



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년08월14일
(11) 등록번호 10-1173847
(24) 등록일자 2012년08월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 3/00 (2006.01) C01B 31/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0010573
(22) 출원일자 2010년02월04일
심사청구일자 2010년02월04일
(65) 공개번호 10-2010-0090216
(43) 공개일자 2010년08월13일
(30) 우선권주장
1020090009366 2009년02월05일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020060118681 A*
KR1020090056242 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 대유신소재
광주광역시 서구 화운로230번길 28 (화정동)
성균관대학교산학협력단
경기도 수원시 장안구 서부로 2066, 성균관대학교
내 (천천동)
(72) 발명자
소강표
전라북도 남원시 보절면 진목1길 27
김은선
경기도 부천시 오정구 고리울로8번길 96, 101호
(고강동, 한솔빌라트)
이영희
전라북도 전주시 덕진구 와룡로 50, 쌍용아파트
2차 201동 604호 (송천동2가)
(74) 대리인
이종승, 권형중, 김문재

전체 청구항 수 : 총 9 항

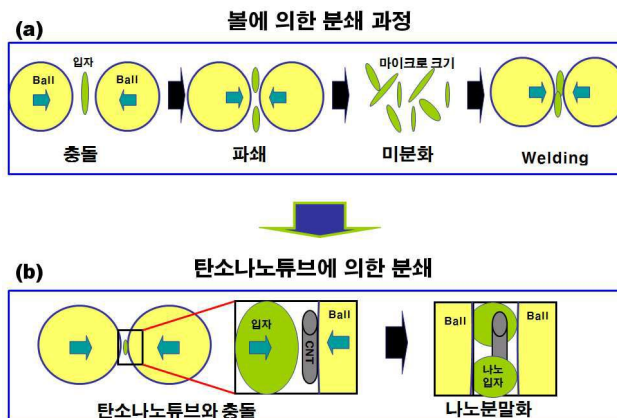
심사관 : 최신혜

(54) 발명의 명칭 **탄소나노튜브를 이용하여 제조된 나노입자 및 그 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 탄소나노튜브를 이용하여 나노입자를 제조하는 방법 및 이 방법에 의하여 제조된 나노입자를 제공한다. 본 발명은 물리적으로 견고한 구조를 가지고 화학적으로 단단한 결합을 형성하고 있는 탄소나노튜브를 이용하여 금속, 고분자 및 세라믹 등의 분말 입자를 나노 크기로 분쇄하는 것을 특징으로 한다. 또한 이러한 방법을 통하여 제조된 나노입자는 크기가 작고 탄소나노튜브를 포함하고 있으므로 산화력이 좋은 금속에 이용할 경우 고체연료 및 화약 등 발화성이 필요한 응용분야에 적용할 수 있다. 또한, 탄소나노튜브는 기계적 특성과 전기 전도도가 우수함으로 그와 관련한 제품에 적용할 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

(i) 분말 입자와 50wt%의 탄소나노튜브의 혼합물을 준비하는 단계; 및
 (ii) 상기 혼합물을 볼밀(ball mill)하여 분쇄하는 단계를 포함하고,
 상기 볼밀 전 탄소나노튜브의 결정성을 향상할 수 있는 방법인 열처리하는 단계를 포함하며,
 단계 (i)에서 아르곤(Ar)으로 퍼징(purging)하는 단계를 추가로 포함하며 볼밀(ball mill)로 0.5 시간 내지 12 시간 동안 100 rpm 내지 5000 rpm으로 분쇄함을 특징으로 하는 나노입자를 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브, 이중벽 탄소나노튜브, 얇은 다중벽 탄소나노튜브 및 다중벽 탄소나노튜브로 구성된 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물임을 특징으로 하는 나노입자 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
 분말 입자는 금속임을 특징으로 하는 나노입자 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,
 금속은 금, 은, 구리, 알루미늄, 망간, 철, 주석, 아연 및 티타늄으로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나임을 특징으로 하는 나노입자 제조방법.

청구항 5

제3항에 있어서,
 금속은 알루미늄임을 특징으로 하는 나노입자 제조방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

(i) 고분자 분말 입자와 50wt%의 탄소나노튜브의 혼합물을 준비하는 단계; 및

(ii) 상기 혼합물을 볼밀(ball mill)하여 분쇄하는 단계를 포함하고,

상기 볼밀 전 탄소나노튜브의 결정성을 향상할 수 있는 방법인 열처리하는 단계를 포함하며,

상기 고분자는 폴리포스파젠, 폴리락타이드, 폴리락티드-코-글리콜라이드-폴리카프로락톤, 폴리안하이드라이드, 폴리말릭산, 폴리알킬시아노아크릴레이트, 폴리하이드록시부틸레이트, 폴리카보네이트, 포리오르소에스테르, 폴리에틸렌글리콜, 폴리-L-라이신, 폴리글리콜라이드, 폴리메틸메타아크릴레이트 또는 폴리비닐피롤리돈인 나노입자를 제조하는 방법.

청구항 16

볼밀(ball mill)에 의해 50wt%의 탄소나노튜브로 분쇄된 고분자 분말 입자 및 탄소나노튜브를 포함하고,

상기 고분자는 폴리포스파젠, 폴리락타이드, 폴리락티드-코-글리콜라이드-폴리카프로락톤, 폴리안하이드라이드, 폴리말릭산, 폴리알킬시아노아크릴레이트, 폴리하이드록시부틸레이트, 폴리카보네이트, 포리오르소에스테르, 폴리에틸렌글리콜, 폴리-L-라이신, 폴리글리콜라이드, 폴리메틸메타아크릴레이트 또는 폴리비닐피롤리돈인 나노입자 복합체.

청구항 17

(i) 세라믹 분말 입자와 50wt%의 탄소나노튜브의 혼합물을 준비하는 단계; 및

(ii) 상기 혼합물을 볼밀(ball mill)하여 분쇄하는 단계를 포함하고,

상기 볼밀 전 탄소나노튜브의 결정성을 향상할 수 있는 방법인 열처리하는 단계를 포함하며,

상기 세라믹은 산화물로서 알루미늄(Alumina), 지르코니아(Zirconia) 등, 탄화물로서 텅스텐카바이드(WC), 티타늄카바이드(TiC), 실리콘카바이드(SiC) 등, 질화물로서 큐빅보론질화물(CBN), 티타늄질화물(TiN) 또는 실리콘질화물(Si₃N₄)인 나노입자를 제조하는 방법.

청구항 18

볼밀(ball mill)에 의해 50wt%의 탄소나노튜브로 분쇄된 세라믹 분말 입자 및 탄소나노튜브를 포함하고,

상기 세라믹은 산화물로서 알루미늄(Alumina), 지르코니아(Zirconia) 등, 탄화물로서 텅스텐카바이드(WC), 티타늄카바이드(TiC), 실리콘카바이드(SiC) 등, 질화물로서 큐빅보론질화물(CBN), 티타늄질화물(TiN) 또는 실리콘질화물(Si₃N₄)인 나노입자 복합체.

