(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0102480
(43) 공개일자 2014년08월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01F 1/09 (2006.01) *C01B 31/02* (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0015845
(22) 출원일자 2013년02월14일
심사청구일자 2013년02월14일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
이상복
경남 김해시 팔판로 93, 407동 305호 (관동동, 팔판마을4단지푸르지오)
이진우
경남 창원시 성산구 가음정로43번길 22, A동 102호 (가음동, 효성기계아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

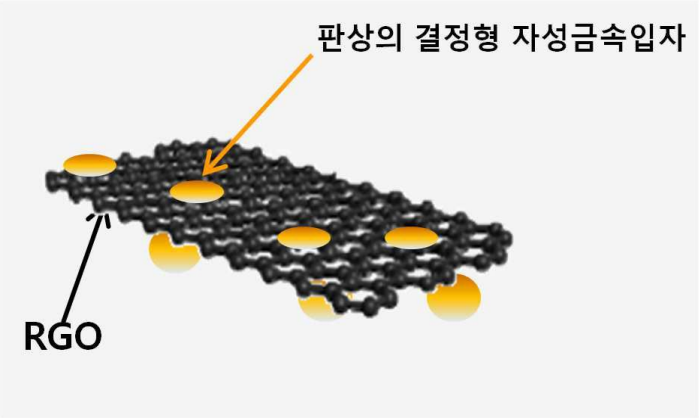
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **전자파 흡수를 위한 그래핀-자성금속 복합체 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 전자파 흡수를 위한 그래핀-자성금속 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 환원된 그래핀 옥사이드(Reduced Graphene Oxide, RGO) 표면에 판상의 결정형 자성금속입자가 결합된 전자파 흡수를 위한 그래핀-자성금속 복합체 및 이의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따른 전자파 흡수를 위한 그래핀-자성금속 복합체는 환원된 그래핀 옥사이드 표면에 나노스케일의 판상구조인 자성금속입자를 결합시킴으로서 저주파수에서 높은 주파수까지의 넓은 광대역에서 투자율을 유지할 수 있으며, 그래핀과의 하이브리드화를 통해 유전율을 제어할 수 있기 때문에 우수한 전자파 흡수능을 나타낼 수 있는 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

정병문

서울 강서구 허준로 47, 210동 606호 (가양동, 가양2단지아파트)

이상관

경남 창원시 의창구 용지로 229, 13동 560호 (용호동, 롯데아파트)

성동기

경기 성남시 분당구 서현로 177, 103동 2301호 (이매동, 이매촌금강아파트)

엄문광

경남 창원시 성산구 동산로 115, 118동 1305호 (상남동, 대동아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	PNK3460
부처명	지식경제부
연구사업명	주요사업
연구과제명	선택적 표면 기능화를 통한 edge 조립형 graphene sheet 제조 및 복합화 기술 연구(3/4)
기 여 율	1.5/3
주관기관	한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간	2013.01.01 ~ 2013.12.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	10043829
부처명	지식경제부
연구사업명	핵심방산소재기술개발사업
연구과제명	10GHz급 경량 전자파흡수 복합소재 개발(1/5)
기 여 율	0.75/3
주관기관	한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간	2012.12.01 ~ 2013.11.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	K2070500000912A050000911
부처명	교육과학기술부
연구사업명	글로벌연구실사업(GRL)
연구과제명	구조용 다기능성 마이크로/나노 복합재료 개발(3/4)
기 여 율	0.75/3
주관기관	한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간	2012.09.01 ~ 2013.08.31

특허청구의 범위

청구항 1

환원된 그래핀 옥사이드(Reduced Graphene Oxide, RGO) 표면에 판상의 결정형 자성금속입자가 결합된 전자파 흡수를 위한 그래핀-자성금속 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 자성금속은 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 네오디뮴(Nd), 및 사마륨(Sm)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속인 것을 특징으로 하는 전자파 흡수를 위한 그래핀-자성금속 복합체.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 자성금속은 철(Fe)인 것을 특징으로 하는 전자파 흡수를 위한 그래핀-자성금속 복합체.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 자성금속입자의 크기는 5 내지 100 nm인 것을 특징으로 하는 전자파 흡수를 위한 그래핀-자성금속 복합체.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 그래핀-자성금속 복합체는 니켈(Ni), 코발트(Co), 및 철(Fe)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속과,

1종 이상의 전이금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀-자성금속 복합체.

청구항 6

그래핀 옥사이드(Graphene Oxide, GO) 분산액과, 1종 이상의 자성금속을 포함하는 금속염을 혼합하는 단계(단계 1);

상기 단계 1의 혼합물로 환원제를 첨가하고 혼합하는 단계(단계 2);

상기 단계 2까지 수행된 혼합물을 여과하는 단계(단계 3); 및

상기 단계 3에서 여과된 여과물을 열처리하는 단계(단계 4);를 포함하는 전자파 흡수를 위한 그래핀-자성금속 복합체의 제조방법.

청구항 7

그래핀 옥사이드(Graphene Oxide, GO) 분산액, 1종 이상의 자성금속을 포함하는 유기금속화합물, 및 환원제를 혼합하는 단계(단계 1);

상기 단계 1의 혼합물을 여과하는 단계(단계 2); 및

상기 단계 2에서 여과된 여과물을 열처리하는 단계(단계 3);를 포함하는 전자파 흡수를 위한 그래핀-자성금속 복합체의 제조방법.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서, 상기 자성금속은 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 네오디뮴(Nd), 및 사마륨(Sm)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속인 것을 특징으로 하는 전자파 흡수를 위한 그래핀-자성금속 복합체의 제조방법.

청구항 9

제6항 또는 제7항에 있어서, 상기 자성금속은 철(Fe)인 것을 특징으로 하는 전자파 흡수를 위한 그래핀-자성금속 복합체의 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서, 상기 금속염은 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 네오디뮴(Nd), 및 사마륨(Sm)으로 이루어진 군에서 선택되는 금속을 포함하는 질산염, 염화물, 황산염, 탄산염, 초산염, 이들의 수화물, 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 전자파 흡수를 위한 그래핀-자성금속 복합체의 제조방법.

청구항 11

제6항에 있어서, $FeSO_4$, $FeCl_2$, $Fe(NO_3)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $NiSO_4$, $NiCl_2$, $Ni(NO_3)_3$, $Ni_2(SO_4)_3$, $NiCl_3$, $CoSO_4$, $CoCl_2$, $Co(NO_3)_3$, $Co_2(SO_4)_3$, 및 $CoCl_3$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 전자파 흡수를 위한 그래핀-자성금속 복합체의 제조방법.

청구항 12

제6항에 있어서, 상기 금속염은 $FeSO_4$인 것을 특징으로 하는 전자파 흡수를 위한 그래핀-자성금속 복합체의 제조방법.

