

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2010-0093727 (43) 공개일자 2010년08월26일
(51) Int. Cl. C08K 7/02 (2006.01) C08K 7/18 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01) C08L 81/02 (2006.01) (21) 출원번호 10-2009-0012794 (22) 출원일자 2009년02월17일 심사청구일자 2009년02월17일	(71) 출원인 한밭대학교 산학협력단 대전 유성구 덕명동 산16-1 (72) 발명자 신구 서울특별시 서초구 반포동 한신 3차A 34-303 안대식 서울특별시 동작구 신대방2동 360-17 신동아 A 1-1011 (뒷면에 계속) (74) 대리인 권오식, 박창희, 김종관	
전체 청구항 수 : 총 6 항		

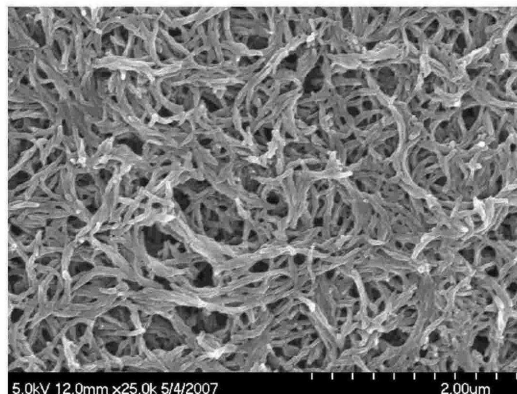
(54) 폴리아닐린나노섬유와 나노입자를 포함하는 복합재료

(57) 요약

본 발명은 다이아몬드나노입자 또는 실리콘카바이드나노입자 ; 폴리아닐린나노섬유 및 폴리티오펜을 포함하는 복합재료에 관한 것이다.

본 발명에 의한 복합재료는 나노입자를 사용하여 표면적을 넓힘으로써 가스불꽃에 대한 감도를 높일 뿐 아니라, 180 ~ 260nm의 자외선을 흡수하는 다이아몬드나노섬유와 219 ~ 380nm영역의 자외선을 흡수하는 실리콘카바이드나노섬유를 사용함으로써 가스불꽃에 대한 감도를 높일 수 있는 효과가 있다. 이에 본 발명에 의한 복합재료는 화재감지센서로서 사용할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

홍원기

서울특별시 동대문구 이문1동 163-224

윤충섭

대전광역시 유성구 도룡동 타운하우스 6동 207동

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 TIC04-05-42

부처명 지식경제부

연구사업명 화학소재상용화지역혁신센터

연구과제명 폴리아닐린 나노 섬유와 금속 나노 분말의 복합 소재를 이용한 오존 센서 개발

주관기관 한밭대학교

연구기간 2008년07월01일~2009년05월31일

특허청구의 범위

청구항 1

다이아몬드나노입자 또는 실리콘카바이드나노입자; 폴리아닐린나노섬유 및 폴리티오펜을 포함하는 복합재료.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 나노입자의 크기는 직경이 1 ~ 20nm인 복합재료.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 나노입자는 폴리아닐린나노섬유 100중량부에 대하여 1 ~ 40중량부를 포함하는 복합재료.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 복합재료는 폴리아닐린나노섬유에 나노입자를 적가 하여 제조되는 복합재료.

청구항 5

제 1항에 또는 제 3항에서 선택되는 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리티오펜은 폴리아닐린나노섬유 100중량부에 대하여 0.1 ~ 20중량부를 포함하는 복합재료.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 복합재료는 자외선 조사시 면저항 값이 증가하는 복합재료.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다이아몬드나노입자 또는 실리콘카바이드나노입자; 폴리아닐린나노섬유 및 폴리티오펜을 포함하는 복합재료에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 소방 방재청 통계 자료에 의하면 2005년 화재 발생건수는 총 3만 1644건, 2,281 명의 인명피해가 발생했다. 전기, 담배, 유류, 불장난 등 대부분의 원인별 화재 발생은 감소했으나 방화로 인한 화재는 3천 201건이 발생하여 지난 5년 평균에 비해 10% 증가하였다. 화재는 예방이 최우선이나 일단 화재가 발생하면 재산 피해뿐만 아니라 인명피해가 수반 됨으로 피해를 최소화 하기위해 조기 감지가 무엇보다도 중요하다.

