

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0020759

(43) 공개일자 2022년02월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C04B 38/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C04B 38/007 (2013.01)**C04B 38/0045** (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0053083

(22) 출원일자 2021년04월23일

심사청구일자 2021년04월23일

(30) 우선권주장

1020200101308 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

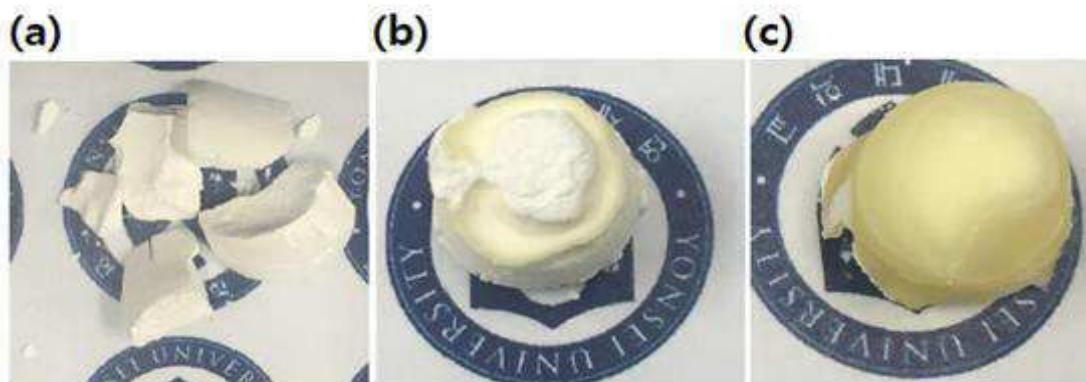
노경규

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **고강도 기반의 계층화 기공구조 및 이의 합성 방법****(57) 요약**

본 발명은 고강도 기반의 계층화 기공구조 및 이의 합성 방법에 관한 것으로서, 준 카고메(Quasi-Kagome) 구조로의 나노/마이크로 기공구조의 도입과 다양한 모양과 스케일로의 마크로 기공구조의 도입을 통한 계층화 기공구조체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 나노(Nano) 기공 또는 마이크로(Micro) 기공 중 하나 이상과 마크로(Macro)

(뒷면에 계속)

대표도 - 도6

기공이 상호연결되어 계층적 기공구조를 형성하고, 뼈대 구조로서 마크로(Macro) 기공 구조체가 형성되고, 계층 구조의 뼈대 구조로서 나노(Nano) 기공 또는 마이크로(Micro) 기공 중 하나 이상이 준 카고메(Quasi-Kagome) 구조의 기공 구조체로 형성된 고강도 기반의 계층화 기공 구조체에 대한 것이다.

본 발명의 상기 고강도 기반의 계층화 기공 구조체의 제조방법은 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 기공구조체를 형성하는 단계 및 v) 상기 단계 iv)의 기공구조체를 건조하여 결정화하는 단계를 포함하며, 전구체, 용매의 비율 및 촉매에 의한 반응속도에 의해 기공의 크기 및 형태를 조절하고, 계면활성제 투입을 통해 상 분리 정도를 조절하여 기공 구조의 특성을 조절함으로써, 기계적 강도 조절이 가능하며, 물질의 성장과 발현특성을 결정하는 리간드(ligand) 반응 부위(site) 조절, 기공 분포(distribution) 조절 등 기공구조 구현에 관여할 수 있는 합성 공정 변수에 대한 세부적인 조절이 가능한 효과가 있다.

(52) CPC특허분류

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

이규연

서울특별시 송파구 올림픽로 435 파크리오아파트
225동 2101호

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 매크로(Macro) 기공이 상호연결되어 계층적 기공구조를 형성하고,

뼈대 구조로서 매크로(Macro) 기공 구조체가 형성되고,

계층구조의 뼈대 구조로서 나노(Nano) 기공 또는 마이크로(Micro) 기공 중 하나 이상이 준 카고메(Quasi-Kagome) 구조의 기공 구조체로 형성된,

고강도 기반의 계층화 기공 구조체.

청구항 2

제1항에 있어서,

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

청구항 3

제1항에 있어서,

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

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 매크로 기공은 1 ~ 100 μm 사이즈의 기공인 것을 특징으로 하는 고강도 기반의 계층화 기공 구조체.

