(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0135197
(43) 공개일자 2019년12월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/04 (2006.01) *C08J 5/00* (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) *C08L 67/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/048 (2013.01)
C08J 5/005 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0060344
(22) 출원일자 2018년05월28일
심사청구일자 2018년05월28일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
박형욱
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원
(74) 대리인
특허법인지원

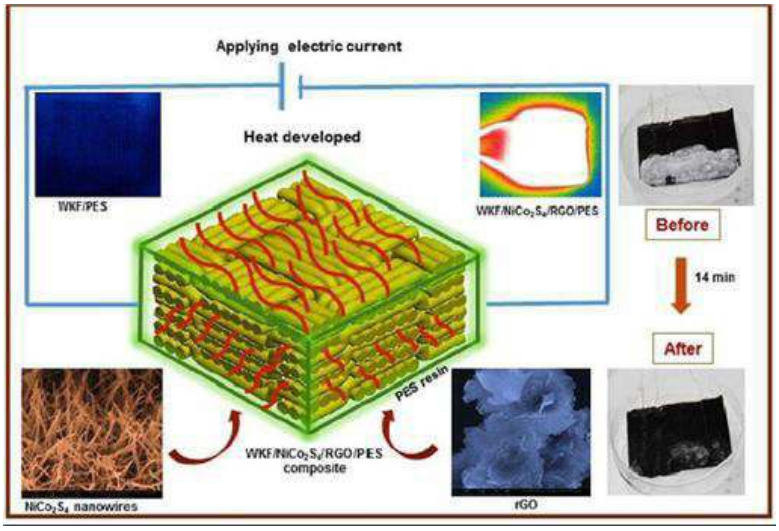
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **아라미드 섬유/환원그래핀옥사이드/폴리에스테르 복합체**

(57) 요 약

본 발명은 우수한 내열성, 기계적 물성, 전기전도성 및 전기발열특성을 갖는 아라미드 섬유/환원그래핀옥사이드/폴리에스테르 복합체에 관한 것으로, 상기 복합체는 우븐 카본 파이버 시트; 상기 우븐 카본 파이버 시트의 표면에 형성된 복수의 $NiCo_2S_4$ 나노와이어들; 및 상기 우븐 카본 파이버 시트에 분산된 환원그래핀산화물(rGO) 카본 필러를 포함한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08K 3/042 (2017.05)
C08L 67/00 (2013.01)
C08J 2367/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711065576
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명 모바일 생산 시스템용 사고형 스마트 자가 진단 및 공정 운용 통합 플랫폼 연구
기 여 율 1/2
주관기관 울산과학기술원
연구기간 2018.03.01 ~ 2019.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711065971
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 집단연구지원(R&D)
연구과제명 산업수요기반 고효율·안전 항공핵심기술 연구센터
기 여 율 1/2
주관기관 경상대학교
연구기간 2018.03.01 ~ 2019.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

우븐 카본 파이버 시트;

상기 우븐 카본 파이버 시트의 표면에 형성된 복수의 $NiCo_2S_4$ 나노와이어들; 및

상기 우븐 카본 파이버 시트에 분산된 환원그래핀산화물(rGO) 카본 필러를 포함하는,

복합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 우븐 카본 파이버 시트는 상호 이격되어 나열되어 층상구조를 형성하고 있는 복수 개이고, 상기 복수의 $NiCo_2S_4$ 나노와이어들은, 상기 복수의 우븐 카본 파이버 시트들 각각의 표면 상에 형성되며, 상기 카본 필러는 상기 복수의 우븐 카본 파이버 시트들 각각에 분산된,

복합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 복수의 $NiCo_2S_4$ 나노와이어들은, $CoCl_2{\cdot}6H_2O$, $NiCl_2{\cdot}6H_2O$, NH_2CONH_2, CTAB 및 NA_2S를 포함하는 전구체(precusor)로부터 수열합성법(synthesized hydrothermally)을 통하여 상기 우븐 카본 파이버 시트의 표면 상에 형성된,

복합체.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 전구체에 포함된 $CoCl_2{\cdot}6H_2O$ 의 농도는 5mmol, 10mmol 또는 20mmol 중 하나이고, 상기 전구체에 포함된 $NiCl_2{\cdot}6H_2O$ 의 농도는 2.5mmol, 5mmol, 또는 10mmol 중 하나이고, 상기 전구체에 포함된 NH_2CONH_2 의 농도는 9mmol, 18mmol 또는 36mmol 중 하나이고, 상기 전구체에 포함된 CTAB 의 농도는 2mmol, 4mmol 또는 8mmol 중 하나이며, 상기 전구체에 포함된 NA_2S 의 농도는 0.07mmol, 0.14mmol, 또는 0.28mmol 중 하나인 것인,

복합체.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 전구체에 포함된 $CoCl_2{\cdot}6H_2O$ 의 농도는 10mmol 이고, 상기 전구체에 포함된 $NiCl_2{\cdot}6H_2O$ 의 농도는 5mmol 이

고, 상기 전구체에 포함된 NH_2CONH_2 의 농도는 18mmol 이고, 상기 전구체에 포함된 CTAB 의 농도는 4mmol 이며, 상기 전구체에 포함된 NA_2S 의 농도는 0.14mmol 인 것인,

복합체.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 우수한 내열성, 기계적 물성, 전기전도성 및 전기발열특성을 갖는 아라미드 섬유/환원그래핀옥사이드/폴리에스테르 복합체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 극심한 추운 환경에서 항공기 구조물, 예를 들어 날개 가장자리, 풍력 터빈 등에 얼음이 덮히는 것은 심각한 안전 위협을 초래하기 때문에 매우 위험하다. 이에 다양한 제빙(de-icing) 방법이 연구되어 왔다. 현재 주로 사용되고 있는 화학적 제빙 방법은, 사용되는 화학 물질에 의하여 지하수가 오염될 수 있고, 항공기 구조물의 부식을 유발하는 등의 문제점이 있다. [비특허문헌 1]

[0003] 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 줄 히팅 효과를 이용하는 제빙 방법이 개발되어 왔다. 줄 히팅 효과를 이용하는 제빙 방법에는 전기 전도성이 있는 고분자 복합체가 사용되는데, 이는 전기 전도성이 있는 고분자 복합체는 금속 물질에 비해 쉽게 제조될 수 있으며, 가볍고, 잘 부식되지 않는 등의 다양한 장점을 가지고 있기 때문이다.

