

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2022-0069592
(43) 공개일자 2022년05월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 32/15 (2017.01) B01D 53/22 (2006.01)
C01B 32/05 (2017.01) C01B 32/198 (2017.01)
C08K 3/04 (2006.01) C08K 9/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C01B 32/15 (2017.08)
B01D 53/228 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0156863

(22) 출원일자 2020년11월20일

심사청구일자 2020년11월20일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대 학교)

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

진형준

서울특별시 양천구 목동동로 100, 1305동 206호

위정재

인천광역시 서구 청라루비로 106, 351동 203호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

최우성

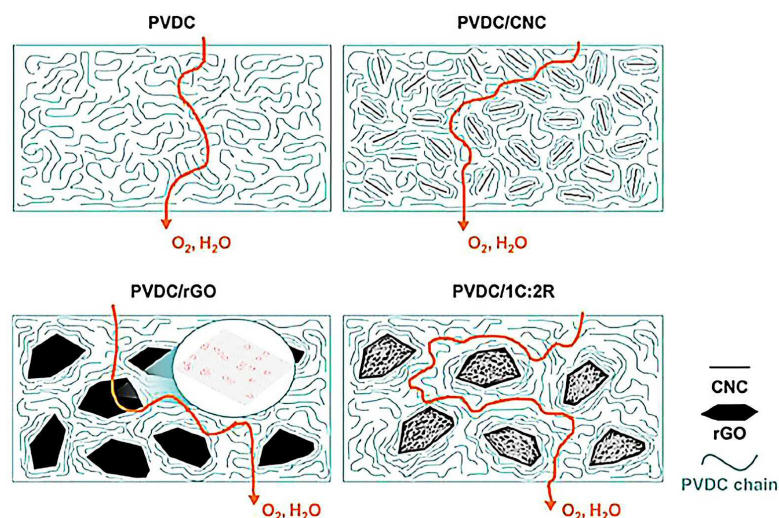
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 그래핀-나노셀룰로오스 복합 재료 및 이를 포함하는 산소 및 수분 차단막

(57) 요약

본 명세서에서는, 결합 영역을 포함하는 탄소 나노 물질; 및 상기 탄소 나노 재료 상에 결합하여 위치하는 나노 패치;를 포함하며, 상기 나노 패치는 상기 결합 영역을 커버하여 치유하는, 탄소 나노 복합 재료가 제공된다.

대표도 - 도4a



(52) CPC특허분류

C01B 32/05 (2017.08)

C01B 32/198 (2021.01)

C08K 3/04 (2013.01)

C08K 9/00 (2013.01)

C01P 2006/32 (2013.01)

C08K 2201/011 (2013.01)

(72) 발명자

윤영수

강원도 삼척시 청석로 78, 101동 806호

유진화

인천광역시 미추홀구 소성로 120, 101동 504호

원수경

경기도 광명시 가림일로 55, 102동 601호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711109886
과제번호	2018R1A4A1025169
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원(R&D)
연구과제명	표준탄소모델 설계 연구실
기 여 율	33/100
과제수행기관명	인하대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711109728
과제번호	2019R1A2B5B01070270
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	레독스 흐름 기반 체내 자가분해 에너지 저장장치 개발
기 여 율	33/100
과제수행기관명	인하대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711112397
과제번호	2019R1A2C1084836
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	파이 전자가 풍부한 고기능성 파이로폴리머의 형성 메커니즘과 레독스 특성 규명
기 여 율	34/100
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

결합 영역을 포함하는 탄소 나노 물질; 및
상기 탄소 나노 물질 상에 결합하여 위치하는 나노 패치;를 포함하며,
상기 나노 패치는 상기 결합 영역을 커버하여 치유하는, 탄소 나노 복합 재료.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 나노 패치의 하이드록실기와 상기 탄소 나노 물질의 산소 함유 작용기 간에 수소 결합을 하는, 탄소 나노 복합 재료.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 탄소 나노 물질은 2차원 형상을 갖고, 상기 나노 패치는 1차원 형상을 갖는, 탄소 나노 복합 재료.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 탄소 나노 물질은 그래핀 산화물(GO), 환원된 그래핀 산화물(rGO), 그래피틱 카본 나이트라이드(graphitic carbon nitride), 또는 맥신(MXene) 중 하나 이상을 포함하는, 탄소 나노 복합 재료.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 나노 패치는 셀룰로오스 나노 크리스탈(CNC), 자철석 나노로드 magnetite nanorod), 적철석 나노로드(hematite nanorod), 또는 골드 나노로드(gold nanorod) 중 하나 이상을 포함하는, 탄소 나노 복합 재료.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 탄소 나노 물질은 20nm 미만의 두께를 갖는, 탄소 나노 복합 재료.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 나노 패치:탄소 나노 물질의 중량비는 1:10 내지 10:1인, 탄소 나노 복합 재료.

청구항 8

제7항에 있어서,
상기 나노 패치:탄소 나노 물질의 중량비는 1:2 내지 1:2인, 탄소 나노 복합 재료.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 나노 패치 및 탄소 나노 물질은 탄소나노복합재료 전체 중량에 대하여 0.01 내지 1.0 중량%로 포함된, 탄

소 나노 복합 재료.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 탄소 나노 복합 재료는 고분자 매트릭스;를 더 포함하며,

상기 고분자 매트릭스 상에 탄소 나노 물질 및 나노 패치가 분산된, 탄소 나노 복합 재료.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 탄소 나노 복합 재료는 $1.0 \text{ cm m}^3 \text{ day}^{-1}$ 미만의 산소 투과율(OTR) 및 수분 투과율(WVTR)을 갖는, 탄소 나노 복합 재료.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 탄소 나노 복합 재료를 포함하는, 가스/수분 차단막.

청구항 13

탄소 나노 물질 상에 나노 패치를 부착시키는 단계; 및

탄소 나노 물질 및 나노 패치를 고분자 매트릭스 상에 분산시키는 단계;를 포함하는, 탄소 나노 복합 재료 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 나노 패치는 산 가수 분해하여 비정질 영역을 제거하는, 탄소 나노 복합 재료 제조방법.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 탄소 나노 복합 재료를 기관 상에 코팅하고 건조시키는 단계;를 더 포함하는, 탄소 나노 복합 재료 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 명세서는 탄소 나노 물질-나노 패치 복합 재료로서, 탄소 나노 물질 상에 존재하는 결함 영역을 치유한 탄소 나노 복합 재료에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 환원된 그래핀 산화물(rGO)은 벌크 흑연의 표층을 박리한 뒤 산화와 환원시키는 방법에 의하여 널리 생산되어 왔다. 그러나, 이러한 방법은 rGO 합성 과정에서 많은 결함이 생성되고, 대규모 생산이 어렵기 때문에, 대안으로 화학 기상 증착을 통하여 기관 상에서 성장하는 방법이 대량 생산에 이용되어 왔다. 이렇게 생산된 대면적 사이즈와 원자 사이즈의 두께를 갖는 그래핀은 광범위한 응용 분야에서 사용될 수 있다. 하지만, 그래핀은 2차원 허니콤 격자 간의 강한 반 데르 발스 힘으로 인하여 여러 용매 상에서 낮은 용해도를 갖게 된다. 더욱이, 고분자 매트릭스 상에서 고분자와 그래핀 간의 상호 작용으로 인하여 분산도가 떨어지게 된다.

[0003] 이러한 문제점을 해결하기 위한 방안으로 흑연을 산화시킨 다음 산화 흑연을 박리하여 그래핀 산화물(GO)을 합성하는 방법이 도입되었으며, GO는 sp³ 혼성화로 인하여 물과 유기 용매에서 양호한 분산성을 갖는다. 또한 GO의 산소 작용기를 열적, 전기 화학적 또는 화학적 환원하여 sp² 혼성화 배열을 부분적으로 회수하여 환원된 그래핀 산화물(rGO)을 제조할 수 있다.

[0004] 하지만, 이와 같은 제조방법은 Stone-Wales 결함, 공석, 입자 경계 및 거시적 결함과 같은 다양한 결함을 야기할 수 있으며, 결함으로 인하여 제조된 복합 재료의 물성이 저해될 수 있다. 예를 들어, 그래핀 나노 시트에서의 결함으로 인하여 복합 재료 내에서의 가스의 확산 경로가 단축될 수 있으며 이로 인하여 결함이 없는 경우에 비하여 가스 확산성이 커지는 문제가 발생한다.

[0005] 이에, 우수한 분산성을 가지면서도 치수 및 열 안정성과 함께 가스/물 투과에 대하여 우수한 배리어 특성을 갖는 복합 재료에 대한 필요성이 대두되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 이를 해결하기 위하여, 본 발명에 따른 구현예들은 대면적을 가지면서도 낮은 결함도를 갖는 2차원 탄소 나노 물질을 복합 재료에 적용하고자 한다.