청구항 5

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 기공구조체를 형성하는 단계; 및

v) 상기 단계 iv)의 기공구조체를 건조하는 단계;를 포함하는 제1항의 고강도 기반의 계층화 기공 구조체의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 단계 iv)에서 졸-겔 반응 공정에서는 친수성 용매를 사용하여 졸(sol)의 겔화를 유도하여 나노(nano-) 또는 마이크로(micro-) 스케일(scale)의 기공구조를 형성하고, 겔화 후 친유성 용매의 제거를 통해 매크로(macro-

) 스케일(scale)의 기공구조를 형성하는 것을 특징으로 하는 고강도 기반의 계층화 기공 구조체의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 단계 iv)에서 졸-겔 반응 공정에서는 상분리 현상으로 서로 섞이지 않는 두 용매를 이용하여 고체(solid) 파트와 유체(fluid) 파트로 나누어 반응시키고, 여기서 고체 파트에서는 1 nm ~ 1 μ m의 나노(nano-) 또는 마이크로(micro-) 스케일(scale)의 기공구조를 형성하고, 유체 파트는 1 ~ 100 μ m 크기의 마크로(macro-) 스케일(scale)의 기공구조를 형성하여 계층화 기공구조를 이루도록 하는 것을 특징으로 하는 고강도 기반의 계층화 기공 구조체의 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 단계 v) 이후에 열처리하여 결정화하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고강도 기반의 계층화 기공 구조체의 제조방법.

청구항 9

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 고강도 기반의 계층화 기공 구조체를 포함하는 기능성 재료.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고강도 기반의 계층화 기공구조 및 이의 합성 방법에 관한 것으로서, 준 카고메(Quasi-Kagome) 구조로의 나노/마이크로 기공구조의 도입과 다양한 모양과 스케일로의 마크로 기공구조의 도입을 통한 계층화 기공구조체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 다공성 소재의 경우, 초단열 및 내열 특성과 초경량 특성을 가지고 있어 필터, 바이오, 단열재, 전자부품 등 다양한 분야에서 적용이 가능하여 기능성 소재로 각광받고 있는 소재로 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나 재료의 기공도가 증가함에 따라 재료의 파괴강도(flexural strength)와 탄성도(elastic modulus)가 크게 감소하는 현상이 발생하며 특히 응력집중 현상에 의한 기계적 특성의 열화는 이러한 다공성 세라믹에서 매우 뚜렷하게 발현되고 있다.

[0005] 그러나 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 구조이다. 스피쿨 구조는 계층화 기공구조라는 독특한 형태로 macro-, micro-, nano-scale의 3차원 구조를 계층적으로 형성하고 이러한 계층 구조가 모여 하나의 생물학적 구조체를 형성한다. 이 구조는 대부분 무기성분으로 구성되었으며 높은 기계적 안정성을 가지는 특성으로 인해 ‘깨지지 않는 유리’ 개발 가능성으로 주목을 받았던 소재이나, 아직까지 응용화할 수 있는 실질적인 합성기술이 확보되지 않는 추세이다.

[0007] 한편, 새로운 다공질 재료로서 주기적인 트러스 구조가 보고되어 있다(H.N.G. Wadley, N.A. Fleck, A.S. Evans, 2003, Composite Science and Technology, Vol.63, pp.2331-2343). 규칙적인 형태를 갖추며 정밀한 계

산을 통해 최적의 강도를 갖도록 설계된 트러스 구조는 허니콤(honeycomb) 격자에 버금가는 기계적 물성을 가지면서 내부가 개방되어 공간을 활용할 수 있는 이점이 있다. 가장 일반적인 트러스 형태는 피라미드(pyramid) 트러스이다. 4개의 정삼각형 격자가 경사면을 이루고, 정사각형 격자는 아랫(또는 윗)면은 이루고 있어 사각형 형태의 판 구조물을 만들기 유리하다. 다른 트러스구조로서 정사면체와 정팔면체가 조합된 형태의 옥테트(Octet) 트러스(R. Buckminster Fuller, 1961, US Patent 2,986,241)를 들 수 있다. 트러스의 각 요소가 서로 정삼각형을 이루고 있다. 그 이후, 옥테트 트러스를 변형한 카고메(Kagome) 트러스가 발표되었다(S. Hyun, A.M. Karlsson, S. Torquato, A.G. Evans, 2003, Int. J. of Solids and Structures, Vol.40, pp.6989-6998). 압축이나 인장 하중이 작용할 때 옥테트나 카고메 트러스는 피라미드 트러스에 비해 무게대비 강도가 약간 우월하며, 카고메 트러스는 옥테트 트러스에 비해 트러스요소의 길이가 1/2에 불과하여 트러스 구조의 주요 파손 기구인 좌굴에 대한 저항이 크며 내부에 8면체의 큰 공간을 가지고 있어서 내부 공간의 활용성이 우수하다.

