



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년02월27일
(11) 등록번호 10-2082456
(24) 등록일자 2020년02월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 3/12 (2006.01) B82B 3/00 (2017.01)
C08B 15/00 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 3/128 (2013.01)
B82B 3/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0014060
(22) 출원일자 2018년02월05일
심사청구일자 2018년02월05일
(65) 공개번호 10-2018-0090762
(43) 공개일자 2018년08월13일
(30) 우선권주장
1020170015533 2017년02월03일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
JP2014055323 A*
JP2015221844 A*
Nanofibers composite vanadium
oxide/polyaniline(Electrochemistry
Communications 5 (2003) 1011-1015)*
KR1020090041947 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
최택집
서울특별시 송파구 양재대로 1218 올림픽선수기자
촌아파트 134동 1903호
윤철민
서울특별시 강서구 화곡로49길 25 태성빌라 101호
(74) 대리인
특허법인이상

전체 청구항 수 : 총 10 항

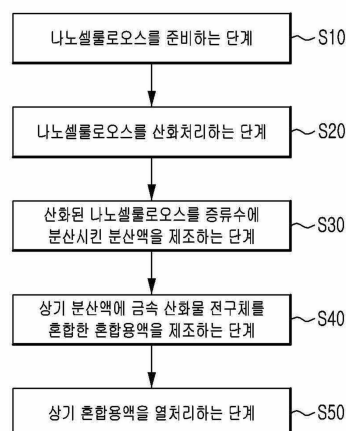
심사관 : 김은정

(54) 발명의 명칭 금속 산화물층을 구비하는 나노 셀룰로오스 복합체 및 이의 제조방법

(57) 요약

금속 산화물층을 구비하는 나노 셀룰로오스 복합체 제조방법을 제공한다. 나노 셀룰로오스 복합체 제조방법은, 나노 셀룰로오스를 산화 처리하는 단계, 산화된 나노 셀룰로오스를 증류수에 분산시킨 분산액을 제조하는 단계, 상기 분산액에 금속 산화물 전구체를 혼합한 혼합용액을 제조하는 단계 및 상기 혼합용액을 열처리하는 단계를 포함할 수 있다. 본 발명에 따르면, 표면에 금속 산화물층이 성장된 나노 셀룰로오스 복합체를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08B 15/00 (2013.01)

C08J 5/18 (2013.01)

C08K 3/22 (2013.01)

(72) 발명자

서영수

서울특별시 노원구 한글비석로 91 하계1차청구아파트 110동 301호

강민희

경기도 안양시 동안구 부림로 113 평촌아이파크 1113호

이준봉

서울특별시 중랑구 봉화산로42길 15-3 지층안쪽

길유정

서울특별시 서초구 양재대로2길 90 서초힐스 202동 304호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10062717

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업핵심기술개발사업

연구과제명 저비용 공정 기반 셀룰로오스 나노파이버 대량 제조 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 무림피앤피주식회사

연구기간 2016.07.01 ~ 2020.06.30

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

나노 구조를 갖는 셀룰로오스; 및
상기 셀룰로오스 상에 형성된 이산화 바나듐층을 포함하며,
상기 이산화 바나듐층은 셀룰로오스의 표면에 이산화 바나듐이 성장된 것으로,
상기 이산화 바나듐은 단결정의 구조로 성장된 것인, 나노 셀룰로오스 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 이산화 바나듐층은 상기 셀룰로오스 표면의 전면에 성장되며,
상기 이산화 바나듐층은 일 축방향으로의 두께가 타 축방향으로의 두께보다 두껍게 형성되는 것인, 나노 셀룰로오스 복합체.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항 또는 제2항에 의한 상기 복합체는 필름 또는 코팅막의 형태로 제조되는 것인 나노 셀룰로오스 복합체.

청구항 6

제5항에 있어서,
상기 복합체는 이차전지의 전극 소재, 적외선 차단 필름 또는 슈퍼 캐패시터에 적용되는 것인 나노 셀룰로오스 복합체.

청구항 7

나노 셀룰로오스를 산화 처리하는 단계;
산화된 나노 셀룰로오스를 증류수에 분산시킨 분산액을 제조하는 단계;
상기 분산액에 오산화 바나듐(V_2O_5)(vanadium(V) oxide) 분말을 혼합한 혼합용액을 제조하는 단계; 및
상기 혼합용액을 열처리하는 단계를 포함하며,
상기 셀룰로오스의 표면에 이산화 바나듐을 성장시키는 것으로,
상기 이산화 바나듐은 단결정의 구조로 성장되는 것인, 나노 셀룰로오스 복합체 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,
상기 산화 처리시, 산화제는 N-옥실 화합물인 것인 나노 셀룰로오스 복합체 제조방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 분산액에서, 상기 증류수는 상기 셀룰로오스 0.1 중량부 대비 90 내지 310의 중량부로 함유되는 것인 나노 셀룰로오스 복합체 제조방법.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 열처리하는 물의 끓는점 이상의 온도에서 수행되는 것인 나노 셀룰로오스 복합체 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 열처리하는,

상기 오산화 바나듐 분말로부터 상기 이산화 바나듐을 합성하고, 상기 이산화 바나듐을 단결정화하고,

상기 셀룰로오스의 표면에 단결정의 상기 이산화 바나듐을 성장시켜,

상기 셀룰로오스 상에 이산화 바나듐층을 형성시키는 것인 나노 셀룰로오스 복합체 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 이산화 바나듐층은 상기 셀룰로오스 표면의 전면에 성장되되,

상기 이산화 바나듐층은 일 축방향으로의 두께가 타 축방향으로의 두께보다 두껍게 형성되는 것인, 나노 셀룰로오스 복합체 제조방법.

청구항 14

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 복합체에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 나노 셀룰로오스 복합체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근에 10^{-9} m의 크기를 나타내는 '나노(nano)'분야의 연구가 다양한 방면에서 활발하게 이루어지고 있으며, 이를 이용한 나노기술(NT:nanotechnology)이란, 나노 크기 입자의 재료가 가진 특유의 특성을 이용하여 원하는 특성을 얻는 기술이다. 그 중 하나로 나노복합재(nanocomposite)가 주목을 받고 있다.

[0003] 나노복합재는 나노재료의 물질이 독자의 구조를 유지하면서 각 재료의 특성을 이용하여 단독의 소재와는 다른 기능을 갖는 재료로, 종래에 없는 기능이나 탁월한 특성을 갖는 신소재 개발 가능성이 점쳐지고 있다.

