



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년01월28일
(11) 등록번호 10-2070296
(24) 등록일자 2020년01월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 22/68 (2006.01) C23C 22/73 (2006.01)
C23C 8/16 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C23C 22/68 (2013.01)
C23C 22/73 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0184625
(22) 출원일자 2017년12월29일
심사청구일자 2017년12월29일
(65) 공개번호 10-2019-0081819
(43) 공개일자 2019년07월09일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020140112848 A

(73) 특허권자
한국과학기술연구원
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
(72) 발명자
문명운
서울특별시 성북구 화랑로14길 5(하월곡동)
윤선미
서울특별시 성북구 화랑로14길 5(하월곡동)
(뒀면에 계속)
(74) 대리인
리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 여경숙

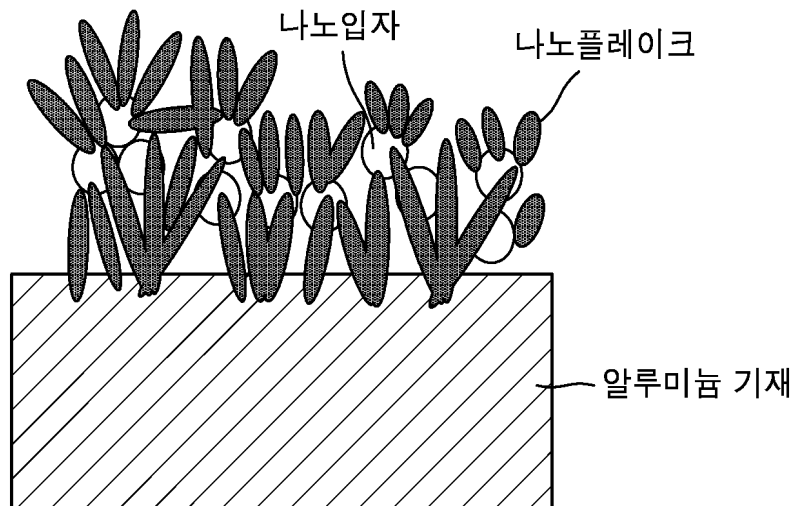
(54) 발명의 명칭 복합나노구조체를 가진 친수성 알루미늄 표면체 및 그 제조방법

(57) 요약

복합나노구조체를 가진 친수성 알루미늄 표면체 및 그 제조방법이 제공된다. 상기 친수성 알루미늄 표면체는, 알루미늄 기재; 및 상기 알루미늄 기재 표면에 형성된 복합나노구조체를 포함하는 나노 패턴;을 포함하고, 상기 복합나노구조체는 나노입자 및 상기 나노입자의 주위에 복수의 나노 플레이크를 포함한다.

상기 친수성 알루미늄 표면체는 친수성이 우수하고, 시효 효과가 거의 나타나지 않고 오랫동안 친수성이 유지될 수 있다. 상기 친수성 알루미늄 표면체의 제조방법은 접촉각이 작아 소수성을 띠는 알루미늄을 인공적으로 친수성 또는 초친수성 알루미늄으로 제조할 수 있고, 대면적화 및 대량 생산이 가능하며 친환경적이다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류
C23C 8/16 (2013.01)

이영아

서울특별시 성북구 화랑로14길 5(하월곡동)

(72) 발명자

이광렬

서울특별시 성북구 화랑로14길 5(하월곡동)

이혜빈

서울특별시 성북구 화랑로14길 5(하월곡동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 MPSS-CG-2016-02

부처명 국민안전처

연구관리전문기관 재난안전기술개발사업단

연구사업명 해양경비안전연구개발사업

연구과제명 나노구조체를 이용한 유출유 및 부유성 HNS 방제기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국과학기술연구원

연구기간 2017.01.01 ~ 2017.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

알루미늄 기재; 및

상기 알루미늄 기재 표면에 형성된 복합나노구조체를 포함하는 나노 패턴;

을 포함하고, 상기 복합나노구조체는 나노입자 및 상기 나노입자의 주위에 복수의 나노 플레이크를 포함하며,

상기 나노입자는 Ti, Au, Ag, Pt, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Al, Si, 이들의 합금, 및 이들의 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 친수성 알루미늄 표면체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 나노 플레이크는 판상, 침상 또는 이들이 조합된 형상을 가지며,

상기 나노 플레이크가 상기 나노입자의 둘레와 상기 알루미늄 기재 상에 형성되고, 상기 알루미늄 기재 표면의 상부 방향을 향하여 성장된 것인 친수성 알루미늄 표면체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 나노 플레이크는 높이가 10nm 내지 300nm 범위인 친수성 알루미늄 표면체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 나노 플레이크는 보헤마이트(boehmite, $AlO(OH)$), 산화알루미늄(Al_2O_3) 또는 이들의 조합을 포함하는 친수성 알루미늄 표면체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 나노입자는 복수개가 모여 나노클러스터를 이루는 것인 친수성 알루미늄 표면체.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 나노입자의 평균직경이 1nm 내지 1000nm 범위인 친수성 알루미늄 표면체.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 알루미늄 기재는 판상 또는 메쉬 형태인 친수성 알루미늄 표면체.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 알루미늄 기재 상에 보헤마이트(boehmite, $AlO(OH)$), 산화알루미늄(Al_2O_3) 또는 이들의 조합을 포함하는 알루미늄 산화막을 더 포함하는 것인 친수성 알루미늄 표면체.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 알루미늄 표면체는 순수(純水)를 이용한 접촉각이 10° 이하인 친수성 알루미늄 표면체.

청구항 12

제1항 내지 제5항, 제8항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 친수성 알루미늄 표면체를 포함하는 유수분리장치.

청구항 13

나노입자와 알루미늄 기재를 산화시켜 상기 알루미늄 기재 표면의 일부 또는 전부에 나노입자와 상기 나노입자의 주위에 복수의 나노 플레이크를 포함하는 복합나노구조체를 형성하여 친수성 알루미늄 표면을 제조하는 단계;

를 포함하고,

상기 나노입자는 Ti, Au, Ag, Pt, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Al, Si, 이들의 합금, 및 이들의 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하고,

상기 친수성 알루미늄 표면 제조 단계에서의 산화는 물을 포함하는 70 내지 150 $^\circ C$ 의 반응액 또는 이의 증기와 상기 나노입자와 알루미늄 기체가 접촉하여 이루어지는 것인, 친수성 알루미늄 표면체의 제조방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

제13항에 있어서,

상기 친수성 알루미늄 표면 제조 단계에서의 산화는 1분 내지 100분 동안 수행되는 친수성 알루미늄 표면체의 제조방법.

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

제13항에 있어서,

상기 나노 플레이크는 판상, 침상 또는 이들이 조합된 형상을 가지며,

상기 나노입자의 둘레와 상기 알루미늄 기재 상에 형성되고, 상기 알루미늄 기재 표면의 상부 방향을 향하여 상기 나노 플레이크를 성장시켜 복합나노구조체를 형성하는 것인 친수성 알루미늄 표면체의 제조방법.

청구항 20

제13항에 있어서,

상기 나노 플레이크는 보헤마이트(boehmite, $AlO(OH)$), 산화알루미늄(Al_2O_3) 또는 이들의 조합을 포함하는 친수성 알루미늄 표면체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 복합나노구조체를 가진 친수성 알루미늄 표면체 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 열교환기 튜브(tube), 핀(Fin) 등에 사용되는 알루미늄에 젖음성(wettability)이 현저히 낮을 뿐만 아니라 순수(deionized water)와 같은 유체의 접촉각(contact angle)이 작은 친수성 또는 초친수성 알루미늄 표면을 인공적으로 제조하는 방법 및 이에 의해 제조된 알루미늄 표면체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 습도가 높고 온도가 높은 환경에서, 공기 중의 수분을 제거하는 제습 등에 사용되는 소재의 개발은, 에너지 저감 및 제습 능력 향상에 있어서 매우 중요한 연구 내용이다. 특히 가정뿐만 아니라 산업 현장에서의 습기는, 부품과 장비의 고장을 일으키는 가장 중요한 요인이다. 그러나, 현재의 제습 시스템은 환경의 유해성을 일으키는 프레온 가스를 사용하거나 높은 온도의 가열이 필요한 흡착제를 사용하고 있어 제품의 단가를 높이고 환경을 오염시키고 있는 실정이다.

