



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0020757
(43) 공개일자 2022년02월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C04B 38/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C04B 38/007 (2013.01)

C04B 38/0003 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0052330

(22) 출원일자 2021년04월22일

심사청구일자 2021년04월22일

(30) 우선권주장

1020200101301 2020년08월12일 대한민국(KR)

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

박형호

서울특별시 강남구 압구정로29길 23 현대아파트 208-402

이규형

서울특별시 서초구 동작대로 108, 1505호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

노경규

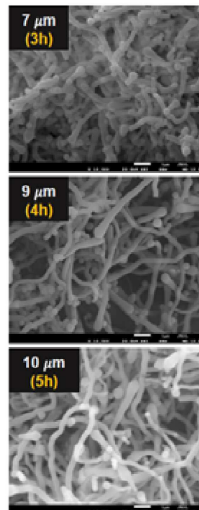
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 고인성 기반의 계층화 기공 구조체 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 고인성 기반의 계층화 기공 구조체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 차원 성장 제어를 통해 기계적 물성이 튜너블(Tunable)하게 조절될 수 있어 물성이 향상되는 효과를 가지며, 음의 푸아송 비(Negative Poisson's ratio)를 가짐으로써 외부에서 가해지는 에너지의 흡수를 통해 탄성 계수가 높고, 변형 에너지 또한 잘 흡수할 수 있는 기계적으로 안정한 기공구조를 형성하여 높은 기계적 특성과 피로도를 개선하는 구조로 적용이 가능하다. 본 발명의 고인성 기반의 계층화 기공 구조체의 제조방법을 통해 기계적으로 안정하고 오제틱(auxetic) 구조의 도입을 통해 고인성의 특성을 나타내는 계층화 기공 구조체를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C04B 38/0045 (2013.01)

C04B 38/0051 (2013.01)

C04B 2235/96 (2013.01)

(72) 발명자

김태희

서울특별시 서대문구 신촌로 11길 50, 206호

최하령

서울특별시 강동구 올림픽로 664 대우한강베네시티
102동 2204호

김영훈

경기도 김포시 중봉로58번길 20, 회영아파트 102동
1005호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711117279
과제번호	2020M3D1A1068610
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원(R&D)
연구과제명	차원 조절을 통한 tunable한 기계적 특성의 신개념 계층집합 나노기공 세라믹 소재
기 여 율	50/100
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2020.04.29 ~ 2020.08.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711119462
과제번호	2020R1A5A1019131
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원(R&D)
연구과제명	에어로겔소재연구센터
기 여 율	50/100
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2020.07.01 ~ 2021.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

나노(Nano) 기공 또는 마이크로(Micro) 기공 중 하나 이상과 마크로(Macro) 기공이 상호연결되어 계층적 기공구조를 형성하고,

뼈대 구조로서 마크로(Macro) 기공 구조체가 형성되고,

계층구조의 뼈대 구조로서 나노(Nano) 기공 또는 마이크로(Micro) 기공 중 하나 이상이 오제틱(auxetic) 구조의 기공 구조체로 형성된,

고인성 기반의 계층화 기공 구조체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 나노 기공은 1 내지 100 nm 사이즈의 기공인 것을 특징으로 하는 고인성 기반의 계층화 기공 구조체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 마이크로 기공은 0.1 내지 1 μm 사이즈의 기공인 것을 특징으로 하는 고인성 기반의 계층화 기공 구조체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 마크로 기공은 1 내지 100 μm 사이즈의 기공인 것을 특징으로 하는 고인성 기반의 계층화 기공 구조체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 계층구조의 뼈대 구조는 오제틱(auxetic) 구조로서, 열린 기공(open pore)을 가지면서 기공의 안쪽으로 휘어져 들어간 형태의 미세구조를 갖도록 오거닉 링커(organic linker)로 교차(cross-link) 결합된 것을 특징으로 하는 고인성 기반의 계층화 기공 구조체.