[0004] 나노기술이 활발히 연구되고 있는 현재, 기후변화 협약 및 강화된 환경규제에 대응할 수 있도록 친환경적인 고분자인 바이오폴리머(biopolymer)에 대한 관심도 높아지고 있다. 현재 주로 사용되고 있는 고분자는 화석 연료를 바탕으로 하는 고분자인데, 이 같은 자원은 고갈되고 있을 뿐만 아니라, 생산 시 환경에 대한 부하가 크며 재생산이 어렵다. 또한, 폐기 처리시 자연적으로 분해가 되지 않아 폐기 비용이 증가하고 있으며 환경 파괴를 일으키고 있다. 이와 같은 관점에서 이제까지의 석유 바탕 고분자 재료로부터 천연고분자로의 전환이 시도되고 있다. 그러나 친환경 플라스틱은 그 물리적 성질이 기존의 석유화학계 플라스틱보다 떨어져 강화제

(reinforcement)를 첨가한 물성 개량이 요구된다.

[0005] 천연 고분자 중에서도 셀룰로오스는 지구상에 있는 유기물 가운데 가장 많은 양을 차지하고 있다. 따라서, 자원을 공급하기가 쉽고 비용을 낮출 수 있는 효과도 기대할 수 있다. 또한 셀룰로오스는 생물에서 나오는 재료이기 때문에 재생산이 가능하여 소비 후에도 보충하기가 쉽다. 이외에도 셀룰로오스는 이용 시 자연에 대한 부하를 비교적 적게 주는 재료이며 폐기 시에도 자연적으로 분해가 되기 때문에 처리하기가 쉽다. 또한, 셀룰로오스 내부 그리고 체인 간의 강한 수소결합으로 인해 강도가 높다.

[0006] 이러한 셀룰로오스를 나노 크기로 만든 나노 셀룰로오스(nano-cellulose)는, 바이오폴리머(biopolymer)의 특징과 나노 크기가 가지는 장점을 모두 갖춘 재료로서, 기존의 고분자 대비 우수한 인장강도를 갖는 등, 물성이 향상된 친환경적 유기고분자 물질로 많은 관심을 받고 있다.

[0007] 그 중에서도, 나노 셀룰로오스와 금속의 나노입자 또는 탄소재료 등을 이용하여 나노 복합소재를 보다 다양하게 구현하려는 연구의 필요성이 대두되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2015-0130179호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 금속 산화물층을 구비하는 나노 셀룰로오스 복합체를 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 나노 셀룰로오스 복합체를 제공한다. 상기 나노 셀룰로오스 복합체는, 나노 구조를 갖는 셀룰로오스 및 상기 셀룰로오스의 표면에 금속 산화물층이 성장된 것일 수 있다. 상기 금속 산화물층은 상기 셀룰로오스 표면의 전면에 성장되되, 상기 금속 산화물층은 일 축방향으로의 두께가 타 축방향으로의 두께보다 두껍게 형성되는 것일 수 있다.

[0011] 상기 금속 산화물층의 금속 산화물은 이산화 바나듐일 수 있다. 상기 이산화 바나듐은 단결정의 구조일 수 있다. 상기 복합체는 필름 또는 코팅막의 형태로 제조될 수 있다. 상기 복합체는 이차전지의 전극 소재, 적외선 차단 필름 또는 슈퍼 캐패시터에 적용될 수 있다.

[0012] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 측면은 나노 셀룰로오스 복합체 제조방법을 제공한다. 상기 나노 셀룰로오스 복합체 제조방법은, 나노 셀룰로오스를 산화 처리하는 단계, 산화된 나노 셀룰로오스를 증류수에 분산시킨 분산액을 제조하는 단계, 상기 분산액에 금속 산화물 전구체를 혼합한 혼합용액을 제조하는 단계 및 상기 혼합용액을 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.

[0013] 상기 산화 처리시, 산화제는 N-옥실 화합물일 수 있다. 상기 금속 산화물 전구체는 오산화 바나듐일 수 있다. 상기 분산액에서, 상기 증류수는 상기 셀룰로오스 0.1 중량부 대비 90 내지 310의 중량부로 함유될 수 있다. 상기 열처리는 물의 끓는점 이상의 온도에서 수행될 수 있다.

[0014] 상기 열처리, 상기 금속 산화물 전구체로부터 금속 산화물을 합성하고, 상기 금속 산화물을 단결정화하고, 상기 셀룰로오스의 표면에 단결정의 금속 산화물층을 성장시키는 것일 수 있다. 상기 금속 산화물층은 상기 셀룰로오스 표면의 전면에 성장되되, 상기 금속 산화물층은 일 축방향으로의 두께가 타 축방향으로의 두께보다 두껍게 형성되는 것일 수 있다. 상기 금속 산화물층의 금속 산화물은 이산화 바나듐일 수 있다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따르면, 표면에 금속 산화물층이 성장된 나노 셀룰로오스 복합체를 제공할 수 있다.