[0003] 이에 가스불꽃(Gas flame)이 190-450 nm 영역의 빛을 발산하는 점을 이용하여 화재 감지를 위한 화염센서가 개발되고 있는데 현재 185-260 nm 의 빛을 흡수하는 HAMAMATSU UV 센서가 화재 감지를 위한 화염센서로 상용화 되어 시판되고 있다. 최근에는 보다 저렴한 화염 센서 개발을 목적으로 Ce^{3+} 이온이 도핑된 UV sensitive glass($Li_2O-Na_2O-K_2O-SiO_2-Al_2O_3$)를 이용한 화염 센서 등을 사용하고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0004] 본 발명은 저렴하면서도 감도가 좋은 화염센서를 개발하기 위하여, 화염센서에 포함되는 다이아몬드나노입자 또는 실리콘카바이드나노입자;폴리아닐린나노섬유 및 폴리티오펜을 포함하는 복합재료에 관한 것이다.

과제 해결수단

[0005] 본 발명은 다이아몬드나노입자 또는 실리콘카바이드나노입자;폴리아닐린나노섬유 및 폴리티오펜을 포함하는 복합재료에 관한 것이다. 본 발명은 폴리티오펜을 포함함으로써 열에 대한 안정성과 전기 전도도가 우수한 복합재료를 제조할 수 있다.

[0006] 그리고, 본 발명에 의한 복합재료는 나노입자를 사용하여 표면적을 넓힘으로써 가스불꽃의 감도를 높일 뿐 아니라, 180 ~ 260nm의 자외선을 흡수하는 다이아몬드나노섬유와 219 ~ 380nm영역의 자외선을 흡수하는 실리콘카바이드나노섬유를 사용함으로써 가스불꽃의 감도를 높일 수 있는 효과가 있다. 이에 본 발명에 의한 복합재료를 사용하여 화재를 감지하는 화염센서를 제조하였을 때, 기존의 UV Tron flame sensor 보다 저렴하면서도 감도가 좋은 장점이 있다.

[0007] 본 발명에서 폴리아닐린의 단량체로써 아닐린이외에도 o-메틸아닐린(o-methylaniline), O-에틸아닐린(o-ethylaniline), m-메틸아닐린(m-methylaniline), m-에틸아닐린(m-ethylaniline)등을 사용할 수 있다.

[0008] 폴리 아닐린의 전기 전도도는 도핑수준(doping level), 음이온의 수(counter anion), 형태(morphology) 등 주위 환경 변화에 따라 변화하며 이와 같은 변화를 이용하여 산, 염기, 유기 용매 등 일반적인 화학물질뿐만 아니라 H₂, CO, CO₂, NO_x, H₂N₂, H₂S 등의 가스를 감지하는 센서로 이용된다. 폴리 아닐린 나노 섬유는 기존의 폴리아닐린에 비해 적은 직경과 넓은 표면적으로 말미암아 감도(sensitivity)가 좋을 뿐 아니라 반응시간(response time)이 빠른 장점을 가지고 있다.

[0009] 가스 불꽃(Gas flame)은 190 ~ 450nm영역의 빛을 발산하며, 본 발명에 의한 다이아몬드나노섬유와 실리콘카바이드나노섬유는 각각 186-260 nm 와 219-380 nm 영역의 자외선을 흡수한다. 이에 본 발명은 가스불꽃의 감도를 높이기 위하여 다이아몬드와 실리콘 카바이드의 나노 입자와 폴리 아닐린의 나노 섬유가 혼합된 복합재료를 사용하였다.