청구항 6

i) 고분자 템플레이트 용액을 제조하는 단계;

ii) 전구체 용액을 제조하는 단계;

iii) 상기 고분자 템플레이트 용액에 전구체 용액을 혼합 및 반응시키는 단계;

iv) 상기 단계 iii)에서 혼합된 용액을 소수성 용액에 침적하여 졸-겔 반응시켜 뼈대 구조를 형성하는 단계; 및

v) 상기 볼을 열처리하여 고분자 템플레이트를 제거한 후, 세척 및 건조시키는 단계;를 포함하는 제1항의 고인

성 기반의 계층화 기공 구조체의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 단계 i)의 고분자 템플레이트 용액은 고분자와 수용액이 혼합되지 않는 상분법을 이용하여 물방울 형태로 에멀전화하는 것을 특징으로 하는 고인성 기반의 계층화 기공 구조체의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 단계 iii)의 반응은 실리카 전구체, 알코올 용매, 물 및 염기 촉매를 통해 가수분해시키는 것을 특징으로 하는 고인성 기반의 계층화 기공 구조체의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 단계 v)의 열처리온도는 70 내지 90℃의 온도에서 1 내지 5시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 고인성 기반의 계층화 기공 구조체의 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 단계 v)의 건조는 진공 하에서 50 내지 80℃의 온도에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 고인성 기반의 계층화 기공 구조체의 제조방법.

청구항 11

청구항 6 내지 10의 방법으로 제조된 고인성 기반의 계층화 기공 구조체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고인성 기반의 계층화 기공 구조체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 저차원으로의 구성 소재 성장을 통해 오제틱(auxetic) 특성을 갖는 고인성 기반의 계층화 기공 구조체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 기공 구조체는 촉매 및 촉매담체, 필터, 분리/투과막, 흡착제, 구조체 등 다양한 응용분야에서 활용이 가능하며, 기공 구조체의 형상제어 및 기공구조의 제어는 이의 특성을 증대하는데 있어 중요한 역할을 한다.

[0004] 한편, 해면동물(sea sponge)류에서 발견되는 스피쿨(spicule) 구조는 세라믹 성분으로 구성되었음에도 기계적 강도와 인성이 높은 물질로 알려져 있다. 이와 더불어, 무수히 많은 미세 기공조직을 가지면서도 인조 스펀지의 3배 이상 강한 기계적 강도와 함께 높은 마찰 저항력과 탄력성을 가지고 있는 이상적인 다공성 고강도 계층화 기공구조로 알려져 있다.

[0005] 계층화 기공구조는 마크로(macro-), 마이크로(micro-), 나노스케일(nano-scale)의 3차원 구조를 계층적으로 형

상하고 이러한 계층 구조가 모여 하나의 생물학적 구조체를 형성한다. 이 구조는 대부분 무기성분으로 구성되어 있으며 높은 기계적 안정성을 가지는 특성으로 인해 ‘깨지지 않는 유리’의 개발 소재로 주목을 받고 있다.

[0006] 하지만 일반적으로 기공률이 증가할수록 기계적 취성(mechanical brittleness)이 급격하게 증가하여 다양한 응용분야의 적용에 제약이 따른다. 이러한 기계적 취성의 급격한 증가를 극복하기 위해 다양한 복합화에 대한 기술개발이 시도되고 있지만 아직까지 응용화할 수 있는 실질적인 구조 및 합성기술이 확보되지 않았다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2018-0017607호
(특허문헌 0002) 한국공개특허 제10-2011-0085497호
(특허문헌 0003) 미국공개특허 15/542422호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 종래의 문제점을 해결하는 것으로, 기공률의 증가에 따른 기계적 강도의 저하를 해결할 수 있는 기계적으로 안정한 오제틱(auxetic) 구조의 도입을 통해 고인성의 특성을 나타내는 계층화 기공 구조체를 제공하는 데 있다.

[0010] 본 발명의 또 다른 목적은 고인성의 계층화 기공 구조체의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여,

[0013] 본 발명은 나노(Nano) 기공 또는 마이크로(Micro) 기공 중 하나 이상과 매크로(Macro) 기공이 상호연결되어 계층적 기공구조를 형성하고,

[0014] 뼈대 구조로서 매크로(Macro) 기공 구조체가 형성되고,

[0015] 계층구조의 뼈대 구조로서 나노(Nano) 기공 또는 마이크로(Micro) 기공 중 하나 이상이 오제틱(auxetic) 구조의 기공 구조체로 형성된,

[0016] 고인성 기반의 계층화 기공 구조체를 제공한다.

[0017] 상기 나노 기공은 1 내지 100 nm 사이즈의 기공인 것이 바람직하다.

