



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년09월24일
(11) 등록번호 10-2159239
(24) 등록일자 2020년09월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D06M 13/358 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)
C08K 9/02 (2006.01) C08K 9/04 (2006.01)
D06C 7/00 (2020.01) D06M 11/70 (2006.01)
D06M 11/82 (2006.01) D06M 13/402 (2006.01)
D06M 13/453 (2006.01) D06M 13/46 (2006.01)
D06M 101/40 (2006.01)

(52) CPC특허분류
D06M 13/358 (2013.01)
C08J 5/005 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0151219

(22) 출원일자 2018년11월29일

심사청구일자 2018년11월29일

(65) 공개번호 10-2020-0066750

(43) 공개일자 2020년06월11일

(56) 선행기술조사문헌

CN105671692 A*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 9 항

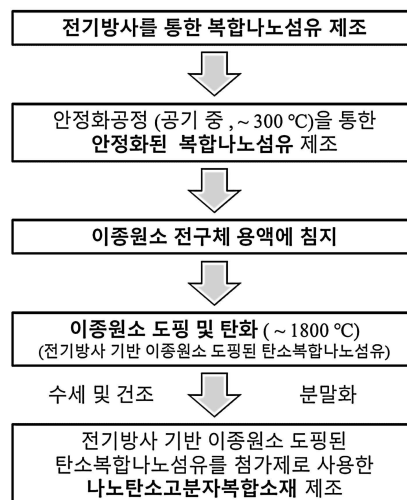
심사관 : 이명선

(54) 발명의 명칭 이종원소가 도핑된 탄소나노섬유 제조방법, 이에 따라 제조된 이종원소가 도핑된 탄소나노섬유 및 이를 이용한 탄소나노섬유-고분자 복합소재

(57) 요약

탄소 전구체를 포함하는 제1 용액을 전기방사 및 안정화하여 나노섬유를 제조하는 단계; 상기 나노섬유를 이종원소 전구체를 포함하는 제2 용액에 침지 하여, 코팅시키는 단계; 및 상기 제2 용액이 코팅된 나노섬유를 열처리하는 단계;를 포함하는, 이종원소가 도핑된 탄소나노섬유 제조방법과 이를 첨가제로 활용하여 제조된 난연성이 향상된 탄소나노섬유-고분자 복합소재가 개시된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

- C08K 3/046* (2017.05)
- C08K 9/02* (2013.01)
- C08K 9/04* (2013.01)
- D06C 7/00* (2013.01)
- D06M 11/70* (2013.01)
- D06M 11/82* (2013.01)
- D06M 13/402* (2013.01)
- D06M 13/453* (2013.01)
- D06M 13/46* (2013.01)

(72) 발명자

이영록

전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92

유재상

전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92

양범주

전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92

이민욱

전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92

김민국

전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92

(56) 선행기술조사문헌

CN108249953 A*

“Three-Dimensional Heteroatom-Doped Carbon Nanofiber Networks Derived from Bacterial Cellulose for Supercapacitors”, Li-Feng Chen 외 4명, Adv. Funct. Mater. 2014, 24, pages 5104-5111 1부.*

KR1020160005385 A

CN105761950 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711072600
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노·소재기술개발
연구과제명	산화그래핀 기반 고분산/고농도 전도성 그래핀-고분자 중간재 제조기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국과학기술연구원
연구기간	2018.03.01 ~ 2019.01.31

명세서

청구범위

청구항 1

이종원소가 도핑된 탄소나노섬유 제조방법로서,
탄소 전구체를 포함하는 제1 용액을 전기방사 및 안정화하여 나노섬유를 제조하는 단계;
상기 나노섬유를 이종원소 전구체를 포함하는 제2 용액에 침지하여, 코팅시키는 단계; 및
상기 제2 용액이 코팅된 나노섬유를 열처리하는 단계;를 포함하고,
상기 이종원소 전구체는 제2 인산암모늄(ammonium phosphate dibasic)이며,
상기 이종원소는 질소(N) 및 인(P)인, 이종원소가 도핑된 탄소나노섬유 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 탄소 전구체는 폴리아크릴로니트릴 (PAN), 폴리비닐알콜 (PVA), 폴리비닐피롤리돈 (PVP), 폴리(메틸 메타크릴레이트) (PMMA), 및 피치 (Pitch) 로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 이종원소가 도핑된 탄소나노섬유 제조방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 이종원소 전구체의 함량은 상기 제2 용액의 전체 중량을 기준으로 10 내지 50 중량%인 것을 특징으로 하는, 이종원소가 도핑된 탄소나노섬유 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 침지는 30분 내지 2시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는, 이종원소가 도핑된 탄소나노섬유 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 열처리를 통하여 상기 나노섬유가 탄화되는 것과 동시에, 상기 제2 용액에 포함된 이종원소가 상기 나노섬유에 도핑되는 것을 특징으로 하는, 이종원소가 도핑된 탄소나노섬유 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 제1 용액의 점도는 10 내지 20000cP인 것을 특징으로 하는, 이종원소가 도핑된 탄소나노섬유 제조방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

탄소나노섬유-고분자복합소재 제조방법으로서,

제1항, 제2항 및 제5항 내지 제8항 중 어느 한 항의 이종원소가 도핑된 탄소나노섬유 제조방법에 따라 이종원소가 도핑된 탄소나노섬유를 제조하는 단계;

상기 이종원소가 도핑된 탄소나노섬유를 분말화하는 단계; 및

상기 분말화된 이종원소가 도핑된 탄소나노섬유를, 열가소성 수지 및 열경화성 수지 중 하나 이상과 함께 경화시키는 단계;를 포함하는, 탄소나노섬유-고분자복합소재 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 열가소성 수지는 폴리아미드(PA), 폴리아세탈(POM), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리이미드(PI), 폴리술폰(PSF), 폴리카보네이트(PC), 폴리페닐렌설파이드(PPS), 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리스티렌(PS), 폴리염화비닐(PVC), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 수지, 스티렌아크릴로나이트릴(SAN) 수지, 스티렌-부타디엔-스티렌(SBS) 수지, 아크릴(Acrylic) 수지, 나일론(Nylon6), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT), 사이클리부틸렌테레프탈레이트(CBT), 및 카프로락탐(Caprolactam) 수지로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 탄소나노섬유-고분자복합소재 제조방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 열경화성 수지는 에폭시계 수지 및 페놀계 수지 중 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 탄소나노섬유-고분자복합소재 제조방법.

