

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0041573

(43) 공개일자 2024년04월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H05B 3/36 (2006.01) H05B 3/14 (2006.01)

H05B 3/18 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H05B 3/36 (2013.01)

H05B 3/145 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0120741

(22) 출원일자 2022년09월23일

심사청구일자 2022년09월23일

(71) 출원인

경상국립대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

남영우

경상남도 진주시 사들로 157, 혁신도시엘에이치아
파트1단지 103-1903

권진희

경상남도 진주시 내동면 순환로 425-61 110동
1802호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

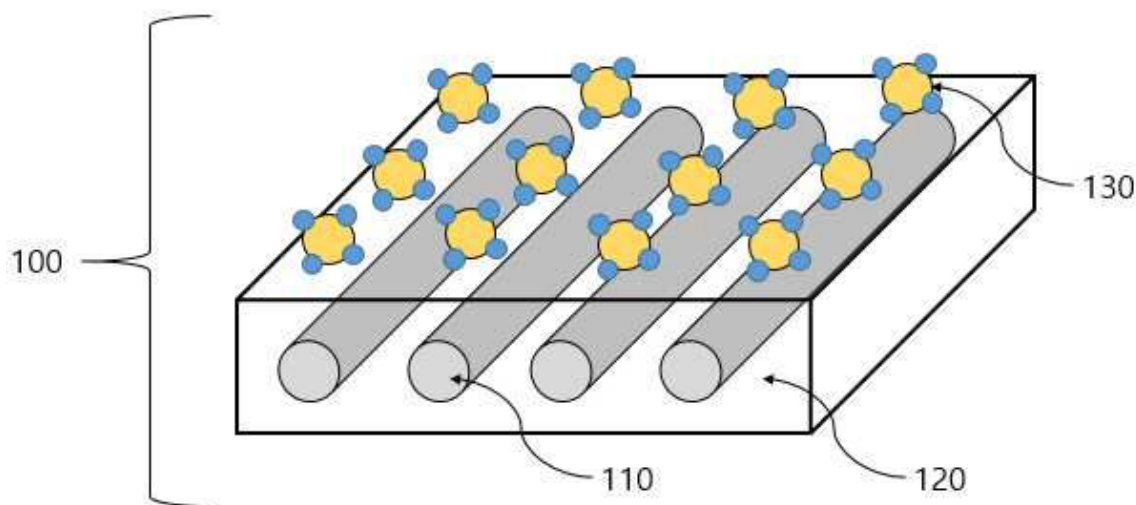
특허법인 피씨알

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 초소수성 발열 복합재 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 초소수성 발열 복합재에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 전기열 물성이 우수하고 발열 성능이 우수하며 초소수성 성질을 가지는 복합재 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1

(52) CPC특허분류

H05B 3/18 (2013.01)

H05B 2203/017 (2013.01)

(72) 발명자

명노신

경상남도 진주시 석갑로 45, 103동 205호

이준성

경상남도 진주시 진주대로 859 9동 1106호

최현석

경상남도 진주시 가좌길 29번길 63 403동 314호

황반토

경상남도 진주시 진주대로 404번길 17, 양지빌 104호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호

1711158846

과제번호

2017R1A5A1015311

부처명

과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명

한국연구재단

연구사업명

집단연구지원

연구과제명

산업수요기반 고효율·안전 항공핵심기술 연구센터

기 여 율

1/1

과제수행기관명

경상국립대학교

연구기간

2022.03.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

금속 무전해 도금된 탄소섬유 및 제1 전도성 나노입자가 분산된 열가소성 수지를 포함하는 복합재; 및
상기 복합재 표면에 코팅된, 제2 전도성 나노입자가 증착된 실리카 마이크로스피어;
를 포함하는 초소수성 발열 복합재.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 제1 전도성 나노입자는 탄소계 나노입자, 금속 나노입자 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 초소수성 발열 복합재.

청구항 3

청구항 2에 있어서, 상기 탄소계 나노입자는 단일벽 탄소나노튜브, 이중벽 탄소나노튜브, 다중벽 탄소나노튜브, 다발형 탄소나노튜브, 그래핀, 카본 블랙 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 초소수성 발열 복합재.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 열가소성 수지는 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리에테르케톤케톤(PEKK), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리페닐설파이드(PPS), 폴리아미드(PA) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 초소수성 발열 복합재.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 금속은 니켈, 코발트, 철, 구리 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 초소수성 발열 복합재.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 25℃에서 물 접촉각이 150° 이상인 초소수성 발열 복합재.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 열가소성 수지 100 중량부 대비 상기 제1 전도성 나노입자의 함량이 2.5 중량부 내지 10 중량부인 초소수성 발열 복합재.

청구항 8

청구항 1에 있어서, 전기전도도가 5,000 S/m 내지 10,000 S/m인 초소수성 발열 복합재.

청구항 9

청구항 1에 있어서, 하기 식으로 표현되는 전기열 변환 효율(h_{r+c})이 0.11 W/℃ 미만인 초소수성 발열 복합재:

$$h_{r+c} = \frac{I_c V}{T_m - T_0}$$

상기 식에서

h_{r+c} 는 열변환 효율(W/℃)이고,

I_c 는 인가 전류(A)이고,

V_0 는 인가 전압(V)이고,

T_m 은 최대 표면 온도(℃)이고,

T_0 는 초기 표면 온도(℃)이다.

청구항 10

청구항 1에 있어서, 1.0 V 전압을 인가 시의 최대 표면 온도가 130 ℃ 이상인 초소수성 발열 복합재.

청구항 11

청구항 1에 있어서, 제2 전도성 나노입자는 은(Ag), 알루미늄(Al), 금(Au), 구리(Cu), 니켈(Ni) 등의 금속 나노입자인 것인 초소수성 발열 복합재.

청구항 12

청구항 1에 따른 초소수성 발열 복합재의 제조방법으로서,

금속 무전해 도금된 탄소섬유를 준비하는 단계;

제1 전도성 나노입자를 열가소성 수지 및 용매와 혼합하여 제1 전도성 나노입자가 분산된 열가소성 수지 슬러리를 제조하는 단계;

상기 금속 무전해 도금된 탄소섬유에 상기 제1 전도성 나노입자가 분산된 열가소성 수지 슬러리를 함침시켜 복합재를 제조하는 단계;

상기 복합재 표면에 제2 전도성 나노입자가 증착된 실리카 마이크로스피어를 코팅하는 단계; 및

상기 표면에 제2 전도성 나노입자가 증착된 실리카 마이크로스피어가 코팅된 복합재를 경화하는 단계를 포함하는 것인 방법.

청구항 13

청구항 12에 있어서, 상기 제1 전도성 나노입자를 열가소성 수지 및 용매와 혼합하기 전에 상기 제1 전도성 나노입자를 산 용액에서 초음파 처리하는 단계를 더 포함하는 것인 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 구조적 성능이 우수하고 전기열 발열 성능이 우수한 초소수성 발열 복합재에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 항공기가 빙점 이하의 온도에서 운용될 때 항공기 표면에 결빙이 생성된다.

