(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0045820
(43) 공개일자 2013년05월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 1/00 (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)
C08J 7/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0119105
(22) 출원일자 2012년10월25일
심사청구일자 2012년10월25일
(30) 우선권주장
1020110109717 2011년10월26일 대한민국(KR)

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
김재환
인천광역시 남동구 논현동 에코중앙로 96 902-1301
고현우
제주특별자치도 서귀포시 남원읍 태신해안로 235-5
(74) 대리인
특허법인세신

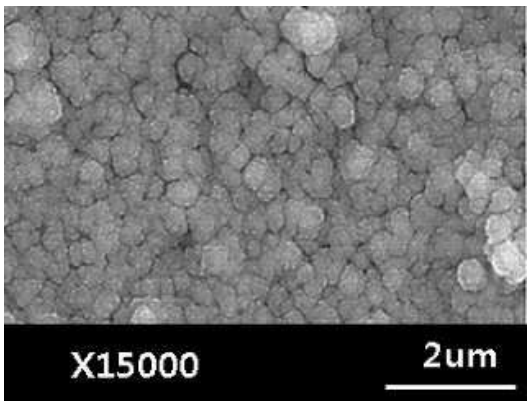
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **산화아연-셀룰로오스 나노 복합재 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 셀룰로오스 및 산화아연 나노 입자로 제조된, 산화아연-셀룰로오스 나노 복합재 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 나노 복합재는 셀룰로오스 필름의 표면, 내부, 또는 표면 및 내부에 산화아연 나노 입자가 시이드로 함유되어 있고, 이를 바탕으로 산화아연 나노 입자를 추가로 성장시켜 산화아연층을 견고히 셀룰로오스 표면에 생성시킴으로서 우수한 압전성, 생분해성 및 생체적합성을 가지는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 나노복합재는, 단순한 셀룰로오스 압전 종이에 비하여 압전성을 대폭 향상시킬 수 있으며, 산화아연의 도핑과정을 통해 LED 및 태양광 발전 소자로도 활용이 가능하다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

셀룰로오스 필름의 표면, 내부, 또는 표면 및 내부에 산화아연 나노 입자를 시이드로 생성시키고, 상기 시이드를 산화아연 결정으로 성장시켜서 조밀한 산화아연층을 갖는 셀룰로오스-산화아연 나노 복합재.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 산화아연층은 상기 나노 복합재의 총 중량을 기준으로 5 중량% 내지 40 중량%의 양으로 포함되는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스-산화아연 나노 복합재.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 산화아연 층의 두께가 100 nm 내지 1000 nm인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스-산화아연 나노 복합재.

청구항 4

셀룰로오스 필름을 제조하는 단계;

상기 필름의 표면, 내부 또는 표면 및 내부에 산화아연 시이드를 생성시키는 단계; 및

상기 산화아연 시이드를 이용하여 산화아연 결정을 성장시켜서 산화아연층이 형성된 나노 복합재를 제조하는 단계를 포함하는 셀룰로오스-산화아연 나노 복합재의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 산화아연 시이드 생성단계는 아연 공급원 및 아민기가 함유된 수용액에 셀룰로오스 필름을 넣고 50℃ 내지 90℃의 온도로 1 내지 12시간 교반시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스-산화아연 나노 복합재의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 산화아연 시이드 생성단계는 아연 공급원과 용매를 혼합한 용액을 셀룰로오스 필름에 1회 내지 10회로 반복하여 직접 도포하고, 70℃ 내지 150℃의 온도에서 10분 내지 2시간을 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스- 산화아연 나노 복합재의 제조방법.

청구항 7

유기용매와 계면활성성제를 1:3 내지 1: 10의 중량비로 혼합한 용액에 산화아연 나노입자를 넣어 혼합용액을 제조하는 단계;

상기 혼합용액에 셀룰로오스 용액을 넣고 교반하는 단계;

상기 용액을 주조공정 및 세정공정을 거쳐 산화아연 시이드가 생성된 셀룰로오스 필름으로 제조하는 단계; 및

상기 산화아연 시이드를 이용하여 산화아연 결정을 성장시켜서 산화아연층이 형성된 나노 복합재를 제조하는 단계를 포함하는 셀룰로오스-산화아연 나노 복합재의 제조방법.

청구항 8

제4항 또는 제7항에 있어서, 상기 산화아연층 형성 단계는 산화아연 시이드가 생성된 셀룰로오스 필름을 아연 공급원 및 아민기를 포함하는 수용액에 넣고 60℃ 내지 90℃에서 2시간 내지 10시간 교반시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스-산화아연 나노 복합재의 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 산화아연 (ZnO)-셀룰로오스 나노 복합재 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 상세하게는, 셀룰로오스 필름의 표면, 내부 또는 표면 및 내부에 산화아연 시이드(seed) 입자를 생성시켜서 나노 복합재를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로, 압전 효과 (Piezoelectricity)는 100 여년 전 자크 (Jacques)와 피에르 퀴리 (Pierre Curie)에 의해 수정 결정 (Quartz crystal)에서 발견된 후 의료, 군사, 산업, 가전, 탐사 등 여러 분야에서 이용되어 왔다. 특히, 2차 세계 대전 전후로 압전 세라믹이 개발되면서 이를 응용한 기술 개발은 폭넓게 진행되었으며, 대표적인 것으로 가속도 센서, 적외선 센서, 초음파 트랜스듀서, 스피커, 마이크로폰, 작동기(actuator) 소나 등이 있다.

[0003] 압전 효과란 압전 재료에 압력이나 힘을 가하면 압전 재료 표면에 전압이 발생하며 (이를 direct effect라 칭함), 또한 반대로 전압을 가했을 때 압전 재료의 크기에 따라 변형을 일으키는 현상 (이를 "converse effect"라 칭함)을 말한다. 전자의 응용예로는 마이크로폰, 진동센서, 스위치, 가속도센서가 있고, 후자의 응용예로는 스피커는 작동기가 있다.

[0004] 또한, 압전 재료들은 초전 효과 (Pyroelectricity)를 가지고 있으며 이는 압전 재료 주위의 온도가 변할 경우 이에 비례해서 압전 재료 표면에 전압이 발생하는 것을 말한다. 이러한 압전 효과를 가진 재료로서 압전 세라믹과 압전 폴리머가 있다.

