

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. B82B 3/00 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년03월03일 10-0556978 2006년02월23일
--------------------------------------	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-2003-0073157 2003년10월20일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2005-0037877 2005년04월25일
------------------------	--------------------------------	------------------------	--------------------------------

(73) 특허권자                    한국과학기술원  
                                      대전 유성구 구성동 373-1

(72) 발명자                        홍순형  
                                      대전광역시유성구어은동99한빛아파트121동301호

                                      차승일  
                                      대전광역시유성구구성동373-1한국과학기술원재료공학과

                                      김경태  
                                      대전광역시유성구구성동373-1한국과학기술원재료공학과

                                      이경호  
                                      대전광역시유성구구성동373-1한국과학기술원재료공학과

                                      홍성현  
                                      경상남도창원시상남동66한국기계연구원재료연구부

(74) 대리인                        허진석

심사관 : 이영재

(54) 금속나노분말을 이용한 탄소나노튜브/금속 나노복합재료제조방법

요약

본 발명에 따른 탄소나노튜브/금속 나노복합재료 제조방법은, 탄소나노튜브를 적당한 분산용매에 분산시킨 후에 상기 분산용액을 초음파 처리하는 단계(S101); 상기 초음파 처리된 분산용액 내에 금속나노분말을 첨가하여 탄소나노튜브와 금속나노분말을 혼합하는 단계(S201); 상기 탄소나노튜브와 금속나노분말이 혼합되어 있는 용액을 건조하여 혼합분말을 얻는 단계(S301); 및 상기 혼합분말을 스파크 플라즈마 소결하는 단계(S401); 를 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 의하면, 첫째, 금속나노분말을 사용함으로써 종래의 탄소나노튜브/금속 복합재료에서 문제가 되었던 불균일 혼합문제가 개선되어 탄소나노튜브가 금속기지내에 균일하게 혼합 및 분산될 수 있게 되며, 둘째, 진공소결법이나 핫 프레스법과 같은 종래의 벌크화 공정 대신에 진공소결 공정인 스파크 플라즈마 공정을 새로이 도입함으로써 소결체의 치밀도를 더욱 높일 수 있게 된다.

대표도

도 3

색인어

스파크 플라즈마 소결, 구리나노분말, 탄소나노튜브, 볼밀링, 초음파

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 탄소나노튜브와 원료금속분말의 혼합을 설명하기 위한 개념도로서 (a)는 본 발명에 해당하는 경우이고, (b)는 종래 기술에 해당하는 경우;

도 2는 본 발명에 사용되는 금속나노분말의 일례로서 구리나노분말의 제조과정을 설명하기 위한 제조 공정도;

도 3은 도 2의 제조공정에 의해 제조된 구리나노분말을 이용하여 본 발명에 따른 탄소나노튜브/구리 나노복합재료의 제조과정을 설명하기 위한 제조 공정도;

도 4는 도 3의 볼밀링 공정(S201) 후의 탄소나노튜브/구리 혼합분말의 균질한 혼합상태를 보여주는 사진으로서, (a)는 탄소나노튜브/구리 혼합분말의 형상을 보여주는 것이고, (b)는 혼합분말의 표면 미세조직을 보여주는 것;

도 5는 종래의 구리분말을 사용하면서 본 발명에서 사용되는 스파크 플라즈마 소결방법으로 벌크화한 탄소나노튜브/구리 나노복합재료의 미세조직을 설명하기 위한 사진으로서, 여기서, (a)는 표면 광학사진이고, (b)는 (a)에서 표시된 부분에서 탄소나노튜브가 응집된 상태를 보여주는 SEM 사진;

도 6은 도 2의 제조공정에 의해 제조된 구리나노분말을 사용하면서 스파크 플라즈마 소결방법으로 벌크화한 탄소나노튜브/구리 나노복합재료의 미세조직을 설명하기 위한 사진으로서, (a)는 표면 광학사진이고, (b)는 (a)에서 표시된 부분에서 탄소나노튜브와 구리기지와의 혼합 상태를 보여주는 SEM 사진;

도 7은 도 3의 제조공정에 의해 제조된 탄소나노튜브/구리 복합재료와 종래의 구리분말을 사용하여 제조한 탄소나노튜브/구리 복합재료의 경도 측정결과를 비교한 그래프이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 탄소나노튜브/금속 나노복합재료 제조방법에 관한 것으로서, 특히 금속나노분말 및 신소결공정을 이용하는 탄소나노튜브/금속 나노복합재료 제조방법에 관한 것이다.