청구항 13

제7항에 있어서, 상기 유기금속화합물은 1종 이상의 자성금속을 포함하는 메탈로센(metallocene), 포피린(porphyrin), 및 프탈로시아닌(phthalocynine)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 전자파 흡수를 위한 그래핀-자성금속 복합체의 제조방법.

청구항 14

제7항에 있어서, 상기 유기금속화합물은 페로센(ferrocene), Fe-포피린(Fe-porphyrin), Ni-포피린(Ni-porphyrin), Co-포피린(Co-porphyrin), Fe-프탈로시아닌(Fe-phthalocyanine), Ni-프탈로시아닌(Ni-phthalocynine), 및 Co-프탈로시아닌(Co-phthalocynine)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 전자파 흡수를 위한 그래핀-자성금속 복합체의 제조방법.

청구항 15

제7항에 있어서, 상기 유기금속화합물은 페로센(ferrocene)인 것을 특징으로 하는 전자파 흡수를 위한 그래핀-자성금속 복합체의 제조방법.

청구항 16

제6항 또는 제7항에 있어서, 상기 환원제는 $NaBH_4$, $LiAlH_4$, 히드라진(hydrazine), KBH_4, 및 요오드화수소산(hydriodic acid)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 전자파 흡수를 위한 그래핀-자성금속 복합체의 제조방법.

청구항 17

제6항 또는 제7항에 있어서, 상기 열처리는 300 내지 600 ℃의 온도로 0.5 내지 5 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 전자파 흡수를 위한 그래핀-자성금속 복합체의 제조방법.

청구항 18

제6항 또는 제7항에 있어서, 상기 제조방법의 단계 1에서는 원료물질로서 전이금속 전구체를 더욱 첨가하는 것을 특징으로 하는 전자파 흡수를 위한 그래핀-자성금속 복합체의 제조방법.

청구항 19

제1항에 따른 그래핀-자성금속 복합체를 포함하는 전자파 흡수재.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전자파 흡수를 위한 그래핀－자성금속 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 전기전자기기와 차세대 정보통신기기의 발전에 따라 회로의 동작 주파수가 ~ ㎓ 단위의 고주파 대역으로 증가하고, 전기전자기기가 다기능 소형화되는 추세를 나타내고 있다. 이러한 전기전자기기들은 전자파 간섭 및 노이즈 발생에 따른 오작동 및 신호품질의 저하와, 전자파 방출로 인한 인체 유해성 및 전자파 공해의 문제가 심각하게 대두되고 있다. 이때, 이러한 전자파 방출로 인한 문제를 방지하기 위하여, 전자파 차폐재가 사용되고 있으나, 현재 사용되고 있는 전자파 차폐재의 경우 차폐재로부터 발생되는 전자파 반사로 인한 2차 간섭이나, 근접 신호선 간의 커플링으로 인한 전자파 간섭으로 인하여 신호품질 저하문제가 발생하는 문제가 있다. 이에 따라, 상기의 전자파 차폐재로부터의 전자파 반사로 인한 문제를 해결하기 위한 수단으로서, 자성소재를 사용하여 전자파를 흡수하는 개념의 기술 개발이 활발히 진행되고 있으며, 특히, 다양한 주파수 대역에서 사용되고 있는 전자부품에 공히 적용되기 위해서 전자파 흡수소재의 광대역화가 필수적으로 요구되고 있는 실정이다.

[0003] 한편, 근접장에서의 전자파 흡수기술은 전자기기 부품 및 단일 칩의 다기능 고밀도 실장과, 고주파화로 인한 전자파 간섭, 디지털-아날로그 신호의 간섭 등을 저감시킴으로써 광대역(~ ㎓)에서의 신호품질 향상을 위해 전자파 노이즈 제거 및 간섭을 제어할 수 있는 칩 레벨의 극박형 흡수소재의 개발이 시급한 실적이다.

[0004] 특히, 현재 칩레벨의 극박형 흡수소재의 경우에는 단위 공간상의 복잡한 미세 신호선들의 전도 노이즈, 커플링, 전자파 방사, 디지털-아날로그 간섭으로 인한 전자부품 및 칩의 오작동, 신호품질 저하 등을 방지하기 위하여 전 세계적으로 고주파 영역에서의 전자파 간섭에 대한 대책이 시급히 요구되고 있으며,

[0005] 또한, 근접장 및 원역장에서의 전자파 흡수기술은 차세대 EMC(electromagnetic compatibility), RFID(Radio

Frequency Identification) 및 군사용 은폐기술의 핵심으로서, 새로운 유전 및 자성재료가 복합화된 광대역 흡수소재의 개발이 요구되고 있다.

[0006] 이때, 상기한 바와 같이 우수한 전자파 흡수능을 나타내기 위해서는 고투자율의 자성재료가 일반적으로 이용된다. 그러나, 대부분의 자성소재는 고주파수화에 따라 공진현상이 일어나기 때문에 ~ ㎓ 대역에서는 투자율을 거의 상실하게 된다.또한, 자성스핀이 방향성을 갖기 때문에 소자나 회로의 복잡한 방향성에 따른 전자파 에너지 흡수를 위한 미세 조절이 매우 어려운 문제가 있다.

[0007] 이러한 문제점을 극복하기 위한 수단으로서, 재료형상적인 측면에서 극미세 고각형비(판상 및 섬유상)의 자성금속입자에 대한 연구가 수행되고 있으며, 나아가 유전성 및 전도성을 제어할 수 있는 소재와의 하이브리드화가 연구되고 있지만, 아직 가시적인 성과를 나타내는 수단은 개발된 바가 없다.

[0008] 또한, 상기한 바와 같이 하이브리드화 전자파 흡수재료를 개발하기 위해서는 전자파 흡수 재료 내의 자성재료 배향/분산 기술이 필수적으로 요구된다. 또한, 전자파 흡수재료과 입사된 전자파 에너지를 흡수하여 열로 변환되는 과정에서 칩 상에서 발생하는 열을 효과적으로 제어하는 것이 중요한 이슈가 되고 있는 실정이다.

[0009] 즉, 전자파 흡수재료 내의 자성입자 각형비에 따른 극박의 전자파 흡수재료를 설계하는 것이 매우 중요한 요소로 인식되고 있다. 그러나, 이의 기술적인 난이도가 매우 높다고 볼 수 있어 이를 해결하는 수단이 개시된 바가 없다.

[0010] 이에, 본 발명자들은 전자파를 흡수할 수 있는 자성재료를 이용한 전자파 흡수재료를 연구하던 중, 판상의 그래핀 표면에 판상의 결정형 자성금속입자가 결합시킴으로서, 대역폭에 제한되지 않고 효과적으로 전자파를 흡수할 수 있음을 발견하고 본 발명에 따른 그래핀－자성금속 복합체를 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 전자파 흡수를 위한 그래핀－자성금속 복합체 및 이의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0013] 환원된 그래핀 옥사이드(Reduced Graphene Oxide, RGO) 표면에 판상의 결정형 자성금속입자가 결합된 전자파 흡수를 위한 그래핀-자성금속 복합체를 제공한다.