[0007] 또한, 2차원 허니콤 격자 간의 강한 반 데르 발스 힘과 고분자와 그래핀 간의 상호 작용으로 인하여 낮은 용해도와 분산도를 갖는 문제를 해결하고자 한다.

[0008] 또한, 종래의 기계적 접합방법에서 접합을 위한 개구를 만드는 과정에서 표면 및 섬유의 손상을 가져와 물성이 저하되는 문제를 해결하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 전술한 목적을 달성하기 위하여 본 발명에 따른 일 구현예에서, 결함 영역을 포함하는 탄소 나노 물질; 및 상기 탄소 나노 물질 상에 결함하여 위치하는 나노 패치;를 포함하며, 상기 나노 패치는 상기 결함 영역을 커버하여 치유하는, 탄소 나노 복합 재료를 제공한다.

[0010] 일 구현예에서, 상기 나노 패치의 하이드록실기와 상기 탄소 나노 물질의 산소 함유 작용기 간에 수소 결합을 할 수 있다.

[0011] 일 구현예에서, 상기 탄소 나노 물질은 2차원 형상을 갖고, 상기 나노 패치는 1차원 형상을 가질 수 있다.

[0012] 일 구현예에서, 상기 탄소 나노 물질은 그래핀 산화물(GO), 환원된 그래핀 산화물(rGO), 그래피틱 카본 나이트라이드(graphitic carbon nitride), 또는 맥신(MXene) 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0013] 일 구현예에서, 상기 나노 패치는 셀룰로오스 나노 크리스탈(CNC), 자철석 나노로드 magnetite nanorod), 적철석 나노로드(hematite nanorod), 또는 골드 나노로드(gold nanorod) 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0014] 일 구현예에서, 상기 탄소 나노 물질은 20nm 미만의 두께를 가질 수 있다.

[0015] 일 구현예에서, 상기 나노 패치:탄소 나노 물질의 중량비는 1:10 내지 10:1일 수 있다.

[0016] 일 구현예에서, 상기 나노 패치:탄소 나노 물질의 중량비는 1:2 내지 1:2일 수 있다.

[0017] 일 구현예에서, 상기 나노 패치 및 탄소 나노 물질은 탄소나노복합재료 전체 중량에 대하여 0.01 내지 1.0 중량%로 포함될 수 있다.

[0018] 일 구현예에서, 상기 탄소 나노 복합 재료는 고분자 매트릭스;를 더 포함하며, 상기 고분자 매트릭스 상에 탄소 나노 물질 및 나노 패치가 분산될 수 있다.

[0019] 일 구현예에서, 상기 탄소 나노 복합 재료는 $1.0 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ 미만의 산소 투과율(OTR) 및 수분 투과율(WVTR)을 가질 수 있다.

[0020] 일 구현예에서, 전술한 탄소 나노 복합 재료를 포함하는, 가스/수분 차단막을 제공한다.

[0021] 본 발명에 따른 다른 구현예에서, 탄소 나노 물질 상에 나노 패치를 부착시키는 단계; 및 탄소 나노 물질 및 나노 패치를 고분자 매트릭스 상에 분산시키는 단계;를 포함하는, 탄소 나노 복합 재료 제조방법을 제공한다.

[0022] 일 구현예에서, 상기 나노 패치는 산 가수 분해하여 비정질 영역을 제거할 수 있다.

[0023] 일 구현예에서, 상기 탄소 나노 복합 재료를 기판 상에 코팅하고 건조시키는 단계;를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명의 예시적인 구현예들에 의하면, 대면적의 그래핀 상에 나노 패치를 결합시켜 대면적 그래핀의 생산 과정에서 결함을 해소할 수 있다.
- [0025] 또한, 나노 패치를 그래핀과 같은 탄소 나노 물질 상에 결합하여 그래핀이 갖는 표면 에너지를 조절할 수 있고, 고분자 매트릭스 상에서 높은 용해도와 분산도를 가질 수 있다.
- [0026] 또한, 본 발명의 구현예에 따른 탄소 나노 복합 재료는 탄소 나노 물질과 나노 패치 간에 강한 친수성 상호 작용을 가지며, 이에 우수한 열 안정성 및 치수 안정성을 가질 수 있다. 따라서, 가스/수분 차단막에 적용되는 경우 열적으로 안정된 배리어 특성을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1a는 본 발명의 구현예에 따른 탄소 나노 복합 재료에서 rGO와 CNC 나노 필러를 분산시킨 분산액을 제조하는 모식도를 나타낸다.
- 도 1b는 본 발명의 구현예에 따른 탄소 나노 복합 재료에서 rGO 상의 결합에 CNC가 나노 패치되어 치유하는 것을 도시한다.
- 도 2a 및 2b는 본 발명의 구현예에 따른 탄소 나노 복합 재료에서 rGO, CNC, 및 CNC/rGO 필러의 THF/DMF 공용매에서의 분산 안정성(도 2a)과, PVDC 나노복합체 용액에서의 분산 안정성(도 2b)을 도시한다.
- 도 2c 및 2d는 본 발명의 구현예에 따른 탄소 나노 복합 재료에서 PVDC/1C:2R 코팅된 필름의 투과도를 도시한다.
- 도 3a는 본 발명의 구현예에서 셀룰로오스 나노크리스탈(CNC)의 FE-TEM 이미지를 도시한다.
- 도 3b는 본 발명의 구현예에서 환원된 그래핀 산화물(rGO)의 FE-TEM 이미지를 도시한다.
- 도 3c는 본 발명의 구현예에서 CNC/rGO 나노 필러의 FE-TEM 이미지를 도시한다.
- 도 3d 및 3e는 본 발명의 구현예에서 rGO, CNC, 및 CNC/rGO 필러의 C1s 스펙트럼(도 3d) 및 O1s 스펙트럼(도 3e)을 도시한다.
- 도 3f는 본 발명의 구현예에서 TGA 분석을 수행한 결과를 도시한다.
- 도 4a는 본 발명의 구현예에서 나노 복합 재료들 내에서의 산소와 수증기의 확산 경로를 나타내는 모식도이다.
- 도 4b 및 4c는 본 발명의 구현예에서 나노 복합 재료들의 산소 투과율 (OTR)(도 4b) 및 수증기 투과율 (WVTR)(도 4c)을 측정한 결과를 도시한다.
- 도 5a는 본 발명의 구현예에서 나노 복합 재료들의 열팽창 계수 (CTE)를 측정한 결과를 도시한다.
- 도 5b는 본 발명의 구현예에서 나노 복합 재료들의 열 분해 역학(thermal decomposition kinetics)을 측정한 결과를 도시한다.
- 도 5c는 본 발명의 구현예에서 나노 복합 재료에서 수증기 투과 전후의 FT-IR 스펙트럼을 측정한 결과를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하, 본 발명의 실시예들을 보다 상세하게 설명하고자 한다.
- [0029] 본문에 개시되어 있는 본 발명의 실시예들은 단지 설명을 위한 목적으로 예시된 것으로서, 본 발명의 실시예들은 다양한 형태로 실시될 수 있으며 본문에 설명된 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다.
- [0030] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 실시예들은 본 발명을 특정한 개시 형태로 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.
- [0031] 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것

이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0033] 탄소 나노 복합 재료

[0034] 전술한 목적을 달성하기 위하여 본 발명에 따른 일 구현예에서, 결합 영역을 포함하는 탄소 나노 물질; 및 상기 탄소 나노 물질 상에 결합하여 위치하는 나노 패치;를 포함하며, 상기 나노 패치는 상기 결합 영역을 커버하여 치유하는, 탄소 나노 복합 재료를 제공한다. 구체적으로, 다수의 나노 패치가 탄소 나노 물질의 전체 표면에 부착되어 결합 영역을 커버할 수 있다.

[0035] 한편, 탄소 나노 물질 상의 결합은 토폴로지 결합을 포함하는 결합있는 다육각형(polyhexagonal) 탄소 구조 등으로 나타날 수 있으며, 다수의 C=O 결합과 상대적으로 적은 수의 C-O 결합으로 구성될 수 있다.

[0036] 일 구현예에서, 상기 나노 패치의 하이드록실기와 상기 탄소 나노 물질의 산소 함유 작용기 간에 수소 결합을 할 수 있다. 상기 수소 결합을 통하여 탄소 나노 물질과 같은 나노 필러가 균일하게 분산될 뿐 아니라, 상기 탄소 나노 물질의 표면의 결합에 대하여 이를 치유하는 나노 패칭 효과를 가져올 수 있으며, 고분자 매트릭스에서 필러 간의 간격을 메울 수 있다.

[0037] 일 구현예에서, 상기 탄소 나노 물질은 2차원 형상을 갖고, 상기 나노 패치는 1차원 형상을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 탄소 나노 물질은 2차원의 나노 시트 형상일 수 있고, 나노 패치는 1차원의 바늘 형상 또는 나노 위스커 형상일 수 있다.