[0003] 에너지 사용량을 저감시키고 제습 효율을 향상시키기 위해서는, 제습기나 열교환기의 표면에 사용되는 소재인 알루미늄과 같은 소재 표면에, 습기가 잘 붙을 수 있는 친수 특성을 가지게 하는 것이 중요하며, 또한, 소재에 부여된 친수성에 대한 지속적 내구성을 가지는 표면 소재의 개발이 강조되고 있다.

[0004] 순수(pure water)와의 친화도가 좋은 친수성 표면 또는 초친수성 표면은, 집수(water harvesting)용, 흐림방지(anti-fog)용, 항균(anti-bacteria)용 또는 세포를 성장시키기 위한 용도로, 또는 재료 표면의 특성을 개질하여 다른 재료와의 접합 특성을 향상시킬 목적으로 지속적으로 연구되고 있다.

[0005] 재료의 표면에 이러한 친수성 또는 초친수성 표면을 형성시키는 방법으로는 습식 식각(wet etching), UV 처리 또는 플라즈마/이온 처리 등이 이용된다. 특히, 표면의 거칠기를 증가시키고, 친수성 성질을 가진 재료를 이용하여 표면 화학적 성질을 조절하면, 친수 또는 초친수 표면을 얻을 수 있다고 알려져 있다.

[0006] 다양한 소재 및 박막 표면에서 이러한 친수 특성을 구현하려는 시도가 이루어지고 있으나, 표면 친수성은 쉽게 사라지는 단점이 있다. 이는, 친수 표면의 표면 에너지가 상대적으로 높아서, 표면 에너지를 낮추기 위하여 공기 중의 물 분자 또는 탄화수소와 같은 미세 입자와 쉽게 결합하려는 경향을 가지게 되고, 이러한 결합이 이루어지면 표면 에너지가 낮아지면서 친수성이 상실되는 것이다. 이 때문에 종래에 알려져 있는 방법에 의한 대부분의 친수 또는 초친수 처리는 수 시간 또는 수 일 내에 효과가 상실되므로, 친수 또는 초친수 특성이 오랫동안 유지되도록 하는 연구가 다양하게 진행되고 있다.

[0007] 산소 또는 질소 플라즈마 등으로 처리된 표면은 친수성이 증가하지만 표면이 열역학적으로 불안정하여 소수성으로 되돌아가려는 성질 때문에 시효 효과(aging effect)가 나타나는 것으로 알려져 있다. 시효 효과를 방지하는 기술은 생체에 대한 적용이 필요한 분야에 대한 응용은 물론, 욕실의 거울, 추운 겨울에 쓰는 안경, 자동차 유리 등의 김서림 등을 억제하는 코팅 기술 등에 사용될 수 있다. 또한, 냉동기의 증발기 표면의 열전달 효율을 높일 수 있는 기술이나, 공조기의 제습기 표면과 같이 습도를 제어하는 열교환기 핀 등에 사용되는 등 다양한 분야에 응용이 가능한 표면이 될 수 있다. 또한, 배관의 내관에 적용 될 경우, 세균증식을 억제하고 유속저항을 감소 시키는 등 특수 위생배관 등의 적용도 가능하다.

[0008] 냉동기나 공조시스템의 열교환기(증발기)의 경우, 시스템의 성능이나 효율은 열교환기의 열전달 면적에 비례한다. 이에 여러 가지 형태의 핀을 부착하여 열전달 면적을 늘여준다. 냉동이나 제습 시스템에서 그 성능 및 효율을 떨어뜨리는 가장 문제는 증발기 표면의 결로(서리)현상으로써, 응축하여 생긴 액적(droplet)이 얼어서 열교환 면적을 줄이거나, 핀과 핀 사이에 액적들이 엉겨붙어 공기층 유로를 막음으로써 열교환 유량을 떨어뜨리고, 송풍기 부하를 증가 시키게 된다. 뿐만 아니라, 열교환이 원활하지 못하게 되어 증발기 외부표면에 지속적인 결로 현상으로 공기층 유로가 막히고, 송풍기 과부하 등 고장의 원인이 되며, 심한 경우에는 시스

템이 멈추게 된다.

[0009] 이에, 외부로부터 부과적인 열을 공급하여 제상(defrosting)하거나, 주기적으로 냉매를 역순환시켜 증발기를 가열하여 제상하는 등 부과적인 에너지 공급으로 시스템 효율을 떨어뜨리는 문제가 있어왔다. 이에, 증발기 외부 표면을 친수성으로 처리하여 열 교환기 표면에 액적 생성을 억제하며, 항상 균일한 얇은 수막을 형성하여 일정한 열교환 성능을 유지시켜 줄 수 있는 해법이 연구되어 왔다. 위의 냉동기나 공조기와 같은 원리로, 액체식 제습액을 사용하지 않는 제습기에 포함되고 그 표면에서 응축이 일어나 수분을 포집하는 증발기에 있어서도, 증발기의 표면이 친수성으로 처리되었을 경우 제습기 성능과 효율이 높아진다.

[0010] 그러나, 친수성 표면 처리의 내구성 문제가 항상 대두되어 왔으며, 친환경적이며 처리비용이 저렴한 친수성 표면처리 기법이 요구되어 왔다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 일 측면은 친수성이 향상되고 친수성의 지속성이 향상된 알루미늄 표면체를 제공하는 것이다.

[0012] 다른 측면은 상기 알루미늄 표면체의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 일 측면에서는,

[0014] 알루미늄 기재; 및

[0015] 상기 알루미늄 기재 표면에 형성된 복합나노구조체를 포함하는 나노 패턴;

[0016] 을 포함하고, 상기 복합나노구조체는 나노입자 및 상기 나노입자의 주위에 복수의 나노 플레이크를 포함하는 친수성 알루미늄 표면체가 제공된다.

[0017] 본 발명의 다른 측면에서는,

[0018] 나노입자와 알루미늄 기재를 산화시켜 상기 알루미늄 기재 표면의 일부 또는 전부에 나노입자와 상기 나노입자의 주위에 복수의 나노 플레이크를 포함하는 복합나노구조체를 형성하여 친수성 알루미늄 표면을 제조하는 단계;를 포함하는, 친수성 알루미늄 표면체의 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

[0019] 상기 친수성 알루미늄 표면체는 친수성이 우수하고, 시효 효과가 거의 나타나지 않고 오랫동안 친수성이 유지될 수 있다. 상기 친수성 알루미늄 표면체의 제조방법은 접촉각이 작아 소수성을 띄는 알루미늄을 인공적으로 친수성 또는 초친수성 알루미늄으로 제조할 수 있고, 시효 효과가 거의 나타나지 않고 오랫동안 친수성이 유지되는 알루미늄 표면체를 제공할 수 있다. 또한, 친수성 코팅제를 사용하지 않으면서도 알루미늄 표면에 우수한 친수성을 부여할 수 있다. 상기 제조방법은, 대면적 알루미늄에 적용이 가능하고, 상대적으로 저진공 또는 상압에서 공정이 가능하여 대량 생산이 가능한 방법이며, 산성 용액과 같은 유독물질의 사용을 최소화하여 친환경적인 방법이다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1a 및 도 1b는 일 실시예에 따른 친수성 알루미늄 표면체의 개략도이다.

도 2는 일 실시예에 따른 친수성 알루미늄 표면체의 제조방법을 설명하는 개략도이다.

도 3은 실시예 1에 따른 알루미늄 표면에 형성된 복합나노구조체를 보여주는 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도 4는 비교예 1-2 및 실시예 1에 따른 알루미늄 표면의 주사전자현미경 사진 및 각 표면 위의 순수의 접촉각 이미지이다.

도 5는 산화처리 시간에 따른 복합나노구조체가 형성된 알루미늄의 표면 SEM 이미지이다.

도 6은 실시예 1에 따른 알루미늄 표면의 복합나노구조체를 TEM으로 관찰한 내부 단면 이미지 및 내부 단면을

이루는 화학조성을 분석한 사진이다.

도 7은 비교예 1-2 및 실시예 1에 따른 알루미늄의 표면에서 시간에 따른 순수에 대한 접촉각 변화를 측정한 결과이다.

도 8은 실시예 2에서 알루미늄 메쉬에 복합나노구조체를 형성한 후 관찰한 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

도 9a 내지 도 9c는 비교예 3, 7 및 실시예 2에 따른 알루미늄 메쉬를 이용한 유수분리 실험 장면 및 유수분리 실험 후 메쉬 표면의 광학현미경 이미지이다.