[0014] 또한, 본 발명은

[0015] 그래핀 옥사이드(Graphene Oxide, GO) 분산액과, 1종 이상의 자성금속을 포함하는 금속염을 혼합하는 단계(단계 1);

[0016] 상기 단계 1의 혼합물로 환원제를 첨가하고 혼합하는 단계(단계 2);

[0017] 상기 단계 2까지 수행된 혼합물을 여과하는 단계(단계 3); 및

[0018] 상기 단계 3에서 여과된 여과물을 열처리하는 단계(단계 4);를 포함하는 전자파 흡수를 위한 그래핀-자성금속 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0019] 나아가, 본 발명은

[0020] 그래핀 옥사이드(Graphene Oxide, GO) 분산액, 1종 이상의 자성금속을 포함하는 유기금속화합물, 및 환원제를

혼합하는 단계(단계 1);

[0021] 상기 단계 1의 혼합물을 여과하는 단계(단계 2); 및

[0022] 상기 단계 2에서 여과된 여과물을 열처리하는 단계(단계 3);를 포함하는 전자파 흡수를 위한 그래핀-자성금속 복합체의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0023] 본 발명에 따른 전자파 흡수를 위한 그래핀-자성금속 복합체는 환원된 그래핀 옥사이드 표면에 나노스케일의 판상구조인 자성금속입자를 결합시킴으로서 저주파수에서 높은 주파수까지의 넓은 광대역에서 투자율을 유지할 수 있으며, 그래핀과의 하이브리드화를 통해 유전율을 제어할 수 있기 때문에 우수한 전자파 흡수능을 나타낼 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명에 따른 그래핀-자성금속 복합체의 구조를 개략적으로 도시한 그림이고;

도 2 및 도 3은 본 발명에 따른 그래핀-자성금속 복합체의 제조방법을 개략적으로 도시한 그림이고;

도 4는 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 그래핀-자성금속 복합체를 주사전자현미경으로 관찰한 사진이고;

도 5는 도 4에 나타낸 그래핀-자성금속 복합체를 더욱 확대하여 관찰한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 본 발명은

[0026] 환원된 그래핀 옥사이드(Reduced Graphene Oxide, RGO) 표면에 판상의 결정형 자성금속입자가 결합된 전자파 흡수를 위한 그래핀-자성금속 복합체를 제공한다.

[0027] 이때, 본 발명에 따른 그래핀-자성금속 복합체의 구조를 도 1의 그림을 통해 개략적으로 나타내었으며, 이하, 도 1의 그림을 통해 본 발명에 따른 그래핀-자성금속 복합체를 상세히 설명한다.

[0028] 도 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 그래핀-자성금속 복합체는 판상의 환원된 그래핀 옥사이드 표면에 판상의 결정형 자성금속입자가 결합된 구조이다.

[0029] 종래의 전자파 흡수재료로서 사용되었던 자성금속은 마이크론 크기의 스케일로 사용되었으며, 이에 따라 높은 비중을 나타내었다. 아울러, 높은 주파수 대역에서 상대적으로 낮은 투자율을 나타내어 전자파 흡수능이 낮은 문제가 있었으며, 나아가 유전율 및 투자율 제어가 어려운 문제가 있었다.

[0030] 이러한 문제점들은 해결하기 위하여, 본 발명에서는 도 1의 그림을 통해 나타낸 바와 같이 판상의 결정형 자성금속입자를 그래핀 표면에 결합시켰으며, 이를 통해 투자율이 낮아지는 문제점을 해결하였다. 즉, 종래의 전자파 흡수재료로서 사용되었던 자성금속이 구조적인 이유(크기 및 구조)로 높은 주파수 대역에서는 낮은 투자율을 나타내었던 문제점을 해결하였다.

[0031] 이는 도 1의 그림에서도 나타내었듯이, 자성금속입자가 나노스케일 및 판상형 구조를 갖기 때문이다. 이와 같이 자성금속입자가 나노스케일의 크기 및 판상형 구조를 갖는 경우, 극미세구조 및 형상학적 이방성으로 인하여 고주파수 대역에서도 투자율을 유지할 수 있으며, 이에 따라 전자파 흡수능이 낮아지는 문제를 해결할 수 있다.

[0032] 이때, 본 발명에 따른 그래핀-자성금속 복합체에 있어서, 상기 자성금속은 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 네오디뮴(Nd), 사마륨(Sm) 등의 금속일 수 있으며, 바람직하게는 철(Fe)일 수 있다.

[0033] 또한, 상기 자성금속입자의 크기는 5 내지 100 nm인 것이 바람직하다. 만약, 상기 자성금속입자의 크기가 5 nm

미만인 경우에는 자성금속입자의 체적 분율이 제한되어 우수한 흡수능을 유지하기 어려운 문제가 있고, 상기 자성금속입자의 크기가 100 nm를 초과하는 경우에는 ~GHz 대역의 고주파 영역에서 입자 자체의 자기적 성질을 낮아지는 문제가 있다.

[0034] 나아가, 본 발명에 따른 그래핀-자성금속 복합체는 니켈(Ni), 코발트(Co), 및 철(Fe)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속과, 1종 이상의 전이금속을 포함할 수 있다.

[0035] 즉, 니켈, 코발트, 철 중 어느 하나의 자성금속을 필수적으로 포함하며, 이와 동시에 망간(Mn) 등의 전이금속을 1종 이상 더 포함할 수 있다.

[0036] 이와 같이, 본 발명에 따른 그래핀-자성금속 복합체가 전이금속을 더 포함하는 경우, 합금설계를 통해 자성금속의 자기적 성질을 제어할 수 있는 효과가 있다. 그러나, 본 발명의 복합체가 이에 제한되는 것은 아니며, 전자파를 효과적으로 흡수할 수 있는 적절한 금속들의 조합이 수행될 수 있다.

[0037] 한편, 본 발명은 전자파의 효율적인 흡수를 위하여 상기 자성금속입자를 환원된 그래핀 옥사이드 표면에 결합시킨다.

[0038] 전자파를 차폐하고자 하는 전자파 차폐재료에 있어서, 가장 기본적으로 요구되는 특성은 전기전도도이며, 전기전도도가 우수할수록 전자파 차폐능이 우수한 것으로 알려져 있다. 이에, 전기전도도가 우수한 금속을 고분자 수지와 혼합하여 차폐재로서 사용하는 기술 등이 개시된 바 있으며, 전기전도도가 매우 우수한 것으로 알려진 탄소나노튜브 등이 이용될 수 있음이 개시된 바 있다. 그러나, 전자파 차폐를 위하여 전기전도도가 우수한 재료를 사용하는 경우에는 차폐재에 의한 전자파의 간섭현상이 발생하는 문제가 있었다. 따라서, 이러한 전자파 간섭현상을 방지하기 위하여, 전자파 차폐가 아닌 전자파 흡수를 위한 흡수재료가 요구되고 있다.

