(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
B22F 9/18

(11) 공개번호 10-2005-0012556
(43) 공개일자 2005년02월02일

(21) 출원번호 10-2003-0051549
(22) 출원일자 2003년07월25일

(71) 출원인 한국과학기술원
대전 유성구 구성동 373-1

(72) 발명자 홍순형
대전광역시유성구어은동99한빛아파트121동301호

차승일
대전광역시유성구구성동373-1한국과학기술원재료공학과

김경태
대전광역시유성구구성동373-1한국과학기술원재료공학과

홍성현
경상남도창원시상남동66번지한국기계연구원재료연구부

(74) 대리인 황이남

심사청구 : 있음

(54) 탄소나노튜브가 강화된 금속 나노복합분말 및 그 제조방법

요약

본 발명은 (a) 탄소나노튜브를 적당한 분산용매에 분산시키는 단계; (b) 상기 분산용액을 초음파 처리하는 단계; (c) 단계 b의 분산용액내에 수용성 금속염 또는 금속 수화물을 균일하게 혼합하는 단계; (d) 단계 c의 분산 혼합용액을 초음파 처리하는 단계; (e) 단계 d의 분산 혼합용액을 건조 및 하소하는 단계; 및 (f) 단계 e에서 제조된 금속산화물 나노복합분말을 환원하는 단계를 포함하는 탄소나노튜브가 기지내에 분산된 금속계 나노복합분말의 제조방법을 제공한다.

상기 구성에 의하면 탄소나노튜브가 금속 분말내에 균일하게 분산된 나노복합분말을 제조할 수 있다. 제조된 탄소나노튜브가 강화된 금속계 나노복합분말은 기존의 탄소나노튜브를 이용한 금속계 혼합분말 또는 복합재료에서 탄소나노튜브의 응집으로 인한 특성저하를 방지할 수 있다.

대표도

도 2

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 종래기술에 따라 제조된 금속 복합분말의 SEM 사진 [(a) 탄소나노튜브가 금속 표면에 응집된 모습을 보여주

는 SEM사진, (b) 금속 복합분말 표면을 덮고 있는 탄소나노튜브 응집체의 확대 SEM사진].

도 2는 본 발명에 따른 탄소나노튜브/금속 나노복합분말의 개념도 [(a) 탄소나노튜브가 결정립계를 가로지르며 금속분말 내부에 강화된 모습, (b) 탄소나노튜브 응집체가 결정립계를 가로지르며 금속분말 내부에 강화된 모습]

도 3은 본 발명에 따른 탄소나노튜브/금속 나노복합분말 제조방법의 공정도

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 탄소나노튜브/구리 산화물계 나노복합분말의 미세조직과 성분분석 결과[(a) 하소공정을 거친 구리산화물 복합분말의 SEM 사진, (b) 하소공정을 거친 구리산화물 복합분말의 XRD분석 결과]

도 5는 본 발명의 제조방법에 사용되는 환원공정용 환원가스로의 개략적 구성도

도 6은 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 제조된 탄소나노튜브/구리 나노복 합분말의 미세조직과 성분분석 결과. [(a) 환원공정을 거친 탄소나노튜브/구리 나노복합분말의 SEM 사진, (b) 환원공정을 거친 구리 탄소나노튜브/구리 나노복합분말의 XRD분석결과]

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 탄소나노튜브로 강화된 금속 나노복합분말의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 탄소나노튜브가 응집됨이 없이 금속 기지내에 균일하게 분산된 나노복합분말의 제조방법에 관한 것이다.

탄소나노튜브와 원료 금속 또는 세라믹 분말의 혼합 및 합성에 관한 연구는 수년간에 걸쳐서 진행되어왔다. 특히, 중국의 B.Q. Wei[Carbon 37(1999) 855-858, B.Q. Wei et al] 그룹과 S.R. Dong[Materials Science and Engineering, A313, 2001, p83-87, S.R. Dong et al.] 연구그룹들이 탄소나노튜브로 강화된 알루미늄 또는 구리기지 복합재료를 분말 혼합 및 소결공정에 의해 제조하고 그 특성을 평가해 보았으나, 나노튜브의 응집문제를 해결하지 못함에 따라 소결체의 상대밀도가 85 95%로 낮았고, 이에 따라 향상된 특성을 얻지는 못하였다.