[0004] 한편, 아라미드 섬유는 높은 탄성률, 탁월한 강도 및 강성, 내약품성, 낮은 전기전도성 및 수축성, 치수안정성, 절단저항성, 난연성 등의 특성으로 인하여 다양한 산업 분야에서 사용이 확대되고 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0005] (비특허문헌 0001) [비특허문헌 1] Novotny, E.V.; Murphy, D.; Stefan, H. G. Increase of urban lake salinity by road deicing salt. Sci. Total Environ. 2008, 406, 131-144.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위하여 창출된 것으로, 우수한 내열성, 기계적 물성, 전기전도성 및 전기발열특성을 갖는 아라미드 섬유/환원그래핀옥사이드/폴리에스테르 복합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0007] 본 발명의 목적들은 상술된 목적으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기한 목적들을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 복합체는, 우븐 카본 파이버 시트; 상기 우븐 카본 파이버 시트의 표면에 형성된 복수의 $NiCo_2S_4$ 나노와이어들; 및 상기 우븐 카본 파이버 시트에 분산된 환원그래핀산화물(rGO) 카본 필러를 포함한다.

[0009] 실시예에서, 상기 우븐 카본 파이버 시트는 상호 이격되어 나열되어 층상구조를 형성하고 있는 복수 개이고, 상기 복수의 $NiCo_2S_4$ 나노와이어들은, 상기 복수의 우븐 카본 파이버 시트들 각각의 표면 상에 형성되며, 상기 카본 필러는 상기 복수의 우븐 카본 파이버 시트들 각각에 분산되어 있다.

[0010] 실시예에서, 상기 복수의 $NiCo_2S_4$ 나노와이어들은, $CoCl_2{\cdot}6H_2O$, $NiCl_2{\cdot}6H_2O$, NH_2CONH_2, CTAB 및 NA_2S를 포함하는 전구체(precusor)로부터 수열합성법(synthesized hydrothermally)을 통하여 상기 우븐 카본 파이버 시트의 표면상에 형성된다.

[0011] 실시예에서, 상기 전구체에 포함된 $CoCl_2{\cdot}6H_2O$ 의 농도는 5mmol, 10mmol 또는 20mmol 중 하나이고, 상기 전구체에 포함된 $NiCl_2{\cdot}6H_2O$ 의 농도는 2.5mmol, 5mmol, 또는 10mmol 중 하나이고, 상기 전구체에 포함된 NH_2CONH_2 의 농도는 9mmol, 18mmol 또는 36mmol 중 하나이고, 상기 전구체에 포함된 CTAB 의 농도는 2mmol, 4mmol 또는 8mmol 중 하나이며, 상기 전구체에 포함된 NA_2S 의 농도는 0.07mmol, 0.14mmol, 또는 0.28mmol 중 하나이다.

[0012] 실시예에서, 상기 전구체에 포함된 $CoCl_2{\cdot}6H_2O$ 의 농도는 10mmol 이고, 상기 전구체에 포함된 $NiCl_2{\cdot}6H_2O$ 의 농도는 5mmol 이고, 상기 전구체에 포함된 NH_2CONH_2 의 농도는 18mmol 이고, 상기 전구체에 포함된 CTAB 의 농도는 4mmol 이며, 상기 전구체에 포함된 NA_2S 의 농도는 0.14mmol 이다.

[0013] 상기한 목적들을 달성하기 위한 구체적인 사항들은 첨부된 도면들과 함께 상세하게 후술될 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다.

[0014] 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자(이하, "통상의 기술자")에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해서 제공되는 것이다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 의하면, 우수한 내열성, 기계적 물성, 전기전도성 및 전기발열특성을 갖는 아라미드 섬유/환원그래핀 옥사이드/폴리에스테르 복합체를 제공할 수 있다.

[0016] 본 발명의 효과들은 상술된 효과로 제한되지 않으며, 본 발명의 기술적 특징들에 의하여 기대되는 잠정적인 효과들은 아래의 기재로부터 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합체의 구성도이다.

도 2a 내지 도 8e는 본 발명의 다른 실시예에 따른 실험예에 대한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 실험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 이하의 실험예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이하의 실험예에 의하여 제한되는 것은 아니다.

[0019] **실험예**

[0020] **실험재료 및 방법**

[0021] **1. 실험재료**

[0022] 우블 케블라 섬유는 JMC Co., Ltd. (Gyeongsangbuk- do, South Korea)로부터 획득되었다. Nickel chloride hexahydrate ($NiCl_2.6H_2O$), cobalt chloride hexahydrate ($CoCl_2.6H_2O$), urea, 그리고 sodium sulfide 는 Sigma Aldrich (South Korea)로부터 획득되었다. Hexadecyl trimethyl ammonium bromide 와 rGO 는 Sigma Aldrich (South Korea)와 IDT International (South Korea)로부터 각각 획득되었다. PES (LSP-8020B) 와 methyl ethyl ketone peroxide 는 CCP Composites and Arkema (South Korea)로부터 구매되었다.

[0023] **2. $NiCo_2S_4$ 나노와이어의 합성과 복합재료의 제작**

[0024] 우븐 케블라 섬유의 표면에 $NiCo_2S_4$ 를 합성하기 전에 우븐 케블라 섬유 샘플을 $75\times75mm^2$ 크기로 자르고, 아세톤과 에탄올로 세척하고, 80℃에서 건조하였다. 나노와이어 합성에서는 3가지의 서로 다른 전구체 농도가 이용

되었으며, 이는 A, B, C로 표 1에 표시되었다.

[0025] $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, hexadecyl trimethyl ammonium bromide, 그리고 urea는 600ml의 탈이온수에 용해되어, 핑크색의 투명한 용액이 형성되었다. 이러한 용액은 Teflon-lined stainless-steel 오토 클레이브로 옮겨졌다. 밀폐된 오토 클레이브 내에서 우븐 케플라 섬유 시트를 용액에 담근 이후, 120℃ 에서 6시간 동안 유지시켰다. $NiCo_2(CO_3) \cdot 1.5(OH)_3$ 나노와이어로 덮힌 샘플을 오토 클레이브에서 꺼낸 이후, 탈이온수로 세척하였다. 그리고, 이 샘플은 Na_2S 용액에 수용되어, 150℃ 에서 12시간 동안 열처리되었다. sodium sulfide 로부터 유래된 S^{2-} 는 음이온 교환 반응을 통하여 $NiCo_2(CO_3) \cdot 1.5(OH)_3$ 나노와이어의 CO_3^{2-} 및 OH^- 를 대체한다. $NiCo_2S_4$ 나노와이어로 코팅된 샘플은 오토 클레이브에서 꺼내진 이후, 탈이온수로 세척되었고, 60℃에서 건조되었다.

[0026] **3. 캐릭터리제이션(Characterization)**

[0027] 우블 케블라 섬유의 표면에 합성된 $NiCo_2S_4$ 나노와이어의 형태, 성장 밀도 및 미세 구조 특징은 15kV에서 동작하는 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)(Nova Nano SEM 230 FEI, Hillsboro, OR, USA)에 의하여 관찰되었다. 주사 전자 현미경 시스템은 에너지 분산형 X-레이 분광계(EDS/EDX)를 갖추고 있으며, 이는 나노와이어의 원소 퍼센트 조성을 검출하는데 사용되었다. 고해상도 투과 현미경(HR-TEM, JEM-2100F, JEOL, Tokyo, Japan) 나노와이어 성장을 검출하는데 사용되었다. X-레이 회절(XRD) 측정은 40kV/20mA 에서 동작하는 광각(wide-angle) X-레이 회절계(Bruker, Billerica, MA, USA)에 의하여 수행되었다. 나노와이어에 포함된 원소들의 화학적 상태는 X-레이 광전자 분광계(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)(Thermo Fisher, UK)에 의하여 조사되었다.

