

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0066812 (43) 공개일자 2014년06월02일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C04B 41/87 (2006.01) C04B 35/52 (2006.01) C01B 31/02 (2006.01) B01J 19/12 (2006.01)	(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천광역시 남구 인화로 100, 인하대학교 (용현동)	
(21) 출원번호 10-2012-0132754	(72) 발명자	
(22) 출원일자 2012년11월22일	심상은	
심사청구일자 2012년11월22일	인천 남동구 석정로 540-6, 1동 1306호 (간석동, 행복마을누리움아파트)	
	최성철	
	인천광역시 남구 주안6동 영동 오피스텔 604호 (뒷면에 계속)	
	(74) 대리인	
	특허법인태백	

전체 청구항 수 : 총 8 항

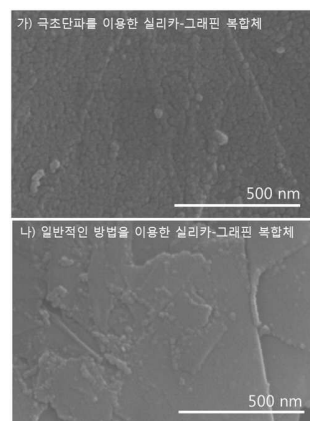
(54) 발명의 명칭 **마이크로웨이브를 이용한 세라믹-판상형 탄소체 복합체 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 용매에 개질제를 넣어 녹인 후, 판상형 탄소체와 교반하여 표면 개질된 판상형 탄소체를 준비하는 단계; 및 상기 표면 개질된 판상형 탄소체를 용매에 넣고, 촉매를 첨가한 후, 세라믹 전구체를 넣고 마이크로웨이브를 조사하여 중합반응시켜 졸-겔법으로 표면 개질된 판상형 탄소체 표면에 세라믹을 코팅하는 단계를 포함하는 마이크로웨이브를 이용한 세라믹-판상형 탄소체 복합체 제조방법을 제공한다.

따라서 본 발명에 따른 마이크로웨이브를 이용한 세라믹-판상형 탄소체 복합체 제조방법은 마이크로웨이브를 이용한 반응기 내의 균일한 온도 구배와 빠른 가열 속도를 활용하여 흑연이나 그래핀과 같은 판상형 탄소체의 표면에 졸-겔법으로 세라믹을 빠르고 균일하게 코팅 시킬 수 있다. 따라서 본 발명에서 제공하는 마이크로웨이브를 이용한 세라믹-판상형 탄소체 복합체 제조방법은 기존의 상온 합성법이나 일반적인 가열방법에 비하여 합성 시간을 획기적으로 단축시킬 수 있어 세라믹-판상형 탄소체 복합체의 제조가 경제적이며 용이하다는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

박동화

서울 서초구 잠원로 88, 303동 204호 (잠원동, 신
반포아파트)

양정은

경기 용인시 처인구 백옥대로1362번길 9, 가동 30
3호 (유방동, 청구빌라)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10037176

부처명 지식경제부

연구사업명 소재원천기술개발사업

연구과제명 E-TPE 미세구조제어 및 동적가교기술

기 여 율 1/1

주관기관 부산대학교

연구기간 2012.06.01 ~ 2013.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

용매에 개질제를 넣어 녹인 후, 판상형 탄소체와 교반하여 표면 개질된 판상형 탄소체를 준비하는 단계; 및
상기 표면 개질된 판상형 탄소체를 용매에 넣고, 촉매를 첨가한 후, 세라믹 전구체를 넣고 마이크로웨이브를 조사하여 중합반응시켜 졸-겔법으로 표면 개질된 판상형 탄소체 표면에 세라믹을 코팅하는 단계를 포함하는 마이크로웨이브를 이용한 세라믹-판상형 탄소체 복합체 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 마이크로웨이브는 파장 1 mm ~ 1 m, 주파수 300 MHz ~ 300 GHz, 또는 광자에너지 1.24 meV ~ 1.24 μ eV 중 어느 범위를 조사하는 것을 특징으로 하는 마이크로웨이브를 이용한 세라믹-판상형 탄소체 복합체 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 판상형 탄소체 준비 단계는 용매에 녹인 개질제와 판상형 탄소체를 15 ~ 80 $^{\circ}$ C 에서 15 ~ 60분 이내로 교반하는 것을 특징으로 하는 마이크로웨이브를 이용한 세라믹-판상형 탄소체 복합체 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

판상형 탄소체 표면에 세라믹을 코팅하는 단계는 용매에 넣은 표면 개질된 판상형 탄소체와 상기 판상형 탄소체 100 중량부 기준 0.1 내지 10 중량%의 촉매 및 1 내지 300 중량%의 세라믹 전구체를 15 ~ 80 $^{\circ}$ C에서 1 ~ 10분 교반하는 것을 특징으로 하는 마이크로웨이브를 이용한 세라믹-판상형 탄소체 복합체 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 판상형 탄소체는 흑연(Graphite), 팽창흑연(Expanded Graphite) 및 그래핀(Graphene)중 선택된 어느 하나 또는 둘 이상인 것을 특징으로 하는 마이크로웨이브를 이용한 세라믹-판상형 탄소체 복합체 제조방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 판상형 탄소체는 그래핀 인 것을 특징으로 하는 마이크로웨이브를 이용한 세라믹-판상형 탄소체 복합체 제조방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 개질제는 카르복실기 또는 하이드록실기를 포함하는 실란 커플링제, 지르코니아 커플링제, 타이타네이트 커플링제 중 선택된 어느 하나 또는 둘 이상; 및 N-알킬이나 N,N-디알킬아민기를 갖는 고분자 중 선택된 어느 하나 또는 둘 이상인 것을 특징으로 하는 마이크로웨이브를 이용한 세라믹-판상형 탄소체 복합체 제조방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 세라믹 전구체는 마그네시아 전구체, 알루미늄 전구체, 산화아연 전구체, 지르코니아 전구체 및 실리카 전구체로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상인 것을 특징으로 하는 마이크로웨이브를 이용한 세라믹