명세서

기술분야

본 발명은 나노입자를 제조하는 방법에 관한 것으로 탄소나노튜브를 이용하여 분말 입자를 나노 크기로 분쇄하여 제조하는 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 나노입자는 입자의 크기가 자외선이나 가시광의 파장에 비해 훨씬 작고, 입자의 질량에 비해 상대적으로 커다란 결정입계(grain boundary)를 형성하고 벌크(bulk) 물질에 비해 많은 수의 원자나 분자가 계면에 위치하게 되므로 마이크로/나노 하이브리드 구조를 형성할 뿐 아니라 입자의 크기와 형태(morphology)에 따라 물리, 화학적, 광학적 특성을 변화시킬 수 있다.
- [0003] 나노입자의 응용 측면에서는 촉매, 광전자, 신소재, 비선형 광학, 의학을 포함한 생명공학 등의 광범위한 분야에서 활발한 연구가 진행되고 있다.
- [0004] 나노입자는 유기물(예를 들면, 고분자), 무기물(예를 들면, 금속), 세라믹 등이 있다. 나노입자의 제조방법은 유기물의 경우 현탁중합, 유화중합, 분산중합 등으로 고분자 중합법과 자기 조립법 등이 있다. 무기물은 유기 금속 전구체의 열분해법, 진공 증착법, 콜로이드법, 전해 및 무전해 환원법 등이 있다.
- [0005] 용액 방법을 이용한 예로 은나노 제조방법(국내출원 10-2006-0101844)을 들 수 있는데, 극성 용매에 은을 포함한 화합물을 용해한 후 환원제를 사용하는 방법이다. 이와 같은 방법을 이용하여 제조된 은 나노입자는 균일한 반면에 복잡한 제조 공정이 필요하기 때문에 제조량의 한계성을 지닌다.
- [0006] 나노입자를 제조하는 방법에 대한 또 다른 예로 기상응축 방법(국내출원 10-2007-7004335)을 들 수 있는데, 이 방법은 금속을 고온과 고진공으로 증발시켜 급속하게 응축시키는 방법이다. 증발된 기체 상태의 금속원자들이 급속하게 냉각될 경우 응축이 빠르게 이루어진다. 따라서 많은 양의 결정핵이 생성되고 결정과 입자는 작아지게 된다. 그러한 원리를 이용하여 나노입자가 생성되게 된다. 이 방법 또한 고열과 고진공 등이 소요되고 나노입자를 제조하기 위해서는 모두 증발시켜야 하기 때문 생산량의 제한이 있게 된다.
- [0007] 기존의 이러한 나노입자 제조방법은 원자나 이온에서 클러스터를 쌓아가는 나노구조 제조방법인 바텀-업(bottom-up) 방식이라 불리는 방법을 사용하고 있다. 그 때문에 이 방법의 단점은 초기 원자나 이온들을 생성하여야 하는 공정이 요구 되고 나노 크기로 결정을 제어해야 한다. 용액 방법의 경우 밀도를 제어해야 하고 증발법의 경우 기체원자를 생성해야 한다. 따라서 생산성의 한계를 나타내게 된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 목적은 탄소나노튜브를 이용하여 나노입자를 제조하는 방법을 제공하는 것이다. 탄소나노튜브는 구조적으로 안정하여 기계적인 성질이 우수하다. 따라서 탄소나노튜브가 물질에 충돌하여 충격을 가할 시 물질을 분쇄할 수 있다. 또한 나노 크기를 가지고 있기 때문에 물질을 나노 크기로 분쇄가 가능하게 된다. 이러한 기존과는 다른 새로운 방법을 이용하여 벌크(bulk) 물질을 나노입자로 제조하는 방법을 제공한다.
- [0009] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 방법으로 제조된 나노입자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기 목적에 따라, 본 발명은
- [0011] (i) 분말 입자와 탄소나노튜브의 혼합물을 준비하는 단계; 및
- [0012] (ii) 상기 혼합물을 볼밀(ball mill)하여 분쇄하는 단계
- [0013] 를 포함하는 나노입자를 제조하는 방법을 제공한다.
- [0014] 상기 단계 (i)에서, 아르곤(Ar)으로 퍼징(purging)하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0015] 상기 단계 (ii)에서, 볼밀(ball mill)은 0.5 시간 내지 12시간 동안 100 rpm 내지 5000 rpm으로 분말 입자와 탄소나노튜브의 혼합물을 분쇄할 수 있다.

- [0016] 본 발명의 일 구체예로서, 본 발명은
- [0017] (i) 분말 입자와 탄소나노튜브를 혼합하는 단계;
- [0018] (ii) 상기 혼합물에 충격을 가할 수 있는 매개체로의 불을 투입하는 단계;
- [0019] (iii) 상기 혼합물과 불을 컨테이너 속에 밀봉하는 단계; 및
- [0020] (iv) 상기 혼합물과 불이 포함된 컨테이너를 물리적으로 회전시켜 볼밀(ball mill) 과정으로 분쇄하는 단계
- [0021] 를 포함하는 나노입자를 제조하는 방법을 제공한다.
- [0022] 또한, 본 발명은 볼밀(ball mill)에 의해 탄소나노튜브로 분쇄된 분말 입자 및 탄소나노튜브를 포함하는 나노입자 복합체를 제공한다.
- [0023] 본 발명에서 나노입자를 제조하기 위하여 이용하는 탄소나노튜브로는 단일벽 탄소나노튜브(single walled carbon nanotube, SWNT), 이중벽 탄소나노튜브(duble-walled carbon nanotube, DWNT), 얇은 다중벽 탄소나노튜브(thin multi-walled carbon nanotube), 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube, MWNT)로 구성된 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 탄소나노튜브는 sp^2 혼성 결합을 가진 탄소로 이루어져 있고 구조적으로 안정한 형태를 이루고 있다. 그 때문에 강철보다 100 배 이상 강한 기계적 특성을 보이고 있다.
- [0024] 본 과정을 수행하기 위해서는 탄소나노튜브에 물리적인 충격을 주어 분말 입자를 분쇄하도록 해야 한다. 그렇게 하기 위해서는 탄소나노튜브에 물리적인 충격을 줄 수 있는 볼밀(ball mill) 공정이 필요하다. 또한 일반적인 볼밀에서는 분말 입자를 분쇄하는 과정에서 분말 입자의 크기가 작아지는데 어느 임계크기가 되면 다시 입자끼리의 접합(welding)이 이루어져 커지게 된다. 탄소나노튜브는 분말 입자의 표면에 붙어 이러한 현상을 막을 수 있게 된다.
- [0025] 본 발명의 제조방법은 볼밀에 의한 분말 입자 분쇄 과정과 탄소나노튜브에 의한 나노입자 생성과정으로 나뉘진다. 나노입자가 효과적으로 생성되기 위해서 볼밀 전 탄소나노튜브의 결정성을 향상할 수 있는 방법인 열처리하는 단계가 포함될 수 있다.
- [0026] 본 발명에 있어서, 나노입자는 금속, 고분자, 또는 세라믹 나노입자를 포함하나, 그 대상은 목적에 따라 다양하게 확대될 수 있다.
- [0027] 본 발명에 있어서, 금속은, 이것에 한정되는 것은 아니지만, 금, 은, 구리, 알루미늄, 망간, 철, 주석, 아연, 티타늄 등이 사용될 수 있다.
- [0028] 또한, 고분자는, 이것에 한정되는 것은 아니지만, 폴리포스파젠, 폴리락타이드, 폴리락티드-코-글리콜라이드-폴리카프로락톤, 폴리안하이드라이드, 폴리말릭산, 폴리알킬시아노아크릴레이트, 폴리하이드록시부틸레이트, 폴리카보네이트, 포리오르소에스테르, 폴리에틸렌글리콜, 폴리-L-라이신, 폴리글리콜라이드, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리비닐피롤리돈 등이 사용될 수 있다.
- [0029] 또한, 세라믹은, 이것에 한정되는 것은 아니지만, 산화물로서 알루미늄(Alumina), 지르코니아(Zirconia) 등, 탄화물로서 텅스텐카바이드(WC), 티타늄카바이드(TiC), 실리콘카바이드(SiC) 등, 질화물로서 큐빅보론질화물(CBN), 티타늄질화물(TiN), 실리콘질화물(Si_3N_4) 등이 사용될 수 있다.

[0030] 본 발명의 명세서에서 사용된 용어 "분말 입자"는 금속 물질, 고분자 물질, 세라믹을 포함하는, 직경이 1 μ m 내지 수십 1 cm 인 입자를 의미한다.

[0031] 본 발명의 명세서에서 사용된 용어 "나노입자"는 직경이 20 nm 내지 900 nm 인 입자를 의미한다.

