

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 807 795**

51 Int. Cl.:

H01B 1/02	(2006.01) C22C 1/04	(2006.01)
H01B 1/04	(2006.01) C22C 5/06	(2006.01)
C23C 18/44	(2006.01) C22C 47/04	(2006.01)
B22F 9/24	(2006.01)	
C22C 47/14	(2006.01)	
C22C 49/02	(2006.01)	
C23C 18/16	(2006.01)	
C23C 18/18	(2006.01)	
C22C 49/14	(2006.01)	
H01H 1/027	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.04.2016 E 16164655 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2020 EP 3096328**

54 Título: **Método para preparar materiales de contacto electrónico que incluyen CNT chapados en Ag**

30 Prioridad:

22.05.2015 KR 20150071929

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

24.02.2021

73 Titular/es:

**LSIS CO., LTD. (50.0%)
127, LS-ro, Dongan-gu, Anyang-si
Gyeonggi-Do 14119, KR y
RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION
SUNGKYUNKWAN UNIVERSITY (50.0%)**

72 Inventor/es:

**CHO, WOOKDONG;
MOON, CHULDONG;
CHOI, HYEONJEONG;
KIM, WON YOUNG;
BAIK, SEUNGHYUN;
LEE, DONGMOK y
SIM, JEONGHYUN**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 807 795 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para preparar materiales de contacto electrónico que incluyen CNT chapados en Ag

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un método para preparar materiales de contacto eléctrico que incluyen nanotubos de carbono (CNT) chapados en plata (Ag), y más particularmente, a un método para preparar materiales de contacto eléctrico que incluyen CNT chapados en Ag, que permite que los materiales tengan excelentes propiedades mientras que se reduce el contenido de plata.

2. Antecedentes de la invención

- 10 En general, los materiales de contacto eléctrico son elementos de contacto para la conducción eléctrica usados en una parte contactada cuando se abre o se cierra un circuito eléctrico en un dispositivo eléctrico tal como un disyuntor o un conmutador, y se aplican a conmutadores de motor, engranajes de conmutador, MCB, motores y lámparas compactos, automóviles, electrodomésticos y similares.

- 15 Además, los materiales de contacto eléctrico requieren diversas propiedades, tales como un punto de fusión alto, conductividad eléctrica y conductividad térmica excelentes, resistencia de contacto baja, resistencia de soldadura excelente, apertura y cierre suaves, alta dureza relacionada con la resistencia a la abrasión y deformación pequeña en una superficie de contacto.

- 20 Los materiales de contacto eléctrico se pueden dividir en materiales de contacto para baja corriente (1 A o menos), materiales de contacto para corriente intermedia (1 A hasta 600 A) y materiales de contacto para alta corriente (600 A o más).

- 25 En general, los materiales que tienen una conductividad eléctrica excelente se usan como materiales de contacto eléctrico para baja corriente, los materiales que tienen una conductividad eléctrica excelente, resistencia a la abrasión alta, punto de fusión alto y similares se usan como materiales de contacto eléctrico para corriente intermedia, y los materiales que tienen un punto de fusión alto se usan como materiales de contacto eléctrico para alta corriente.

Además, los materiales de contacto eléctrico también se pueden dividir en materiales de contacto eléctricos basados en tungsteno, materiales de contacto eléctricos basados en óxido de plata y materiales de contacto eléctricos basados en metales preciosos.

- 30 Entre ellos, como se ilustra en la FIG. 1, cuando los materiales de contacto eléctrico se preparan usando una aleación de plata-níquel, se ha usado actualmente plata con un contenido de alrededor de un 8 % en peso o más cuando los materiales de contacto eléctrico basados en plata-níquel se usan para baja corriente o para corriente intermedia.

- 35 Recientemente, se ha propuesto un material de contacto eléctrico preparado añadiendo un compuesto basado en carbono a un metal con el fin de mejorar la resistencia a la abrasión, las propiedades eléctricas y similares del material de contacto eléctrico, y las Patentes Chinas N° 102324335, 001624175 y 001256450 han descrito materiales de contacto que incluyen polvo de Ag y nanotubos de carbono.