탄소나노튜브 강화 금속계 복합재료의 제조기술로서, 일본의 T. Kuzumaki 등(J. Mater. Res. Vol. 13, No. 9, Sep 1998), 중국의 S.R. Dong 등. (Materials Science and Engineering A(313), 2002 p.83~87) 그리고 최근에 중국의 H. Cong 등 (Carbon(41), 2003, p.849~851)이 알루미늄 분말 및 구리 분말과 탄소나노튜브를 혼합한 후에 핫 프레싱(hot pressing) 또는 진공 소결하여 특성평가를 실시한 내용을 보고한 바 있다. 그러나, 상기 보고된 기술들에서 사용한 원료금속분말은 강화재가 되는 탄소나노튜브의 크기보다 수십배 이상 더 크기 때문에 탄소나노튜브와의 균일한 혼합이 어려웠다.

도 1은 탄소나노튜브와 원료금속분말의 혼합을 설명하기 위한 개념도로서 (a)는 본 발명에 해당하는 경우이고, (b)는 종래 기술에 해당하는 경우이다.

종래의 보고된 기술들을 도 1(b)를 참고하여 설명하면, 탄소나노튜브 및 그 응집체의 크기는 나노미터 수준으로 미세한 반면, 기지재료가 되는 금속분말은 마이크로미터 수준의 훨씬 큰 크기를 가진다. 따라서, 둘 사이의 크기 차이로 인해 원료금속분말이 탄소나노튜브내로 혼입되는 것이 크게 방해받아서 균일한 혼합이 이루어지지 않는다. 즉, 탄소나노튜브는 나노튜브끼리 서로 응집되게 되고, 금속은 금속끼리 서로 따로 존재하는 미세조직적인 불균일성이 나타나게 된다.

한편, 탄소나노튜브와 원료금속분말의 벌크화 방법으로 종래에는 대부분 진공 소결법이나 핫 프레스(hot press)법을 사용하였다. 그러나, 이들 방법으로는 금속분말 사이의 소결능을 증가시키고, 탄소나노튜브의 응집체 사이로 금속 분말을 자유롭게 혼입시키기에는 에너지가 부족하다. 따라서, 종래의 벌크화를 위한 소결공정으로는 소결체가 높은 기공도를 갖게 된다. 특히, 진공소결법은 탄소나노튜브 분율이 높아질수록 소결이 불가능해지는 단점이 있다.

상술한 바와 같이, 종래의 탄소나노튜브/금속 나노복합재료 제조방법에 의하면, 원료금속분말이 탄소나노튜브에 비해 수십배 이상 크기 때문에 원료금속분말과 탄소나노튜브의 혼합이 제대로 이루어지지 않는다. 또한, 불균일 혼합상태에서는 종래의 벌크화 방법인 진공소결법이나 핫 프레스 법으로는 치밀한 벌크화를 달성하지 못한다.

더불어, 종래기술을 통해 제조된 복합재료의 성능은 탄소나노튜브의 첨가량과 관계없이 특별한 향상을 보이지 않았으므로 이에 대한 개선도 요구되는 상황이다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는, 나노 사이즈의 금속분말을 원료분말로 사용하여 균일한 혼합을 유도할 뿐만 아니라, 소결체의 밀도가 비약적으로 향상되도록 새로운 소결공정이 도입되는 탄소나노튜브/금속 나노복합재료 제조방법을 제공하는 데 있다.

본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는, 탄소나노튜브와 원료금속분말의 균질 혼합이 유도되도록 원료금속분말의 크기를 나노미터 수준으로 작게 하는 금속나노분말 제조방법을 제공하는 데 있다.

### 발명의 구성 및 작용

삭제

삭제

삭제

삭제

상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명에 따른 탄소나노튜브/금속 나노복합재료 제조방법은, 탄소나노튜브를 적당한 분산용매에 분산시킨 후에 상기 분산용액을 초음파 처리하는 단계; 상기 초음파 처리된 분산용액 내에 금속나노분말을 첨가하여 탄소나노튜브와 금속나노분말을 혼합하는 단계; 상기 탄소나노튜브와 금속나노분말이 혼합되어 있는 용액을 건조하여 혼합분말을 얻는 단계; 및 상기 혼합분말을 스파크 플라즈마 소결하는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 한다.