[0009] 준 카고메(Quasi-Kagome) 구조는 자연계에 존재하지 않는 가장 강도가 높은 인공 구조 중 하나로 트러스 형태를 구성하는 부재가 한 개의 절점에 모이지 않고 서로 어긋나면서 일종의 틈새를 형성하는 형태를 가지고 있다. 이에 따라 무게대비 강도와 소성변형 에너지 흡수율 면에서 매우 탁월한 성능을 가지고 전단하중 및 압축하중 모두 지지 가능한 이력형 댐퍼의 기능을 가지며 전단강도가 최대 점에 도달한 후 소성 영역에 진입하면서 강도가 일정하게 유지되며 안정적이고 직사각형에 가까운 이력 거동에 의해 매우 큰 에너지 흡수능력과 강도를 유지한다.

[0011] 준 카고메 기공 구조의 경우 주로 0D 기반의 콜로이드성(colloidal) 구조를 갖고 콜로이드(colloid)의 결합이 취약하여 기공률이 증가할수록 기계적 강도의 저하가 나타난다. 이를 해결하기 위해 2 - 200 nm 크기의 두께를 갖는 1D 나노선 및 2D 나노시트를 0.5 - 50 μm 까지 성장시켜 수십 나노 스케일(nano-scale) 기공구조를 보유한 준 카고메 형태의 유닛 셀(unit cell)을 클릭 화학(click chemistry) 등을 통해 고차원화를 달성할 수 있다. 클릭 화학(click chemistry)은 나노입자의 표면 화학을 조절하여 짧은 시간에 겔화(gelation) 시키는 기술이다. 이러한 기술은 표면에 Diels-Alder, Glaser-Hay coupling 등의 반응을 이용하여 순간적인 반응을 유도하고, 1D 나노선 및 2D 나노시트의 화학결합 도입이 가능하며 나노선 표면에 도입된 리간드 종류, 반응성, 길이, distribution, electronegativity 및 crosslinking density에 따른 기계적 강도 조절을 가능하게 한다.

[0013] 이에, 본 발명자들은 차원 성장 제어를 통한 기계적 물성을 향상시키고자 스피쿨 구조에서 나타나는 계층화 기공구조의 도입을 통해 최종적으로는 기계적으로 견고한 고강도의 계층화 기공구조를 개발하기 위해 노력한 결과, 계층화 기공구조의 뼈대 구조를 준 카고메 구조 기반의 나노/마이크로 기공구조체로 형성하며 뼈대 구조로 형성되는 마크로 기공구조의 모양과 크기를 조절하여, 준 카고메 구조 기반의 나노/마이크로 기공구조체에 기인하는 고강도 특성을 가지고, 마크로 기공구조의 모양과 크기에 의존하는 뻣뻣한(stiff) 특성에서부터 신축성(flexible) 특성으로의 조정가능(tunable)한 특성을 가지는 새로운 기공구조체를 합성함으로써, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 본 발명의 목적은 기공구조에서 발현되는 기공률의 증가에 따른 기계적 강도의 저하 문제를 해결하고자 기계적으로 안정하고 고강도 특성을 나타내는 준 카고메 구조로의 나노/마이크로 기공구조의 도입과 다양한 모양과 스케일로의 마크로 기공구조의 도입을 통한, 고강도 기반의 계층화 기공 구조체를 제공하는 것이다.