[0039] 이에, 본 발명에서는 전자파 흡수를 위하여, 상기 탄소나노튜브 등과 비교하여 상대적으로 전기전도도는 낮지만 전기전도도에 따른 전자파 반사효과를 나타냄과 동시에, 전자파의 간섭현상을 방지할 수 있어 전자파의 반사 및 흡수에 적합한 그래핀을 전자파 흡수재료로서 이용하였다. 상기 그래핀을 나노스케일의 자성금속입자와 함께 전자파 흡수재료로서 사용함에 따라 본 발명의 복합체가 우수한 전자파 흡수능을 나타낼 수 있다.

[0040] 이때, 본 발명에 따른 그래핀-자성금속 복합체는 환원된 그래핀 옥사이드를 포함한다. 이는 자성금속을 그래핀과 결합시키기 위하여 그래핀 옥사이드가 사용되기 때문으로서, 상기 그래핀 옥사이드로 자성금속이 결합된 후 이를 환원시킴으로써 환원된 그래핀 옥사이드가 형성된다. 상기 환원된 그래핀 옥사이드는 그래핀과 동등한 수준의 전기전도도를 나타낼 수 있어 상기한 바와 같은 전자파 흡수재료로서 효과적으로 사용될 수 있다.

[0041] 상기한 바와 같이, 본 발명에 따른 그래핀-자성금속 복합체는 환원된 그래핀 옥사이드 표면에 나노스케일의 판상구조인 자성금속입자가 결합된 구조로서, 이를 통해 종래의 전자파 차폐재로 인한 전자파 간섭현상을 방지할 수 있는 전자파 흡수재료로서 효과적으로 사용될 수 있다. 또한, 넓은 광대역에서 투자율을 유지할 수 있으며, 그래핀과의 하이브리드화로 인하여 유전율을 용이하게 제어할 수 있어 우수한 전자파 흡수능을 나타낼 수 있다.

[0042] 또한, 본 발명은

[0043] 그래핀 옥사이드(Graphene Oxide, GO) 분산액과, 1종 이상의 자성금속을 포함하는 금속염을 혼합하는 단계(단계 1);

[0044] 상기 단계 1의 혼합물로 환원제를 첨가하고 혼합하는 단계(단계 2);

[0045] 상기 단계 2까지 수행된 혼합물을 여과하는 단계(단계 3); 및

[0046] 상기 단계 3에서 여과된 여과물을 열처리하는 단계(단계 4);를 포함하는 전자파 흡수를 위한 그래핀-자성금속 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0047] 이때, 본 발명에 따른 그래핀-자성금속 복합체의 제조방법을 도 2의 그림을 통해 개략적으로 나타내었으며, 이하 도 2의 그림을 참고하여 본 발명에 따른 그래핀-자성금속 복합체의 제조방법을 단계별로 상세히 설명한다.

[0048] 본 발명에 따른 그래핀-자성금속 복합체의 제조방법에 있어서, 단계 1은 그래핀 옥사이드(Graphene Oxide, GO) 분산액과, 1종 이상의 자성금속을 포함하는 금속염을 혼합하는 단계이다.

[0049] 상기 단계 1은 표면이 음전하를 띄는 그래핀 옥사이드로 자성금속을 결합시키기 위하여, 그래핀 옥사이드를 분산시킨 분산액과, 상기 그래핀 옥사이드 표면에 결합될 자성금속을 포함하는 금속염을 혼합하는 단계이다. 즉, 그래핀 옥사이드 표면에는 OH기, COOH기로 인한 음전하가 존재하며, 상기 그래핀 옥사이드 표면의 음전하와 금속염에 포함된 자성금속의 양전하로 인하여 그래핀 옥사이드의 표면에 금속염의 자성금속이온이 흡착되어 결합될 수 있다.

[0050] 이때, 상기 단계 1의 자성금속은 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 네오디뮴(Nd), 사마륨(Sm) 등의 금속일 수 있으며, 바람직하게는 철(Fe)일 수 있다.

[0051] 상기 자성금속을 포함하는 금속염으로는 상기 금속을 포함하는 질산염, 염화물, 황산염, 탄산염, 초산염, 이들의 수화물, 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있으며, 예를 들어 $FeSO_4$, $FeCl_2$, $Fe(NO_3)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $NiSO_4$, $NiCl_2$, $Ni(NO_3)_3$, $Ni_2(SO_4)_3$, $NiCl_3$, $CoSO_4$, $CoCl_2$, $Co(NO_3)_3$, $Co_2(SO_4)_3$, $CoCl_3$ 등의 금속염을 이용할 수 있으며, 바람직하게는 자성금속으로서 철(Fe)을 포함하는 $FeSO_4$를 금속염으로서 사용할 수 있다.

[0052] 또한, 상기 단계 1의 그래핀 옥사이드 분산액은 그래핀 옥사이드를 탈이온수에 분산시킨 분산액일 수 있으며, 그래핀 옥사이드의 균질한 분산을 위하여 초음파를 분산액에 가하여 그래핀 옥사이들 분산시킴으로서 제조될 수 있다. 이때 상기 그래핀 옥사이드 분산액은 그 농도를 특별히 제한하지 않지만, 과량의 그래핀 옥사이드가 사용되는 경우에는 균질한 분산을 달성하기 어려운 문제가 발생할 수 있는 바, 그래핀 옥사이드의 농도를 적절히 제어하여 분산액을 제조하는 것이 바람직하다.

[0053] 한편, 상기 단계 1에서는 금속염과 함께 전이금속 전구체를 더욱 첨가할 수 있다. 이를 통해, 자성금속 및 전이금속을 모두 포함하는 그래핀-자성금속 복합체를 제조할 수 있다.

[0054] 이때, 상기 전이금속 전구체로는 전이금속을 포함하는 알콕사이드 계열 물질을 사용할 수 있으나, 전이금속 전구체가 이에 제한되는 것은 아니다.

[0055] 본 발명에 따른 그래핀-자성금속 복합체의 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1의 혼합물로 환원제를 첨가하고 혼합하는 단계이다.

[0056] 상기 단계 2는 단계 1의 혼합물, 즉 그래핀 옥사이드 분산액과 금속염의 혼합물로 환원제를 첨가하는 단계로서, 상기 혼합물로 환원제를 첨가함에 따라 금속염이 환원되어 그래핀 옥사이드 표면에 자성금속입자가 결합된 그래핀 옥사이드를 제조할 수 있다.

