



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년02월23일

(11) 등록번호 10-1596786

(24) 등록일자 2016년02월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B82B 3/00 (2006.01) **B82B 1/00** (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

(21) 출원번호 10-2009-0130574

(22) 출원일자 2009년12월24일

심사청구일자 2014년07월31일

(65) 공개번호 10-2010-0075764

(43) 공개일자 2010년07월05일

(30) 우선권주장

JP-P-2008-330185 2008년12월25일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

J. Am. Ceram. Soc. 2006, Vol. 89(6),
pp.1861-1869.

Polymer Preprints, 2003, Vol. 44(2), pp.
65-66.

(73) 특허권자

고쿠리츠 다이가쿠 호우정 신슈 다이가쿠

일본국 390-8621 나가노켄 마츠모토시 아사히
3-1-1

니혼바이런 가부시기가이샤

일본 도쿄도 주오구 츠키지 5초메 6반 4고

(72) 발명자

무라카미 야수시

일본 나가노 우에다-시 토키다 3-15-1 신슈 대학
섬유학부 내

우사미 히사나오

일본 나가노 우에다-시 토키다 3-15-1 신슈 대학
섬유학부 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 신우, 이상현

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 정명주

(54) 발명의 명칭 무기 나노 파이버의 제조 방법

(57) 요약

티탄알콕시드나 지르코늄알콕시드 등의 반응성이 높은 금속 알콕시드로부터, 유기 폴리머를 사용하지 않고, 무기 나노 파이버를 제작하는 방법, 특히 장시간 안정하게 제작할 수 있는 방법을 제공한다.

무기 성분을 주재료 하는 졸 용액을 사용해서 정전 방사법에 의해 무기 나노 파이버를 제조하는 방법에 있어서, 상기 졸 용액이 반응성이 높은 금속 알콕시드와 염촉매를 함유하고, 상기 염촉매가 N-N 결합, N-O 결합, N-C=N 결합 또는 N-C=S 결합을 가지는 아민계 화합물인 것을 특징으로 한다.

(72) 발명자

니시카와 토모히로

일본 나가노 우에다-시 토키다 3-15-1 신슈 대학
섬유학부 내

타라오 타카시

일본 이바라키 코가-시 키타토네 7 니혼 바이런 가
부시키키가이샤 내

와타나베 리에

일본 이바라키 코가-시 키타토네 7 니혼 바이런 가
부시키키가이샤 내

카와베 마사아키

일본 이바라키 코가-시 키타토네 7 니혼 바이런 가
부시키키가이샤 내

니시타니 타카시

일본 이바라키 코가-시 키타토네 7 니혼 바이런 가
부시키키가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

무기 성분을 주체로 하는 졸 용액을 사용해서 정전 방사법에 의해 무기 나노 파이버를 제조하는 방법에 있어서, 상기 졸 용액이, 티타늄, 지르코늄, 알루미늄, 주석, 및 하프늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 알콕시드와, 염촉매를 포함하고,

상기 염촉매가, N-N 결합, N-O 결합, N-C=N 결합 또는 N-C=S 결합을 가지는 아민계 화합물인 것을 특징으로 하는, 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 졸 용액이, 금속 알콕시드의 반응성을 제어하기 위한 첨가제를 더욱 포함하는 것인, 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항 기재의 졸 용액을 사용해서 정전 방사법에 의해 무기계 겔 상(狀) 세섬유(細纖維)를 형성한 후, 열처리를 행한, 금속 알콕시드의 미반응의 알콕시기가 잔존하고 있는 무기 나노 파이버.

청구항 4

제1항 또는 제2항 기재의 졸 용액을 사용해서 정전 방사법에 의해 무기계 겔 상(狀) 세섬유(細纖維)를 형성한 후, 열처리를 행한, 마이크로 구멍을 가지는 무기 나노 파이버.

발명의 설명

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 티탄 알콕시드나 지르코늄 알콕시드 등의 반응성이 높은 금속 알콕시드로부터, 유기 폴리머를 사용하지 않고, 무기 나노 파이버를 제작하는 방법에 관한 것이다. 특히 장시간 안정하게 제작할 수 있는 방법에 관한 것이다.