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이종원소가 도핑된 탄소나노섬유 제조방법 및 이에 따라 제조된 이종원소가 도핑된 탄소나노섬유에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 전기방사를 기반으로 하고, 이종원소 도핑함으로써 난연특성 및 물리적 특성이 향상된 탄소나노섬유 제조방법, 이에 따라 제조된 탄소나노섬유 및 탄소나노섬유-고분자복합소재에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 최근 다양한 산업분야에서 경량성과 고강도 특성을 지닌 고분자복합소재가 큰 관심을 받고 있다. 특히, 고분자와 탄소재료를 복합화하여 제조되는 탄소-고분자복합소재는 탄소재료의 경량성과 뛰어난 기계적 강도, 내화학성, 열전도성, 전기전도성 등의 물성으로 인해 다기능성 복합소재의 제조가 가능하다.
- [0003] 예를 들어, 탄소나노튜브, 그래핀 등과 같은 나노탄소재료를 첨가제로 적용한 나노탄소-고분자복합소재는 마이크로 스케일의 탄소재료를 첨가제로 적용 하는 것 보다 상대적으로 훨씬 적은 양을 첨가제로 사용하여도 더 뛰어난 물성을 구현할 수 있는 특징이 있지만, 복합재료 내의 분산성과 나노탄소재료의 높은 제조단가 등의 문제로 인해 고기능성 제품과 같은 제한된 분야에서 적용되고 있는 실정이다. 이에 따라 제조단가가 낮고, 양산공정에 적용이 가능하며, 간단한 공정을 통해 물성조절이 가능한 나노탄소재료의 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 공개특허 제10-2010-0100890호
(특허문헌 0002) 공개특허 제10-2017-0123263호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 본 발명에서는 전기방사법을 기반으로 다양한 유/무기재료를 혼합하여 탄소나노섬유를 제조함과 동시에 열처리 공정 중에 이종원소를 도핑하여, 다양한 물성이 조절된 이종원소가 도핑된 탄소나노섬유를 제조하고, 이를 수지와 복합하여 난연 성능 및 기계적 강도 등이 향상된 다기능성 탄소나노섬유-고분자복합소재를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0006] 본 발명의 예시적인 구현예에서는 탄소 전구체를 포함하는 제1 용액을 전기방사 및 안정화하여 나노섬유를 제조하는 단계; 상기 나노섬유를 이종원소 전구체를 포함하는 제2 용액에 침지하여, 코팅시키는 단계; 및 상기 제2 용액이 코팅된 나노섬유를 열처리하는 단계;를 포함하는, 이종원소가 도핑된 탄소나노섬유 제조방법을 제공한다.
- [0007] 본 발명의 예시적인 구현예에서는 전술한 제조방법에 의하여 제조된, 이종원소가 도핑된 탄소나노섬유를 제공한다.
- [0008] 본 발명의 예시적인 구현예에서는 전술한 제조방법에 따라 이종원소가 도핑된 탄소나노섬유를 제조하는 단계; 상기 이종원소가 도핑된 탄소나노섬유를 분말화하는 단계; 및 상기 분말화된 이종원소가 도핑된 탄소나노섬유를, 열가소성 수지 및 열경화성 수지 중 하나 이상과 함께 경화시키는 단계;를 포함하는, 탄소나노섬유-고분자복합소재 제조방법을 제공한다.
- [0009] 본 발명의 예시적인 구현예에서는 전술한 제조방법에 의하여 제조된 탄소나노섬유-고분자복합소재에 있어서, 상기 탄소나노섬유-고분자복합소재는, 이종원소가 도핑된 탄소나노섬유; 및 열가소성 수지 및 열경화성 수지 중 하나 이상;을 포함하는 것인, 탄소나노섬유-고분자복합소재를 제공한다.

발명의 효과

- [0010] 본 발명의 탄소나노섬유는 그 제조 방법에 있어 대량생산이 가능한 전기방사법을 적용하여 양산성이 뛰어나며, 방사용액에 다양한 유/무기재료를 혼합하여 방사가 가능하며, 손쉽게 원하는 물성이 부여된 직경이 나노사이즈인 탄소나노섬유를 제조할 수 있다.
- [0011] 또한, 높은 온도에서 기상화확증착법으로 합성되는 탄소나노튜브와 그래핀에 이종원소를 도입하기 위해서는 높은 온도의 추가적인 열처리가 필요한 것과 달리, 본 발명의 전기방사 기반 탄소나노섬유는 탄화 공정과 같은 기존 열처리 공정에서 이종원소 도핑이 가능하기 때문에 추가적인 공정 없이 기본적인 공정상에서 물성 조절이 가

능하다.

[0012] 또한, 본 발명에 따르면, 이중원소가 도핑된 탄소나노섬유를 포함하여 난연특성 및 기계적 물성 등이 향상된 탄소나노섬유-고분자복합소재를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 이중원소가 도핑된 탄소나노섬유의 제조방법 및 이에 따라 제조된 탄소나노섬유를 포함하는 탄소나노섬유-고분자복합소재의 제조 방법을 나타내는 흐름도이다.

도 2a는 본 발명의 일 구현예에 따른 이중원소가 도핑된 탄소나노섬유의 분말화 공정 후의 시차주사현미경(SEM) 사진이고, 도 2b는 비교를 위한 것으로 이중원소가 도핑되지 않은 탄소나노섬유의 분말화 공정 후의 시차주사현미경(SEM) 사진이다.

도 3은 본 발명의 일 구현예에 따른 이중원소가 도핑된 탄소나노섬유를 X-선 광전자 분광기를 이용하여 분석한 원소함량 결과로서, 질소(N) 및 인(P) 이중원소 도핑 후 이중원소 함량이 증가하거나(N), 새롭게 나타났다(P)는 것을 나타낸 그림이다.

도 4는 이중원소가 도핑되지 않은 탄소나노섬유와 본 발명의 일 구현예에 따른 이중원소가 도핑된 탄소나노섬유의 열중량 분석 결과 이다.

도 5a는 본 발명의 일 구현예에 따른 이중원소가 도핑되지 않은 탄소나노섬유를 포함하는 탄소나노섬유-고분자복합소재의 마이크로칼로리미터 분석을 통한 난연 특성 평가결과이다.

도 5b는 이중원소가 도핑된 탄소나노섬유를 포함하는 탄소나노섬유-고분자복합소재의 마이크로칼로리미터 분석을 통한 난연 특성 평가 결과이다.