[0038] 일 구현예에서, 상기 탄소 나노 물질은 그래핀 산화물(GO), 환원된 그래핀 산화물(rGO), 그래피틱 카본 나이트라이드(graphitic carbon nitride), 또는 맥신(MXene) 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 예를 들어 상기 탄소 나노 물질은 산소 함유 작용기를 포함할 수 있으며 이를 통하여 친수성 상호작용이 가능할 수 있다. 또한 이러한 산소 함유 작용기는 후처리를 통하여 2차원 나노시트에 도입될 수 있다.

[0039] 일 구현예에서, 상기 나노 패치는 셀룰로오스 나노 크리스탈(CNC), 자철석 나노로드 magnetite nanorod), 적철석 나노로드(hematite nanorod), 또는 골드 나노로드(gold nanorod) 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 예를 들어 상기 나노 패치는 산소 함유 작용기를 포함할 수 있으며 이를 통하여 친수성 상호작용이 가능할 수 있다. 또한 이러한 산소 함유 작용기는 후처리를 통하여 나노 패치에 도입될 수 있다.

[0040] 일 구현예에서, 상기 탄소 나노 물질은 20nm 미만의 두께를 가질 수 있으며, 예를 들어 용매에 분산된 벌크 샘플로부터 박리된 탄소 나노 물질의 경우 20nm 미만의 두께를 가질 수 있다. 한편, 상기 탄소 나노 물질의 평균 폭은 다양하게 제조될 수 있으며 예컨대 10 μm 미만의 평균 폭을 가질 수 있으나 여기에 제한되지 않는다. 특히 대면적의 탄소 나노 물질이 적용될 수 있으며 예컨대 수 내지 수십 인치의 평균 폭을 가질 수 있으나, 탄소 나노 물질의 사이즈가 커질수록 내부 결합이 생성될 확률이 높아지게 된다. 따라서, 두께 대비 대면적의 평면을 가질 수 있으며, 우수한 투명도를 가질 뿐만 아니라 나노 필러 특성 또한 함께 얻을 수 있다.

[0041] 일 구현예에서, 상기 나노 패치:탄소 나노 물질의 중량비는 1:10 내지 10:1일 수 있으며, 바람직하게 1:2 내지 1:2일 수 있다. 구체적으로, 상기 나노 패치:탄소 나노 물질의 중량비는 1:9 내지 9:1, 1:8 내지 8:1, 1:7 내지 7:1, 1:6 내지 6:1, 1:5 내지 5:1, 1:4 내지 4:1, 또는 1:3 내지 3:1일 수 있다. 상기 나노 패치:탄소 나노 물질의 중량비가 1:2 미만이거나 2:1 초과일 경우 상분리가 발생할 수 있다.

[0042] 일 구현예에서, 상기 나노 패치 및 탄소 나노 물질은 탄소나노복합재료 전체 중량에 대하여 0.01 내지 1.0 중량%로 포함될 수 있으며, 예를 들어 0.01 내지 0.1 중량%로 포함될 수 있다. 상기 나노 패치 및 탄소 나노 물질의 함량은 0.01 중량%, 0.05 중량%, 0.1 중량%, 또는 0.2 중량%로 분산될 수 있고, 0.2 중량% 초과인 경우 산소 및 수분투과도가 증가할 수 있다.

[0043] 일 구현예에서, 상기 탄소 나노 복합 재료는 고분자 매트릭스;를 더 포함하며, 상기 고분자 매트릭스 상에 탄소 나노 물질 및 나노 패치가 분산될 수 있다. 예를 들어 상기 고분자 매트릭스는 PVDC, 또는 PVDF 일 수 있다.

[0044] 일 구현예에서, 상기 탄소 나노 복합 재료는 $1.0 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ 미만의 산소 투과율(OTR) 및 수분 투과율(WVTR)을 가질 수 있다. 상기 산소 투과율 및 수분 투과율이 $1.0 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ 초과하는 경우 가스/수분 차단막에 적용시 충분한 배리어 특성을 확보하지 못할 수 있다.

- [0045] 상기 산소 투과율과 수분 투과율은 매트릭스 고분자의 종류에 영향을 받을 수 있는데, 예를 들어 PVDC는 고밀도 및 낮은 자유 부피 비율로 인해 가스 및 수분에 대한 우수한 차단 특성을 제공할 수 있다. 본 발명에서 탄소 나노 복합 재료는 높은 중량비를 갖는 탄소 나노 물질을 고분자 매트릭스 상에 분산시켜 가스와 수분의 이동 경로를 복잡화할 수 있고 이를 통하여 우수한 배리어 특성을 제공할 수 있다. 따라서 본 발명의 일 구현예에서, 전술한 탄소 나노 복합 재료를 포함하는 가스/수분 차단막은 우수한 배리어 특성을 가질 수 있다.
- [0047] 탄소 나노 복합 재료 제조방법
- [0048] 본 발명에 따른 다른 구현예에서, 탄소 나노 물질 상에 나노 패치를 부착시키는 단계; 및 탄소 나노 물질 및 나노 패치를 고분자 매트릭스 상에 분산시키는 단계;를 포함하는, 탄소 나노 복합 재료 제조방법을 제공한다.
- [0049] 먼저, 탄소 나노 물질 상에 나노 패치를 부착시킬 수 있다.
- [0050] 구체적으로, 용매 상에서 탄소 나노 물질과 나노 패치를 일정 함량으로 혼합하여 탄소 나노 물질 상에 나노 패치를 부착시킬 수 있다. 한편, 사용된 용매는 공용매일 수 있으며, 예컨대 THF와 DMF를 60:40 중량비로 혼합한 공용매일 수 있다. 제조된 탄소 나노 물질/나노 패치 나노 필러는 여과될 수 있으며, 잔류 용매는 오븐에서 건조시켜 제거될 수 있다.
- [0051] 한편, 나노 패치는 산 가수 분해하여 비정질 영역을 제거한 뒤 사용할 수 있다. 예를 들어 황산 용액에서 산 가수 분해하여 비정질 영역을 제거할 수 있으며 탈이온수 처리하여 반응을 종결시킬 수 있다.
- [0052] 다음으로, 탄소 나노 물질 및 나노 패치를 고분자 매트릭스 상에 분산시킬 수 있다. 표면 상에 나노 패치가 부착된 탄소 나노 물질은 낮은 필러 함량에도 불구하고 활성화 에너지가 크게 향상되며 고분자 매트릭스와 필러 간의 친수성 상호 작용을 가지며 잘 분산될 수 있다.
- [0053] 또한, 상기 탄소 나노 복합 재료는 기재 상에 코팅되고 건조될 수 있다. 사용되는 코팅 방법은 한정되지 않으며 예를 들어 바 코팅될 수 있다. 한편 코팅된 탄소 나노 복합 재료는 건조될 수 있으며, 예를 들어 35MPa 압력으로 130℃에서 건조시켜 잔류 용매를 제거할 수 있다.
- [0054] 실시예
- [0055] 이하, 실시예를 들어 본 발명의 구성 및 효과를 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 예시의 목적으로만 제공된 것일 뿐 본 발명의 범주 및 범위가 하기 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0057] **실시예 1: 셀룰로오스 나노크리스탈(CNC) 제조**
- [0058] 미세 결정질 셀룰로오스(MCC 분말, Sigma Aldrich)를 45 °C의 64% 황산 용액에서 1 시간 동안 산 가수 분해하여 비정질 영역을 제거하였다. 그런 뒤 혼합물에 탈이온수 5L를 희석하여 산 가수 분해반응을 종료시켰다. 12시간 동안 희석한 뒤, 침전된 CNC를 수집하고 30 분 동안 9500rpm에서 원심 분리한 다음 50℃, 0.045 mbar에서 72 시간 동안 동결 건조하고 정제하여 셀룰로오스 나노크리스탈을 제조하였다.
- [0060] **실시예 2: 환원된 그래핀 산화물(rGO) 제조**
- [0061] 다양한 측면 사이즈를 갖는 GO(JMC Corporation, 한국 울산)를 사용하였다. 물에서 디메틸 포름 아미드(DMF)로의 용매 교환을 통하여 GO를 DMF 상에 분산 시켰다. 그런 뒤 0.1 wt% GO 분산액(20g)을 90 °C로 가열 하였다. 그런 뒤, 혼합물을 90 °C에서 12 시간 동안 교반하여 0.2 mL의 히드라진과 반응시켜 rGO를 제조하였다. 이렇게 얻은 rGO를 DMF, 에탄올, 증류수로 반복해서 세척하였으며, 50℃ 0.045 mbar에서 72 시간 동안 동결 건조시켰다. 보관은 30 °C의 진공 오븐에서 수행하였다.
- [0063] **실시예 3: CNC/rGO 나노 필러 분산액 제조**
- [0064] 실시예 1과 2에서 제조한 CNC와 rGO의 나노 필러를 CNC:rGO 중량비를 각각 2:1('2C:1R'), 1:1('1C:1R'), 1:2('1C:2R')로 준비하였다. 분산액은 20g의 테트라 하이드로 퓨란 (THF) 및 DMF (60:40 w/w) 공동 용매에서 3

분 동안 초음파 처리 한 다음 1 분 동안 와류 혼합하여 준비된 CNC/rGO 나노 필러를 분산시켰다. 분산된 나노 필러를 여과하고 잔류 용매를 진공 오븐에서 80 °C에서 12 시간 동안 건조시켰다.