발명의 효과

[0032] 본 발명은 탄소나노튜브를 이용하여 금속, 고분자, 세라믹 등의 나노입자가 제조되는 것을 확인하였다. 따라서 나노입자를 사용하는 의학, 광학, 재료 등의 다양한 분야에 널리 적용될 수 있다. 또한 이렇게 제조된 나노입자는 나노입자를 이루고 있는 재료의 특성, 재료가 나노입자로 변하면서 나타나는 성질, 및 나노입자에 포함된 탄소나노튜브의 특성이 모두 나타난다. 한 예로 탄소나노튜브를 이용하여 알루미늄 나노입자를 제조한 경우, 알루미늄의 특성인 가볍고 산화가 잘되는 성질, 나노입자의 특성인 입자가 작아지면서 생기는 비표면적이 커지고 결정이 작은 성질, 탄소나노튜브의 기계적, 열적, 전기적 특성 등을 모두 포함할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은 본 발명의 탄소나노튜브를 이용한 나노입자의 제조방법에 관한 단계별 메커니즘을 나타낸 개념도이다.
- 도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 탄소나노튜브를 이용하여 알루미늄 나노입자를 제조하기 위한 공정이다.
- 도 3은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 탄소나노튜브를 이용하여 알루미늄 나노입자의 제조 전과 후의 사진이다.
- 도 4는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 탄소나노튜브를 이용하여 알루미늄 나노입자를 제조하기 위해 사용된 탄소나노튜브와 알루미늄의 전자현미경(SEM) 사진이다.
- 도 5는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 탄소나노튜브를 이용하여 제조된 알루미늄 나노입자의 전자현미경(SEM) 분석 사진이다.
- 도 6은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 탄소나노튜브를 이용하여 제조된 알루미늄 나노입자의 EDS 성분 분석 자료이다.
- 도 7은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 탄소나노튜브를 이용하여 제조된 알루미늄 나노입자의 투과전자현미경(TEM) 분석 자료이다.
- 도 8은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 탄소나노튜브를 이용하여 제조된 알루미늄 나노입자의 입자크기측정(DLS) 자료이다.
- 도 9는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 탄소나노튜브를 이용하여 제조된 알루미늄 나노입자를 사용하여 제조된 시편의 기계적 특성 측정 자료이다.
- 도 10은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 탄소나노튜브를 이용하여 제조된 알루미늄 나노입자를 적용한 주조용 알루미늄의 전기전도도를 측정한 자료이다.
- 도 11은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 탄소나노튜브를 이용하여 제조된 알루미늄 나노입자의 산화성을 측정한 사진이다.
- 도 12는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 탄소나노튜브를 이용하여 제조된 알루미늄 나노입자의 산화성을 측정한 DTA자료이다.
- 도 13은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 탄소나노튜브를 이용하여 제조된 고분자 나노입자의 제조 전과 후의 사진이다.
- 도 14는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 탄소나노튜브를 이용하여 제조된 고분자 나노입자의 전자현미경(SEM) 분석 사진이다.

도 15는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 탄소나노튜브를 이용하여 제조된 세라믹 나노입자의 제조 전과 후의 사진이다.

도 16은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 탄소나노튜브를 이용하여 제조된 세라믹 나노입자의 제조 전과 후의 전자 현미경(SEM) 분석 사진이다.

도 17은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 탄소나노튜브를 이용하여 제조된 나노입자의 응용가능성에 대한 개념도이다.

도 18은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 탄소나노튜브를 이용하여 제조된 철 나노입자의 제조 전과 후의 전자 현미경(SEM) 분석 사진이다.

도 19는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 탄소나노튜브를 이용하여 제조된 티타늄 나노입자의 제조 전과 후의 전자 현미경(SEM) 분석 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 본 발명은 탄소나노튜브를 이용하여 나노입자를 제조하는 방법을 제공한다. 탄소나노튜브는 sp^2 혼성 결합을 가진 탄소로 이루어져 있고 구조적으로 안정한 형태를 이루고 있다. 그 때문에 강철보다 100 배 이상 강한 기계적 특성을 보이고 있다. 본 발명에서는 이러한 탄소나노튜브에 물리적인 힘을 가하여 물질과 충돌하게 한 후 물질을 분쇄하는 방법을 제공한다.

[0035] 본 발명의 제조방법은 크게 볼에 의한 분쇄과정과 탄소나노튜브에 의한 분쇄 과정으로 구성되어 있다. 도 1은 본 발명의 메카니즘을 나타내기 위한 개념도이다. 본 발명을 수행하기 위해서는 도 1 (a)에 나타난 볼밀 시 볼에 의한 미분화 과정이 선행되어야 한다. 볼에 의한 분말 입자의 미분화 과정이 진행이 되면 일반적인 경우 입자는 더 이상 작아지지 못하고 입자끼리의 접합(welding)이 일어난다. 그 때문에 볼밀에 의한 분쇄 방법으로 인하여 입자의 크기를 줄이는 것은 한계가 있다. 그러나 탄소나노튜브를 이용하면 입자끼리의 접합(welding)이 되는 과정을 억제할 수 있을 뿐 아니라 탄소나노튜브가 입자를 분쇄하는 역할을 한다. 도 1의 (b)에 나타난 개념도에서는 탄소나노튜브가 마이크로 크기의 미세 입자를 나노 크기로 분쇄하는 메카니즘을 나타낸 것이다. 이러한 탄소나노튜브가 마이크로 입자를 분쇄하는 메카니즘을 통하여 금속, 고분자, 세라믹 등의 다양한 종류의 물질 입자들이 분쇄 가능하다.

[0036] 이하, 본 발명을 하기 실시예에 의해 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐 발명의 범위가 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다. 본 발명에서 인용된 문헌은 본 발명의 명세서에 참조로서 통합된다.

[0037] **실시예**

[0038] **실시예 1-1: 탄소나노튜브를 이용한 알루미늄 나노입자의 제조**

[0039] 본 발명의 구체적인 예는 도 2의 알루미늄 나노입자 제조 공정을 따른다. 탄소나노튜브로는 10 ~ 20 nm 두께 및 10 ~ 20 μm 길이의 다중층 탄소나노튜브(한화나노텍, CM95)를 사용하였다. 알루미늄 분말은 크기가 70 μm 로 삼전화학에서 구매한 제품을 사용하였다. 알루미늄 입자와 탄소나노튜브를 SKD 11 소재로 제조된 강철 볼밀 자(태명과학)에 넣고 알루미늄의 산화를 막기 위해 비활성 기체인 아르곤(Ar)으로 퍼징(purging)하였다. 탄소나노튜브는 50 wt%로 사용하였다. 볼밀(ball mill)은 400 rpm으로 각각 1 시간, 3 시간, 6 시간, 12 시간 동안 밀링하였다. 이때, 사용된 볼은 지르코니아 볼(대한, DH.ML 1032) 5mm로 하였다.

[0040] **실시예 1-2: 제조된 알루미늄 나노입자의 분석**

[0041] **가. 사진분석**

[0042] 도 3은 탄소나노튜브를 이용하여 알루미늄 나노입자 제조 후 시료를 디지털 카메라(니콘, koolpix-3700)로 관찰한 사진이다. 도 3의 (a)는 분쇄 과정 전의 50 wt%의 탄소나노튜브와 알루미늄 입자의 사진이다. 도 3의 (b)는 분쇄 후의 알루미늄 나노입자의 사진이다. 알루미늄 나노입자들은 분쇄 후 초기 부피보다 증가되어 관찰되었다. 이로 미루어 보아 알루미늄 입자들이 미세화되어 있음을 관찰할 수 있다.

[0043] **나. 전자현미경(SEM) 분석**

[0044] 도 4는 나노입자 제조 공정 전의 원(Raw) 시료이다. 도 4의 (a)는 탄소나노튜브를 30,000x에서 관측한 전자현미경(SEM)(JEOL, JSM700F) 사진이다. 탄소나노튜브는 10~20 nm의 직경을 가지고 길이는 10~20 μm 의 길이를 갖는다. 도 4의 (b)는 2,000x에서 원(Raw) 알루미늄을 관측한 사진이다. 관측한 알루미늄 입자의 크기는 균일하지 않으며 대부분은 10 μm 이상이다.

[0045] 도 5는 탄소나노튜브를 이용하여 제조된 알루미늄 나노입자의 전자현미경 사진이다. 도 5의 (a)는 1시간 불밀 후 10,000x에서 관측한 전자현미경 사진이다. 1시간 분쇄 후 알루미늄 입자는 덩어리를 이루고 있지만 표면에서 나노입자들이 관찰되는 것을 확인할 수 있다. 도 5의 (b)~(d)는 3~12시간 분쇄 후의 전자현미경 사진이다. 전자현미경 분석 결과 알루미늄 입자는 3 시간 분쇄 처리 후 모두 나노입자로 변하였다. 따라서 알루미늄 입자가 나노입자로 변하는 과정은 1~3시간 사이에 일어나는 것으로 확인되었다.

[0046] **다. 성분 분석(EDS)**

[0047] 도 6은 탄소나노튜브를 이용하여 제조된 알루미늄 나노입자를 EDS(energy dispersive spectroscopy)(Oxford)를 이용하여 성분을 분석한 자료이다. 성분 분석은 벌크 알루미늄 입자를 1 시간 분쇄 후에 측정하였다. 도 6의 (a)는 EDS의 성분 스펙트럼을 나타낸 자료이다. 도 6의 (b)는 (a)의 스펙트럼을 바탕으로 계산한 정량적 성분 분석표이다. 분석표를 관찰한 결과 탄소성분을 포함한 것으로 미루어 보아 알루미늄 나노입자 내에 탄소나노튜브가 포함되어 있음을 예측할 수 있다.

