

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2015-0134445 (43) 공개일자 2015년12월02일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C01B 31/04 (2006.01) C08J 3/20 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01) C08K 9/02 (2006.01) (21) 출원번호 10-2014-0060677 (22) 출원일자 2014년05월21일 심사청구일자 2014년05월21일		(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동) (72) 발명자 박수진 서울특별시 강남구 역삼2동 716-1 개나리SK뷰아파트 503동 2103호 배경민 인천 계양구 하느재로19번길 8, 7동 408호 (계산동, 극동아파트) (74) 대리인 이은철

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **그래핀의 개질방법 및 상기 그래핀을 이용한 나노복합재료의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 그래핀의 개질방법 및 상기 그래핀을 이용한 나노복합재료의 제조방법에 관한 것이다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 금속 표면처리에 의해 표면개질된 그래핀을 제조하는 방법을 제공함으로써, 안정적으로 그래핀 표면에 금속을 도입시켜 그래핀의 손상이 없고 그래핀에 높은 표면에너지를 부여하여, 수지 매트릭스에 첨가시 분산성 및 계면 결합력이 향상되는 효과가 있다.

또한, 본 발명은 상기 그래핀을 이용하여 열경화성 수지 나노복합재료를 제조하는 방법을 제공함으로써, 우수한 기계적 물성과 전자파 차폐능을 갖는 나노복합재료를 제공하는 효과가 있다.

명세서

청구범위

청구항 1

그래핀을 금(Au), 은(Ag), 팔라듐(Pd), 플라티늄(Pt), 구리(Cu), 몰리브덴(Mo), 니켈(Ni), 루테튬(Ru) 또는 루비듐(Rh)의 금속도금액에 침지시키고, 상기 침지된 그래핀을 5 내지 120 분간 가열 및 교반하는 단계를 포함하는 그래핀의 개질방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 그래핀은 금속도금액에 침지시키기 전에 표면에 금속핵을 형성시키는 전처리 단계를 거치는 것을 특징으로 하는 그래핀의 개질방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 금속도금액은 금속염, 환원제 및 착화제를 포함하고, pH가 3 내지 5인 것을 특징으로 하는 그래핀의 개질방법.

청구항 4

열경화성 수지 100 중량부에 대하여 상기 제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항의 개질방법에 의해 개질된 그래핀 0.1 내지 1 중량부를 첨가하여 혼합한 후, 경화제를 첨가하여 120 내지 220 °C에서 경화시키는 단계를 포함하는 나노복합재료의 제조방법.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 경화는 승온속도 5 °C/min으로 120 내지 130 °C에서 110 내지 120 분간 1단계 경화하고, 온도를 150 내지 160 °C로 승온시켜 110 내지 120 분간 2단계 경화하고, 온도를 200 내지 220 °C로 승온시켜 40 내지 60 분간 3단계 경화하여 순차적으로 경화시키는 것을 특징으로 하는 나노복합재료의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 그래핀의 개질방법 및 상기 그래핀을 이용한 나노복합재료의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 금속 표면처리된 그래핀 나노 판상물의 제조방법과 이에 의해 기계적 물성 및 전자파 차폐능이 향상된 열경화성 수지 나노복합재료의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

열경화성 고분자 중 하나인 에폭시 수지는 전기적 성질이나 인장강도, 접착력, 탄성률, 내열성, 내약품성 등에 있어 우수한 성질을 가지고 있어 코팅재, 고성능 구조재료, 의공학용 미세부품, 반도체의 봉지재, 접착제, 우수 항공부품, 복합재료의 매트릭스 등 폭넓은 분야에 사용되고 있다. 그러나, 에폭시 수지는 기계적 강도가 낮아

가벼운 충격에도 쉽게 파단되는 단점이 있어 다양한 강화제 또는 관능기를 도입한 강화제를 첨가시켜 나노복합 재료를 제조하는 많은 연구가 진행 중에 있다.