도 6a는 이중원소가 도핑된 탄소나노섬유 및 이중원소가 도핑되지 않은 탄소나노섬유 각각을 포함하는 탄소나노섬유-고분자복합소재의 응력-변형률 그래프이다.

도 6b는 본 발명의 일 구현예에 따른 이중원소가 도핑된 탄소나노섬유 및 이중원소가 도핑되지 않은 탄소나노섬유 각각을 포함하는 탄소나노섬유-고분자복합소재의 응력-변형률 그래프에 따른 인장강도 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예들을 상세히 설명하기로 한다.

[0015] 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.

[0016] 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.

[0017] 본 명세서에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0019] 이중원소가 도핑된 탄소나노섬유 제조방법

[0020] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 탄소 전구체를 포함하는 제1 용액을 전기방사 및 안정화하여 나노섬유를 제조하는 단계; 상기 나노섬유를 이중원소 전구체를 포함하는 제2 용액에 침지하여, 코팅시키는 단계; 및 상기 제2 용액이 코팅된 나노섬유를 열처리하는 단계;를 포함하는, 이중원소가 도핑된 탄소나노섬유 제조방법을 제공한다.

[0021] 도 1은 본 발명에 따른 이중원소가 도핑된 탄소나노섬유 제조방법을 나타내는 흐름도이다.

[0022] 도 1을 참조하면, 먼저, 탄소 전구체를 포함하는 제1 용액을 준비하여, 이를 전기방사법을 이용하여 나노섬유를 제조할 수 있으며, 전기방사를 통해 나노섬유를 대량으로 제조할 수 있고, 상기 제1 용액에 다양한 유/무기물질을 포함함으로써 탄소나노섬유에 다양한 물질을 함유할 수 있다.

[0023] 구체적으로, 상기 제1 용액에 포함되는 고분자는 탄소나노섬유의 제조를 위해 섬유형성 특성과 높은 탄화수율(PAN, PVA, Pitch)을 갖고 있어야 한다. 본 발명에 사용된 전기방사법은 나노섬유를 형성하는 대표적인 방법으

로써, 응고액을 포함하지 않고, 고전압에 의해 용매를 제거하는 방식이다. 이에 따르면, 그래핀을 포함하는 다양한 유·무기 필러를 포함하는 섬유의 제조가 가능하며, 요구물성에 따라 다양한 첨가제를 포함 또는 불포함할 수 있다.

- [0024] 일 실시예에 따르면, 상기 제1 용액은 마그네슘 히드록사이드(magnesium hydroxide), 알루미늄 히드록사이드(aluminium hydroxide), 알루미나 트리하이드레이트(alumina trihydrate), 칼슘 카보네이트(calcium carbonate), 붕산(boric acid), 붕사(borax), 징크 보레이트(zink borate), 보론 포스페이트(boron phosphate), 및 몬트모릴로나이트(Montmorillonite)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0025] 예시적인 구현예에서, 상기 제1 용액의 점도는 10 내지 20000cP 일 수 있고, 예컨대 100 cP 이상, 1000 cP 이상, 5000 cP 이상, 또는 10000 cP 이상일 수 있고, 15000 cP 이하, 10000 cP 이하, 5000 cP 이하일 수 있다. 상기 점도는 전술한 탄소나노섬유의 직경에 크게 영향을 주는 요소로서, 상기 점도가 10cP 미만인 경우 용매의 기화가 충분치 않아 섬유상이 아닌 필름을 형성할 수 있으며, 20000 cP 초과인 경우 용매와 전구체의 강한 결합력으로 인해 전기방사 수행이 어려울 수 있다.
- [0026] 또한, 상기 제1 용액은 용매로서 물 또는 유기 용매를 포함할 수 있고, 예컨대, 상기 유기 용매는, 디메틸설폭사이드(DMSO), 에틸렌글리콜(ethylene glycol), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 및 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있고, 바람직하게는 디메틸포름아미드일 수 있다.
- [0027] 예시적인 구현예들에 있어서, 상기 탄소 전구체는 폴리아크릴로니트릴 (PAN), 폴리비닐알콜 (PVA), 폴리비닐피롤리돈 (PVP), 폴리(메틸 메타크릴레이트) (PMMA), 및 피치 (Pitch) 로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있고, 바람직하게는 폴리아크릴로니트릴 (PAN)일 수 있다.
- [0028] 일 실시예에 따르면, 상기 전기방사법을 이용하여 제조된 탄소나노섬유를, 공기 분위기에서 분당 1 ℃의 승온속도로 150 내지 350 ℃사이의 열풍 조건하에서 1 ~ 3시간 유지하여 안정화할 수 있다.
- [0029] 이후, 상기 안정화된 탄소나노섬유를 이종원소 전구체를 포함하는 제2 용액에 침지하여, 상기 탄소나노섬유 상에 상기 제2 용액을 코팅시킬 수 있고, 일 실시예에 따르면 침지 후 대기 중 실온에서 최대 12시간 동안 건조할 수 있다. 상기 침지시간이 너무 짧은 경우 이종원소 전구체 액이 안정화된 전기방사 탄소나노섬유에 충분히 침지되지 않아, 이종원소 도핑 함량이 낮아질 수 있고, 이로 인해 난연특성이 저하될 수 있다.
- [0031] 예시적인 구현예들에 있어서, 상기 이종원소는 규소(Si), 질소(N), 인(P), 붕소(B), 황(S), 티타늄(Ti) 및 산소(O)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있고, 바람직하게는 질소(N) 및 인(P)일 수 있다. 질소나 인을 포함하는 경우 본 발명의 구체적인 활용예인 난연 복합소재 분야에서 char 막의 형성을 돕는 역할을 하므로, 결과적으로 난연 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0032] 예시적인 구현예들에 있어서, 상기 이종원소 전구체는 멜라민(melamine), 다이시아나디아미드(dicyandiamide), 테트라페닐포스포늄 브로마이드(tetraphenylphosphoniumbromide), 붕산(boric acid), 아인산(phosphorus acid), 및 제2 인산암모늄(ammonium phosphate dibasic)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있고, 바람직하게는 제2 인산암모늄(ammonium phosphate dibasic)일 수 있다.
- [0033] 예시적인 구현예들에 있어서, 상기 이종원소 전구체의 함량은 상기 제2 용액의 전체 중량을 기준으로 10 내지 50 중량%일 수 있고, 예컨대 15 중량% 이상, 20 중량% 이상, 25 중량% 이상, 또는 30 중량% 이상일 수 있고, 45 중량% 이하, 40 중량% 이하, 또는 35 중량% 이하일 수 있다. 상기 함량이 10 중량% 미만인 경우 최종적인 이종원소 도핑함량이 낮아져 난연특성의 향상이 어려울 수 있고, 50 중량% 초과인 경우 높은 점도로 인해 제2 용액이 과량 코팅되어, 후술하는 탄소나노섬유-고분자복합소재에 포함되어 물성을 저하시킬 수 있다. 구체적으로, 과량 코팅의 경우 코팅층이 두꺼워져 섬유 물성의 저하를 가져오므로, 고분자복합소재 제조 시 기계적 물성의 저하를 가져올 수 있으며, 일정함량 이상에서는 난연특성이 크게 증가하지 않을 수 있다.
- [0034] 예시적인 구현예들에 있어서, 상기 침지는 30분 내지 2시간 동안 이루어질 수 있다. 상기 침지 시간이 30분 미만인 경우 상기 탄소나노섬유에 제2 용액이 충분하게 코팅되지 않을 수 있고, 2시간 초과인 경우 제2 용액이 과량 코팅되어, 후술하는 탄소나노섬유-고분자복합소재에 포함되어 물성을 저하시킬 수 있다.
- [0035] 이후, 상기 제2 용액이 코팅된 탄소나노섬유를 열처리할 수 있고, 구체적으로 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 분위기 하에서 상기 제2 용액이 코팅된 탄소나노섬유에 열을 가하여 이종원소가 도핑된 탄소나노섬유를 제조할 수 있고, 추가적으로 이후 탄소나노섬유에 코팅 및 도핑되지 않고 잔류하는 이종원소 전구체를 제거하기 위해 수세 및 건조공