[0048] **라. 투과전자현미경(TEM) 분석**

[0049] 도 7은 알루미늄 나노입자의 투과전자현미경(TEM)(JEOL, JEM2100F) 관측 사진이다. 투과전자현미경은 나노입자를 투과할 수 있어서 입자 내에 있는 탄소나노튜브의 관찰이 가능하다. 투과전자현미경 관측은 알루미늄 입자를 1시간 분쇄 후에 시료를 관측하였다. 도 7의 (a)는 알루미늄 나노 입자의 클러스터를 측정된 자료이다. 도 7의 (b)~(d)는 (a)의 측정 자료에 대한 확대 분석자료이다. 나노입자의 클러스터를 분석한 결과 나노입자 내부와 사이사이에 탄소나노튜브가 포함된 것을 관찰할 수 있다. 이 분석 자료를 통하여 탄소나노튜브는 알루미늄 입자를 분쇄하는 역할을 하는 것을 확인할 수 있다.

[0050] **마. DLS(Dynamic light scattering)를 통한 알루미늄 나노입자의 크기와 분포도 분석**

[0051] 도 8은 DLS(Photal otsuka electronics, ELS-8000) 통하여 알루미늄의 크기에 따른 분포도를 측정된 자료이다. 본 실시예는 5 wt%의 탄소나노튜브를 이용하여 불밀 1시간 이내의 입자크기 분포를 측정하였다. 도 8의 x 축은 불밀 시간이고 y 축은 퍼센트이다. Ds는 1 μm 보다 작은 입자군을 측정된 자료이고 D1은 1 μm 큰 입자군의 분포를 측정하였다. 불 밀 후 30분에서는 입자의 크기 분포는 1 μm 이상과 이하가 차지하는 비율이 각각 50% 수준으로 비슷하다. 불밀 45분 후부터는 1 μm 이하의 입자가 차지하는 비율이 80 % 수준으로 나노입자가 다량으로 제조되는 시점이다. 따라서 알루미늄 입자는 불밀 시간에 따라 나노 크기로 변화되는 것을 확인할 수 있다.

[0052] **바. 기계적 특성 분석**

[0053] 본 실시예에서는 본 발명에서 제조된 알루미늄 나노입자를 사용한 시료의 기계적 특성을 측정하였다. 본 실시예를 위하여 탄소나노튜브를 이용하여 제조된 알루미늄 나노입자를 스파크 플라즈마 소결법으로 소결하였다. 소결 방법은 파우더를 벌크하게 만드는 것으로서 파우더의 입자가 작을수록 기계적 특성이 향상되는 것으로 알려져 있다. 도 9의 (a)는 스파크 플라즈마 소결법으로 소결한 시료의 경도를 측정된 값이다. 경도는 탄소나노튜브의

농도에 따라 측정하였다. 탄소나노튜브를 이용하지 않은 시료에서는 50 Hv의 경도가 나타난 반면에 탄소나노튜브 30 wt%를 이용하여 제조된 시료에서는 500 Hv이상의 경도가 나타났다. 또한 같은 방법으로 제조된 시편을 인장 시편 모양으로 가공하여 인장의 특성을 측정하였다. 원(Raw) 알루미늄의 경우 인장이 93 MPa이 나왔다. 탄소나노튜브를 이용하여 제조된 시료의 경우 탄소나노튜브 1 wt%에서는 134 MPa, 5 wt%의 경우 167 MPa이 나타났다. 즉, 80 % 정도의 인장이 상승하였다. 영률은 원(Raw) 알루미늄 372 MPa, 탄소나노튜브 1 wt%에서 650 MPa, 5 wt%에서는 839 MPa이 나타났다. 즉, 2배 이상의 영률이 향상되었다. 따라서 탄소나노튜브를 이용하여 제조된 나노입자에서 향상된 기계적 특성이 나타났음을 관찰할 수 있다.

[0054] **사. 전기적 특성 분석**

[0055] 본 실시예에서는 탄소나노튜브를 이용하여 제조된 나노입자를 이용한 시료의 전기전도도를 측정하였다. 시료는 탄소나노튜브를 포함한 알루미늄 나노입자에 알루미늄 벌크 입자를 추가하여 접합(welding)한 후 수 밀리 크기로 제조하였다. 그 다음으로 접합(welding)된 입자를 기존 합금인 ALDC 12.1 계열에(주)우신금속, KSD2331) 추가하여 용해하였다. 도 10은 탄소나노튜브를 이용하여 제조된 시료를 용해한 합금의 전기전도도를 측정한 자료이다. 원(Raw) 시료의 경우 84 ohm/sq의 저항이 나온 반면 탄소나노튜브 0.5 wt%를 포함하여 제조된 시료의 경우 52 ohm/sq, 1 wt%의 경우 50 ohm/sq이 나왔다. 본 실시예의 결과로 탄소나노튜브를 이용하여 제조된 나노입자를 이용할 경우 향상된 전기전도도를 얻을 수 있음을 확인하였다.

[0056] **아. 발화 특성분석**

[0057] 본 실시예에서는 알루미늄 나노입자의 산화성을 측정하였다. 일반적으로 알루미늄은 산화력이 높은 물질로 알려져 있다. 알루미늄이 나노입자로 변했을 경우 높은 비표면적 때문에 다량의 알루미늄 원자들의 산화가 동시에 가능하게 된다. 따라서 일반적인 알루미늄 분말과 다른 발화성을 갖는다. 또한 탄소나노튜브는 높은 열전도율을 갖는 물질로 알려져 있다. 그 때문 알루미늄 나노입자 내에 포함되어있는 탄소나노튜브는 나노입자 간의 열을 전달시킬 수 있어서 더욱 효과적으로 산화를 진행시킬 수 있다. 도 11은 탄소나노튜브를 이용하여 제조된 알루미늄 나노입자의 산화성을 측정한 자료이다. 도 11의 (a)는 발화 전의 알루미늄 나노입자 사진이다. 알루미늄 나노입자의 발화는 가스토치를 이용하여 진행시켰다. (b)는 가스토치를 이용하여 발화시킨 후 산화반응이 진행될 때의 사진이다. 산화 반응이 진행되는 동안 적외선 온도계(OPL-7)를 이용하여 온도를 측정한 결과 1200 °C에 다다른 것을 확인하였다. 도 11의 (c)는 산화반응이 완료된 후의 사진이다. 산화 반응이 완료된 알루미늄은 산화 알루미늄으로 되어서 흰색으로 변하였다. 도 12는 DTA(SEICO INST.(일본), Seiko Exstar6000)를 이용하여 알루미늄 나노입자가 산화될 때 발생하는 산화열을 측정하였다. DTA는 물질을 일정한 속도로 온도를 증가시켜 상(phase)이 변화시 발생하는 발열이나 흡열등을 측정하는 장비이다. 본 실시예에서는 10 °C/min의 속도로 1300 °C까지 승온시키며 열의 변화를 관찰하였다. 도 12의 (a)는 상업적으로 구매할 수 있는 3 μm 크기의 알루미늄 입자(삼전화학)를 측정한 자료이다. 알루미늄의 발화는 650 °C 이상에서 진행되며 발화열은 -82.3 kJ/mg이다. 도 12의 (b)는 본 발명에서 제조한 알루미늄 나노입자를 측정한 자료이다. 알루미늄 나노입자에서 측정된 발화열은 -111.6 kJ/mg으로 기존에 상업적으로 제조된 알루미늄 입자보다 높은 발화성을 지닌다. 따라서 본 실시예의 결과로 탄소나노튜브를 이용하여 알루미늄 나노입자를 제조할 경우 높은 산화성을 나타내므로 발화를 시킬 수 있는 폭약이나 우주선 연료, 고체연료 등으로 응용이 가능하다.

[0058] **실시예 1-3: 탄소나노튜브를 이용한 철 나노입자의 제조 및 전자현미경(SEM) 분석**

[0059] 상기 실시예 1-1의 제조방법과 동일한 방법으로 철 나노입자를 제조하였다. 다만, 탄소나노튜브는 10 wt%로 사용하였고, 볼밀(ball mill)은 6시간 동안 밀링하였다.

