈도금액(조성: 30 g/L의 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 10 g/L의 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 15 g/L의 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 100 g/L의 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 100 g/L의 NH_4Cl 및 2.5 g/L의 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)에 5분간 침착시킨 후, 세척하고 120 °C의 진공오븐에서 24 시간 이상 완전 진공건조하여 니켈-코팅된 탄소나노튜브를 제조하였다.
- [0025] 상기 제조된 니켈-코팅된 탄소나노튜브와 니켈금속의 혼합물(함유된 니켈-코팅된 탄소나노튜브는 금속기지 대비 5 wt.% 포함)을 볼밀장치(Planetary ball mill)를 이용하여 아르곤 분위기 및 건조조건으로 크기 5 mm의 지르코니아볼을 사용하여 300 rpm의 속도로 12 시간 동안 처리하여 기계적으로 혼합한 후, 기계적으로 혼합된 니켈-코팅된 탄소나노튜브/니켈금속 혼합물을 퍼니스에 넣고 진공 분위기 하에서 10 °C/min의 승온속도로 빠르게 가열하여 1500 °C에서 5 분간 열처리한 후 상온으로 냉각시켜 니켈-코팅된 탄소나노튜브로 강화된 금속복합재를 제조하였다.
- [0026] **실시예 2 내지 실시예 8.**
- [0027] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 금속복합재를 제조하되, 하기 표 1에 기재된 바와 같이 제조조건을 달리하여 니켈-코팅된 탄소나노튜브로 강화된 금속복합재를 제조하였다.
- [0028] **비교예 1.**
- [0029] 다중벽 탄소나노튜브를 3:1의 황산:질산(v/v)으로 이루어진 산 용액에서 5 시간 이상 교반한 후, 증류수로 pH 7 이 될 때까지 수차례 세척하고 건조한 후, 머플퍼니스를 이용하여 공기 분위기 하에서 5 °C/min의 승온속도로 승온시켜 300 °C에서 5 시간 동안 열처리하였다. 상기 정제된 탄소나노튜브와 니켈금속의 혼합물(함유된 니켈-코팅된 탄소나노튜브는 금속기지 대비 30 wt.% 포함)을 볼밀장치(Planetary ball mill)를 이용하여 아르곤 분위기 및 건조조건으로 크기 5 mm의 지르코니아볼을 사용하여 300 rpm의 속도로 12 시간 동안 처리하여 기계적으로 혼합하였다. 그 다음, 기계적으로 혼합된 니켈-코팅된 탄소나노튜브/니켈금속 혼합물을 퍼니스에 넣고 진공 분위기 하에서 10 °C/min의 승온속도로 빠르게 가열하여 1500 °C에서 5 분간 열처리한 후 상온으로 냉각시켜 탄소나노튜브로 강화된 금속복합재를 제조하였다.
- [0030] **실험예 1.**
- [0031] 제조된 니켈-코팅된 탄소나노튜브의 도입된 니켈 함량은 원자흡광 분광광도계(AAnalyst 200, PerkinElmer, USA)를 이용하여 구하였다.
- [0032] **실험예 2.**
- [0033] 제조된 니켈-코팅된 탄소나노튜브로 강화된 금속복합재의 인장강도는 ASTM D5045에 준하여 만능시험기(universal test machine, LR5K Plus, Lloyd, UK)를 이용하여 구하였다.

표 1. 니켈-코팅된 탄소나노튜브로 강화된 금속복합재의 제조조건

샘플명	정제 유무	오존 처리 조건 (mg/min, hrs)	니켈 도금 처리 시간 (min)	니켈-코 팅된 탄소나노 튜브 함유량(wt.%)	금속 기지재 종류	볼밀링 조건 (rpm, hrs)	열처리 승온 속도 (℃/sec)	열처리 온도 (℃)	열처리 시간 (min)
실시예 1	○	100, 1	5	5	니켈	300, 12	10	1500	5
실시예 2	○	100, 2	7	3	니켈	300, 6	10	1500	3
실시예 3	○	100, 5	5	12	니켈	250, 12	12	1500	2
실시예 4	○	200, 2	5	4	구리	250, 6	8	1200	3
실시예 5	○	100, 5	10	12	니켈/ 구리	300, 12	10	1500	1.5
실시예 6	○	100, 5	5	18	이트륨	300, 12	10	1550	5
실시예 7	○	150, 2	5	8	철	300, 12	10	1550	5
실시예 8	○	200, 1	5	15	마그 네슘	300, 12	10	700	3
비교예 1	○	-	-	30	니켈	300, 12	10	1500	5

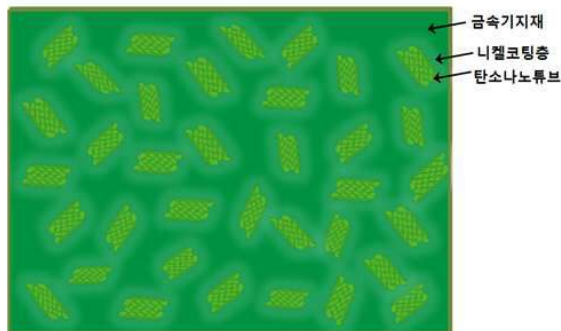
[0034]

[0035]

이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시태양일 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



도면2