[0016] 본 발명의 또 다른 목적은 물질의 성장과 발현특성을 결정하는 리간드(ligand) 반응 부위(site) 조절, 기공 분포(distribution) 조절 등 기공구조 구현에 관여할 수 있는 합성 공정 변수에 대한 세부적인 조절을 도입하여 상기 본 발명에 따른 준 카고메 구조 기반 계층화 기공 구조체를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0018] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 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 준 카고메(Quasi-Kagome) 구조의 기공 구조체로 형성된, 고강도 기반의 계층화 기공 구조체를 제공한다.
- [0019] 또한, 본 발명은 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 기공구조체를 형성하는 단계; 및, v) 상기 단계 iv)의 기공구조체를 건조하는 단계;를 포함하는 상기 본 발명에 따른 고강도 기반의 계층화 기공 구조체의 제조방법을 제공한다.
- [0020] 아울러, 본 발명은 상기 본 발명에 따른 고강도 기반의 계층화 기공 구조체를 포함하는 필터, 단열재, 바이오부품 또는 전자부품 등 다양한 기능성 재료를 제공한다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명에 따라 형성된 계층화 기공 구조체는 마크로 스케일(macro-scale)에서 나노 스케일(nano-scale)까지의 기공을 보유한 3차원 계층화 기공구조로서, 준 카고메 구조 기반의 나노/마이크로 기공구조체에 기인하는 고강도 특성을 가지고, 마크로 기공구조의 모양과 크기에 의존하는 뻣뻣한(stiff) 특성에서부터 신축성(flexible) 특성으로의 조정가능(tunable)한 특성을 가지므로, 기공구조에서 발현되는 기공률의 증가에 따른 기계적 강도의 저하 문제를 해결할 수 있다.
- [0023] 본 발명에 따른 고강도 기반의 계층화 기공 구조체의 제조방법은 전구체, 용매의 비율 및 촉매에 의한 반응속도에 의해 기공의 크기 및 형태를 조절하고, 계면활성제 투입을 통해 상 분리 정도를 조절하여 기공구조의 특성을 조절함으로써, 기계적 강도 조절이 가능하다.
- [0024] 또한, 본 발명에 따른 고강도 기반의 계층화 기공 구조체의 제조방법은 물질의 성장과 발현특성을 결정하는 리간드(ligand) 반응 부위(site) 조절, 기공 분포(distribution) 조절 등 기공구조 구현에 관여할 수 있는 합성 공정 변수에 대한 세부적인 조절이 가능하다.
- [0025] 본 발명의 한가지 실시예로 $MgCl_2$ 의 전구체를 사용하여 물과 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone)와 혼합을 통해 섞이지 않는 두 용액을 기반으로 마크로 크기의 기공을 형성하고 폴리프로필렌 옥사이드(polypropylene oxide)의 도입을 통해 epoxide-assisted 겔화를 진행하여 나노기공을 형성하여, 3차원 계층화된 MgO 기공구조체를 합성하였으며, 이런 합성법은 간단한 과정을 거치므로 재현성이 뛰어나고 생산성과 경제성이 우수하여 여러 가지 분야에서 응용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 카고메(Kagome) 특성의 계층구조 모식도를 보여주는 그림이다.
- 도 2는 본 발명의 한가지 실시예로서 고강도 MgO 계층화 기공구조 합성법을 보여주는 그림이다.
- 도 3은 본 발명의 한가지 실시예에서 합성한 MgO 기공 구조체의 계층 기공 구조 및 기공 형성을 확인하기 위한 SEM 촬영 이미지이다.
- 여기서, 도 3의 a, b 및 c는 각각 5,000배, 15,000배, 60,000배로 확대한 SEM 촬영 이미지이다.
- 도 4는 본 발명의 한가지 실시예에서 합성한 MgO 기공 구조체의 형성을 확인하기 위해 EDS 분석결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 한가지 실시예에서 합성한 MgO 기공 구조체의 형성을 확인하기 위해 FT-IR 분석결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 본 발명의 한가지 실시예에서 합성한 MgO 모놀리스(monolith) 샘플을 보여주는 사진이다.