정을 진행할 수 있다.

[0036] 예시적인 구현예들에 있어서, 상기 열처리를 통하여 상기 나노섬유가 탄화되는 것과 동시에, 상기 제2 용액에 포함된 이종원소가 상기 나노섬유에 도핑될 수 있어, 추가적인 공정 없이 기본 탄소나노섬유 공정 상에서 물성 조절이 가능하다.

[0037] 일 실시예에 따르면, 상기 열처리는 분당 5 내지 20 °C의 승온 속도로 가온하여, 600 내지 1800 °C범위 내에서 수행될 수 있다. 상기 온도가 600 °C미만인 경우 탄소나노섬유의 탄화가 충분히 이루어지지 않을 수 있으며, 1800 °C를 초과하는 경우 도핑된 이종원소의 함량이 낮아질 수 있다.

[0038] 일 실시예에 따르면, 상기 가열 공정은 30분 내지 640 분 동안 수행될 수 있다. 상기 가열 공정의 수행시간이 30분 미만인 경우 탄소나노섬유의 탄화가 충분히 이루어지지 않을 수 있으며, 640 분을 초과하는 경우 탄소나노섬유에 도핑된 이종원소의 함량이 낮아질 수 있으며, 탄소나노섬유의 구조가 무너질 수 있다.

[0040] **이종원소가 도핑된 탄소나노섬유**

[0041] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 전술한 제조방법에 의하여 제조된, 이종원소가 도핑된 탄소나노섬유를 제공한다. 구체적으로, 다양한 유/무기물질을 섬유 안에 함유하고, 질소, 인, 붕소 등의 이종원소가 도핑된 탄소나노섬유를 제공한다.

[0042] 예시적인 구현예에서, 상기 이종원소가 도핑된 탄소나노섬유의 직경은 100nm 내지 900nm일 수 있고, 예컨대 200nm 이상, 300nm 이상, 400nm 이상, 또는 500nm 이상일 수 있고, 800nm 이하, 700nm 이하, 600nm 이하, 500nm 이하일 수 있다. 상기 직경이 100nm 미만인 경우 전기방사 섬유의 수율이 복합소재를 제조하기에 적절하지 않을 수 있고, 기계적 물성이 저하될 수 있으며, 900nm 초과인 경우 나노 단위의 작은 크기로 인해 재료의 비표면적이 큰, 나노섬유의 특성을 발현하기 어렵다.

[0043] 예시적인 구현예에서, 상기 도핑된 이종원소의 함량은 상기 이종원소가 도핑된 탄소나노섬유의 X-선 광전자 분광 (XPS) 분석 기준으로 1 내지 30 %일 수 있고, 예컨대, 2 % 이상, 3 % 이상, 4 % 이상, 또는 5 % 이상일 수 있고, 25 % 이하, 20 % 이하, 15 % 이하, 10 % 이하일 수 있다. 상기 함량이 1 % 미만인 경우 난연특성의 발현이 어려울 수 있고, 상기 함량이 30 % 초과인 경우 탄소함량이 너무 낮아져 탄소나노섬유의 기계적 물성의 저하를 가져올 수 있다.

[0045] **탄소나노섬유-고분자복합소재 제조방법**

[0046] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 탄소나노섬유-고분자복합소재 제조방법으로서, 전술한 이종원소가 도핑된 탄소나노섬유 제조방법에 따라 이종원소가 도핑된 탄소나노섬유를 제조하는 단계; 상기 이종원소가 도핑된 탄소나노섬유를 분말화하는 단계; 및 상기 분말화된 이종원소가 도핑된 탄소나노섬유를, 열가소성 수지 및 열경화성 수지 중 하나 이상과 함께 경화시키는 단계;를 포함하는, 탄소나노섬유-고분자복합소재 제조방법을 제공한다.

[0047] 구체적으로 도 1을 참조하면, 전술한 이종원소가 도핑된 탄소나노섬유를 분말화하여, 이를 열가소성 수지 또는 열경화성 수지와 함께 경화하여 탄소나노섬유-고분자복합소재를 제조할 수 있다. 일 실시예에 따르면, 상기 경화시키는 단계에서 경화제를 더 포함할 수 있고, 상기 분말화된 탄소나노섬유와 상기 고분자를 초음파를 이용하여 액상 혼합할 수 있다. 상기 분말화는 고분자 복합소재 제조시 분산성을 높이기 위한 것이다.