- 40 El documento "Development of a lead-free composite solder from Sn-Ag-CU and Ag-coated carbon nanotubes", de S. CHANTARAMANEE ET AL, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE. MATERIALS IN ELECTRONICS., Vol. 24, n° 10, 31 de mayo de 2013 ("013-05-31), páginas 3707-3715, ISSN: 0957-4522, DOI: 10.1007/s10854-013-1307-y, describe la técnica anterior en la formación de compuestos con nanotubos de carbono de pared simple recubiertos de Ag.

- 45 No obstante, los materiales de contacto eléctrico en la técnica relacionada como se ha descrito anteriormente incluyen CNT para mejorar las características eléctricas de los materiales de contacto eléctrico, pero todavía tienen altos contenidos de plata (Ag) de modo que hay problemas en que se aumentan los costes de preparación y que se complican los procesos de preparación.

Compendio de la invención

Por lo tanto, un aspecto de la descripción detallada es proporcionar un método para preparar materiales de contacto eléctrico que incluyen nanotubos de carbono chapados en plata, Ag, que permite que los materiales tengan excelentes propiedades mientras que se reduce el contenido de plata.

- 50 Para lograr estas y otras ventajas y según el propósito de esta especificación, que se incorpora y se describe ampliamente en la presente memoria, un método según la invención se define en la reivindicación 1.

Además, los metales que constituyen la aleación mezclada con los nanotubos de carbono en el paso (f) se caracterizan por tener una conductividad de 14,3 MS/m o más.

Además, la aleación está compuesta de uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en cobre, níquel y oro.

- 5 Además, el método incluye además, después del paso (f), someter la mezcla en polvo a dispersión ultrasónica y secar al vacío la mezcla en polvo; y (h) sinterizar la mezcla en polvo secada al vacío.

Además, el paso (b) se caracteriza por que los nanotubos de carbono se lavan hasta que se alcanza un pH 7.

Además, la solución de ácido glioxílico acuosa y la solución de hidróxido de sodio acuosa se caracterizan por ser lavadas con agua desionizada hasta que se alcanza un pH 7.

- 10 Además, el paso (a) se caracteriza por que los nanotubos de carbono se someten a dispersión ultrasónica durante 5 minutos y a tratamiento con ácido durante 2 horas.

Además, el paso (h) se caracteriza por ser realizado mediante un método de sinterización de plasma por chispa.

- 15 Para lograr estas y otras ventajas y según el propósito de la presente invención, que se incorpora y se describe ampliamente en la presente memoria, también se proporciona un método para preparar materiales de contacto eléctrico que incluyen nanotubos de carbono chapados en Ag, el método que incluye: (a) someter a los nanotubos de carbono a dispersión ultrasónica y a tratamiento con ácido, y luego adherir estaño y paladio a las superficies de los nanotubos de carbono; (b) mezclar una solución de ácido glioxílico acuosa con una solución de hidróxido de sodio acuosa, y luego mezclar los nanotubos de carbono preparados en el paso (a) con la solución; y (c) preparar los nanotubos de carbono chapados en Ag mezclando una solución de ácido glioxílico acuosa con una solución de hidróxido de sodio acuosa, y luego preparar una mezcla en polvo mezclando los nanotubos de carbono chapados en Ag con una aleación donde se mezclan los metales.

- 20 Como se ha descrito anteriormente, el método para preparar materiales de contacto eléctrico que incluyen nanotubos de carbono chapados en Ag, que es la presente invención, tiene el efecto de dispersar uniformemente los nanotubos de carbono en el material incluyendo Ag en los nanotubos de carbono para suprimir la agregación de nanotubos de carbono cuando los contactos eléctricos están preparados.

- 25 Además, hay un efecto de reducir los costes totales de preparación reduciendo el contenido de Ag usado para los materiales de contacto eléctrico.

- 30 Además, hay un efecto de mejorar en gran medida las funciones de un disyuntor y similares en los que se usan los materiales de contacto eléctrico permitiendo que los materiales de contacto eléctrico tengan excelentes propiedades mientras que se usa una pequeña cantidad de Ag en los nanotubos de carbono.