여기서, 도 6의 a, b 및 c는 각각 메탄올(methanol)과 전구체($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)의 몰비를 0.65, 1.3, 1.5 일 때 모놀리스 형태로 형성된 샘플이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하도록 한다.
- [0029] 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.
- [0030] 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.
- [0031] 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.
- [0033] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [0035] 본 발명은 나노(Nano) 기공 또는 마이크로(Micro) 기공 중 하나 이상과 매크로(Macro) 기공이 상호연결되어 계층적 기공구조를 형성하고, 뼈대 구조로서 매크로(Macro) 기공 구조체가 형성되고, 계층구조의 뼈대 구조로서 나노(Nano) 기공 또는 마이크로(Micro) 기공 중 하나 이상이 준 카고메(Quasi-Kagome) 구조의 기공 구조체로 형성된, 고강도 기반의 계층화 기공 구조체를 제공한다.
- [0037] 상기 나노 기공은 1 ~ 100 nm 사이즈의 기공인 것이 바람직하다.
- [0038] 상기 나노 기공이 1 nm 미만으로 형성된다면, 기공률의 저하로 나노 기공구조체 형성이 어려운 상태가 되어 문제가 발생하고, 나노 기공이 100 nm 사이즈를 초과한다면 기공률이 너무 높아 구조체를 형성하기 위한 고체 물질을 가정하기 어려워져 원하는 모양으로 나노 기공구조체를 제조하는데 어려움이 있다.
- [0040] 상기 마이크로 기공은 0.1 ~ 1 μm 사이즈의 기공인 것이 바람직하다.
- [0041] 상기 마이크로 기공이 0.1 μm 미만으로 형성된다면, 기공률이 저하되어 마이크로 기공 구조체 형성 자체가 어려운 문제가 발생하고, 마이크로 기공 크기가 1 μm 를 초과하면, 기공률이 너무 높아 구조체를 형성하기 위한 고체 물질을 가정하기 어려워져 원하는 모양으로 마이크로 기공구조체를 제조하는데 어려움이 있다.
- [0043] 상기 매크로 기공은 1 ~ 100 μm 사이즈의 기공인 것이 바람직하다.
- [0044] 상기 매크로 기공이 1 μm 사이즈 미만으로 형성된다면, 기공률이 저하되어 매크로 기공 구조체 형성 자체가 어려운 문제가 발생하고, 매크로 기공 크기가 100 μm 를 초과하면, 기공률이 너무 높아 구조체를 형성하기 위한 고체 물질을 가정하기 어려워져 원하는 모양으로 매크로 기공구조체를 제조하는데 어려움이 있다.
- [0046] 상기 고강도 기반의 계층화 기공 구조체를 제조하는 과정은 아래와 같다.
- [0048] 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 기공구조체를 형성하는 단계 및 v) 상기 단계 iv)의 기공구조체를 건조하는 단계를 포함한다.

[0050] 먼저, i) 고분자 템플레이트 용액을 제조하는 단계를 제공한다.

[0051] 상기 고분자 템플레이트 용액은 폴리아크릴릭애씨드 (poly acrylic acid), 폴리아크릴아마이드 (poly acrylamide) 및 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone)로 이루어진 군에서 선택된 1종을 사용할 수 있다.

[0053] 다음으로, ii) 전구체 용액을 제조하는 단계를 제공한다.

[0054] 상기 전구체 용액은 금속 니트라이드계(metal nitride), 클로라이드계(chloride)계 산화물을 이용할 수 있으며, 바람직하게는 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 을 사용할 수 있다.

[0055] 상기 전구체 용액을 제조하는데 쓰이는 용매는 초순수 (DI water), 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 아세톤으로 이루어진 군에서 선택된 1종을 이용할 수 있다.

[0057] 다음으로, iii) 상기 고분자 템플레이트 용액에 전구체 용액을 혼합 및 반응시키는 단계를 제공한다.

[0058] 상기 혼합 및 반응은 가열, 냉각 과정을 포함할 수 있다.

[0059] 상기 가열은 40 내지 55℃에서 15 내지 25분간 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0060] 상기 가열온도, 시간 최소범위에 미달될 경우, 고분자 템플레이트가 수용액에 녹지 않는 문제점이 발생하며, 가열온도, 시간 최대범위를 초과할 경우, 메탄올이 증발하여 용매로서 역할을 하지 못하는 문제가 발생한다.

[0062] 상기 냉각은 -5 내지 5℃에서 30초 내지 2분 간 스티어링(stirring)하여 진행하는 것이 바람직하다.

[0063] 상기 냉각 온도, 시간 최소범위에 미달될 경우, 수용액이 얼어버려 스티어링 과정을 진행할 수 없게 되는 문제가 발생하며, 냉각 온도, 시간 최대범위를 초과할 경우, 충분히 냉각되지 않아 반응이 빨리 일어나 기공구조 형성에 문제가 발생한다.

[0065] 다음으로, iv) 상기 단계 iii)에서 혼합된 용액을 소수성 용액에 침적하여 졸-겔 반응시켜 기공구조체를 형성하는 단계를 제공한다.