[0005] 압전 세라믹은 1940년대 바륨-티타늄 산화물 ($BaTiO_3$)의 압전 세라믹이 개발되었고 1950년대 납-지르코늄-티타늄의 산화물 (Lead-Zirconate-Titanate, PZT)의 압전 세라믹이 개발되면서 본격적으로 연구되기 시작하였다. 압전 세라믹은 단단하고 조밀한 구조를 가지고 있어 화학적으로 불활성이며 습기나 여러 온도에 내환경성이 있으며, 기계적으로나 전기적으로 정확한 배열성을 갖는 장점이 있다. 하지만, 세라믹이므로 취성이 있고 무거우며 휘어지지 못하는 단점이 있다. 특히 납 성분이 첨가되므로 인체 유해성에 논란이 있어서 납을 사용하지 않는 새로운 압전 세라믹에 대한 연구가 진행되고 있다.

[0006] 압전 폴리머는 1969년 가와이 (Kawai)에 의해 PVDF (polyvinylidene fluoride)에 압전성이 있는 것이 발견되면서 개발되기 시작하였다. 압전 폴리머는 얇은 엔지니어링 플라스틱으로서 그 가공이 다른 센서 소재보다 간단할 뿐만 아니라 유연성이 있고, 대면적 가공 용이하며, 충격에 강하며 깨지지 않고, 가볍고, 초음파 응용에 좋은 음향 특성이 있으며, 생산성이 좋은 특성을 갖고 있다. 한편, 사용 온도에 제한이 있으며, DC 측정에 적합하지 않으며, 압전 특성이 압전 세라믹보다 낮은 단점이 있다.

[0007] 한편, 최근에는 재생 셀룰로오스를 배열화시켜서 압전 종이를 개발하였다. 압전 종이는 압전성이 기존의 압전 폴리머와 유사하고, 셀룰로오스는 생분해성과 생체적합성이 있어서 공해를 일으키지 않으므로 인체와 연관된 의공학 분야 쓰일 수 있다. 뿐만 아니라 셀룰로오스 압전 종이는 내열성이 우수하여 기존의 압전 폴리머에 비해 높은 온도까지 견딜 수 있으므로 새로운 압전 재료로 각광을 받을 가능성이 있다. 이에 대한 선행 특허로서, 한국공개특허 제2009-0087280호 '압전 종이 및 그 제조 방법'에 따르면, 벌크 셀룰로오스에 수산화나트륨, DMAc (N,N-Dimethylacetamide) 또는 NMMO (N-methylmorpholine-N-oxide)의 용매를 가하여 셀룰로오스 용액을 만드는 단계; 용액에 스핀 코팅 또는 주조 공정 (casting)을 진행시켜 셀룰로오스 파이버를 일정한 방향으로 배열시킨 박막을 형성하는 단계; 형성된 박막을 물로 세정하여 남아있는 용매를 제거하는 단계; 및 상기의 형성된 셀룰로오스 박막에 전극을 설치하는 단계를 포함하여 제조된다.

[0008] 선행특허에 따르면, 셀룰로오스 종이는 파이버가 헝클어져 있는 종이 (bulky paper)이고, 수산화나트륨이나, DMAc 또는 NMMO 등의 용매를 사용하여 셀룰로오스 펄프를 녹여 셀룰로오스 용액을 만들고, 그 후 스핀코팅을 하면 원심력에 의해 마이크로 섬유가 배열되고, 압출을 하면 밀려나가는 방향과 가해지는 인장력의 기계적인 효과로 섬유가 배열되게 된다. 제작된 셀룰로오스 막은 물과 반응시켜서 용매를 제거하여 원래의 셀룰로오스로 재생시켜 셀룰로오스 종이를 만들게 된다. 셀룰로오스 방향을 보다 더 배열시키기 위해 기계적인 연신(stretching)을 가하면 잡아당기는 기계 방향으로 셀룰로오스 파이버들이 배열되게 된다.

[0009] 그러나, 이와 같이 제조된 압전 종이의 경우 압전 세라믹보다 압전성이 낮고, 셀룰로오스로 제조된 압전 종이는 습도에 민감한 단점이 있다. 또한, 압전 폴리머나 전기 EAP의 경우에는 유연하고 빠른 응답과 비교적 큰 변위가 나오는 장점은 있지만, 압전 특성이 낮거나 높은 작동 전압이 요구되고 제조가격이 비싸며, 특히 생분해성이 없으므로 산업폐기물이 발생하는 단점이 있다.

[0010] 이러한 단점을 해결하고자, 본 발명자는 산화아연 (ZnO)의 압전성을 셀룰로오스에 이용하고자 하였다. 산화아연 (ZnO)은 넓은 밴드 갭 (band gap) (3.37 eV)과 높은 전자정공 (electron hole) 결합 에너지 (60 meV)를 갖는 반도체 물질로서 전자, 광학, 레이저, LED 등에 중요하게 쓰인다. 특히 우수한 압전성을 띄는 산화아연은 센서, 신호 변환기 등에 쓰일 수 있다. 또한, 산화아연은 생적합성과 생분해성이 있어서 인체에 해롭지 않은 친환경 소재로서 의공학 및 그린 에너지 획득 장치 등에 쓰일 수 있다. 그러나 산화아연 막은 취성이 있어서 이를 응용한 제품을 만드는데 많은 주의가 필요하였다. 산화아연 막의 제조는 졸겔법 (sol-gel)이나 금속유기화학증착법 (MOCVD)으로 할 수 있는데, 이러한 방법으로는 산화아연 막을 셀룰로오스와 같은 유연한 압전 종이에 제조하기에 곤란하다.