이후로는, 현재까지 관련 분야에서 좋은 성과가 나오고 있지 않은 상황이다. 즉, 단순 볼밀링 방법이나, 분말수준의 혼합방법으로는 탄소나노튜브를 분산시키지 못하며, 응집된 탄소나노튜브 내부로 기지재료를 균일 혼합시키기도 어려워 더 이 상의 기술적 진보는 기대할 수 없는 상황이다. 실제로, 응집된 탄소나노튜브는 기지분말이 탄소나노튜브 응집체의 내부로 혼입되지 못하여 탄소나노튜브가 분말표면에 뭉쳐있게 됨에 따라 복합재료의 제조 시 소결능을 떨어뜨리는 원인이 될 뿐 아니라, 제조된 복합재료내에서 그 부분이 기공으로 존재하게 된다.

기존의 방법으로 제조되는 복합분말과 분말 표면의 형상을 도 1(a), (b)에 각각 제시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 볼밀링과 같은 단순혼합 및 분산의 수준이 탄소나노튜브 응집체를 분산시키고 기지분말과 균질 분산시키기에는 부적합함을 확인할 수 있고, 이러한 수준의 분말을 이용하여서는 건전한 상태의 금속복합재료를 얻기는 불가능하다. 이때, '건전한 상태'란 탄소나노튜브가 금속 분말의 표면이 아니라, 금속 분말 내부에 균일하게 분산된 상태를 말한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기한 종래기술의 제반 문제를 해결하기 위해 안출된 것으로, 그 목적은 탄소나노튜브가 금속 기지내에 균일하게 분산되어, 탄소나노튜브의 응집문제를 해결할 수 있는 금속 나노복합분말의 제조방법을 제공함에 있다.

발명의 구성 및 작용

상기 과제를 해결하기 위한 본 발명은 (a) 탄소나노튜브를 적당한 분산용매에 분산시키는 단계; (b) 상기 분산용액을 초음파 처리하는 단계; (c) 단계 b의 분산용액내에 수용성 금속염 또는 금속 수화물을 균일하게 혼합하는 단계; (d) 단계 c의 분산 혼합용액을 초음파 처리하는 단계; (e) 단계 d의 분산 혼합용액을 건조 및 하소하는 단계; 및 (f) 단계 e에서 제조된 금속산화물 나노복합분말을 환원하는 단계를 포함하는 탄소나노튜브가 기지내에 분산된 금속 나노복합분

말의 제조방법을 제공한다.

상기 과정을 통해 제조되는 탄소나노튜브가 기지내에 분산된 금속 나노복합분말은 도 2에 도시된 바와 같다. 도 2a 및 2b를 참조하면, 본 발명에 따른 나노복합분말은 탄소나노튜브가 결정립계를 가로지르며 금속분말 내부에 강화된 형태이거나 (2a), 또는 탄소나노튜브 응집체가 결정립계를 가로지르며 금속분말 내부에 강화된 형태이다 (2b).

이하 본 발명의 내용을 보다 상세히 설명하기로 한다.

탄소나노튜브는 통상 30GPa급의 강도와 1TPa급의 탄성계수를 가진다. 본 발명에 사용 가능한 탄소나노튜브는 특별한 한정을 요하는 것은 아니나, 바람직하게는 가로 세로비(aspect ratio)가 큰 것으로 보다 바람직하게는 10 10,000이 좋다. 또한 바람직하게는 95%이상의 고순도 탄소나노튜브가 좋다. 본 발명의 실시예에서는 탄소나노튜브의 직경이 약 10 40nm이고, 5㎛길이의 튜브 형상이며, 대부분의 금속 복합재료에서 강화재로 사용가능한 탄소나노튜브를 개시하였다.