-판상형 탄소체 복합체 제조방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 세라믹-판상형 탄소체 복합체에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 마이크로웨이브(Microwave)를 에너지원으로 이용하여 졸-겔(Sol-gel)법으로 세라믹이 코팅된 세라믹-판상형 탄소체 복합체 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로, 전자제품의 내부에 사용되는 고방열성 고분자 복합소재는 효과적인 열방출이 일어나게 해 전자제품 내부의 운전온도를 낮게 유지해주어 제품의 성능 안정성, 신뢰성 및 수명에 큰 영향을 준다.

[0003] 이러한 고방열성 고분자 복합소재의 일례로 한국공개특허 제2003-0032769호에는 구리 흑연 등의 분말을 사용한 기술이 개시되어 있으며, 일본공개특허 제2005-57088호 및 일본공개특허 제2004-43650호는 흑연, 알루미늄 등으로 제조된 열전도성 시트가 개시되어 있다.

[0004] 그러나 종래의 개시된 방열 시트나 열전도성 시트는 사용성이 한정되고 필러 가루 등이 오염원이 되며, 열전도도는 $1.5 \sim 2 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 가 되지만, 두께가 두꺼우면서 열전도성이 떨어져 효과적인 개선방안을 찾을 수 없는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은, 판상형 탄소체의 표면에 마이크로웨이브를 이용해 세라믹을 코팅하여 열전도도가 높고 합성시간이 짧은 마이크로웨이브를 이용한 세라믹-판상형 탄소체 복합체 제조방법을 제공하는데 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은, 용매에 개질제를 넣어 녹인 후, 판상형 탄소체와 교반하여 표면 개질된 판상형 탄소체를 준비하는 단계; 및 상기 표면 개질된 판상형 탄소체를 용매에 넣고, 촉매를 첨가한 후, 세라믹 전구체를 넣고 마이크로웨이브를 조사하여 중합반응시켜 졸-겔법으로 표면 개질된 판상형 탄소체 표면에 세라믹을 코팅하는 단계를 포함하는 마이크로웨이브를 이용한 세라믹-판상형 탄소체 복합체 제조방법을 제공한다.

[0007] 또한 상기 마이크로웨이브는 파장 $1 \text{ mm} \sim 1 \text{ m}$, 주파수 $300 \text{ MHz} \sim 300 \text{ GHz}$, 또는 광자에너지 $1.24 \text{ meV} \sim 1.24 \text{ } \mu\text{eV}$ 중 어느 범위를 조사할 수 있고, 상기 판상형 탄소체 준비 단계는 용매에 녹인 개질제와 판상형 탄소체를 $15 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 $15 \sim 60$ 분 이내로 교반할 수 있다.

[0008] 또한 판상형 탄소체 표면에 세라믹을 코팅하는 단계는 용매에 넣은 표면 개질된 판상형 탄소체와 상기 판상형 탄소체 100 중량부 기준 0.1 내지 10 중량%의 촉매 및 1 내지 300 중량%의 세라믹 전구체를 $15 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1 ~ 10 분 교반할 수 있고, 상기 판상형 탄소체는 흑연(Graphite), 팽창흑연(Expanded Graphite) 및 그래핀(Graphene)중 선택된 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 상기 판상형 탄소체는 그래핀 일 수 있다.

[0009] 또한 상기 개질제는 카르복실기 또는 하이드록실기를 포함하는 실란 커플링제, 지르코니아 커플링제, 타이타늄이트 커플링제 중 선택된 어느 하나 또는 둘 이상; 및 N-알킬이나 N,N-디알킬아민기를 갖는 고분자 중 선택된 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있고, 상기 세라믹 전구체는 마그네시아 전구체, 알루미늄 전구체, 산화아연 전구체, 지르코니아 전구체 및 실리카 전구체로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