[0011] 본 발명자들은 산화아연막을 셀룰로오스 필름에 적용하여 한국특허출원 제 2010-0039564호 '셀룰로오스-ZnO 압전종이 및 이의 제조방법'을 출원하였다. 상기 특허에서는 질산아연과 트리에탄올아민 용액에 습식 셀룰로오스 필름을 넣고 반응을 시켜 산화아연(ZnO) 입자를 셀룰로오스 필름의 표면, 내부, 또는 표면 및 내부에 생성 및 성장시켜 셀룰로오스-산화아연 혼성 필름을 형성하고, 그런 후에 상기 셀룰로오스-산화아연 혼성 필름을 필요한 연신 비율로 연신시키고, 근적외선 램프 하에 건조시켜 본 발명의 셀룰로오스-산화아연 압전 종이를 제조하였다. 이 방법으로 제조된 셀룰로오스-산화아연 압전 종이는 산화아연 입자가 견고히 셀룰로오스 필름 표면에 붙어있지 못해 압전성능이 저하되는 단점을 갖고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 상기한 바와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명은 압전성이 보다 우수하고, 유연하며, 태양광 발전 재료 및 LED 재료로도 사용 가능한 산화아연-셀룰로오스 나노 복합재 및 이의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기와 같은 본 발명의 목적은, 셀룰로오스 필름의 표면, 내부, 또는 표면 및 내부에 산화아연 나노 입자를 시이드로 생성시키고, 이 시이드를 산화아연 결정으로 성장시켜서 조밀한 산화아연층이 셀룰로오스 필름과 견고히 붙어있게 함으로써 압전성, 생분해성 및 생체적합성을 가지는 산화아연-셀룰로오스 나노 복합재에 의해 달성된다.

[0014] 바람직하게는 셀룰로오스 필름의 표면, 내부, 또는 표면 및 내부에 산화아연 나노 입자를 시이드로 생성시키고, 상기 시이드를 산화아연 결정으로 성장시켜서 조밀한 산화아연층을 갖는 셀룰로오스-산화아연 나노 복합재를 제공한다.

[0015] 또한, 바람직하게는 상기 산화아연층은 상기 나노 복합재의 총 중량을 기준으로 5 중량% 내지 40 중량%의 양으로 포함되는 것을 특징으로 한다.

[0016] 또한, 바람직하게는 상기 산화아연층의 두께는 100 nm 내지 1000 nm인 것을 특징으로 한다.

[0017] 본 발명의 또 다른 목적은 셀룰로오스 필름을 제조하는 단계; 상기 필름의 표면, 내부 또는 표면 및 내부에 산화아연 시이드를 생성시키는 단계; 및 상기 산화아연 시이드가 생성된 셀룰로오스 필름을 이용하여 산화아연 결정을 성장시켜서 산화아연층이 형성된 나노 복합재를 제조하는 단계를 포함하는 셀룰로오스-산화아연 나노 복합재의 제조방법으로 달성된다.

[0018] 또한, 바람직하게는 상기 산화아연 시이드 생성단계는 아연 공급원 및 아민기가 함유된 수용액에 셀룰로오스 필름을 넣고 50℃ 내지 90℃의 온도로 1 내지 12시간 교반시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0019] 또한, 바람직하게는 상기 산화아연 시이드 생성단계는 아연 공급원과 용매를 혼합한 용액을 셀룰로오스 필름에 1회 내지 10회로 반복하여 직접 도포하고, 70℃ 내지 150℃의 온도에서 10분 내지 2시간을 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0020] 본 발명의 또 다른 바람직한 실시 형태로서, 유기용매와 계면활성성제를 1:3 내지 1: 10의 중량비로 혼합한 용액에 산화아연 나노입자를 넣어 혼합용액을 제조하는 단계; 상기 혼합용액에 셀룰로오스 용액을 넣고 교반하는 단계; 상기 용액을 주조공정 및 세정공정을 거쳐 산화아연 시이드가 생성된 셀룰로오스 필름으로 제조하는 단계; 및 상기 산화아연 시이드를 이용하여 산화아연 결정을 성장시켜서 산화아연층이 형성된 나노 복합재를 제

조하는 단계를 포함하는 셀룰로오스-산화아연 나노 복합재의 제조방법을 제공한다.

[0021] 또한, 바람직하게는 상기 산화아연층 형성 단계는 산화아연 시이드가 생성된 셀룰로오스 필름을 아연물질 및 아민기를 포함하는 수용액에 넣고 60℃ 내지 90℃ 에서 2시간 내지 10시간 교반시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따르면, 셀룰로오스 산화아연 나노 입자로 제조된 셀룰로오스-산화아연 나노 복합재는 압전성을 극대화하면서도, 압전 종이의 기계적 성질과 압전성을 대폭 개선한 효과가 있다. 즉, 셀룰로오스 섬유와 산화아연을 일정한 방향으로 배열하여 결정구조를 가지고, 셀룰로오스의 비결정 영역이 가지는 전하 보유 성질에 의해, 우수한 압전성과 유연성을 갖는다.

[0023] 또한, 본 발명에 따른 셀룰로오스-산화아연 나노 복합재는 가볍고 잘 굽어지면서도, 기계적 강도 및 탄성률이 일반적인 폴리머보다 높아 큰 변형과 탄성력을 발휘할 수 있다. 또한, 압전성이 우수하므로 낮은 전압에도 큰 변형을 발생시키며 소비전력이 적다. 더욱이 셀룰로오스-산화아연 압전 종이는 생분해성과 생체적합성이 있으므로 공해를 일으키지 않고 인체에 무해하다.

[0024] 또한, 이러한 본 발명의 나노 복합재의 제조 방법은 매우 단순하면서도 결합제나 수지상 부 그룹(dendritic side group)을 사용하지 않고도, 또한, 하소(calcination)와 같은 고온 처리 없이도 나노 입자를 셀룰로오스에 고정시킬 수 있도록 하는 방법이다.

[0025] 이러한, 본 발명에 따른 압전 나노 복합재 및 이의 제조 방법은, 생분해성과 생체적합성이 있는 셀룰로오스와 산화아연 나노 입자로 성능이 뛰어난 압전 종이를 제조할 수 있도록 함으로써, 기존의 압전 재료가 사용되는 스피커, 마이크로폰, 각종 센서 및 스위치, RFID 태그, ID 카드 및 유통 물류 등을 경량으로 저렴하게 제조할 수 있도록 한다.

[0026] 따라서, 이러한 본 발명에 따른 나노 복합재 및 이의 제조 방법은 압전 재료를 적용할 수 있는 분야에는 모든 적용이 가능하며, 카드 등 새로운 응용시장을 개척할 수 있으므로, 시장성 및 이용 가능성이 매우 넓다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 프리코팅(pre-coating) 방법으로 산화아연 시이드가 생성된 셀룰로오스 필름의 표면의 모포로지(morphology)를 연구하기 위하여 수행한 SEM (Scanning Electron Microscope) 분석 사진이다.