분산용매는 탄소나노튜브의 다발을 분리시키기 위한 것으로 탄소나노튜브를 관능기화(fucntionalization: 분산용매에서 탄소나노튜브 둘레에 관능기가 생성된 상태)시킬 수 있는 것인 한 특별한 한정을 요하지는 않는다. 이러한 분산용매의 예로는, 물, 에탄올, 질산용액, 톨루엔, N,N-디메틸포름아마이드, 디클로로카벤, 티오닐클로라이드 등이 있으며, 이중에서도 특히 물, 에탄올 및 질산용액은 용액의 특성이 간단하고, 탄소나노튜브 표면에 정전기적 전하 구현 및 카르복실화를 통해 탄소나노튜브의 분산능을 우수하게 한다.

초음파 처리는 분산용매 내에서 탄소나노튜브의 분산을 더욱 촉진시킨다. 이때 적용 가능한 초음파의 조건은 특별히 한정되지는 아니하며, 일반적으로 40 60KHz 정도이면 충분하다. 이러한 요건을 만족하는 장치의 예로는 일반적으로 사용되는 초음파 세척장치가 있으며, 본 발명의 실시예에서는 모델명 08893-16인 콜파머(Cole-Parmer)사의 장치가 이용되었다.

탄소나노튜브/금속 나노복합분말에서 금속 기지재료의 종류는 수용성 금속염 또는 금속 수화물염을 형성하는 대부분의 금속재료가 여기에 포함되며, 그 구체적인 예로는 구리, 니켈, 코발트, 철, 텅스텐 등을 들 수 있다.

탄소나노튜브가 기 분산된 용액에 금속 기지가 될 수 있는 수용성 금속염 또는 금속 수화물을 혼합한 후 2차적인 초음파 처리를 수행한다. 이 경우 초음파 처리는 1차 처리에서와 실질적으로 동일한 조건으로 수행할 수 있다. 다만, 바람직하게는 10시간 이하의 시간동안 40~60kHz의 초음파를 사용하는 것이 좋다. 이러한 이 유는 10시간 이상의 초음파 처리는 오히려 탄소나노튜브 표면에 결함을 발생시켜, 탄소나노튜브 표면의 정렬된 흑연구조를 파괴시킬 우려가 있기 때문이다. 이러한 초음파 처리는 분산용매 내에서 탄소나노튜브와 수용성 염의 고른 분산과 함께, 나아가서는 두 물질 사이의 분자수준의 화학결합을 유도할 수 있다.

건조 및 하소과정은 바람직하게는 탄소나노튜브가 손상을 입지 않는 분위기, 예로는 진공, 수소나 아르곤 또는 질소의 불활성가스 분위기에서 수행하는 것이 좋고, 구체적인 하소조건은 목표로 하는 금속계 기지물질에 따라 조금씩 달라질 수 있다. 그러나, 바람직하게는 탄소나노튜브 강화 금속계 나노복합분말의 제조를 위해서는 다음과 같은 조건들이 설정되도록 하는 것이 좋다.

탄소나노튜브는 공기분위기와 온도 400℃이상에서 급격히 산화되어 소멸하는 현상이 있다. 따라서, 건조조건은 사용한 분산용매에서 수분을 충분히 제거할 수 있는 온도인 80 100℃가 좋고, 시간은 6 12시간으로 충분한 산소 및 공기가 공급되어 이 온도영역에서 불순물인 수분이나 유기용매 등을 충분히 제거 해주는 것이 좋다.