[0016] 본 발명의 기술적 효과들은 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 효과들은

아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 셀룰로오스 복합체를 제조하는 제조방법을 순서대로 나타낸 순서도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 셀룰로오스 복합체의 구조를 나타낸 모식도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 셀룰로오스 복합체의 각 제조 단계별 구조를 나타낸 주사전자현미경(SEM)과 투과전자현미경(TEM) 이미지이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 셀룰로오스 복합체의 구조를 나타낸 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.
- 도 5 및 도 6은 본 발명의 제조예 1 내지 3에 따른 나노 셀룰로오스 복합체의 X-선 회절 분석법(X-ray Diffraction Spectroscopy, XRD)에 의한 그래프이다.
- 도 7은 본 발명의 제조예 3에 따른 나노 셀룰로오스 복합체의 투과전자현미경(TEM) 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 8은 본 발명의 제조예 4 및 4-1에 따른 나노 셀룰로오스 복합체 필름 제조방법을 나타낸 이미지이다.
- 도 9는 도 8의 전사된 필름을 나타낸 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- 도 10은 본 발명의 제조예 5에 따라 제조된 코인 셀의 충방전 테스트 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명에 의한 실시예를 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0019] 본 발명이 여러 가지 수정 및 변형을 허용하면서도, 그 특정 실시예들이 도면들로 예시되어 나타내어지며, 이하에서 상세히 설명될 것이다. 그러나 본 발명을 개시된 특별한 형태로 한정하려는 의도는 아니며, 오히려 본 발명은 청구항들에 의해 정의된 본 발명의 사상과 합치되는 모든 수정, 균등 및 대용을 포함한다.
- [0020] 층, 영역 또는 기판과 같은 요소가 다른 구성요소 "상(on)"에 존재하는 것으로 언급될 때, 이것은 직접적으로 다른 요소 상에 존재하거나 또는 그 사이에 중간 요소가 존재할 수도 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.
- [0022] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 셀룰로오스 복합체를 제조하는 제조방법을 순서대로 나타낸 순서도이고, 도 2는 도 1의 제조방법에 의하여 제조된 복합체의 구조를 나타낸 모식도이다.
- [0023] 도 1 및 도 2를 참조하면, 나노(nano) 셀룰로오스가 준비될 수 있다(S10). 상기 나노 셀룰로오스란 나노 구조, 예를 들어, 나노 파이버(nano-fiber), 나노 시트(nano-sheet) 또는 나노 리본(nano-ribbon), 일 예로 나노 파이버 형태의 셀룰로오스를 의미할 수 있다.
- [0024] 상기 나노 셀룰로오스는 천연에서 얻어지는 셀룰로오스, 예컨대, 섬유소계, 목질계, 해조류계 셀룰로오스 또는 이들의 혼합물의 셀룰로오스를 물리적 처리, 화학적 처리 또는 이들의 조합에 의한 방법에 의하여 단리(isolation)된 것일 수 있다. 상기 나노 셀룰로오스, 일 예로, 나노 파이버 형태의 셀룰로오스의 길이는 수 nm 내지 수백 nm, 예를 들어, 2nm 내지 200nm일 수 있다. 상기 나노 파이버의 두께는 수 nm 내지 수백 nm, 예를 들어, 2nm 내지 200nm일 수 있다.
- [0025] 상기 나노 셀룰로오스를 산화 처리할 수 있다(S20). 구체적으로, 상기 나노 파이버 형태의 셀룰로오스를 산화 처리하여 매우 얇은 가닥으로 한차례 더 박리시킬 수 있다. 예를 들어, 산화 처리된 나노 셀룰로오스(10)의 두께는 수 nm, 예컨대, 2nm 내지 10nm, 일 예로, 2nm 내지 3nm일 수 있다. 상기 산화 처리된 나노 셀룰로오스(10)의 길이는 수 nm 내지 수백 nm, 예를 들어, 2nm 내지 150nm일 수 있다. 이에, 상기 산화 처리된 나노 셀룰로오스(10)의 중형비는 1 내지 75의 범위를 가질 수 있으며, 구체적으로는, 50 이상의 매우 큰 중형비를 가지는 나노 셀룰로오스(10)를 형성할 수 있다.
- [0026] 상기 산화는 상기 나노 셀룰로오스(10)의 수산기의 일부가 알데히드 및/또는 카르복실기로 산화되는 것일 수 있다. 이에, 상기 산화제는 N-옥실 화합물, 브롬화물, 요오드화물 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 일 예로는 N-옥실 화합물, 구체적으로는 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-N-옥실(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl, TEMPO)을 사용할 수 있다.
- [0027] 상기 산화처리된 나노 셀룰로오스(10)를 증류수에 분산시킨 분산액을 제조할 수 있다(S30). 상기 분산은 교반기

등을 사용하여 수행될 수 있다. 상기 교반기는, 스크루형 믹서, 패들 믹서, 호모 믹서, 고압 호모지나이저 또는 초고압 호모지나이저 등을 사용할 수 있다. 상기 분산은 상기 분산액이 투명해질 때까지 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 교반 조건은 5분 내지 30분, 일 예로 30분, 100rpm 내지 300rpm, 일 예로 200rpm 동안 수행될 수 있다.

[0028] 상기 산화처리된 나노 셀룰로오스(10)를 분산시킬 시에 증류수를 첨가함으로써, 두께가 수 nm로 매우 얇은 상기 산화처리된 나노 셀룰로오스(10)가 원심 분리하는 과정 중에 박리된 여러 가닥이 서로 다시 뭉쳐지는 현상을 방지할 수 있다. 이때, 상기 분산액 내에서 상기 산화처리된 나노 셀룰로오스(10)와 증류수의 중량비율은, 추후 형성될 나노 셀룰로오스 복합체의 구조 또는 형상에 영향을 줄 수 있다. 예를 들어, 상기 분산액에서, 상기 증류수는 상기 셀룰로오스 0.1 중량부 대비 90 내지 310, 구체적으로, 100 내지 310, 더 구체적으로, 200 내지 310, 보다 구체적으로, 300 중량부로 함유될 수 있다.

[0029] 상기 분산액에 금속 산화물 전구체를 혼합한 혼합용액을 제조할 수 있다(S40). 예를 들어, 상기 금속 산화물 전구체는 금속 산화물 또는 금속 염화물, 예컨대, 금속 산화물일 수 있으며, 상기 금속 산화물 전구체인 금속 산화물은 후술될 수열 합성 등의 방법에 의하여 금속의 산화수가 감소될 수 있다. 즉, 상기 금속 산화물 전구체의 금속의 산화수는, 형성될 금속 산화물층의 금속의 산화수보다는 높은 것일 수 있다.

[0030] 상기 금속은 철, 바나듐 및 티타늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다. 구체적으로, 상기 금속 산화물 전구체는 바나듐 산화물일 수 있다. 일 예로, 상기 금속 산화물 전구체는 오산화 바나듐(vanadium(V) oxide)일 수 있다. 상기 금속 산화물 전구체는 분말 형태로 상기 분산액에 혼합된 후, 교반기 등을 사용하여 분산될 수 있다.

[0031] 상기 혼합용액을 열처리, 구체적으로는 상기 혼합용액을 가압 조건하에 열처리할 수 있다(S50). 구체적으로, 상기 혼합용액을 액상합성, 더 구체적으로 수열합성(hydrothermal synthesis)하여 상기 나노 셀룰로오스의 표면에 금속 산화물층을 성장시킬 수 있다. 일 예로, 상기 혼합 용액을 오토클레이브(autoclave)와 같은 수열합성이 가능한 반응 용기에 투입한 후, 열처리할 수 있다. 이때, 상기 열처리는 물의 끓는점 이상의 온도에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 열처리의 온도는 200 내지 250, 일 예로 220 일 수 있다. 이에 따라, 상기 반응 용기 내부는 수열합성에 적합한 가압, 가온 조건이 유지될 수 있다. 상기 수열합성의 시간은 1시간 내지 9시간, 구체적으로, 2시간 내지 8시간, 더 구체적으로, 3시간 내지 5시간, 보다 구체적으로는, 4시간일 수 있다.