[0003] 항공기 표면에 결빙이 생성되면 항력 증가, 양력 감소 등 항공기 운항에 문제를 일으킬 수 있는 현상들이 발생하기 때문에 항공기 표면에 생성된 결빙을 제거하기 위한 방법에 대한 연구 및 발명이 이루어지고 있는 실정이다.

[0004] 특히 발열체에 전류를 인가하여 발생하는 열에너지를 활용하는 전기열을 이용한 방법에 대한 연구와, 항공기 표면과 액적의 접촉각을 150° 이상으로 증가시켜 액적이 항공기 표면에서 쉽게 제거되어 결빙이 발생하지 않도록 방지하는 초소수성을 가지는 표면을 이용하는 방법에 대한 연구들이 수행되고 있다.

[0005] 전기열을 이용한 방법의 경우 전도성 나노 입자를 수지에 분산하여 발열 성능을 향상시키는 방법과 탄소섬유를 활용한 방법들이 주로 연구되고 있다. 위와 같은 방법들은 발열 성능이 낮기 때문에 구조물이 목표 발열 온도에 도달하기까지 많은 시간이 소요되며 최대 발열 온도가 낮다는 단점이 있다. 초소수성 표면을 활용한 방법은 주로 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)와 같은 낮은 표면에너지를 가지는 재료를 사용하거나 나노입자를 활용하여 거친 표면조도를 가지는 구조를 활용한 방법들이 연구되고 있다. 하지만, 기존의 초소수성 표면을 활용한 방법은 이미 발생한 결빙을 제거할 수 없다는 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 구조적 성능이 우수하고 전기열 발열 성능이 우수한 초소수성 발열 복합재 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0007] 다만, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 상기 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 하기의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명의 일 실시상태는 금속 무전해 도금된 탄소섬유 및 제1 전도성 나노입자가 분산된 열가소성 수지를 포함하는 복합재; 및 상기 복합재 표면에 코팅된, 제2 전도성 나노입자가 증착된 실리카 마이크로스피어;를 포함하는 초소수성 발열 복합재를 제공한다.
- [0009] 본 발명의 다른 일 실시상태는 상기 초소수성 발열 복합재의 제조방법으로서, 금속 무전해 도금된 탄소섬유를 준비하는 단계; 제1 전도성 나노입자를 열가소성 수지 및 용매와 혼합하여 제1 전도성 나노입자가 분산된 열가소성 수지 슬러리를 제조하는 단계; 상기 금속 무전해 도금된 탄소섬유에 상기 제1 전도성 나노입자가 분산된 열가소성 수지 슬러리를 함침시켜 복합재를 제조하는 단계; 상기 복합재 표면에 제2 전도성 나노입자가 증착된 실리카 마이크로스피어를 코팅하는 단계; 및 상기 표면에 제2 전도성 나노입자가 증착된 실리카 마이크로스피어가 코팅된 복합재를 경화하는 단계를 포함하는 것인 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0010] 본 발명의 일 실시상태에 따른 초소수성 발열 복합재는 액적이 복합재 표면으로부터 쉽게 제거되고 결빙이 발생하지 않도록 방지할 수 있다.
- [0011] 본 발명의 일 실시상태에 따른 초소수성 발열 복합재는 전기전도도 및 열전도도 등의 전기열 물성이 우수할 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일 실시상태에 따른 초소수성 발열 복합재는 최대 표면 온도 및 열변환 효율 등의 발열 성능이 우수할 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 실시상태에 따른 초소수성 발열 복합재는 인장강도 등의 구조 성능이 우수할 수 있다.
- [0014] 본 발명의 효과는 상술한 효과로 한정되는 것은 아니며, 언급되지 아니한 효과들은 본원 명세서 및 첨부된 도면으로부터 당업자에게 명확히 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은 본 발명의 일 실시상태에 따른 초소수성 발열 복합재를 나타낸 모식도이다.
- 도 2는 본 발명의 다른 실시상태에 따른 초소수성 발열 복합재의 제조 공정을 나타낸 도면이다.
- 도 3은 실시예 1의 초소수성 발열 복합재 및 비교예 2 내지 6에서 제조된 복합재의 SEM 이미지이다.
- 도 4는 실시예 1의 초소수성 발열 복합재 및 비교예 2 내지 6에서 제조된 복합재의 표면조도(R_q) 측정 결과이다.
- 도 5는 실시예 1의 초소수성 발열 복합재 및 비교예 2 내지 6에서 제조된 복합재의 25 °C에서의 물 접촉각 측정 결과이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예 1의 초소수성 발열 복합재 및 비교예 1 내지 6에서 제조한 복합재의 최대 표면 온도 및 열변환 효율 측정을 위한 장치를 나타낸 사진이다.
- 도 7의 (a)부분 및 (b)부분은 1.0 V의 전압을 인가시의 비교예 1 내지 6에서 제조된 복합재의 표면 온도 변화 및 최대표면온도(T_{max})를 나타낸 것이다.
- 도 8의 (a)부분 및 (b)부분은 1.0 V의 전압을 인가시의 실시예 1에서 제조한 초소수성 발열 복합재 및 비교예 6

에서 제조된 복합재의 표면 온도 변화 및 최대표면온도($T_{\max}$)를 나타낸 것이다.