[0048] 예시적인 구현예들에 있어서, 상기 열가소성 수지는 관련 업계에서 열가소성 고분자로 사용되는 것이라면 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, 폴리아미드(PA), 폴리아세탈(POM), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리아미드(PI), 폴리술폰(PSF), 폴리카보네이트(PC), 폴리페닐렌설파이드(PPS), 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리스티렌(PS), 폴리염화비닐(PVC), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 수지, 스티렌아크릴로니트릴(SAN) 수지, 스티렌-부타디엔-스티렌(SBS) 수지, 아크릴(Acrylic) 수지, 나일론(Nylon6), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT), 사이클릭부틸렌테레프탈레이트(CBT), 및 카프로락탐(Caprolactam) 수지로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있고, 바람직하게는 나일론(Nylon6)일 수 있다. 또한, 상기 사이클릭부틸렌테레프탈레이트(CBT), 및 카프로락탐(Caprolactam) 수지는 열중합이 가능한 것일 수 있다.

[0049] 예시적인 구현예들에 있어서, 상기 열경화성 수지는 에폭시계 수지 및 페놀계 수지 중 하나 이상일 수 있고, 바람직하게는 에폭시계 수지일 수 있다.

[0051] **탄소나노섬유-고분자복합소재**

[0052] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 전술한 이종원소가 도핑된 탄소나노섬유; 및 열가소성 수지 및 열경화성

수지 중 하나 이상;을 포함하는 탄소나노섬유-고분자복합소재를 제공한다.

[0053] 구체적으로 상기 탄소나노섬유-고분자복합소재는 전술한 탄소나노섬유-고분자복합소재를 포함함으로써, 탄소나노섬유를 포함하지 않는 고분자 소재와 비교하여 최대 150% 향상된 인장강도를 가질 수 있고, 최대 300% 향상된 난연 특성을 가질 수 있다.

[0054] 예시적인 구현예들에 있어서, 상기 이중원소가 도핑된 탄소나노섬유의 함량은 상기 탄소나노섬유-고분자복합소재 전체 중량을 기준으로 3 내지 90 중량%일 수 있고, 예컨대 10 중량% 이상, 15 중량% 이상, 20 중량% 이상, 또는 25 중량% 이상일 수 있고, 80 중량% 이하, 70중량% 이하, 60 중량% 이하, 50 중량% 이하, 또는 40 중량% 이하일 수 있다.

[0055] 예시적인 구현예들에 있어서, 상기 탄소나노섬유-고분자복합소재는 경화제를 더 포함할 수 있고, 예컨대 아민계 경화제, 유기산 무수물계 경화제, 페놀수지, 아미노수지 등 일 수 있다. 바람직하게는 Jeffamine일 수 있다.

[0057] 이하의 실시를 통하여 본 발명은 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0058] **실시예**

[0060] **실시예 1: 전기방사 기반 질소, 인이 도핑된 탄소나노섬유 제조**

[0061] 전기방사를 위한 제1 용액은 PAN (polyacrylonitrile)을 섬유형성고분자로 사용하고, 용매로 DMF (dimethylformamide)를 사용하여 제조하였다. PAN을 DMF 용액에 용해하여 제1 용액을 준비한 후, 전기방사법을 이용하여 나노섬유를 제조하였다. 제1 용액의 점도는 25°C 에서 1200cP 로 확인되었다.

[0062] 이때의 전기방사 장치는 노즐과 콜렉터에 각각 25kV의 인가전압을 가하고, 방사구금과 콜렉터 간의 거리는 10 ~ 30 cm로 필요에 따라 가변할 수 있으며, 실험시에는 18cm로 하였다.

[0063] 이후, 분당 1 °C의 승온속도로 150 ~ 350 °C 사이의 열풍 조건하에서 1 ~ 3시간 유지하여 나노섬유를 안정화할 수 있으며, 실험시에는 280°C에서 1시간 유지하였다.

[0064] 이후, 질소 및 인 도핑을 위해 제2 용액 전체 중량을 기준으로 제2 인산 암모늄(ammonium phosphate dibasic)의 함량이 30wt%가 되도록 제2 용액을 제조한 후, 안정화된 나노섬유를 1시간동안 침지한 후 대기 중 실온에서 최대 12시간 동안 건조하였다.

[0065] 이후 제2 용액이 코팅된 안정화된 나노섬유를 질소분위기에서 분당 5 °C의 승온속도로 600 내지 1800 °C까지 가온하였고, 이후 잔류하는 제2 인산 암모늄을 제거하기 위해 수세 및 건조공정을 진행하여, 질소와 인이 도핑된 탄소나노섬유를 제조하였다. 제조된 탄소나노섬유의 SEM 사진을 통하여 섬유 직경 값을 측정하여 평균값을 구하였고, 평균 직경 값은 250nm로 나타났다.

[0067] **비교예 1**

[0068] 비교예로서, 질소 및 인이 도핑되지 않은 탄소나노섬유를 제조하였다. 구체적으로 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제1 용액을 이용하여 전기방사법으로 탄소나노섬유를 제조한 후, 안정화 및 열처리하였다. 다만, 제2 용액을 이용하여 질소 및 인의 도핑하는 단계는 제외하였다.

[0070] **실험예 1: 이중원소가 도핑된 탄소나노섬유의 구조 및 특성 분석**

[0071] 도 2a 및 2b는 각각 본 발명의 일 구현예에 따른 질소와 인이 도핑된 전기방사 기반 탄소나노섬유 (도 2a)와 질소와 인이 도핑되지 않은 전기방사 기반 탄소나노섬유 (도 2b)의 시차주사현미경(SEM) 사진이다. 시차주사현미경(SEM) 사진을 살펴보면 질소와 인의 도핑 유무와 상관없이 분말화 공정 후에도 두 시료 모두 섬유상을 잘 형성하고 있음을 확인할 수 있었다.

[0073] **원소함량 분석**

[0074] X-선 광전자 분광(XPS)기를 이용하여 원소함량을 분석하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다. 도 3을 살펴보면, 질소와 인을 도핑한 전기방사 기반 탄소나노섬유에서는 질소와 인의 함량이 각각 13.6 % 와 6.9 % 로 나타났으며, 도핑하지 않은 전기방사 기반 탄소나노섬유의 경우는 질소와 인의 함량이 각각 7.1 %와 0 % 로 나타남을 확인할 수 있었으며, 도핑 후 질소와 인의 함량이 증가 하였음을 확인할 수 있었다.