[0057] 이때, 상기 환원제로는 $NaBH_4$, $LiAlH_4$, 히드라진(hydrazine), KBH_4, 요오드화수소산(hydriodic acid)을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 $NaBH_4$, $LiAlH_4$ 등을 사용할 수 있고, 더욱 바람직하게는 $NaBH_4$를 사용할 수 있으나, 자성금속을 포함하는 금속염을 환원시킬 수 있다면 이에 제한되는 것은 아니다.

[0058] 본 발명에 따른 그래핀-자성금속 복합체의 제조방법에 있어서, 단계 3은 상기 단계 2까지 수행된 혼합물을 여과하는 단계이다.

[0059] 상기 단계 2까지 수행된 혼합물에는 표면에 자성금속이 결합된 그래핀 옥사이드가 포함되어 있으며, 이를 분리해내기 위하여 단계 3에서는 단계 2까지 수행된 혼합물을 여과하여 자성금속이 결합된 그래핀 옥사이드를 분리

해낸다.

[0060] 이때, 상기 단계 3의 여과는 그래핀 옥사이드를 분리해낼 수 있는 일반적인 여과방법을 통해 수행될 수 있다.

[0061] 본 발명에 따른 그래핀-자성금속 복합체의 제조방법에 있어서, 단계 4는 상기 단계 3에서 여과된 여과물을 열처리하는 단계이다.

[0062] 상기 단계 3에서 여과된 여과물은 표면에 자성금속이 결합된 그래핀 옥사이드로서, 상기 단계 4에서는 이를 열처리하여 자성금속이 자성을 나타낼 있는 결정상으로 형성시킨다. 즉, 상기 단계 4의 열처리를 통해 자성금속이 판상의 결정형 자성금속이 되며, 이에 따라 자성금속이 자성을 나타내어 전자파 흡수를 수행할 수 있다.

[0063] 아울러, 상기 열처리를 통해 상기 그래핀 옥사이드는 환원된 그래핀 옥사이드(RGO)로 환원된다. 상기 환원된 그래핀 옥사이드는 전도성을 나타내어 전기전도도에 따른 전자파 반사효과를 나타냄과 동시에, 탄소나노튜브 등과 비교하여 상대적으로 낮은 전기전도도로 인하여 전자파의 간섭현상을 방지할 수 있다.

[0064] 즉, 상기 단계 4의 열처리에 따라 판상의 결정형 자성금속입자가 나노스케일로 형성되며, 상기 자성금속입자가 결합된 그래핀 옥사이드는 환원되어 전도성을 나타내는 환원된 그래핀 옥사이드로 환원되고, 이에 따라 전자파 흡수능이 우수한 본 발명에 따른 그래핀-자성금속 복합체를 최종적으로 제조할 수 있다.

[0065] 이때, 상기 열처리는 자성금속의 결정화, 및 그래핀 옥사이드의 환원을 수행하기 위하여, 진공 및 비활성가스 분위기에서 수행될 수 있으며, 상기 열처리는 300 내지 600 ℃의 온도로 0.5 내지 5 시간 동안 수행될 수 있다.

[0066] 상기 열처리가 300 ℃ 미만의 온도로 수행되는 경우에는 자성금속의 결정화가 수행되지 않는 문제가 발생할 수 있으며, 상기 열처리가 600 ℃를 초과하는 경우에는 자성금속입자의 조대화와 그래핀 옥사이드의 열분해의 문제가 발생할 수 있다.

[0067] 나아가, 본 발명은

[0068] 그래핀 옥사이드(Graphene Oxide, GO) 분산액, 1종 이상의 자성금속을 포함하는 유기금속화합물, 및 환원제를 혼합하는 단계(단계 1);

[0069] 상기 단계 1의 혼합물을 여과하는 단계(단계 2); 및

[0070] 상기 단계 2에서 여과된 여과물을 열처리하는 단계(단계 3);를 포함하는 전자파 흡수를 위한 그래핀-자성금속 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0071] 이때, 본 발명에 따른 그래핀-자성금속 복합체의 제조방법을 도 3의 그림을 통해 개략적으로 나타내었으며, 이하 도 3의 그림을 참고하여 본 발명에 따른 그래핀-자성금속 복합체의 제조방법을 단계별로 상세히 설명한다.

[0072] 본 발명에 따른 그래핀-자성금속 복합체의 제조방법에 있어서, 단계 1은 그래핀 옥사이드(Graphene Oxide, GO) 분산액, 1종 이상의 자성금속을 포함하는 유기금속화합물, 및 환원제를 혼합하는 단계이다.

[0073] 상기 단계 1은 표면이 음전하를 띄는 그래핀 옥사이드로 자성금속을 결합시키기 위하여, 그래핀 옥사이드를 분산시킨 분산액과, 상기 그래핀 옥사이드 표면에 결합될 자성금속을 포함하는 유기금속화합물, 및 환원제를 혼합하는 단계로서, 이를 통해 상기 유기금속화합물에 포함된 자성금속과 그래핀의 결합을 형성시킨다.

[0074] 이때, 상기 단계 1의 자성금속은 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 네오디뮴(Nd), 사마륨(Sm) 등의 금속일 수 있으며, 바람직하게는 철(Fe)일 수 있다.

[0075] 또한, 상기 자성금속을 포함하는 유기금속화합물로는 1종 이상의 자성금속을 포함하는 메탈로센(metallocene), 포피린(porphyrin), 및 프탈로시아닌(phthalocynine)을 사용할 수 있으며, 예를 들어 페로센(ferrocene), Fe-포피린(Fe-porphyrin), Ni-포피린(Ni-porphyrin), Co-포피린(Co-porphyrin), Fe-프탈로시아닌(Fe-

phthalocyanine), Ni-프탈로시아닌(Ni-phthalocynine), Co-프탈로시아닌(Co-phthalocynine) 등의 유기금속화합물을 이용할 수 있으며, 바람직하게는 자성금속으로서 철(Fe)을 포함하는 페로센(ferrocene)을 상기 유기금속화합물로서 사용할 수 있다.

[0076] 또한, 상기 단계 1의 그래핀 옥사이드 분산액은 그래핀 옥사이드를 탈이온수에 분산시킨 분산액일 수 있으며, 그래핀 옥사이드의 균질한 분산을 위하여 초음파를 분산액에 가하여 그래핀 옥사이들 분산시킴으로서 제조될 수 있다. 이때 상기 그래핀 옥사이드 분산액은 그 농도를 특별히 제한하지 않지만, 과량의 그래핀 옥사이드가 사용되는 경우에는 균질한 분산을 달성하기 어려운 문제가 발생할 수 있는 바, 그래핀 옥사이드의 농도를 적절히 제어하여 분산액을 제조하는 것이 바람직하다.

[0077] 한편, 상기 단계 1의 환원제는 상기 그래핀 옥사이드를 환원시키기 위하여 첨가되는 것으로서, 상기 환원제로 인하여 그래핀 옥사이드가 환원되며 환원된 그래핀 옥사이드 표면에는 자성금속을 포함하는 유기금속화합물이 파이(π) 결합을 통해 흡착되어 결합된다. 즉, 상기 환원제를 통해 그래핀 옥사이드를 환원시키고, 이와 함께 환원된 그래핀 옥사이드 표면에 자성금속을 포함하는 유기금속화합물을 결합시킬 수 있다.