도 9는 비교예 2 내지 6에서 제조된 복합재의 인장강도(Tensile strength) 측정 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.
- [0017] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0018] 본원 명세서 전체에서, 단위 "중량부"는 각 성분간의 중량의 비율을 의미할 수 있다.
- [0019] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"는 "A 및 B, 또는 A 또는 B"를 의미한다.
- [0020] 본원 명세서 전체에서, "제1" 및 "제2"와 같이 서수를 포함하는 용어는 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로 사용되며, 상기 서수에 의해 한정되지 않는다. 예를 들어, 발명의 권리 범위 내에서 제1 구성요소는 제2 구성요소로도 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소는 제1 구성요소로 명명될 수 있다.
- [0021] 이하, 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.
- [0022] 본 발명의 일 실시상태는 금속 무전해 도금된 탄소섬유 및 제1 전도성 나노입자가 분산된 열가소성 수지를 포함하는 복합재; 및 상기 복합재 표면에 코팅된, 제2 전도성 나노입자가 증착된 실리카 마이크로스피어;를 포함하는 초소수성 발열 복합재를 제공한다.
- [0023] 본 발명의 일 실시상태에 따른 초소수성 발열 복합재는 액적이 복합재 표면으로부터 쉽게 제거되고 결빙이 발생하지 않도록 방지할 수 있으며, 전기열 물성, 발열 성능 및 구조 성능이 우수할 수 있다.
- [0024] 이하에서는 본 발명의 일 실시상태에 따른 초소수성 발열 복합재에 대하여 구체적으로 설명한다.
- [0025] 본원 명세서에서 “복합재”는 금속 무전해 도금된 탄소섬유 및 제1 전도성 나노입자가 분산된 열가소성 수지를 포함하되 제2 전도성 나노입자가 증착된 실리카 마이크로스피어가 코팅되지 않은 복합재를 의미하고, “초소수성 발열 복합재”는 금속 무전해 도금된 탄소섬유 및 제1 전도성 나노입자가 분산된 열가소성 수지를 포함하면서, 제2 전도성 나노입자가 증착된 실리카 마이크로스피어가 코팅된 복합재를 의미한다.
- [0026] 본 발명의 일 실시상태에 따른 초소수성 발열 복합재는 25℃에서 물 접촉각이 150° 이상인 초소수성 성질을 만족할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시상태에 따른 초소수성 발열 복합재는 전기전도도가 5,000 S/m 내지 10,000 S/m일 수 있다. 예를 들어 전기전도도는 8,000 S/m 내지 9,000 S/m일 수 있다.
- [0028] 본 발명의 일 실시상태에 따른 초소수성 발열 복합재는 하기 식으로 표현되는 전기열 변환 효율(h_{r+c})이 0.11 W/℃ 미만일 수 있다. 예를 들어 전기열 변환 효율이 0.10 W/℃ 미만일 수 있다.
- $$h_{r+c} = \frac{I_c V}{T_m - T_0}$$
- [0029]
- [0030] 상기 식에서
- [0031] h_{r+c} 는 열변환 효율(W/℃)이고,
- [0032] I_c 는 인가 전류(A)이고,
- [0033] V_0 는 인가 전압(V)이고,
- [0034] T_m 은 최대 표면 온도(℃)이고,
- [0035] T_0 는 초기 표면 온도(℃)이다.
- [0036] 본 발명의 일 실시상태에 따른 초소수성 발열 복합재는 1.0 V 전압을 인가 시의 최대 표면 온도가 130 ℃ 이상일 수 있다.

- [0037] 도 1은 본 발명의 일 실시상태에 따른 초소수성 발열 복합재의 모식도이다.
- [0038] 도 1에서 보듯이, 본 발명의 일 실시상태에 따른 초소수성 발열 복합재(100)는 금속 무전해 도금된 탄소섬유(110) 및 제1 전도성 나노입자가 분산된 열가소성 수지(120)를 포함하는 복합재; 및 상기 복합재 표면에 코팅된, 제2 전도성 나노입자가 증착된 실리카 마이크로스피어(130);를 포함한다.
- [0039] 먼저, 본 발명의 일 실시상태에 따른 복합재는 금속 무전해 도금된 탄소 섬유, 및 제1 전도성 나노입자가 분산된 열가소성 수지를 포함한다.
- [0040] (1)금속 무전해 도금된 탄소섬유
- [0041] 본 발명의 일 실시상태에 따른 복합재에서 금속 무전해 도금된 탄소섬유는 전류가 인가될 때 열 에너지를 발생시키는 역할 및 구조 성능을 향상시키는 보강재 역할을 할 수 있다.
- [0042] 금속 무전해 도금된 탄소섬유는 기존의 탄소섬유에 비해 구조 성능, 전기열 물성 및 발열 성능이 향상될 수 있다.
- [0043] 상기 무전해 도금의 방법 및 두께 등에 대해서는 특별히 제한되지 않으며 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 적절히 변경될 수 있는 것이다.
- [0044] 도금되는 탄소섬유는 예를 들어 레이온계 탄소섬유, PAN계 탄소섬유, 피치계 탄소섬유, 기상 성장 탄소섬유일 수 있다.
- [0045] 본 발명의 일 실시상태에 따르면 탄소섬유는 탄소섬유 집합체를 의미할 수 있다. 예를 들어 상기 탄소섬유 집합체는 직물, 장섬유, 단섬유, 편물, 종이 등의 형태일 수 있다.
- [0046] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 탄소섬유에 무전해 도금되는 금속은 니켈, 코발트, 철, 구리 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0047] (2)제1 전도성 나노입자가 분산된 열가소성 수지
- [0048] 본 발명의 일 실시상태에 따른 복합재에서 제1 전도성 나노입자가 분산된 열가소성 수지는 절연체인 열가소성 수지 내에 제1 전도성 나노입자가 분산됨으로써 복합재의 구조 성능, 전기열 물성 및 발열 성능이 향상될 수 있다.
- [0049] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 전도성 나노입자는 탄소계 나노입자, 금속 나노입자 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0050] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 탄소계 나노입자는 단일벽 탄소나노튜브, 이중벽 탄소나노튜브, 다중벽 탄소나노튜브, 다발형 탄소나노튜브, 그래핀, 카본 블랙 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있다.
- [0051] 상기 제1 전도성 나노입자는 바람직하게는 다중벽 탄소나노튜브일 수 있다. 다중벽 탄소나노튜브를 사용하는 경우 생산단가가 저렴할 수 있으며 초소수성 발열 복합재의 전기전도도 향상이 극대화될 수 있다.
- [0052] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 열가소성 수지는 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리에테르케톤케톤(PEKK), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리페닐설파이드(PPS), 폴리아미드(PA) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있다. 상기 열가소성 수지는 바람직하게는 폴리에테르에테르케톤일 수 있다.
- [0053] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 열가소성 수지 100 중량부 대비 상기 제1 전도성 물질의 함량이 2.5 중량부 내지 10 중량부일 수 있다. 예를 들어, 5 중량부 내지 10 중량부, 7.5 중량부 내지 10 중량부 및 5 중량부 내지 7.5 중량부일 수 있다. 상기 범위를 가짐으로써 초소수성 발열 복합재의 발열 성능이 향상되면서 인장 강도가 우수할 수 있다.
- [0054] 본 발명의 일 실시상태에 따른 초소수성 발열 복합재는 상기 (1) 및 (2)를 포함하는 복합재 표면에 코팅된, 제2 전도성 나노입자가 증착된 실리카 마이크로스피어를 더 포함한다.
- [0055] (3)제2 전도성 나노입자가 증착된 실리카 마이크로스피어
- [0056] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 제2 전도성 나노입자가 증착된 실리카 마이크로스피어가 복합재 표면에 코팅되는 경우 상기 제2 전도성 나노입자가 증착된 실리카 마이크로스피어의 마이크로/나노 계층적 구조로 인해 초소수성 발열 복합재의 표면조도가 크게 증가할 수 있다. 또한, 실리카로 인해 초소수성 발열 복합재가 낮은 표면

에너지를 가질 수 있으며 이로 인해 초소수성 발열 복합재는 25℃에서 물 접촉각이 150° 이상인 초소수성 성질을 만족할 수 있다.