[0010] 상기 다이아몬드나노입자 또는 실리콘카바이드나노입자로부터 선택되는 어느 하나의 나노입자의 크기는 직경이1 ~ 20nm인 것이 분산성에 좋으며, 상기 나노입자는 폴리아닐린나노섬유 100중량부에 대하여1 ~ 40중량부를 포함하는 것이 본 발명에 의한 복합재료의 가스불꽃의 감도를 높이는 데 효과적이다.

[0011] 본 발명에서 상기 복합재료는 폴리아닐린나노섬유에 나노섬유를 적가하여 교반함으로써 제조될 수 있다. 그리고 상기 폴리티오펜은 폴리아닐린나노섬유 100중량부에 대하여 0.1 ~ 20중량부를 포함할 수 있다. 상기 폴리티오펜은 구체적인 예로 한국공개특허2006-0108173에서 제시된 폴리티오펜등을 사용할 수 있다. 상기 폴리티오펜은 본 발명에서 폴리아닐린나노섬유와 함께 포함됨으로써 가스불꽃의 감도를 높이는 데 더욱 효과적이며, 가공성을 높여주고 또한 산화에 의한 안정성이 좋아진다. 그리고 폴리티오펜은 폴리아닐린에 비해 열에 대한 안정성과 전기 전도도가 더 우수하기 때문에 폴리티오펜 첨가한 복합재료를 포함한 화염센서를 제조하였을 때 열에 대한 센서의 안정성이 증가하고 전기 전도도의 증가로 말미암아 감지능력(sensitivity)이 폴리아닐린만 포함하는 복합재료에 비해 더욱 향상될 수 있다. 본 발명에 의한 복합재료로 수소가스센서를 제조하였을 때 종래기술에 비하여 수소가스농도에 따른 센서의 민감도가 1.5 ~ 3배 증가할 수 있다.

[0012] 본 발명에서 폴리아닐린나노섬유는 아닐린과 산화제를 산에 반응시킴으로써 얻을 수 있다. 본 발명에서 사용하는 산화제는 암모늄퍼설페이트((NH₄)₂S₂O₈, (ammonium persulfate)), 포타슘디크로메이트(K₂Cr₂O₇, (Potassium dichromate)), 클로로아우릭엑시드(HAuCl₄, (Chloroauric acid)) 및 아이론클로라이드(FeCl₃, (Iron(III) chloride))로부터 이루어진 군으로부터 하나이상 선택할 수 있으며, 보다 구체적인 예시로는 암모늄퍼설페이트((NH₄)₂S₂O₈(ammonium persulfate))을 사용할 수 있다. 상기 산화제는 아닐린 100중량부에 대하여 30 ~ 100중량부를 사용할 수 있다. 또한 상기 산은 염산(HCl), 질산(HNO₃), 황산(H₂SO₄), 과염소산(HClO₄), CSA(camphosulfonic acid) 및 p-톨루엔설퍼닉에시드(p-toluenesulfonic acid)로 이루어진 군으로부터 하나이상 선택할 수 있다. 보다 바람직한 예로써는 CSA(camphosulfonic acid)를 들 수 있다.

[0013] 본 발명에서 폴리아닐린 나노섬유와 다이아몬드나노입자를 포함하는 복합재료는 다음과 같은 방법으로 제조될 수 있다. 상기 방법은 상기 아닐린과 산화제를 CSA(camphosulfonic acid)등을 포함하는 산 용액에 녹여 아닐린 용액을 제조한다. 이때 사용하는 아닐린과 산은 그 몰비가 1 : 1 ~ 10 가 되도록 사용하는 것이 아닐린이 산에

효과적으로 용해될 수 있다. 상기 아닐린 용액에 다이아몬드나노입자를 적가하면서 60~ 150분 격렬하게 교반하여 반응시킨 후 원심분리기 등을 사용하여 본 발명에 의한 생성물을 얻을 수 있다. 또한 폴리 아닐린 나노섬유와 실리콘 카바이드 나노입자의 복합재료는 다음과 같은 방법으로 얻을 수 있다. 아닐린과 산화제를 산에 반응시키되 2 ~ 5시간 반응이 완결될 때까지 방치하여 폴리아닐린 나노섬유를 얻을 수 있다. 반응이 끝난 뒤 분산된 실리콘 카바이드용액을 상기 폴리아닐린 나노섬유에 격렬하게 교반하면서 적가 함으로써 본 발명에 의한 복합재료를 제조할 수 있다.