[0078] 이때, 상기 환원제로는 $NaBH_4$, $LiAlH_4$, 히드라진(hydrazine), KBH_4, 오드화수소산(hydriodic acid) 등을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 히드라진을 사용할 수 있으나, 그래핀 옥사이드를 환원된 그래핀 옥사이드(RGO)로 환원시킬 수 있는 환원제라면 이에 제한되는 것은 아니다.

[0079] 상기 단계 1에서는 금속염과 함께 전이금속 전구체를 더욱 첨가할 수 있다. 이를 통해, 자성금속 및 전이금속을 모두 포함하는 그래핀-자성금속 복합체를 제조할 수 있다.

[0080] 이때, 상기 전이금속 전구체로는 전이금속을 포함하는 알콕사이드 계열 물질을 사용할 수 있으나, 전이금속 전구체가 이에 제한되는 것은 아니다.

[0081] 본 발명에 따른 그래핀-자성금속 복합체의 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1의 혼합물을 여과하는 단계이다.

[0082] 상기 단계 1의 혼합물에는 표면에 자성금속을 포함하는 유기금속화합물이 결합된 환원된 그래핀 옥사이드가 포함되어 있으며, 이를 분리해내기 위하여 단계 2에서는 단계 1의 혼합물을 여과하여 상기 환원된 그래핀 옥사이드를 분리해낸다.

[0083] 이때, 상기 단계 2의 여과는 환원된 그래핀 옥사이드를 분리해낼 수 있는 일반적인 여과방법을 통해 수행될 수 있다.

[0084] 본 발명에 따른 그래핀-자성금속 복합체의 제조방법에 있어서, 단계 3은 상기 단계 2에서 여과된 여과물을 열처리하는 단계이다.

[0085] 상기 단계 2에서 여과된 여과물은 표면에 자성금속을 포함하는 유기금속화합물이 결합된 환원된 그래핀 옥사이드(RGO)로서, 상기 단계 3에서는 이를 열처리하여 상기 유기금속화합물의 유기물성분을 분해하여 제거하며, 자성금속만을 환원된 그래핀 옥사이드 표면에 결합되도록 한다. 아울러, 상기 열처리를 통해 RGO 표면에 결합된 자성금속이 자성을 나타낼 있는 결정상으로 형성시킬 수 있다. 즉, 상기 단계 3의 열처리를 통해 유기물성분이 분해되어 제거되며, RGO 표면에 존재하는 자성금속은 판상의 결정형 구조로 형성되어 자성을 나타냄에 따라 전자파 흡수를 수행할 수 있다.

[0086] 아울러, 상기 열처리를 통해 상기 환원된 그래핀 옥사이드는 더욱 환원될 수 있으며, 이에 따라 전도성이 더욱 향상될 수 있다. 이때, 전자파의 흡수는 전자파 간섭현상이 나타나지 않는 한도 내에서는 그래핀의 전기전도도가 우수한 것이 바람직하므로, 상기 단계 3의 열처리를 통해 환원된 그래핀 옥사이드(RGO)의 전도성이 더욱 향상됨에 따라 전자파 흡수능이 더욱 향상될 수 있다.

[0087] 이때, 상기 열처리는 유기물성분의 제거, 자성금속의 결정화, 및 환원된 그래핀 옥사이드(RGO)의 추가적인 환원을 수행하기 위하여, 진공 및 비활성가스 분위기에서 수행될 수 있으며, 상기 열처리는 300 내지 600 ℃의 온도로 0.5 내지 5 시간 동안 수행될 수 있다.

[0088] 상기 열처리가 300 ℃ 미만의 온도로 수행되는 경우에는 자성금속의 결정화가 수행되지 않는 문제가 발생할 수 있으며, 상기 열처리가 600 ℃를 초과하는 경우에는 자성금속입자의 조대화와 그래핀 옥사이드의 열분해의 문제가 발생할 수 있다.

[0089] 더욱 나아가, 본 발명은

[0090] 상기 그래핀-자성금속 복합체를 포함하는 전자파 흡수재를 제공한다.

[0091] 본 발명에 따른 전자파 흡수재는 상기한 바와 같은 그래핀-자성금속 복합체를 포함한다. 상기 그래핀-자성금속 복합체는 환원된 그래핀 옥사이드 표면에 나노스케일의 판상구조인 자성금속입자가 결합된 구조로서, 저주파수에서 높은 주파수까지의 넓은 광대역에서 투자율을 유지할 수 있으며, 자성금속과 그래핀과의 하이브리드화를 통해 유전율을 제어할 수 있기 때문에 우수한 전자파 흡수능을 나타낼 수 있는 효과가 있다.

[0092] 즉, 본 발명에 따른 전자파 흡수재는 상기한 바와 같이 우수한 전자파 흡수능을 나타내는 그래핀-자성금속 복합체를 포함함에 따라 전자기기에서 발생하는 전자파를 효과적으로 흡수할 수 있으며, 이를 통해 차세대 EMC(electromagnetic compatibility), RFID(Radio Frequency Identification), 군사용도 등으로 다양하게 적용될 수 있다.

[0093] 이하, 본 발명을 실시예를 통해 보다 구체적으로 설명한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 것일 뿐, 하기 실시예에 의하여 본 발명의 권리범위가 한정되는 것은 아니다.

[0094] <실시예 1> 그래핀-자성금속 복합체의 제조 1

[0095] 단계 1 : 탈이온수 100 ml에 그래핀 옥사이드 100 mg을 첨가한 후, 상온에서 10분간 초음파를 가하여 그래핀 옥사이드 분산액을 제조하였다.

[0096] 이후, 제조된 상기 그래핀 옥사이드 분산액으로 $FeSO_4$ 54 mg을 포함하는 $FeSO_4$ 수용액을 50 ml 첨가한 후, 상온에서 12 시간 동안 교반하여 이온교환시켰다.

[0097] 단계 2 : 상기 단계 1의 혼합액으로 $NaBH_4$ 50mg을 포함하는 $NaBH_4$ 수용액 50 ml을 2시간에 걸쳐서 한방울씩 첨가한 후, 30분 동안 상온에서 환원반응시켰다.

[0098] 단계 3 : 상기 단계 2의 반응이 완료된 혼합물을 여과하여 철(Fe) 입자가 결합된 그래핀 옥사이드를 분리해내었다.

[0099] 단계 4 : 상기 단계 3에서 분리된 철(Fe) 입자가 결합된 그래핀 옥사이드를 450 ℃의 온도에서 1 시간 동안 열처리하여 그래핀-자성금속 복합체를 제조하였다.