- [0057] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제2 전도성 나노입자가 증착된 실리카 마이크로스피어가 복합재 표면에 형성됨으로써 초소수성 발열 복합재의 전기전도도 및 열전도도 등의 전기열 물성이 증가할 수 있으며, 전압 인가시 최대 표면 온도 및 열변환 효율이 극대화 될 수 있다.
- [0058] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 실리카 마이크로스피어의 D50 입자 직경은 직경은 0.15 μm 내지 9.0 μm 일 수 있다. 구체적으로 0.5 μm 내지 5.0 μm 또는 1.0 μm 내지 3.0 μm 일 수 있다.
- [0059] 본 발명의 일 실시상태에 따르면 상기 제2 전도성 나노입자는 은(Ag), 알루미늄(Al), 금(Au), 구리(Cu), 니켈(Ni) 등의 금속 나노입자일 수 있다. 상기 제2 전도성 나노입자는 바람직하게는 은 나노입자일 수 있다.
- [0060] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제2 전도성 나노입자의 직경은 50 nm 내지 150 nm 일 수 있다. 구체적으로 60 nm 내지 110 nm, 70 nm 내지 100 nm 또는 80 nm 내지 90 nm 일 수 있다.
- [0061] 본 발명의 다른 일 실시상태는 상기 초소수성 발열 복합재의 제조방법으로서, 금속 무전해 도금된 탄소섬유를 준비하는 단계; 제1 전도성 나노입자를 열가소성 수지 및 용매와 혼합하여 제1 전도성 나노입자가 분산된 열가소성 수지 슬러리를 제조하는 단계; 상기 금속 무전해 도금된 탄소섬유에 상기 제1 전도성 나노입자가 분산된 열가소성 수지 슬러리를 함침시켜 복합재를 제조하는 단계; 상기 복합재 표면에 제2 전도성 나노입자가 증착된 실리카 마이크로스피어를 코팅하는 단계; 및 상기 표면에 제2 전도성 나노입자가 증착된 실리카 마이크로스피어가 코팅된 복합재를 경화하는 단계를 포함하는 것인 방법을 제공한다.
- [0062] 도 2는 본 발명의 일 실시상태에 따른 초소수성 발열 복합재의 제조방법을 개략적으로 나타낸 도면이다.
- [0063] 이하에서는 본 발명의 일 실시상태에 따른 상기 초소수성 발열 복합재를 제조하는 방법에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.
- [0064] 금속 무전해 도금된 탄소섬유는 상기 (1)에서 설명된 성질을 갖는 것으로서 시판되고 있는 것을 구매하여 준비하거나, 상기 탄소섬유에 금속을 무전해 도금하여 준비될 수 있다.
- [0065] 제1 전도성 나노입자를 열가소성 수지 및 용매와 혼합하여 제1 전도성 나노입자가 분산된 열가소성 수지를 제조하는 단계에 있어서, 상기 제1전도성 나노입자는 상기 열가소성 수지 100 중량부 대비 2.5 중량부 내지 10 중량부, 예를 들어 5 중량부 내지 10 중량부, 7.5 중량부 내지 10 중량부 및 5 중량부 내지 7.5 중량부의 함량으로 혼합될 수 있고, 제1 전도성 나노입자가 열가소성 수지내에 잘 분산되도록 하기 위해 상기 혼합물을 초음파 처리기를 이용해 초음파 처리할 수 있다. 상기 용매는 상기 열가소성 수지의 종류에 따라 통상의 기술자에게 알려진 적합한 것을 사용할 수 있다. 상기 제1 전도성 나노입자가 분산된 열가소성 수지는 슬러리 형태로 존재 할 수 있다.
- [0066] 상기 제1 전도성 나노입자를 열가소성 수지 및 용매와 혼합하여 제1 전도성 나노입자가 분산된 열가소성 수지를 제조하는 단계에 앞서 제1 전도성 나노입자를 산 용액에서 초음파 처리하는 단계를 더 포함할 수 있다. 제1 전도성 나노입자를 산 용액에서 초음파 분산시킨 다음 세척, 중화 및 건조하여 상기 제1 전도성 나노입자의 분산성을 증가시킬 수 있게 된다.
- [0067] 상기 금속 무전해 도금된 탄소섬유에 상기 제1 전도성 나노입자가 분산된 열가소성 수지를 함침시킨 다음 경화하여 복합재를 제조하는 단계에 있어서, 함침시키는 방식은 핸드 레이업(Hand lay-up) 공정에 의한 것일 수 있다.
- [0068] 핸드 레이업 공정은 일반적으로 금형 상에 섬유 형태의 보강재를 위치시키고 그 위에 기지재를 부은 다음, 붓 및 롤러를 사용하여 기지재가 보강재에 고르게 함침되도록 하는 공정이다.
- [0069] 따라서, 본 발명의 일 실시상태에 따르면 금속 무전해 도금된 탄소 섬유를 위치시킨 다음 제1 전도성 나노입자가 분산된 열가소성 수지 슬러리를 붓 및 롤러를 사용하여 고르게 함침시키는 핸드 레이업 공정을 목적하는 복합재의 두께에 따라 반복하여 수행할 수 있다.
- [0070] 상기 복합재 표면에 제2 전도성 나노입자가 증착된 실리카 마이크로스피어를 코팅하는 단계에 있어서, 상기 코팅은 스프레이 건을 사용하여 수행될 수 있다. 다만 코팅 방법은 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0071] 상기 복합재를 제조하는 단계에 있어서, 상기 경화는 진공 백 성형 공정(vacuum bag only process)에 의하여 수

행될 수 있다. 경화 온도는 사용되는 열가소성 수지의 종류에 따라 적합한 범위로 선택될 수 있다. 예를들어 경화 온도는 300 ℃ 내지 450 ℃일 수 있다.

[0072] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 기술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0073] **실시예 1**

[0074] 탄소섬유(C-120, Muhan Composite), 다중벽 탄소나노튜브(CM-95, 한화나노텍) 및 은 나노입자가 증착된 실리카 마이크로스피어(SiO2MS-AG-4.1 2.0 μm, Cospheric)를 준비하였다. 상기 은 나노입자가 증착된 실리카 마이크로스피어의 평균 직경은 2.0 μm, 분산계수(CV)는 3.3% 이었다. 상기 은 나노입자의 직경은 약 85 nm 이었다.

[0075] 상기 탄소섬유에 무전해 도금 방식으로 니켈을 도금하여 니켈 무전해 도금된 탄소섬유(NPCF)를 얻었다. 이때 상기 니켈 도금 층의 두께는 약 1 μm이었다.

[0076] 먼저, 탄소나노튜브의 분산성을 증가시키기 위해 황산/질산(3/1, v/v)의 산 용액에서 다중벽 탄소나노튜브(a-MWCNT)를 30분동안 초음파 분산하여 산처리를 수행하였다. 이후 상기 다중벽 탄소나노튜브를 세척하여 중화한 후 건조하였다.

[0077] 그 후, N,N-디메틸포름아미드 (DMF) 용액 100 mL에 20 g의 열가소성 수지인 폴리에테르에테르케톤(PEEK)과 상기 다중벽 탄소나노튜브를 혼합하고 초음파 분산시켜 슬러리 상태의 혼합물을 제조하였다. 이때, 상기 다중벽 탄소나노튜브는 상기 열가소성 수지 100 중량부 대비 10 중량부의 함량으로 혼합하였다.