[0018] 상기 마이크로 기공은 0.1 내지 1 μm 사이즈의 기공인 것이 바람직하다.

[0019] 상기 매크로 기공은 1 내지 100 μm 사이즈의 기공인 것이 바람직하다.

[0020] 상기 계층구조의 뼈대 구조는 오제틱(auxetic) 구조로서, 열린 기공(open pore)을 가지면서 기공의 안쪽으로 휘어져 들어간 형태의 미세구조를 갖도록 오거닉 링커(organic linker)로 교차(cross-link) 결합된 것이 바람직하다.

[0021] 또한, i) 고분자 템플레이트 용액을 제조하는 단계;

[0022] ii) 전구체 용액을 제조하는 단계;

[0023] iii) 상기 고분자 템플레이트 용액에 전구체 용액을 혼합 및 반응시키는 단계;

[0024] iv) 상기 단계 iii)에서 혼합된 용액을 소수성 용액에 침적하여 졸-겔 반응시켜 뼈대 구조를 형성하는 단계; 및

- [0025] v) 상기 불을 열처리하여 고분자 템플레이트를 제거한 후, 세척 및 건조시키는 단계;를 포함하는 제1항의 고인성 기반의 계층화 기공 구조체의 제조방법을 제공한다.
- [0026] 상기 단계 i)의 고분자 템플레이트 용액은 고분자와 수용액이 혼합되지 않는 상분법을 이용하여 물방울 형태로 에멀전화하는 것이 바람직하다.
- [0027] 상기 단계 iii)의 반응은 실리카 전구체, 알코올 용매, 물 및 염기 촉매를 통해 가수분해시키는 것이 바람직하다.
- [0028] 상기 단계 v)의 열처리는 70 내지 90℃의 온도에서 1 내지 5시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0029] 상기 단계 v)의 건조는 진공 하에서 50 내지 80℃의 온도에서 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0030] 아울러, 상기의 제조방법으로 제조된 고인성 기반의 계층화 기공 구조체를 제공한다.

발명의 효과

- [0032] 본 발명의 고인성 기반의 계층화 기공 구조체는 차원 성장 제어를 통해 기계적 물성이 튜너블(Tunable)하게 조절될 수 있어 물성이 향상되는 효과를 가질 수 있다.
- [0033] 또한, 음의 푸아송 비(Negative Poisson's ratio)를 가짐으로써 외부에서 가해지는 에너지의 흡수를 통해 탄성 계수가 높고, 변형 에너지 또한 잘 흡수할 수 있는 기계적으로 안정한 기공구조를 형성하여 높은 기계적 특성과 피로도를 개선하는 구조로 적용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노섬유의 SEM 분석 사진이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노섬유의 FT-IR 분석 사진이다
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노섬유의 길이와 직경변화에 대한 데이터이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노섬유의 비표면적과 기공크기 분포에 대한 데이터이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노섬유의 온도와 시간에 따른 길이 직경 변화에 대한 SEM 분석 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하도록 한다.
- [0037] 그러나, 이하의 설명은 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0038] 본원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다", "함유하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0039] 이하, 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0041] 본 발명은 고인성 기반의 계층화 기공 구조체를 제공한다.
- [0042] 본 발명에 따른 고인성 기반의 계층화 기공 구조체는 나노(Nano) 기공 또는 마이크로(Micro) 기공 중 하나 이상