[0100] <실시예 2> 그래핀-자성금속 복합체의 제조 2

[0101] 단계 1 : 탈이온수 100 ml에 그래핀 옥사이드 100 mg을 첨가한 후, 상온에서 10분간 초음파를 가하여 그래핀 옥

사이드 분산액을 제조하였다.

[0102] 이후, 제조된 상기 그래핀 옥사이드 분산액으로 페로센(ferrocene) 100 mg을 첨가한 후, 상온에서 1 시간 동안 초음파를 가하여 페로센을 분산시켰다.

[0103] 이후, 제조된 상기 분산액에 히드라진(hydrazine) 1 mL를 첨가한 후, 상온에서 2 시간 동안 초음파를 가하여 환원반응시켰다.

[0104] 단계 2 : 상기 단계 1의 반응이 완료된 혼합물을 여과하여 페로센이 결합된 그래핀 옥사이드를 분리해내었다.

[0105] 단계 4 : 상기 단계 2에서 분리된 페로센 입자가 결합된 그래핀 옥사이드를 450 ℃의 온도에서 1 시간 동안 열처리하여 그래핀-자성금속 복합체를 제조하였다.

[0106] <실험예 1> 주사전자현미경 관찰

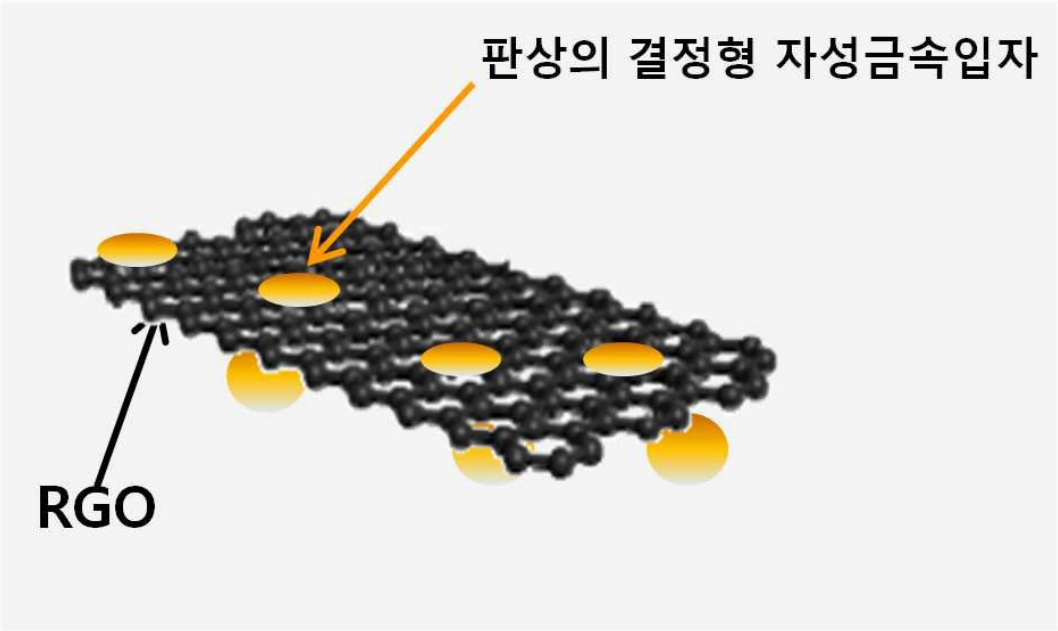
[0107] 본 발명에 따른 상기 실시예 1에서 제조된 그래핀-자성금속 복합체의 미세구조를 관찰하기 위하여, 주사전자현미경을 이용하여 복합체를 관찰하였고, 그 결과를 도 4 및 도 5에 나타내었다.

[0108] 도 4 및 도 5에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 그래핀-자성금속 복합체에는 그래핀 옥사이드 표면에 철(Fe) 나노입자가 결합되어 있는 것을 확인할 수 있다.

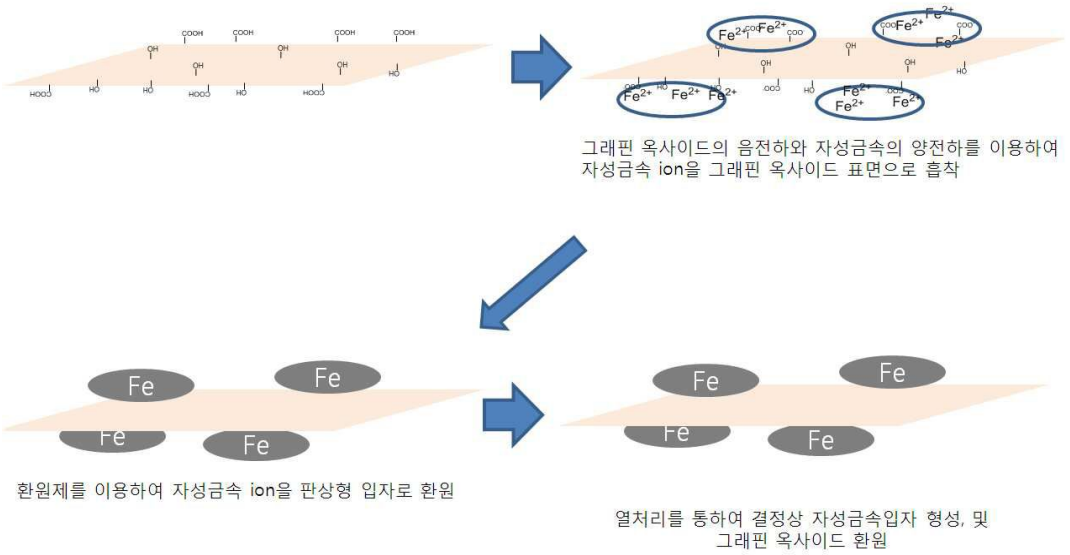
[0109] 이를 통해, 본 발명에 따른 그래핀-자성금속 복합체는 그래핀과, 상기 그래핀 표면에 결합된 자성금속입자로 이루어지는 구조임을 확인할 수 있다.