[0003] 한편, 그래핀은 탄소원자들이 2차원 상에서 sp^2 결합에 의한 벌집모양의 배열을 이루면서 원자 한층의 두께를 가지는 반금속성 나노 물질로서, 구조적, 화학적으로 매우 안정할 뿐만 아니라, 전기 및 열전도도가 우수하고 일함수가 낮은 특징을 갖고 있어 전자, 디스플레이, 에너지 소자의 전극재료로 각광을 받고 있다.

[0004] 그래핀의 면저항을 낮추기 위해 가장 활발히 연구되고 있는 방법은 도핑인데 주로 금속 전구체를 이용하여 이온 상태로 도핑하는 방법이나 그래핀의 상층부나 하층부에 유기도펀트를 도포하는 방법, 그래핀 합성시 질소나 붕소를 함유한 가스 혹은 고체 소스를 사용하여 직접 도핑된 그래핀을 합성하는 방법 등이 있다. 그래핀을 이용하여 재료의 기계적 또는 전기적 특성을 향상시킨 복합체에 관한 선행기술로는 한국 등록특허 10-1337994(그래핀/금속 나노 복합 분말 및 이의 제조 방법) 등이 있으나, 그래핀을 안정적으로 표면개질하여 열경화성 수지를 혼합한 기계적 물성 및 전자과 차폐능이 우수한 나노복합재료에 관하여는 연구가 필요한 실정이다.

[0005] 종래 상기의 방법으로 도핑된 그래핀은 공기 중이나 습기에 노출되었을 경우, 산소나 물 분자와 결합하여 그래핀의 전도도를 감소시키므로 이를 해결해야 하는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 그래핀을 이용하여 기계적 물성 및 전자과 차폐능이 향상된 나노복합재료를 제조하는 방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 그래핀을 금(Au), 은(Ag), 팔라듐(Pd), 플래티늄(Pt), 구리(Cu), 몰리브덴(Mo), 니켈(Ni), 루테튬(Ru) 또는 루비듐(Rh)의 금속도금액에 침지시키고, 상기 침지된 그래핀을 5 내지 120 분간 가열 및 교반하는 단계를 포함하는 그래핀의 개질방법을 제공한다.

[0008] 상기 그래핀은 금속도금액에 침지시키기 전에 표면에 금속핵을 형성시키는 전처리 단계를 거치는 것을 특징으로 한다.

[0009] 상기 금속도금액은 금속염, 환원제 및 착화제를 포함하고, pH가 3 내지 5인 것을 특징으로 한다.

[0010] 또한, 본 발명은 열경화성 수지 100 중량부에 대하여 상기 제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항의 개질방법에 의해 개질된 그래핀 0.1 내지 1 중량부를 첨가하여 혼합한 후, 경화제를 첨가하여 120 내지 220 °C에서 경화시키는 단계를 포함하는 나노복합재료의 제조방법을 제공한다.

[0011] 상기 경화는 승온속도 5 °C/min으로 120 내지 130 °C에서 110 내지 120 분간 1단계 경화하고, 온도를 150 내지 160 °C로 승온시켜 110 내지 120 분간 2단계 경화하고, 온도를 200 내지 220 °C로 승온시켜 40 내지 60 분간 3단계 경화하여 순차적으로 경화시키는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0012] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 금속 표면처리에 의해 표면개질된 그래핀을 제조하는 방법을 제공함으로써, 안정적으로 그래핀 표면에 금속을 도입시켜 그래핀의 손상이 없고 그래핀에 높은 표면에너지를 부여하여, 수지 매트릭스에 첨가시 분산성 및 계면 결합력이 향상되는 효과가 있다.

[0013] 또한, 본 발명은 상기 그래핀을 이용하여 열경화성 수지 나노복합재료를 제조하는 방법을 제공함으로써, 우수한 기계적 물성과 전자과 차폐능을 갖는 나노복합재료를 제공하는 효과가 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0015] 본 발명은 그래핀을 금(Au), 은(Ag), 팔라듐(Pd), 플래티늄(Pt), 구리(Cu), 몰리브덴(Mo), 니켈(Ni), 루테튬(Ru) 또는 루비듐(Rh)의 금속도금액에 침지시키고, 상기 침지된 그래핀을 85 내지 95 °C에서 5 내지 120 분간 가열 및 교반하는 단계를 포함하는 그래핀의 개질방법을 제공한다.