[0076] **열중량분석**

[0077] 질소와 인의 도핑에 따른 열특성 변화를 확인하기 위해 열중량분석을 실시하여 도 4에 그 결과를 나타내었다. 구체적으로, 열중량분석은 공기 분위기에서 800 °C까지 10 °C/min의 승온속도로 열중량분석을 실시하였다. 그 결과, 질소와 인이 도핑되지 않은 탄소나노섬유의 경우, 400 °C 부근에서 중량이 감소되기 시작하여 800 °C에서 최종 4%의 잔류량을 보이는 반면, 질소와 인이 도핑된 탄소나노섬유의 경우 300 °C 부근에서부터 중량이 증가하기 시작하고 500 °C 이상에서부터 질량감소가 시작되어, 800 °C 온도에서 최종 잔류량은 11 % 로 도핑되지 않은 탄소나노섬유에 비해 7 %가 향상된 잔류량을 보임을 확인하였다. 이를 통하여 질소와 인의 도핑 후에 열저항 특성이 향상되었음을 확인하였다.

[0079] **실시예 2 : 전기방사 기반 이중원소 도핑된 탄소나노섬유를 포함하는 에폭시 수지 기반 탄소나노섬유-고분자복합소재의 제조**

[0080] 실시예 1에 따른 전기방사 기반 이중원소 도핑된 탄소나노섬유와 비교예 1에 따른 이중원소 도핑되지 않은 탄소나노섬유를 각각 포함하는 에폭시 수지 기반 탄소나노섬유-고분자복합소재를 제조하였다. 이때, 첨가제의 함량은 0, 10, 20, 30 wt% 으로 제조하였다. 에폭시 수지는 국도화학의 YD128을 이용하였고, 경화제로는 Jeffamine, D230 을 사용하였다. 이때, 에폭시 수지와 경화제의 비율은 7:3의 질량비로 하여 제조하였다(총 15g 중, 에폭시 10.5g, 경화제 4.5g).

[0082] **실험예 3 : 에폭시 수지 기반 탄소나노섬유-고분자복합소재의 난연성 특성 평가**

[0083] 실시예 2에서 제조된 탄소나노섬유-고분자복합소재의 난연성을 평가하기 위해 마이크로칼로리미터 분석을 진행하였다. 이때, 마이크로칼로리미터 분석 조건은 질소와 산소를 8:2로 혼합한 가스를 분석기에 주입시켜주면서 700 °C 까지 1 °C/s 의 승온속도로 승온하여 분석하였고, 그 결과를 도 5a 및 5b와 하기 표 1에 나타내었다.

[0084] 하기 표 1에서 Neat epoxy(에폭시)는 필러가 함유되지 않은 경화된 고분자를 의미하고, L-(CNF)/EP는 이중원소 도핑되지 않은 탄소나노섬유를 10wt% 함유하는 에폭시 복합소재이며, M-(CNF)/EP는 이중원소 도핑되지 않은 탄소나노섬유를 20wt% 함유하는 에폭시 복합소재이고, H-(CNF)/EP는 이중원소 도핑되지 않은 탄소나노섬유를 30wt% 함유하는 에폭시 복합소재이고, L-(N, P CNF)/EP는 이중원소 (N, P) 도핑된 탄소나노섬유를 10wt% 함유하는 에폭시 복합소재이며, M-(CNF)/EP는 이중원소 (N, P) 도핑된 탄소나노섬유를 20wt% 함유하는 에폭시 복합소재이고, H-(CNF)/EP는 이중원소 (N, P) 도핑된 탄소나노섬유를 30wt% 함유하는 에폭시 복합소재이다.

[0085] 도 5a는 이중원소 도핑되지 않은 탄소나노섬유를 첨가제로 사용하여 제조된 에폭시 복합소재의 마이크로 칼로리미터 그래프이고, 도 5b는 이중원소 (N, P) 도핑된 탄소나노섬유를 첨가제로 사용하여 제조된 에폭시 복합소재의 마이크로 칼로리미터 그래프이다.

[0086] 도 5a 및 5b를 참조하면, 이중원소 도핑되지 않은 탄소나노섬유를 첨가제로 사용하여 제조된 에폭시 복합소재에서는 열방출량이 최대 42.1 % 감소하지만 (도 5a), 이중원소 (N, P) 도핑된 탄소나노섬유를 첨가제로 사용하여 제조된 에폭시 복합소재는 열방출량이 최대 62.3 % 감소한 것을 알 수 있다(도 5b).

[0087] 마이크로칼로리미터 분석을 통해 얻은 결과 값을 정리한 하기 표 1을 참조하면, 에폭시 수지만 사용하여 제조된 시료와 이중원소 도핑된 탄소나노섬유를 포함하는 시료의 최대 방출열을 비교한 결과, 538 W g⁻¹ 에서 최대 62.3 % 가 감소된 203 W g⁻¹ 의 열방출량을 나타내는 것을 확인하였고, 최대 열 방출량, 총 발열량, 최대 열방출 온도가 모두 감소하여 매우 뛰어난 난연특성을 나타냄을 확인하였다.

표 1

마이크로칼로리미터 분석결과

[0088]

	열방출량 (J/g · K)	최대 열방출량 (W/g)	총 발열량 (kJ/g)	최대 열방출 온도 (°C)
Neat epoxy	544	538	27	391
L-(CNF)/EP	398	405	21	378
M-(CNF)/EP	388	388	18	386
H-(CNF)/EP	315	316	17	380
L-(N, P CNF)/EP	357	359	19	346
M-(N, P CNF)/EP	266	289	14	333
H-(N, P CNF)/EP	205	203	11	330

