



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년11월10일  
(11) 등록번호 10-2177314  
(24) 등록일자 2020년11월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09K 3/18 (2006.01) B05D 1/18 (2006.01)  
B05D 3/02 (2006.01) B05D 5/00 (2006.01)  
B05D 7/14 (2006.01) B05D 7/24 (2006.01)  
C09D 127/16 (2006.01) C09D 127/18 (2006.01)  
C09D 7/62 (2018.01) C09K 3/32 (2006.01)

(73) 특허권자  
한밭대학교 산학협력단  
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)

(72) 발명자  
고장면

(52) CPC특허분류  
C09K 3/18 (2013.01)  
B05D 1/18 (2013.01)

(74) 대리인  
이은철, 이우영

(21) 출원번호 10-2018-0116189

(22) 출원일자 2018년09월28일

심사청구일자 2018년09월28일

(65) 공개번호 10-2020-0036492

(43) 공개일자 2020년04월07일

(56) 선행기술조사문헌

CN105879429 B\*

KR1020140053127 A\*

KR1020160137812 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 정현아

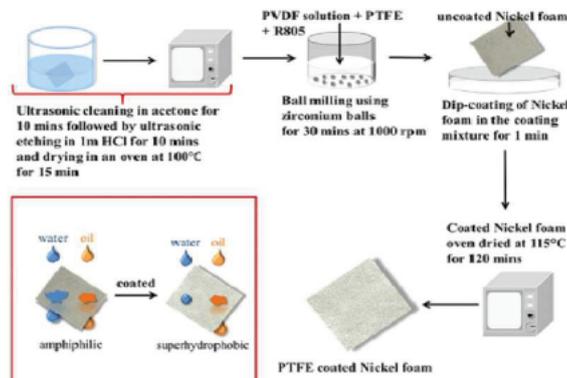
(54) 발명의 명칭 초소수성-초친유성 니켈 발포체 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 폴리테트라플루오르에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE)와 소수성 혼증 실리카(hydrophobic fumed silica)를 포함하는 코팅혼합물로 코팅된 초소수성-초친유성 니켈 발포 폼 및 초소수성-초친유성 니켈 발포 폼 제조방법에 관한 것으로서, 슬러리를 제조하는 단계, 상기 슬러리로 코팅 할 니켈 발포 폼을 준비하는 단계 및 상기 니켈 발포 폼을 상기 슬러리에 딥 코팅하는 단계를 포함한다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 폴리테트라플루오르에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE)과 소수성 혼증 실리카(hydrophobic fumed silica)를 포함하는 코팅혼합물로 니켈 발포 폼을 코팅함으로써, 초소수성-초친유성 니켈 발포 폼을 제조할 수 있고, 이를 통해 물과 기름 분리를 용이하게 할 수 있게 하는 효과가 하는 효과가 있다.

대표도



(52) CPC특허분류

- B05D 3/0254* (2013.01)
- B05D 5/00* (2013.01)
- B05D 7/14* (2013.01)
- B05D 7/24* (2013.01)
- C09D 127/16* (2013.01)
- C09D 127/18* (2013.01)
- C09D 7/62* (2018.01)
- C09K 3/32* (2013.01)
- B05D 2506/15* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	16-SF-MA-19
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	민군협력진흥원
연구사업명	민군기술적용연구사업
연구과제명	고효율 장수명 플렉서블 전극소재 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한밭대학교 산학협력단
연구기간	2016.11.28 ~ 2018.11.27

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

폴리테트라플루오르에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE), 소수성 혼증 실리카(hydrophobic fumed silica) 및 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF)를 포함하는 코팅혼합물로 코팅되고,

상기 폴리테트라플루오르에틸렌, 소수성 혼증 실리카 및 폴리비닐리덴플루오라이드의 혼합비는, 상기 코팅혼합물의 100wt%에 대해, 60 : 20 : 20 wt% 중량비인 초소수성-초친유성 니켈 발포 폼.