도 10은 비교예 3-6 (pristine Al#1, Al#2, Al#3, Al#4), 비교예 7-10 (water treated Al#1, Al#2, Al#3, Al#4) 및 실시예 2-5 (water and TiO₂ treated Al#1, Al#2, Al#3, Al#4)에 따른 알루미늄 메쉬에 대하여 기름 투과 압력을 측정한 결과이다.

도 11은 비교예 3-5 (pristine Al#1, Al#2, Al#3), 비교예 7-9 (water treated Al#1, Al#2, Al#3) 및 실시예 2-4 (water and TiO₂ treated Al#1, Al#2, Al#3)에 따른 알루미늄 메쉬의 원유에 대한 수중 접촉각을 측정한 결과이다.

도 12는 비교예 3-5 (pristine Al#1, Al#2, Al#3), 비교예 7-9 (water treated Al#1, Al#2, Al#3) 및 실시예 2-4 (water and TiO₂ treated Al#1, Al#2, Al#3)에 따른 알루미늄 메쉬의 수중 동적 접촉각(Sliding angle)을 측정한 결과이다.

도 13은 비교예 3, 비교예 7 및 실시예 2에 따른 알루미늄 메쉬의 수중 접촉각 및 수중 동적 접촉각을 촬영한 SEM 이미지이다.

도 14는 실시예 6에 따른 알루미늄 표면에 형성된 복합나노구조체를 보여주는 SEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 본 발명은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 한편, 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다 (comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다. 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 구성요소들은 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.
- [0022] 이하, 도면을 참조하여 일 실시예에 따른 친수성 알루미늄 표면체 및 그 제조방법에 대해 상세히 설명하고자 한다.
- [0023] 도 1a 및 도 1b는 일 실시예에 따른 친수성 알루미늄 표면체의 개략도이다.
- [0024] 도 1a에서 보는 바와 같이, 일 실시예에 따른 친수성 알루미늄 표면체는,
- [0025] 알루미늄 기재; 및
- [0026] 상기 알루미늄 기재 표면에 형성된 복합나노구조체를 포함하는 나노 패턴;을 포함하고, 상기 복합나노구조체는 나노입자 및 상기 나노입자의 주위에 복수의 나노 플레이크를 포함한다.
- [0027] 상기 친수성 알루미늄 표면체는 알루미늄 기재 표면의 일부 또는 전체에 나노입자 및 나노 플레이크를 포함하는 복합나노구조체의 나노패턴이 형성된 것으로서, 순수(물)와의 접촉각이 작으며, 이러한 작은 접촉각이 시효 효과의 영향을 받지 않고 지속성을 가질 수 있다.
- [0028] 알루미늄 기재는 그 형상이나 두께, 다른 소재와의 결합 여부와 상관 없이, 알루미늄을 포함하여 이루어진 기재를 의미하며, 순수한 알루미늄으로 이루어진 소재로 한정하는 것은 아니다. 상기 알루미늄 기재는 판상 또는 메쉬 형태일 수 있다.

- [0029] 상기 알루미늄 기체는 도 1b에서 보는 바와 같이 알루미늄 기체 표면에 보헤마이트(boehmite, $\text{AlO}(\text{OH})$), 산화알루미늄(Al_2O_3) 또는 이들의 조합을 포함하는 알루미늄 산화막을 더 포함한 것일 수 있다. 상기 알루미늄 산화막은 제조시 산화처리 과정에서 형성된 것일 수 있다.
- [0030] 알루미늄 기체 표면에 형성된 나노패턴은 나노입자 및 나노 플레이크가 복합화하여 형성된 복합나노구조체를 포함하며, 상기 나노 플레이크는 침상, 판상 또는 이들이 조합된 형상을 가질 수 있다. 복합나노구조체는 나노입자가 나노 플레이크와 복합화하여, 내부에는 나노입자가 단독 또는 클러스터를 이루고, 외부에는 나노플레이크가 형성되어 있는 형상을 갖는다.
- [0031] 나노입자는 크기가 수 nm 내지 수백 nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 나노입자의 평균직경이 1nm 내지 1000nm 범위, 예를 들어 20nm 내지 600nm, 예를 들어 50nm 내지 500nm 일 수 있다. 상기 범위에서 나노 플레이크가 나노입자 주위에 성장하면서 알루미늄 기체에 친수성을 부여할 수 있는 원하는 형태의 복합나노구조체를 얻을 수 있다.
- [0032] 상기 나노입자는 상기 알루미늄 표면체의 친수성을 지속시키는 작용을 하며, 알루미늄 기체의 산화를 통하여 나노 플레이크가 성장하는데 있어서 구심점을 이루는 핵(nuclear) 역할을 할 수 있으며, 나노입자의 고유한 특성을 함께 가지는 친수성 알루미늄 기체를 형성할 수 있다.
- [0033] 상기 나노입자는 구형이 일반이나 판상, 튜브형일 수 있으며, 금속, 금속산화물, 탄소나노튜브 및 그래핀으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다. 상기 나노입자는 예를 들어 Ti, Au, Ag, Pt, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Al, Si, 이들의 합금, 및 이들의 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다. 예를 들어, TiO_2 , SiO_2 , Au, Pt, Ag, 탄소나노튜브, 그래핀 등이 사용될 수 있다. 사용되는 나노입자 종류에 따라 그 소재가 갖는 기능성을 고려하여 응용 분야도 다양하게 달라질 수 있다.
- [0034] 상기 나노입자는 단독으로 존재하거나, 복수개가 모여 나노 클러스터(nano cluster)를 이루는 것일 수 있고, 이들이 조합된 형태로 존재할 수 있다.
- [0035] 상기 나노 플레이크는 판상, 침상 또는 점(dot) 형상을 가지며, 보헤마이트(boehmite, $\text{AlO}(\text{OH})$), 산화알루미늄(Al_2O_3) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 나노 플레이크는 나노입자 주위에 형성되는데, 예를 들어 복수의 나노 플레이크가 상기 나노입자의 둘레와 상기 알루미늄 기판 상에 형성되고, 알루미늄 기체 표면의 상부 방향을 향하여 성장된 구조를 가질 수 있다.
- [0036] 상기 나노 플레이크가 침상인 경우에는, 그 길이 방향이 알루미늄 기체의 표면과 실질적으로 수직하고, 길이방향의 일 끝단은 알루미늄 기체의 표면과 화학적으로 결합되어 있으며, 다른 일 끝단은 친수화 알루미늄 표면체의 표면을 이루면서 공기와 접해 있는 구조를 가진다. 또한, 상기 나노 플레이크가 판상인 경우에는, 알루미늄 기체의 표면과 실질적으로 수직한 높이 방향의 일 끝단은 알루미늄과 화학적으로 결합되어 있고, 다른 일 끝단은 친수화 처리된 알루미늄 표면체의 표면을 이루면서 공기와 접해 있는 구조로, 판상인 나노 플레이크는 나노입자 주위에서 나뭇잎이나 꽃잎과 유사한 형태의 복합나노구조체를 형성한다. 또한, 판상의 나노 플레이크는 공기와 접하는 끝단 부분이 톱니 형상을 가진 것일 수 있다.
- [0037] 상기 나노 플레이크는, 침상인 경우에는 높이가 10 nm 내지 300 nm인 것일 수 있고, 판상인 경우에는 그 높이가 10 nm 내지 300 nm이고, 폭이 10 nm 내지 300 nm인 것일 수 있다. 상기 범위에서 알루미늄 표면체에 친수성을 부여하는 복합나노구조체를 형성할 수 있다.
- [0038] 상기 알루미늄 기체의 표면에, 이와 같이 나노입자 및 나노 플레이크를 포함하는 나노복합구조체로 이루어진 나노 패턴이 형성된 경우에는, 미세한 나노 패턴에 의하여 소수성인 알루미늄 표면이 친수성으로 변화할 수 있다. 또한, 상기 나노 패턴은 내구성이 우수하고 화학적으로 안정하여, 친수성이 오랫동안 유지될 수 있다.
- [0039] 상기 친수성 알루미늄 표면체는 순수를 이용한 접촉각이 20° 이하인 친수성을 나타낼 수 있으며, 나아가 10° 이하인 초친수성을 나타낼 수 있다. 이러한 친수성 내지 초친수성은 대기 중에 60일 이상 노출되어 있더라도 여전히 친수성 내지 초친수성을 유지할 정도로 지속성이 강하다.
- [0040] 상기 친수성 알루미늄 표면체는, 친수성이 지속되는 나노입자를 포함하며 또한 알루미늄 표면의 미세 구조를 제어하는 기술로 친수화처리 된 것이므로, 단순한 코팅이나 표면활성화 처리와 비교하여 월등하게 오랫동안 친수성 또는 초친수성이 유지될 수 있다. 아울러, 알루미늄의 표면과 화학적으로 결합된 복합나노구조체를 포함하는 나노패턴에 의하여 친수성이 부여될 수 있고, 이러한 나노패턴은 에너지적으로 안정하여, 친수성 알루미늄

표면체의 내구성도 우수하다.