상기 탄소나노튜브를 분산시키기에 적합한 분산용매로는 물, 에탄올, 질산용액, 톨루엔, N,N-디메틸포름아마이드, 디클로로카벤, 및 티오닐클로라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나를 들 수 있다.

상기 탄소나노튜브와 금속나노분말의 혼합은 볼밀링을 통해 이루어지는 것이 바람직하다. 이는, 공정 중 탄소나노튜브의 손실이 거의 없어 기지내의 탄소나노튜브의 분율제어가 용이하기 때문이다.

상기 스파크 플라즈마 소결은, 상기 금속나노분말이 구리나노분말일 경우에, 720~770℃의 온도범위 및 20~60MPa의 압력범위에서 1 ~ 5분 동안 행해지거나, 또는, 20~60MPa의 압력범위에서 720~770℃의 온도까지 100~150℃/분의 속도로 승온하는 과정에서 이루어질 수도 있다.

한편, 상기 금속나노분말은, 금속염을 수용액에 용해시켜 혼합 수용액을 얻는 단계; 상기 혼합 수용액을 분무건조하여 건조분말을 얻는 단계; 상기 건조분말을 하소하여 금속산화물 분말을 얻는 단계; 상기 금속산화물 분말을 볼밀링하는 단계; 및 상기 볼밀링된 분말을 환원하는 단계;를 포함하는 공정 거쳐 마련되는 것을 특징으로 한다. 상기 금속염은 Co염, Ni염,

Cu염, 또는 Fe염일 수 있다. 상기 하소는 공기분위기에서 행해지는 것이 바람직하다. 상기 금속염이 Cu염일 경우에는 구리나노분말이 얻어지는데, 이 때, 상기 하소는 290~310℃의 온도범위에서 90~150분 동안 행해지는 것이 바람직하며, 상기 볼밀링된 분말을 환원하는 단계는 수소분위기에서 180~240℃의 온도범위에서 90~150분 동안 행해지는 것이 바람직하다.

이하에서, 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부한 도면들을 참조하여 상세히 설명한다.

아래의 실시예는 본 발명의 내용을 이해하기 위해 제시된 것일 뿐이며 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 기술적 사상 내에서 많은 변형을 할 수 있다. 따라서, 본 발명의 권리범위가 이들 실시예에 한정되어지는 것으로 해석되어져서는 안된다.

[구리나노분말의 제조]

도 2는 본 발명에 사용되는 금속나노분말의 일례로서 구리나노분말의 제조과정을 설명하기 위한 제조 공정도이다.

먼저, 구리염( $Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O$ )을 수용액에 용해시켜 혼합수용액을 얻은 후에 (S100), 이를 11000rpm으로 회전하는 분무 건조기의 분사노즐로 21cc/분의 속도로 공급하여 250℃의 뜨거운 증기에서 분무건조(spray drying)시켜 건조분말을 얻는다(S200).

다음에, 상기 건조분말을 300℃에서 2시간 동안 공기분위기에서 가열하여 하소함으로써 구리산화물 분말을 얻는다 (S300). 그리고, 상기 구리산화물 분말을 원형의 작은 조각으로 파쇄하기 위해 상기 구리산화물 분말을 알루미나 용기에 넣고 핵산과 초경볼을 이용하여 130rpm으로 3시간동안 볼밀링한다(S400).

이어서, 상기 볼밀링된 분말을 수소유량 1리터/분의 수소분위기에서 200℃에서 2시간동안 환원공정을 수행하여 본 발명에서 사용되는 구리나노분말을 얻는다(S500).

[탄소나노튜브/구리 나노복합재료 제조]

도 3은 도 2의 제조공정에 의해 제조된 구리나노분말을 이용하여 본 발명에 따른 탄소나노튜브/구리 나노복합재료의 제조 과정을 설명하기 위한 제조 공정도이다.

먼저, 탄소나노튜브를 에탄올에 분산시킨 후에 여기에 50W, 45kHz의 초음파를 약 2시간동안 가해준다(S101). 이는 탄소나노튜브의 응집상태를 해소하기 위한 공정으로서, 이러한 공정에 의해 탄소나노튜브의 분산이 이루어져서 차후 구리나노분말이 탄소나노튜브들 사이의 틈으로 용이하게 확산할 수 있게 된다.