과 마크로(Macro) 기공이 상호연결되어 계층적 기공구조를 형성하고,

- [0043] 뼈대 구조로서 마크로(Macro) 기공 구조체가 형성되고,
- [0044] 계층구조의 뼈대 구조로서 나노(Nano) 기공 또는 마이크로(Micro) 기공 중 하나 이상이 오제틱(auxetic) 구조의 기공 구조체로 형성된다.
- [0045] 상기 나노 기공은 1 내지 100 nm 사이즈의 기공인 것이 바람직하다.
- [0046] 상기 마이크로 기공은 0.1 내지 1 μm 사이즈의 기공인 것이 바람직하다.
- [0047] 상기 마크로 기공은 1 내지 100 μm 사이즈의 기공인 것이 바람직하다.
- [0048] 상기 마크로 기공의 경우 다양한 기공 구조의 모양과 스케일의 변화를 통해 기계적 물성을 튜너블(tunable)하게 조절할 수 있다.
- [0049] 상기 계층구조의 뼈대 구조는 오제틱(auxetic) 구조로서, 열린 기공(open pore)을 가지면서 기공의 안쪽으로 휘어져 들어간 형태의 미세구조를 갖도록 오거닉 링커(organic linker)로 교차(cross-link) 결합된 것이 바람직하다.
- [0050] 계층구조는 기공의 크기, 모양, 분포 등에 따라 기계적 강도가 조절되며, 상기 오거닉 링커(organic linker)의 반응기 위치 및 종류를 조절하여 기공 구조와 기계적 특성을 조절할 수 있다.
- [0051] 상기 오제틱(auxetic) 구조는 음의 푸아송 비(Negative Poisson' ratio)를 가질 수 있는데, 푸아송 비(ν)는 체적탄성계수(bulk modulus, B)와 전단탄성률(shear modulus, G)에 의해서 결정이 된다. 만약 $B/G \gg 1$ 라면, $\nu \rightarrow 0.5$ 의 값을 갖고 고무(rubbery), 비압축(incompressible) 특성을 나타낸다. $B/G \ll 1$ 라면, $\nu \rightarrow -1$ 의 값을 갖기 때문에 오제틱 특성, 즉 우수한 압축 특성(highly compressive)을 가진다. 음의 푸아송 비를 갖는 구조 중 푸아송 비가 -1에 가까워질수록 강도(stiffness)는 감소하지만 파괴 인성과 에너지 흡수력은 향상된다.
- [0052] 대부분의 일반 재료는 인장실험을 할 때 단면이 얇아지므로 푸아송 비는 양의 값을 가지고, 이는 원자간 결합이 변형으로 재조정되기 때문으로 알려져 있다.
- [0053] 하지만 음의 푸아송 비를 갖는 구조의 경우 기존의 재료와 다르게 인장 실험 시 단면이 두꺼워지고 압축 시 단면의 부피가 오히려 줄어드는 특성을 나타낸다. 이러한 음의 푸아송 비는 소재 및 조성에 의해 발현되는 특성이 아닌 재료의 구조적 특성에 의해 발현되는 성질이다.
- [0054] 상기 고인성 기반의 계층화 기공 구조체는 오제틱(auxetic) 구조 외에, 수평, 수직 또는 사선 방향으로 일정하게 배치 또는 나열되는 구조, 오목(re-entrant), 카랄(chiral), 회전(rotation) 구조 등 음의 푸아송비(Negative Poisson' ratio)를 갖는 모든 구조체를 포함할 수 있으며, 이로 인해 외부 하중으로 인가된 인장에 대해 직교하는 수평방향으로 팽창하고 압축에 대해서는 수축하는 고인성의 특성을 구현한다.
- [0055] 본 발명은 기공 구조에서 발현되는 기공률의 증가에 따른 기계적 강도의 저하 문제를 해결하고자 기계적으로 안정하고 고인성의 특성을 나타내는 오제틱(auxetic) 구조로의 나노, 마이크로 기공 구조의 도입 및 다양한 모양과 스케일의 마크로 기공 구조의 도입을 통해 계층화 기공구조를 형성한다.
- [0056] 본 발명에 따른 고인성 기반의 계층화 기공 구조체의 제조방법은 i) 고분자 템플레이트 용액을 제조하는 단계;
- [0057] ii) 전구체 용액을 제조하는 단계;
- [0058] iii) 상기 고분자 템플레이트 용액에 전구체 용액을 혼합 및 반응시키는 단계;
- [0059] iv) 상기 단계 iii)에서 혼합된 용액을 소수성 용액에 침적하여 졸-겔 반응시켜 뼈대 구조를 형성하는 단계; 및
- [0060] v) 상기 불을 열처리하여 고분자 템플레이트를 제거한 후, 세척 및 건조시키는 단계;를 포함한다.
- [0061] 상기 단계 i)의 고분자 템플레이트 용액은 고분자와 수용액이 혼합되지 않는 상분법을 이용하여 물방울 형태로 에멀전화하는 것이 바람직하다.
- [0062] 상기 단계 i)의 고분자 템플레이트 용액은 고분자 수지 및 용매를 혼합하여 제조할 수 있다.
- [0063] 상기 고분자는 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리메틸메타아크릴레이트(Polymethylmetaacrylate, PMMA), 폴리디메틸실록산(Polydimethylsiloxane, PDMS), 폴리비닐아세테이트(Poly Vinyl Acetate, PVAc), 폴리비닐알콜(Polyvinyl alcohol, PVA), 폴리스티렌(Polystyrene, PS) 및 폴리아크릴로

니트릴(Polyacrylonitrile, PAN) 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF)으로 이루어지는 수용성 중합체 기반의 고분자 군에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.