[0002]

배경 기술

[0003] 정전 방사법(靜電 紡絲法)을 사용해서 무기계 나노 파이버를 제작하는 방법으로서, 금속 알콕시드와 유기 폴리머로 된 전구체(前驅體) 용액을 방사(紡絲) 후에 소성(燒成)하는 방법, 또는, 금속 알콕시드로부터 유기 폴리머를 사용하지 않고 제작한 예사성(曳絲性)의 졸(ゾル) 용액을 방사하는 방법이 알려져 있다.

[0004] 금속 알콕시드와 유기 폴리머로 된 전구체 용액으로부터 방사하는 예로서, 비특허 문헌 1, 특허 문헌 1등이 있으나, 섬유화를 행하기 위해서 전구체 용액 중에 다량의 유기 폴리머를 사용하고 있기 때문에, 소성 후의 무기 나노 파이버가 다공화(多孔化)하여, 섬유가 매우 약하게 되는 문제가 있다.

[0005] 또한, 예사성(曳絲性)의 졸 용액으로부터 방사하는 방법으로서, 특허 문헌 2가 있다. 이 발명에서는, 방사 원료로서 사용하는 졸 자체에 예사성을 가지게 하였으므로, 유기 폴리머를 사용할 필요가 없고, 강도 등의 취급성이 우수한 무기 나노 파이버 시트(sheet)를 제작할 수 있다. 그러나, 이 발명에서는, 실리카 나노 파이버의 제작법에 대해서는 알려져 있으나, 티탄 알콕시드나 지르코늄 알콕시드 등의 반응성이 높은 금속 알콕시드를 사용한 경우의 예사성 졸의 제작법에 대해서는, 언급되어 있지 않았다.

[0006] [선행 기술 문헌]

- [0007] [비특허 문헌]
- [0008] [비특허 문헌 1] 폴리머 프리프린트(Polymer preprints) 2003, 44(2), 65
- [0009] [특허 문헌]
- [0010] [특허 문헌 1] 특개 2006-328578호 공보
- [0011] [특허 문헌 2] 특개 2003-73964호 공보

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0012] 본 발명의 과제는, 티탄 알콕시드나 지르코늄 알콕시드 등의 반응성이 높은 금속 알콕시드로부터, 유기 폴리머를 사용하지 않고, 무기 나노 파이버를 제작하는 방법, 특히 장시간 안정하게 제작할 수 있는 방법을 제공하는 것에 있다.

과제 해결수단

- [0013] 본 발명은, [1] 무기 성분을 주체(主體)로 하는 졸(ゾル) 용액을 사용해서 정전 방사법에 의해 무기 나노 파이버를 제조하는 방법에 있어서, 상기 졸 용액이, 반응성이 높은 금속 알콕시드(alkoxide)와, 염촉매를 함유하고, 상기 염촉매가 N-N 결합, N-O 결합, N-C=N 결합 또는 N-C=S 결합을 가지는 아민계 화합물인 것을 특징으로 하는, 상기의 제조 방법,
- [0014] [2] 상기 졸 용액이, 금속 알콕시드의 반응성을 제어하기 위한 첨가제를 더욱 함유하는, [1]의 제조 방법,
- [0015] [3] [1] 또는 [2]에 기재된 졸 용액을 사용해서 정전 방사법에 의해 무기계 겔(ゲル) 상(狀) 세섬유(細纖維)를 형성한 후, 열처리를 행한, 금속 알콕시드의 미반응(未反應) 알콕시기가 잔존하는 무기 나노 파이버,
- [0016] [4] [1] 또는 [2]에 기재된 졸 용액을 사용해서 정전 방사법에 의해 무기계 겔 상(狀) 세섬유(細纖維)를 형성한 후, 열처리를 행한, 마이크로(ミクロ) 구멍을 가지는 무기 나노 파이버에 관한 것이다.