[0060] 탄소나노튜브를 이용하여 제조된 철 나노입자의 제조 전과 후를 전자현미경(SEM)으로 분석하였다(도 18). 도 18의 (a)는 100x에서 원(raw) 철(Fe) 입자를 관측한 사진이다. 도 18의 (b)는 탄소나노튜브를 이용하여 분쇄한 후의 철 나노입자를 관측한 사진이다. 분석결과, 철 입자의 크기가 1 μm 이하의 나노 크기로 감소하였음을 확인할 수 있다. 따라서 본 발명으로 탄소나노튜브를 이용하여 철 나노입자의 제조가 가능하다.

[0061] **실시예 1-4: 탄소나노튜브를 이용한 티타늄 나노입자의 제조 및 전자현미경(SEM) 분석**

[0062] 상기 실시예 1-1의 제조방법과 동일한 방법으로 티타늄 나노입자를 제조하였다. 다만, 탄소나노튜브는 16 wt%로 사용하였고, 볼밀(ball mill)은 6시간 동안 밀링하였다.

[0063] 탄소나노튜브를 이용하여 제조된 티타늄 나노입자의 제조 전과 후를 전자현미경(SEM)으로 분석하였다(도 19). 도 19의 (a)는 100x에서 원(raw) 티타늄(Ti) 입자를 관측한 사진이다. 도 19의 (b)는 탄소나노튜브를 이용하여 분쇄한 후의 티타늄 나노입자를 관측한 사진이다. 분석결과, 티타늄 입자의 크기가 1 μm 이하의 나노 크기로 감소하였음을 확인할 수 있다. 따라서 본 발명으로 탄소나노튜브를 이용하여 티타늄 나노입자의 제조가 가능하다.

[0064] **실시예 2-1: 탄소나노튜브를 이용한 고분자 나노입자의 제조**

[0065] 본 실시예에서는 탄소나노튜브를 이용하여 고분자 나노입자를 제조하였다. 본 실시예에 사용된 탄소나노튜브는 Bayer에서 제조한 C-150 P를 이용하였다. 고분자는 폴리카보네이트(Polycarbonate)를(Samsung CHEIL INDUSTRIES, ISO-14000) 이용하였다. 본 실시예는 실시예 1-1과 유사한 방법을 사용하였으며, 분쇄시간은 6시간을 하였다. 도 13은 분쇄 전과 후의 사진이다. 도 13의 (a)는 분쇄 전의 사진이며 탄소나노튜브는 20 wt%를 첨가하였다. 도 13의 (b)는 탄소나노튜브를 이용하여 6시간 동안 분쇄한 사진이다. 분쇄 후 겉보기 부피가 커진 것으로 관찰되었다. 이 결과로 미루어 보아 폴리카보네이트 나노입자가 형성되었음을 예측할 수 있다.

[0066] **실시예 2-2: 제조된 고분자 나노입자의 전자현미경(SEM) 분석**

[0067] 도 14는 탄소나노튜브를 이용하여 제조된 폴리카보네이트 나노입자를 전자현미경으로 분석한 자료이다. 도 14의 (a)는 10,000x에서 관측한 원(raw) 탄소나노튜브의 전자현미경 사진이며, 직경은 5~20 nm, 길이는 약 10 μm 이다. 도 14의 (b)는 100x에서 관측한 폴리카보네이트의 전자 현미경 사진이다. 폴리카보네이트 입자의 직경은 100 μm 내외를 사용하였다. 도 14의 (c)는 6시간 동안 분쇄한 폴리카보네이트의 전자현미경 자료(10,000x)이다. 도 14의 (d)는 (c)자료를 1000x로 확대한 것이다. 분석 결과 폴리카보네이트가 탄소나노튜브에 의하여 나노입자로 분쇄되었음을 확인할 수 있다. 따라서 본 발명으로 탄소나노튜브를 이용하여 고분자 나노입자의 제조가 가능하다.

[0068] **실시예 3-1: 탄소나노튜브를 이용한 세라믹 나노입자의 제조**

[0069] 본 실시예에서는 탄소나노튜브를 이용하여 세라믹 나노입자를 제조하였다. 세라믹은 실리콘 카바이드(Silicon carbide)(Aldrich, 357391, 400 mesh)를 사용하였다. 탄소나노튜브는 실시예 2-1과 같이 bayer에서 제조한 C 150-P를 사용하였다. 탄소나노튜브의 농도는 50 wt%로 실시하였다. 본 실시예는 실시예 1-1과 유사한 방법을 사용하였으며, 분쇄시간은 6시간을 하였다. 도 15는 세라믹을 나노입자로 분쇄하기 전과 후의 사진이다. 도 15의 (a)는 나노입자로 분쇄하기 전의 사진이고 (b)는 나노입자로 분쇄한 후의 사진이다. 분쇄 후 겉보기 부피가 커진 것으로 관찰되었다. 이 결과로 미루어 보아 실리콘 카바이드 나노입자가 형성되었음을 예측할 수 있다.

[0070] **실시예 3-2: 제조된 세라믹 나노입자의 전자현미경(SEM) 분석**

[0071] 본 실시예에서는 탄소나노튜브를 이용하여 제조된 실리콘 카바이드 나노입자를 전자현미경으로 분석하였다. 도 16은 실리콘 카바이드 나노입자를 제조하기 전과 후의 전자현미경 관측 사진이다. 도 16의 (a)는 100x에서 원(raw) 실리콘 카바이드를 관측한 사진이다. 입자의 크기는 10~30 μm 이다. 도 16의 (b)는 탄소나노튜브를 이용하여 분쇄한 후의 전자현미경 사진이다. 분석결과 실리콘 카바이드 입자의 크기가 1 μm 이하의 나노 크기로 감소하였음을 확인할 수 있다. 따라서 본 발명으로 탄소나노튜브를 이용하여 세라믹 나노입자의 제조가 가능하다.

[0072] 지금까지 예시적인 실시 태양을 참조하여 본 발명을 기술하여 왔지만, 본 발명의 속하는 기술 분야의 당업자는 본 발명의 범주를 벗어나지 않고서도 다양한 변화를 실시할 수 있으며 그의 요소들을 등가물로 대체할 수 있음을 알 수 있을 것이다. 또한, 본 발명의 본질적인 범주를 벗어나지 않고서도 많은 변형을 실시하여 특정 상황 및 재료를 본 발명의 교시내용에 채용할 수 있다. 따라서, 본 발명이 본 발명을 실시하는데 계획된 최상의 양식

으로서 개시된 특정 실시 태양으로 국한되는 것이 아니며, 본 발명이 첨부된 특허청구의 범위에 속하는 모든 실시 태양을 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

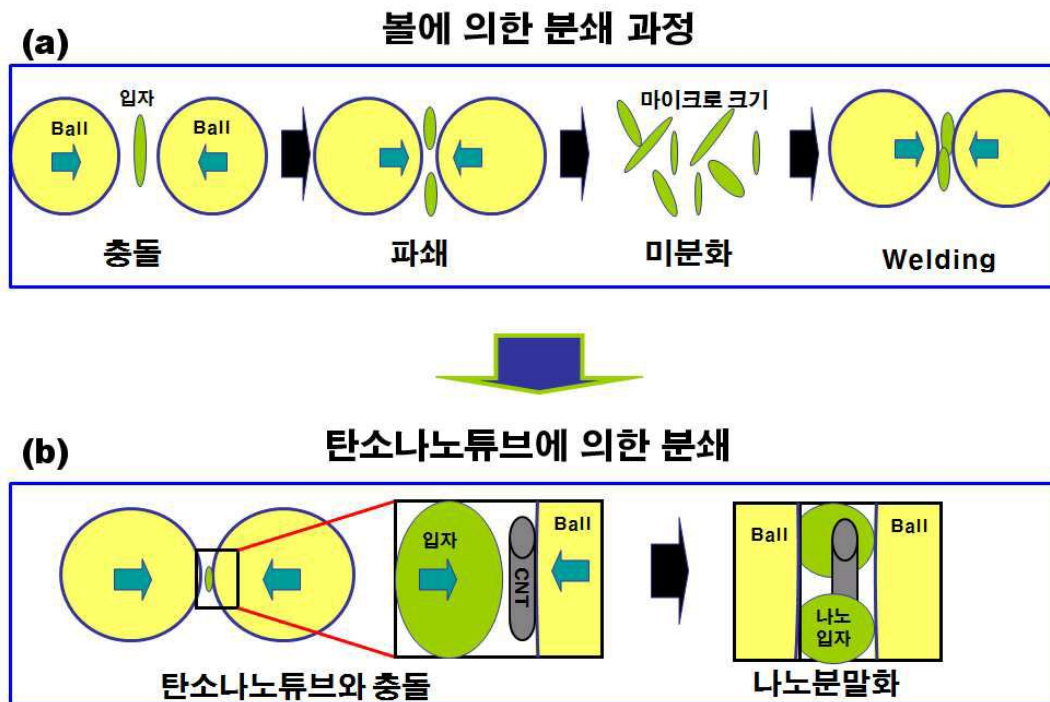
산업상 이용가능성

[0073]