- [0041] 이러한 친수성 알루미늄 표면체는 유수분리장치에 효과적으로 적용될 수 있다.
- [0042] 또한, 상기 친수성 알루미늄 표면체는 나노입자의 기능성에 따라 다양한 제품에 적용될 수 있다. 상기 제품은, 친수성 알루미늄 표면체가 부품의 전부 또는 일부에 적용될 수 있으며, 예를 들어, 공업용 또는 가정용 세습기; 위생 배관; 감이 서리지 않는 거울 또는 유리; 에어컨, 냉장고, 냉동고와 같은 각종 열교환기;와 같은 제품에 적용될 수 있다.
- [0043] 이하, 일 구현예에 따른 친수성 알루미늄 표면체의 제조방법에 대해 설명한다.
- [0044] 일 실시예에 따른 친수성 알루미늄 표면체의 제조방법은,
- [0045] 나노입자와 알루미늄 기재를 산화시켜 상기 알루미늄 기재 표면의 일부 또는 전부에 나노입자와 상기 나노입자의 주위에 복수의 나노 플레이크를 포함하는 복합나노구조체를 형성하여 친수성 알루미늄 표면을 제조하는 단계;를 포함한다.
- [0046] 상기 제조방법에 의하여 알루미늄 기재 표면에 나노입자와 나노 플레이크가 복합화된 복합나노구조체를 형성할 수 있다.
- [0047] 상기 친수성 알루미늄 표면 제조 단계에서의 산화는 물을 포함하는 반응액 또는 이의 증기와 상기 나노입자와 알루미늄 기체가 접촉하여 이루어질 수 있다. 상기 물은, 증류수, 탈이온수 및 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있으며, 상기 반응액은 물로 이루어진 것이거나, 물과 함께 산, Cl을 포함하는 염(salt) 및 이들의 조합을 포함하여 이루어진 것일 수 있다. 상기 Cl을 포함하는 염으로는 예를 들어 염화나트륨(NaCl)이 적용될 수 있다.
- [0048] 상기 친수성 알루미늄 표면 제조 단계에서의 산화는 70 내지 150 °C의 반응액, 또는 이의 증기와 접촉에 의해 이루어질 수 있다. 상기 친수성 알루미늄 표면 제조 단계에서의 산화는 예를 들어 80 내지 130°C의 반응액, 또는 90 내지 100°C의 반응액, 또는 이의 증기와 접촉에 의해 이루어질 수 있다. 또한, 상기 산화는 예를 들어 1 분 내지 100 분 동안 수행될 수 있다. 상기 범위에서 알루미늄 기체의 표면을 급속히 산화시켜 알루미늄 기재 표면의 일부 또는 전부에 나노입자와 나노플레이크 이중 나노구조체가 복합된 나노패턴을 형성하여 친수성이 향상된 알루미늄 표면을 제조할 수 있다.
- [0049] 알루미늄 기체의 표면은 뜨거운 반응액에 의해 그 표면이 산화되기 쉬운 상태가 된다. 알루미늄 기체의 표면은, 물을 포함하는 반응액 또는 이의 증기와 접촉에 의하여 그 표면에 침상의 나노 플레이크 형상이 나노 입자와 함께 복합화되는 나노패턴을 형성한다. 그리고, 반응액 또는 그 증기에 포함된 물 또는 수증기와 알루미늄 표면이 접촉하면서 산화반응이 일어나고, 상기 침상의 나노 플레이크들이 나노입자 표면에서 자랄 수 있으며 그 외의 지역에서는 자라나면서 판상의 나노 플레이크가 뾰족하게 형성된 복합 구조의 나노패턴이 형성될 수 있다.
- [0050] 일 실시예에 따르면, 도 2에서 보는 것처럼, 나노입자와 알루미늄 기체를 물속에서 함께 접촉하게 하고 반응액을 가열하여 급속 산화시킴으로써 복합나노구조체를 형성할 수 있다. 물을 포함하는 반응액 내에서 상기 복합나노구조체가 형성되는 경우에는, 알루미늄 표면에 형성된 산화 알루미늄이 반응액에 존재하는 기포에 의해서 공격받아 나노 플레이크 구조 형성이 촉진될 수 있다.
- [0051] 상기 제조방법에 의하여 제조된 친수성 알루미늄 표면체는 순수를 이용한 접촉각이 20° 이하인 친수성을 나타낼 수 있으며, 나아가 10° 이하인 초친수성을 나타낼 수 있다.
- [0052] 상기 친수성 알루미늄 표면체의 제조방법에 의하면, 친수성 폴리머 등의 별도의 첨가물을 코팅한 코팅막을 형성하지 않고도, 소수성을 띄는 알루미늄을 인공적으로 친수성 또는 초친수성 알루미늄으로 제조할 수 있다. 이렇게 처리된 친수성 또는 초친수성 알루미늄은, 향상된 세습 기능을 가지며, 집수(water harvesting)용, 흐림방지(anti-fog)용, 자기세정, 항균(anti-bacteria)용 또는 세포를 성장시키기 위한 용도로 활용될 수 있다. 또한, 상기 제조방법에 의하여 처리한 친수성 알루미늄은 시효 효과가 거의 나타나지 않고 오랫동안 친수성 특성이 유지되며, 친수성 코팅제를 사용하지 않으면서도 친수성 표면을 얻을 수 있다. 예를 들어, TiO₂ 나노입자나 Ag 나노입자를 포함하는 복합나노구조체를 가진 알루미늄 표면의 경우 친수성의 지속성 및 항균성을 가질 수 있는 특징을 가진다. 나아가, 대면적 알루미늄에 적용이 가능한 방법이며 대면적 산화과정이 가능한 방법이며, 산성 용액과 같은 유독물질의 사용을 최소화하여 친환경적인 방법으로 친수성 복합나노구조 알루미늄을 제공할

수 있다.