다음에, 도 2의 제조공정에 의해 제조된 구리나노분말을 탄소나노튜브가 분산된 에탄올 내에 첨가한 후에, 탄소나노튜브와 금속나노분말의을 위해서 볼밀링을 수행한다(S201). 볼밀링 시간은 존재하는 탄소나노튜브 응집체 사이에 구리나노분말이 충분히 함유되어 혼합될 수 있도록 24시간 이상은 되어야 한다. 이보다 짧은 시간의 볼밀링은 충분한 혼합이 되지 않을 위험성이 있기 때문이다. 볼밀링 공정을 통하여 혼합하므로, 공정 중 탄소나노튜브의 손실이 거의 없어 기지내의 탄소나노튜브의 분율제어가 용이하다.

이어서, 탄소나노튜브와 구리나노분말이 균질하게 혼합되어 있는 용액을 건조하여 혼합분말을 얻고(S301), 상기 혼합분말을 750℃의 온도에서 50MPa의 압력을 가하며 1~5분 동안 스파크 플라즈마 소결(spark plasma sintering)하여 기공도가 최소화된 본 발명에 따른 탄소나노튜브/구리 나노복합재료를 제조한다. 동일압력범위에서 720~770℃의 온도까지 100~150℃/분의 속도로 승온하는 과정에서 스파크 플라즈마 소결이 이루어질수도 있다. 스파크(spark)에 의해서 구리분말 사이의 물질 전달이 더욱 용이하게 이루어지기 때문에 소결체의 밀도가 비약적으로 향상되게 된다.

여기서, 벌크화를 위해 사용된 스파크 플라즈마 소결방법은 탄소나노튜브로 강화된 구리기지 복합재료의 제조에만 한정되는 것이 아니며, 탄소나노튜브로 강화된 다른 모든 금속분말을 기지재료로 사용하는 복합재료를 치밀화 시키는 방법으로 사용될 수 있다.

도 4는 도 3의 볼밀링 공정(S201) 후의 탄소나노튜브/구리 혼합분말의 균질한 혼합상태를 보여주는 사진으로서, (a)는 탄소나노튜브/구리 혼합분말의 형상을 보여주는 것이고, (b)는 혼합분말의 표면 미세조직을 보여주는 것이다.

기존의 금속분말을 이용하여 제조된 탄소나노튜브/금속 복합재료는 기지금속분말과 탄소나노튜브간의 상대적인 크기 차이로 인해 탄소나노튜브 또는 그 응집체와 금속분말의 효율적인 혼합이 어렵다.

그러나, 본 발명과 같이 금속나노분말을 사용할 경우에는 도 1(a)에 제시된 개념도와 같이 금속분말의 작은 크기와 높은 비표면으로 인해 탄소나노튜브 또는 그 응집체와 금속나노분말의 혼합이 용이하게 되어 탄소나노튜브를 금속기지내에 균일하게 분포시키는 것이 가능하게 된다.

도 5는 종래의 구리분말을 사용하면서 본 발명에서 사용되는 스파크 플라즈마 소결방법으로 벌크화한 탄소나노튜브/구리 나노복합재료의 미세조직을 설명하기 위한 사진이다. 여기서, (a)는 표면 광학사진이고, (b)는 (a)에서 표시된 부분에서 탄소나노튜브가 응집된 상태를 보여주는 SEM 사진이다.

그리고, 도 6은 도 2의 제조공정에 의해 제조된 구리나노분말을 사용하면서 스파크 플라즈마 소결방법으로 벌크화한 탄소나노튜브/구리 나노복합재료의 미세조직을 설명하기 위한 사진이다. 여기서, (a)는 표면 광학사진이고, (b)는 (a)에서 표시된 부분에서 탄소나노튜브와 구리기지와의 혼합 상태를 보여주는 SEM 사진이다.

도 6을 참조하면, 구리나노분말을 사용한 경우, 비록 응집체가 생기는 하지만, 그 크기가 매우 작고, 구리기지과 탄소나노튜브와의 혼합상태가 우수함을 할 수 있다. 또한 이렇게 잘 혼합된 탄소나노튜브의 작은 응집체는 시편 전체에 고루 퍼져 있는 것을 확인할 수 있다.

이와 같이, 고강도, 고탄성의 탄소나노튜브와 고전도성의 구리나노분말이 균일하게 혼합된 상태에서 치밀하게 소결되었기 때문에, 본 발명의 일례로서 제조되는 탄소나노튜브/구리 나노복합재료는 고강도, 고전도성이 요구되는 분야에 사용하기 적합하다.