발명의 효과

[0010] 본 발명에 따른 마이크로웨이브를 이용한 세라믹-판상형 탄소체 복합체 제조방법은 마이크로웨이브를 이용한 반응기 내의 균일한 온도 구배와 빠른 가열 속도를 활용하여 흑연이나 그래핀과 같은 판상형 탄소체의 표면에 졸-겔법으로 세라믹을 빠르고 균일하게 코팅 시킬 수 있다. 따라서 본 발명에서 제공하는 마이크로웨이브를 이용한 세라믹-판상형 탄소체 복합체 제조방법은 기존의 상온 합성법이나 일반적인 가열방법에 비하여 합성 시간을 획기적으로 단축시킬 수 있어 세라믹-판상형 탄소체 복합체의 제조가 경제적이며 용이하다는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0011] 도 1은 본 발명의 실시예와 비교예에 따른 실리카-그래핀 복합체의 표면을 100,000배 확대하여 찍은 주사전자현미경 사진으로,
- 가)는 마이크로웨이브를 이용하여 10분간 합성한 실리카-그래핀 복합체(실시예 2)
- 나)는 일반적인 가열방법으로 10분간 합성한 실리카-그래핀 복합체(비교예 1)이다.
- 도 2는 본 발명의 마이크로웨이브를 이용한 세라믹-판상형 탄소체 복합체 제조방법에 대한 순서도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 이하 본 발명에 따른 일실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0013] 본 발명의 마이크로웨이브를 이용한 세라믹-판상형 탄소체 복합체 제조 방법에서는 파장 1 mm ~ 1 m, 주파수 300 MHz ~ 300 GHz, 광자에너지 1.24 meV ~ 1.24 μ eV 범위의 마이크로웨이브를 졸-겔(sol-gel)합성의 에너지원으로 이용하여 개질된 판상형 탄소체의 표면에 균일한 세라믹 박막 코팅 시간을 10분 내외로 가능하게 하였다. 상기의 방법으로 $10^1 \sim 10^{18}$ Ω 범위의 전기저항을 가지는 세라믹-판상형 탄소체 복합체를 빠른 시간 안에 합성할 수 있다. 상기 세라믹-판상형 탄소체 복합체는 판상형 탄소체 표면에 화학적 결합 또는 물리적 흡착으로 작용기나 커플링제를 도입한 후, 마이크로웨이브를 반응기에 조사하여 세라믹 전구체와 반응시켜 졸-겔법으로 판상형 탄소체 표면에 세라믹을 합성, 코팅시키는 방법으로 얻어진다.
- [0014] 본 발명의 마이크로웨이브를 이용한 세라믹-판상형 탄소체 복합체에서 판상형 탄소체와 세라믹은 바람직하게는 상기 작용기나 커플링제 또는 고분자를 매개로 화학적 결합 또는 물리적 흡착을 이룬다.
- [0015] 상기 판상형 탄소체는 흑연(Graphite), 팽창흑연(Expanded Graphite) 및 그래핀(Graphene)으로 구성된 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 판상형 탄소체로서, 10 nm 에서 10 mm 의 크기를 지닌다. 하지만 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 판상형 탄소체는 바람직하게는 그래핀 일 수 있다.
- [0016] 상기 작용기는 하이드록실기 또는 카르복실기를 포함하는 물질이고, 커플링제는, 실란 커플링제, 지르코니아 커플링제, 타이타네이트 커플링제 중에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상이다.
- [0017] 상기 고분자는 N-알킬이나 N,N-디알킬 아미드기를 가지는 고분자 중에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상이다.
- [0018] 상기 실란 커플링제는, 예를 들어 아미노에틸 아미노프로필 트리에톡시 실란, 아미노프로필 트리메톡시 실란, 아미노프로필 트리에톡시 실란, 아미노에틸 아미노프로필 메틸 다이메톡시 실란, 페닐 트리에톡시 실란, 테트라에틸 오르소 실리케이트, 다이에톡시디메틸 실란, 페닐 아미노프로필 트리메톡시 실란, 아미노에틸 아미노프로필 트리메톡시 실란 중에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0019] 상기 타이타네이트 커플링제는, 예를 들어, 이소프로필 트라이 다이옥틸포스페이트 타이타네이트, 이소프로필 트라이올레일 타이타네이트, 이소프로필 트라이스티eryl 타이타네이트, 이소소프로필 트라이 도데실벤젠설포네이트 타이타네이트, 이소프로필 트라이 다이옥틸피코포스페이트 타이타네이트, 테트라이소프로필 다이 디옥틸포스페이트 타이타네이트 중에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0020] 상기 지르코니아 커플링제는, 예를 들어, 지르코늄IV, 2,2비스-2-프로페놀레토메틸 뷰테놀레토 트리스다이옥틸피로포스페이트-오, 지르코늄 1,1비스-2-프로페놀레토메틸 뷰타놀레토 트리스 2-아미노 페닐레토 중에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0021] 상기 N-알킬이나 N,N-디알킬 아미드기를 가지는 고분자는, 예를 들어, 폴리(N-아세틸에틸렌아민), 폴리(2-메틸-2-옥사졸린), 폴리(N,N-디메틸아크릴아미드) 및 폴리(N-비닐피롤리돈)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0022] 세라믹은 세라믹 전구체의 형태로 상기 판상형 탄소체 표면에 코팅되는데, 상기 세라믹 전구체는 마그네시아 전구체, 알루미늄 전구체, 산화아연 전구체, 지르코니아의 전구체, 실리카 전구체 중에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0023] 상기 마그네시아 전구체는, 예를 들어, 마그네슘 니트레이트 6-하이드레이트, 마그네슘 아세테이트 테트라하이드레이트, 마그네슘 메톡사이드 중에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아

니다.