[0028] 인장 테스트는 ASTM D3039 표준에 따라 Istron 5982 범용 시험 장비에 의하여 최대 하중 100kN, 2mm/min 의 변위 속도 조건에서 수행되었다. 인장 테스트 결과는 세 개의 샘플에 대한 결과의 평균값에 해당한다.

[0029] 복합체의 충격 저항 테스트는 ASTM D5628-10 표준에 따라 낙하 충격 시험 장비(model 5982; Instron, Norwood, MA, USA) 에 의하여 수행되었다. 샘플들을 관통시키기 위하여 각 샘플 마다 200J의 에너지가 인가되었다. 원형 클램프에는 40mm 지름을 갖는 5kg 의 충격 장치가 실장되어 있다. 초기 충격 접촉과 침투 발생 까지의 데이터가 분석되었다.

[0030] 6517 멀티미터(Keithley Instruments, Beachwood, OH, USA)가 전기 저항 테스트를 위하여 사용되었다. 복합체의 줄히팅 효과는 1, 3, 5V의 세 가지 전압에서 평가되었다.

[0031] 적외선 열화상 조사를 위하여 적외선 카메라(SE/A325; FLIR Systems Inc.)가 사용되었다. 샘플의 표면 온도는 표면에 부착된 열전대 센서에 의하여 측정되었다. 전류는 샘플에 위치한 전극을 통하여 가해졌고, 전극 간의 거리는 50mm로 유지되었다. 전극은 전력 공급 장치에 연결되었고, 샘플의 표면 온도가 기록되었다.

[0032] 제빙 실험은 스티로폼 상자 내의 샘플들에 부착된 전극에 일정한 직류 전압을 인가함으로써 수행되었다. 스티로폼 상자 내에는 드라이아이스가 마련되어, 스티로폼 상자 내의 온도는 -28℃로 유지되었다. 샘플의 표면에 물을 뿌려 샘플의 표면에 얼음이 형성되도록 하였다.

[0033] **결과 및 고찰**

[0034] 도 2는 전구체의 농도가 서로 다른 나노와이어의 SEM 이미지를 도시한 도면이다. 전구체의 농도가 A인 경우, 나노와이어의 성장 밀도는 매우 희박하였다. 낮은 전구체 농도는 나노와이어의 균일한 성장을 위한 핵 형성을 억제하였다. 전구체의 농도가 B인 경우, 우블 케블라 섬유의 표면에 균일한 분포로 수직 정렬된 고밀도의 나노와이어 성장이 획득되었다. 나노와이어의 직경은 50 내지 90nm 이고, 길이는 수 마이크론까지 변화한다. 전구체의 농도가 C인 경우, 응집된 나노와이어 구조가 형성되었다. 나노와이어들은 응집이 발생될 때까지 일단 부근에서 서로를 향해 점진적으로 구부러져 우븐 케볼라 파이버의 표면을 둘러싸는 광범위한 나노와이어 다발을 형성하게 된다. 나노와이어의 응집 구조는 액체 용액의 농도, 모세관 및 반데르발스 힘에 영향을 받는다.

[0035] $NiCo_2S_4$ 나노와이어들의 EDX 스펙트럼은 주요 구성 요소로서 Ni, Co 및 S의 존재를 확인하였다. 1 : 2 : 4 의 예상 화학량론을 갖는 Ni : Co : S 에 대하여, 1 : 1.9 : 3.8 의 원자량비가 획득되었으며, 이 결과는 실험 오차 내에서 일치하였다.

[0036] 도 3은 나노와이어들의 투과 전자 현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM) 이미지를 도시한 도면이다.

각 나노와이어는 $NiCo_2S_4$ 나노 입자들을 포함한다. 고해상도 이미지는 나노와이어의 격자면이 무작위로 배향되어, 다결정의 행태를 암시한다. 또한, 0.287nm 및 0.239nm의 면 간극을 갖는 격자 변두리의 존재가 $NiCo_2S_4$ 의 (311) 및 (400)면에 부합하는 현미경 사진에서 관찰되었다. $NiCo_2S_4$ 나노와이어들의 스캐닝 TEM(STEM) 이미지들과 EDX 원소 맵 이미지들을 HR-TEM 분석한 결과, $NiCo_2S_4$ 를 구성하는 모든 원소들(Ni, Co, S)은 조사된 검출 범위의 나노와이어 전체에 대하여 공간적으로 균일하게 분포한 것을 확인하였다.

[0037] 우븐 케블라 파이버 및 각 전구체 농도에 따른 우블 케블라 파이버 상에 성장된 $NiCo_2S_4$ 나노와이어의 XRD 패턴이 도 4a에 도시되었다. 처리되지 않은 우븐 케블라 파이버는 20.88° (110), 23.03° (200)에서 2Θ의 회절 피크가 나타났다. 이러한 피크들은 모든 우븐 케블라 파이버 샘플들에서 나타났다. $NiCo_2S_4$ 나노와이어의 성장은 $NiCo_2S_4$ 의 입방구조상을 각각 나타내는 (220), (311), (400), (511) 그리고 (440) 면에 해당하는 26.95°, 32.4°, 38.6°, 50.6° 그리고 55.4° 에서 2Θ의 회절 피크가 존재하는 것으로부터 확인되었다. 스펙트럼 상에 다른 피크가 존재하지 않는다는 사실로부터, 합성된 $NiCo_2S_4$ 나노와이어들은 매우 높은 순도를 유지한다는 것을 확인할 수 있었다. 나노와이어의 피크 강도는 정렬, 결정화 품질, 성장 밀도 및 나노와이어의 종횡비 등 다양한 요소에 따라 달라진다. 전구체의 농도가 B인 경우의 나노와이어 성장은, 정렬, 높은 성장 밀도 및 나노와이어의 종횡비 증가 등의 영향으로 강한 피크를 나타냈다. 전구체의 농도가 A인 경우, 나노와이어의 성장이 매우 드물었고, 나노와이어가 적절하게 정렬되지 않았다. 결과적으로 보다 낮은 피크가 관찰되었다. 전구체의 농도가 C인 경우, 결정 입계는 나노와이어의 성장을 저하시켜, 크리스탈 구조를 방해하여, 결과적으로 피크 강도가 감소되었다.