- 35 El alcance adicional de aplicabilidad de la presente solicitud llegará a ser más evidente a partir de la descripción detallada dada en lo sucesivo. No obstante, se debería entender que la descripción detallada y los ejemplos específicos, aunque indican realizaciones preferidas de la invención, se dan solamente a modo de ilustración, dado que diversos cambios y modificaciones dentro del espíritu y del alcance de la invención llegarán a ser evidentes para los expertos en la técnica a partir de la descripción detallada.

Breve descripción de los dibujos

Los dibujos que se acompañan, que se incluyen para proporcionar una comprensión adicional de la invención y se incorporan y constituyen una parte de esta especificación, ilustran realizaciones ejemplares y, junto con la descripción, sirven para explicar los principios de la invención.

- 40 En los dibujos:

La FIG. 1 es una vista de configuración que ilustra un material de contacto eléctrico basado en plata-níquel en la técnica relacionada;

La FIG. 2 es una vista de configuración que ilustra el estado donde el material de contacto eléctrico según la presente invención incluye nanotubos de carbono chapados en Ag;

- 45 La FIG. 3 es una imagen SEM que ilustra nanotubos de carbono incluidos en los contactos eléctricos según la presente invención;

La FIG. 4 es una imagen SEM que ilustra nanotubos de carbono chapados en Ag incluidos en los contactos eléctricos según la presente invención;

- 50 La FIG. 5 es una imagen SEM que ilustra nanotubos de carbono chapados en Ag incluidos en los contactos eléctricos según la presente invención;

La FIG. 6 es una imagen TEM que ilustra nanotubos de carbono chapados en Ag incluidos en los contactos eléctricos según la presente invención;

La FIG. 7 es un análisis EDS de nanotubos de carbono chapados en Ag incluidos en los contactos eléctricos según la presente invención;

- 5 La FIG. 8 es un diagrama de flujo que ilustra el proceso de preparación del material de contacto eléctrico según la presente invención; y

La FIG. 9 es un diagrama de flujo que ilustra el proceso de preparación de los nanotubos de carbono chapados en Ag según la presente invención.

Descripción detallada de la invención

- 10 En lo sucesivo, se describirá en detalle un método para preparar materiales de contacto eléctrico que incluyen nanotubos de carbono chapados en Ag según una realización ejemplar de la presente invención con referencia a los dibujos que se acompañan.

- 15 La FIG. 2 es una vista de configuración que ilustra el estado donde el material de contacto eléctrico según la presente invención incluye nanotubos de carbono chapados en Ag, la FIG. 3 es una imagen SEM que ilustra nanotubos de carbono incluidos en los contactos eléctricos según la presente invención, la FIG. 4 es una imagen SEM que ilustra nanotubos de carbono chapados en Ag incluidos en los contactos eléctricos según la presente invención, y la FIG. 5 es una imagen SEM que ilustra nanotubos de carbono chapados en Ag incluidos en los contactos eléctricos según la presente invención.

- 20 Además, la FIG. 6 es una imagen TEM que ilustra nanotubos de carbono chapados en Ag incluidos en los contactos eléctricos según la presente invención, la FIG. 7 es un análisis EDS de nanotubos de carbono chapados en Ag incluidos en los contactos eléctricos según la presente invención, la FIG. 8 es un diagrama de flujo que ilustra el proceso de preparación del material de contacto eléctrico según la presente invención, y la FIG. 9 es un diagrama de flujo que ilustra el proceso de preparación de los nanotubos de carbono chapados en Ag según la presente invención.

- 25 Como se ilustra en la FIG. 2, el material de contacto eléctrico preparado por el método de preparación según la presente invención incluye nanotubos de carbono 10 chapados en Ag.