[0065] 제조된 분산액의 분산 안정성은 도 2a 및 2b에서 확인할 수 있다. 이를 통하여 THF/DMF 공용매에서 필러들의 분산 안정성이 크게 향상된 것을 확인하였다.

[0067] 실험예 1: CNC, rGO, 및 CNC/rGO 필러 분석

[0068] FE-TEM 분석

[0069] 실시예 1-3에서 제조된 셀룰로오스 나노크리스탈(CNC), 환원된 그래핀 산화물(rGO), 및 CNC/rGO 나노 필러의 형태를 전계 방출 투과 전자 현미경 (FE-TEM, JEM2100F, JEOL)으로 확인하였다.

[0070] 도 3a는 실시예 1의 셀룰로오스 나노크리스탈(CNC)의 FE-TEM 이미지를 도시한다. 여기서 CNC는 직경과 길이가 각각 ~20nm와 ~500nm인 1 차원의 바늘 모양의 나노 위스커인 것을 확인할 수 있다.

[0071] 도 3b는 실시예 2의 환원된 그래핀 산화물(rGO)의 FE-TEM 이미지를 도시하며, 여기서 rGO는 측면 크기가 수 마이크로 미터이고 두께가 20nm 미만인 2 차원 나노 시트임을 확인할 수 있다.

[0072] 도 3c는 실시예 3의 CNC/rGO 필러의 FE-TEM 이미지를 도시하며, rGO 결함을 나노 패치하기 위해 상당한 양의 CNC가 rGO의 전체 표면에 부착될 것을 확인할 수 있다.

[0073] CNC의 하이드록실기와 rGO 표면의 산소 작용기 간에 수소 결합을 통하여 결합되며, 이는 나노 필러가 균일하게 분산될 뿐만 아니라 rGO 표면의 결함에 대하여 이를 치유하는 나노 패칭 효과를 가져올 수 있으며, 이에 고분자와 rGO 필러 사이의 간격을 메울 수 있다.

[0075] XPS 분석

[0076] 실시예 3의 CNC/rGO 나노 필러의 표면 특성을 조사하기 위하여 XPS 실험이 수행되었으며, 단색 Al K α 방사선 (h ν = 1,486.6 eV)을 사용하여 X 선 광전자 분광법 (XPS, PHI 5700 ESCA, Chanhassen)을 적용하였다.

[0077] 도 3d는 CNC와 rGO의 C1s 스펙트럼을 도시하였으며, 여기서 CNC의 deconvoluted C 1s 스펙트럼에서 주 C-C 결합은 284.98eV에서 관찰되었으며, C-O 및 C-OC 결합은 각각 286.48eV 및 288.08eV에서 관찰되었으며, 이는 전형적인 셀룰로오스 물질의 화학 구조를 나타낸다.

[0078] 반면, rGO의 C 1s 스펙트럼은 284.38 eV에서 큰 sp² C=C 결합 피크를 보였고 284.98 eV에서 sp³ C-C 결합 그룹을 나타내어 rGO의 토폴로지 결함을 포함하는 결합있는 다육각형(polyhexagonal) 탄소 구조를 나타낸다.

[0079] D 밴드는 육각형 탄소 구조의 무질서한 Al_{1g} 호흡 모드에서 비롯된 것이므로 D 밴드의 큰 강도는 토폴로지 결함의 존재를 분명히 보여주며, rGO의 XPS C 1s 스펙트럼은 286.48 eV에서 하이드록실기에서 C-O 결합을 나타내고 289.18 eV에서 카보닐/카복실기에서 C=O 결합을 나타냈다. 주요 C-O 결합과 작은 C-O-C 결합으로 구성된 CNC의 산소 작용기와 달리 rGO는 많은 수의 C=O 결합과 상대적으로 적은 수의 C-O 결합으로 구성되는 것을 확인할 수 있다.

[0080] 한편, 도 3e는 CNC와 rGO의 O1s 스펙트럼을 도시하는데, 나노 패치된 실시예 3의 1C:2R 필러와 관련하여, C 1s 피크의 C=O 결합은 289.18 eV에서 289.08 eV로 약간 이동했으며, 이는 O 1s 스펙트럼에서 531.98 eV에서 0.1 eV를 낮추는 것과 관련이 있는 것으로 보인다. rGO의 음전성(electronegative) 산소 작용기와 CNC의 하이드록실기 사이에 수소 결합을 형성하며 이에 더 작은 결합 에너지로 화학적 이동을 하게 된다.

[0082] TGA 분석

[0083] rGO와 CNC 사이의 나노 패칭 효과를 확인하기 위하여 질소 분위기에서 TGA 분석을 수행하였다. 나노 필러의 열 분해 거동을 열중량 분석기(TGA, Q50, TA 기기)로 평가하였으며, 구체적으로 5-10mg으로 샘플을 칭량하고 질소 분위기에서 10°Cmin⁻¹의 가열속도로 25 °C실온에서 700 °C까지 가열하여 측정하였다.

[0084] 도 3f는 그 결과를 도시하며, CNC의 경우 132 °C에서 10 % 중량 손실의 초기 열적 열화를 나타내는 것을 확인할

수 있다. 또한 166 °C에서 CNC는 중량이 급격하게 감소하는데 이는 셀룰로오스 사슬의 탈수 및 분해 때문이다. rGO의 경우 177°C에서 10 %의 중량 손실을 나타냈으며, 180 ~ 280°C 온도 범위에서 더 큰 중량 손실을 보이는데, 이는 산소 함유 작용기가 열분해되었음을 의미한다. CNC가 1:2의 중량비로 rGO에 나노패치된 경우, 열 안정성이 향상되며 CNC와 rGO 사이의 강한 친수성 상호 작용을 나타낸다. 이때 10% 중량 손실을 보이는 분해 온도는 230 °C로 증가했으며, 이는 rGO 단일 나노 필러의 경우보다 50 °C더 높은 값에 해당한다.

[0086] **실시예 4: 나노 복합 재료 제조**

[0087] 70g의 THF:DMF(60:40 w/w) 공용매에 10g의 PVDC(F216 등급, Mw=90,000, Asahi Kasei)를 60 °C에서 30 분 동안 교반하여 용해시켰다.

[0088] PVDC 용액을 실시예 1(CNC), 실시예 2(rGO), 실시예 3(CNC/rGO)의 나노 필러와 함께 60 °C에서 1 시간 동안 교반하여 분산시켰으며, 각 나노 필러의 함량은 0.01, 0.05, 0.1 및 0.2 중량%로 하였다. 그런 뒤 분산 용액을 1L 메탄올에 침전시켰다. 침전된 샘플을 여과하고 80°C 진공 오븐에서 7 일 동안 건조시켰다.

[0089] 또한, 건조된 각 샘플은 물성 측정을 위하여 35MPa 압력으로 130°C 핫프레스를 이용하여 3분간 프레스되었으며, 3mm x 30mm 필름의 형태로 제조하였다.

[0091] **실시예 5: 배리어 필름 제조**

[0092] 실시예 1-3에서 제조된 셀룰로오스 나노크리스탈(CNC), 환원된 그래핀 산화물(rGO), 및 CNC/rGO 나노 필러 분산액을 125mm 두께의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) (Kolon Co.) 기판 상에 70 °C에서 와이어 바 (Bar No. 7)로 코팅하였다. 코팅 후 80 °C의 컨백션 오븐에서 4 시간 동안 건조되었다.

[0094] **실험예 2: 나노 복합 재료 분석**

[0095] 투명도 분석

[0096] 실시예 5에서 제조한 배리어 필름의 광학적 특성을 400-700 nm의 파장 범위에서 UV- 가시광 분광계(NEO-S490, Neogen)를 사용하여 측정하였다.

[0097] 그 결과는 도 2c 및 2d에서 도시하며, PVDC/1C:2R 코팅된 필름의 투명도는 일반 광선 투과율 모드에서 UVvisible 분광계로 550 nm 파장에서 84 %로 측정되었다.