[0078] 가로 40 mm 및 세로 40 mm의 크기를 갖는 상기 니켈 무전해 도금된 탄소섬유 직물 상에 상기 슬러리 상태의 혼합물을 핸드 레이업 공정을 통해 4번 적층하여 합침시켜 복합재를 얻었다.

[0079] 다음으로 스프레이건을 사용하여 상기 복합재의 표면에 은 나노입자가 증착된 실리카 마이크로스피어를 코팅하였다. 상기 은 나노입자가 증착된 실리카 마이크로스피어의 코팅 두께는 약 0.1 mm 내지 0.2 mm이었다.

[0080] 다음으로 상기 은 나노입자가 증착된 실리카 마이크로스피어가 코팅된 복합재를 진공 백 성형 공정을 통해 370 ℃에서 3시간동안 경화시켰다.

[0081] **비교예 1(CF/PEEK)**

[0082] 상기 니켈 무전해 도금된 탄소섬유(NPCF) 대신에 탄소섬유(CF)를 사용하였고, 탄소나노튜브를 포함하지 않는 PEEK를 사용하여 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 복합재를 제조하였다. 이후에 은 나노입자가 증착된 실리카 마이크로스피어로 코팅하는 공정을 수행하지는 않았다.

[0083] **비교예 2(NPCF/PEEK)**

[0084] 상기 니켈 무전해 도금된 탄소섬유(NPCF)를 사용하였고, 탄소나노튜브를 포함하지 않는 PEEK를 사용하여 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 복합재를 제조하였다. 이후에 은 나노입자가 증착된 실리카 마이크로스피어로 코팅하는 공정을 수행하지는 않았다.

[0085] **비교예 3(NPCF/PEEK-MWCNT 2.5wt%)**

[0086] 상기 산처리된 다중벽 탄소나노튜브는 상기 열가소성 수지 100 중량부 대비 2.5 중량부의 함량으로 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 복합재를 제조하였다. 이후에 은 나노입자가 증착된 실리카 마이크로스피어로 코팅하는 공정을 수행하지는 않았다.

[0087] **비교예 4(NPCF/PEEK-MWCNT 5.0wt%)**

[0088] 상기 산처리된 다중벽 탄소나노튜브는 상기 열가소성 수지 100 중량부 대비 5.0 중량부의 함량으로 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 복합재를 제조하였다. 이후에 은 나노입자가 증착된 실리카 마이크로스피어로 코팅하는 공정을 수행하지는 않았다.

[0089] **비교예 5(NPCF/PEEK-MWCNT 7.5wt%)**

[0090] 상기 산처리된 다중벽 탄소나노튜브는 상기 열가소성 수지 100 중량부 대비 7.5 중량부의 함량으로 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 복합재를 제조하였다. 이후에 은 나노입자가 증착된 실리카 마이

크로스피어로 코팅하는 공정을 수행하지는 않았다.

[0091] 비교예 6(NPCF/PEEK-MWCNT 10.0wt%)

[0092] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 복합재를 제조하였다. 이후에 은 나노입자가 증착된 실리카 마이크로스피어로 코팅하는 공정을 수행하지는 않았다.

[0093] 실험예

[0094] 1. 젖음성 평가 실험

[0095] 실시예 1 및 비교예 2 내지 6에서 제조된 복합재의 젖음성을 평가하기 위해서 SEM 이미지와 AFM 촬영을 통해 복합재의 표면 조도와 25 °C에서의 물 접촉각을 측정하였다. 하기 표 1에 측정된 표면 조도와 물 접촉각을 나타내었다. 도 3은 실시예 1 및 비교예 2 내지 6에서 제조된 복합재의 SEM 이미지이다. 도 4는 실시예 1 및 비교예 2 내지 6에서 제조된 복합재의 표면조도 측정 결과이다. 도 5는 실시예 1 및 비교예 2 내지 6에서 제조된 복합재의 25 °C에서의 물 접촉각 측정 결과이다.

표 1

	표면조도 [nm]	물 접촉각 [°]
비교예 2 (NPCF/PEEK)	8.382	105.4
비교예 3 (NPCF/PEEK-MWCNT 2.5 wt.%)	11.060	87.8
비교예 4 (NPCF/PEEK-MWCNT 5.0 wt.%)	13.759	89.6
비교예 5 (NPCF/PEEK-MWCNT 7.5 wt.%)	15.342	95.6
비교예 6 (NPCF/PEEK-MWCNT 10.0 wt.%)	18.484	96.6
실시예 1 (SiO ₂ /Ag 마이크로스피어 코팅된 NPCF/PEEK-MWCNT 10.0 wt.%)	834	151.6

[0098] 도 3을 참고하면, 탄소나노튜브의 함량이 증가할수록 전도성 네트워크 형성에 유리하다는 점을 확인하였다.

[0099] 도 4 및 상기 표 1을 참고하면, 비교예 2 내지 6에서 탄소나노튜브의 함량이 증가함에 따라 표면조도가 증가함을 확인하였고, 은 나노입자가 증착된 실리카 마이크로스피어가 코팅된 실시예 1에서 상기 은 나노입자가 증착된 실리카 마이크로스피어의 마이크로/나노 계층적 구조로 인해 복합재의 표면조도가 크게 증가함을 확인하였다.

[0100] 도 5 및 상기 표 1을 참고하면, 비교예 3 내지 6에서 탄소나노튜브의 함량이 증가함에 따라 물 접촉각이 증가함을 확인하였다. 이는 탄소나노튜브의 함량이 증가함에 따라 표면조도가 증가하였기 때문이다. 또한, 은 나노입자가 증착된 실리카 마이크로스피어가 코팅된 실시예 1에서 복합재의 물 접촉각이 151.6° 값을 가져 초소수성 성질을 만족하는 것을 확인하였다. 이는 상기 은 나노입자가 증착된 실리카 마이크로스피어의 마이크로/나노 계층적 구조로 인해 복합재의 표면조도가 크게 증가하였고 실리카로 인해 복합재가 낮은 표면 에너지를 갖기 때문이다.

[0101] 2. 발열성능 평가 실험

[0102] (1)전기열 물성 측정

[0103] 실시예 1 및 비교예 1 내지 6에서 제조된 복합재의 발열성능을 평가하기 위해서 제조된 복합재의 전기전도도 및 열전도도를 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

	전기전도도 [S/m]	열전도도 (W/m·K)
비교예 1 (CF/PEEK)	1.02 X 10 ²	0.749
비교예 2 (NPCF/PEEK)	1.31 X 10 ²	0.766

비교예 3 (NPCF/PEEK-MWCNT 2.5 wt.%)	2.35 X 10 ³	0.801
비교예 4 (NPCF/PEEK-MWCNT 5.0 wt.%)	3.77 X 10 ³	0.837
비교예 5 (NPCF/PEEK-MWCNT 7.5 wt.%)	4.42 X 10 ³	0.862
비교예 6 (NPCF/PEEK-MWCNT 10.0 wt.%)	5.25 X 10 ³	0.882
실시예 1 (SiO ₂ /Ag 마이크로스피어 코팅된 NPCF/PEEK-MWCNT 10.0 wt.%)	8.45 X 10 ³	0.912

[0106] 상기 표 2를 참고하면, 탄소나노튜브의 함량이 증가할수록 전기전도도가 증가하는 것을 확인하였다. 이는 탄소 나노튜브의 함량이 증가하며 복합재 내에 전도성 네트워크를 형성하였기 때문이다.