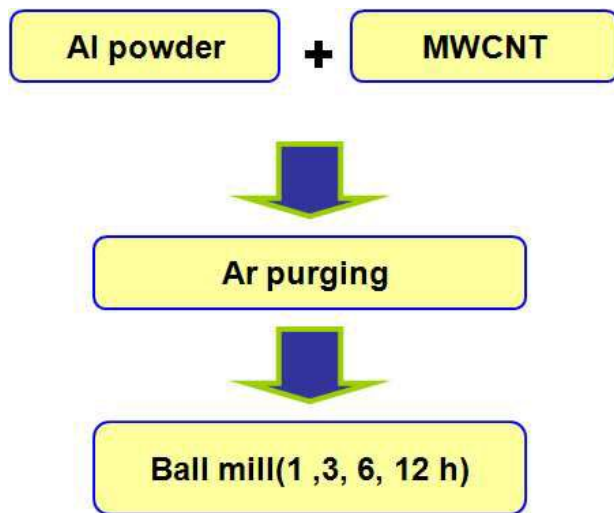
알루미늄의 산화가 잘되는 특성과 나노입자의 비표면적이 큰 특성, 탄소나노튜브의 열전도율이 높은 특성을 이용하면 단시간에 산화반응을 일으키기 때문에 우주항공기 추진연료와 화약과 같은 발화제로 사용이 가능하다. 또한 반응 시간을 조절하여 고체연료로서 사용할 수 있고 1200 ℃ 이상의 고온을 내기 때문에 발열제로도 이용이 가능하다. 또한 알루미늄의 가벼운 특성과 탄소나노튜브의 기계적 특성을 이용하면 가벼우면서도 강한 고강도 복합신소재로도 이용이 가능하다. 도 17은 본 발명으로 제작된 나노입자의 특성에 대한 응용을 나타낸 개념도이다.