[0032] 상기 수열합성은, 상기 금속 산화물 전구체로부터 금속 산화물을 합성할 수 있으며, 상기 금속 산화물을 상기 나노 셀룰로오스(10)의 표면에 층 형태로 성장시킬 수 있다. 이에 따라, 상기 금속 산화물층(20)이 상기 나노 셀룰로오스(10)의 표면에 직접 성장된 나노 셀룰로오스 복합체를 제조할 수 있다. 상기 금속 산화물층(10)은 이산화 바나듐, 일 예로는 단결정(monoclinic) 이산화 바나듐(VO₂(B))층일 수 있다. 상기 단결정(monoclinic)의 이산화 바나듐(VO₂(B))의 공간군(space group)은 C2/m일 수 있다.

[0033] 이때, 상기 나노 셀룰로오스 복합체에서, 상기 금속 산화물층(20)은 상기 나노 셀룰로오스(10)의 전면에 직성장되되, 상기 나노 셀룰로오스(10)의 단면(폭 방향의)을 기준으로 서로 직교하는 두 축이 있다고 가정할 때, 하나의 축 방향(도 2의 W로 나타냄)으로의 금속 산화물층(20)의 두께가 나머지 축 방향(도 2의 H로 나타냄)으로의 금속 산화물층(20)의 두께보다 클 수 있다. 즉, 상기 복합체는 단결정(monoclinic) 이산화 바나듐(VO₂(B))층(20)이 상기 나노 셀룰로오스(10)의 전면에 성장되면서도, 상기 이산화 바나듐(VO₂(B))층(20)이 상기 셀룰로오스(10)의 전면으로부터 모두 동일한 두께를 가지는 것이 아닌, 일 축(axis) 방향으로의 이산화 바나듐(VO₂(B))층(20)이 더 두껍게 형성된 구조를 가질 수 있다. 예컨대, 상기 나노 셀룰로오스 복합체는 나노 벨트 형태를 가질 수 있다.

[0034] 상기 나노 셀룰로오스 복합체는, 상기 분산 과정 중 상기 증류수와 상기 산화처리된 나노 셀룰로오스의 중량 비율에 따라 보다 높은 면방향을 가지는 나노 벨트 형상을 얻을 수 있다.

[0035] 한편, 상기 금속 산화물층(20)의 금속 산화물, 일 예로, 이산화 바나듐은 다양한 결정 구조를 가질 수도 있다. 구체적으로, 상기 단결정의 금속 산화물층(20)이 성장된 상기 복합체가 형성된 후에, 후처리를 통하여 상기 금속 산화물층(20)의 결정구조를 변화시킬 수 있다. 일 예로, 상기 복합체가 형성된 용액을 비활성 기체 분위기, 예를 들어 아르곤 분위기에서 열처리를 수행하면, 상기 이산화 바나듐은 단결정 루틸형(monoclinic rutile)의 이산화 바나듐(VO₂(M))의 결정상으로 변화시킬 수 있다.

[0036] 상기 나노 셀룰로오스 복합체는 셀룰로오스가 가지는 고강도, 친환경 생분해성 등의 특성과, 금속 산화물층(20), 구체적으로, 단결정의 금속 산화물층이 갖는 물성을 동시에 구현할 수 있다. 예를 들어, 상기 단결정의

이산화 바나듐은 금속-절연체-전이(Metal insulator transition, MIT) 물질 중 하나로, 특정한 온도 또는 전기장에서 반도체적 성질이 금속 성질로 변화하는 특성을 나타내어, 예컨대, 상기 복합체는 열 센서, 열 스위치 등으로 사용될 수 있다.

[0037] 한편, 경우에 따라서, 상기 수열합성은 상기 나노 셀룰로오스, 구체적으로, 나노 셀룰로오스의 표면 또는 내부의 적어도 일부를 탄화(carbonization)시킬 수도 있다. 이에 따라, 상기 복합체 내부를 전도성을 갖는 탄소 구조, 구체적으로 비정질 탄소 구조, 일 예로, 블랙 카본으로 변형시킬 수 있다.

[0039] 상기 나노 셀룰로오스 복합체는 전술된 나노 구조체 형상을 가지되, 필름(film)이나 막(membrane)형태로 제조될 수 있다. 구체적으로, 상기 필름은 상기 나노 구조체, 일 예로 나노 벨트 형상의 상기 복합체가 적층된 구조를 가질 수 있으며, 상기 막(membrane)은 다양한 기관 상에 상기 복합체를 포함하는 코팅막을 의미하는 것일 수 있다.

[0040] 상기 복합체를 상기 필름으로 제조하기 위하여는, 여과(filtration), 일 예로 감압 여과를 사용할 수 있다. 구체적으로, 전술된 수열 합성을 수행한 후에 얻어진 나노 셀룰로오스 복합체를 오토클레이브에서 꺼낸 다음, 감압 여과하여 필름으로 제조할 수 있다. 이때, 사용되는 필터는 다공성 멤브레인, 일 예로, 0.2 μ m의 기공을 갖는 멤브레인일 수 있다. 상기 감압 여과를 수행하기 전에는, 묻혀져 있는 상기 나노 셀룰로오스 복합체를 초음파 세척기를 이용하여 고르게 분산시킬 수 있다. 상기 분산은 일 예로, 1시간 가량 수행될 수 있다. 상기 감압 여과를 수행할 시에는 불순물 또는 부유물 등을 제거하기 위하여 증류수를 첨가하여 세척하면서 수행될 수 있다. 이 후, 상온에서 건조 과정을 통하여 복합체 필름을 얻을 수 있다.

[0041] 상기 필름의 두께는 상기 나노 셀룰로오스 복합체의 양에 따라 조절이 가능할 수 있다. 예를 들어, 상기 필름의 두께는 수 μ m 내지 수십 μ m, 일 예로는 30 μ m로 형성될 수 있다. 한편, 상기 필름은 유연 기관, 예를 들어, 알루미늄 포일(Al foil) 또는 불소산화주석(FTO) 기관 등에 전사하여 사용할 수도 있다.

[0042] 상기 필름은 상기 나노 구조체, 일 예로, 나노 벨트 구조의 복합체가 적층된 것으로써, 구부림에 의한 복원력에 있어 뛰어난 효과를 발휘할 수 있다. 또한, 상기 복합체 내 바나듐 산화물은 리튬 이온을 저장할 수 있으며, 경우에 따라서, 상기 구조체 내부의 셀룰로오스를 탄화(carbonization)하게 되면, 절연체인 나노 셀룰로오스에서 전도성이 있는 비정질 탄소, 일 예로, 블랙 카본으로 변형시킬 수도 있다. 이 경우, 상기 나노 셀룰로오스 복합체 필름은 배터리의 유연 전극, 일 예로, 이차전지의 음극층이나 슈퍼커패시터에 사용될 수 있다.