도 2는 프리코팅 산화아연 시이드 생성방법으로 제조한 아연-셀룰로오스 나노 복합재의 표면(a) 및 횡단면(b)의 모포로지(morphology)를 연구하기 위하여 수행한 SEM(Scanning Electron Microscope) 분석 사진이다.

도 3는 블랜딩 산화아연 시이드 생성방법으로 제조한 산화아연-셀룰로오스 나노 복합재의 표면(a) 및 횡단면(b)의 모포로지(morphology)를 연구하기 위하여 수행한 SEM (Scanning Electron Microscope) 분석 사진이다.

도 4은 본 발명의 실시예에 따른 프리코팅방법으로 산화아연 시이드를 생성하여 제조한 산화아연-셀룰로오스 나노 복합재에 대한 X-선 회절분석 결과를 나타낸 도면이다.

도 5는 본 발명의 실시 예에 따른 직접도포 방법으로 산화아연 시이드가 생성된 셀룰로오스 필름 표면의 모포로지(morphology), 분산된 시이드의 균일한 정도와 형성된 시이드의 크기를 연구하기 위하여 수행한 AFM(Atomic Force Microscope) 분석사진이다.

도 6은 프리코팅 산화아연 시이드 생성방법으로 제조한 아연-셀룰로오스 나노 복합재에 대한 X-선 회절분석 결과를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 발명은 셀룰로오스 및 산화아연 나노 입자로 제조된, 신화아연-셀룰로오스 나노 복합재 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 나노 복합재는 셀룰로오스 필름의 표면, 내부, 또는 표면 및 내부에 산화아연 나노 입자가 시이드로 함유되어 있고, 이를 바탕으로 산화아연 나노 입자를 추가로 성장시켜 산화아연층을 견고히 셀룰로오스 표면에 생성시킴으로서 우수한 압전성, 생분해성 및 생체적합성을 가진다.

[0029] 여기에서, 산화아연층은 상기 복합재의 총 중량을 기준으로 5 중량% 미만에서는 압전 효과의 증가가 미미하고, 40 중량% 초과시에는 취성이 높은 문제점이 있다. 따라서, 산화아연 나노 입자는 상기 압전 종이의 총 중량을

기준으로 5 중량% 내지 40 중량%의 양으로 포함되는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 10중량% 내지 20중량%의 양으로 포함된다.

[0030] 또한, 산화아연 나노 입자는 크기가 50 nm 내지 400 nm인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 100 nm 내지 300 nm이다. 입자 크기가 50 nm 미만에서는 압전 효과를 발생시킬 영역이 작아 압전효과가 떨어지는 문제가 있으며, 400 nm을 초과할 경우에는 나노입자들이 뭉치는 문제가 있다. 또한 상기 산화아연 나노 입자가 성장하여 막대 형태의 산화아연 결정이 이루어지고, 이러한 산화아연 결정이 산화아연층을 형성한다. 산화아연층의 두께는 100 내지 1000 nm 인 것이 바람직하다.

[0031] 본 발명의 산화아연-셀룰로오스 나노 복합재는 상기한 셀룰로오스 필름의 표면 뿐만 아니라 내부에 산화아연 나노 입자가 포함되어 있어 취성이 높은 산화아연의 단점을 개선할 수가 있다.

[0032] 본 발명의 셀룰로오스-산화아연 나노 복합재는 압전 상수(d_{31})가 30 pC/N 내지 500 pC/N이다.

[0033] 본 발명의 셀룰로오스-산화아연 나노 복합재의 영률(young's modulus)은 2-6 GPa이다.

[0034] 본 발명의 산화아연-셀룰로오스 나노 복합재는 셀룰로오스 필름을 제조하는 단계(S11); 상기 필름의 표면, 내부 또는 표면 및 내부에 산화아연 시이드를 생성시키는 단계(S12); 상기 산화아연 시이드가 생성된 셀룰로오스 필름을 이용하여 산화아연결정을 성장시켜서 산화아연층이 형성된 나노 복합재를 제조하는 단계(S13)를 포함하는 방법으로 제조된다.

[0035] 먼저 셀룰로오스 필름을 제조하는 단계(S11)는 종래 공지된 방법으로 실시할 수 있다. 예를 들면 셀룰로오스 펄프를 녹여 셀룰로오스 용액을 만든 후, 셀룰로오스 용액을 스핀 코팅하거나, 셀룰로오스 용액을 닥터 블레이드를 통해 주조하여 제조할 수 있다. 구체적으로는 벌크 셀룰로오스에 수산화나트륨, DMAc (N,N-Dimethylacetamide) 또는 NMMO (N-methylmorpholine-N-oxide)의 용매를 가하여 셀룰로오스 용액을 만든다. 이 셀룰로오스 용액은 스핀 코팅, 압출 공정 또는 주조 공정 (casting)을 진행시켜서 셀룰로오스 필름을 얻을 수 있다.

[0036] 다음으로, 상기 셀룰로오스 필름의 표면, 내부 또는 표면 및 내부에 산화아연 시이드를 생성시킨다(S12). 이 단계는 프리코팅 방법, 블렌딩 방법 및 직접 도포방법으로 이루어진 군에서 선택된 방법으로 실시할 수 있다.

[0037] 첫 번째 방법은 프리코팅 방법이다. 먼저 아연 공급원 및 아민기가 함유된 수용액을 제조한다. 다음으로 상기 용액에 셀룰로오스 필름을 넣고 40℃ 내지 90℃ 의 온도로 1 내지 12 시간 동안 교반시켜서 상기 셀룰로오스 필름의 표면, 내부, 또는 표면 및 내부에 산화아연 시이드를 생성시킨다. 보다 바람직하게는 50℃ 내지 80℃ 의 온도로 3 내지 10 시간 동안 교반시켜서 산화아연 시이드를 생성시킨다.