하소조건은 사용하는 재료에 따라 상이할 수 있다. 예를 들면, 400℃이하의 하소온도가 요구되는 기지재료일 경우, 바람직하게는 분위기를 공기분위기로 하고 온도범위를 200 350℃ 정도로 제한하여 탄소나노튜브의 손상을 막으며, 350℃의 온도 이하에서 분말내에 포함된 유기용매 등의 불순물들을 제거하고, 산화물을 생성시키도록 한다. 만일, 온도가 200℃미만일 경우에는 사용한 유기용매 등이 완벽 하게 제거되지 않을 우려가 있으므로 상기 온도범위에서 수행하는 것이 바람직하다. 이때 안정한 산화물을 얻기 위한 하소시간은 대략 1 4시간 정도로 한다. 또한, 400℃ 이상의 하소온도가 요구되는 기지재료일 경우, 바람직하게는 분위기를 저진공(약 10^{-1} torr)상태로 하여 고온 및 공기에 의한 탄소나노튜브의 손상을 최대한 방지하면서, 안정한 산화물을 생성할 수 있는 온도 범위인 400 1700℃에서 수행하는 것이 좋다. 1700℃이상의 온도에서는 비록 저 진공 상태라고는 하지만, 적은 량이더라도 산소에 의한 탄소나노튜브의 손상이 우려되므로, 가급적 400℃이상의 하소온도를 요구하는 재료는 하소온도가 1700℃이상을 넘지 않도록 하는 것이 바람직하다. 또한 안정한 산화물을 제조하기 위해서 400℃이상의 하소온도가 요구되는 금속계 재료의 경우, 기본적으로 80 100℃, 6 12시간의 건조공정 외에 추가로 300 350℃의 온도범위에서 건조공정을 6 12시간동안 더 수행하여 분말에 미리 충분한 공기를 공급하여 주는 것이 좋다. 이를 통해 저진공 상태에서도 안정한 산화물을 생성할 수 있다.

본 발명의 후술하는 바람직한 실시예에는 하소온도가 400℃이하인 금속계 재료로서 구리 산화물로 제조되는 복합분말을 제시하였다.

상기와 같이, 건조과정을 통해서는 수소, 수증기, 질소 등의 기체를 제거할 수 있고, 하소공정을 통해서는 안정한 탄소나노튜브/금속산화물 나노복합분말을 제조할 수 있게 된다.

하소가 끝난 상태의 상기 탄소나노튜브/금속산화물 나노복합분말은 환원공정 을 통해 상기 분말내의 금속산화물에서 금속과 결합된 산소를 분리시키는 공정이 요구된다. 환원공정을 수행하는 로(furnace)의 예가 도 5에 도시되어 있다. 환원공정은 특별한 한정을 요하는 것은 아니나, 바람직하게는 상기 나노복합분말을 환원가스분위기 예를 들면, CO 가스, CO_2 가스 또는 수소가스의 환원분위기에서 100 1000℃의 온도범위에서 환원시키는 공정을 포함한다. 이중에서 특히, 수소가스는 환원공정 중 탄소나노튜브에 영향을 주지 않고, 금속산화물의 산소와 결합하여 금속으로 전환시키기에 가장 용이한 원소로서 100 1000℃의 넓은 온도범위와 1 10시간 정도의 장시간의 환원공정에도 사용이 가능하다는 장점이 있다. 단, 산소와 수소는 반응으로 인해 폭발할 위험성이 있고, 산소의 존재는 탄소나노튜브의 산화에도 지대한 영향을 미치기 때문에 고온 수소분위기의 열처리를 위해서는 로내에 산소가 존재하지 않아야 한다. 또한, CO 가스, CO_2 가스는 위와 같은 수소가스를 대체하여 사용할 수 있지만, 여기서 주의할 것은 탄소나노튜브가 기본적으로 산소에 의해 구조가 쉽게 파괴될 수 있는 재료이므로 500℃이상의 고온에서는 산화방지를 위해 사용을 자제하는 것이 바람직하며, 500℃이하에서 제한적으로 사용하는 것이 좋다.

상기 이외의 환원조건으로서 환원온도와 환원가스의 유량과 같은 변수들은 목표로 하는 금속계 기지물질이 정해지면 실험을 수행하여 최적조건을 결정할 수 있다.