[0066] 상기 졸-겔 반응 공정에서는 친수성 용매를 사용하여 졸(sol)의 겔화를 유도하여 나노(nano-) 또는 마이크로(micro-) 스케일(scale)의 기공구조를 형성하고, 겔화 후 친유성 용매의 제거를 통해 마크로(macro-) 스케일(scale)의 기공구조를 형성하는 것이 바람직하다.

[0068] 상기 졸-겔 반응 공정에서는 상분리 현상으로 서로 섞이지 않는 두 용매를 이용하여 고체(solid) 파트와 유체(fluid) 파트로 나누어 반응시키고, 여기서 고체 파트에서는 1 nm ~ 1 μm의 나노(nano-) 또는 마이크로(micro-) 스케일(scale)의 기공구조를 형성하고, 유체 파트는 1 ~ 100 μm 크기의 마크로(macro-) 스케일(scale)의 기공구조를 형성하여 계층화 기공구조를 이루도록 하는 것이 바람직하다.

[0070] 다음으로, v) 상기 단계 iv)의 기공구조체를 건조하는 단계를 제공한다.

[0071] 상기 건조는 35 내지 45℃에서 22 내지 26시간 동안 진행되는 것이 바람직하다.

[0072] 상기 건조온도 최소 범위에 미달될 경우, 완전히 건조되지 못하는 문제가 발생하며, 건조온도 최대 범위를 초과할 경우, 건조가 빠르게 일어나 기공구조가 붕괴되는 문제가 발생한다.

[0074] 선택적으로, 상기 단계 v) 이후에 열처리를 하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0076] 이하, 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하기로 한다. 이들 실시예 및 실험예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예 및 실험예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명한 것이다.

[0078] <실시예 1> 고강도 MgO 계층화 기공 구조체의 합성

[0079] 0.65, 13. 및 1.5 mol의 각각의 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 7.5 mL의 메탄올(MeOH) 및 1.6 g의 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP)을 혼합한 후, 50℃에서 20분 동안 교반하여 균일한 투명 용액을 형성하였다.

[0080] 그런 다음, 0.28 ml의 폴리프로필렌 옥사이드(polypropylene oxide)를 약 얼음물에 냉각하여 교반하면서 상기 용액에 투입하였다.

[0081] 그런 다음, 생성된 균일 용액을 상온(25℃)에서 24시간 동안 겔(gel)-졸(sol) 반응을 진행시켜 숙성(aging)한 후, 60℃에서 12시간 동안 3번 방치시켰다.

[0082] 그런 다음, 40℃에서 24시간 동안 건조시켰다.

[0083] 그런 다음, 형성된 MgO monolith를 공기 중에서 열처리하여 MgO monolith를 결정화시켰다.

[0085] <실험예 1> 고강도 MgO 계층화 기공 구조체의 구조 분석

[0086] (a) SEM 분석

[0087] <실시예 1>에서 합성한 MgO monolith 겔정을 다양한 배율(5,000배, 15,000배 및 60,000배)의 필드 방사 주사전 자현미경(field emission scanning electron microscopy)(FESEM; JEOL, JSM-7001F, Japan))을 통해 구조를 분석하였다.

[0088] 그 결과, 도 3에 나타난 바와 같이 SEM 이미지를 각각 5,000, 15,000, 60,000배로 확대해서 찍을 때 계층기공구조의 형성을 확인하였고, 약 1 μm 이상의 마크로 기공의 형성을 확인하였고 그 내부에 수 내지 수 십 나노 크기의 나노 기공의 형성을 확인하였다.

[0090] (b) X선 분광 분석

[0091] <실시예 1>에서 합성한 MgO monolith 겔정을 에너지 분산형 X-선 분광 시스템(Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS)를 통해 원소를 분석하였다.

[0092] 그 결과, 도 4에 나타난 바와 같이 원소 분석을 통해 MgO가 형성되었음을 확인할 수 있었다.

[0094] (c) FT-IR 분석

[0095] <실시예 1>에서 합성한 MgO monolith 겔정을 푸리에변환 적외선 분광(Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR) 시스템(Perkin Elmer, USA)을 이용하여 FT-IR을 분석하였다.