[0038] 시이드 형성에 사용되는 아연 공급원은 질산 아연 6수화물, 질산 아연 1수화물, 구연산 아연, 아세트산 아연, 아세트산 아연 2수화물, 브롬화 아연, 브롬화 아연 무수화물, 염화 아연, 플루오르화 아연, 요오드화 아연 및 이의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 것이다. 그러나, 이에 한정되는 것은 아니며 아연을 공급할 수 있는 것이라면 본 발명에서 바람직하게 사용될 수 있다.

[0039] 바람직하게는 아연 공급원은 상기 수용액의 총 중량을 기준으로 0.01 중량% 내지 5 중량%의 양으로, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 3 중량%의 양으로 함유된다.

[0040] 본 발명에 사용되는 아민기는 트리에탄올아민, 트리에틸아민, 헥사메틸렌테트라아민, 암모니아, 수산화암모늄, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 에탄올아민 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 것이 바람직하다. 그러나, 이에 한정되는 것은 아니며 아민기를 포함하는 염이면 본 발명에서 바람직하게 사용될 수 있다.

[0041] 바람직하게는, 염은 수용액의 총 중량을 기준으로 0.01 중량% 내지 5 중량%의 양으로, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 3 중량%의 양으로 함유된다.

[0042] 상기 방법으로 제조된 산화아연 시이드가 생성된 셀룰로오스 필름의 표면의 SEM 사진을 도 1에 나타내었다.

[0043] 두 번째 방법은 블렌딩에 의한 산화아연 시이드 생성방법이다. 유기용매와 계면활성제를 혼합한 후, 1 내지 3시간 동안 초음파 교반을 시킨다. 상기에서 유기용매와 계면활성제는 중량비로서 1:3 내지 1: 10의 비율로 혼합할 수 있고, 보다 바람직하게는 중량비로서 1:5 내지 1:7의 비율로 혼합할 수 있다. 상기에서 유기용매는 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide, DMAc), 아세톤(Acetone), 시클로헥사논(Cyclohexanone), 1-메틸-2-피롤리돈(1-Methyl-2pyrrolidinone, NMP) 등을 사용할 수 있으며, 계면활성제로는 도데실황산나트륨(Sodium dodecyl sulfate, SDS), 리니어 알킬벤젠 슬폰산 나트륨(Linear Sodium Alkyl Benzene Sulfonate, LAS), 알콜 폴리 옥시 에틸렌 에테르(alcohol ethoxylate, AE) 등을 사용할 수 있다. 다음으로 상기 혼합용액에 산화아연 나노입자 100 mg을 넣고 다시 1 내지 3시간 동안 초음파 교반을 시킨다. 이렇게 해서 얻은 산화아연/DMAc 용액에 15 ml의 셀룰로오스 용액을 넣고 50℃ 내지 90℃의 온도로 1 내지 5시간 동안 교반시켜 셀룰로오스 용액과 산화아연/DMAc 용액을 섞는다. 보다 바람직하게는 60℃ 내지 80℃의 온도로 2 내지 4 시간 동안 섞는다. 이렇게 섞은 용액은 주조공정과 물로 세정하는 공정을 거쳐 셀룰로오스 필름의 표면 및 내부에 산화아연 시이드를 생성시킨다.

[0044] 세 번째 방법은 직접도포에 의한 산화아연 시이드 생성방법이다. 아연 공급원과 용매를 섞어 혼합 용액을 제조하고, 이를 건조된 셀룰로오스 필름 위로 도포하여 시이드를 생성시킨다. 도포 방법으로는 스포이드를 이용하여 혼합용액을 떨어뜨리는 드랍법(Drop), 떨어뜨린 혼합용액을 날이 균일한 유리 혹은 닥터 블레이드(Doctor blade)를 이용하여 균일하게 분산시켜주는 블레이드법(Blade), 스핀코터(Spin coater)를 이용하여 도포하는 혼합용액을 도포하는 스핀 코팅법(Spin coating)이 있다. 모든 도포 방법은 1회 내지 10회를 반복 도포하며 70℃ 내지 150℃의 온도 하에서 셀룰로오스 필름 표면에 산화아연 시이드를 생성시킨다. 상기 온도는 80℃ 내지 130℃ 인 것이 보다 바람직하다. 시이드를 형성한 후 잔존 용액을 휘발시키는 과정으로 10분 내지 2시간 동안 동일 온도를 유지한다.

[0045] 본 방법에서 시이드 형성에 사용되는 아연 공급원은 상기 프리코팅에 의한 방법에서 사용되는 아연 공급원과 동일하게 사용할 수 있다. 바람직하게는 질산 아연 6수화물, 질산 아연 1 수화물, 구연산 아연, 아세트산 아연, 아세트산 아연 2 수화물, 브롬화 아연, 브롬화 아연 무수화물, 연화 아연, 플루오르화 아연, 요오드화 아연 및 이의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 것을 사용할 수 있다. 그러나, 이에 한정되는 것은 아니며 아연을 공급할 수 있는 것이면 본 발명에서 바람직하게 사용 될 수 있다.

[0046] 바람직하게는 상기 아연 공급원은 상기 용매의 총 중량을 기준으로 0.05중량% 내지 10중량%의 양으로, 바람직하게는 0.5중량% 내지 7중량%의 양으로 함유된다.

[0047] 상기 용매는 에탄올, 메탄올 및 알킬기(C_nH_{2n+1})를 가지는 용액 중에서 선택되는 것이 바람직하다. 그러나 이에 한정되는 것은 아니며 아연 공급원과 반응하여 하이드록시기(OH)를 생성할 수 있는 용매라면, 특별히 한정되지 않고 바람직하게 사용할 수 있다.

[0048] 상기 직접 도포 방법으로 제조된 산화아연 시이드가 생성된 셀룰로오스 필름의 표면의 AFM 분석 사진을 도 5에 나타내었다.

[0049] 마지막으로서 산화아연 시이드가 생성된 셀룰로오스 필름을 이용하여 산화아연 결정을 성장시켜서 산화아연층이 형성된 나노 복합재를 제조하는 단계(S13)는 아래와 같다.

[0050] 산화아연 시이드가 생성된 셀룰로오스 필름을 아연 공급원에 아민기를 첨가한 수용액에 넣는다. 상기 수용액을 60℃ 내지 90℃에서 2시간 내지 10시간 교반시켜 셀룰로오스 표면의 산화아연 시이드를 바탕으로 산화아연 결정을 효과적으로 조밀하게 성장시켜서 산화아연층을 형성한다.