[0099] OTR 및 WVTR 분석

[0100] rGO이 갖는 나노 스케일의 결합에 대한 CNC의 나노 패칭 효과를 분석하기 위하여 실시예 4의 나노 복합 재료의 산소 및 수증기 가스 장벽 특성을 측정하였다. 산소 투과율 (OTR)은 ASTM D3985에 따라 23 °C 및 0% 상대 습도에서 OX-TRAN Model 2/21 (MOCON)을 사용하여 측정하였으며, 수증기 투과율 (WVTR)은 ASTM F1249에 따라 38 °C 및 100% 상대 습도에서 Permatran-WModel 3/61 (MOCON)을 사용하여 측정하였다.

[0101] 한편, 도 4a는 각 나노 복합 재료들 내에서의 산소와 수증기의 확산 경로를 나타내는 모식도이다. 여기에서 매트릭스 고분자인 PVDC는 고밀도 및 낮은 자유 부피 비율로 인해 가스 및 수분에 대한 우수한 차단 특성을 제공하는데, 고분자 나노 복합체의 경우, 높은 중량비 rGO는 분자 확산의 길쭉한 구불 구불 한 경로로 인해 장벽 특성을 크게 향상시키는 것으로 알려져 있다.

[0102] 도 4b를 참고하면, 0.1 wt%의 고 중량비 나노 필러를 적용하여 PET 기판 상에 PVDC/CNC 코팅된 샘플은 $1.07 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ 의 OTR 값을 가지며, 이는 PVDC보다 42% 낮은 값에 해당한다. PVDC/rGO 필름의 OTR은 $2.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ 로 측정되었으며, 이는 PVDC 매트릭스를 더욱 치밀하게 하여 PVDC 필름보다 23% 더 낮은 값을 갖는 것을 확인할 수 있다. 또한, PVDC/1C:2R 필름은 $0.45 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ 의 OTR을 보여 주었으며 이는 순수한 PVDC 필름보다 약 17 배가 낮은 수치에 해당된다. 따라서, 본 발명에 따른 나노 복합 재료는 우수한 OTR 특성을 갖는 것을 확인할

수 있다. 한편, 사용한 PET 필름 기재의 OTR 값은 $12.4 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ 이다.

[0103] 또한 도 4c를 참고하면, 전술한 산소 차단성뿐 아니라, 수증기 가스 장벽 특성 역시 향상되는 것을 확인할 수 있다. 구체적으로, 0.1 wt% PVDC/1C:2R 필름의 WVTR은 $0.52 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ 로 측정되었으며, PVDC, PVDC/CNC, 및 PVDC/rGO 필름의 경우는 각각 4.3, 0.96 및 $0.8 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ 의 WVTR값을 갖는 것을 확인할 수 있다. 한편, 사용한 PET 필름 기재의 WVTR은 $4.4 \text{ g m}^{-2} \text{ day}$ 이다.

[0104] 이러한 배리어 특성 향상은 1차원 재료인 CNC를 2차원 재료인 rGO 나노 시트에 적용하여 나노 패칭 효과를 얻기 때문이다. 도 4a에서 볼 수 있는 바와 같이 rGO의 결합 영역의 산소 작용기로 인하여 극성 분자가 자유롭게 확산될 수 있는데 이를 나노 패칭을 통하여 rGO 결합을 치유하며 PVDC 매트릭스의 비틀림을 더욱 증가시켜 산소와 수증기의 투과를 효과적으로 방해할 수 있다.

[0106] CTE 분석

[0107] 한편, 열팽창 계수 (CTE)는 4.3mm (L)-3.4mm (W)-23mm (T) 사이즈의 필름을 사용하여 응력 제어 동적 기계 분석기(DMA, Q800, TA 기기)를 사용하여 측정되었다.

[0108] 도 5a를 참고하면, 순수 PVDC 매트릭스('neat PVDC')의 열팽창 계수는 77°C 에서 348.6 ppm K^{-1} 로 측정되었는데, 여기에 소량의 나노 필러를 추가함으로써 크게 억제되는 것을 볼 수 있는데, CNC 와 rGO 나노 필러 0.1wt%를 각각 추가하는 경우 PVDC 나노 복합체의 CTE가 각각 294.0 ppm K^{-1} 와 229.7 ppm K^{-1} 로 감소하는 것을 확인할 수 있다. 또한, PVDC/1C:2R의 나노 패치 필러의 CTE는 77°C 에서 271.5 ppm K^{-1} 로 측정되었으며, 이는 PVDC/CNC와 PVDC/rGO의 CTE 값의 사이에 해당한다.

[0109] 상기 열팽창에 따른 치수 안정성 외에도 나노 패치 필러의 열 안정성을 추가적으로 설명하기 위하여 열 분해 역학(thermal decomposition kinetics)을 조사하였으며, 그 결과를 도 5b에 도시하였다.

[0110] 구체적으로, 2, 5, 10 및 20 K/min 의 가열 속도를 사용하여 등 변환 지점에서 온도를 피팅하여 FlynnWall 방법을 기반으로 측정하였으며, 순수 PVDC의 활성화 에너지는 148.8 kJ/mol 로 측정되었다. PVDC/1C:2R의 나노 패치 필러의 경우 활성화 에너지는 159.1 kJ/mol 로 증가하였다. 낮은 필러 함량에도 불구하고 활성화 에너지가 크게 향상된 것을 볼 수 있는데, 이는 나노 스케일의 계면을 통한 효과적인 열 에너지 전달과 폴리머와 필러 간의 친수성 상호 작용에 기인한다. 결과적으로 PVDC/1C:2R 필름에서 폴리머 사슬의 물리적 이동이 제한되기 때문에 때문에 온도가 상승할 때 효율적으로 장벽을 형성하게 한다.

[0112] FT-IR 분석

[0113] 수분 배리어 특성에 열 안정성이 미치는 영향을 확인하기 위하여 추가 실험을 수행하였다. 수증기 투과성을 확인하기 위하여 푸리에 변환 적외선(FT-IR, VERTEX 80 V, Bruker) 스펙트럼을 통하여 열 안정성을 분석하였다.

[0114] 먼저, 직경 3.5mm의 PET 기관과 배리어 필름을 준비하였으며, 배리어 필름은 PVDC, PVDC/CNC, PVDC/rGO 및 PVDC/1C:2R로 코팅된 PET로 0.1 중량%의 나노 필러를 로딩하였다. 각 필름을 40°C 물을 포함하는 3.3mm의 넥 직경을 갖는 70ml 바이알에 놓았으며, 이때 물과 필름 사이의 거리는 10mm이다.

[0115] 실험은 40°C 오븐에서 3일 동안 수행한 후 진공 오븐에서 60°C 에서 3일 동안 건조시켜 진행하였다. 수증기 투과 전후의 FT-IR 스펙트럼은 4 cm^{-1} 의 해상도로 32 회 이상의 스캔으로 $4000\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$ 의 스펙트럼 영역에서 측정되었다.

[0116] 그 결과 도 5c를 참고하면, PVDC 및 PVDC 복합체로 코팅된 PET 기관의 분자 내 수소 결합이 수증기의 영향을 받는 것으로 나타났다. 1713 cm^{-1} 에서 C=O 결합의 대칭적 신축과 1241 cm^{-1} 에서 C-O 결합의 신축을 보이며, PVDC 및 PVDC/CNC는 상대적으로 높은 CTE를 가져 수증기 투과 후 필름에서 C=O 결합 대역을 넓히는 것을 확인하였다. PVDC, PVDC/CNC 및 PVDC/rGO 필름의 1708 cm^{-1} , 1710 cm^{-1} 및 1711 cm^{-1} 에서 C=O 결합은 각각 1711 cm^{-1} , 1712 cm^{-1} 및 1713 cm^{-1} 로 이동하였다.

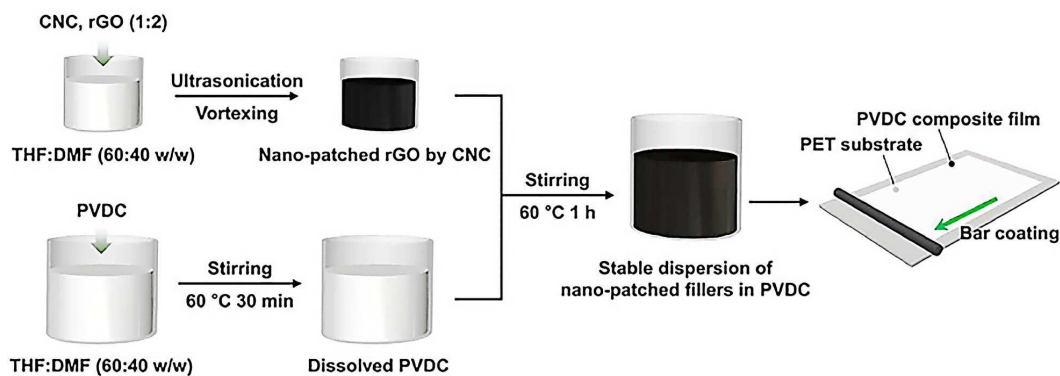
[0117] 한편, PVDC/1C:2R 필름에서 C=O 결합의 신축 밴드가 1711cm^{-1} 에서 변하지 않았다는 점에서 중요하며, 1237cm^{-1} 에서 PVDC 및 1240cm^{-1} 에서 PVDC/CNC의 C-O 결합이 확장되고 화학적으로 1239cm^{-1} 및 1242cm^{-1} 로 이동했다. PVDC/rGO 및 PVDC/1C:2R 필름의 C-O 결합은 각각 1239cm^{-1} 및 1240cm^{-1} 에서 일정하게 유지되었다.