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

삭제

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 소수성 혼증 실리카는 표면을 silanol group 처리한 실리카인 것을 특징으로 하는 초소수성-초친유성 니켈 발포 폼.

#### 청구항 5

삭제

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 폴리비닐리덴플루오라이드는 DMSO에 8wt% 용해되어 있는 것을 특징으로 하는 초소수성-초친유성 니켈 발포 폼.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 니켈 발포 폼은 다공성이고,

상기 다공성은 상호 연결된 3차원 구조를 특징으로 하는 초소수성-초친유성 니켈 발포 폼.

#### 청구항 8

제1항에 있어서,

상기 니켈 발포 폼은 침입 압력이 7.5 내지 8.0 kPa인 것을 특징으로 하는 초소수성-초친유성 니켈 발포 폼.

#### 청구항 9

초소수성-초친유성 니켈 발포 폼 제조방법으로서,

슬러리를 제조하는 단계;

상기 슬러리로 코팅 할 니켈 발포 폼을 준비하는 단계 및

상기 니켈 발포 폼을 상기 슬러리에 딥 코팅하는 단계를 포함하고,

상기 슬러리는 폴리테트라플루오르에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE)과 소수성 혼중 실리카(hydrophobic fumed silica) 및 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF)를 포함하고, 상기 폴리테트라플루오르에틸렌, 소수성 혼중 실리카 및 폴리비닐리덴플루오라이드의 혼합비는 상기 슬러리의 100wt%에 대해, 60 : 20 : 20 wt% 중량비인 초소수성-초친유성 니켈 발포 폼 제조방법.

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

제9항에 있어서,

상기 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF)는 DMSO에 8wt% 용해되어 있는 것을 특징으로 하는 초소수성-초친유성 니켈 발포 폼 제조방법.

**청구항 13**

제9항에 있어서,

상기 슬러리를 제조하는 단계는 볼 분쇄를 더 포함하는 초소수성-초친유성 니켈 발포 폼 제조방법.

**청구항 14**

제9항에 있어서,

상기 니켈 발포 폼은 기공 크기가 250 내지 450  $\mu\text{m}$ 로 불균일한 다공성 구조이고,

상기 다공성 구조는 상호 연결된 3차원 구조인 것을 특징으로 하는 초소수성-초친유성 니켈 발포 폼 제조방법.

**청구항 15**

제9항에 있어서,

상기 니켈 발포 폼을 준비하는 단계는,

니켈 발포 폼을 아세톤에서 초음파 세척하는 단계;

상기 초음파 세척된 니켈 발포 폼을 HCl 용액에서 초음파 에칭하는 단계 및

건조시키는 단계를 더 포함하는 초소수성-초친유성 니켈 발포 폼 제조방법.