도 3은 본 발명에 의한 탄소나노튜브 강화 금속 나노복합분말을 제조하는 공정도로서, 이하 본 발명을 도 3의 공정에 의한 실시예로서 보다 자세히 설명하기로 한다. 실시예에 개시된 기지로는 구리 분말이며, 이를 위해 혼합된 재료는 수용성 구리염이 이용되었다. 다만 본 실시예는 본 발명의 내용을 이해하기 위해 제시되는 것일 뿐이며 당업자라면 본 발명의 기재를 통해서 다양한 기지물질로 그 적용을 확대할 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 권리범위가 이들 실시예에 한정되어지는 것으로 해석되어져서는 아니된다

<실시예 1>

본 실시예에서는 하소온도가 400℃이하인 탄소나노튜브/구리 나노복합분말을 제조하였다. 그 첫 단계로서 분산용매인 에탄올 300ml에 다중벽 탄소나노튜브(직경: 약 10 40nm, 길이: 5㎛, 제조사: (주)나노텍) 20mg을 첨가한 후, 여기에 콜파머사의 08893-16 초음파 세척장치를 이용하여 50W, 45kHz 강도의 초음파를 2시간 동안 처리하였다. 위 공정을 통해 에탄올 용액내에 탄소나노튜브를 분산시킨 분산용액을 제조하였다. 이러한 공정은 탄소나노튜브의 분산과 함께 구리염이 탄소나노튜브 분말사이로 확산되는 경로를 열어주게 한다.

분산 공정 후에 탄소나노튜브의 부피분율을 10vol%로 제조하기 위하여 구리염 ($Cu(CH_3COO)_2$) 3g을 위 제조된 분산용액에 첨가한 후, 분산 공정에서와 같은 50W, 45kHz 강도의 초음파공정을 2시간 동안 수행하였다. 이러한 공정은 용액내에 서 탄소나노튜브와 구리 분자의 고른 분산과 초음파로 인한 분자수준의 화학결합을 유도한다.

초음파 처리 후에 얻어진 용액을 약 80 100℃정도로 8시간 동안 가열하여 수분을 증발시킨 후, 공기 중에서 온도 300 350℃ 조건에서 4시간 동안 하소(calcination)시켰다. 이에 의해 불필요한 유기용매를 제거하고, 충분한 산소공급을 통해 안정한 산화물을 제조할 수 있었다. (도 4a,4b참조)

하소공정을 거친 후 환원공정은 도 5에 도시된 로에서 수행하였다. 이때, 환원공정은 수소 가스 분위기하에 200℃로 2시간 동안 수행되었다.

환원공정을 거친 후 획득한 분말의 종류와 상을 확인하기 위하여 XRD 분석을 실시하였으며, 이로부터 얻어진 기지분말의 조성은 도 6(a)에서 확인할 수 있는 바와 같이 탄소나노튜브/구리(Cu) 나노복합분말이 생성되었음을 확인할 수 있다.

환원공정 후 획득한 분말의 상태는 도 6(b)의 SEM 사진에서와 같이, 탄소나노튜브/구리 나노복합분말의 모습을 확인할 수 있으며, 기존의 방법으로 제조한 복합분말과 비교하여 모폴로지가 크게 향상되었음을 알 수 있다. 또한, 하기 표 1에서와 같이 초기 설계한 부피분율은 공정이 끝난후에도 측정결과와 비교할때 일치함을 확인할 수 있다. 이는 복합재료 제조시 부피분율의 설계가 매우 용이함을 시사한다.