- [0024] 상기 알루미늄 전구체는, 예를 들어, 질산 알루미늄 노나수화물, 알루미늄 이소프로폭사이드, 알루미늄 세크 부톡사이드 중에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0025] 상기 산화아연 전구체는 질산아연, 초산아연 중에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0026] 상기 지르코니아 전구체는, 예를 들어, 지르코늄 옥시니트레이트 2-하이드레이트, 지르코늄 옥시니트레이트 x-하이드레이트, 지르코늄 n-프로폭사이드 중에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0027] 상기 실리카 전구체는, 예를 들어, 아미노프로필트리에톡시실란(Aminopropyltriethoxysilane;APTES), 아미노프로필트리메톡시실란(Aminopropyltrimethoxysilane;APTMS), 3-메르캅토프로필트리에톡시실란(3-mercaptopropyltriethoxysilane;MPTES), 3-메르캅토프로필트리메톡시실란(3-mercaptopropyltrimethoxysilane;MPTMS), 테트라에틸 오르소실리케이트(Tetraethyl Orthosilicate;TEOS), 테트라메틸 오르소실리케이트(Tetramethyl Orthosilicate;TMOS), 테트라프로필 오르소실리케이트(Tetrapropyl Orthosilicate;TPOS) 중에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0028]
- [0029] 이하, 도면을 참조하여 본 발명의 마이크로웨이브를 이용한 세라믹-관상형 탄소체 복합체 제조방법에 대해 보다 상세하게 설명한다. 세라믹-관상형 탄소체 복합체를 이루는 구성 각각에 대한 설명은 위와 동일하므로, 중복되는 설명은 생략한다.
- [0030] 본 발명의 마이크로웨이브를 이용한 세라믹-관상형 탄소체 복합체 제조방법은, 크게 용매에 개질제를 넣어 녹인 후, 관상형 탄소체와 교반하여 표면 개질된 관상형 탄소체를 준비하는 단계와, 상기 표면 개질된 관상형 탄소체를 용매에 넣고, 촉매를 첨가한 후, 세라믹 전구체를 넣고 마이크로웨이브를 조사하여 중합반응시켜 줄-겔법으로 표면 개질된 관상형 탄소체 표면에 세라믹을 코팅하는 단계로 이루어진다. 도 2는 본 발명의 마이크로웨이브를 이용한 세라믹-관상형 탄소체 복합체 제조방법을 모식도로 나타낸 것이다.
- [0031] 도 2를 참조하면,
- [0032] 상기 마이크로웨이브를 이용한 세라믹-관상형 탄소체 복합체는 용매(10)에 개질제(20)를 넣어 녹인 후, 관상형 탄소체(30)와 교반하여 표면 개질된 관상형 탄소체(40)를 준비하는 단계(S10)와 상기 표면 개질된 관상형 탄소체(40)를 용매(10)에 넣고, 촉매(50)를 첨가한 후, 세라믹 전구체(60)를 넣고 마이크로웨이브(70)를 조사하여 중합반응시켜 줄-겔법으로 표면 개질된 관상형 탄소체(40) 표면에 세라믹을 코팅하는 단계(S20)로 이루어진다.
- [0033] 이하, 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0034] **관상형 탄소체 표면에 작용기나 커플링제를 도입하는 단계(S10)**
- [0035] 관상형 탄소체의 표면은 소수성이기 때문에 수용액에서 분산이 제대로 이루어지지 않고, 작용기가 없기 때문에 그대로는 세라믹을 코팅하기 어렵고, 세라믹이 코팅되더라도 표면에 기공이 있어서 열전도도에 있어서 치명적인 영향을 미치게 된다. 따라서 관상형 탄소체 표면에 작용기를 도입하는 표면개질 단계가 필요한데, 표면개질은 화학적 결합을 통한 개질과 물리적 결합을 통한 개질로 나눌 수 있다.
- [0036]
- [0037] 화학적 결합을 통한 개질
- [0038] 화학적 결합을 통한 개질은, 관상형 탄소체 표면에 하이드록실기 또는 카르복실기를 도입하거나, 커플링제를 도입한다.
- [0039] 본 발명의 일 실시예에서는 pH 6 이하의 산성 용액에서 관상형 탄소체 표면에 하이드록실기 또는 카르복실기를 도입한다.
- [0040] 본 발명의 또 다른 실시예에서는, 관상형 탄소체 표면에 또는 미리 도입된 하이드록실기 또는 카르복실기에, 실란 커플링제, 타이테네이트 커플링제, 지르코네이트 커플링제 중 선택된 어느 하나 또는 둘 이상을 도입한다.
- [0041] 상세히 설명하면, 관상형 탄소체의 표면을 화학적으로 개질하기 위한 방법에는 크게 3가지가 존재한다. 첫 번째

는 고온의 산성 용액에서 판상형 탄소체에 하이드록실기를 도입하는 방법이 있다. 이 방법은 판상형 탄소체의 구조를 파괴하여 판상형 탄소체의 우수한 특성이 손실될 우려가 있다. 두 번째는 상이동 촉매를 이용하여 작용기를 도입하는 방법으로서, 유기용매에 분산되어 있는 판상형 탄소체와 물에 용해되어 있는 산화제를 혼합시키면 두 용액 사이의 계면에서 상이동촉매에 의한 이온 전달을 통해 판상형 탄소체 표면에 친핵성 치환반응이 일어나 작용기가 생기게 된다. 이후 상기 표면개질된 판상형 탄소체에 커플링제를 도입한다. 세 번째는 약산의 수용액에 판상형 탄소체를 도입하여 커플링제를 도입하는 방법이다. 커플링제는 실란 커플링제, 타이타네이트 커플링제, 지르코네이트 커플링제 중 선택된 어느 하나 또는 둘 이상을 혼합 사용할 수 있다. 바람직하게는 두 번째나 세 번째 방법을 사용한다.