도면

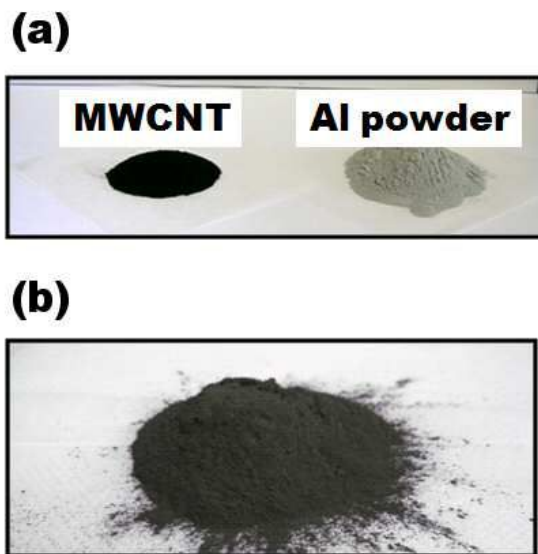
도면1



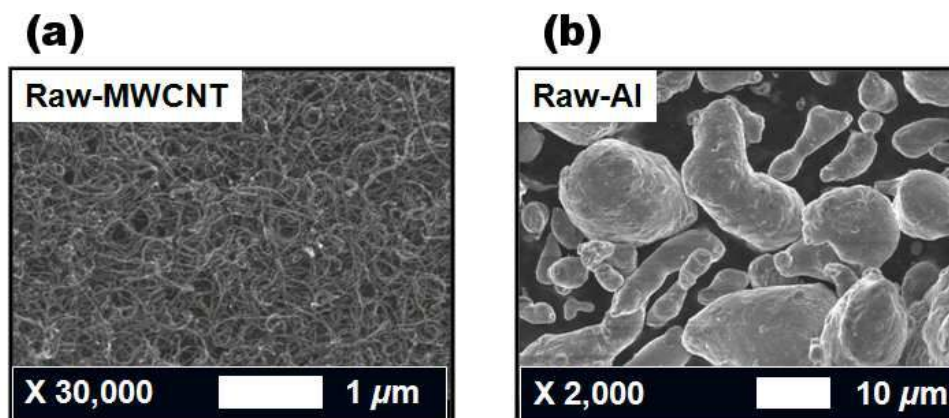
도면2



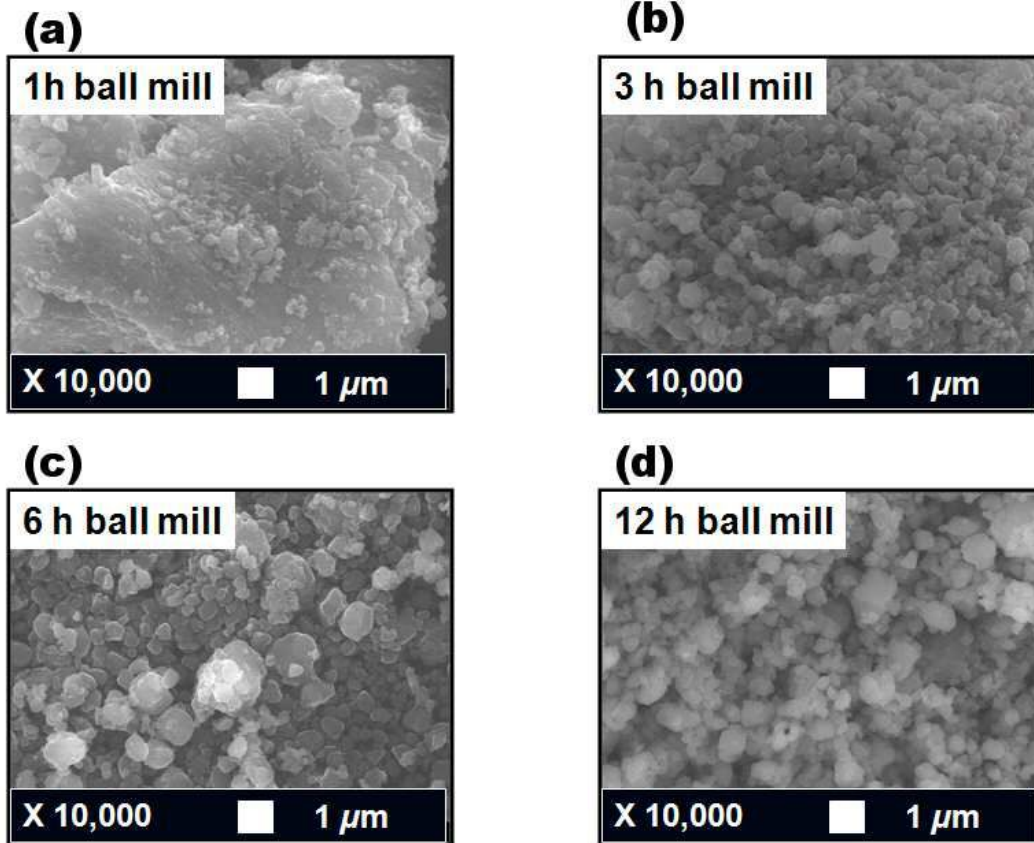
도면3



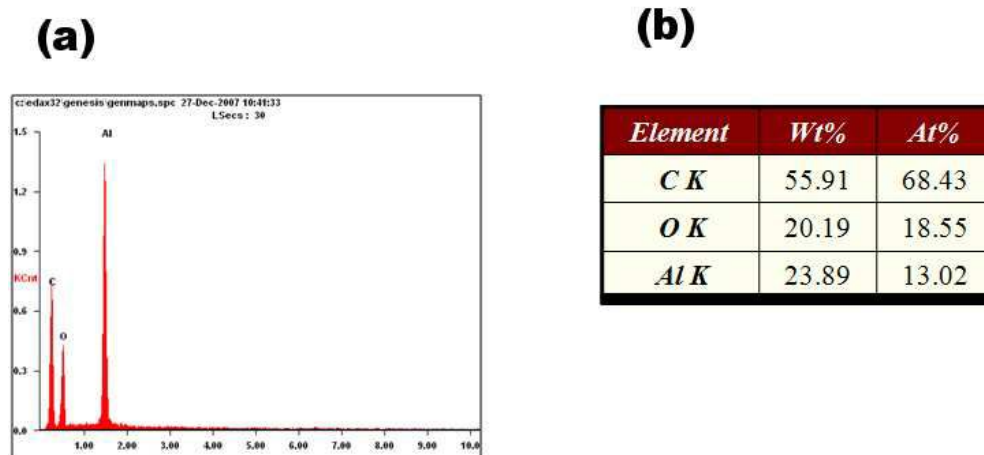
도면4



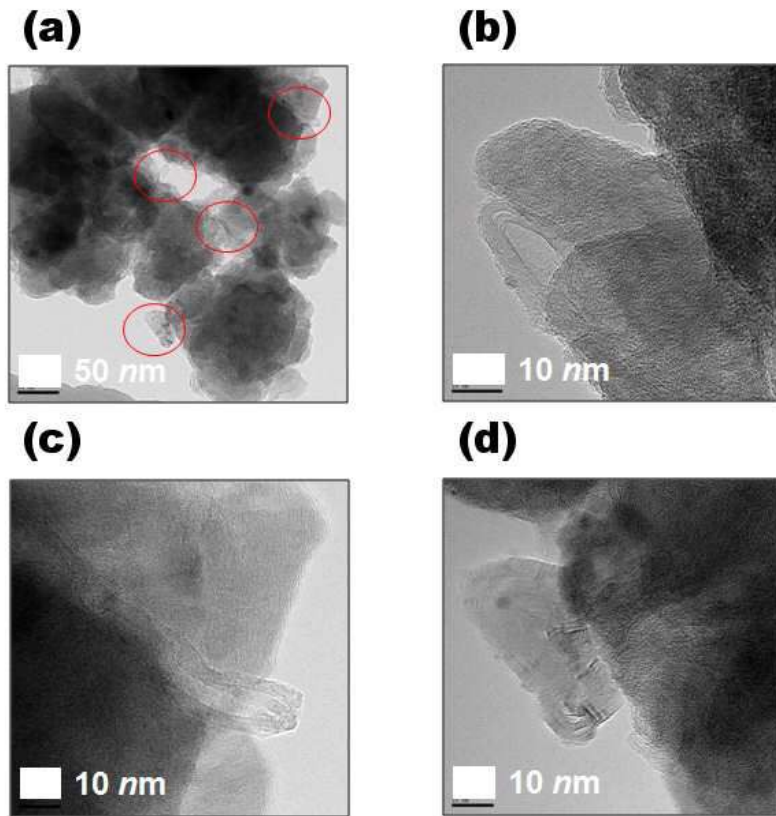
도면5



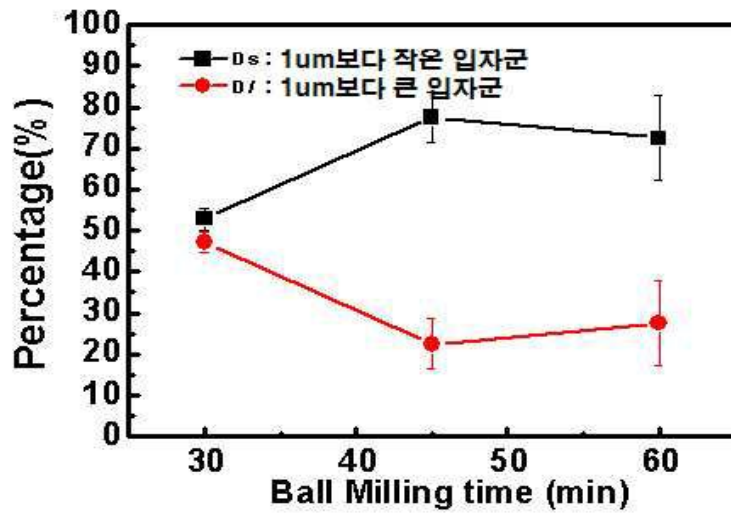
도면6



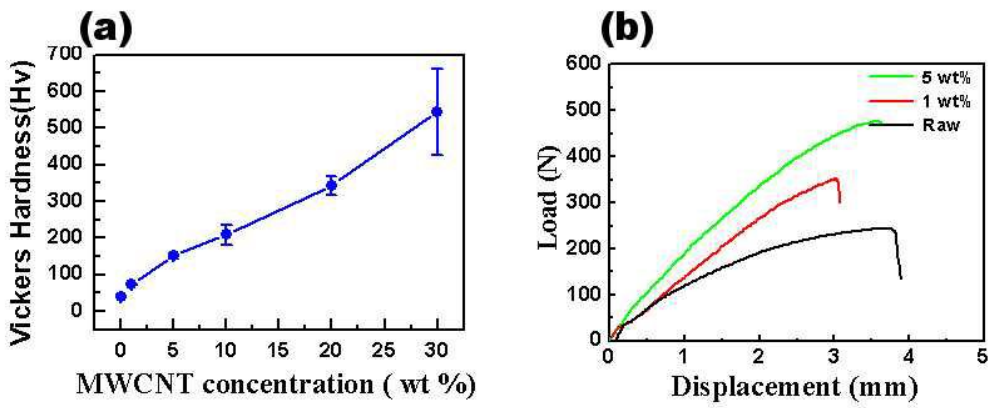
도면7



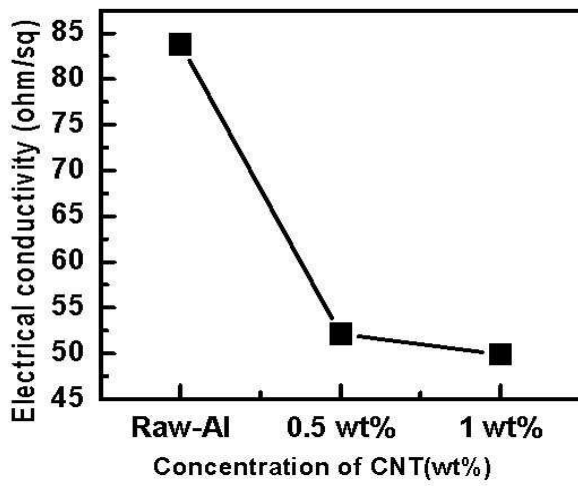
도면8



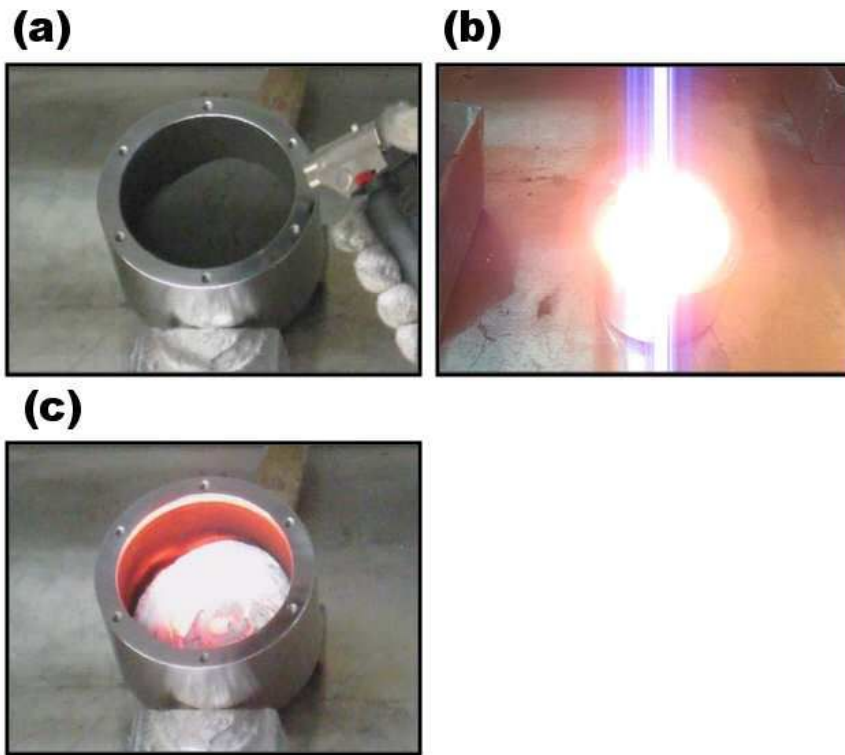
도면9



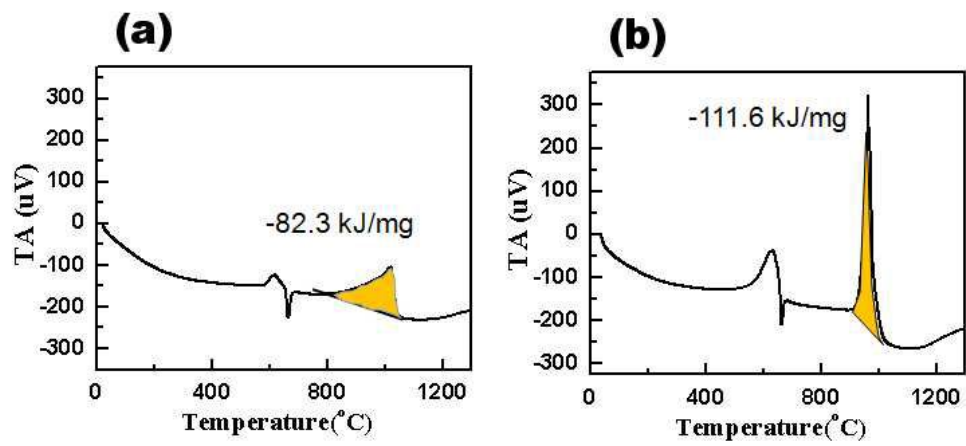
도면10



도면11

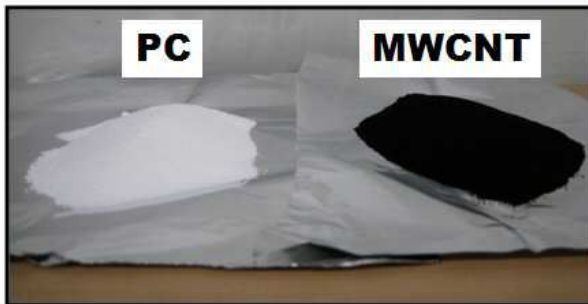