[0107] 또한 상기 표 2를 참고하면, 상기 은 나노입자가 증착된 실리카 마이크로스피어의 코팅 여부에 따라 전기전도도 및 열전도도가 증가하는 것을 확인하였다.

[0108] (2) 최대 표면 온도 및 열변환 효율 측정

[0109] 실시예 1 및 비교예 1 내지 6에서 제조된 복합재의 발열성능을 평가하기 위해서 제조된 복합재를 전원인가장치에 연결하고 1.0 V의 전압을 인가하였다. 이때, 복합재에 흐르는 인가 전류가 측정되었다. 1.0 V의 전압을 인가한 채로 열화상 카메라를 통해 300 초 동안 복합재의 표면 온도를 측정하였다. 열변환 효율은 하기 식으로 표현되며, 열변환 효율 값이 작을수록 변환 효율이 우수하다는 것을 의미한다.

$$h_{r+c} = \frac{I_c V}{T_m - T_0}$$

[0111] 상기 식에서

[0112] h_{r+c} 는 열변환 효율(W/℃)이고,

[0113] 상기 I_c 는 인가 전류(A)이고,

[0114] 상기 V_0 는 인가 전압(V)이고,

[0115] 상기 T_m 은 최대 표면 온도(℃)이고,

[0116] 상기 T_0 는 초기 표면 온도(℃)이다.

[0117] 도 6은 본 발명의 실시예 1의 초소수성 발열 복합재 및 비교예 1 내지 6에서 제조한 복합재의 최대 표면 온도 및 열변환 효율 측정을 위한 장치를 나타낸 사진이다.

[0118] 도 7의 (a)부분 및 (b)부분은 1.0 V의 전압을 인가시의 비교예 1 내지 6에서 제조된 복합재의 표면 온도 변화 및 최대표면온도(T_{max})를 나타낸 것이다.

[0119] 도 8의 (a)부분 및 (b)부분은 1.0 V의 전압을 인가시의 실시예 1에서 제조한 초소수성 발열 복합재 및 비교예 6에서 제조된 복합재의 표면 온도 변화 및 최대표면온도(T_{max})를 나타낸 것이다.

[0120] 1.0 V의 전압을 인가시의 실시예 1 및 비교예 1 내지 6에서 제조된 복합재의 표면 온도 변화, 최대표면온도(T_{max}), 열변환 효율(h_{r+c}), 전력밀도를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

	인가 전압[V]	전력밀도 [kW/m ²]	최대표면온도 T_{max} [℃]	열변환 효율 h_{r+c} [W/℃]
비교예 1 (CF/PEEK)	1.0	3.44	67.9	0.128
비교예 2 (NPCF/PEEK)	1.0	4.06	85.0	0.119

비교예 3 (NPCF/PEEK-MWCNT 2.5 wt.%)	1.0	4.56	95.7	0.108
비교예 4 (NPCF/PEEK-MWCNT 5.0 wt.%)	1.0	5.31	107.2	0.106
비교예 5 (NPCF/PEEK-MWCNT 7.5 wt.%)	1.0	5.94	116.8	0.100
비교예 6 (NPCF/PEEK-MWCNT 10.0 wt.%)	1.0	6.38	126.3	0.099
실시예 1 (SiO ₂ /Ag 마이크로스피어 코팅 된 NPCF/PEEK-MWCNT 10.0 wt.%)	1.0	7.02	138.9	0.097

[0123] 상기 표 3을 및 도 7을 참고하면, 니켈 무전해 도금된 탄소섬유를 포함하는 비교예 2에서 비교예 1에 비해 최대 표면 온도가 17.1 °C 증가한 85.0 °C로 확인되었다. 이는 탄소섬유에 도금된 니켈로 인해 복합재의 전기전도도 및 열전도도가 증가하였기 때문이다.

[0124] 또한 상기 표 3 및 도 7을 참고하면, 비교예 3 내지 6에서 탄소나노튜브의 함량이 증가할수록 최대 표면 온도가 증가하고 열변환 효율이 우수해짐을 확인하였다. 이는 탄소나노튜브의 함량이 증가하며 복합재 내에 전도성 네트워크를 형성하여 복합재의 전기전도도 및 열전도도가 증가하였기 때문이다.

[0125] 또한 상기 표 3 및 도 8을 참고하면, 은 나노입자가 증착된 실리카 마이크로스피어가 코팅된 실시예 1에서 최대 표면 온도가 138.9 °C까지 증가하였고 열변환 효율 값이 0.097 W/°C로 가장 우수한 것을 확인하였다. 이는 상기 은 나노입자로 인해 전기전도도가 증가하여 인가 전류량이 증가하였기 때문이라고 판단된다.

[0126] 3. 구조 성능 평가 실험

[0127] 비교예 2 내지 6에서 제조된 복합재의 구조 성능을 평가하기 위해서 폭 25 mm, 두께 2.5 mm, 길이 250 mm인 상기 복합재의 시편을 준비하였다.

[0128] 상기 시편들에 대해서 인장 강도 시험기(MTS, E-45)를 이용하여 ASTM D3039 규격에 준하여 인장 강도를 측정하였다. 이 때, 시험 속도는 2 mm/min으로 설정되었다.

[0129] 도 9는 비교예 2 내지 6에서 제조된 복합재의 인장강도(Tensile strength) 측정 결과를 나타낸 것이다.

[0130] 도 9를 참고하면, 탄소나노튜브가 포함되지 않은 비교예 2에 비해서 탄소나노튜브를 포함하는 비교예 3 내지 6의 복합재가 인장강도가 높은 것을 확인하였다. 그러나 탄소나노튜브의 함량이 7.5 중량부인 것까지는 탄소나노튜브의 함량이 증가함에 따라 인장강도가 증가하였으나 탄소나노튜브의 함량이 10 중량부인 비교예 6의 경우, 복합재의 인장강도가 431MPa로 비교예 3 내지 5에 비해 약간 감소한 것을 확인하였다. 이는 탄소나노튜브의 함량이 7.5 중량부를 초과하면 열가소성 수지 내 탄소나노튜브의 분산이 원활히 이루어지지 않아 탄소나노튜브의 계면과 열가소성 수지와의 응력을 효과적으로 전달하지 못하기 때문인 것으로 판단된다.