- [0053] 이하 실시예를 통하여 본 발명에 대하여 더욱 상세히 설명하기로 한다.
- [0054] 하기 실시예 및 비교예에서 제조한 표면의 모폴로지 구조는 주사전자현미경(SEM, FEI, Nova NanoSEM 200, USA)으로 조사하였다. 물에 대한 접촉각(CA)은 접촉각 미터(Goniometer, Rame-Hart, USA)로 측정하였다. 정적 접촉각에 사용된 각 물방울의 부피는 8 μ l이었다. 평균 CA 값은 동일 샘플에 대하여 5개의 상이한 위치에서 측정하여 얻었다.
- [0056] **실시예 1**
- [0057] 알루미늄 기재로서 99.9% 순도의 판재(두께 0.3 mm)를 사용하였고, TiO₂ 나노입자(평균입경 30 nm)와 상기 알루미늄 기재를 끓는 물에 담그고, 10 분 동안 유지한 후에 물에서 빼내서 복합나노구조체가 형성된 알루미늄 표면을 형성하였다.
- [0058] **비교예 1**
- [0059] 실시예 1에서 사용한, 수처리 하지 않은 상태의 알루미늄 기재(pristine)를 비교예 1로 하였다.
- [0060] **비교예 2**
- [0061] TiO₂ 나노입자를 사용하지 않고, 실시예 1에서 사용한 상기 알루미늄 기재만을 끓는 물에 담그고, 10 분 동안 유지한 후에 물에서 빼내서 나노패턴이 형성된 표면을 가진 알루미늄을 제조하였다.
- [0062] **평가예 1: SEM 분석 및 물접촉각 평가**
- [0063] 실시예 1에 따른 알루미늄 표면의 모폴로지를 확인하기 위하여 주사전자현미경(SEM)으로 조사하고, 그 결과로도 3에 나타내었다. 도 3에서 보는 바와 같이, 알루미늄 표면에 형성된 복합나노구조체는 판상의 나노 플레이크 구조가 뺨뺨하게 형성되어 있고, 약 1 내지 3 마이크로미터 크기의 구조체가 플레이크 아래에 있음을 확인할 수 있다. 또한, 판상의 나노 플레이크(nano flake) 구조는 10 nm 내지 300 nm의 두께를 가지는 것임을 확인할 수 있다.
- [0064] 비교예 1-2와의 비교를 위하여, 비교예 1-2 및 실시예 1에 따른 알루미늄 표면의 주사전자현미경 사진 및 각 표면 위의 순수의 접촉각 이미지를 도 4에 나타내었다. 도 4에서 보는 바와 같이, 비교예 1은 표면처리를 하지 않은 일반 알루미늄 표면을 나타내고, 비교예 2는 알루미늄 표면에 나노 플레이크 구조만 형성된 반면, 실시예 1은 알루미늄 표면에 형성된 복합나노구조체의 경우 나노 플레이크가 마이크로구조체 위에 형성된 것을 알 수 있다.
- [0065] 도 4의 아래에 있는 순수의 접촉각 이미지에서는 비교예 1의 알루미늄 표면은 100° 근처의 접촉각을 가지고, 비교예 2의 알루미늄 표면은 10° 정도의 접촉각을 가지는 반면, 실시예 1의 알루미늄 표면의 경우 접촉각을 측정할 수 없을 정도로 매우 낮은 값을 가짐을 보여주고 있다.
- [0066] **평가예 2: 수처리 시간에 따른 SEM 이미지**
- [0067] 도 5는 끓는 물에 넣는 시간에 따른 복합나노구조체가 형성된 알루미늄의 표면 SEM 이미지이다. 시간이 30초에서 180초로 증가함에 따라 나노 플레이크 구조의 플레이크가 더욱 발달하여 복합나노구조체가 더욱 확연히 구현됨을 알 수 있다.
- [0068] **평가예 3: TEM 분석**
- [0069] 도 6은 실시예 1에 따른 알루미늄 표면의 복합나노구조체를 TEM 분석한 결과로, TiO₂가 나노입자 1개 혹은 여러 개의 클러스터 형태로 존재하고 그 주변에 나노 플레이크 구조가 형성됨을 알 수 있다. TEM 성분분석의 결과로 나노입자는 TiO₂ 나노입자이며 플레이크는 AlOOH임을 알 수 있다. 상기 AlOOH 구조는 기존 문헌에 보고된 알루미늄 산화 물질인 보헤마이트(boehmite) 구조와 유사함을 알 수 있다. [Klopprogge, Journal of colloid and interface science 296 (2006) 572-576]
- [0070] **평가예 4: 시간에 따른 물접촉각 변화**
- [0071] 비교예 1-2 및 실시예 1에 따른 알루미늄의 표면에서 시간에 따른 순수에 대한 접촉각 변화를 관찰하고, 그 결과를 도 7에 나타내었다.

- [0072] 도 7에서 보는 바와 같이, 비교예 1의 일반 알루미늄 표면에서의 물접촉각은 100° 전후에서 지속적으로 변화하지 않았다. 비교예 2에서 TiO₂ 나노입자가 없고 AlOOH 나노플레이크만 있는 알루미늄 표면에서는 초기에 순수에 대한 접촉각이 10° 미만이나 45일이 되어 18° 정도로 여전히 친수성을 가진다. 하지만 60일 근처에서 산화가 진행되어 100° 이상으로 접촉각의 변화가 높게 일어남을 알 수 있으며 더 이상 친수성을 유지하지 못함을 알 수 있다. 그러나, 실시예 1의 TiO₂ 나노입자가 포함된 복합나노구조체가 형성된 알루미늄 표면에서의 물접촉각은 초기에 거의 0° 에서 유지되며 60일 이후에 약 5° 를 유지하고 270일 이후에도 9° 정도로 매우 친수성을 잘 유지함을 알 수 있다. 이는 복합나노구조체가 가지는 구조적인 부분이 작용하였음을 예상할 수 있다.
- [0074] **실시예 2 내지 5**
- [0075] 본 실시예에서는 복합나노구조체가 형성된 알루미늄 표면을 이용하여 기계적 내구성이 우수한 유수분리 필터 개발을 위해 수처리 방법을 활용하였다.
- [0076] 실시예 2 내지 5는 알루미늄 기재로서 99.9% 순도의 알루미늄 메쉬를 사용하였고, 실시예 2 내지 5에 사용된 알루미늄 기체는 메쉬 사이즈에 따라 각각 Al#1 (직경 약 50 μm , 구멍 크기 약 7,600 μm^2), Al#2 (직경 약 90 μm , 구멍 크기 약 16,000 μm^2), Al#3 (직경 약 230 μm , 구멍 크기 약 90,000 μm^2), 및 Al#4 (직경 약 250 μm , 구멍 크기 약 164,000 μm^2)로 표기하였다.
- [0077] TiO₂ 나노입자(평균입경30nm)와 상기 알루미늄 메쉬를 끓는 물에 담그고, 10 분 동안 유지한 후에 물에서 빼내서 알루미늄 메쉬 표면에 복합나노구조체를 형성하였다. 실시예 2-5에서 복합나노구조체가 형성된 알루미늄 메쉬는 이하에서 water and TiO₂ treated Al#1, Al#2, Al#3, Al#4로 표시하기도 한다.
- [0078] **비교예 3 내지 6**
- [0079] 실시예 2 내지 5에서 사용한, 수처리 하지 않은 상태의 알루미늄 메쉬(pristine Al#1, Al#2, Al#3, Al#4)를 각각 비교예 3 내지 6으로 하였다.
- [0080] **비교예 7 내지 10**
- [0081] TiO₂ 나노입자를 사용하지 않고, 실시예 2 내지 5에서 사용한 상기 알루미늄 메쉬를 끓는 물에 담그고, 10 분 동안 유지한 후에 물에서 빼내서 나노패턴이 형성된 표면을 가진 알루미늄 메쉬(water treated Al#1, Al#2, Al#3, Al#4)를 제조하고, 이를 각각 비교예 7 내지 10으로 하였다.
- [0082] **평가예 5: SEM 분석 및 물접촉각 평가**
- [0083] 실시예 2에서 알루미늄 메쉬에 복합나노구조체를 형성한 후 관찰한 주사전자현미경(SEM) 사진을 도 8에 나타내었다. 도 8에서 보는 바와 같이, 알루미늄 메쉬 표면에 복합나노구조체가 고르게 형성된 것을 알 수 있다.
- [0084] 실시예 2에 따른 알루미늄 메쉬의 물접촉각을 측정한 결과 약 5° 미만의 접촉각을 보임을 확인하였다.
- [0085] **평가예 6: 유수분리 실험**
- [0086] 비교예 3, 7 및 실시예 2에 따른 알루미늄 메쉬를 적용하여 원유(crude oil)를 물에서 분리하는 실험을 수행하고, 기름을 물에서 떼서 제거한 후, 알루미늄 메쉬 표면을 물로 세척하였으며, 이후 알루미늄 메쉬 표면을 광학현미경과 전자현미경을 통해 분석하였다.
- [0087] 비교예 3, 7 및 실시예 2에 따른 알루미늄 메쉬를 이용한 유수분리 실험 장면 및 유수분리 실험 후 메쉬 표면의 광학현미경 이미지를 각각 도 9a 내지 도 9c에 나타내었다.
- [0088] 도 9a 내지 도 9c에서 보는 바와 같이, 비교예 3의 수처리를 하지 않은 알루미늄 메쉬의 경우, 원유가 메쉬의 구멍을 막고 있으며, 물세척시 기름과 샘플이 분리가 잘 되지 않았다.
- [0089] 비교예 7에 따른 알루미늄 메쉬는 수처리 전보다 우수한 유수분리 성능을 보여주었으나, 물세척시 기름과 샘플의 분리 속도가 느리게 일어나며 전자 현미경으로 관찰했을 때 기름잔여물이 표면의 나노구조를 덮고 있음을 확인할 수 있었다. 따라서, 비교예 7에 따른 알루미늄 메쉬는 친수성 유지 및 재사용에 어려움이 있을 것으로 예상된다.
- [0090] 표면에 복합나노구조체가 형성된 실시예 2에 따른 알루미늄 메쉬는 세척시 기름과 샘플의 분리성이 우수했으며,

광학현미경 사진 상에서 메쉬가 겹치는 일부분을 제외하고는 기름을 찾기가 어려웠다. 또한, 전자현미경으로도 기름이 나노구조를 덮지 않아 그 형태 확인이 가능하며 재사용 가능성을 확인하였다.