[0043] 상기 복합체를 코팅막의 형태로 제조하는 방법으로는, 기관 상에 상기 복합체를 포함하는 용액을 코팅, 예를 들어, 딥 코팅(dip-coating), 스핀코팅(spin-coating) 또는 스프레이 코팅하여 형성할 수 있다. 구체적으로, 상기 수열 합성을 수행하여 형성된 나노 셀룰로오스 복합체가 포함된 수용액을 증류수에 희석한 후, 초음파와 세척기를 이용하여 완전 분산시키면 옅은 청록색의 분산액을 얻을 수 있다. 이때, 상기 증류수는 상기 수용액 40 중량부 대비 12.5 내지 25의 비율로 첨가될 수 있다.

[0044] 더 구체적으로, 상기 딥 코팅은 상기 복합체들 중에서도 종횡비가 큰 복합체를 상기 기관 상에 일정한 배열(align)을 가지며 코팅되도록 할 수 있다. 이에 따라, 금속-절연체-전이 특성을 갖는 이산화 바나듐이 일정한 방향성을 가질 수 있으며, 평면(in-plane) 또는 비평면(out-of-plane) 방향으로 전자가 이동할 경로가 짧아지게 되는 효과를 가져올 수 있다. 따라서, 상기 배열된 복합체는 상기 이산화 바나듐의 상전이 온도인 약 70도에서 온도 센서로써 더욱 빠른 반응을 가능하게 할 수 있다.

[0045] 상기 스프레이 분사는 예를 들어, 투명한 기관 상에 상기 분산액을 코팅하면, 써모크로믹(thermochromic) 특성을 이용하여 특정 온도에서 적외선 차단이 가능한 효과를 발휘할 수 있다. 더 구체적으로, 상기 이산화 바나듐은 상온에서 70도로 온도를 증가시키면, 금속성 반도체로 상전이 현상이 발생하고 적외선 영역의 빛의 투과도가 낮아지게 된다. 또한, 상기 스프레이 분사법은 상기 분산액이 일정한 배열이 아닌 무작위로 분사되도록 하기 때문에, 금속성 반도체로의 상전이 중에 난반사를 일으켜 적외선 차단 효과를 더욱 높일 수 있다.

[0046] 즉, 상기 나노 셀룰로오스 복합체, 구체적으로는 상기 복합체를 포함하는 필름 또는 코팅막은 의료, 식품, 화장품, 에너지 응용 분야, 예를 들어, 메모리, 스마트 윈도우 소재, 이차전지의 전극 소재, 적외선 차단 필름, 슈퍼 커패시터 등에 사용될 수 있다.

[0048] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실험예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다.

- [0050] <제조예 1: 나노 셀룰로오스 복합체 제조>
- [0051] 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-N-옥실(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl, TEMPO)으로 산화 처리한 셀룰로오스 0.1g을 증류수 100ml에 첨가하여 분산액을 제조한 후, 교반기로 30분동안 200rpm으로 분산하였다. 완전히 분산된 셀룰로오스는 육안으로 확인이 되지 않을 정도로 투명한 용액을 띤다. 그런 다음, 상기 분산액을 43 ml을 취한 후 바나듐 옥사이드(V2O5)(vanadium(V) oxide)분말 0.01g을 넣은 다음, 교반기에서 30분 동안 200 rpm으로 혼합한다. 분말이 녹은 것을 확인한 후 시트르산 단일 수화물(citric acid monohydrate)를 0.017g을 첨가하여 추가로 30분 동안 교반한다. 혼합이 끝난 용액은 테프론 비커에 담아 오토클레이브에 넣고 전기로에서 220로 4시간 동안 수열합성을 한다. 반응이 끝난 용액은 짙은 녹색을 띄며 원심분리기를 이용해 증류수로 세척을 한다. 그런 다음, 노란 빛이 나는 상층액은 버리고 가라앉은 짙은 녹색의 파우더를 건조하여 표면에 이산화 바나듐층이 성장된 나노 셀룰로오스 복합체 분말을 얻는다.
- [0053] <제조예 2: 나노 셀룰로오스 복합체 제조>
- [0054] 증류수를 200ml로 첨가한 것을 제외하고는, 전술된 제조예 1과 동일한 방법에 의하여 나노 셀룰로오스 복합체를 제조하였다.
- [0056] <제조예 3: 나노 셀룰로오스 복합체 제조>
- [0057] 증류수를 300ml로 첨가한 것을 제외하고는, 전술된 제조예 1과 동일한 방법에 의하여 나노 셀룰로오스 복합체를 제조하였다.
- [0059] <제조예 4: 나노 셀룰로오스 복합체 필름 제조>
- [0060] 전술된 제조예 1과 동일한 방법으로 제조된 상기 나노 셀룰로오스 복합체를 상기 오토클레이브에서 꺼내어 1시간 동안 초음파 세척기로 처리하였다. 그런 다음, 증류수 500ml을 첨가하여 세척하면서 기공 크기가 0.2 μ m인 멤브레인을 이용하여 감압 여과한 다음, 상온에서 건조시켜 나노 셀룰로오스 복합체 필름을 제조하였다.
- [0062] <제조예 4-1: 나노 셀룰로오스 복합체 필름을 유연기관 상에 전사>
- [0063] 전술된 제조예 4에 의하여 제조된 나노 셀룰로오스 복합체 필름을 Al 포일상에 전사시켰다.
- [0065] <제조예 5: 나노 셀룰로오스 복합체를 포함하는 리튬이온 배터리 코인셀 제조>
- [0066] 활성 물질인 전술된 제조예 1에 의하여 제조된 나노 셀룰로오스 복합체 분말 2.4 mg, 도전제인 슈퍼-피(super P) 0.3 mg, 바인더인 플루오르화 폴리비닐리덴(Polyvinylidene fluoride, PVDF)) 0.3 mg을 용매인 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP) 용액에 섞은 페이스트를 제조한다. 얻어진 페이스트를 닥터블레이드 방법을 이용하여 알루미늄 포일위에 바른 후 건조 오븐에서 건조를 실시한다. 얻어진 샘플은 리튬이온 배터리용 전극, 일 예로 음극으로써, 전해질인 리튬헥사플루오르포스페이트 에틸렌 카보네이트/디메틸카보네이트(LiPF₆ EC/DMC)을 포함하여 지름이 14mm인 원형으로 코인 셀을 제조하여 충방전 테스트를 실시하였다.
- [0068] <비교예 1: 나노 셀룰로오스 복합체 제조>
- [0069] 전술된 제조예 1에서 수열합성 시간을 8시간으로 하는 것을 제외하고는 동일한 방법으로 나노 셀룰로오스 복합체를 제조하였다.
- [0071] <비교예 2: 나노 셀룰로오스 복합체 제조>
- [0072] 전술된 제조예 2에서 수열합성 시간을 8시간으로 하는 것을 제외하고는 동일한 방법으로 나노 셀룰로오스 복합체를 제조하였다.
- [0074] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 셀룰로오스 복합체의 각 제조 단계별 구조를 나타낸 주사전자현미경(SEM)과 투과전자현미경(TEM) 이미지이다.
- [0075] 도 3을 참조하면, 템포(tempo) 산화 전의 셀룰로오스 나노 파이버의 두께가 약 200nm 인 것을 확인할 수 있으며, 이를 템포 산화 처리하면, 두께가 약 10nm 미만으로 매우 얇게 박리되는 것을 알 수 있다. 이 후, 산화 처리된 나노 셀룰로오스를 수열 합성하면, 얇은 가닥의 나노 셀룰로오스의 표면 상에 이산화 바나듐층이 성장된 나노 벨트 형상의 복합체를 형성할 수 있다.
- [0077] 도 4는 본 발명의 제조예 1 내지 3에 따른 나노 셀룰로오스 복합체의 구조를 나타낸 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