도면12



도면13

(a)

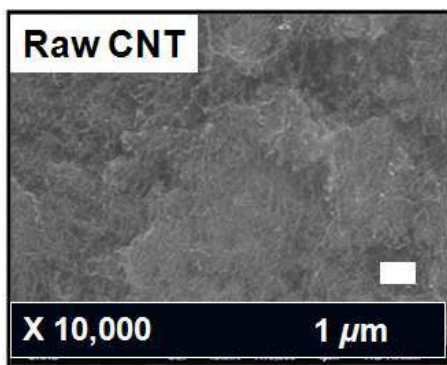


(b)

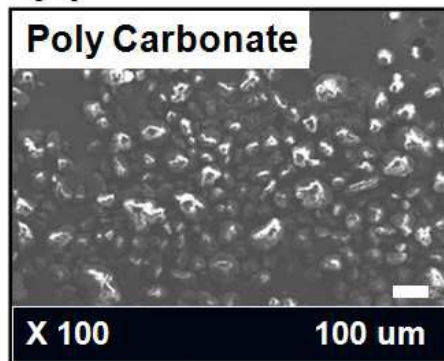


도면14

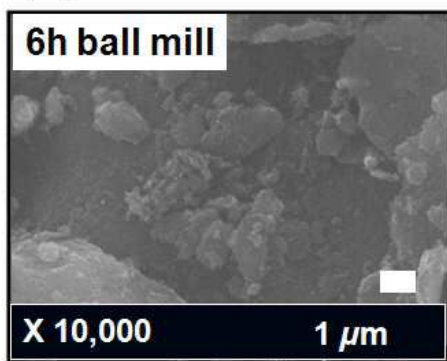
(a)



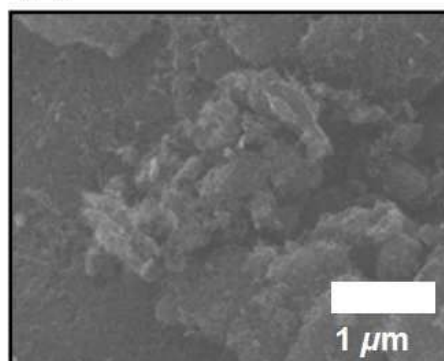
(b)



(c)

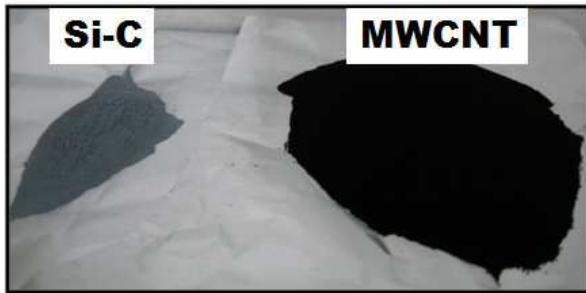


(d)

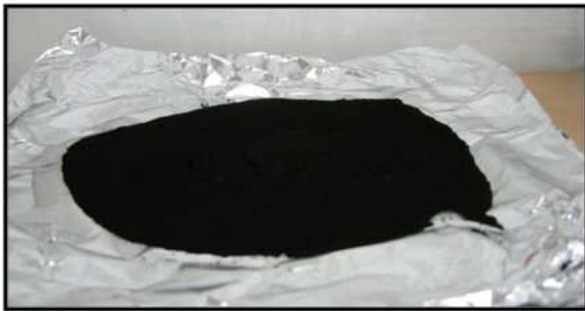


도면15

(a)

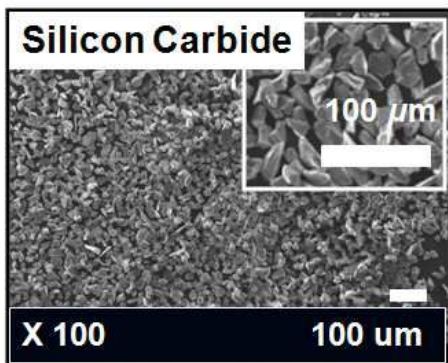


(b)

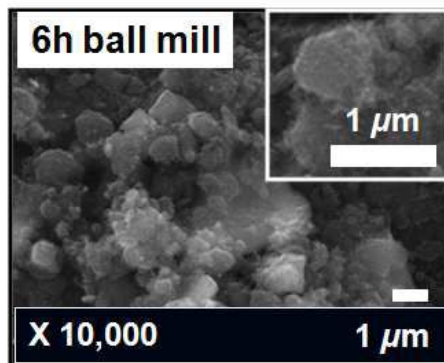


도면16

(a)

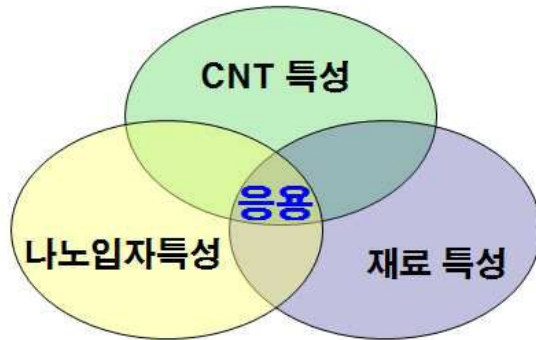


(b)

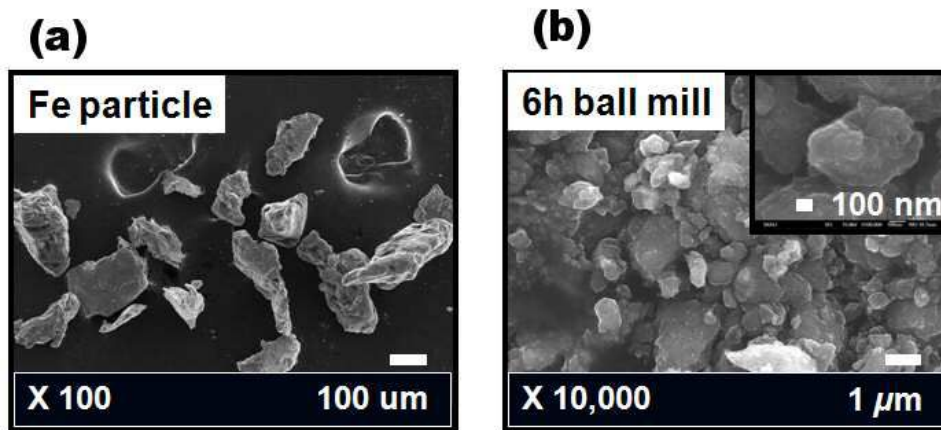


도면17

응용 :



도면18



도면19