- 30 En este caso, el material de contacto eléctrico está compuesto para incluir uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en plata (Ag), cobre (Cu), níquel (Ni) y oro (Au), y la plata (Ag), el cobre (Cu), el níquel (Ni) y el oro (Au) pueden mejorar la densidad, la conductividad eléctrica, la dureza, la conductividad térmica, la relación de elongación y la vida eléctrica de un material de contacto eléctrico a ser descrito a continuación usando aquéllos que tienen una conductividad de 63 MS/m, 59 MS/m, 14,3 MS/m, y 45,2 MS/m o más, respectivamente.

- 35 La plata (Ag) tiene una conductividad eléctrica y una conductividad térmica excelentes, y una resistencia de contacto baja y, de este modo, se usa con frecuencia como material base de materiales de contacto eléctrico, y el níquel (Ni) tiene una conductividad eléctrica y una conductividad térmica inferiores que las de la plata (Ag), pero tiene una resistencia mecánica alta y, de este modo, se usa como material de contacto eléctrico junto con la plata (Ag).

En este caso, se prefiere que las partículas metálicas tengan un tamaño de 1 μm a 10 μm .

- 40 Además, el contenido de plata (Ag) en una aleación a base de plata-níquel no está particularmente limitado, sino que es preferiblemente del 55 % en peso al 65 % en peso. Cuando el contenido es menor que el 55 % en peso, la aleación a base de plata-níquel no se puede usar como material de contacto eléctrico debido a la baja conductividad eléctrica, y cuando el contenido es mayor que el 65 % en peso, la resistencia a la abrasión y la resistencia al consumo se deterioran y los costes de preparación aumentan en gran medida.

- 45 Por consiguiente, el contenido de níquel (Ni) es preferiblemente del 35 % en peso al 45 % en peso. El nanotubo de carbono (CNT) es un nuevo material en el que los átomos de carbono están conectados entre sí a través de adhesión sp² para formar una estructura de panal hexagonal y tener una forma tubular, y el diámetro del CNT está aproximadamente en el intervalo de varios a varias decenas de nanómetros (nm).

El CNT tiene propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas excelentes y, de este modo, se puede usar como material de refuerzo de un material compuesto, y sirve como puente eléctrico y, de este modo, puede mejorar las propiedades eléctricas y mecánicas del material de contacto eléctrico.

- 50 A pesar de las ventajas descritas anteriormente, el CNT tiene problemas que incluyen dificultad en la dispersión y similares cuando se adhiere al metal.

Es decir, cuando se usan nanotubos de carbono (CNT) en un material de contacto eléctrico, hay un problema en el sentido de que es difícil dispersar uniformemente los nanotubos de carbono en el material debido al agregado entre

los nanotubos de carbono, y hay un problema en el sentido de que las propiedades del material se ven afectadas por la dispersión no uniforme.

Por lo tanto, la presente invención permite que los nanotubos de carbono sean dispersados uniformemente en un material de contacto eléctrico preparando el material usando nanotubos de carbono chapados en plata (Ag).

5 Es decir, como se ilustra en la FIG. 2, cuando se usan nanotubos de carbono chapados en plata (Ag), los nanotubos de carbono se dispersan uniformemente en la interfaz entre los materiales y, de este modo, mejoran la conductividad térmica y la resistencia a la abrasión requeridas en los contactos eléctricos.

10 Como se ilustra en las FIGS. 3 a 7, el estado del nanotubo de carbono (CNT) o el nanotubo de carbono (CNT) que incluye plata (Ag) se confirma usando un microscopio electrónico de transmisión (TEM) o un microscopio electrónico de barrido (SEM), y como se ilustra en la FIG. 7, la intensidad se muestra claramente cuando se detecta cada componente.

En lo sucesivo, el proceso de preparación de nanotubos de carbono chapados en Ag se describirá en detalle con referencia a las FIGS. 8 y 9.

15 Primero, se prepara una mezcla en polvo mezclando nanotubos de carbono chapados en Ag con una aleación que incluye plata y níquel (S101).

En este caso, para los nanotubos de carbono chapados en Ag, se ponen 0,04 g de nanotubos de carbono en una solución de ácido nítrico de 7 M, y se someten a dispersión ultrasónica y a tratamiento con ácido durante 5 minutos y 2 horas, respectivamente (S201).