- [0016] 상기 그래핀은 금속도금액에 침지시키기 전에 표면에 금속핵을 형성시키는 전처리 단계를 거치는 것이 바람직하다.
- [0017] 상기 금속도금액은 금속염, 환원제 및 착화제를 포함하고, pH가 3 내지 5인 것이 바람직하다. 더욱 구체적으로, 그래핀을 니켈염 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 환원제 $\text{NaCO}_2 \cdot \text{CH}_3$ 및 착화제 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 가 혼합된 pH 3 내지 5의 니켈도금액에 침지시키고 가열 및 교반하는 것이 바람직하며, 이와 같이 표면개질된 그래핀은 5 내지 100 mg/g의 니켈을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0018] 또한, 본 발명은 열경화성 수지 100 중량부에 대하여 상기 제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항의 개질방법에 의해 개질된 그래핀 0.1 내지 1 중량부를 첨가하여 혼합한 후, 경화제를 첨가하여 120 내지 220 °C에서 200 내지 400 분간 경화시키는 단계를 포함하는 나노복합재료의 제조방법을 제공한다.
- [0019] 상기 열경화성 수지는 높은 가교구조 및 내열성을 갖는 에폭시 매트릭스 수지를 사용하여 에폭시 수지 및 강화제 간의 분산성을 증진시킨 것이 바람직하며, 본 발명은 표면개질된 그래핀이 함유된 에폭시 나노복합재료를 제공한다. 에폭시 매트릭스 수지에 강화제로 그래핀을 혼합할 때, 고른 분산을 위하여 에폭시 매트릭스 수지를 약 80 °C 정도로 가열하여 교반하면서 강화제를 혼합하는 것이 바람직하다. 에폭시 매트릭스 수지의 점도가 높아지면 에폭시 매트릭스 수지에 강화제의 고른 분산이 어려워 기계적 물성에 커다란 영향을 미치게 되고, 80 °C를 초과하게 되면 경화제의 빠른 경화가 일어나 부적합하다.
- [0020] 상기 경화제는 통상의 방향족아민 경화제를 이용하는 것이 바람직하며, 열경화성 수지와 그래핀의 혼합물에 대해 1 : 1의 당량비로 첨가하는 것이 바람직하다. 또한, 경화제를 첨가한 혼합물을 몰드 내에 넣을 때에는 몰드를 혼합물의 온도인 80 °C로 예열한 후 빠른 시간 내에 혼합물을 몰드 내에 넣는 것이 바람직하며, 몰드의 온도가 80 °C 미만일 경우 상기 혼합물을 몰드 내에 넣는 과정에서 혼합물의 온도가 낮아지면서 점도가 증가하여 원하는 형태의 성형이 어려워지므로 부적합하다.
- [0021] 상기 경화는 승온속도 5 °C/min으로 120 내지 130 °C에서 110 내지 120 분간 1단계 경화하고, 온도를 150 내지 160 °C로 승온시켜 110 내지 120 분간 2단계 경화하고, 온도를 200 내지 220 °C로 승온시켜 40 내지 60 분간 3단계 경화하여 순차적으로 경화시키는 것이 바람직하다.
- [0022] 본 발명에 따른 나노복합재료는 1 내지 10 dB의 평균 전자파차폐능을 갖는다.
- [0023] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.
- [0024] **실시예 1.**
- [0025] (1) 그래핀의 니켈도금 표면개질
- [0026] 그래핀의 니켈도금 표면처리 전에 SnCl_2 용액에서 30분 동안 활성화시킨 후 세척하고, 다시 PdCl_2 를 이용하여 30분 동안 활성화시켰다. 이 과정에서 그래핀 표면에 Sn/Pd 핵이 형성되며, 그래핀 표면에 형성된 Sn/Pd 핵은 금속 니켈의 침착(deposition)을 촉진시켜 준다. 이후, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 150 g/ℓ, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 50 g/ℓ 및 $\text{NaCO}_2 \cdot \text{CH}_3$ 50 g/ℓ의 조성을 가지는 pH 4의 니켈 도금액에 상기 처리된 그래핀을 넣고, 5분 동안 90°C(±1°C)의 온도에서 교반 장치를 이용하여 용액을 잘 저어주면서 그래핀을 표면처리하고, 니켈도금 표면개질된 그래핀을 수득하였다.
- [0027] (2) 나노복합재료의 제조
- [0028] 2관능성 에폭시 수지(diglycidylether of bisphenol A, DGEBA; 국도화학 YD-128, E.E.W=185~190 g/mol, 밀도=1.16 g/cm³)에 대하여 상기 니켈도금 표면개질된 그래핀을 무게 비율 100 : 0.8로 물리적으로 혼합하고, 상기 혼합물에 대하여 경화제인 디아미노디이페닐 메탄(DDM)을 1 : 1의 당량비로 첨가한 후 교반기를 이용하여 물리적 혼합 및 교반한 다음, 승온속도를 5°C/분으로 하여 120°C에서 120분, 150°C에서 120분 및 200°C에서 60분 동안 경화 오븐에서 경화시켜 그래핀이 함유된 에폭시 나노복합재료를 제조하였다.
- [0029] **실시예 2.**
- [0030] 상기 실시예 1과 동일한 과정을 실시하되 니켈 도금액에 그래핀을 넣고, 10분 동안 90°C(±1°C)의 온도에서