효 과

- [0017] 본 발명에 의하면, 특정의 염 촉매를 사용하기 때문에, 방사성이 우수한 졸 용액을 조제할 수 있다.
- [0018] 또한, 금속 알콕시드의 반응성을 제어하기 위한 첨가제를 사용하는 본 발명의 바람직한 태양(態樣)에 의하면 금속 알콕시드에 배위(配位)함에 의해서, 졸-겔 반응을 제어할 수 있으므로, 졸의 수명을 연장시킬 수 있고, 연속 방사성이 우수한 졸 용액을 조제할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0019] 본 발명의 제조 방법은, 무기(無機) 성분을 주체(主體)로 하는 졸 용액을 사용하는 정전 방사법의 개량 발명이며, 방사용 원료액인 상기 졸 용액으로서, 반응성이 높은 금속 알콕시드와 특정의 염 촉매(바람직하게는, 더욱, 금속 알콕시드의 반응성을 제어하기 위한 첨가제)를 함유하는 것을 제외하고, 종래 공지(公知)의 정전 방사법과 동일한 방법으로 하여 실시할 수 있다.
- [0020] 예를 들면, 무기 성분을 주체로 하는 졸 용액을 형성하고, 상기 졸 용액을 노즐로부터 압출함과 함께, 압출한 졸 용액에 전계를 작용시킴에 의해 가늘게 하여, 무기계 겔 상(狀) 세섬유(細纖維)를 형성하고(바람직하게는 지지체 상에 무기계 겔 상(狀) 세섬유를 집적(集積)시킨다), 상기 무기계 겔 상(狀) 세섬유를 소결(燒結)해서, 무기계 소결 세섬유를 얻을 수 있다(바람직하게는, 무기계 소결 세섬유를 함유하는 무기계 구조체를 형성한다).
- [0021] 본 발명의 제조 방법에서는, 졸 용액에 첨가하는 무기 원료로서, 반응성이 높은 금속 알콕시드를 사용한다. 본

명세서에 있어서, 「반응성이 높은 금속 알콕시드」로는, 공기 중에 있어서, 촉매 없이도 반응해 버리는 금속 알콕시드를 의미한다. 본 발명에서 사용할 수 있는 금속 알콕시드로서는, 예를 들면, 티타늄, 지르코늄, 알루미늄, 주석, 하프늄 등의 알콕시드를 예시할 수 있다.

[0022] 본 발명의 제조 방법에서 사용하는 염촉매는, 비공유(非共有) 전자쌍을 가지는 N, O, S가, N-N 결합, N-O 결합, N-C=N 결합 또는 N-C=S 결합을 형성해서 이루어진 아민계 화합물인 한, 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0023] N-N 결합을 가지는 아민계 화합물로서는, 예를 들면, 히드라진(Hydrazine) 유도체를 산(酸)으로 중화한 염, 보다 구체적으로는, 히드라진 염산염($H_2N-NH_2 \cdot HCl$), 염화히드라진염($H_2N-NH_2 \cdot 2HCl$) 등을 들 수 있다.

[0024] N-O 결합을 가지는 아민계 화합물로서는, 예를 들면, 히드록실아민($HO-NH_2$)을 산(酸)으로 중화한 염을 들 수 있다.

[0025] N-C=N 결합을 가지는 아민계 화합물로서는, 예를 들면, 아세트아미딘($H_3C-C(=NH)-NH_2$), 또는, 구아니딘(グアニジン)을 산(酸)으로 중화한 염을 들 수 있다.

[0026] N-C=S 결합을 가지는 아민계 화합물로서는, 예를 들면, 티오요산(チオ尿酸) 유도체, 티우람(チウラム, thiuram) 유도체, 디티오카바민산(dithiocarbamate) 유도체를, 각각, 산(酸)으로 중화한 염을 들 수 있다.

[0027] 이들 촉매는, 중성으로부터 산성의 pH로 사용하는 것이 바람직하다.