[0096] 그 결과, 도 5에 나타난 바와 같이 물비의 증가에 따라서 -OH 피크 즉 하이드록실 그룹(hydroxylgroup)의 강도(intensity)가 감소하였고 1.5 M 일 때 $3600cm^{-1}$ 부근에서 $Mg(OH_2)$ 에서 형성된 하이드록실 그룹이 관찰되었다. 이는 전구체의 비율이 증가하면서 반응성이 높아지고 표면 하이드록실 그룹의 수가 줄어든 결과이다.

[0098] 이를 통해 두 가지 이상, 나노 기공과 마크로 기공구조의 동시 형성이 가능하고 주로 사용되는 SiO_2 기공구조가

아닌 MgO를 이용한 계층 집합 기공 구조의 형성으로 계층화 구조형성 가능함을 확인하였다.

[0100] <실험예 2> 고강도 MgO 계층화 기공 구조체의 시각적 분석

[0101] <실시예 1>에서 합성한 메탄올(methanol)과 전구체($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)의 몰비가 다른 다양한 MgO monolith 샘플을 시각적으로 관찰하였다.

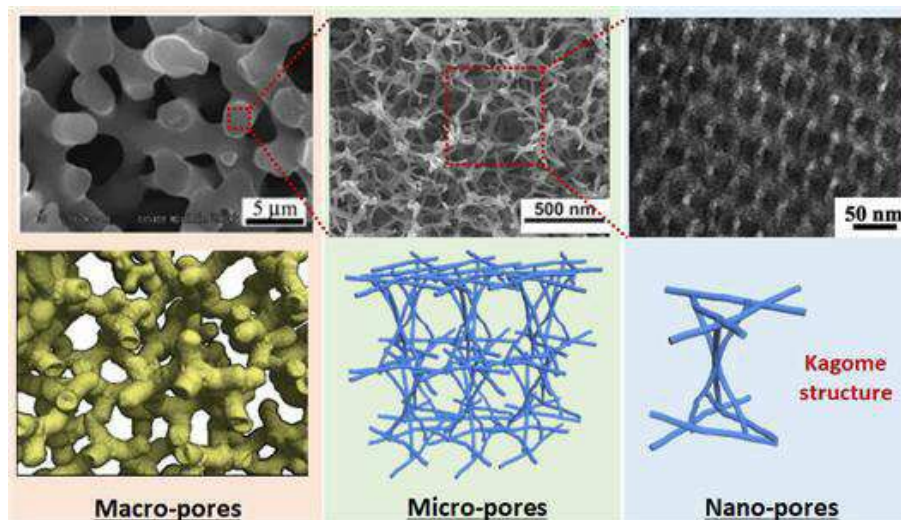
[0102] 그 결과, 도 6에 나타난 바와 같이 메탄올(methanol)과 전구체 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)의 몰비를 0.65, 1.3, 1.5로 가져갈 때 파우더에서 monolith 형태로 형성이 되었고, 메탄올(methanol)/전구체($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) = 0.65 일때는 파우더, 메탄올 (methanol)/전구체 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) = 1.5 일때는 monolith가 형성되는 것을 확인하였다.