[0051] 상기에서 아연 공급원 및 아민기를 포함한 염은 각각 상기 수용액의 총 중량을 기준으로 0.01 중량% 내지 5 중량%의 양으로 상기 수용액 내에 함유되는 것이 바람직하다.

[0052] 상기한 본 발명의 셀룰로오스-산화아연 나노 복합재의 제조 방법에 있어서, 산화아연결정의 형성 및 성장은 다음과 같은 이루어진다.

[0053] 아민기를 포함하는 염과 아연 공급원의 반응에 의하여 아연아민 착염이 형성된다. 다음으로, 온도를 상승시키게 되면 수산화아연이 형성된다. 이 수산화아연은 셀룰로오스 표면이나 내부에 아주 작은 산화아연 입자를 형성하는데, 이러한 산화아연 입자가 시이드(seed) 역할을 한다. 이러한 작은 입자들이 모여서 나노 크기의 산화아연

이 형성된다. 수산화나트륨이나 수산화칼륨 등의 염기의 경우에는 직접 수산화아연을 형성한 후에 온도를 올려줌으로써 가수분해 과정을 통하여 나노 입자를 형성하게 된다. 이러한 산화아연의 입자 크기는 반응 온도, 시간, 아연 농도, 산도 등에 의해 결정된다. 염기의 경우에는 직접 아연히드록사이드를 형성한 후에 온도를 올려줌으로써 나노입자를 형성하게 된다.

[0054] 산화아연 시이드를 바탕으로 수열합성법에 의한 산화아연 나노막대의 형성은 유기 리간드와 같은 부가적인 약품, 금속 이온 불순물, pH 산도 등에 의해 영향을 받는다 (참고문헌: Nature Materials, 10(9), p596-601, August 2011). 산화아연 나노막대 성장은 면선택 정전 상호작용(face-selective electrostatic interaction)에 의해 지배적인 영향을 받는다 (참고문헌: Crystal Growth and Design, 9, p2570-2575, 2009). 산화아연 나노막대 성장은 산화아연 공급원에 아민기를 첨가함으로써 성장과정에 국부적인 반응환경을 조절하여 막대형태로 성장시킬 수 있다. 아민기는 전하를 띄지만 반응성이 없는 복합물을 생성하게 되는데 이는 산화아연 결정표면에 반대로 전하를 띄는 부분을 형성시켜 반응성이 띄어난 아연 물질이 결정표면에 달라붙는 것을 제어하게 됨으로써 나노막대로 성장하도록 돕는다.

[0055] 상기 산화아연 나노 입자의 크기는 50 nm 내지 400 nm이고, 막대 형태로 성장한 산화아연 결정으로 이루어진 산화아연층의 두께는 100 nm 내지 1000 nm이다. 또한 상기 산화아연층은 상기 나노 복합재의 총 중량을 기준으로 10 중량% 내지 70 중량%의 양으로 포함되는 것이다. 또한 본 발명에 따라 제조된 나노 복합재의 압전 상수(d_{31})는 30 pC/N 내지 500 pC/N 이다.

[0056] 도 4는 프리코팅방법으로 산화아연 시이드를 생성하여 제조된 셀룰로오스 산화아연 나노 복합재에 대한 X-선 회절분석 결과는 나타낸 도면이다. 산화아연의 회절 패턴은 앞면과 뒷면에서 거의 일치하는 것을 알 수 있으며, 31.7° , 34.4° , 36.4° , 47.5° , 56.5° , 62.8° , 67.9° , 69.1° 에서 각각 나타났다. 이는 산화아연이 결정화된 wurtzite 구조를 가지며 셀룰로오스 위에 잘 형성되었음을 보여준다.

[0057] 도 6은 프리코팅 방법으로 산화아연 시이드를 생성하여 제조된 셀룰로오스 산화아연 나노복합재에 대한 X-선 회절 분설 결과를 나타낸 도면이다. 산화아연의 회절 패턴은 31.7° , 34.4° , 36.4° 에서 나타난다. 이는 산화아연이 결정화된 wurtzite 구조를 가지며 셀룰로오스 위에 잘 형성되었음을 보여준다. 특히 34.4° 에서 나타난 산화아연의 (002) 결정면 패턴은 대부분의 산화아연이 셀룰로오스 면에 수직방향으로 성장하였음을 보여준다.

[0058] 이하, 실시예를 들어서 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 이러한 실시예는 좀더 명확하게 이해하기 위하여 지시되는 것일 뿐, 본 발명의 범위를 제한하는 목적으로 제시하는 것은 아니며, 본 발명은 후술하는 특허청구범위의 기술적 사상의 범위내에서 정해질 것이다.

[0059] **실시예**

[0060] **제조예: 셀룰로오스 필름의 제조**

[0061] 벌크 셀룰로오스인, 중합도 4,500의 코튼 펄프를 작은 조작으로 찢었다. 목화 펄프 및 염화리튬에 흡수된 물을 증발시키시 위하여, 코튼 펄프 및 염화리튬을 각각 오븐에서 100℃로 건조시켰다. 목화 펄프를 염화리튬/무수 DMAc와 혼합하였는데, 이때 펄프/염화리튬/무수 DMAc의 중량 비율이 1/8/90이 되도록 하였다. 용매계를 135℃에서 교반하면서 가열하여 셀룰로오스를 용매계 중에 용해시켰다. 셀룰로오스 습식 필름을 닥터 블레이드를 사용하여 유리 기판 상에 주조하고, 이 필름을 이소프로필알콜 및 탈이온수의 50:50(v/v) 혼합물로 처리하여 프리스탠딩 재생 습식 셀룰로오스 필름을 얻었다.

[0062] **실시예 1-프리코팅에 의한 산화아연 시이드 생성 및 산화아연 나노 복합재 제조**

[0063] 0.005 몰의 질산아연 6수화물을 0.005 몰의 트리에탄올아민을 500ml 탈이온수에 용해시켰다. 이 용액에 상기 제조예의 재생 습식 셀룰로오스 필름(80×80 mm)을 넣고 60℃에서 6시간 동안 교반시켜서, 셀룰로오스 필름의 표면, 내부, 또는 표면 및 내부에 산화아연 시이드를 생성시켰다.