[0028] 본 발명의 제조 방법에서 사용할 수 있는, 금속 알콕시드의 반응성을 제어하기 위한 첨가제는, 금속 알콕시드의 반응성, 특히, 졸-겔 반응을 제어할 수 있는 한, 특별히 한정되는 것은 아니다. 상기 첨가제로서는, 예를 들면, 금속 알콕시드에 배위 가능한 배위자를 사용할 수 있고, 예를 들면, 글리콜류 (예를 들면, 디에틸렌글리콜), β -디케톤류 (예를 들면, 아세틸아세톤), 알카놀아민류 (예를 들면, 디에탄올아민), 카르복시(カルボン)산류, α -히드록시카르복시산에스테르류 (예를 들면, 유산(乳酸)에틸), 히드록시니트릴류(hydroxynitrile) 등을 들 수 있다.

[0029] 본 발명의 무기 나노 파이버에는, 금속 알콕시드의 미반응(未反應) 알콕시기가 잔존하고 있는 무기 나노 파이버와, 마이크로 구멍을 가지는 무기 나노 파이버가 포함된다. 이들 무기 나노 파이버는, 본 발명의 제조 방법에서 사용하는 졸 용액을 사용하여 정전 방사법에 의해 무기계 겔 상(狀) 세섬유를 형성한 후, 적당한 온도에서 열처리를 행함에 의해서, 제조할 수 있다.

[0030] 금속 알콕시드의 미반응 알콕시기가 잔존하고 있는 본 발명의 무기 나노 파이버는, 본 발명의 제조 방법에서 사용하는 졸 용액을 사용해서 정전 방사법에 의해 무기계 겔 상(狀) 세섬유를 형성한 후, 열처리 후에 미반응 알콕시기가 잔존하는 온도에서, 열처리를 행함에 의해, 제조할 수 있다.

[0031] 이 미반응 알콕시기가 잔존한 상태라고 하는 것은, 실온~200℃ 정도까지의 비교적 저온에서 열처리한 상태인 것을 의미하므로, 고온에서 다시 가열함에 의해 수축가능한 상태에 있다. 따라서, 이 무기 나노 파이버를 함유한 섬유웹을 형성하고, 섬유웹의 공극(空隙)에, 예를 들면, 소성 후에 세라믹으로 되도록 된 무기 입자를 채워 넣은 후, 소성함에 의해서, 무기 나노 파이버에 의해 보강된 세라믹판을 제작할 수 있다. 즉, 소성 후에 세라믹으로 되도록 된 무기 입자만을 소성하면 수축하지만, 그 수축에 맞추어서 무기 나노 파이버의 섬유웹도 수축할 수 있으므로, 무기 나노 파이버 섬유웹이 갈라짐없이 보강되어, 세라믹판을 제작할 수 있다.

[0032] 또한, 배위자를 사용한 경우에는, 배위자도 잔존하고 있다. 이와 같은, 알콕시기가 잔존하거나 배위자가 잔존하는 것은, 예를 들면, 푸리에 변환 적외 분광 광도계(FT-IR)에 의해 확인할 수 있다.

[0033] 마이크로 구멍을 가지는 본 발명의 무기 나노 파이버는, 본 발명의 제조 방법에서 사용한 졸 용액을 이용해서 정전 방사법에 의해 무기계 겔 상(狀) 세섬유를 형성한 후, 열처리 후에 알콕시거나 배위자 등의 유기 성분은 날아가나, 소결이 충분히 진행되지 않고, 치밀화 되지 않는 온도에서, 열처리를 행함에 의해서, 제조할 수 있다.

[0034] 이 마이크로 구멍을 가지는 상태라고 하는 것은, 알콕시거나 배위자 등의 유기 성분은 날아가나, 소결이 충분히 진행되지 않고, 치밀화 되지 않는 온도에서 열처리를 행한 상태이다. 유기 성분이 날아가는 온도는 유기 성분의 분자량 등에 따라서 다르므로 일괄적으로 말할 수 없으나, 200℃ 정도 이상이며, 치밀화되지 않는 온도는 무기 성분의 종류에 의존하나, 400~600℃ 정도이다.

[0035] 이 무기 나노 파이버는 마이크로 구멍을 가지므로, 마이크로 구멍에 무기 성분 및/또는 유기 성분을 도입하고,

무기 나노 파이버에 기능을 부여할 수 있다.