20 A partir de entonces, los nanotubos de carbono dispersados ultrasónicamente y tratados con ácido a través del paso (S201) se lavan con agua desionizada hasta que se alcanza un pH 7 usando filtración al vacío (S203).

A partir de entonces, los nanotubos de carbono lavados a través del paso (S203) se mezclan secuencialmente con una solución mezclada de cloruro de estaño (SnCl_2) y ácido clorhídrico (HCl) y una solución mezclada de cloruro de paladio (PdCl_2) y ácido clorhídrico (HCl), y se aplican ondas ultrasónicas, adhiriéndose por ello el estaño (Sn^{2+}) y el paladio (Pd^{2+}) a las superficies de los nanotubos de carbono (S205).

25 A partir de entonces, una solución de 0,3 M de nitrato de plata (AgNO_3) acuosa y una solución de amoníaco acuosa se ponen en un recipiente y se mezclan hasta que la solución llega a ser incolora, y luego se mezclan con los nanotubos de carbono producidos en el paso (S205) (S207).

30 A partir de entonces, una solución de ácido glioxílico de 0,1 M acuosa se mezcla con una solución de hidróxido de sodio (NaOH) de 0,5 M hasta que se alcanza un pH de 9, y luego la solución mezclada se hace reaccionar a 90°C durante 1 hora, y luego se usa filtración al vacío para lavar los nanotubos de carbono con agua desionizada hasta que se alcanza un pH 7, preparando por ello los nanotubos de carbono chapados en Ag (S209).

A partir de entonces, los nanotubos de carbono chapados en Ag se mezclan con la aleación, preparando por ello una mezcla en polvo (S211).

35 A partir de entonces, la mezcla en polvo preparada en el paso (S211) se somete a dispersión ultrasónica y se seca al vacío (S103), y luego la mezcla en polvo secada al vacío se sinteriza (S105).

En este caso, la mezcla en polvo se sinteriza a una temperatura de 750°C a 830°C durante 1 minuto mientras se mantiene la temperatura, y como el método de sinterización, se usa un método de sinterización de plasma por chispa (SPS).

40 El método de sinterización de plasma por chispa es un método de sinterización que usa chispa de plasma generada entre partículas de la materia prima como fuente principal de calor aplicando directamente un pulso de corriente a las partículas de la materia prima mientras que se comprimen en un molde de grafito.

Mediante el método, la alta energía de la chispa de plasma se puede aplicar eficazmente a la difusión de calor, a la acción de campos eléctricos y similares.

45 Además, dado que es posible un aumento repentino de la temperatura a una temperatura relativamente baja durante un período de tiempo corto a través del método de sinterización de plasma por chispa, se puede controlar el crecimiento de partículas, se puede obtener un compuesto denso durante un período de tiempo corto, e incluso se puede sinterizar fácilmente un material que es difícil de sinterizar (material de difícil sinterización).

<Ejemplo experimental>

[Tabla]

	Tipo de contacto	Densidad	Conductividad eléctrica	Dureza	Conductividad térmica	Relación de elongación	Vida eléctrica
Ejemplo comparativo	Ag65Ni35	9,72	57	130	216,616	4	87.927
Ejemplo	Ag65Ni35 que incluye nanotubos de carbono chapados en Ag	9,737	59,2	140	227,772	7	169.266

Como se muestra en la Tabla, se muestra que en el material de contacto eléctrico que incluye nanotubos de carbono chapados en Ag preparados por el método de preparación según la presente invención, se mejoran en gran medida la densidad, la conductividad eléctrica, la vida útil eléctrica y similares.

- 5 Por lo tanto, en la presente invención, los nanotubos de carbono se dispersan uniformemente en un material incluyendo Ag en los nanotubos de carbono para suprimir la agregación de nanotubos de carbono cuando se preparan los contactos eléctricos.

Además, los costes generales de preparación se reducen reduciendo el contenido de Ag usado en los materiales de contacto eléctrico.