<표 1> 탄소나노튜브/구리 나노복합분말내 함유된 탄소나노튜브 분율 측정 결과

초기 설계된 탄소나노튜브의 분율

탄소나노튜브(g)	첨가된 구리염 수화물양(g)	수화물 내 구리양(g)	**탄소나노튜브 질량분율(wt%)**	**탄소나노튜브 부피분율(vol%)**
0.02	3	0.95	**2.5**	**10**
나노복합분말내의 탄소나노튜브 분율				
		측정된 탄소 질량분율(wt%)	**부피분율 (vol%)**	
하소 후 구리산화물 분말		2.3	10	
환원 후 구리분말		2.3	10	

발명의 효과

본 발명에 의하면 탄소나노튜브가 금속 기지내에 균일하게 분산되어 있어, 기존의 탄소나노튜브를 이용한 분말 및 복합재료의 문제점이었던 탄소나노튜브의 응집문제를 해결할 수 있다. 또한 나노복합분말을 제조하기 위해 요구되는 장치설비의 부담이 없고, 제조과정이 쉬워 대량생산이 용이하다.

기존의 탄소나노튜브에 대한 연구가 나노튜브의 분산, 기초적인 기능화(fucntionalization) 및 배열 등 특히 전자소자 분야에 국한되던 것이 비해, 본 발명은 탄소나노튜브를 이용하는 금속 복합재료 제조의 기반이 되는 기술을 제공할 수 있다. 따라서, 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 분말은 그 자체로는 고부가가치의 연마제나 내마모 코팅소재로서 사용이 가능하며, 소결능이 높아 벌크화가 용이하여 향후 탄소나노튜브를 이용한 우주항공산업, 고성능 기계부품산업, 의료산업 등 기존 금속 복합재료의 전분야에 걸쳐 응용이 가능하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.
(a) 탄소나노튜브를 적당한 분산용매에 분산시키는 단계; (b) 상기 분산용액을 초음파 처리하는 단계; (c) 단계 b의 분산용액내에 수용성 금속염 또는 금속 수화물을 균일하게 혼합하는 단계; (d) 단계 c의 분산 혼합용액을 초음파 처리하는 단계; (e) 단계 d의 분산 혼합용액을 건조 및 하소하는 단계; 및 (f) 단계 e에서 제조된 금속산화물 나노복합분말을 환원하는 단계를 포함하는 탄소나노튜브가 기지내에 분산된 금속 나노복합분말의 제조방법

청구항 2.
제 1항에 있어서,

단계 a의 분산용매는 물, 에탄올, 질산용액, 톨루엔, N,N-디메틸포름아마이드, 디클로로카벤, 티오닐클로라이드의 군에서 선택되는 적어도 1종임을 특징으로 하는 제조방법

청구항 3.
제 1항에 있어서,

금속은 구리, 니켈, 코발트, 철, 텅스텐의 군에서 선택됨을 특징으로 하는 제조방법

청구항 4.
제 1항에 있어서, 건조과정은 80 100℃에서 수행함을 특징으로 하는 제조방법

청구항 5.
제 1항에 있어서, 400℃이하의 하소온도가 요구되는 기지재료일 경우, 상기 하소과정은 공기분위기하에서 200 350℃ 정도로 수행함을 특징으로 하는 제조방법

청구항 6.
제 1항에 있어서, 400℃이상의 하소온도가 요구되는 기지재료일 경우, 상기 하소과정은 저진공 상태하에서 400 1700℃ 정도로 수행함을 특징으로 하는 제조방법

청구항 7.
제 6항에 있어서, 400℃이상의 하소온도가 요구되는 기지재료일 경우, 300 350℃의 온도범위에서 추가적으로 건조공정을 더 수행함을 특징으로 하는 제조방법

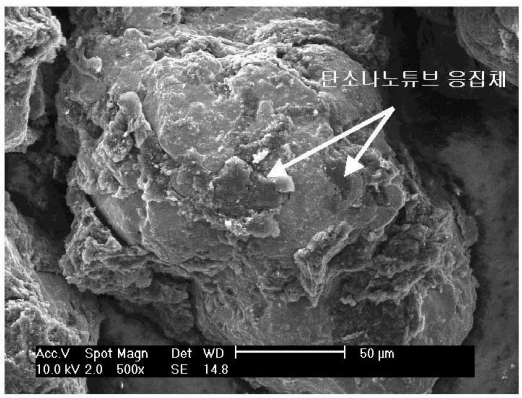
청구항 8.
제 1항에 있어서, 단계 f의 환원공정은 환원가스 분위기에서 수행됨을 특징으로 하는 제조방법