**청구항 16**

제9항에 있어서,

상기 딥 코팅하는 단계는,

상기 슬러리에 상기 니켈 발포 폼을 침지하는 단계 및

상기 침지한 니켈 발포 폼을 오븐에서 건조시키는 단계를 3회 반복하는 것을 특징으로 하는 초소수성-초친유성 니켈 발포 폼 제조방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 초소수-초친유성 기능을 가지는 니켈 발포 폼 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 간단한 딥 코팅 방법을 이용한 초소수-초친유성 기능을 가지는 니켈 발포 폼 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0003] 기름 유출로 인한 환경오염으로 인해 물과 기름을 분리하는 기술은 점점 더 많이 연구되고 있으며, 이와 더불어 기름 유출이 환경에 미치는 영향이 많이 연구되고 보고되었다. 이러한 물과 기름 혼합물은 석유, 제조, 광산, 금속 가공 및 가공 산업, 섬유, 가죽가공 및 가공 산업, 식품가공 및 음식점과 같은 다양한 산업부문에서 유출되고 있으며, 이때 포함된 기름들은 분산된 미세한 기름 입자로 인해 에너지 집약적으로 분리하기가 매우 어렵습니다. 특히 멕시코만의 Deepwater Horizon 유출과 같은 사고에서 비롯된 대량의 기름유출은 대량 생산된 석유 및 물 혼합물을 분리하는 견고하면서 경제적인 방법을 필요로 했습니다. 이에 물과 기름 혼합물을 분리하는 한 가지 방법으로 최근에 관심을 모으고 있는 Superoleophilic 및 Superhydrophobic 표면의 사용이었다. Barthlott와 Neinhuis에 의한 연꽃잎의 표면 화학에 대한 연구 후, 초 소수성 물질이 제조되었다. 이것은 대부분 표면 자유 에너지를 낮추거나 고체의 표면 거칠기를 증가시킴으로써 가능하게 하였으며, 지금까지 사용된 초소수성 표면 제조방법은 딥 코팅, 전기방사, 전기화학증착, 무전해 증착, 층별 자기 조립, 화학식각, 화학 기상 증착을 이용한 제조된 초소수성/초친유성 mesh를 이용한 물과 기름 분리가 가능하였다. 이는 산업폐수와 같은 대량의 분리에도 적합하였다. 분리의 효율은 유체의 점도, 기공 크기, 표면 장력 및 유체 흐름 속도를 포함하나 이에 한정되지 않는 요소의 조합에 달려 있었다. 그렇지만 기존 폴리우레탄(PU) 스펀지로 제조된 초소수성/초친유성 mesh는 연속 흐름 중에 우수한 분리 효율을 가지지만 높은 유연성으로 인해 공정이 커지면 무게를 지탱할 수 없는 단점이 발생했다. 따라서 흡착된 기름의 무게를 극복 할 수 있으면서 기존의 기능은 유지할 수 있는 초소수성/초친유성 바인더에 대한 발명이 필요하였다.

**선행기술문헌**

**비특허문헌**

[0005] (비특허문헌 0001) G. Kwon, E. Post, A. Tuteja, Membranes with selective wettability for the separation of oil/water mixtures, MRS Communications, 5 (2015) 475-494.  
 (비특허문헌 0002) A. S. K. Kumar, S. S. Kakan, and N. Rajesh, A novel amine impregnated graphene oxide adsorbent for the removal of hexavalent chromium, Chem. Eng. J., 230 (2013) 328-337.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0006] 본 발명의 목적은, 기존의 폴리우레탄(PU)으로 제조된 초소수성/초친유성 바인더 보다 강성이 강한 발포 폼에 유/수 분리용 바인더 혼합물을 딥 코팅함으로써, 흡수된 기름의 무게를 극복하면서도 기존의 유/수 분리용 바인더 역할을 할 수 있는 발포 폼을 제공함에 있다.

**과제의 해결 수단**

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 폴리테트라플루오르에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE)과 소수성

혼중 실리카(hydrophobic fumed silica)를 포함하는 코팅혼합물로 코팅된 초소수성-초친유성 니켈 발포 폼 및 슬러리를 제조하는 단계, 상기 슬러리로 코팅 할 니켈 발포 폼을 준비하는 단계 및 상기 니켈 발포 폼을 상기 슬러리에 딥 코팅하는 단계를 포함하는 초소수성-초친유성 니켈 발포 폼 제조방법을 제공한다.