[0078] 도 4를 참조하면, 제조예 1의 경우, 증류수 대비 나노 셀룰로오스 중량비율이 높아, 상기 나노 셀룰로오스가 섬유 다발이 뭉쳐진 형상을 가지며, 상기 섬유 다발 표면에 이산화 바나듐이 입자형태로 성장된 것을 확인할 수 있다. 반면, 제조예 3의 경우, 단결정의 이산화 바나듐층이 상기 나노 셀룰로오스의 표면에서 일축 방향이 타축 방향에 비하여 두껍게 성장된 나노 벨트 형상의 복합체를 형성하는 것을 확인할 수 있다.

[0080] 도 5 및 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 셀룰로오스 복합체의 X-선 회절 분석법(X-ray Diffraction Spectroscopy, XRD)에 의한 그래프이다.

[0081] 도 5 및 도 6을 참조하면, XRD 분석 결과, 제조예 3의 경우 (110), (310) 면에서 매우 높은 면방향을 보이는 것을 확인할 수 있다. 즉, 제조예 3에 따른 증류수의 중량비율이 형성되는 복합체의 나노 벨트 구조에 영향을 줄 수 있음을 예측할 수 있다.

[0083] 도 7은 본 발명의 제조예 3에 따른 나노 셀룰로오스 복합체의 투과전자현미경(TEM) 분석 결과를 나타낸 것이다.

[0084] 도 7(a)를 참조하면, 제조된 나노 벨트 구조는 전술된 XRD 분석자료(도 5 및 도 6 참조)에서와 같이 (hk1)의 격자구조 중에서 (h10)방향으로 주로 성장하였기 때문에, 매우 얇은 구조로 형성되었음을 확인할 수 있다. 또한, 전술된 TEM 분석 자료(도 3 참조)에서와 같이, 제조된 나노 벨트 구조는 매우 얇기 때문에 아랫면과 색의 대비가 크게 차이가 나지 않고 두 장이 겹쳐져도 아래에 있는 나노 벨트가 충분히 확인이 가능하다.

[0085] 도 7(b)를 참조하면, TEM 분석 도구 중에서 에너지 분산형 분광분석법(EDS)을 이용한 원소분석을 실시한 결과, 탄소 격자판(carbon grid)위에 샘플을 전사하기 때문에 탄소에 대한 함량을 분석할 수 없었지만, 바나듐은 34.91%, 산소는 65.09%가 존재함을 확인하였다.

[0087] 도 8 및 도 9는 본 발명의 제조예 4 및 4-1에 따른 나노 셀룰로오스 복합체 필름 제조방법을 나타낸 이미지이다.

[0088] 도 8 및 도 9를 참조하면, 상기 나노 셀룰로오스 복합체를 필름으로 제조할 수 있으며, 상기 필름을 유연 기판 상에 전사시킬 수 있다.

[0090] 도 10은 본 발명의 제조예 5에 따라 제조된 코인 셀의 충방전 테스트 결과를 나타낸 그래프이다.

[0091] 도 10을 참조하면, 제조예 5의 코인 셀, 즉, 나노 셀룰로오스 복합체를 활물질로 사용하는 리튬이온 배터리 코인 셀의 충방전 테스트 결과, 사이클(cycle)이 거듭되어도 약 200mAh/g의 높은 충전용량을 유지하는 것을 확인할 수 있다.

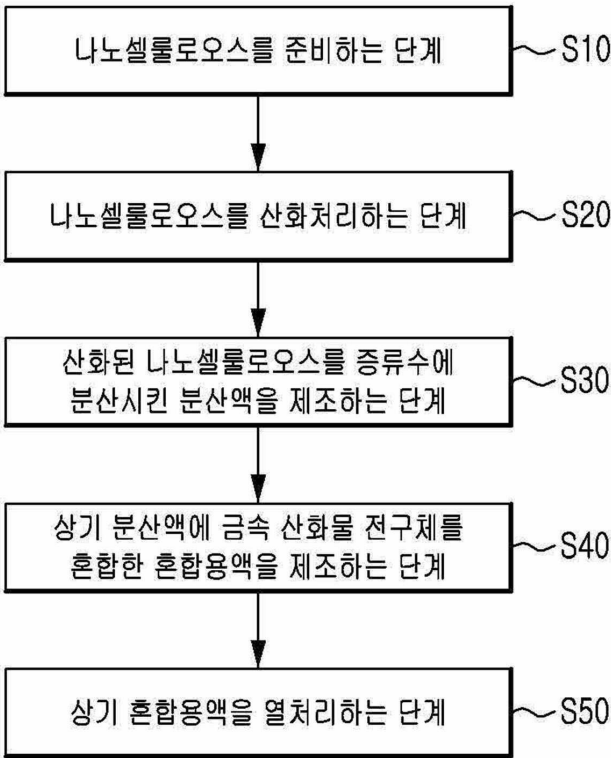
[0093] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시 예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시 예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형 예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