반면, 도 5를 참조하면, 기존의 구리분말을 사용한 경우 탄소나노튜브 응집체의 크기가 매우 크고, 응집체 사이에 구리분말이 혼합되지 않음으로서, 응집체 자체가 소결 후 하나의 기공으로 남는 경향을 보인다. 이로 인해 비록 응집체들이 시편 전체에 고루 퍼져 있긴 하나, 응집체가 강화재로 사용되기 보다 오히려 기공으로 작용함으로써, 재료내의 결함이 된다.

도 7은 도 3의 제조공정에 의해 제조된 탄소나노튜브/구리 복합재료와 종래의 구리분말을 사용하여 제조한 탄소나노튜브/구리 복합재료의 경도 측정결과를 비교한 그래프이다.

도 7을 참조하면, 도 5 및 도 6에서 비교된 미세조직의 차이에 의해, 본 발명의 경우는 탄소나노튜브의 함량이 증가함에 따라 탄소나노튜브/구리 나노복합재료의 경도가 증가하는 경향을 보였으며, 기존의 구리분말을 사용하는 경우에 비하여 최소한 50% 이상의 경도증가 효과가 나타남을 알 수 있다.

### 발명의 효과

상술한 바와 같이 본 발명에 의하면, 첫째, 금속나노분말을 사용함으로써 종래의 탄소나노튜브/금속 복합재료에서 문제가 되었던 불균일 혼합문제가 개선되어 탄소나노튜브가 금속기지내에 균일하게 혼합 및 분산될 수 있게 되며, 둘째, 진공소결법이나 핫 프레스법과 같은 종래의 벌크화 공정 대신에 신소결 공정인 스파크 플라즈마 공정을 새로이 도입함으로써 소결체의 치밀도를 더욱 높일 수 있게 된다.

따라서, 본 발명에 의해 제조되는 탄소나노튜브/금속 나노복합재료는 고강도, 고전도도를 갖는 바, 고성능이 요구되는 전자기 부품산업, 기계 부품산업 등에 다양한 기능성 소재로 응용이 가능하다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1.

삭제

#### 청구항 2.

삭제

**청구항 3.**

삭제

**청구항 4.**

삭제

**청구항 5.**

삭제

**청구항 6.**

탄소나노튜브를 적당한 분산용매에 분산시킨 후에 상기 분산용액을 초음파 처리하는 단계;

상기 초음파 처리된 분산용액 내에 금속나노분말을 첨가하여 탄소나노튜브와 금속나노분말을 혼합하는 단계;

상기 탄소나노튜브와 금속나노분말이 혼합되어 있는 용액을 건조하여 혼합분말을 얻는 단계; 및

상기 혼합분말을 스파크 플라즈마 소결하는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브/금속 나노복합재료 제조 방법.

**청구항 7.**

제6항에 있어서, 상기 분산용매가 물, 에탄올, 질산용액, 톨루엔, N,N-디메틸포름아마이드, 디클로로카벤, 및 티오닐클로라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브/금속 나노복합재료 제조방법.

**청구항 8.**

제6항에 있어서, 상기 탄소나노튜브와 금속나노분말의 혼합은 볼밀링을 통해 이루어지는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브/금속 나노복합재료 제조방법.

**청구항 9.**

제6항에 있어서, 상기 금속나노분말이 구리나노분말이고, 상기 스파크 플라즈마 소결은, 720~770℃의 온도범위 및 20~60MPa의 압력범위에서 1 ~ 5분 동안 행해지는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브/금속 나노복합재료 제조방법.

**청구항 10.**

제6항에 있어서, 상기 금속나노분말이 구리나노분말이고, 상기 스파크 플라즈마 소결은, 20~60MPa의 압력범위에서 720~770℃의 온도까지 100~150℃/분의 속도로 승온하는 과정에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브/금속 나노복합재료 제조방법.

**청구항 11.**

제6항에 있어서, 상기 금속나노분말은,

금속염을 수용액에 용해시켜 혼합 수용액을 얻는 단계;

상기 혼합 수용액을 분무건조하여 건조분말을 얻는 단계;

상기 건조분말을 하소하여 금속산화물 분말을 얻는 단계;

상기 금속산화물 분말을 불밀링하는 단계; 및

상기 불밀링된 분말을 환원하는 단계;를 포함하는 공정을 거쳐 마련되는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브/금속 나노복합 재료 제조방법.