[0089] **실험예 4 : 에폭시 수지 기반 탄소나노섬유-고분자복합소재의 기계적 특성평가**

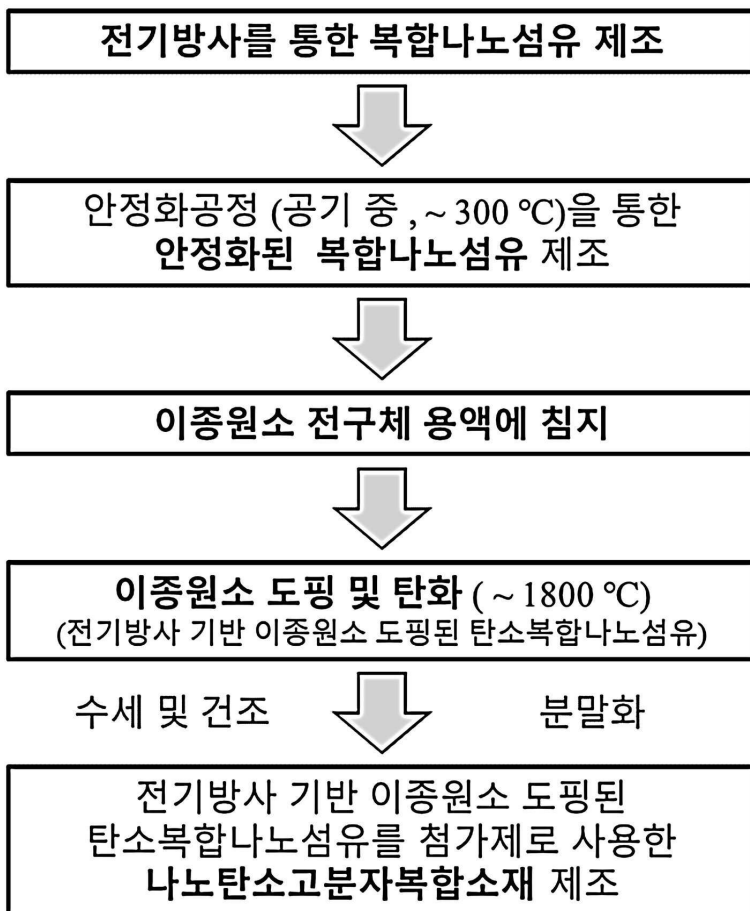
[0090] 이중원소 도핑된 탄소나노섬유의 기계적 강도를 측정하기 위해 길이 5.5 cm, 폭 0.7 cm, 두께 0.1 cm 의 몰드에 넣어 시편을 제조하였다. 제조된 시편과 Universal testing machine, Instron model 5567A을 사용하여 인장강도를 측정하였고, 온도: 25 °C, cell: 2 kN, gauge length: 20 mm, 측정속도: 2.54 mm min⁻¹ 의 조건으로 인장강도 실험을 진행하였다. 인장강도 실험을 통하여 응력-변형을 그래프를 얻고, 여기서 측정된 값을 통해서 인장강도 값을 계산하여 도 6a 및 6b에 나타내었다.

[0091] 도 6a 및 6b를 참조하면, 에폭시 수지만을 이용하여 제조한 시편 대비 123 % 향상된 인장강도를 갖는 것을 확인하였다. 이는 이중원소 도핑된 탄소나노섬유를 포함하는 고분자복합소재의 경우, 난연 효과를 부여함과 동시에 기계적 물성도 향상시킬 수 있음을 보여준다.

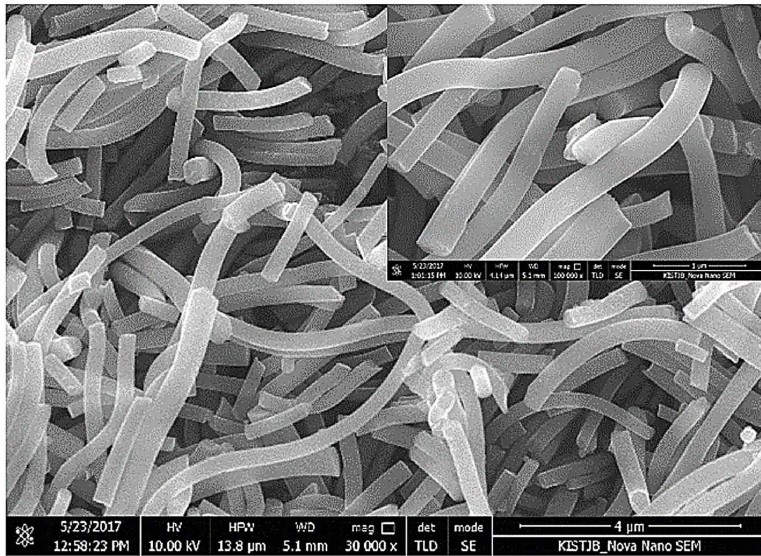
[0093] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시태양일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