- [0064] 상기 고분자는 낮은 표면 에너지, 내구성, 열 안정성, UV 저항, 높은 가스 투과성, 소수성, 무독성 및 가연성의 특성을 가진다.
- [0065] 상기 용매는 1-펜타놀(1-pentanol), 2-펜타놀(2-pentanol), 3-펜타놀(3-pentanol), 2-메틸-1-부타놀 (2-methyl-1-butanol), 3-메틸-1-부타놀 (3-methyl-1-butanol), 에탄올 (ethanol), 메탄올 (methanol), 2,2-디메틸프로판올(2,2-dimethylpropanol) 및 아이소프로판올 (iso-propanol)으로 이루어지는 소수성 용매군에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0066] 상기 고분자 템플레이트 용액 100중량부에 있어서, 고분자 수지 10중량부 내지 30중량부 및 용매 70중량부 내지 95중량부인 것이 바람직하다.
- [0067] 상기 고분자 수지가 상기의 범위를 초과할 경우 고분자의 응집에 의한 분산성 저하와 같은 문제점이 발생할 수 있으며, 상기의 범위를 미달할 경우 성장 방향 조절의 어려움과 같은 문제점이 발생할 수 있다.
- [0068] 상기 용매가 상기의 범위를 초과할 경우 분산성 저하와 같은 문제점이 발생할 수 있다.
- [0069] 상기 단계 ii)에서 전구체 용액은 실리카 전구체, 에탄올(Ethanol), 물(DI water), 시트르산나트륨 및 촉매로 구성될 수 있다.
- [0070] 상기 실리카 전구체는 테트라에톡시오르토실란(Tetra Ethyl Ortho Silicate, TEOS), 테트라메틸 오르토실리케이 트(Tetramethyl orthosilicate, TMOS), 트리에톡시실란 (Triethoxysilane, TriEOS), 메틸트라이메톡시실란 (Methyltrimethoxysilane, MTMS), 및 규산 나트륨 (Sodium Metasilicate) 으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것이 바람직하다.
- [0071] 상기 촉매는 암모니아 (ammonia), 암모니아수, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 및 하이드라진으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것이 바람직하다.
- [0072] 상기 단계 iv)의 소수성 용액은 헥세인 (Hexane), 헵테인 (Heptane), 사이클로헥세인 (Cyclohexane), 자일렌 (Xylene), 벤젠 (Benzene), 에틸벤젠 (Ethylbenzene) 및 톨루엔 (Toluene)으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것이 바람직하다.
- [0073] 상기 단계 iv)의 소수성 용액은 단계 iii)에서 혼합된 용액 100중량부에 있어서, 10 내지 20중량부인 것이 바람직하다.
- [0074] 상기 소수성 용액이 상기 범위를 초과할 경우 입자 표면 반응기 주변의 소수성에 의한 입자성장 저하 또는 구형의 입자 형성과 같은 문제점이 발생할 수 있고, 상기 범위를 미달할 경우 시트형태의 입자 형성과 같은 성장 및 방향 조절의 어려움과 같은 문제점이 발생할 수 있다.
- [0075] 상기의 졸-겔(sol-gel)법을 기반으로 형성되고, 연속적 다차원을 갖는 상분법으로 두 가지 이상의 스케일의 기공 구조를 포함할 수 있다.
- [0076] 또한, 나노, 마이크로, 메조 스케일의 기공과 마크로 스케일의 기공이 혼합되어 형성된 복합 기공 구조에서 각 스케일의 기공 구조를 크기, 형태, 배열 등을 조절하여 원하는 기공 구조의 계층 기공 구조를 형성할 수 있다.
- [0077] 상기 상분법은 유기 또는 무기 전구체를 사용하여 블록 공중합체 기반의 미세 상분리(Polymerization Induced Microphase Separation, PIMS) 공정을 포함하며, 초미세 나노구조 및 다공성 고분자 물질이 형성되도록 한다.
- [0078] 섞이지 않는 두 가지 용매를 기반으로 각각 친수 또는 소수화 반응을 통해 상분리를 일으키며, 용매, 전구체의 양에 따라 기공의 크기가 조절되고 계면활성제의 사용으로 더 작은 기공 구조의 형성이 가능하다.
- [0079] 특히, 두 반응 중 화학식각 또는 용매화가 가능한 도메인의 형성을 통해 마크로 기공을 형성하고, 이렇게 형성된 마크로 기공은 연속적인 열린 기공을 형성하며 내부에 나노 기공이 형성되어 두 가지 서로 다른 스케일의 기공 구조를 보유하게 된다.
- [0080] 이렇게 형성된 기공 구조는 기본적인 오제틱(auxetic) 구조의 특성인 팽창성 구조를 통해 고인성의 특성을 가지며, 계층화 조절을 통해 뻣뻣한(stiff) 특성에서부터 유연한(flexible) 특성으로의 조절이 가능한 튜너블(tunable)한 기계적 특성 조절의 구현이 가능하다.