[0118] 이를 통하여, CNC와 rGO 사이의 수소 결합을 통하여 나노 패치된 rGO를 적용하여 열적으로 안정된 수증기 배리어 특성을 얻을 수 있음을 확인하였다.

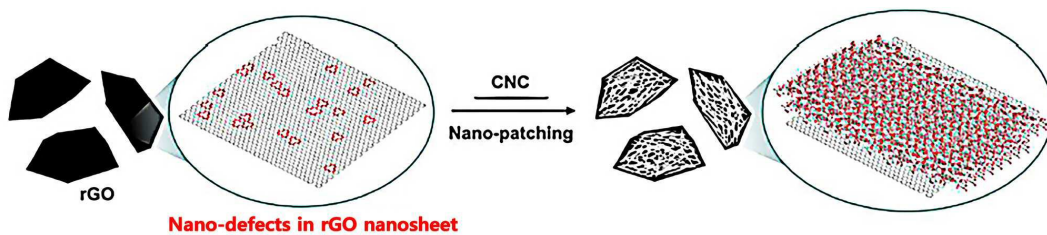
[0120] 앞에서 설명된 본 발명의 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 한정하는 것으로 해석되어서는 안된다. 본 발명의 보호범위는 청구범위에 기재된 사항에 의하여만 제한되고, 본 발명의 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상을 다양한 형태로 개량 변경하는 것이 가능하다. 따라서, 이러한 개량 및 변경은 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것인 한 본 발명의 보호범위에 속하게 될 것이다.