[0131] 이상에서 본 발명은 비록 한정된 실시예에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

부호의 설명

[0132] 100: 초소수성 발열 복합재

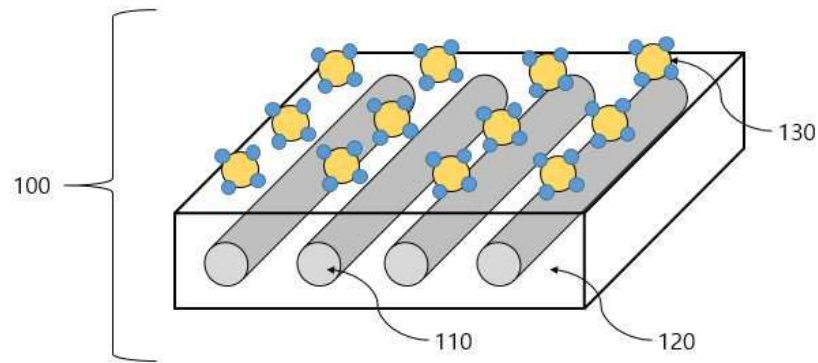
110: 금속 무전해 도금된 탄소섬유

120: 제1 전도성 나노입자가 분산된 열가소성 수지

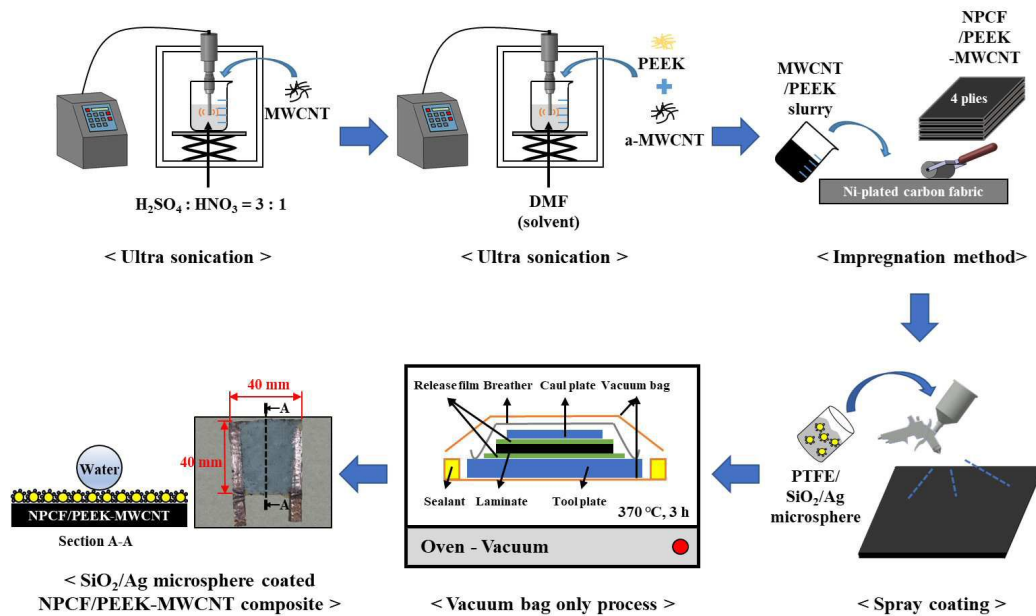
130: 제2 전도성 나노입자가 증착된 실리카 마이크로스피어

도면

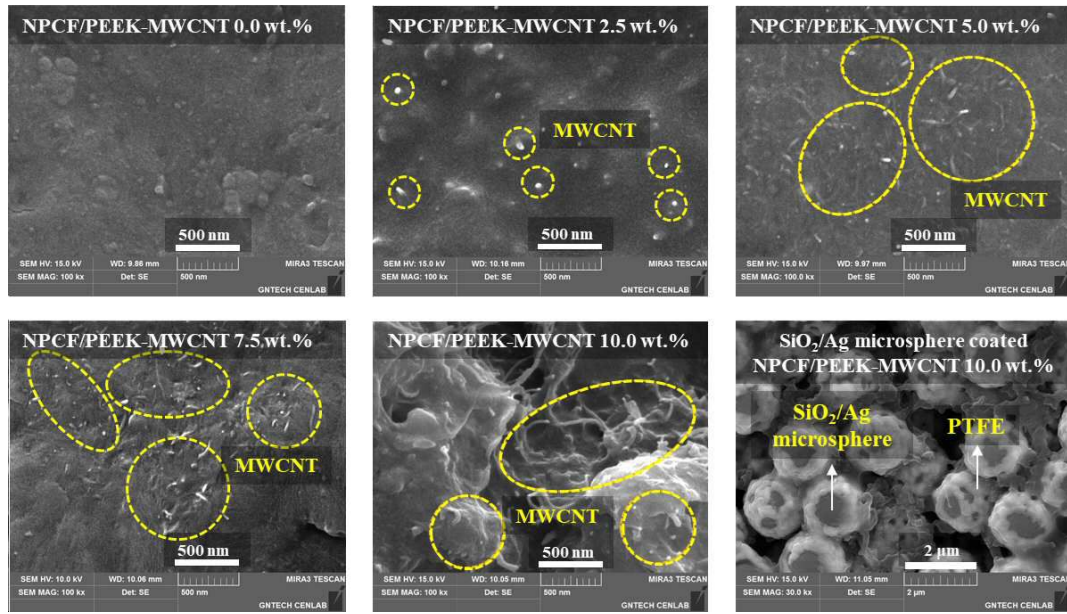