[0064] 다음으로, 시이드가 형성된 셀룰로오스 필름을 증류수로 세정하여, 결합되지 않은 산화아연 입자를 제거하였다. 이후 0.03 몰의 황산아연과 0.9 몰의 염화암모늄을 녹인 60℃의 수용액에 상기 세정된 셀룰로오스 필름을 넣고 6시간 동안 반응시켜서 막대 형태의 산화아연 결정을 성장시켜서 약 5㎛ 내외의 산화아연층을 형성하였다. 이렇

게 제조된 산화아연-셀룰로오스 나노 복합재의 압전상수와 영율을 측정한 결과, 112pC/N 와 2.3 GPa 이었다.

[0065] **실시예 2-블렌딩에 의한 산화아연 시이드 생성 및 산화아연 나노 복합재 제조**

[0066] DMAc 15ml와 도데실황산나트륨(SDS) 100 mg을 섞은 다음, 2시간 동안 초음파 교반을 시키고, 산화아연 나노입자 100mg을 넣어서 산화아연/DMAc 용액을 제조하였다. 다음으로 상기 산화아연/DMAc 용액에 셀룰로오스 용액 (셀룰로오스 펄프/DMAc 중량 비 = 1.5 중량%) 15ml을 넣고, 60℃에서 2시간 동안 교반하여 혼합하였다. 이렇게 혼합된 용액은 주조 공정(casting)을 거쳐 필름 형태로 주조하여 셀룰로오스 필름의 표면, 내부, 또는 표면 및 내부에 산화아연 시이드를 생성시켰다.

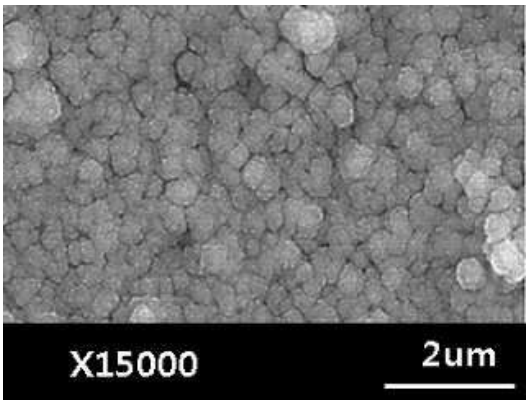
[0067] 다음으로, 시이드가 형성된 셀룰로오스 필름을 증류수로 세정하여, 결합되지 않은 산화아연 입자를 제거하였다. 이후 0.03 몰의 황산아연과 0.9 몰의 염화암모늄을 녹인 60 ℃의 수용액에 상기 세정된 셀룰로오스 필름을 넣고 6시간 동안 반응시켜서 막대 형태의 산화아연 결정을 성장시켜서 약 5 ㎛ 내외의 산화아연 층을 형성하였다. 이렇게 제조된 산화아연-셀룰로오스 나노 복합재의 압전상수와 영율을 측정한 결과, 34 pC/N 와 4.0 GPa 이었다.

[0068] **실시예 3-직접 도포에 의한 산화아연 시이드 생성 및 산화아연 나노 복합재 제조**

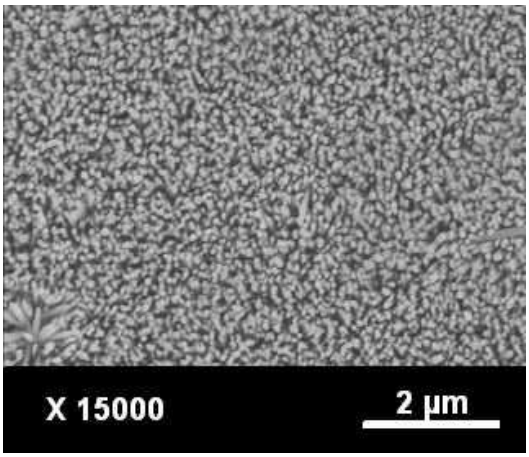
[0069] 아세트산 아연 0.05 몰과 에탄올 400 ml를 혼합한 후, 상기 혼합용액을 스포이드를 이용하여 드랍법으로 상기 제조예의 재생 습식 셀룰로오스 필름(80×80 ㎜) 위에 도포한다. 상기 공정을 10회 반복한 후, 100℃에서 셀룰로오스 필름 표면에 산화아연 시이드를 생성시켰다. 시이드를 생성한 후 상기 필름을 1시간동안 방치하여 잔존 용액을 휘발시켰다. 다음으로, 시이드가 형성된 셀룰로오스 필름을 증류수로 세정하여, 결합되지 않은 산화아연 입자를 제거하였다. 이후 0.05 몰의 질산아연과 0.05 몰의 헥사아민(Hexamethylenetetramine, HMTA)을 탈이온수에 녹인 90℃의 수용액에 상기 세정된 셀룰로오스 필름을 넣고 2시간 동안 반응시켜서 막대 형태의 산화아연 결정을 성장시켜서 약 0.6 ㎛ 내외의 산화아연 층을 형성하였다. 이렇게 제조된 산화아연-셀룰로오스 나노 복합재의 압전상수와 영율을 측정한 결과, 420 pC/N 와 4.1 GPa이었다.