[0091] **평가예 7: 기름 투과 압력 측정**

[0092] 알루미늄 메쉬의 크기 및 처리에 따른 기름 투과 압력을 비교하기 위하여, 비교예 3-6 (pristine Al#1, Al#2, Al#3, Al#4), 비교예 7-10 (water treated Al#1, Al#2, Al#3, Al#4) 및 실시예 2-5 (water and TiO₂ treated Al#1, Al#2, Al#3, Al#4)에 따른 알루미늄 메쉬에 대하여 기름 투과 압력을 측정하고, 그 결과를 도 10에 나타내었다.

[0093] 도 10에서 보는 바와 같이, 메쉬 구멍이 커짐에 따라 기름 투과 압력이 반비례하는 것을 알 수 있다. 수처리 이후에도 기름 투과 압력이 반비례 하는 것을 할 수 있으며 기름 압력에 대한 내구성을 유지함을 알 수 있다. 수처리 방법도 이와 같이 반비례하는 경향성을 따름을 알 수 있다.

[0094] **평가예 8: 수중 접촉각 측정**

[0095] 비교예 3-5 (pristine Al#1, Al#2, Al#3), 비교예 7-9 (water treated Al#1, Al#2, Al#3) 및 실시예 2-4 (water and TiO₂ treated Al#1, Al#2, Al#3)에 따른 알루미늄 메쉬의 친수성 및 물속 소수성 (underwater oleophobicity) 기능 확인을 위해 수중 접촉각을 원유에 대해서 측정하여 분석하고, 그 결과를 도 11에 나타내었다.

[0096] 도 11에서 보는 바와 같이, 처리를 하지 않은 알루미늄 메쉬의 경우 나노플레이크만 있는 표면의 경우 보다 낮은 수중 기름 접촉각을 가졌으며, TiO₂를 투입한 복합나노구조체가 형성된 알루미늄 메쉬의 경우 메쉬 크기와 관계없이 높은 수중 기름 접촉각을 가짐을 확인하였다.

[0097] 또한, 비교예 3-5 (pristine), 비교예 7-9 (water treated Al) 및 실시예 2-4 (water and TiO₂ treated Al)에 따른 알루미늄 메쉬의 수중 동적 접촉각(Sliding angle)을 측정한 결과를 도 12에 나타내었다. 도 12에서 보는 바와 같이, TiO₂와 함께 수처리한 알루미늄 메쉬의 경우 다른 비교예들과 달리 우수한 소수성을 가져 측정이 어려운 정도로 잘 굴러다니며 높은 접촉각을 보였다.

[0098] 비교예 3, 비교예 7 및 실시예 2에 따른 알루미늄 메쉬의 수중 접촉각 및 수중 동적 접촉각을 촬영한 SEM 이미지를 도 13에 나타내었다.

[0100] **실시예 6**

[0101] 알루미늄 기재로서 99.9% 순도의 판재(두께 0.3 mm)를 사용하였고, Pt 나노입자(평균입경 30 nm)와 상기 알루미늄 기재를 끓는 물에 담그고, 10 분 동안 유지한 후에 물에서 빼내서 복합나노구조체가 형성된 알루미늄 표면을 형성하였다.

[0102] **평가예 9: SEM 분석**

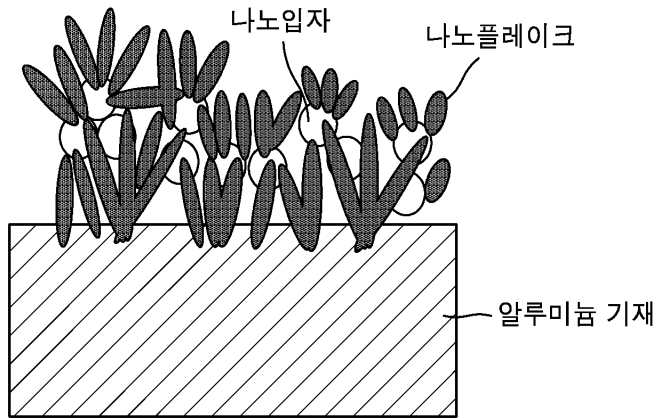
[0103] 실시예 6에 따른 알루미늄 표면에 형성된 복합나노구조체의 모폴로지를 확인하기 위하여 주사전자현미경(SEM)으로 조사하고, 그 결과를 도 14에 나타내었다.

[0104] 도 14에서 보는 바와 같이, 끓는 물에 알루미늄소재와 Pt 나노입자를 같이 넣고 산화시키는 경우에도, 알루미늄 표면에 Pt 나노입자 주변에 판상의 나노 플레이크 구조가 뽕뽕하게 형성된 복합나노구조체가 형성된 것을 확인할 수 있다. 판상의 나노 플레이크 구조는 성분분석 결과 AlOOH임을 확인하였다.

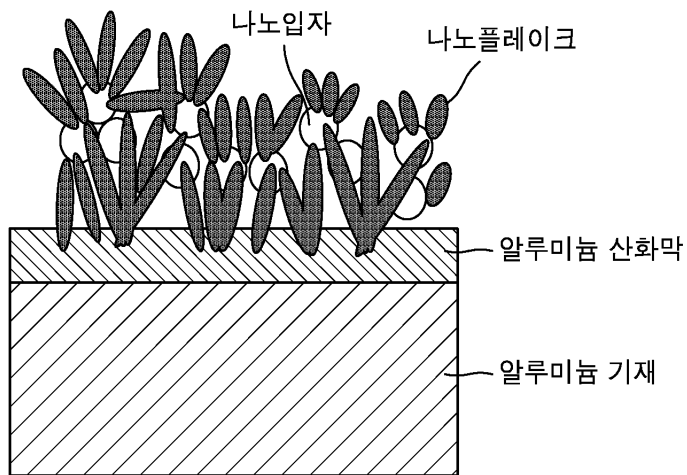
[0106] 상기한 설명에서 많은 사항이 구체적으로 기재되어 있으나, 그들은 발명의 범위를 한정하는 것이라기보다, 실시예의 예시로서 해석되어야 한다. 따라서, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 의하여 정하여 질 것이 아니고 특허 청구범위에 기재된 기술적 사상에 의해 정하여져야 한다.