- [0014] 본 발명에 의한 복합재료는 자외선 조사 시 면저항 값이 증가할 수 있으며, 구체적으로, 0.1 ~ 1.5kΩ 증가할 수 있다. 상기 자외선 조사시 면 저항값의 변화를 이용하여, 본 발명에 의한 복합재료는 자외선 발생 시 저항 변화, 즉 전류변화의 값으로부터 자외선을 측정할 수 있는 센서를 개발하는데 사용할 수 있으며, 화재발생시 많은 양의 자외선을 발생하기 때문에 화재감지센서에 사용할 수 있다.

효 과

- [0015] 본 발명에 의한 복합재료는 나노입자를 사용하여 표면적을 넓힘으로써 가스불꽃의 감도를 높일 뿐 아니라, 180 ~ 260nm의 자외선을 흡수하는 다이아몬드나노섬유와 219~ 380nm영역의 자외선을 흡수하는 실리콘카바이드나노섬유를 혼합하여 사용함으로써 가스불꽃에 대한 감도를 높일 수 있는 효과가 있으며, 상기 복합재료를 사용하여 화재감지를 위한 화염센서에 제조할 경우에는 더욱 감도가 높은 화염센서로 사용할 수 있다. 이에 본 발명을 화염센서에 포함 시켰을 때 기존의 UV Tron flame sensor 보다 저렴하면서도 감도가 좋은 장점이 있다.
- [0016] 또한 상기 복합재료는 폴리티오펜을 포함함으로써 가스불꽃에 대한 감도를 더욱 높일 수 있으며, 산화에 대한 저항성 및 가공성이 우수해진다. 보다 구체적으로, 폴리티오펜은 폴리아닐린에 비해 열에 대한 안정성과 전기 전도도가 더 우수하기 때문에 폴리티오펜 첨가한 복합재료를 포함한 화염센서를 제조하였을 때 열에 대한 센서의 안정성이 증가하고 전기 전도도의 증가로 말미암아 화염 감지능력(sensitivity)이 향상될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0017] 이하 본 발명의 바람직한 실시예에 대한 구성 및 작용을 상세히 설명한다. 다만 이러한 설명은 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시하게 하기 위함이지, 이로써 본 발명의 권리범위가 한정되는 것은 아니다.
- [0018] [제조예1]폴리아닐린나노섬유제조
- [0019] 아닐린0.28g(3mmol), 암모늄퍼설페이트(ammonium persulfate)0.17g(0.75mmol)을 각각10 ml의 1.0 M HCl 용액에 완전히 녹인 후 두 용액을 신속하게 섞고 1분간 잘 흔들어 주었다. 위 용액을 3-4시간 반응이 완결될 때까지 방치 한 후 원심 분리기를 이용하여 폴리아닐린 나노 섬유를 얻었다. 상기 제조된 폴리아닐린 나노섬유는 0.1M HCl 용액으로 3번 반복적으로 세척하여 불순물을 제거하였다.
- [0020] [실시예1]폴리아닐린 나노섬유, 폴리티오펜, 실리콘 카바이드나노입자를 포함하는 복합재료
- [0021] 먼저 실리콘카바이드나노입자(Aldrich)0.075g을 10ml의 증류수에서 30분간 sonication하여 균일하게 분산된 실리콘카바이드나노입자용액을 얻었다. 상기 제조에 1에서 제조된 폴리아닐린나노섬유 0.4g, 한국공개특허2006-0108173의 합성에 1에서 제조한 폴리티오펜0.02g , 상기 실리콘 카바이드나노입자 용액 2ml(10%)를 혼합하고 격렬하게 교반하였다. 생성물은 0.1 M HCl 용액으로 3번 반복적으로 세척하여 불순물을 제거하였다.
- [0022] [실시예2]폴리아닐린 나노섬유, 폴리티오펜, 실리콘 카바이드나노입자를 포함하는 복합재료
- [0023] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 상기 실리콘 카바이드나노입자용액을 4ml(20%)를 넣어서 혼합한 것에 차이가 있으며 나머지 과정은 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0024] [실시예3]폴리아닐린 나노섬유, 폴리티오펜, 실리콘 카바이드나노입자를 포함하는 복합재료
- [0025] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 상기 실리콘 카바이드나노입자용액을 6ml(30%)를 넣어서 혼합한 것에 차이가 있으며 나머지 과정은 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0026] [실시예4]폴리 아닐린 나노섬유, 폴리티오펜, 다이아몬드 나노입자를 포함하는 복합재료
- [0027] 제조예1에서 제조한 폴리아닐린나노섬유 0.4g에 한국공개특허2006-0108173의 합성에 1에서 제조한 폴리티오펜 0.02g 및 직경 10 nm의 다이아몬드 나노 입자(Aldrich) 0.1g(8.3 mmol)를 혼합하고, 10분간 sonication 한 후