[0036] 또한, 마이크로 구멍의 사이즈는 2nm 이하이며, BET법에 의해, 섬유(纖維)의 비표면적(比表面積)을 측정함에 의해, 마이크로 구멍의 존재를 확인할 수 있다. 즉, BET법에 의해 실측한 비표면적(SAa)이, 평균 섬유경(纖維徑)과 밀도로부터 계산한 섬유의 비표면적(SAc)의 2배 이상이면, 마이크로 구멍인 것으로 추정할 수 있다.

[0037] [실시예] 이하, 실시예에 의해서 본 발명을 구체적으로 설명하나, 이것은 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

[0038] 《실시예 1》

[0039] 원료액으로서, 티탄 테트라-n-부톡시드[Ti(OnBu)₄], 유산에틸, 히드라진-염산염, 물, 2-프로판올을, 1:1:0.02:1.5:25의 몰비로 혼합하고, 3일간, 실온 교반한 후, 산화티탄(TiO₂)으로 환산한 농도가 33중량%로 되도록 농축하였다. Ti(OnBu)₄가 무기 원료로서, 유산에틸이 배위자로서, 히드라진-염산염이 촉매로서, 각각 기능한다.

[0040] 상기 원료액을 사용한 정전 방사는, 이하의 조건에서 실시하였다.

[0041] · 방사액의 토출량: 1g/hr

[0042] · 노즐 선단과 타겟의 거리: 10cm

[0043] · 방사 분위기의 온습도: 25℃/45%RH

[0044] · 인가 전압: 10kV

[0045] 본 실시예에서는, 방사가 안정하게 연속적으로 2시간 이상 가능하였다.

[0046] 얻어진 겔 상(狀) 섬유웹 시트를 600℃에서, 승온 시간 2시간, 유지(保持) 시간 2시간으로 소성함에 의해서, 소성 섬유 시트를 얻었다. 소성 후의 평균 섬유경(纖維徑)은 800nm이었다. 또한 X선 회절(XRD)측정에 의해, 아나타제형 산화티탄이었다.

[0047] 또한, 이 소성 섬유 시트를 푸리에 변환 적외 분광 광도계(FT-IR)에 의해 분석한 바, 부톡시기의 피크 및 배위자의 카르보닐기의 피크는 관찰되지 않았다.

[0048] 또한, 소성 섬유 시트의 비표면적(比表面積)을 BET법에 의해 측정 한 바, 2.4 m²/g이었다. 또한, 이 소성 섬유 시트의 평균 섬유경(800nm)과 밀도(4g/cm³)로부터 계산한 섬유의 비표면적(SAc)은 1.3m²/g이어서, 마이크로 구멍이 존재하지 않는다고 추정되었다.

[0049] 《실시예 2》

[0050] 원료액으로서, 지르코늄 테트라-n-부톡시드[Zr(OnBu)₄], 아세트초산에틸, 염화히드라지늄, 물, 부탄올을, 1:2:0.025:2:22의 몰비로 혼합하여, 15시간, 실온 교반한 후, 점성이 나타날 때 까지 농축하였다. 이어서, 60℃ 가열하에서, 증점화(增粘化)를 실시하였다. Zr(OnBu₄)가 무기 원료로서, 아세트초산에틸이 배위자로서, 염화히드라지늄이 촉매로서, 각각, 기능한다.

[0051] 상기 원료액을 사용한 정전 방사는, 이하의 조건에서 실시하였다.