산업상 이용가능성

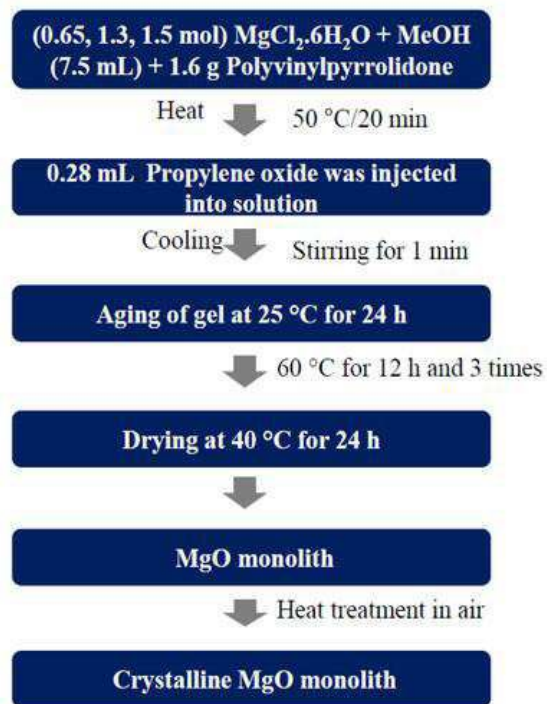
[0104] 최근까지 단일 나노기공 세라믹 소재가 가지는 고유의 단열성, 경량성, 다공성 등의 장점만을 이용하는 추세가 지속되어 왔으나, 나노기공 세라믹 소재의 취성과 고온 불안정성 등이 단점으로 작용할 수 있는 극한 산업 분야에서는 사용이 제한적이다. Scale의 고차원화를 통해 성장 메커니즘을 규명하여 재료 자체의 성장 방향, 형태를 조절하여 고강도 특성의 준 카고메 구조를 구현하고 tunable한 기계적 강도 제어기술을 통해 고차원적인 계층화 기공구조를 제작하여 기존 소재와 달리 높은 기계적 강도를 가지는 고다공성 세라믹 소재의 개발로부터 기존 소재의 한계극복 방안의 제시가 가능하다. 또한 기존에 단일 강도로 적용하지 못했던 새로운 분야에 적용 및 기능부여를 통한 나노기술 응용영역 확대가 가능하다. 수년 간 연구되어 왔으나 실제적인 구현에 도달하지 못한 생체구조적 소재에 대해 괄목할 만한 미래 원천 기술로 자리잡을 수 있을 것이며, 이러한 구조가 가지는 고안정성과 각종 발현 특성을 활용하여 무궁무진한 미래 산업 분야로의 응용 연계 연구가 가능하다.

도면

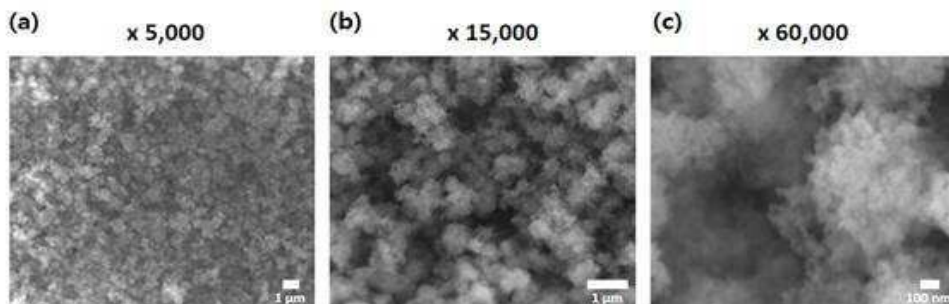
도면1



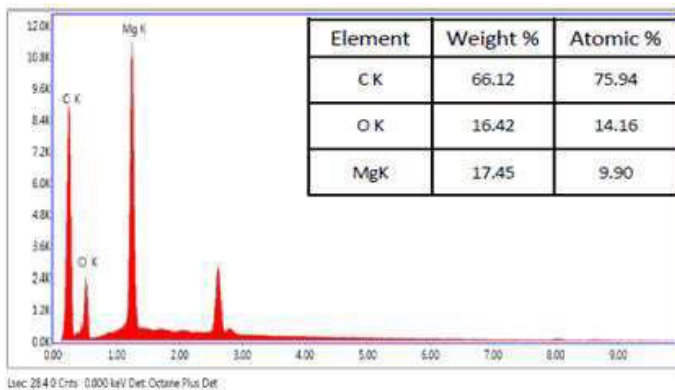
도면2



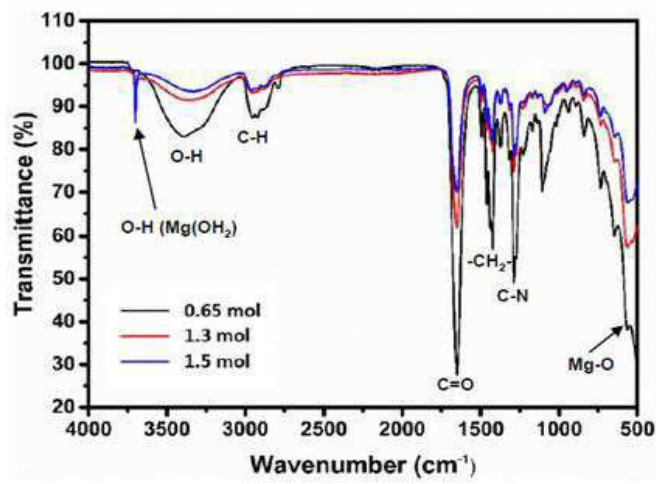
도면3



도면4



도면5



도면6