## 청구항 12.

제11항에 있어서, 상기 금속염이 Co염, Ni염, Cu염, 또는 Fe염인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브/금속 나노복합재료 제조방법.

## 청구항 13.

제11항에 있어서, 상기 하소가 공기분위기에서 행해지는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브/금속 나노복합재료 제조방법.

## 청구항 14.

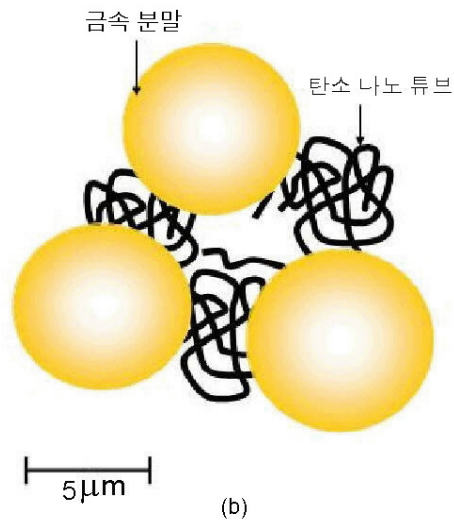
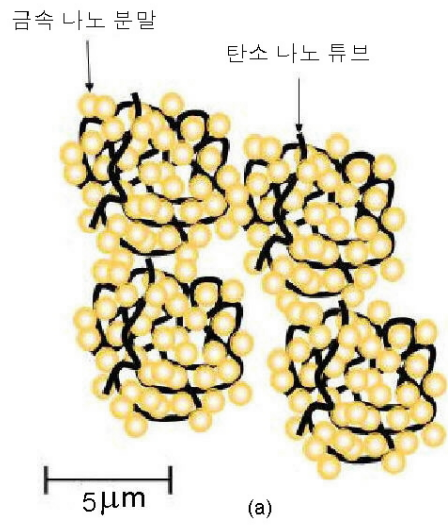
제11항에 있어서, 상기 금속염이 Cu염이고, 상기 하소가 290~310℃ 의 온도범위에서 90~150분 동안 행해지는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브/금속 나노복합재료 제조방법.

## 청구항 15.

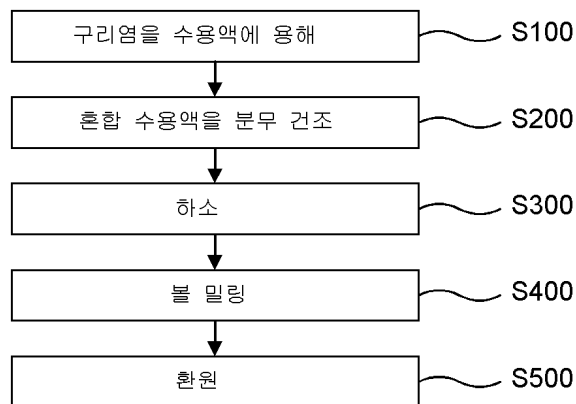
제11항에 있어서, 상기 금속염이 Cu염이고, 상기 불밀링된 분말을 환원하는 단계는 수소분위기에서 180~240℃의 온도범위에서 90~150분 동안 행해지는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브/금속 나노복합재료 제조방법.