[0052] · 방사액의 토출량: 1g/hr

[0053] · 노즐 선단과 타겟의 거리: 10cm

[0054] · 방사 분위기의 온습도: 25℃/45%RH

[0055] · 인가 전압: 10kV

- [0056] 본 실시예에서는, 방사가 안정하게 연속적으로 2시간 이상 가능하였다.
- [0057] 얻어진 겔 상(狀) 섬유웹 시트를 800℃에서, 승온 시간 2시간, 유지(保持) 시간 2시간으로 소성함에 의해서, 소성 섬유 시트를 얻었다. 소성 후의 평균 섬유경(纖維徑)은 600nm이었다. 또한 X선 회절(XRD)측정에 의해, 산화지르코늄(ZrO_2)인 것을 확인하였다.
- [0058] 《실시예 3》
- [0059] 원료액으로서, 실시예 1의 조성으로부터 배위자인 유산에틸을 제외한 조성, 즉, $Ti(OnBu)_4$, 히드라진-염산염, 물, 2-프로판올을 1:0.02:1.5:25의 물비로 혼합하여, 1시간, 실온 교반한 후, 산화티탄으로 환산한 농도가 32중량%로 되도록 농축하였다.
- [0060] 상기 원료액을 이용한 정전 방사는, 이하의 조건에서 실시하였다.
- [0061] · 방사액의 토출량: 1g/hr
- [0062] · 노즐 선단과 타겟의 거리: 10cm
- [0063] · 방사 분위기의 온습도: 25℃/45%RH
- [0064] · 인가 전압: 10kV
- [0065] 본 실시예에서는, 섬유를 제작하는 것이 가능하며, 얻어진 겔 상 섬유웹 시트를 600℃에서의 소성 후, 평균 섬유경 400nm의 산화티탄 섬유로 된 소성 섬유 시트가 얻어졌다. 그러나, 노즐 선단(先端)이 10분 이내에 고화(固化)하여, 방사를 안정하게 연속적으로 행할 수 없었다.
- [0066] 《비교예 1》
- [0067] 원료액으로서, 티탄 테트라이소프로폭시드[$Ti(OiPr)_4$], 아세틸아세톤, 초산(硝酸), 물, 2-프로판올을, 1:2:0.02:1.5:25의 물비로 혼합하고, 1일간, 실온 교반한 후, 산화티탄으로 환산한 농도가 30중량%로 되도록 농축하였다. $Ti(OiPr)_4$ 가 무기 원료로서, 아세틸아세톤이 배위자로서, 초산(硝酸)이 촉매로서, 각각 기능한다.
- [0068] 상기 원료액을 이용한 정전 방사는, 이하의 조건에서 실시하였다.
- [0069] · 방사액의 토출량: 1g/hr
- [0070] · 노즐 선단과 타겟의 거리: 10cm
- [0071] · 방사 분위기의 온습도: 25℃/45%RH
- [0072] · 인가 전압: 10kV
- [0073] 포집된 섬유는, 섬유장(纖維長)이 짧고, 굵기가 불규칙하고, 액적(液滴)이 많이 함유되어서, 시트로서 취급할 수 없었다. 또한, 노즐 선단(先端)이 10분 이내에 고화(固化)하여 방사를 안전하게 연속적으로 행할 수 없었다.
- [0074] 《실시예 4 ~ 실시예 12》
- [0075] (1) 소성 섬유 시트의 제작
- [0076] 방사액으로서 표 1의 조성의 원료액을 사용한 것 이외는, 실시예 1에 기재된 방사액 조제 조건, 방사 조건 및 소성 조건에 따라서, 소성 섬유 시트를 제작하였다.
- [0077] 본 실시예에서는, 방사가 안정하게 연속적으로 30분간 이상 가능하였다. 소성 후의 평균 섬유경을 표 1에 표시한다. 표 1에 있어서, 기호 「 $Ti(OnBu)_4$ 」은 티탄 테트라-n-부톡시드를, 「 $Ti(OiPr)_4$ 」은 티탄 테트라이소프로폭시드를, 「2-PrOH」는 2-프로판올을, 각각 표시한다.