도면

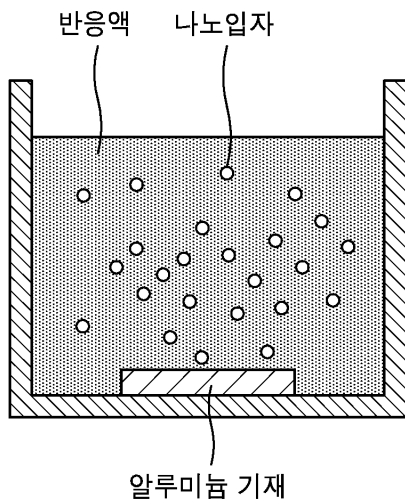
도면1a



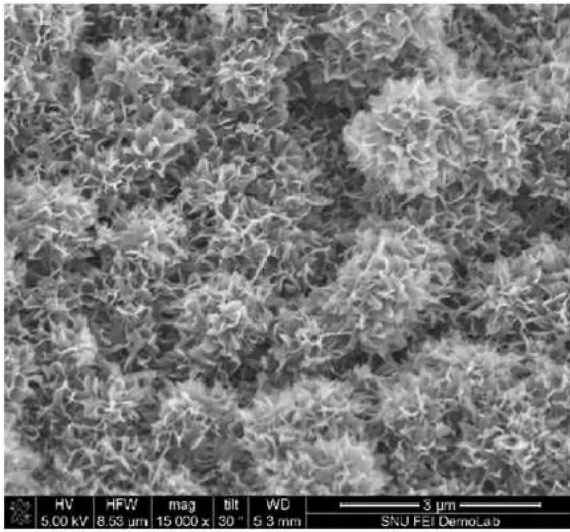
도면1b



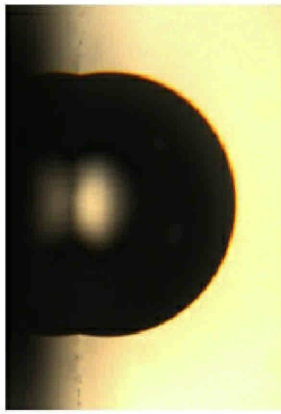
도면2



도면3



도면4



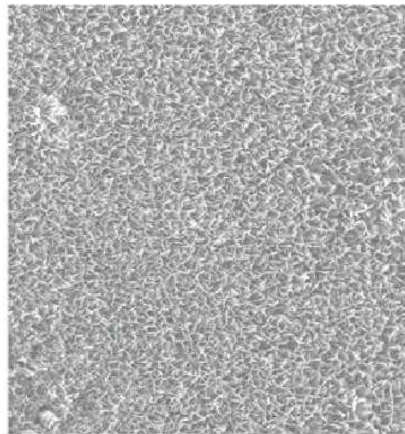
2 μm



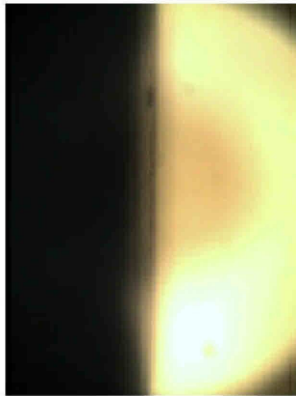
<비교예 1>



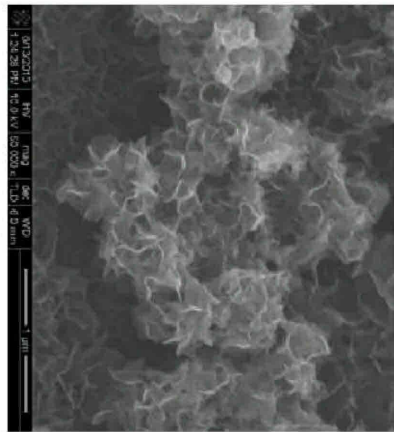
2 μm



<비교예 2>

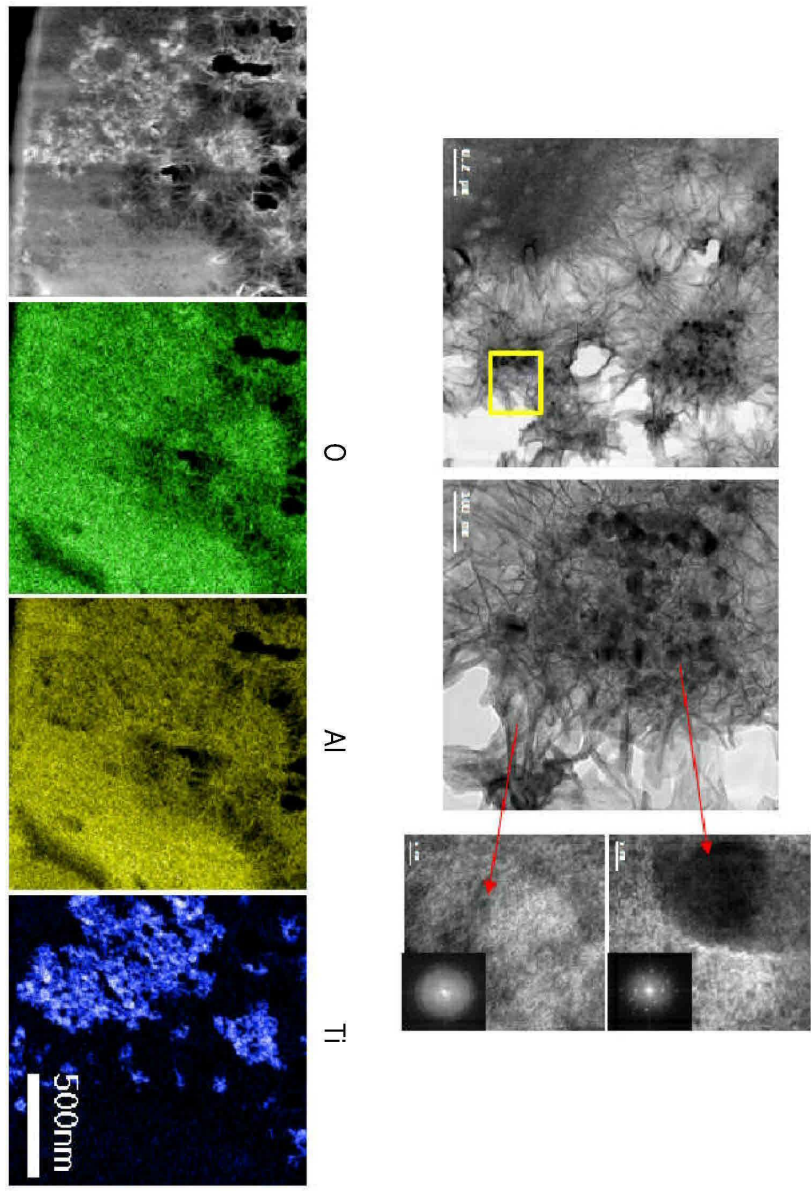


1 μm

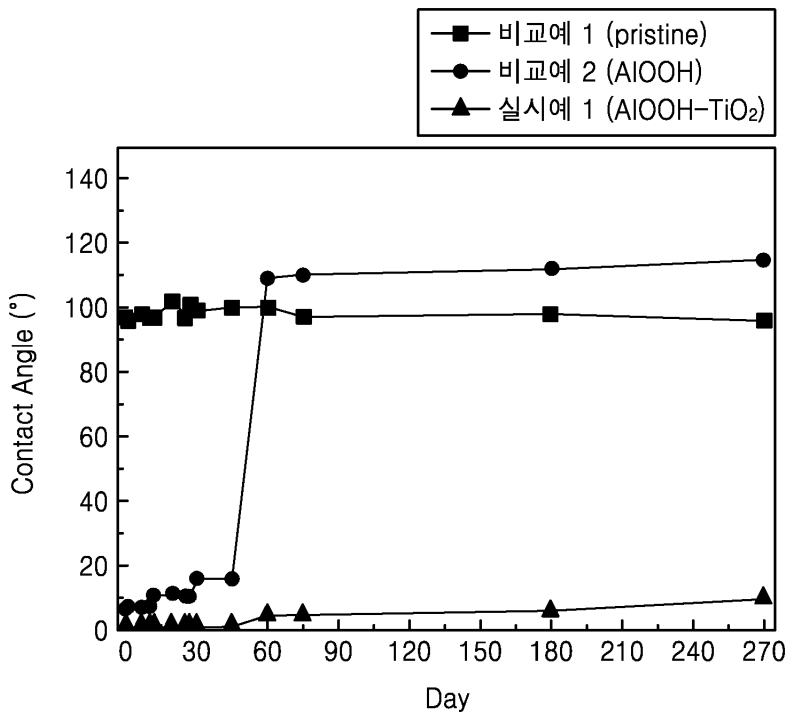