[0042]

[0043]

물리적 결합을 통한 개질

[0044]

판상형 탄소체의 표면에 커플링제의 물리적 결합으로 작용기를 도입하는 단계는, 바람직하게는 N-알킬이나 N,N-디알킬 아미드 그룹을 가지는 고분자를 커플링제로 사용한다. 고분자 체인의 소수성 부분은 판상형 탄소체의 표면을 덮으며 친수성 부분은 용액 밖으로 향하게 되어 고분자 체인끼리 네트워크를 형성하여 강하게 물리적 흡착을 하게 된다. 상기 고분자는, 바람직하게는, 폴리(N-아세틸에틸렌아민), 폴리(2-메틸-2-옥사졸린), 폴리(N,N-디메틸아크릴아미드) 및 폴리(N-비닐피롤리돈)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상으로, 각각 단독으로 또는 2종 이상이 혼합 사용될 수 있다. 이때 크기가 큰 판상형 탄소체 일수록 분자량이 큰 고분자를 사용하는 것이 바람직하다.

[0045]

물 또는 알코올 용액에 N-알킬이나 N,N-디알킬아미드기를 갖는 고분자를 용해시킨 후 판상형 탄소체를 넣고 교반하면, 판상형 탄소체에 상기 고분자를 물리적으로 흡착시킬 수 있다. 판상형 탄소체를 용액에 넣은 후 15분 이상 교반해 준다. 이후 필터링과 건조과정을 거치면 커플링제가 판상형 탄소체의 표면에 물리 흡착이 되어 수소결합을 할 수 있는 상태의 판상형 탄소체가 얻어진다. 상기 알코올은, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 아세톤, 톨루엔, 다이메틸포름아마이드 및 자일렌 중 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0046]

[0047]

마이크로웨이브를 에너지원으로 표면 개질된 판상형 탄소체의 표면에 졸-겔법으로 세라믹을 합성하는 단계(S20)

[0048]

앞의 방법으로 표면 개질된 판상형 탄소체에 마이크로웨이브를 조사하여 세라믹 전구체를 반응시켜 졸-겔법으로 판상형 탄소체 표면에 세라믹을 합성시킨다. 이때 졸-겔 합성법의 조건, 전구체의 양, 종류에 따라 판상형 탄소체 표면에 코팅되는 세라믹의 모양, 양, 균일성, 두께를 조절할 수 있으며, 이는 얻어지는 세라믹-판상형 탄소체 복합체의 열전도성, 전기절연성에 영향을 미쳐 다양한 범위의 열전도성 및 전기절연성을 지닌 세라믹-판상형 탄소체 복합체를 제조할 수 있다.

[0049]

졸-겔 공정은 보편적인 방법인 스토버 방법을 사용하거나 혹은 그 조건을 달리하여 수행될 수 있다. 바람직하게는, 상기 표면 개질된 판상형 탄소체와 촉매를 포함하는 pH 1 ~ 6 또는 pH 7 이상의 용액에 세라믹 전구체를 넣고 혼합한 후, 마이크로웨이브를 조사하여 중합 반응시켜 판상형 탄소체의 표면에서 세라믹을 합성시킨다. 구체적으로는, 15 ~ 80℃의 온도 조건에서 질소 혹은 아르곤 분위기 하에 알코올 용매에 물과의 비율을 정한 산 촉매 혹은 염기성 촉매를 도입한 후 상기 표면이 개질된 판상형 탄소체와 세라믹 전구체인 금속 알콕사이드를 용액에 도입한다. 본 발명의 일 실시예에서는, 15 ~ 80℃의 중합온도로 pH 7 이상의 용액조건에서는 1분 이상, 바람직하게는 5분 내지 10분 정도 교반시켜 판상형 탄소체 표면에 세라믹을 합성, 코팅시킨다. 합성되는 세라믹과 세라믹 전구체에 대한 설명은 위와 동일하다.

[0050]

촉매로, 산 용액 또는 염기성 용액이 사용된다. 산성 촉매로는, 초산, 포테슘 플로라이드, 하이드로 플로릭 에시드, 염산, 황산 및 질산으로 구성된 군으로부터 선택된 어느 하나 이상을 pH 1 ~ 6 의 혼합 용액으로 만들어서 사용한다. 염기성 촉매로는, 암모늄 하이드록사이드, 테트라프로필 암모늄 클로라이드, 테트라프로필 암모늄 하이드록사이드, 포테슘 하이드록사이드, 테트라부틸암모늄 브로마이드, 테트라부틸암모늄 클로라이드 및 테트라부틸암모늄 하이드록사이드로 구성된 그룹에서 선택된 어느 하나 이상을 pH 7 이상의 혼합 용액으로 만들어서 사용한다. 상기 용매는, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 아세톤, 톨루엔, 다이메틸포름아마이드, 자일렌으로 구성된 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 둘 이상을 혼합하여 사용한다.