magnetic stirring plate 위에서 격렬하게 교반하였다. 격렬하게 교반 후 원심 분리기를 이용하여 생성물을 얻었다. 생성물은 0.1 M CSA(camphosuofoic acid) 용액으로 3번 반복적으로 세척하여 불순물을 제거하였다.

[0028] 하기 도 1은 본 발명의 실시예1에서 폴리아닐린나노섬유의 SEM(scanning electron microscope, HITACHI S-4700) 이미지를 나타낸 것이다. 상기 폴리아닐린나노섬유는 100 nm 직경의 섬유 형태를 갖고 있음을 알 수 있다.

[0029] 하기 도 2는 실시예 4의 SEM(scanning electron microscope, HITACHI S-4700) 이미지를 나타낸 것이다. 폴리아닐린 나노 섬유에 10 nm 이하의 다이아몬드 입자들이 폴리아닐린 섬유 위에 묻쳐있는 것을 확인 할 수 있다.

[0030] 하기 도 3는 실시예4와 제조예1과 다이아몬드의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 실시예4의 XRD 패턴에서 $2\theta = 48^\circ$ 에서 다이아몬드의 고유한 피크가 관찰되었다.

[0031] 하기 도 4는 실시예1 내지 실시예 3에 자외선을 조사하였을 때 면저항 값의 변화를 5분 간격으로 측정하여 나타낸 것이다. 상기 면저항 측정은 하기와 같이 실시하였다. 실시예1 내지 실시예 3에 의해 제조된 복합재료를 각각 스핀코팅방법으로 두께10mm의 박막(thin film)을 제작하였다. 상기 박막에 자외선을 조사하여, NAGY sheet resistivity meter SD-51을 이용하여, 면저항 값의 변화를 5분 간격으로 측정하였다. 하기 도 4의 X 축은 조사 시간(분)이고, Y축은 면저항 값(k Ω)이다. 실시예 1내지 실시예 3에 자외선을 조사하였을 때 면저항 값이 증가하였음을 알 수 있다. 이는 화재감지센서에 상기 복합재료를 포함시켰을 때 면저항 값의 변화로 화재를 감지 할 수 있음을 알 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 본 발명의 실시예1에서 폴리아닐린나노섬유의 SEM(scanning electron microscope, HITACHI S-4700) 이미지를 나타낸 것이다.