- [0081] 상기 단계 iii)의 반응은 실리카 전구체, 알코올 용매, 물 및 염기 촉매를 통해 가수분해시키는 것이 바람직하다.
- [0082] 가수분해는 알코올 용매, 물 및 염기 촉매 액적 내에서만 공급되며 표면장력으로 인해 다른 곳에서 핵을 형성하는 것이 아닌 하나의 방향으로만 성장을 시킨다.
- [0083] 나노섬유의 막대의 직경은 크기에 의해 고정되며, 막대의 길이 및 종횡비는 물 또는 염기 촉매의 농도를 낮출수록, 용매를 짧은 사슬로 바꾸거나 더 많은 양의 용매일수록, 온도를 높일수록 나노섬유의 길이가 길어진다.
- [0084] 상기 단계 v)의 열처리 70 내지 90℃의 온도에서 1 내지 5시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0085] 상기 단계 v)의 건조는 진공 하에서 50 내지 80℃의 온도에서 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0086] 상기의 반응 시간, 온도, 촉매 등의 공정 조건의 변화에 따라 다양한 길이 및 두께를 갖는 나노섬유의 합성이 가능하다.
- [0087] 아울러, 상기의 제조방법으로 제조된 고인성 기반의 계층화 기공 구조체를 제공한다.
- [0089] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하기로 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명한 것이다.
- [0091] **실시예 1 나노섬유(Nanofiber)의 합성**
- [0092] 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP) 5g와 1-펜타놀(1-pentanol) 50ml을 혼합하여 폴리머혼합물을 제조하였다. 상기 폴리머혼합물을 에탄올(Ethanol) 5ml, DI water 2.1ml, 시트르산나트륨(Sodium citrate) 0.5ml 및 촉매 1ml를 혼합한 용액에 넣고, 상분리 공정을 이용하여 물방울 형태로 에멀전화시킨 후, 가수분해시켰다.
- [0093] 상기 가수분해시킨 혼합물에 테트라에톡시 오르토실란(Tetra Ethyl Ortho Silicate, TEOS) 용액 1.5ml를 첨가하여 혼합용액을 제조하였다. 이후, 혼합용액을 반응오븐에 넣고 85℃의 온도에서 3시간 동안 반응시킨 후, 원심분리기를 이용해 2시간 동안 원심분리를 진행하였다.
- [0094] 원심분리를 마친 후, 에탄올(Etanol) 50ml 및 물 50ml의 혼합용매로 세척한 후, 진공 하에서 60℃의 온도로 건조시켜 나노섬유를 제조하였다.
- [0096] **실시예 2 나노섬유(Nanofiber)의 합성**
- [0097] 반응오븐에서 4시간 동안 반응시킨 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 나노섬유를 제조하였다.
- [0099] **실시예 3 나노섬유(Nanofiber)의 합성**
- [0100] 반응오븐에서 5시간 동안 반응시킨 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 나노섬유를 제조하였다.
- [0102] **실시예 4 나노섬유(Nanofiber)의 합성**
- [0103] 반응오븐에서 50℃의 온도에서 3시간 동안 반응시킨 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 나노섬유를 제조하였다.
- [0105] **실시예 5 나노섬유(Nanofiber)의 합성**
- [0106] 반응오븐에서 50℃의 온도에서 5시간 동안 반응시킨 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 나노섬유를 제조하였다.