부호의 설명

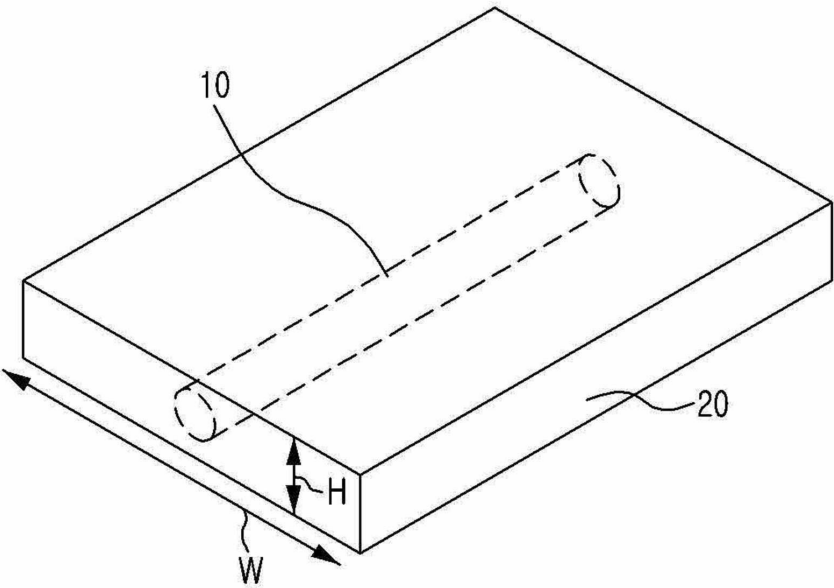
[0095] 10: (산화처리된)나노 셀룰로오스 20: 금속 산화물층

도면

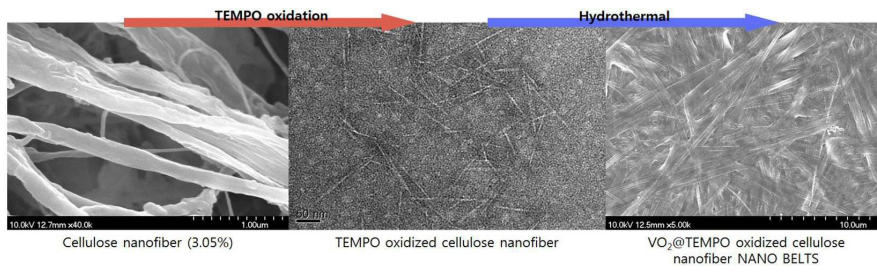
도면1



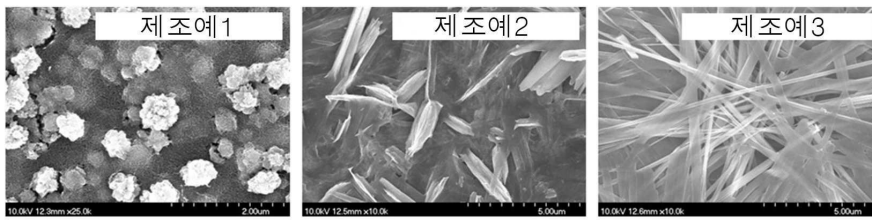
도면2



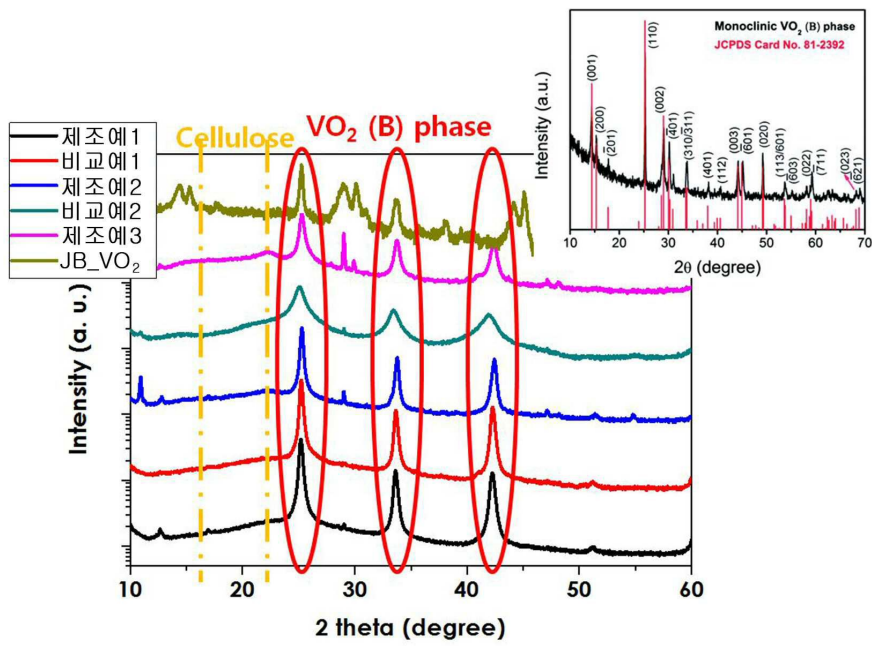
도면3