<실시예 1>

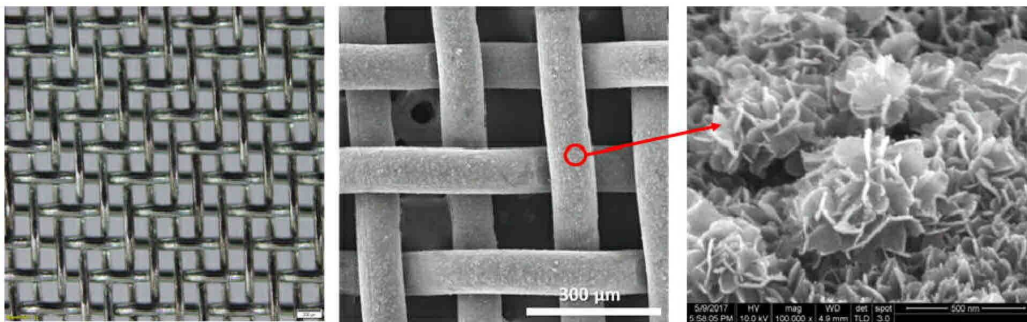
도면6



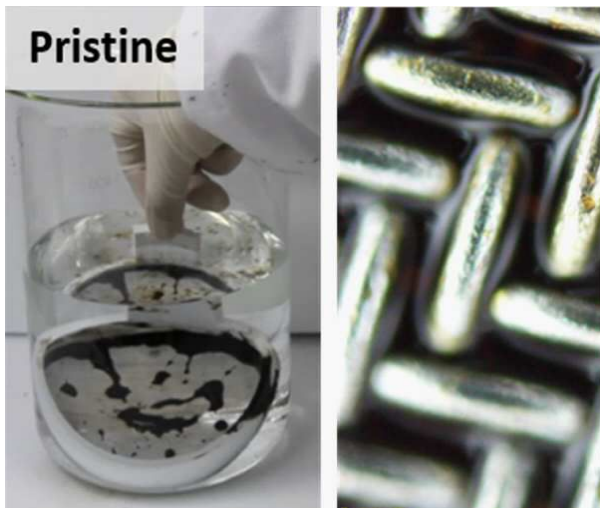
도면7



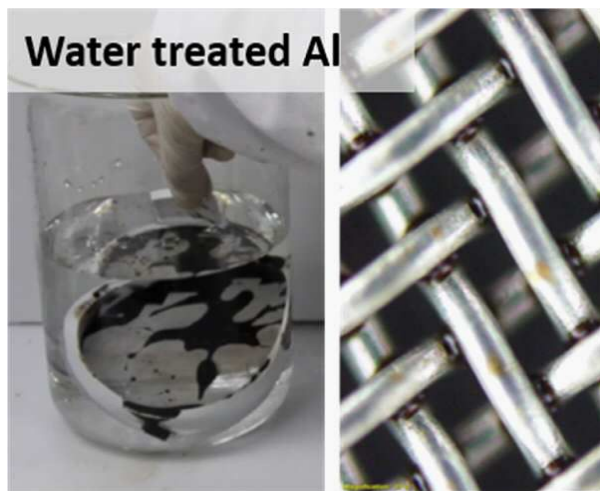
도면8



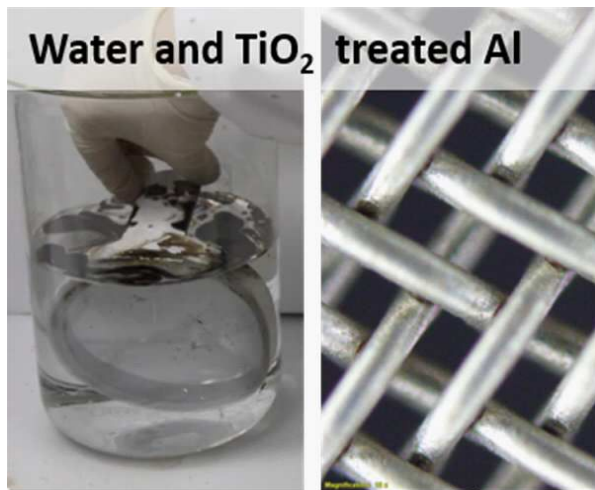
도면9a



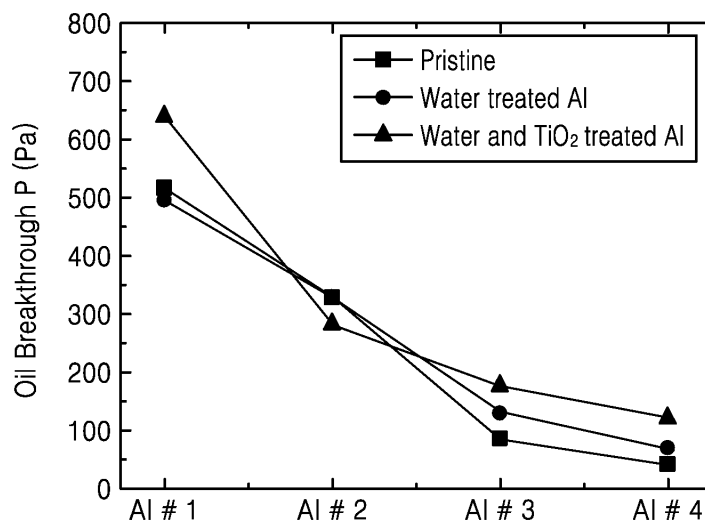
도면9b



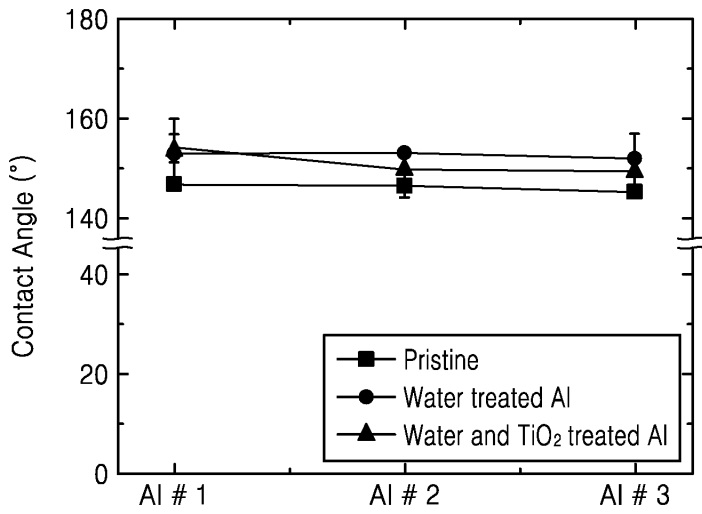
도면9c



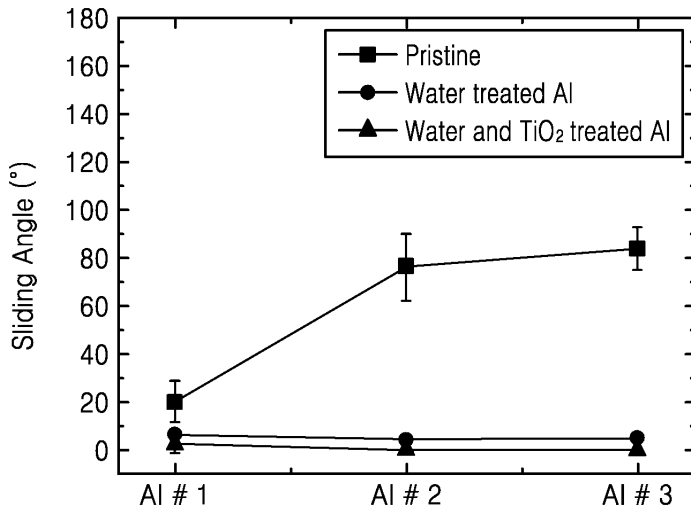
도면10



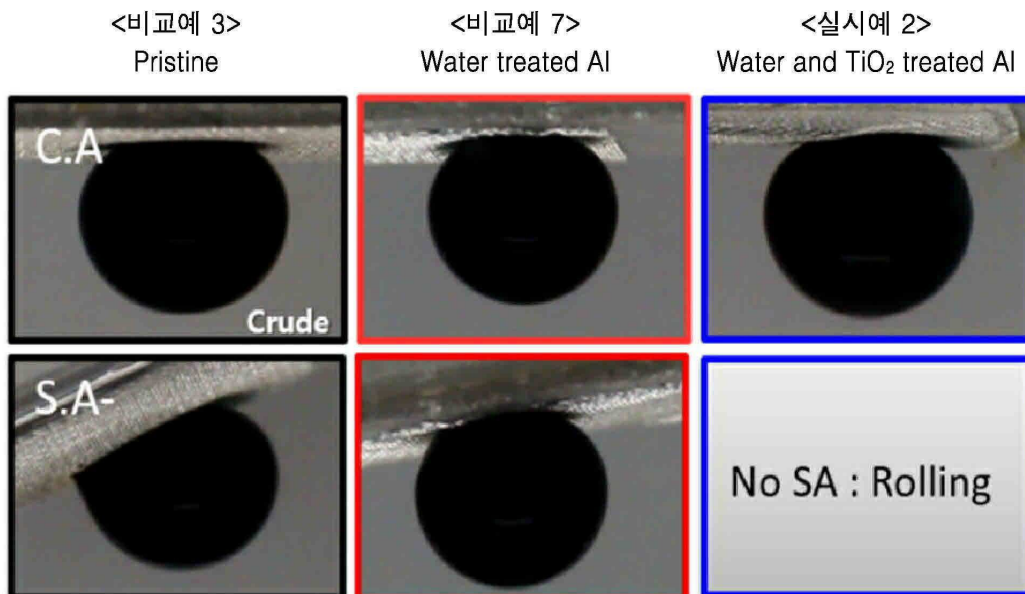
도면11



도면12



도면13



도면14