[0108] 실시예 6 나노섬유(Nanofiber)의 합성

[0109] 반응오븐에서 50℃의 온도에서 7시간 동안 반응시킨 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 나노섬유를 제조하였다.

[0111] 실시예 7 나노섬유(Nanofiber)의 합성

[0112] 반응오븐에서 70℃의 온도에서 3시간 동안 반응시킨 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 나노섬유를 제조하였다.

[0114] 실시예 8 나노섬유(Nanofiber)의 합성

[0115] 반응오븐에서 70℃의 온도에서 5시간 동안 반응시킨 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 나노섬유를 제조하였다.

[0117] 실시예 9 나노섬유(Nanofiber)의 합성

[0118] 반응오븐에서 70℃의 온도에서 7시간 동안 반응시킨 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 나노섬유를 제조하였다.

[0120] 실시예 10 나노섬유(Nanofiber)의 합성

[0121] 반응오븐에서 90℃의 온도에서 3시간 동안 반응시킨 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 나노섬유를 제조하였다.

[0123] 실시예 11 나노섬유(Nanofiber)의 합성

[0124] 반응오븐에서 90℃의 온도에서 5시간 동안 반응시킨 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 나노섬유를 제조하였다.

[0126] 실시예 12 나노섬유(Nanofiber)의 합성

[0127] 반응오븐에서 90℃의 온도에서 7시간 동안 반응시킨 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 나노섬유를 제조하였다.

[0129] 실시예 13 나노섬유(Nanofiber)의 합성

[0130] 반응오븐에서 120℃의 온도에서 3시간 동안 반응시킨 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 나노섬유를 제조하였다.

[0132] 실험예 1 SEM 분석(85℃, 3시간, 4시간, 5시간)

[0133] 반응 시간에 따른 나노섬유 길이의 변화를 확인하기 위해 반응온도 85℃, 반응시간은 3시간, 4시간, 5시간으로 증가시키면서 SEM 분석을 진행하였다. 도 1을 참고하면 실리카 전구체의 반응 시간을 증가시켰을 때 성장된 나노섬유의 길이가 증가된 것을 확인할 수 있었다. 이때, 3시간의 반응시간에서 나노섬유의 응집이 발견되었으며, 따라서 3시간의 반응시간은 나노섬유의 성장에 충분하지 않은 반응시간임을 확인하였다.

[0135] **실험예 2 FT-IR 분석**

[0136] 성장된 나노섬유의 소재를 분석하기 위해 FT-IR 분석을 진행하였다. 도 2를 참고하면 1073 cm^{-1} 과 800 cm^{-1} 의 피크를 나타냄에 따라, 성장된 나노섬유는 규소산화물(실리카)로 Si-O-Si 결합이 존재함을 알 수 있었다. 또한, 3200 cm^{-1} 의 피크를 나타냄에 따라 형성된 나노섬유는 표면에 수산화기(hydroxyl group, -OH)가 존재함을 알 수 있었다.

[0138] **실험예 3 시간에 따른 나노섬유(Nanofiber)의 길이와 직경 변화 분석**

[0139] 시간에 따른 나노섬유의 길이와 직경(두께) 변화를 확인하기 위해, 반응시간을 3시간, 4시간, 5시간으로 증가시키면서 SEM 분석을 진행하였다. 도 3을 참고하면, 반응시간을 3시간에서 5시간으로 증가시켰을 때 나노섬유의 길이는 약 48%, 두께는 5% 증가함을 확인할 수 있었다. 따라서 형성된 나노섬유의 길이와 두께는 반응시간에 따라 증가하는 것을 알 수 있었다.

[0141] **실험예 4 비표면적과 기공크기 분포 분석**

[0142] 나노섬유의 길이에 따른 비표면적과 평균 기공크기 분포를 확인하기 위해 나노기공을 갖는 물질의 비표면적과 평균 기공크기/분포 및 부피를 측정하는 Brunauer-Emmett-Teller(BET)를 이용하여 분석을 진행하였다. 도 4 및 표 1을 참고하면, 나노섬유의 길이가 각각 7, 8, $10\text{ }\mu\text{m}$ 일 때, 비표면적은 209, 223, $247\text{ m}^2/\text{g}$ 으로 측정되었으며, 평균 기공크기는 약 4.9, 6.8, 8.7 nm 로 증가함을 확인할 수 있었다. 따라서 나노섬유의 길이가 증가함에 따라 비표면적 및 평균 기공크기가 모두 증가함을 알 수 있었다.