도면1



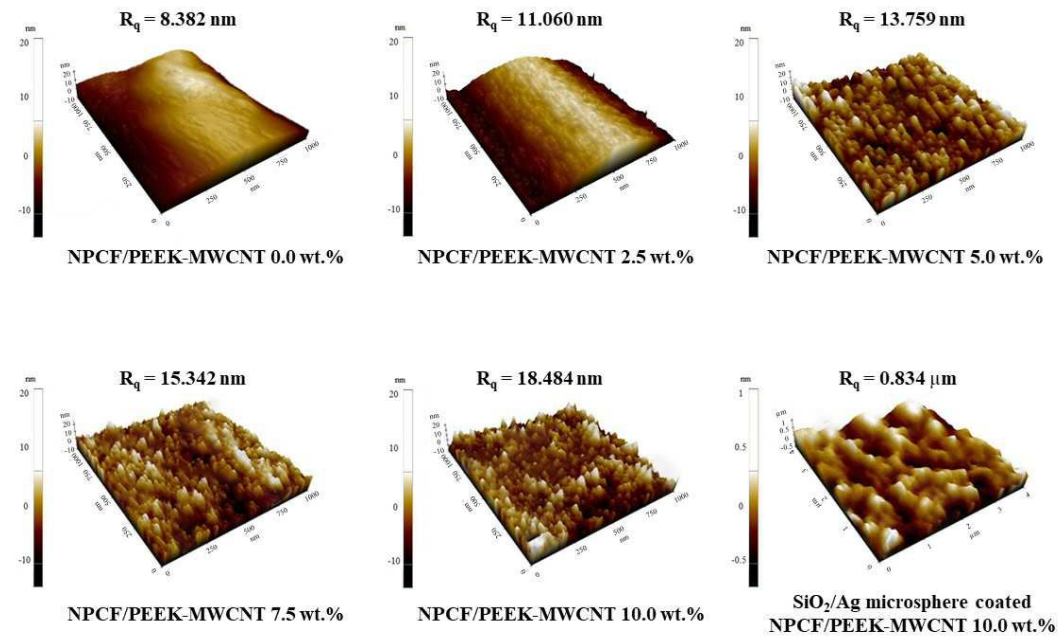
도면2



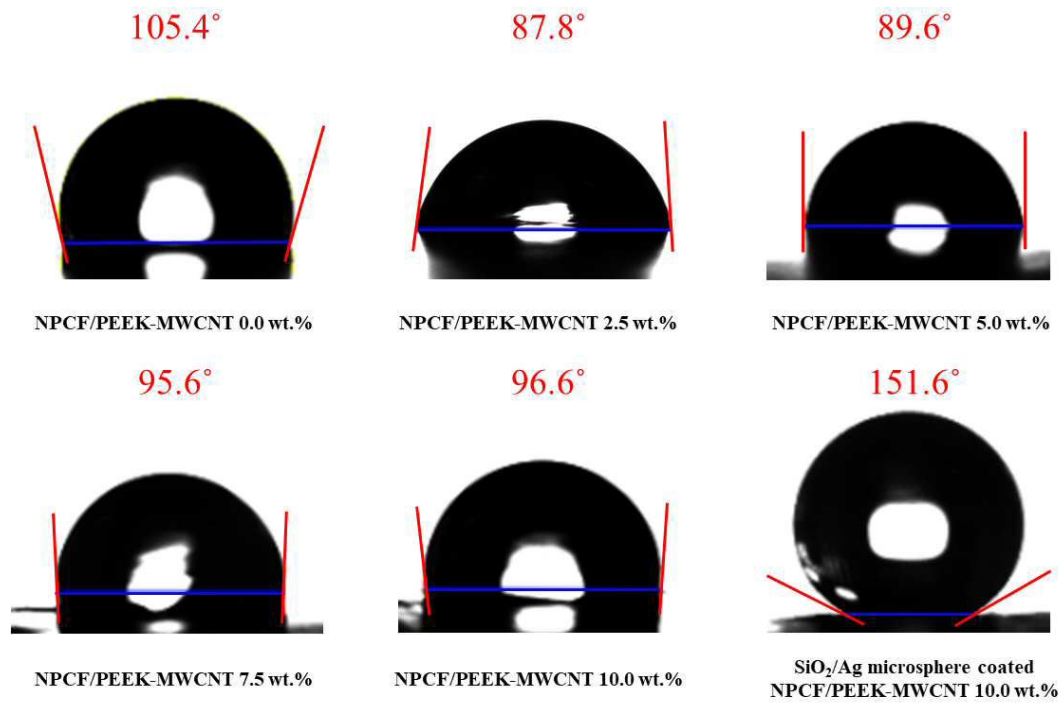
도면3



도면4



도면5

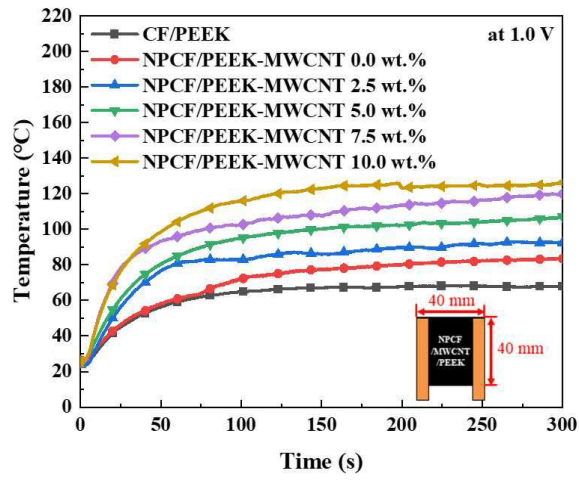


도면6

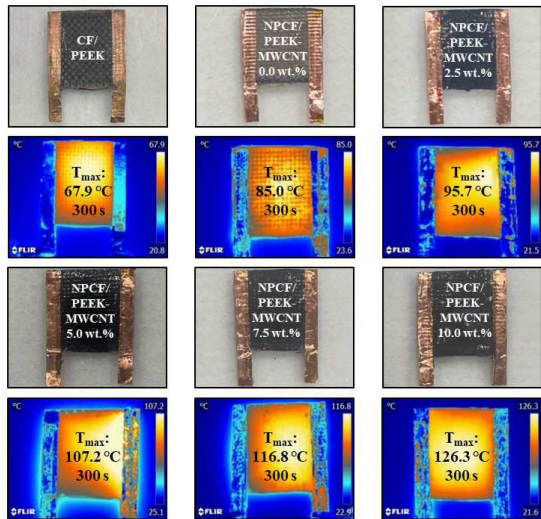


도면7

(a)

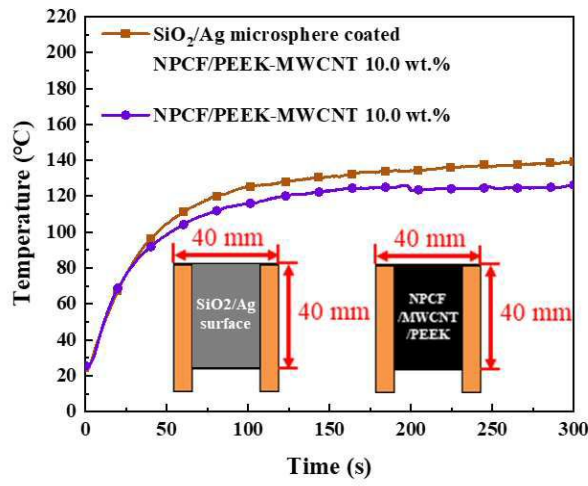


(b)

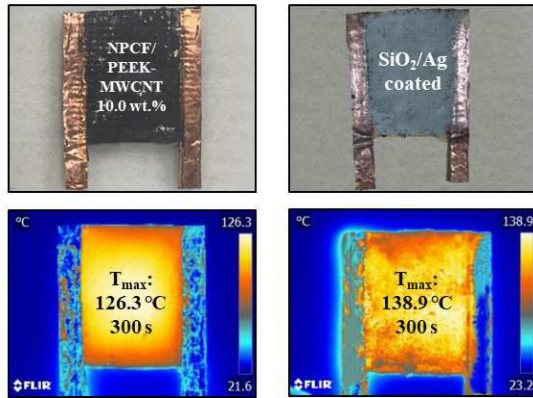


도면8

(a)



(b)



도면9