- 10 Además, se mejoran en gran medida las funciones de un disyuntor y similares en los que se usan los materiales de contacto eléctrico permitiendo que los materiales de contacto eléctrico tengan propiedades excelentes mientras que se usa una pequeña cantidad de Ag en los nanotubos de carbono. Como las presentes características se pueden realizar de varias formas sin apartarse de las características de las mismas, también se debería entender que las realizaciones descritas anteriormente no están limitadas por ninguno de los detalles de la descripción precedente, a menos que se especifique de otro modo, sino que se deberían interpretar ampliamente dentro de su alcance como se define en las reivindicaciones adjuntas.
- 15

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar materiales de contacto eléctrico que comprende nanotubos de carbono chapados en Ag, caracterizado por que el método comprende:
- (a) someter a los nanotubos de carbono a dispersión ultrasónica y a tratamiento con ácido;
 - 5 (b) lavar los nanotubos de carbono sometidos a la dispersión ultrasónica y al tratamiento con ácido en el paso (a);
 - (c) adherir estaño y paladio a las superficies de los nanotubos de carbono mezclando posteriormente los nanotubos de carbono lavados con una solución mezclada de cloruro de estaño y de ácido clorhídrico y una solución mezclada de cloruro de paladio y de ácido clorhídrico, y luego aplicar ondas ultrasónicas a cada una de las mismas;
 - 10 (d) poner una solución de nitrato de plata acuosa y una solución de amoníaco acuosa en un recipiente y mezclar la solución resultante hasta que la solución llegue a ser incolora, y luego mezclar los nanotubos de carbono preparados en el paso (c) con la solución;
 - (e) preparar nanotubos de carbono chapados en Ag mezclando una solución de ácido glioxílico acuosa y una solución de hidróxido de sodio acuosa con la solución mezclada preparada en el paso (d) hasta que se alcance un pH 9 y hacer reaccionar la solución mezclada a 90° durante 1 hora, y luego lavar los nanotubos resultantes con agua desionizada; y
 - 15 (f) preparar una mezcla en polvo mezclando los nanotubos de carbono chapados en Ag con una aleación donde los metales están mezclados.
- 20 2. El método de la reivindicación 1, en donde los metales que constituyen la aleación mezclada con los nanotubos de carbono en el paso (f) tienen una conductividad de 14,3 MS/m o más.
3. El método de la reivindicación 1, en donde la aleación está compuesta de uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en cobre, níquel y oro.
4. El método de la reivindicación 1, que comprende además:
- 25 (g) someter a la mezcla en polvo a dispersión ultrasónica y secar al vacío la mezcla en polvo; y
 - (h) sinterizar la mezcla en polvo secada al vacío.
5. El método de la reivindicación 1, en donde en el paso (b), los nanotubos de carbono se lavan hasta que se alcanza un pH 7.
6. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la solución de ácido glioxílico acuosa y la solución de hidróxido de sodio acuosa se lavan con agua desionizada hasta que se alcanza un pH 7.
- 30 7. El método de la reivindicación 1, en donde en el paso (a), los nanotubos de carbono se someten a la dispersión ultrasónica durante 5 minutos y al tratamiento con ácido durante 2 horas.
8. El método de la reivindicación 4, en donde el paso (h) se realiza mediante un método de sinterización de plasma por chispa.