[0038] XPS 는 표면 원소 조성 및 화학적 상태를 조사하는 효과적인 방법이다. 0에서 1400eV 범위에서의 샘플의 스펙트럼 조사를 통하여 Ni, Co, 그리고 S를 탐지할 수 있다. 스펙트럼에서 원소 C 및 O의 존재는 샘플의 공기 노출 또는 우븐 카본 파이버의 원소 조성 등에 기인한다. Ni^{2+}와 Ni^{3+} 의 존재는 Ni 2p3/2와 Ni2p/1/2의 결합 에너지 피크로부터 각각 854.7eV와 871.8eV로 나타났다. S 2p 스펙트럼은 S 2p 피크가 각각 162.8eV 및 163.4eV의 결합 에너지를 갖는 2개의 주요 피크로 분할될 수 있음을 나타내며, 이는 각각 S 2p3/2 및 S 2p1/2에 기인한다. 결과적으로, NiCo2S4의 원소 조성은, Co^{2+}, Co^{3+}, Ni^{2+}, Ni^{3+} 및 S^{2-}로 구성된다는 것을 확인하였다.

[0039] 저속 충돌 에너지는 흡수 및 반발 에너지로 변환되며, 여기서 흡수된 에너지는 충격이 끝날 때 복합체 전체에 분포된 에너지이다. 처음에는 복합체 샘플에 충격을 가하면 탄성 변형에 의하여 에너지가 흡수된다. 일정량의 에너지는 섬유 강화 복합 재료의 특성에 의하여 마찰에 의해 소멸하지만, 에너지 레벨이 전체 탄성 변형에 필요한 한계를 벗어나면 다양한 메커니즘을 통하여 에너지가 복합체에 의하여 흡수된다.

[0040] 우븐 카본 파이버 복합체의 충격 내성은 도 5a와 같은 흡수된 에너지 대비 시간 곡선으로 설명될 수 있다. 나노와이어 성장 처리 되지 않은 복합체는 가장 낮은 충격 저항을 나타냈다. 우븐 카본 파이버의 표면에 나노와이어가 성장되고, rGO가 성장된 복합체는 흡수 에너지가 상승되었다. $NiCo_2S_4$ 나노와이어는 섬유-매트릭스 계면 결합을 촉진시킨다. 고분자 매트릭스 내에서의 rGO의 균일 분산은 계면 상호 작용 영역을 더욱 강화시켜, 복합체의 흡수에너지를 증가시킨다. rGO 나노 시트의 높은 비표면적과 높은 강성은 복합체에 우수한 내충격성을 부여하였다. 전구체의 농도가 B인 경우의 샘플이 가장 높은 내충격성을 나타내었다.

[0041] 도 5b와 같은 인장 응력-변형 곡선은 복합체에서 $NiCo_2S_4$ 나노와이어와 rGO 나노 시트에 의한 상승 효과를 조사하기 위하여 사용되었다. 우븐 카본 파이버/$NiCo_2S_4$ 나노와이어(농도 B)/PES 복합체가 가장 높은 인장 특성을 나타내었으며, 나노와이어 성장 처리 되지 않은 복합체에 대비할 때 96.2%의 향상을 보였다. 나노와이어 및 rGO 나노시트의 높은 표면적은 폴리머-섬유 간의 향상된 계면 상호 작용으로 인하여 효과적인 하중 지지 능력을 갖도록 하였다.

[0042] 도 6은 $NiCo_2S_4$ 나노와이어의 농도의 함수로 플롯된 우븐 카본 파이버/PES 복합체의 전기 저항을 도시한 도면이다. 복합체의 전기 저항 특성은 나노와이어 성장과 rGO의 존재 모두에 영향을 받는다. 나노와이어의 상이한 성장농도는 절연체인 우븐 카본 파이버/PES를 전기 전도성 물질로 변화시켜, 복합체의 전기 저항에 현저한 영향을 미쳤다. 우븐 카본 파이버/$NiCo_2S_4$ 나노와이어(농도 B)/rGO(1.5%)/PES 복합체가 가장 높은 전기전도도를 나타내었다. 나노와이어의 높은 종횡비와 증가된 표면적은 폴리머 매트릭스에 존재하는 rGO 나노시트와 함께 효과적인 전도 네트워크를 제공하였다.

[0043] 복합체의 줄 히팅 능력은 복합체 샘플에 부착된 전극을 통하여 복합체에 각각 1, 3, 5V의 전압을 인가함으로써 조사되었다. 시간에 따른 온도 프로파일과 다양한 전압에서 샘플에 의하여 얻어진 평균 온도는 도 7에 도시되었다. 복합체 전체에 거쳐 균일한 온도 분포가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 복합체의 줄 히팅 능력은 나노와이어의 성장 농도 및 rGO의 함량에 의존적이다. 복합체의 높은 전도성은 인가된 전압과 무관하게 온도가 실온에서 신속하게 평형상태에 도달할 수 있도록 하였다. 온도는 우븐 카본 파이버/$NiCo_2S_4$ 나노와이어(농도 B)/rGO(1.5%)/PES 복합체의 경우에 가장 높게 나타났다. 특히 rGO의 유무에 따라 표면 온도의 차이가 크게 나타나는 것을 확인하여, rGO가 줄 히팅 능력에 매우 큰 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있었다.

[0044] 도 8은 복합체의 제빙 능력에 대한 실험을 도시한 도면이다. 우븐 카본 파이버/$NiCo_2S_4$ 나노와이어(농도 B)/rGO(1.5%)/PES 복합체 샘플을 -28℃의 온도로 냉각된 발포 스티로폼 상자 내부에 넣어, 복합체의 표면에 얼음이 형성되도록 하였다. 그리고, 복합체에 전압을 14분 동안 인가시켰다.

[0045] 우븐 카본 파이버/$NiCo_2S_4$ 나노와이어(농도 B)/rGO(1.5%)/PES 복합체 샘플은 14분 동안 17g의 얼음을 녹일 수 있었던 반면, 나노와이어 성장 처리 되지 않은 복합체는 제빙 능력을 나타내지 않았다. 결론적으로, 우븐 카본 파이버/$NiCo_2S_4$ 나노와이어(농도 B)/rGO(1.5%)/PES 복합체는 높은 기계적 강도 및 제빙 능력을 가지고 있다는 것을 확인할 수 있었다.

[0046] **4. 결론**

[0047] 서로 다른 전구체 농도에서 열수작용에 의하여 우븐 카본 파이버의 표면 상에 $NiCo_2S_4$ 나노와이어가 성장되었다. 폴리머 복합체는 PES 내에 분산된 $NiCo_2S_4$ 나노와이어가 성장된 우븐 카본 파이버와 rGO로 구성된다. 그리고 SEM을 이용하여 전구체 용액의 농도가 B인 경우에 나노와이어가 잘 성장하는 것을 확인하였다. 이러한 성장은 TEM, EDX, XRD 그리고 XPS에 의하여 확인되었다. $NiCo_2S_4$ 나노와이어 및 rGO가 포함되면 복합체의 인장 및 내충격 특성이 모두 크게 향상된 것을 확인할 수 있었다. 우븐 카본 파이버/$NiCo_2S_4$ 나노와이어(농도 B)/rGO(1.5%)/PES 복합체는 가장 높은 기계적 특성을 나타내었다. 따라서, 나노와이어의 높은 성장 밀도와 잘 정렬된(well-aligned) 성장은 복합체의 기계적 특성에 큰 영향을 미친다는 것을 확인하였다. 전기저항은 우븐 카본 파이버/$NiCo_2S_4$ 나노와이어(농도 B)/rGO(1.5%)/PES 복합체의 경우 $10^3\Omega$ 이며, 우븐 카본 파이버/$NiCo_2S_4$ 나노와이어(농도 B)/PES 복합체의 경우 약 $10^5\Omega$ 으로 급격하게 증가하여, rGO의 존재가 복합체의 전기 저항 특성에 상당한 영향을 미친다는 것을 확인하였다. 또한, 전기전도도는 복합체의 나노와이어의 농도를 변화시킴으로써 조절될 수 있다.