교반 장치를 이용하여 용액을 잘 저어주면서 그래핀을 표면처리한 후 나노복합재료를 제조하였다.

실시예 3.

상기 실시예 1과 동일한 과정을 실시하되 니켈 도금용액에 그래핀을 넣고, 20분 동안 90℃(±1℃)의 온도에서 교반 장치를 이용하여 용액을 잘 저어주면서 그래핀을 표면처리한 후 나노복합재료를 제조하였다.

실시예 4.

상기 실시예 1과 동일한 과정을 실시하되 니켈 도금용액에 그래핀을 넣고, 30분 동안 90℃(±1℃)의 온도에서 교반 장치를 이용하여 용액을 잘 저어주면서 그래핀을 표면처리한 후 나노복합재료를 제조하였다.

비교예.

그래핀을 첨가하지 않고, 2관능성 에폭시 수지(diglycidylether of bisphenol A, DGEBA; 국도화학 YD-128, E.E.W=185~190 g/mol, 밀도=1.16 g/cm)에 경화제인 디아미노디페닐메탄(DDM)을 1 : 1의 당량비로 첨가한 후 경화시켜 순수 에폭시 조성물을 제조하였다.

실험예.

상기 실시예 1~4에서 제조된 그래핀이 함유된 에폭시 나노복합재료의 전자파 차폐능을 ASTM D4935-99에 준하여 전자파 차폐능 분석기(E5062A/EM2107A, Agilent Co., USA)를 이용하여 측정하였다. 이때, 시편의 직경은 150 mm, 두께는 1 mm로 하여 0.03 내지 1.5 GHz 영역에서 측정하였다.

또한, 그래핀이 함유되지 않은 순수 에폭시 조성물(비교예)과 비교할 때, 그래핀의 함유량이 증가할수록 층간과 피인성이 증가하였으며, 본 발명의 실시예 1~4에서 제조한 그래핀이 함유된 에폭시 나노복합재료의 평균 층간과 피인성을 2 내지 8 MPa/m인 것으로 확인되었다.

【표 1】 니켈도금 표면개질된 그래핀이 함유된 에폭시 나노복합재료의 전자파차폐능.

Samples	SE (dB) @ 1.0 GHz
Neat EP	2.98
Graphene/EP	4.12
Ni-5/EP	4.24
Ni-10/EP	4.86
Ni-20/EP	5.22
Ni-30/EP	6.31

이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시태양일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.