FIG. 1

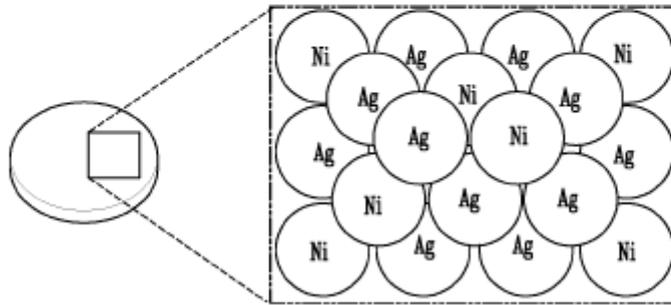


FIG. 2

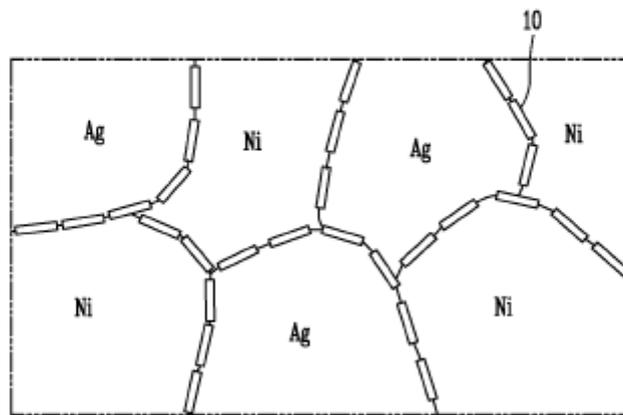


FIG. 3

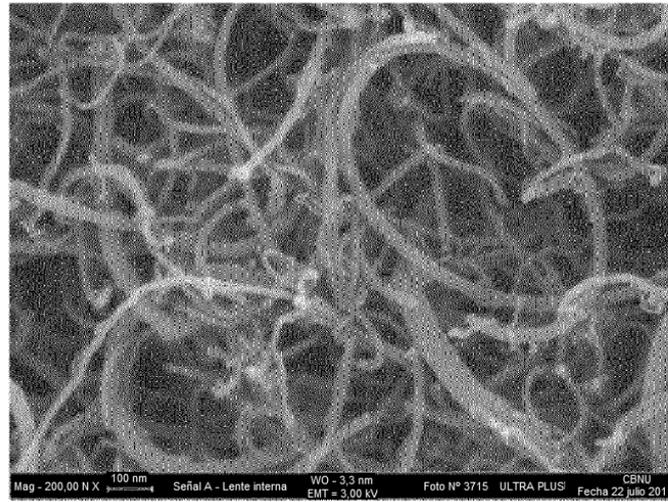


FIG. 4

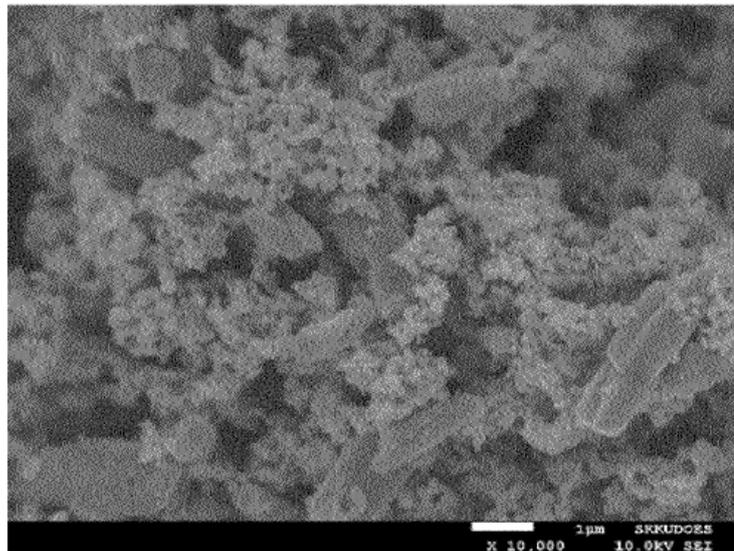