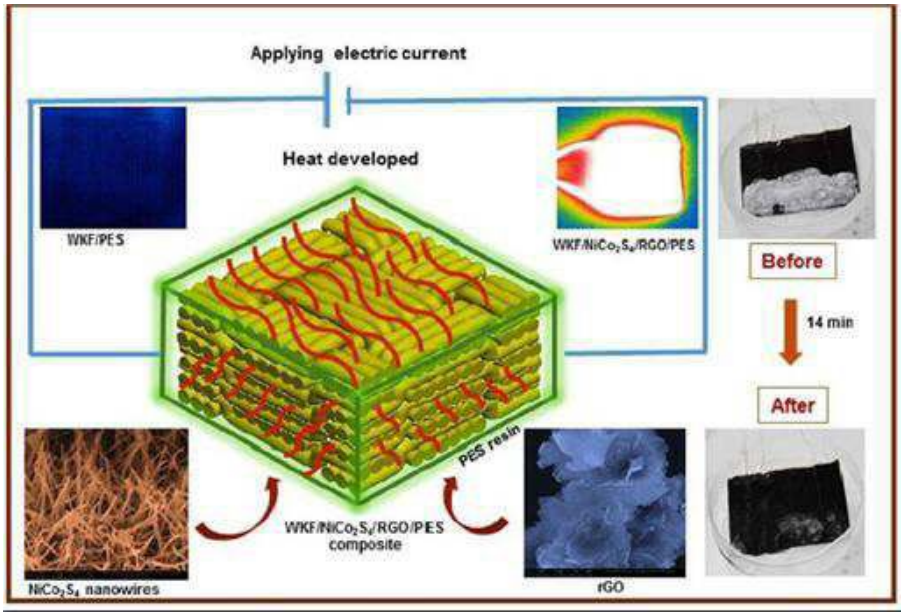
[0048] 이상의 설명은 본 발명의 기술적 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로, 통상의 기술자라면 본 발명의 본질적인 특성이 벗어나지 않는 범위에서 다양한 변경 및 수정이 가능할 것이다.

[0049] 따라서, 본 명세서에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술적 사상을 한정하기 위한 것이 아니라, 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예들에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

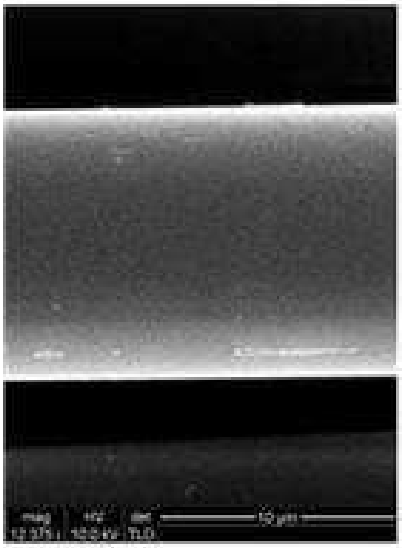
[0050] 본 발명의 보호범위는 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.

도면

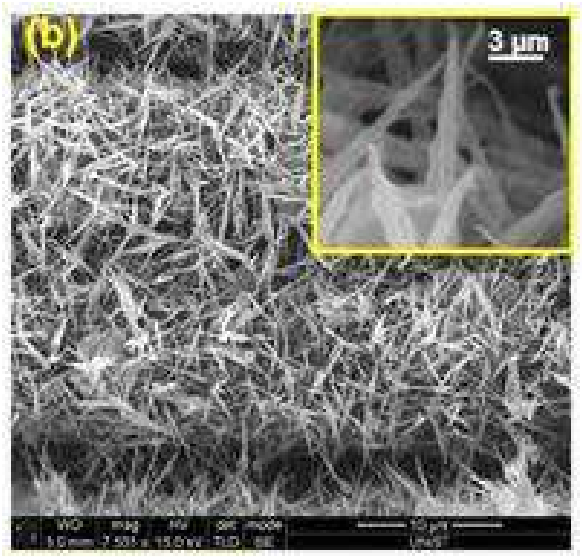
도면1


Applying electric current
Heat developed
WKF/PES
WKF/NiCo2S4/RGO/PES
Before
14 min
After
PES resin
WKF/NiCo2S4/RGO/PES composite
NiCo2S4 nanowires
rGO