표 1

	알콕시드(a)	배위자(b)	촉매(c)	용매(d)	배합비(몰비)a:b:c:물:d	섬유경
실시예 1	Ti(OnBu) ₄	유산에틸	히드라진-염산염	2-PrOH	1:1:0.02:1.5:25	800nm
실시예 4	Ti(OnBu) ₄	유산에틸	염화히드라지늄	2-PrOH	1:1:0.01:1.5:14.7	700nm
실시예 5	Ti(OnBu) ₄	유산에틸	히드록실아민 염산염	2-PrOH	1:1:0.02:1.5:14.7	300nm
실시예 6	Ti(OnBu) ₄	유산에틸	구아니딘 염산염	2-PrOH	1:1:0.02:1.5:14.7	600nm
실시예 7	Ti(OnBu) ₄	유산에틸	아세트아미딘 염산염	2-PrOH	1:1:0.02:1.5:14.7	700nm
실시예 8	Ti(OiPr) ₄	유산에틸	히드라진-염산염	2-PrOH	1:1:0.02:1.5:14.7	700nm
실시예 9	Ti(OiPr) ₄	유산에틸	히드록실아민 염산염	2-PrOH	1:1:0.02:1.5:14.7	250nm
실시예 10	Ti(OiPr) ₄	유산에틸	구아니딘 염산염	2-PrOH	1:1:0.02:1.5:14.7	450nm
실시예 11	Ti(OiPr) ₄	유산에틸	아세트아미딘 염산염	2-PrOH	1:1:0.02:1.5:14.7	600nm
실시예 12	Ti(OnBu) ₄	①유산에틸+ ②유산	히드라진-염산염	2-PrOH	1:(①1:②0.1):0.02:1.5:14.7	900nm

《실시예 13》

실시예 1에서 얻은 겔 상 섬유웹 시트를 온도 150℃에서 30분간 건조하였다. 건조 후의 평균 섬유경은 920nm였다. 또한, 이 건조 겔 섬유 시트를 FT-IR에 의해 분석한 바, 부톡시기의 피크 및 배위자인 카르보닐기의 피크가 관찰되었다.

《실시예 14》

실시예 1에서 얻은 겔 상 섬유웹 시트를 온도 450℃에서, 승온 시간 2시간, 유지 시간 2시간으로 소성하였다. 소성 후의 평균 섬유경은 840nm였다. 또한 이 소성 섬유 시트를 FT-IR에 의해 분석한 바, 부톡시기의 피크 및 배위자인 카르보닐기 피크는 관찰되지 않았다.

또한, 소성 섬유 시트의 비표면적(比表面積)을 BET법에 의해 측정한 바, $45\text{m}^2/\text{g}$ 이었다. 또한, 이 소성 섬유 시트의 평균 섬유경(840nm)과 밀도($4\text{g}/\text{cm}^3$)로부터 계산한 섬유의 비표면적(SAc)은, $1.2\text{m}^2/\text{g}$ 이었고, 마이크로 구멍의 존재가 추정되었다.

《실시예 15》

실시예 3에서 얻은 겔 상 섬유웹 시트를 온도 150℃에서 30분간 건조하였다. 건조 후의 평균 섬유경은 480nm였다. 또한, 이 건조 겔 섬유 시트를 FT-IR에 의해 분석한 바, 부톡시기의 피크가 관찰되었다.

《실시예 16》

주석원료로서, 부탄올에 2mol/kg의 농도로 용해시킨 $\text{Sn}(\text{OnBu})_3\text{Cl}$ 을 사용하고, $\text{Sn}(\text{OnBu})_3\text{Cl}$:유산에틸:2-프로판올을 1:1:8의 몰비로 혼합하고, 실온에서 7일간 교반하였다. 이어서, 이 용액에, 히드라진-염산염, 물, 2-프로판올이 0.0125:1:8의 몰비로 되도록, 히드라진-염산염 및 물을 첨가하고, 실온에서 1일 교반하였다. 그 후, 산화주석으로 환산한 농도가 33.5중량%로 되도록 농축하여 방사액을 조제하였다.

상기 방사액을 사용한 정전 방사는, 실시예 1에 기재된 방사 조건에 따라서 실시하였다. 방사는 안정하게 연속적으로 2시간 이상 가능하였다.

얻어진 겔 섬유를 450℃에서, 승온 시간 2시간, 유지 시간 2시간에서 소성함에 의해서, 산화주석 나노파이버를 얻었다. 소성 후의 평균 섬유경은, 900nm였다. (산업상 이용 가능성)

본 발명의 제조 방법으로 얻어진 무기계 나노 파이버는, 예를 들면, 보강용 필러(filler), 전자 재료(세퍼레이터, 태양 전지용 전극 등), 촉매(광촉매 등), 촉매담체, 단열재, 흡음재(吸音材), 내열 필터로서 이용할 수 있다.