FIG. 5

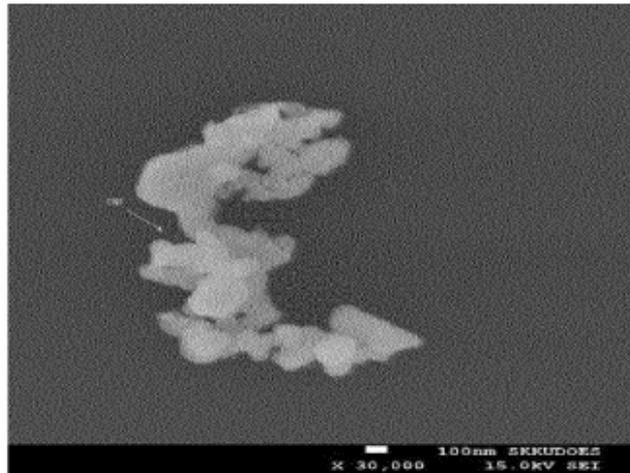


FIG. 6

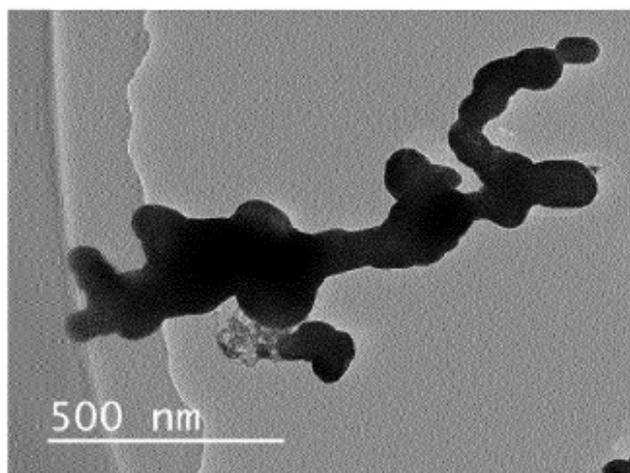


FIG. 7

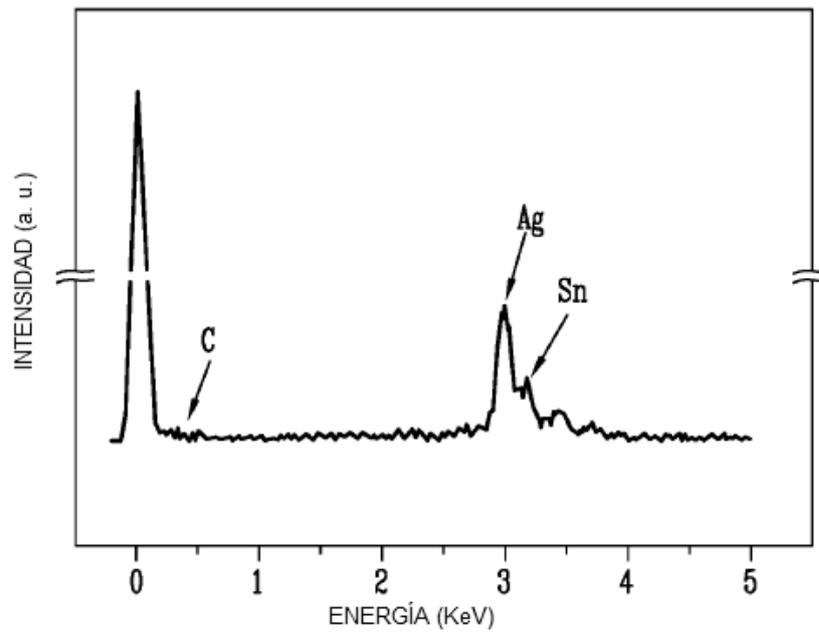


FIG. 8

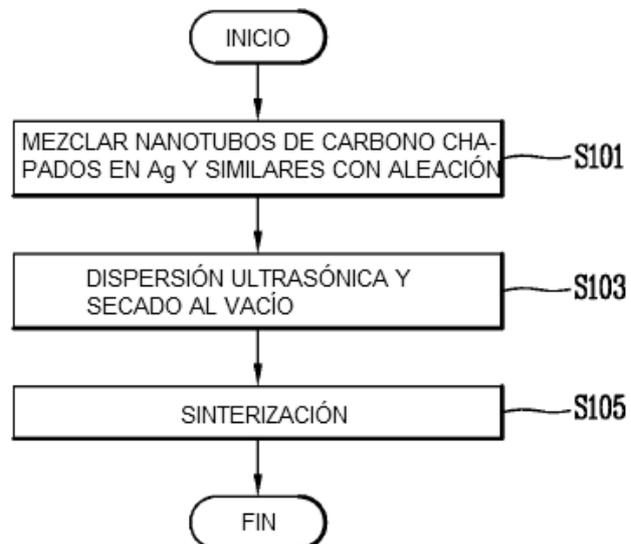


FIG. 9