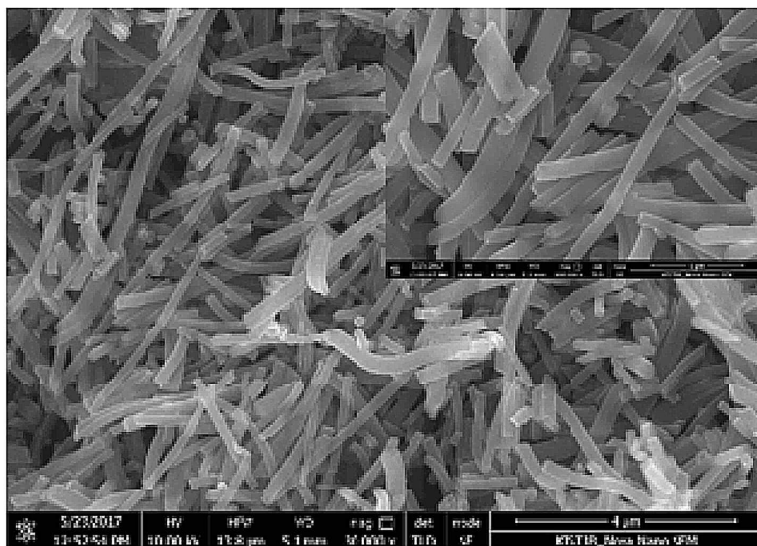
도면1



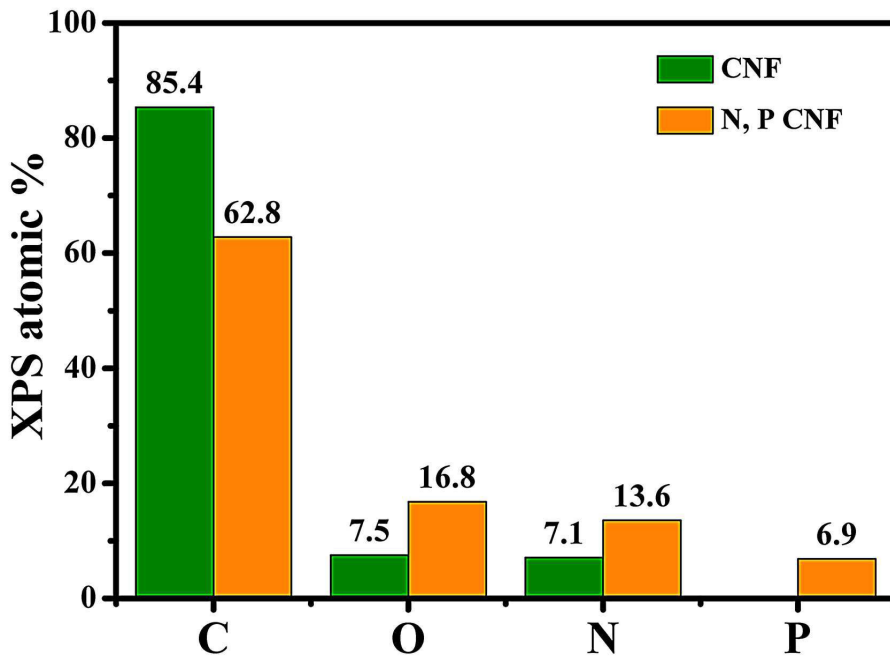
도면2a



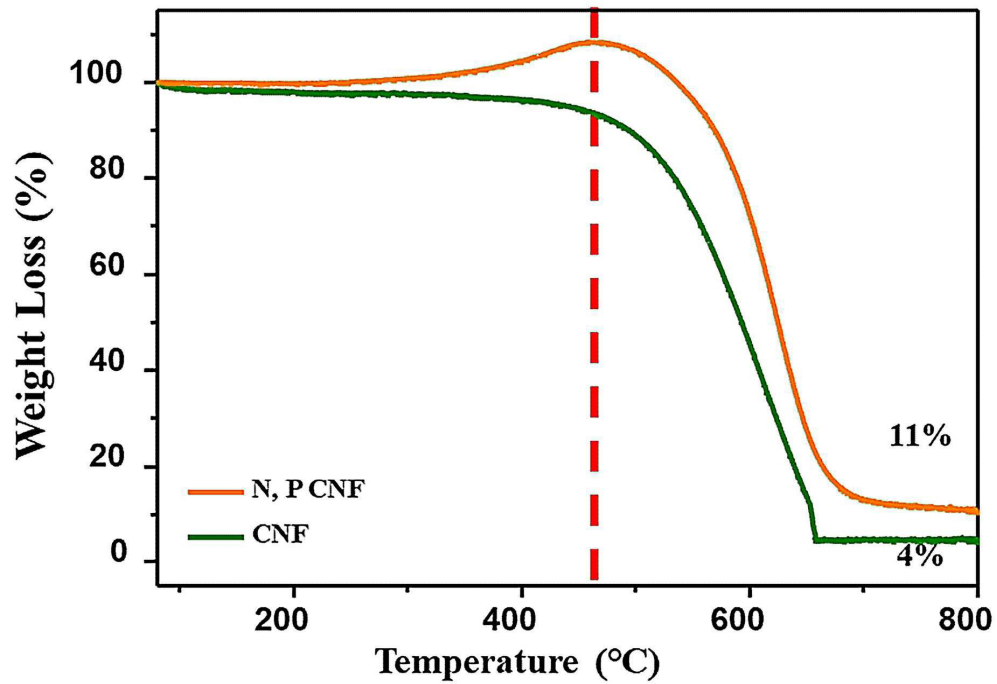
도면2b



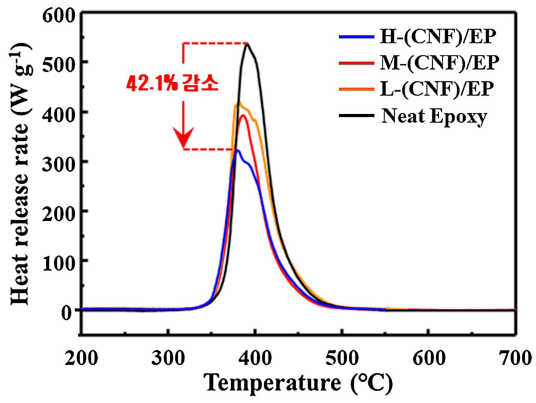
도면3



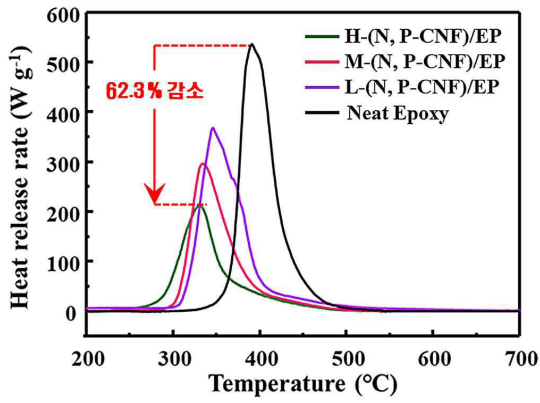
도면4



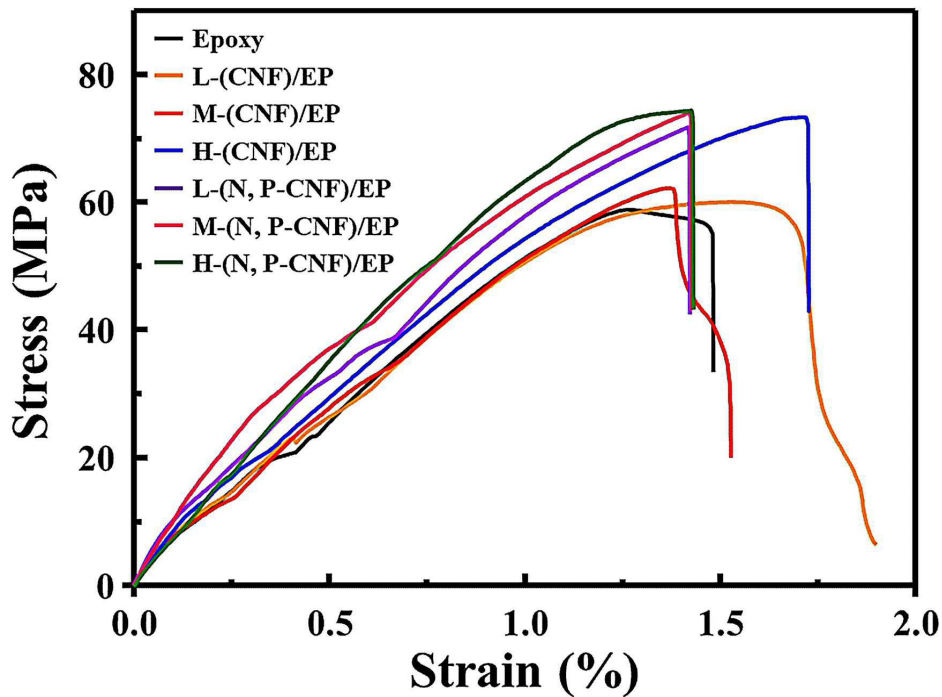
도면5a



도면5b



도면6a



도면6b