[0051]

본 발명에 따라 얻어진 세라믹-판상형 탄소체 복합체는 10분 이내의 단시간 세라믹코팅 과정을 통하여 제조되며, 이렇게 제조된 세라믹-판상형 탄소체 복합체는 방열성과 절연성을 요구하는 다양한 분야에서 기본 재

료로 사용될 수 있고, 특히 전기 절연성을 지닌 방열성 고분자 복합소재의 충전제로 사용될 수 있다.

[0052] 이하 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0053] **실시예1**

[0054] 상온에서 100 ml 의 에탄올에 폴리(N-비닐피롤리돈) (Poly(N-vinylpyrrolidone); PVP)(이하 PVP 라 함) 0.3 g 을 도입하여 녹인 후, 그래핀 1 g 을 넣고 1시간 동안 교반 후 여과 및 건조과정을 거쳐 PVP로 표면 처리된 그래핀을 얻었다. 이렇게 PVP로 표면 처리된 그래핀 0.8 g 을 90 ml 의 에탄올에 넣고, pH 12 이 되도록 암모니아 수용액을 첨가하였다. 이후 상온과 질소 분위기에서 0.8 g의 알루미늄 세크 뷰톡사이드를 넣고 마이크로웨이브(2,450 MHz)를 반응기에 조사 하여 70 ℃에서 5분 동안 교반 후 여과 및 건조과정을 거쳐 알루미늄-그래핀 복합체를 제조하였다. 상온에서 70 ℃까지 도달 하는 시간은 30초가 걸렸다.

[0055] **실시예2**

[0056] 상온에서 100 ml 의 에탄올에 PVP 0.3 g 을 도입하여 녹인 후, 그래핀 1 g 을 넣고 1시간 동안 교반 후 여과 및 건조과정을 거쳐 PVP로 표면 처리된 그래핀을 얻었다. 이렇게 PVP로 표면 처리된 그래핀 0.8 g 을 90 ml 의 에탄올에 넣고, pH 12 이 되도록 암모니아수용액을 첨가하였다. 이후 상온과 질소 분위기에서 0.8 g 의 알루미늄 세크 뷰톡사이드를 넣고 마이크로웨이브(2,450 MHz)를 반응기에 조사 하여 70 ℃ 에서 10분 동안 교반 후 여과 및 건조과정을 거쳐 알루미늄-그래핀 복합체를 제조하였다. 상온에서 70 ℃ 까지 도달 하는 시간은 30초가 걸렸다. 제조된 알루미늄-그래핀 복합체의 표면을 주사전자현미경으로 100,000배 확대 촬영하였으며, 그 결과는 도 1의 가)와 같다.

[0057] **실시예3**

[0058] 상온에서 100 ml 의 에탄올에 PVP 0.3 g 을 도입하여 녹인 후, 그래핀 1 g 을 넣고 1시간 동안 교반 후 여과 및 건조과정을 거쳐 PVP로 표면 처리된 그래핀을 얻었다. 이렇게 PVP로 표면 처리된 그래핀 0.8 g 을 90 ml 의 에탄올에 넣고, pH 12 이 되도록 암모니아수용액을 첨가하였다. 이후 상온과 질소 분위기에서 0.8 g 의 마그네슘 나이트레이트를 넣고 마이크로웨이브(2,450 MHz)를 반응기에 조사 하여 70 ℃ 에서 5분 동안 교반 후 여과 및 건조과정을 거쳐 산화마그네슘-그래핀 복합체를 제조하였다. 상온에서 70 ℃ 까지 도달 하는 시간은 30초가 걸렸다.

[0059] **실시예4**

[0060] 상온에서 100 ml 의 에탄올에 PVP 0.3 g 을 도입하여 녹인 후, 그래핀 1 g 을 넣고 1시간 동안 교반 후 여과 및 건조과정을 거쳐 PVP로 표면 처리된 그래핀을 얻었다. 이렇게 PVP로 표면 처리된 그래핀 0.8 g 을 90 ml 의 에탄올에 넣고, pH 12 이 되도록 암모니아수용액을 첨가하였다. 이후 상온과 질소 분위기에서 0.8 g 의 마그네슘 나이트레이트를 넣고 마이크로웨이브(2,450 MHz)를 반응기에 조사 하여 70 ℃ 에서 10분 동안 교반 후 여과 및 건조과정을 거쳐 산화마그네슘-그래핀 복합체를 제조하였다. 상온에서 70 ℃ 까지 도달 하는 시간은 30초가 걸렸다.

[0061] **실시예5**

[0062] 상온에서 100 ml 의 에탄올에 PVP 0.3 g 을 도입하여 녹인 후, 그래핀 1 g 을 넣고 1시간 동안 교반 후 여과 및 건조과정을 거쳐 PVP로 표면 처리된 그래핀을 얻었다. 이렇게 PVP로 표면 처리된 그래핀 0.8 g 을 90 ml 의 에탄올에 넣고, pH 12 이 되도록 암모니아수용액을 첨가하였다. 이후 상온과 질소 분위기에서 0.8 g 의 TEOS를 넣고 마이크로웨이브(2,450 MHz)를 반응기에 조사 하여 70 ℃ 에서 5분 동안 교반 후 여과 및 건조과정을 거쳐 실리카-그래핀 복합체를 제조하였다. 상온에서 70 ℃ 까지 도달 하는 시간은 30초가 걸렸다.