표 1

[0144]

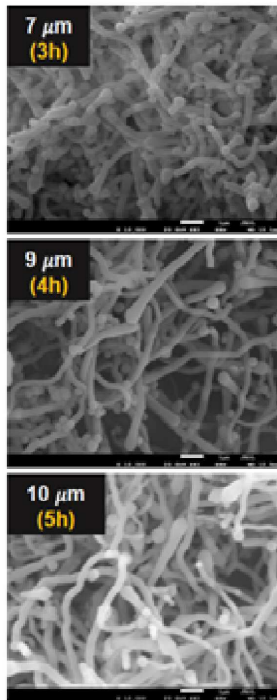
시간	3	4	5
비표면적(Specific surface area, m^2/g)	209	223	247
전체 기공의 양(Total pore volume, cc/g)	1,962	1,755	1,626
평균 기공크기(Average pore size, nm)	4,909	6,835	8,671

[0146] **실험예 5 SEM 분석(온도와 시간에 따른 길이 직경 변화)**

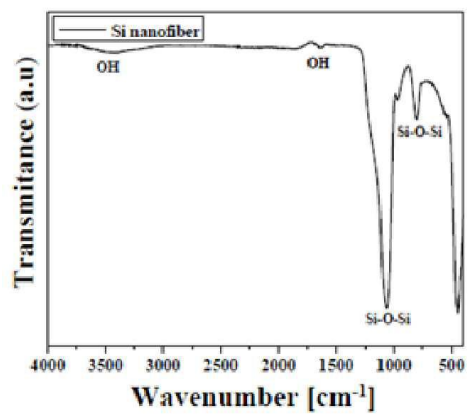
[0147] 나노섬유의 성장 거동을 확인하기 위해 반응온도 50, 70, 90, 120°C , 반응시간 3, 5, 7시간의 조건 하에 SEM 분석을 진행하였다. 도 5를 참고하면, 낮은 온도 조건에서는 직선의 나노섬유 형성이 가능함을 확인할 수 있으며, 반응온도를 증가할수록 길고 비선형 형태의 나노섬유가 형성됨을 확인할 수 있다. 또한, 120°C 이상의 온도로 반응을 진행하면 나노섬유가 자라지 않고 나노입자 형태로 존재하여 졸-겔 반응이 일어나지 않음을 확인할 수 있다.

도면

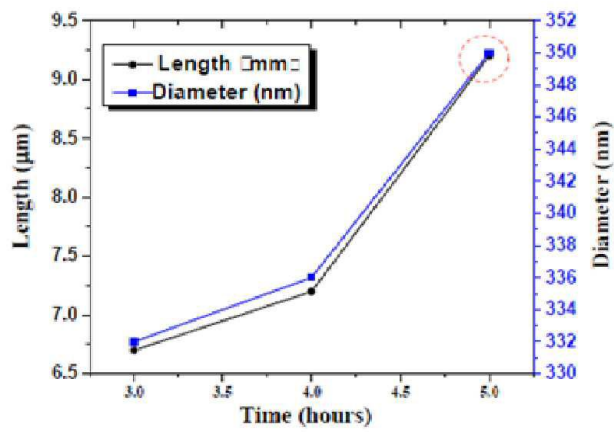
도면1



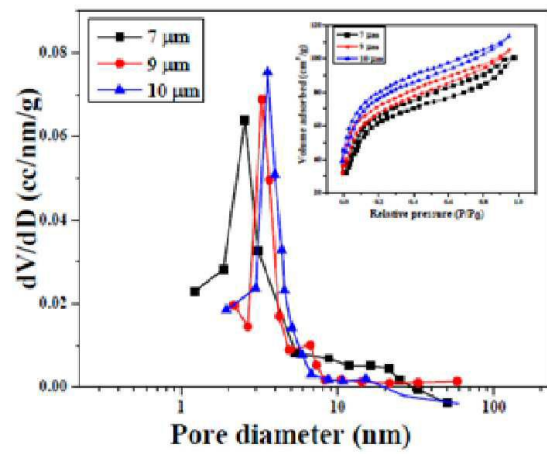
도면2



도면3



도면4



도면5