청구항 9.
제 1항에 있어서, 단계 f의 환원공정은 수소가스, CO가스, 또는 CO_2 가스 분위기에서 수행됨을 특징으로 하는 제조방법

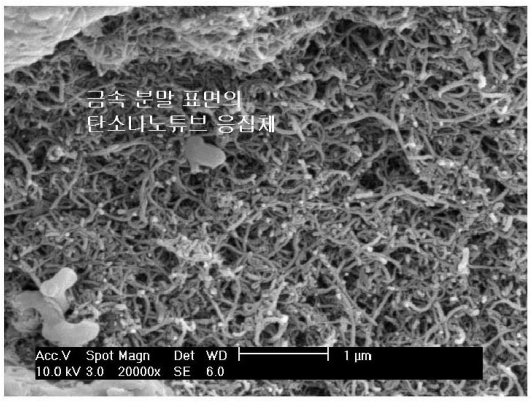
청구항 10.
제 1항의 방법으로 제조되는 탄소나노튜브가 기지내에 분산된 금속계 나노복 합분말

도면

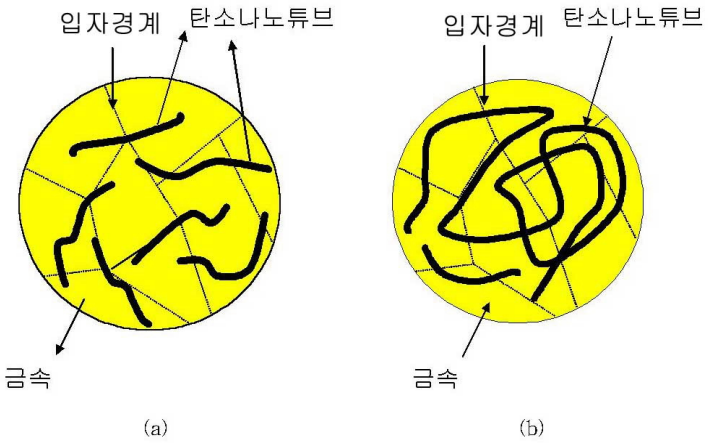
도면1a



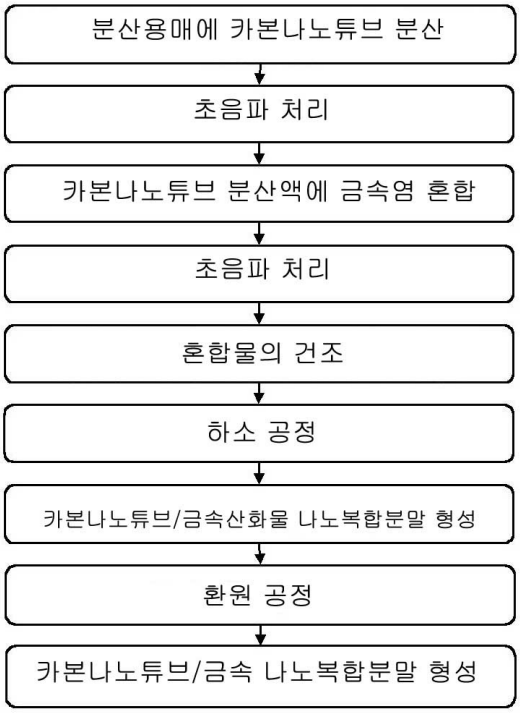
도면1b



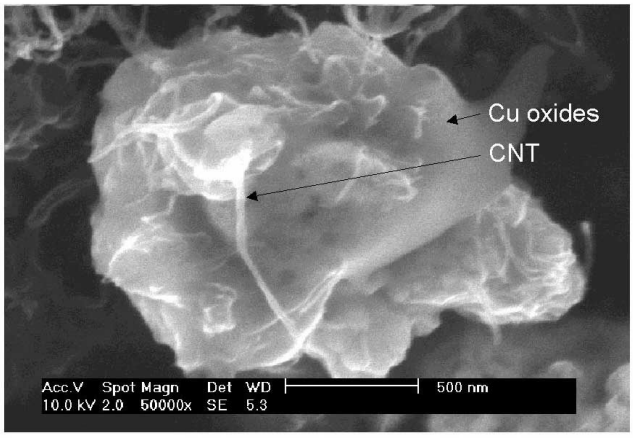
도면2


입자경계
탄소나노튜브
금속
(a)
입자경계
탄소나노튜브
금속