도면

도면1



도면2

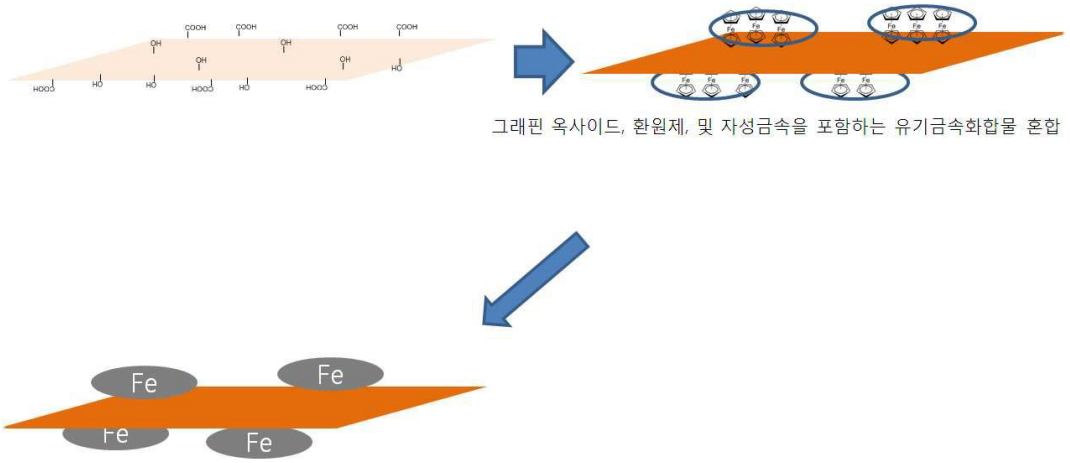


그래핀 옥사이드의 음전하와 자성금속의 양전하를 이용하여
자성금속 ion을 그래핀 옥사이드 표면으로 흡착

환원제를 이용하여 자성금속 ion을 판상형 입자로 환원

열처리를 통하여 결정상 자성금속입자 형성, 및
그래핀 옥사이드 환원

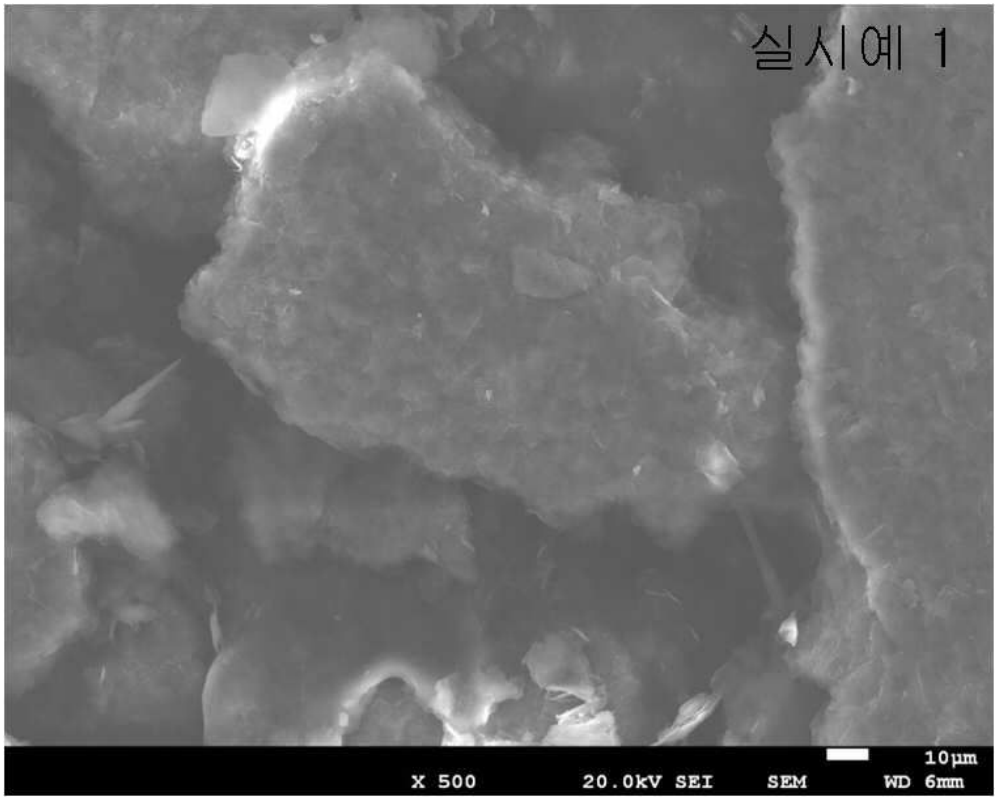
도면3



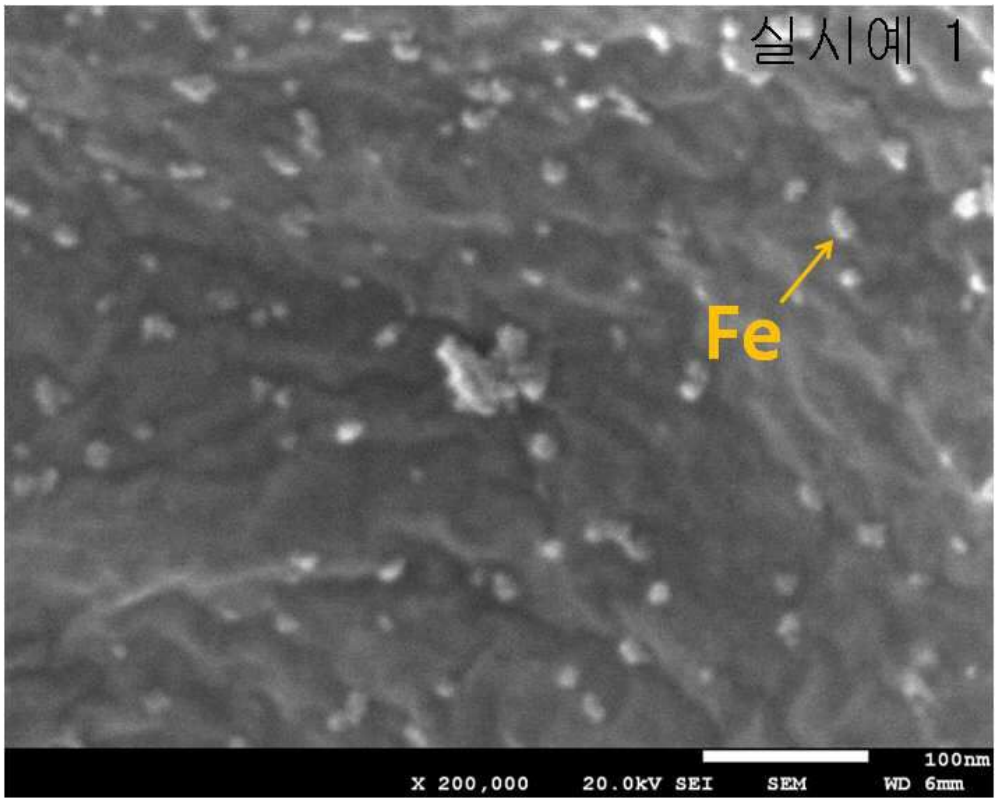
그래핀 옥사이드, 환원제, 및 자성금속을 포함하는 유기금속화합물 혼합

열처리를 통해 유기금속화합물의 유기물 제거,
자성금속의 결정화, 및
환원된 그래핀 옥사이드의 환원

도면4


실시예 1
X 500
20.0kV SEI
SEM
10μm
WD 6mm

도면5


실시예 1
Fe
X 200,000
20.0kV SEI
SEM
100nm
WD 6mm