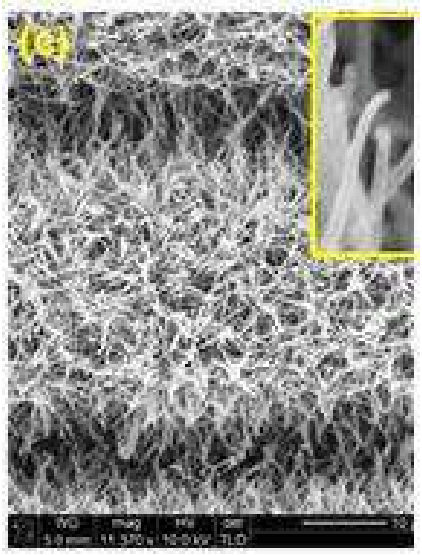
도면2a



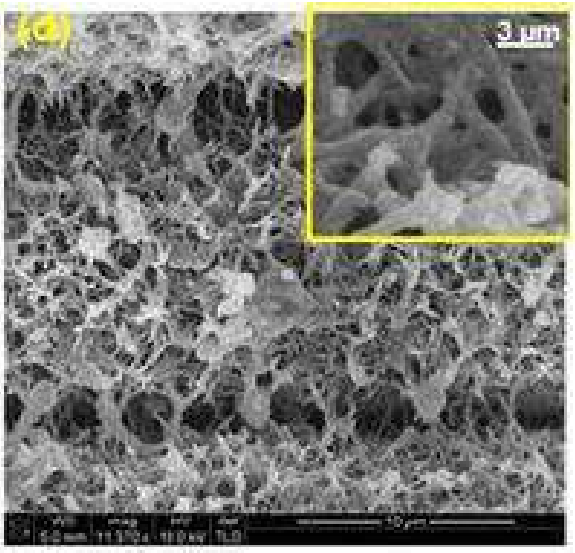
도면2b



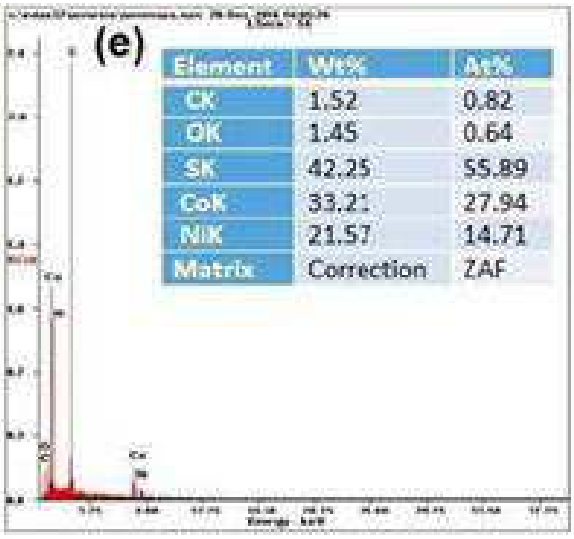
도면2c



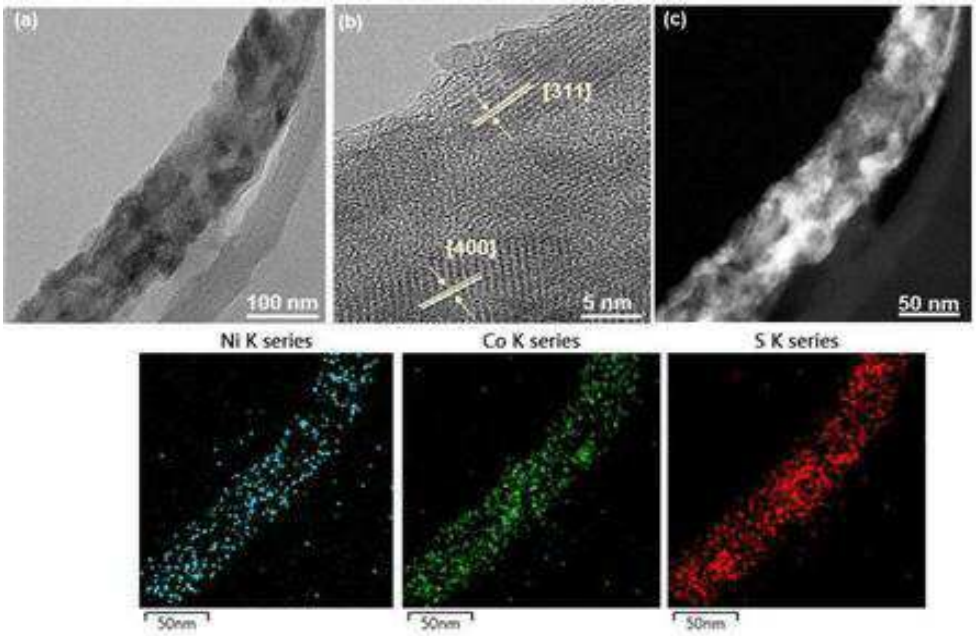
도면2d


3 μm

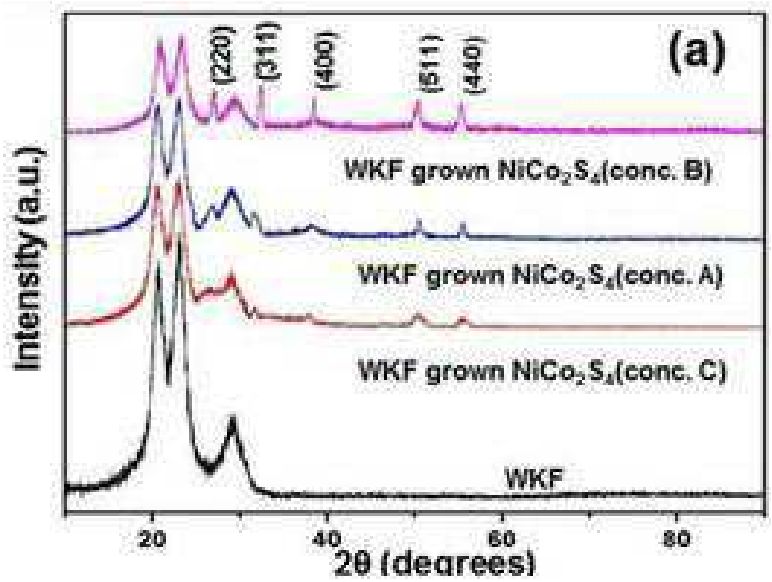
도면2e


(e)
Element Wt% At%
CK 1.52 0.82
OK 1.45 0.64
SK 42.25 55.89
CoK 33.21 27.94
NiK 21.57 14.71
Matrix Correction ZAF

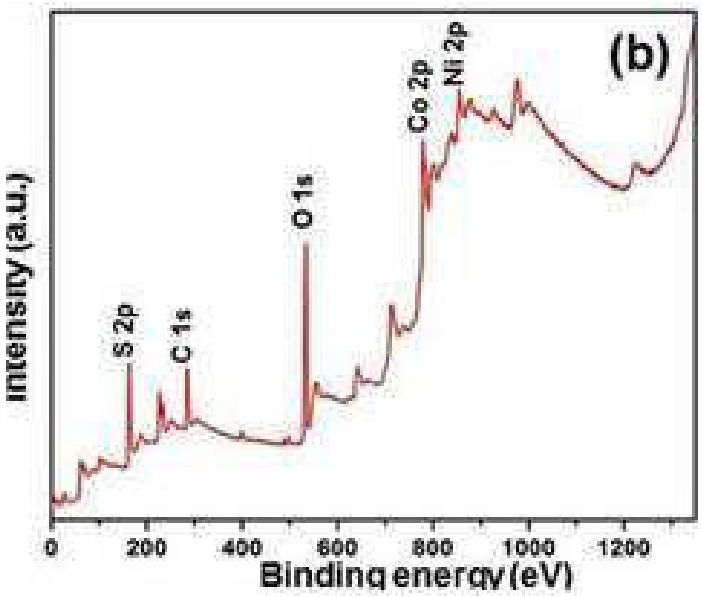
도면3


(a)
100 nm
(b)
[311]
[400]
5 nm
(c)
50 nm
Ni K series
Co K series
S K series
50nm
50nm
50nm