도면

도면1

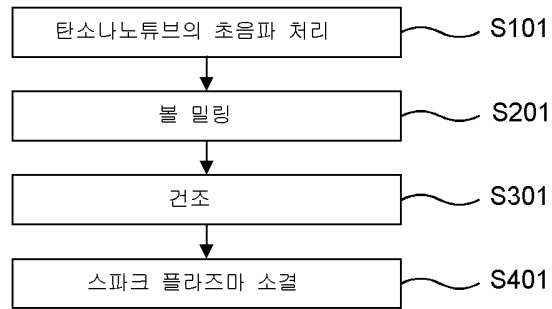


도면2

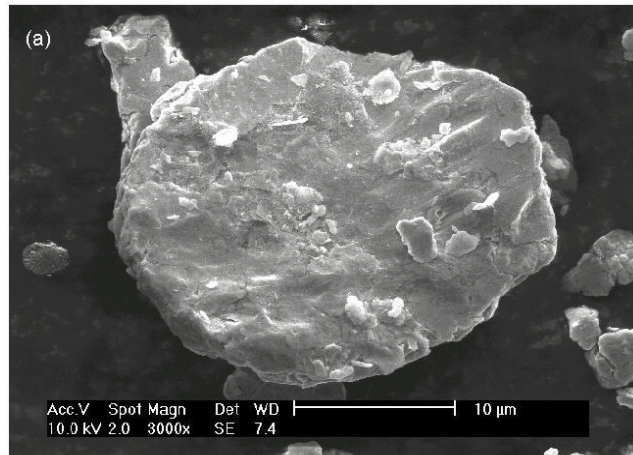




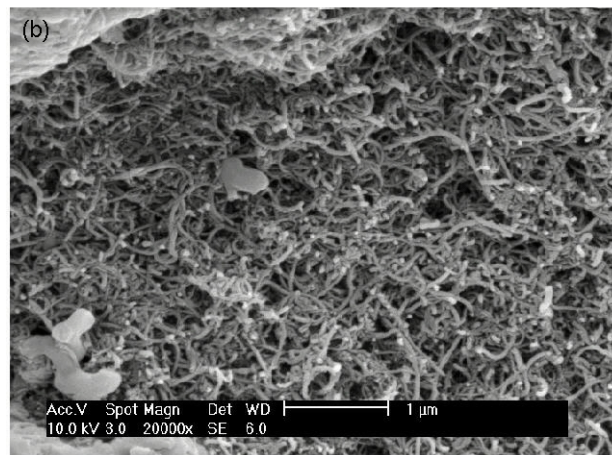
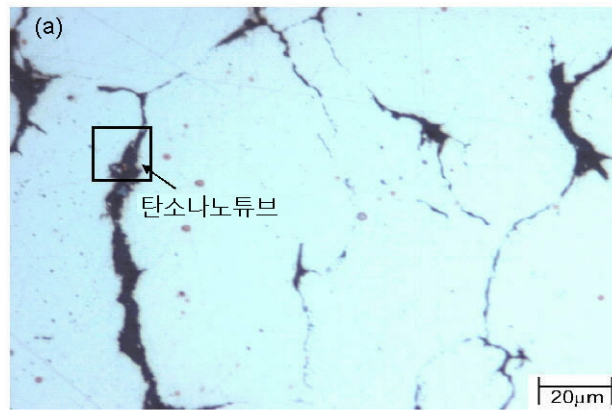
도면3



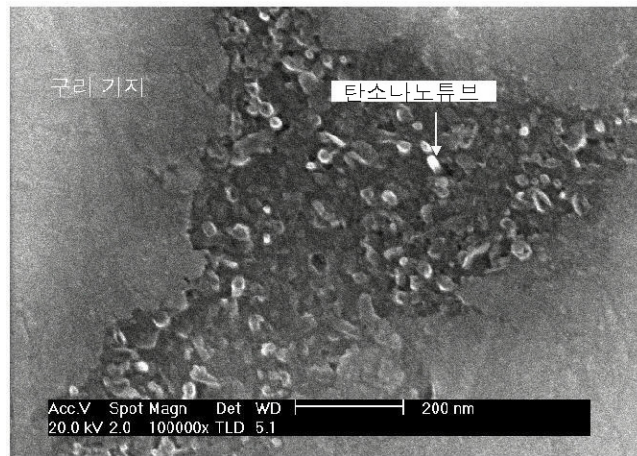
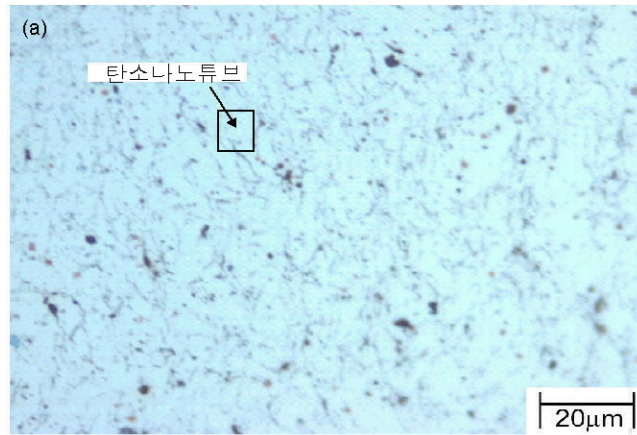
도면4



도면5



도면6



도면7