도면

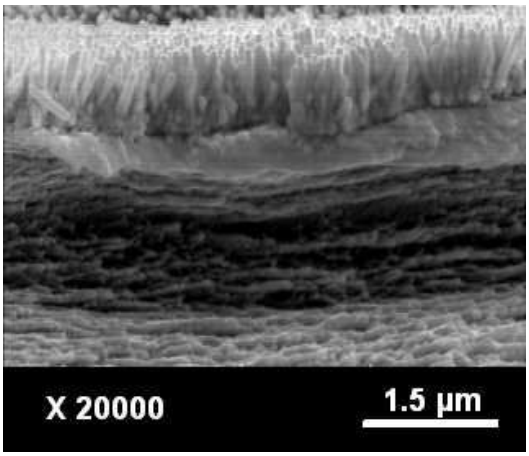
도면1



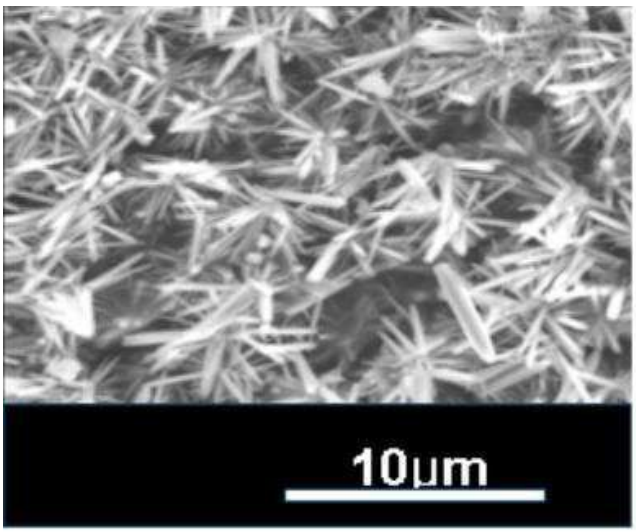
도면2a



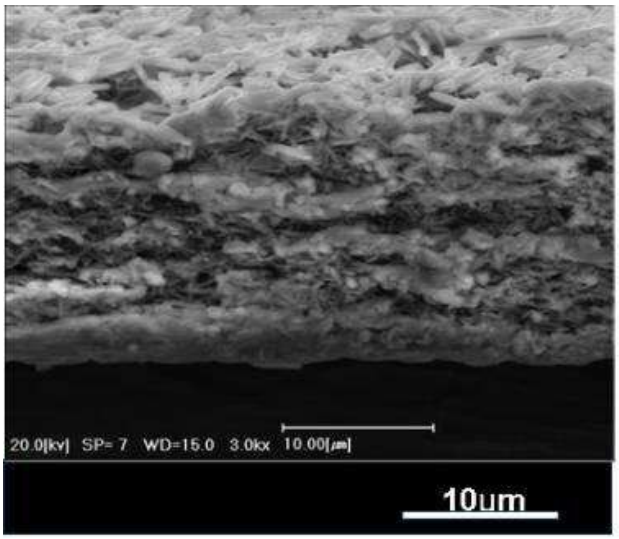
도면2b



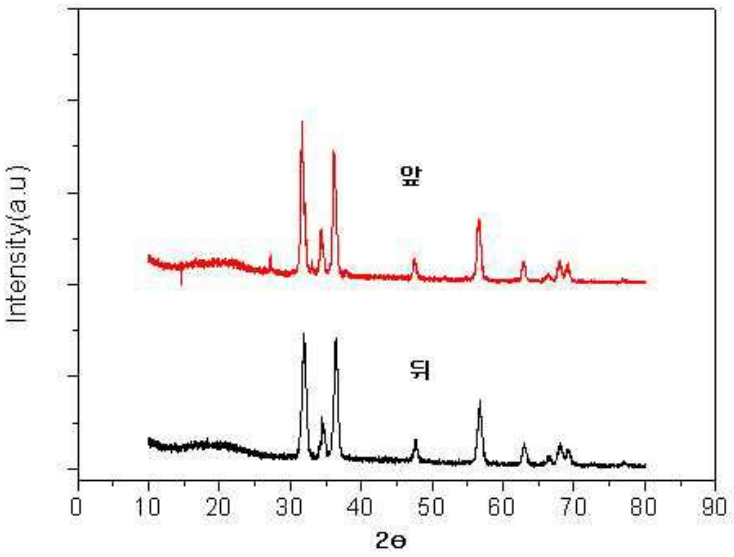
도면3a



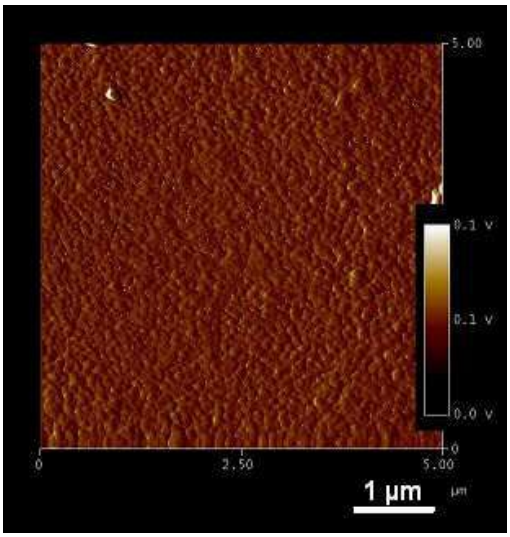
도면3b


20.0[kv] SP= 7 WD=15.0 3.0kx 10.00[㎛]
10um

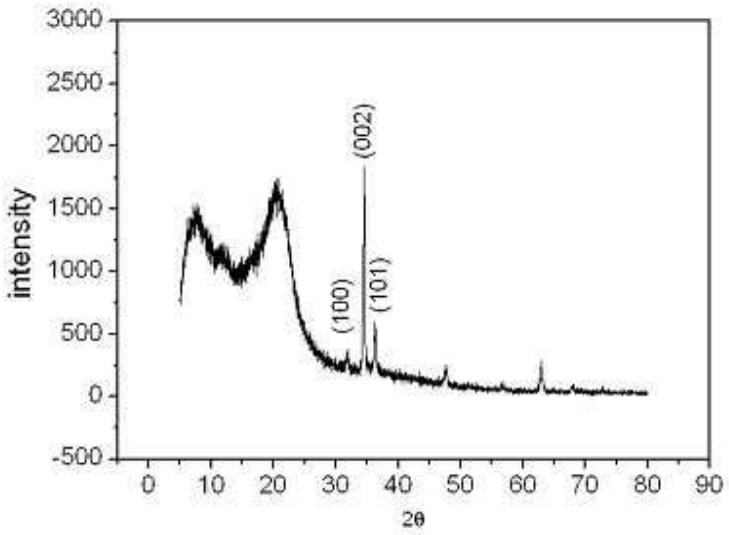
도면4


Intensity(a.u)
앞
뒤
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2θ

도면5


5.00
0.1 V
0.1 V
0.0 V
0
0
2.50
5.00
1 μm
μm

도면6


3000
2500
2000
1500
1000
500
0
-500
intensity
(002)
(100)
(101)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2θ