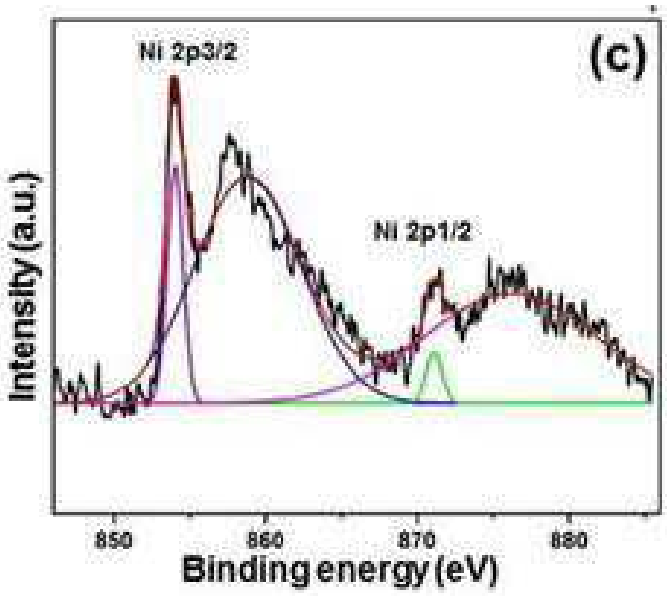
도면4a


(a)
(220)
(311)
(400)
(511)
(440)
WKF grown NiCo2S4(conc. B)
WKF grown NiCo2S4(conc. A)
WKF grown NiCo2S4(conc. C)
WKF
Intensity (a.u.)
20
40
60
80
2θ (degrees)

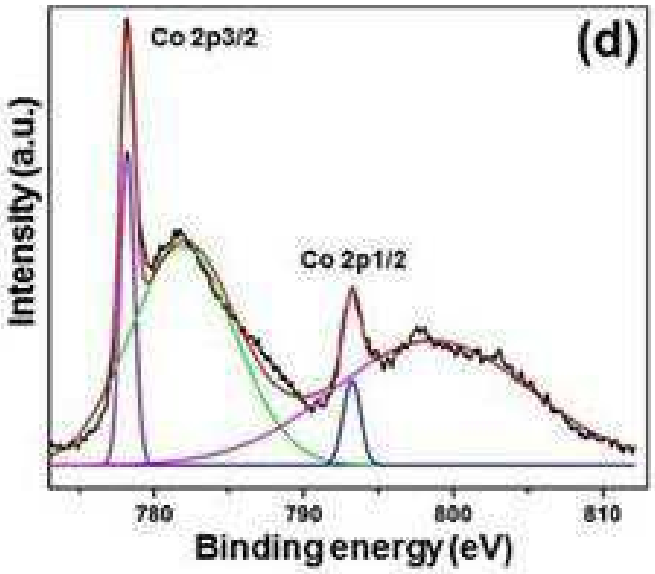
도면4b


(b)
Co 2p
Ni 2p
O 1s
S 2p
C 1s
Intensity (a.u.)
0
200
400
600
800
1000
1200
Binding energy (eV)

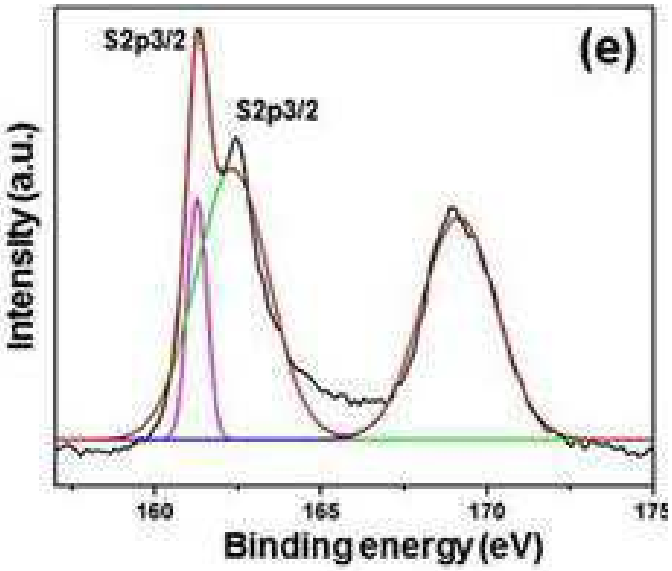
도면4c


(c)
Ni 2p3/2
Ni 2p1/2
Intensity (a.u.)
850
860
870
880
Binding energy (eV)

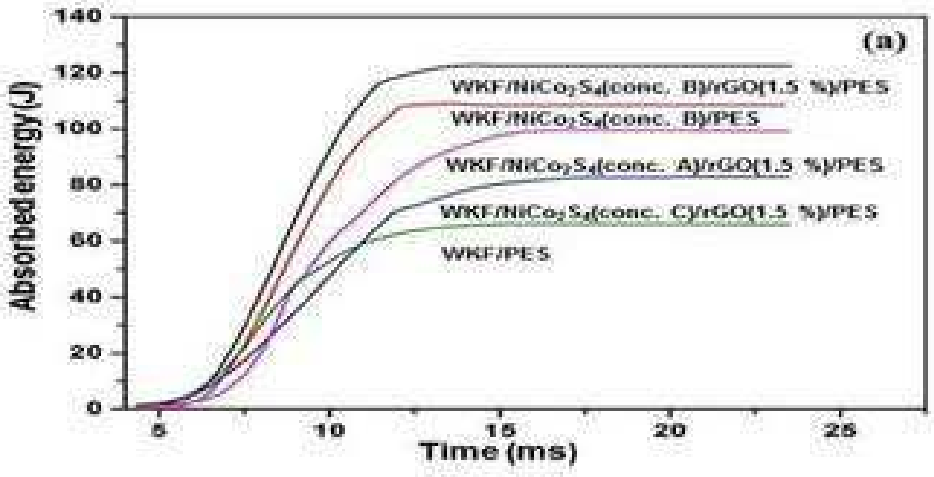
도면4d


Co 2p3/2
(d)
Co 2p1/2
Intensity (a.u.)
780
790
800
810
Binding energy (eV)

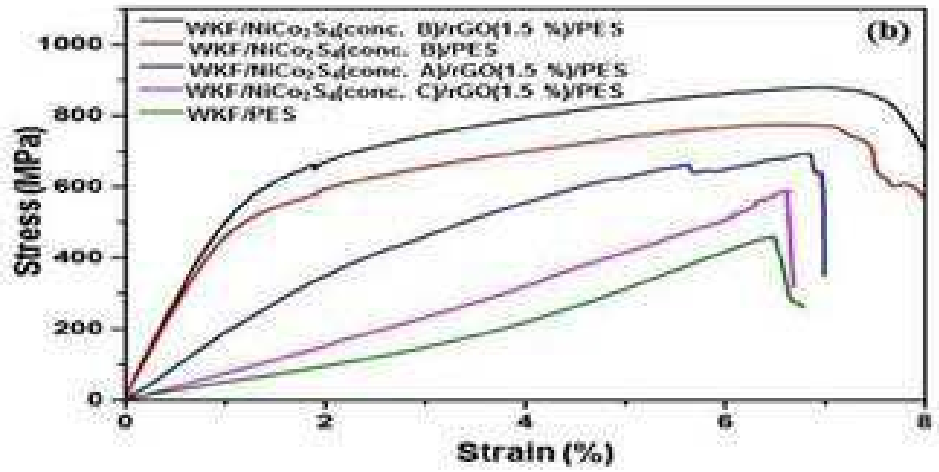
도면4e


S2p3/2
(e)
S2p3/2
Intensity (a.u.)
160
165
170
Binding energy (eV)