도면

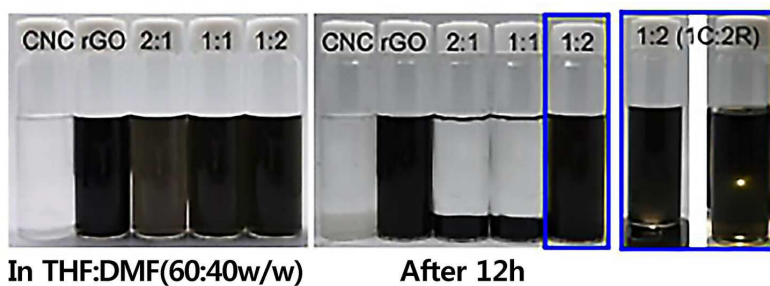
도면1a



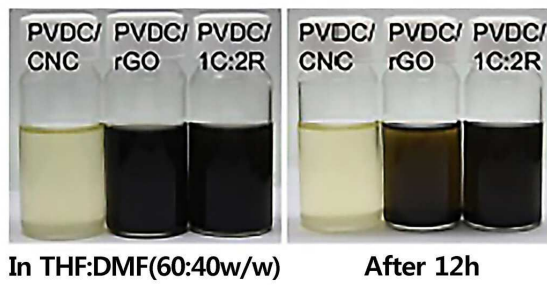
도면1b



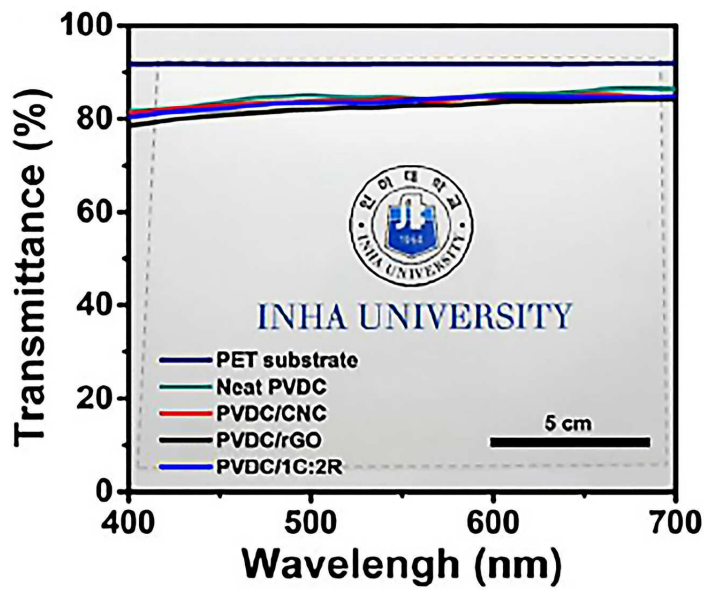
도면2a



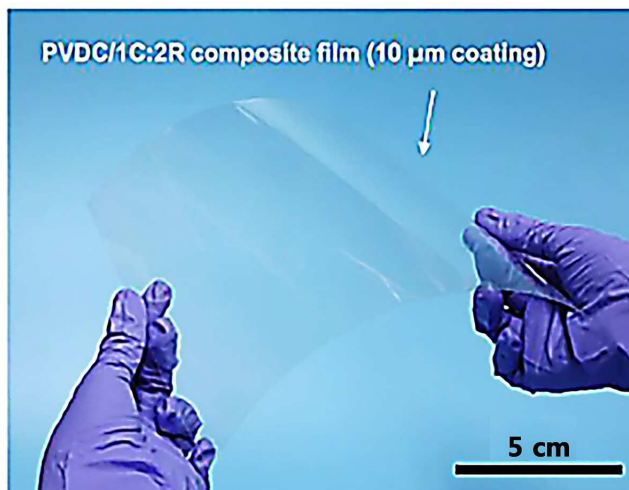
도면2b



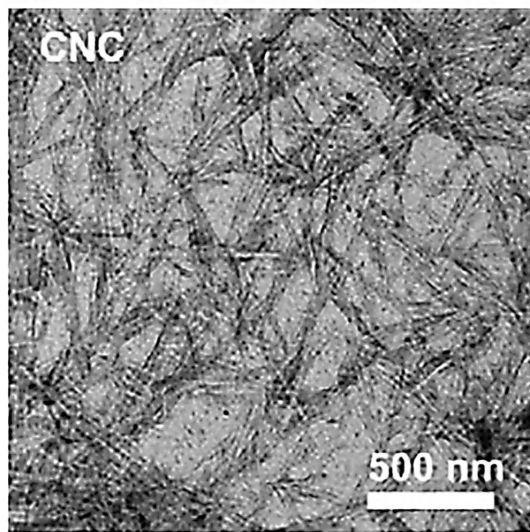
도면2c



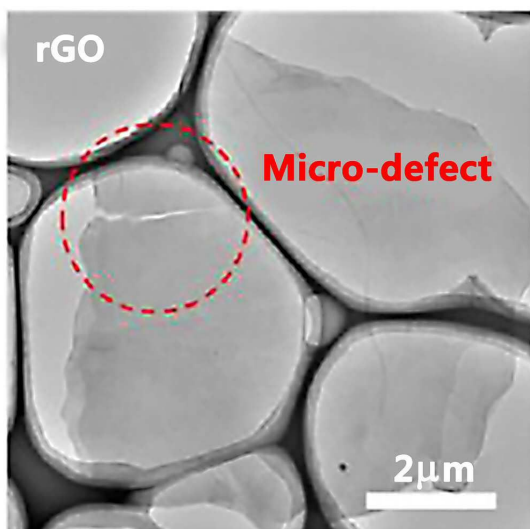
도면2d



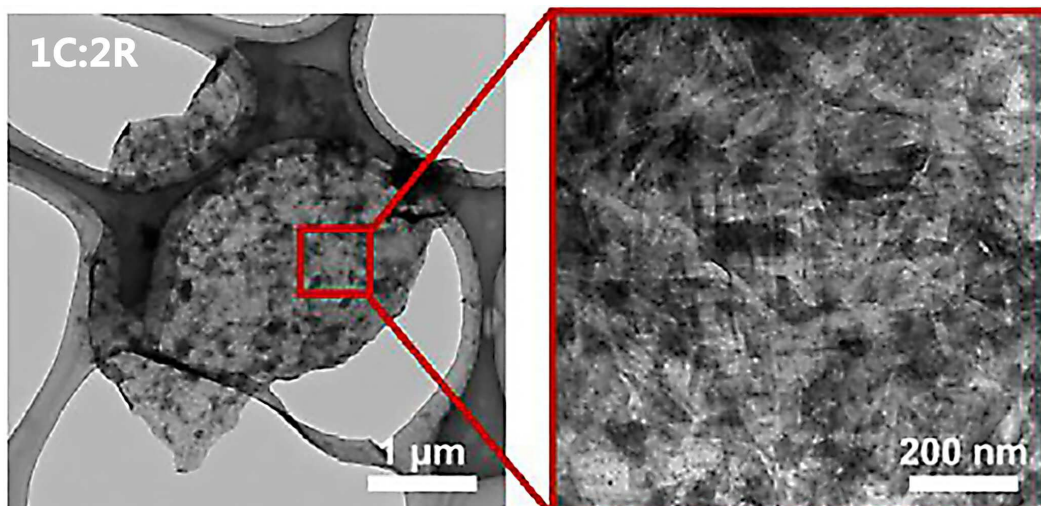
도면3a



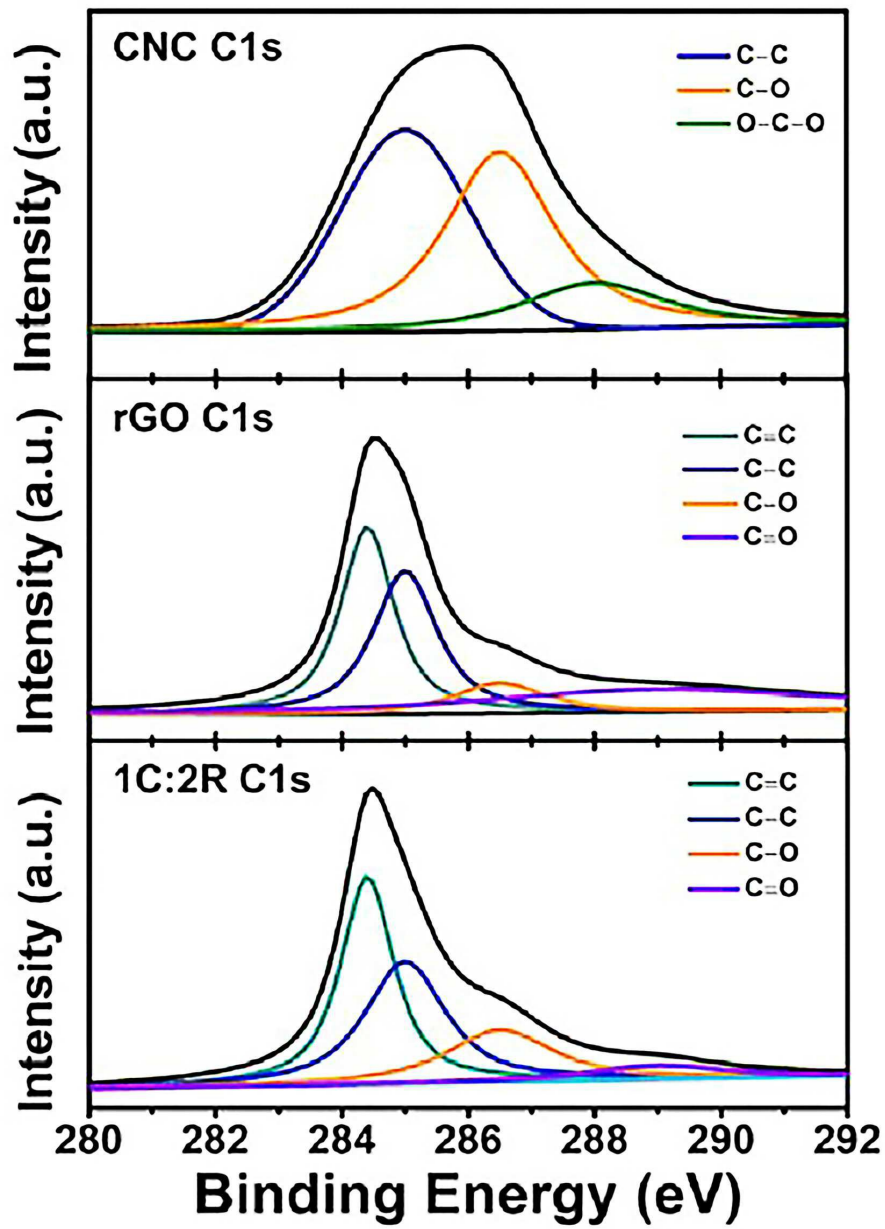