[0063] **실시예6**

[0064] 상온에서 100 ml 의 에탄올에 PVP 0.3 g 을 도입하여 녹인 후, 그래핀 1 g 을 넣고 1시간 동안 교반 후 여과 및 건조과정을 거쳐 PVP로 표면 처리된 그래핀을 얻었다. 이렇게 PVP로 표면 처리된 그래핀 0.8 g 을 90 ml 의 에탄올에 넣고, pH 12 이 되도록 암모니아수용액을 첨가하였다. 이후 상온과 질소 분위기에서 0.8 g 의 TEOS를 넣고 마이크로웨이브(2,450 MHz)를 반응기에 조사 하여 70 ℃ 에서 10분 동안 교반 후 여과 및 건조과정을 거쳐 실리카-그래핀 복합체를 제조하였다. 상온에서 70 ℃ 까지 도달 하는 시간은 30초가 걸렸다.

[0065] **실시예7**

[0066] 상온에서 100 ml 의 에탄올에 PVP 0.3 g 을 도입하여 녹인 후, 그래핀 1 g 을 넣고 1시간 동안 교반 후 여과 및 건조과정을 거쳐 PVP로 표면 처리된 그래핀을 얻었다. 이렇게 PVP로 표면 처리된 그래핀 0.8 g 을 90 ml 의 에탄올에 넣고, pH 12 이 되도록 암모니아수용액을 첨가하였다. 이후 상온과 질소 분위기에서 0.8 g 의 지르코늄 n-프로포사이드를 넣고 마이크로웨이브(2,450 MHz)를 반응기에 조사 하여 70 ℃ 에서 10분 동안 교반 후 여과 및 건조과정을 거쳐 산화지르코늄-그래핀 복합체를 제조하였다. 상온에서 70 ℃ 까지 도달 하는 시간은 30초가 걸렸다.

[0067] **실시예8**

[0068] 상온에서 100 ml 물에 아세트산용액 2 g, 과망간산칼륨 0.3 g 과 그래핀 1 g 을 넣고 상이동 촉매인 테트라부틸 암모늄 브로마이드 1 g 을 상기 혼합액에 넣어서 24시간 동안 교반시켜 그래핀 표면에 하이드록실기를 도입하였다. 필터과정과 건조과정을 거친 상기의 하이드록실기가 도입된 그래핀 0.8 g 을 아미노프로필 트리메톡시 실란 1.0 g 이 첨가된 톨루엔 80 g 에 넣고 초음파 세척기에서 약 5분간 분산시켜준 뒤 80 ℃ 에서 약 2시간 동안 교반시켜 주면서 반응시켜 실란 커플링제를 도입하였다. 실란 커플링제가 도입된 그래핀 0.8 g 을 90 g 의 에탄올에 넣고 pH 4 가 되도록 염산을 첨가하였다. 이후 상온과 질소 분위기에서 0.8 g 의 징크 나이트레이트를 넣고 10분 동안 교반한 후 필터과정과 건조과정을 거쳐 산화아연-그래핀 복합체를 제조하였다.

[0069]

[0070] **비교예1**

[0071] 표면 처리를 하지 않은 그래핀을 준비하였다.

[0072] **비교예2**

[0073] 상온에서 100 ml 의 에탄올에 PVP 0.3 g 을 도입하여 녹인 후, 그래핀 1 g 을 넣고 1시간 동안 교반 후 여과 및 건조과정을 거쳐 PVP로 표면 처리된 그래핀을 얻었다. 이렇게 PVP로 표면 처리된 그래핀 0.8 g 을 90 ml 의 에탄올에 넣고, pH 12 이 되도록 암모니아수용액을 첨가하였다. 이후 상온과 질소 분위기에서 0.8 g 의 알루미늄 세크 뷰톡사이드를 넣고 70 ℃ 에서 10분 동안 교반 후 여과 및 건조과정을 거쳐 알루미나-그래핀 복합체를 제조하였다.

[0074] **비교예3**

[0075] 상온에서 100 ml 의 에탄올에 PVP 0.3 g 을 도입하여 녹인 후, 그래핀 1 g 을 넣고 1시간 동안 교반 후 여과 및 건조과정을 거쳐 PVP로 표면 처리된 그래핀을 얻었다. 이렇게 PVP로 표면 처리된 그래핀 0.8 g 을 90 ml 의 에탄올에 넣고, pH 12 이 되도록 암모니아수용액을 첨가하였다. 이후 상온과 질소 분위기에서 0.8 g 의 마그네슘 나이트레이트를 넣고 70 ℃ 에서 10분 동안 교반 후 여과 및 건조과정을 거쳐 산화마그네슘-그래핀 복합체를 제조하였다.

[0076] **비교예4**

[0077] 상온에서 100 ml 의 에탄올에 PVP 0.3 g 을 도입하여 녹인 후, 그래핀 1 g 을 넣고 1시간 동안 교반 후 여과 및 건조과정을 거쳐 PVP로 표면 처리된 그래핀을 얻었다. 이렇게 PVP로 표면 처리된 그래핀 0.8 g 을 90 ml 의 에탄올에 넣고, pH 12 이 되도록 암모니아수용액을 첨가하였다. 이후 상온과 질소 분위기에서 0.8 g 의 TEOS를 넣고 70 ℃ 에서 10분 동안 교반 후 여과 및 건조과정을 거쳐 실리카-그래핀 복합체를 제조하였다.