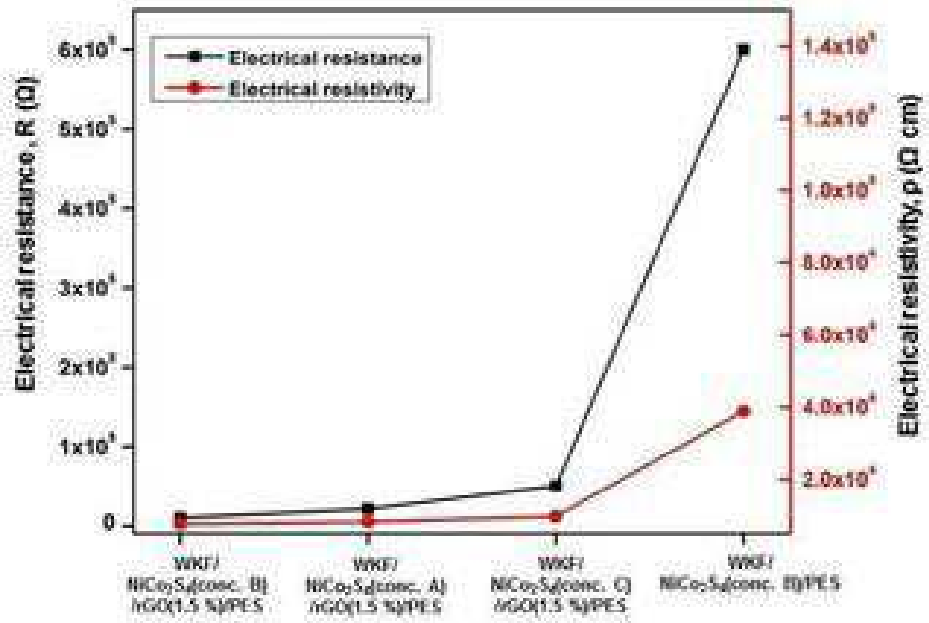
도면5a



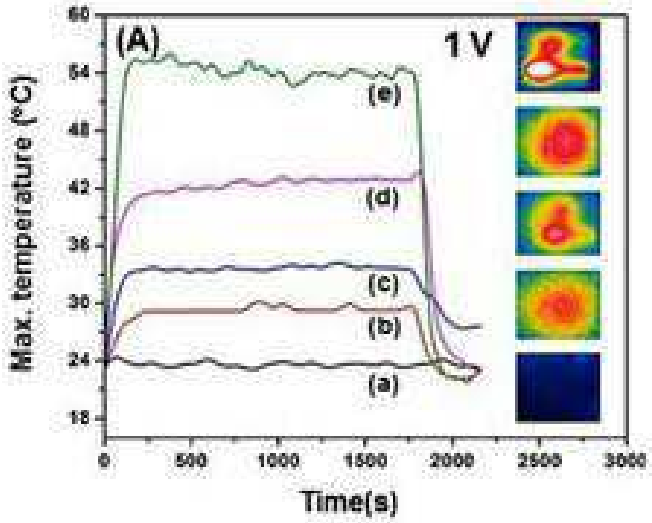
도면5b



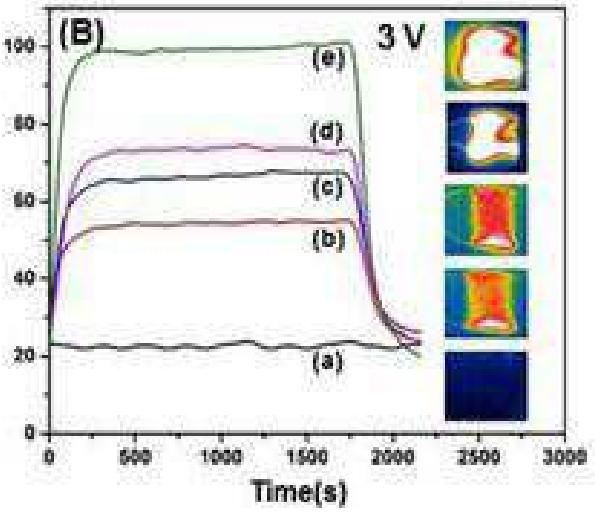
도면6



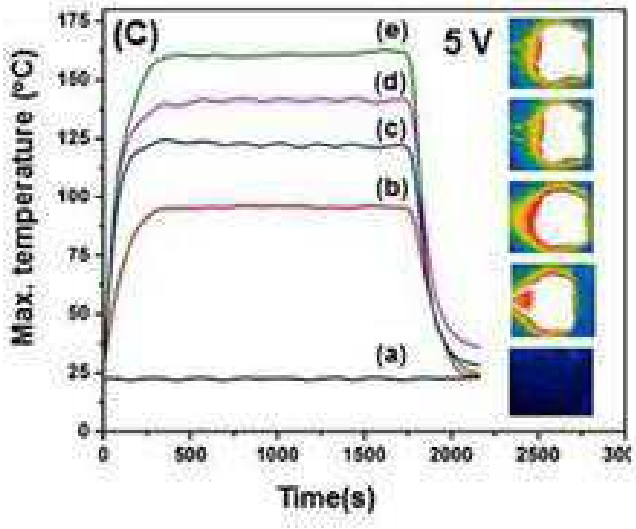
도면7a



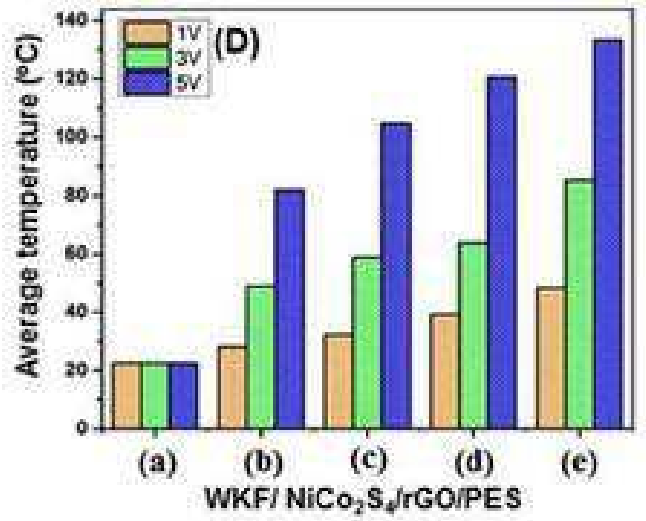
도면7b



도면7c



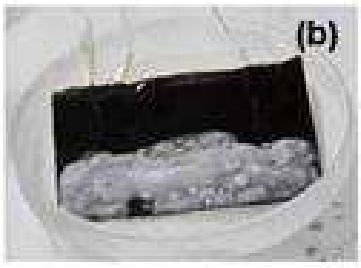
도면7d



도면8a



도면8b



도면8c



도면8d



도면8e