도면3b



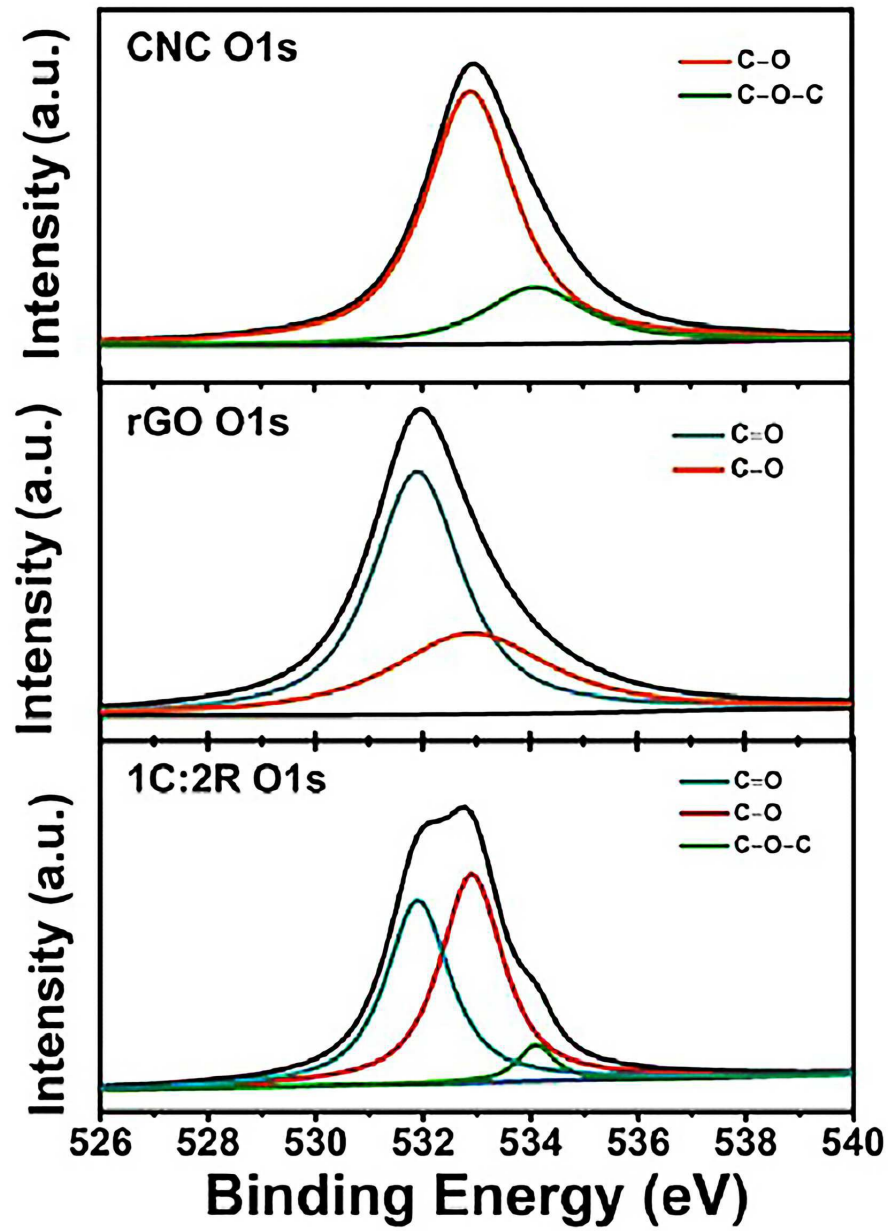
도면3c



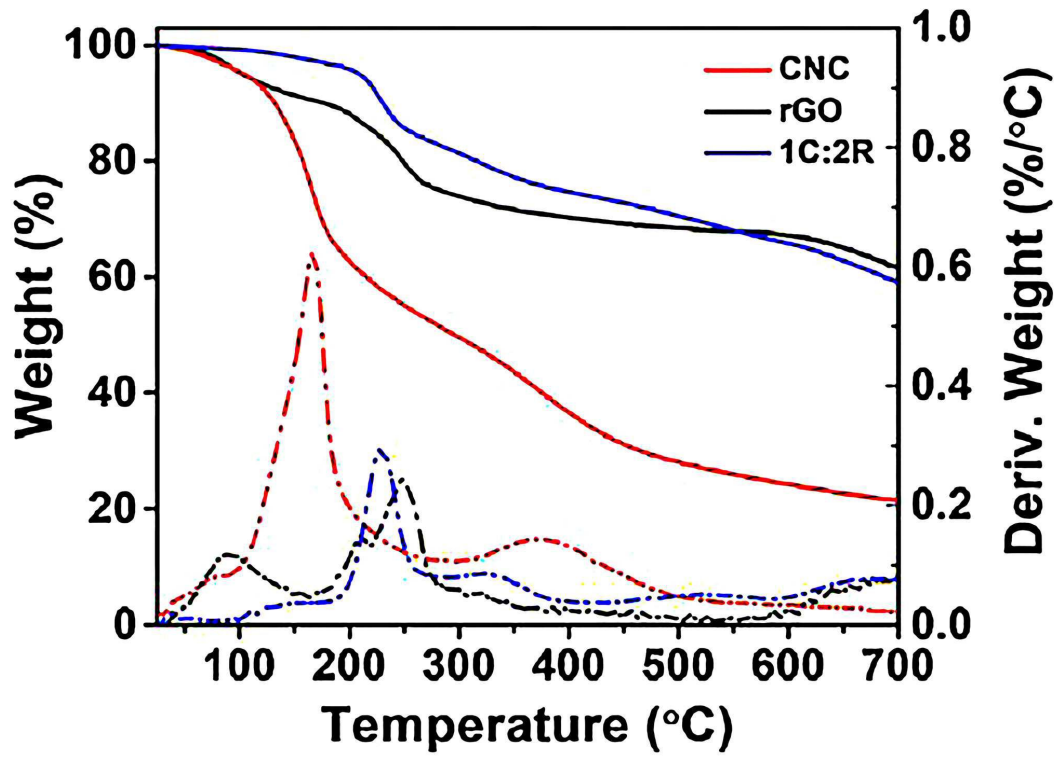
도면3d



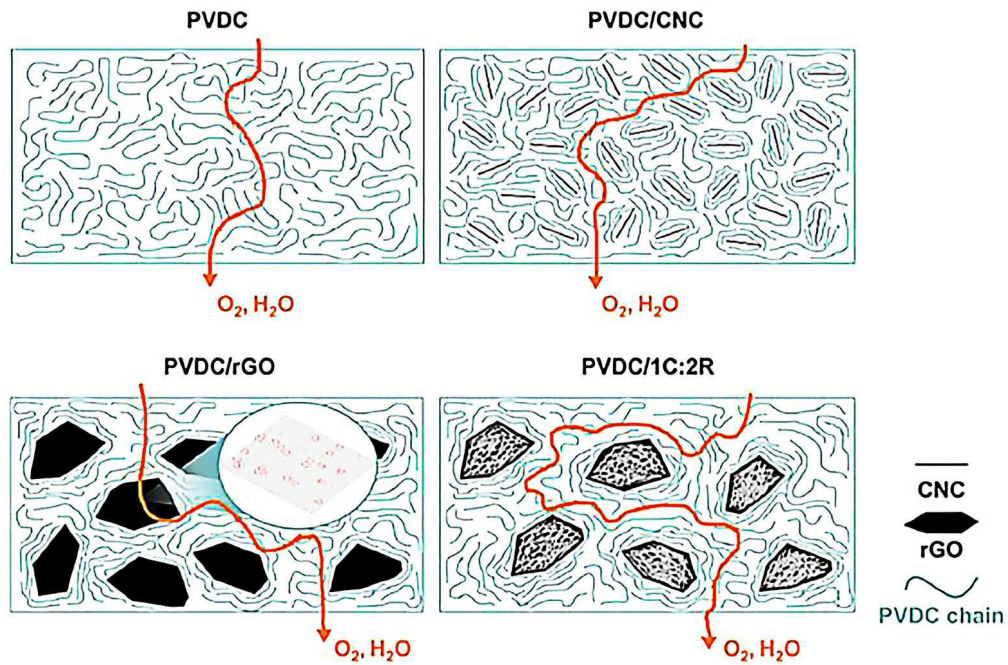
도면3e



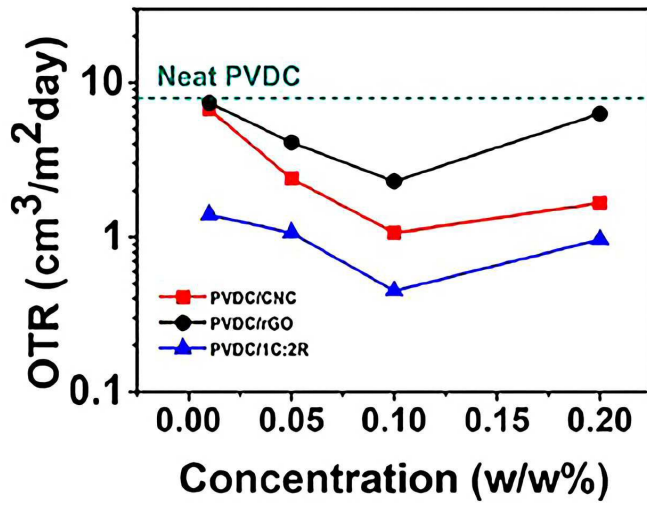
도면3f



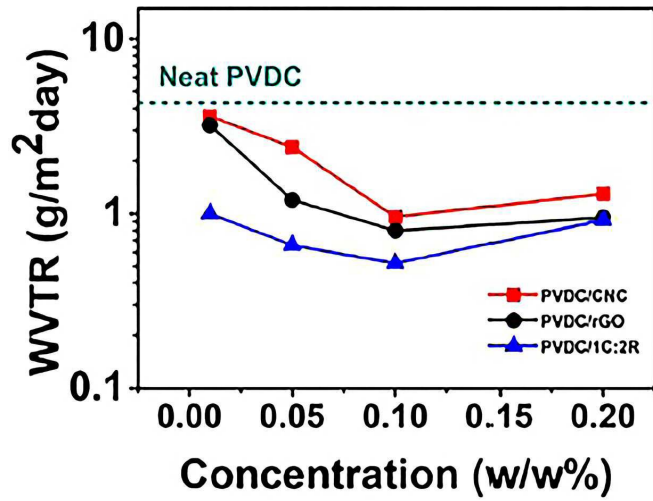
도면4a



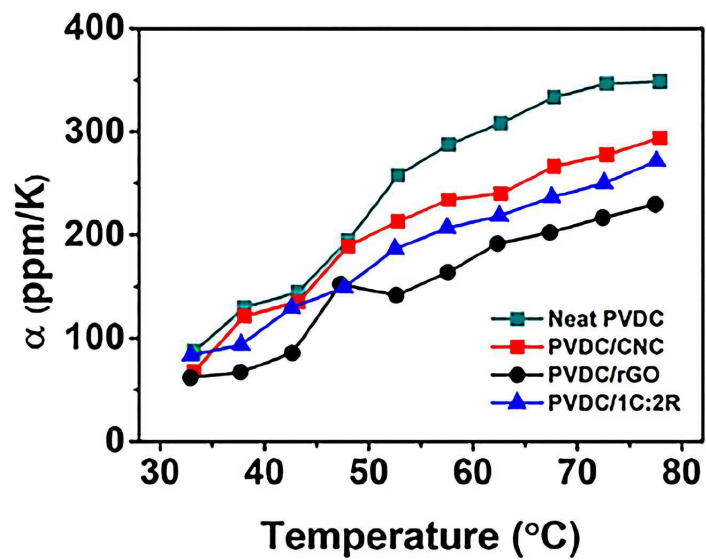
도면4b



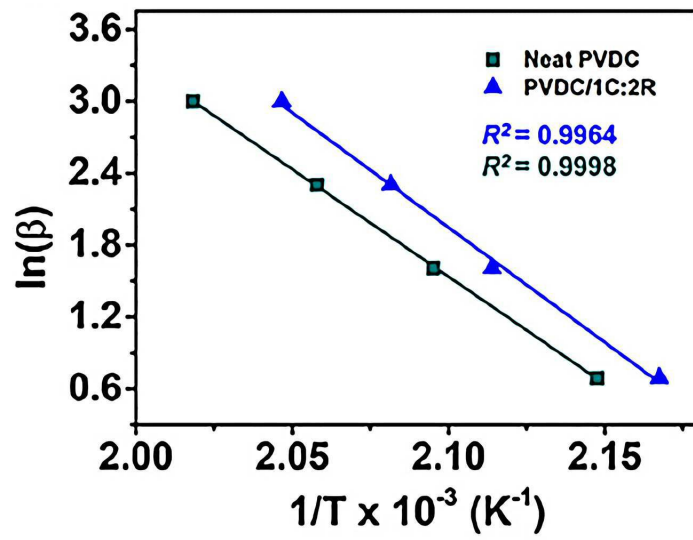
도면4c



도면5a



도면5b



도면5c