(b)

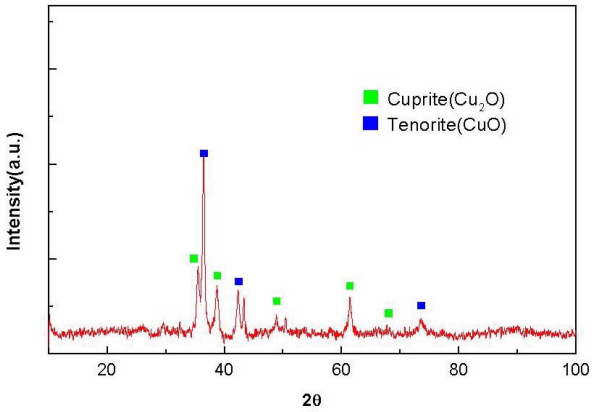
도면3


분산용매에 카본나노튜브 분산
초음파 처리
카본나노튜브 분산액에 금속염 혼합
초음파 처리
혼합물의 건조
하소 공정
카본나노튜브/금속산화물 나노복합분말 형성
환원 공정
카본나노튜브/금속 나노복합분말 형성

도면4a


Cu oxides
CNT
Acc.V Spot Magn Det WD 500 nm
10.0 kV 2.0 50000x SE 5.3

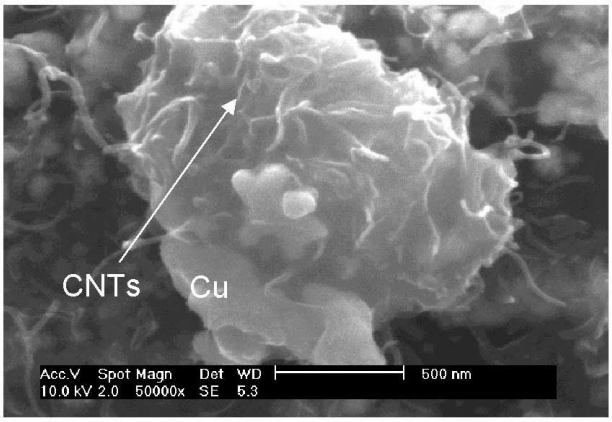
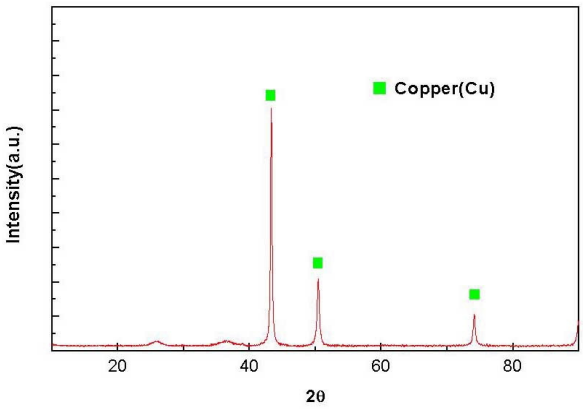
도면4b



도면5

환원로

도면6a



도면6b