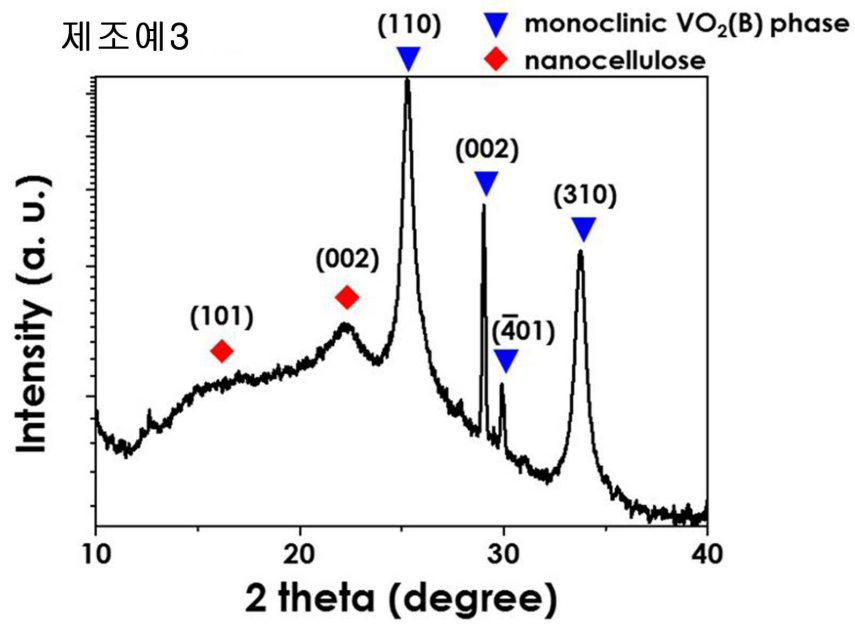
도면4



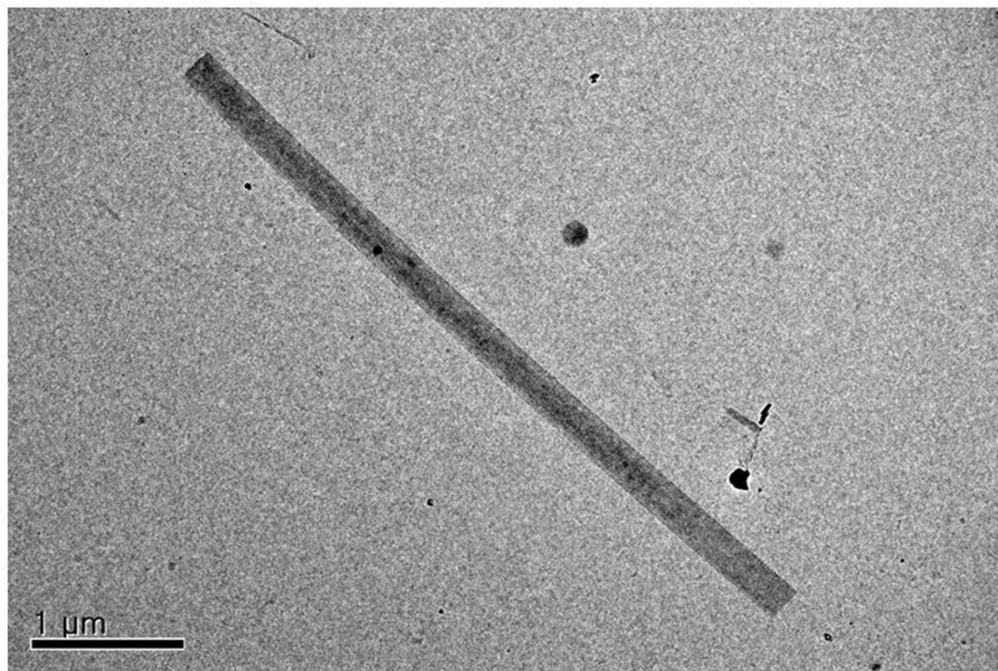
도면5



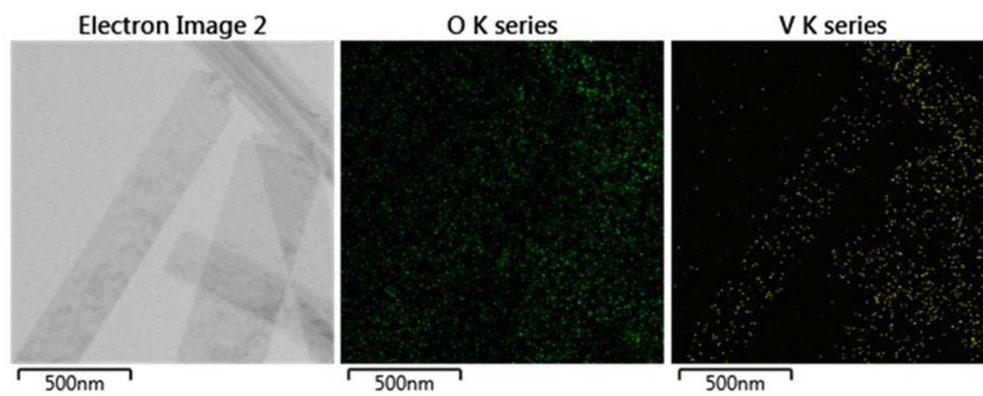
도면6



도면7

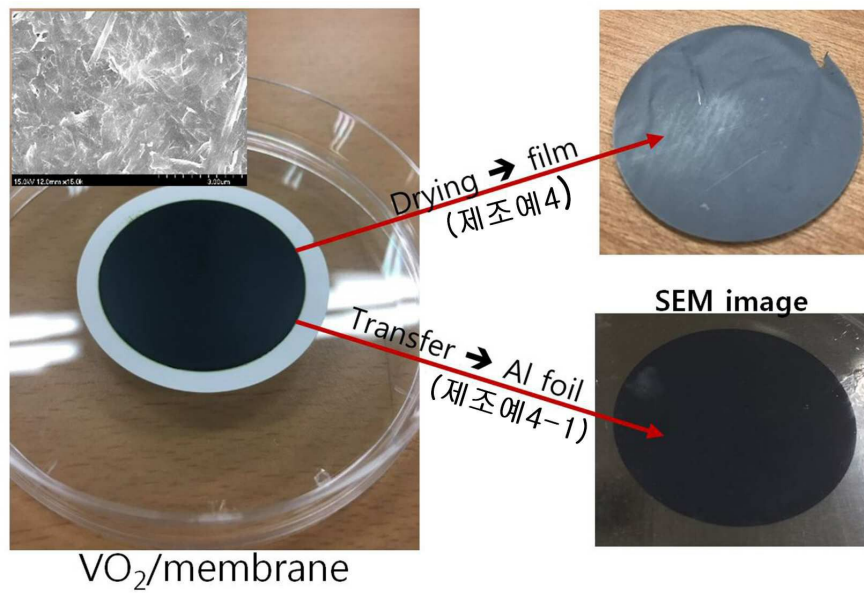


(a)

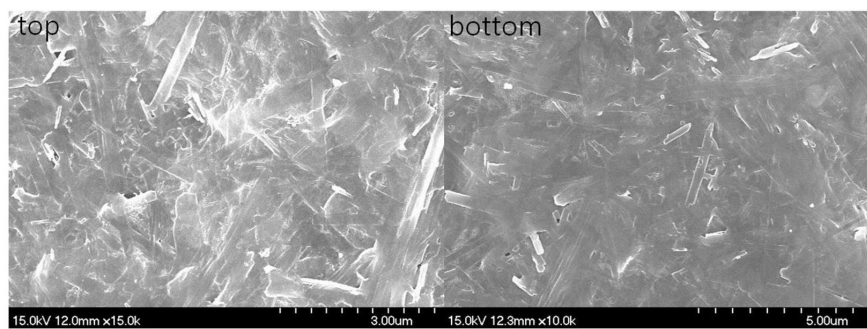


(b)

도면8



도면9



도면10