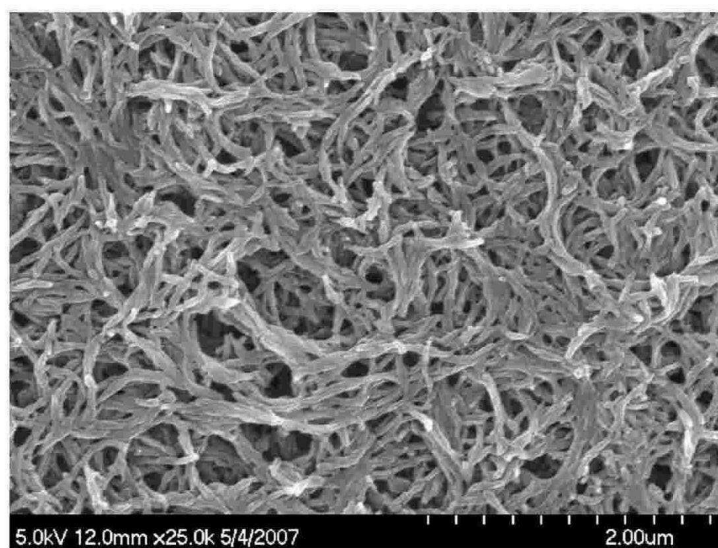
[0033] 도 2는 실시예 4의 SEM(scanning electron microscope, HITACHI S-4700) 이미지를 나타낸 것이다.

[0034] 도 3은 실시예4와 제조예1과 다이아몬드의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

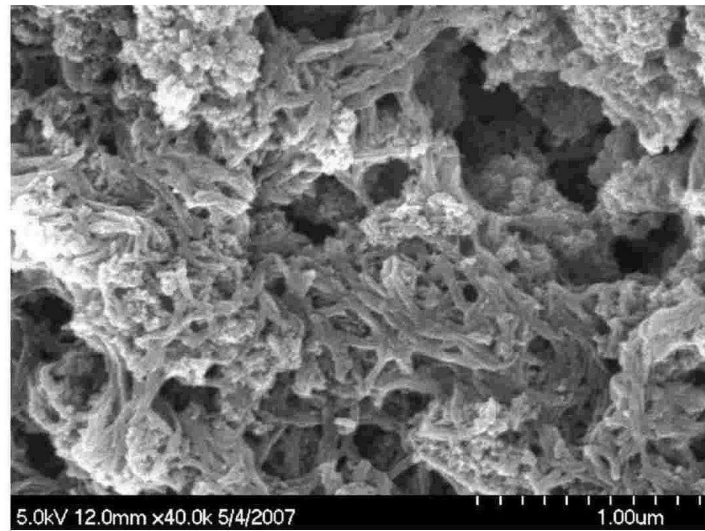
[0035] 도 4는 실시예1 내지 실시예 3을 각각 자외선을 조사하였을 때 면저항 값의 변화를 5분 간격으로 측정하여 나타낸 것이다. X 축은 자외선 조사시간(분)이고, Y축은 면저항 값(k Ω)이다.

도면

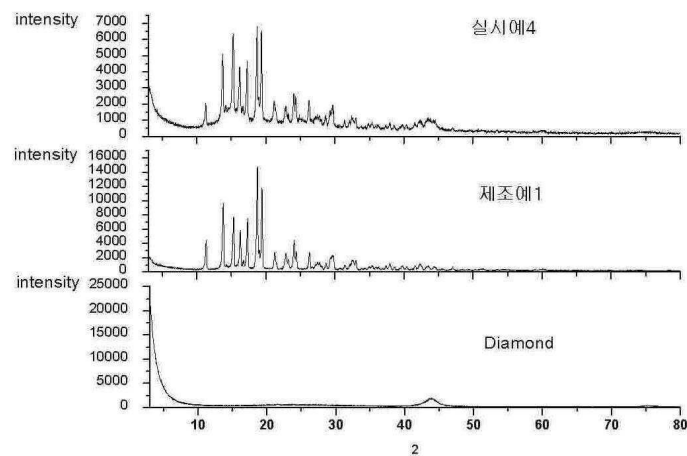
도면1



도면2



도면3



도면4