[0078]

[0079] **[물성 평가]**

[0080] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 세라믹-관상형 탄소체 복합체에 대해 ASTM D257에 준하여 전기저항을 측정하였다. 세라믹-관상형 탄소체 복합체의 조성과 함께 전기저항 측정 결과를 아래 표 1에 나타내었다.

표 1

[0081]

세라믹 종류	전구체 (wt%)	pH	합성에너지원	합성시간 (분)	면저항 (Ω/sq)
--------	-----------	----	--------	----------	------------

실시예 1	알루미나	100	12	마이크로웨이브	5	10^7
실시예 2	알루미나	100	12	마이크로웨이브	10	10^{12}
실시예 3	산화마그네슘	100	12	마이크로웨이브	5	10^6
실시예 4	산화마그네슘	100	12	마이크로웨이브	10	10^{11}
실시예 5	실리카	100	4	마이크로웨이브	10	10^3
실시예 6	실리카	100	12	마이크로웨이브	10	10^{12}
실시예 7	산화지르코늄	100	12	마이크로웨이브	10	10^5
실시예 8	산화아연	100	12	마이크로웨이브	10	10^{12}
비교예 1	-	-	-	-	-	40
비교예 2	알루미나	100	12	중탕 가열	10	10^2
비교예 3	산화마그네슘	100	12	중탕 가열	10	10^2
비교예 4	실리카	100	12	중탕 가열	10	10^2

[0082] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 8과 비교예 1 내지 4의 면저항 수치를 비교해 보면, 반응기 내에 마이크로웨이브를 조사하면 개질된 그래핀의 표면에 세라믹이 10분 이내에 완전하게 코팅되어 세라믹-관상형 탄소체 복합체의 면저항 수치가 크게 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 본 발명의 마이크로웨이브를 이용한 세라믹-관상형 탄소체 복합체의 제조 방법이 일반적인 가열 방법에 비하여 세라믹 박막 코팅이 매우 빠르게 일어난다는 것을 확인할 수 있다.

[0083] 비교예 1과 실시예 1, 3, 5 그리고 2, 4, 6을 각각 비교해 보면 마이크로웨이브를 이용한 세라믹 박막 코팅 시 세라믹-관상형 탄소체 복합체의 면저항이 합성 시간에 따라 증가한다는 것을 알 수 있다.

[0084] 실시예 2, 4, 6 과 비교예 2, 3, 4를 비교해 보면, 10분간 동일한 합성시간의 조건에서 마이크로웨이브를 에너지원으로 이용하여 합성한 세라믹-관상형 탄소체 복합체의 경우가, 일반적인 중탕 가열 법으로 합성한 경우보다 면저항 수치가 월등히 높게 나타나고 있다. 이는 마이크로웨이브를 합성 에너지원으로 사용하면 졸-겔법으로 개질된 그래핀 표면에 박막 코팅 중합 속도를 월등히 가속시켜서 생겨나는 현상이다.

[0085] 본 발명은 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

부호의 설명

[0086] 10: 용매

10: 용매

20: 개질제

30: 판상형 탄소체

40: 표면 개질된 판상형 탄소체

50: 족매

60: 세라믹 전구체

70: 마이크로웨이브

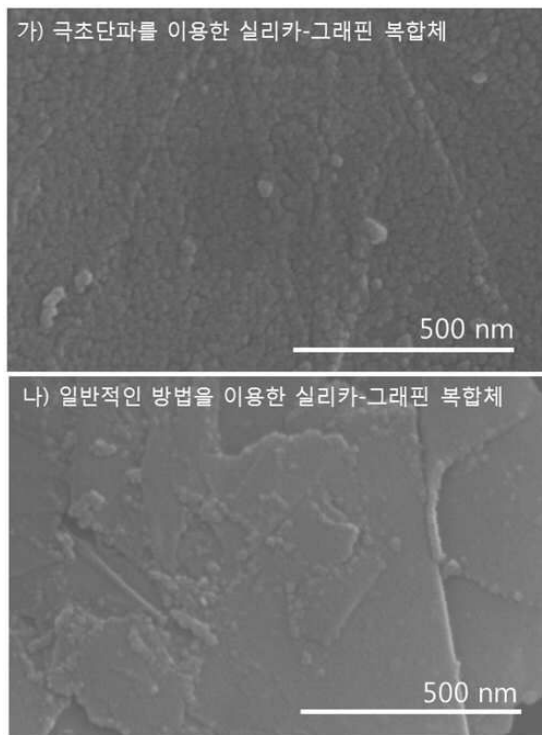
80: 세라믹-판상형 탄소체 복합체

S10: 용매에 개질제를 넣어 녹인 후, 판상형 탄소체와 교반하여 표면 개질된 판상형 탄소체를 준비하는 단계

S20: 표면 개질된 판상형 탄소체를 용매에 넣고, 촉매를 첨가한 후, 세라믹 전구체를 넣고 마이크로웨이브를 조사하여 중합반응시켜 졸-겔법으로 표면 개질된 판상형 탄소체 표면에 세라믹을 코팅하는 단계

도면

도면1



도면2