**발명의 효과**

[0010] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 폴리테트라플루오르에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE)과 소수성 혼중 실리카(hydrophobic fumed silica)를 포함하는 코팅혼합물로 니켈 발포 폼 코팅함으로써, 초소수성-초친유성 니켈 발포 폼을 제조할 수 있고, 이를 통해 물과 기름 분리를 용이하게 할 수 있게 하는 효과가 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0012] 도 1은 니켈 발포 폼의 준비 단계 및 코팅 공정의 개략도를 도시하였다.  
 도 2는 코팅처리하지 않은 니켈 발포 폼과 코팅 처리한 니켈 발포 폼 각각 이미지 및 각각의 FE-SEM 이미지를 도시하고, 코팅 처리한 니켈 발포 폼의 TGA 분석 값도 도시하였다.  
 도 3은 각기 다른 수용액의 접촉각 이미지와 코팅처리하지 않은 니켈 발포 폼과 코팅 처리한 니켈 발포 폼의 물 및 hex산의 대한 젖음성 테스트 결과를 도시하였다.  
 도 4는 각기 다른 기름과 물의 혼합액이 코팅 처리한 니켈 발포 폼을 통해 유수 분리되는 과정을 도시하였다.  
 도 5는 코팅 처리한 니켈 발포 폼의 분리효율, 사이클 시간에 따른 분리 효율 및 WCA(water contact angle), 각기 다른 기름에 대한 유량을 도시하였다.  
 도 6은 코팅 처리한 니켈 발포 폼에서의 액체 흡윤 모델의 개략도를 도시하였다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0013] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.  
 [0014] 본 발명의 일 형태에 따라 폴리테트라플루오르에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE)과 소수성 혼중 실리카(hydrophobic fumed silica)를 포함하는 코팅혼합물로 코팅된 초소수성-초친유성 니켈 발포 폼(Ni foam)을 제공한다.  
 [0015] 상기 코팅혼합물은 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF)를 더 포함할 수 있다.  
 [0016] 상기 폴리테트라플루오르에틸렌은 상기 코팅혼합물 100wt% 대비 60wt%일 수 있다.  
 [0017] 상기 소수성 혼중 실리카는 표면을 silanol group 처리한 실리카일 수 있으며, 상기 코팅혼합물 100wt% 대비 20wt%일 수 있다.  
 [0018] 상기 폴리비닐리덴플루오라이드는 DMSO에 8wt% 용해되어 있을 수 있다.  
 [0019] 상기 니켈 발포 폼(Ni foam)은 다공성이고,  
 [0020] 상기 다공성은 상호 연결된 3차원 구조를 가질 수 있다.  
 [0021] 상기 니켈 발포 폼(Ni foam)은 침입 압력이 7.5 내지 8.0 kPa일 수 있다.  
 [0022] 본 발명은 다른 형태에 따라 초소수성-초친유성 니켈 발포 폼 제조방법을 제공한다.  
 [0023] 상기 초소수성-초친유성 니켈 발포 폼 제조방법은 슬러리를 제조하는 단계, 상기 슬러리로 코팅 할 니켈 발포 폼을 준비하는 단계 및 상기 니켈 발포 폼을 상기 슬러리에 딥 코팅하는 단계를 포함할 수 있다.  
 [0025] 상기 슬러리는 폴리테트라플루오르에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE)과 소수성 혼중 실리카(hydrophobic fumed silica) 및 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF)를 포함할 수 있다.  
 [0026] 상기 폴리테트라플루오르에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE)과 소수성 혼중 실리카(hydrophobic fumed silica) 및 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF)의 혼합비는 60 : 20 : 20 wt% 중량비 일 수 있다.  
 [0027] 상기 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF)는 DMSO에 8wt% 용해되어 있을 수 있다.

- [0028] 상기 슬러리를 제조하는 단계는 불 분쇄를 더 포함할 수 있다.
- [0029] 상기 니켈 발포 폼은 기공 크기가 250 내지 450  $\mu\text{m}$ 로 불균일한 다공성 구조이고, 상기 다공성 구조는 상호 연결된 3차원 구조일 수 있다.
- [0030] 상기 니켈 발포 폼을 준비하는 단계는, 니켈 발포 폼을 아세톤에서 초음파 세척하는 단계, 상기 초음파 세척된 니켈 발포 폼을 HCl 용액에서 초음파 에칭하는 단계 및 건조시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0031] 상기 딥 코팅하는 단계는, 상기 슬러리에 상기 니켈 발포 폼을 침지하는 단계 및 상기 침지한 니켈 발포 폼을 오븐에서 건조시키는 단계를 3회 반복할 수 있다.
- [0032] 니켈 발포 폼(Ni foam)은 최근 저밀도, 높은 기계적 성능 및 높은 열 안정성을 갖는 다공성 물질이기 때문에 기름 수분 분리 물질의 기재로 사용하였다. 또한 니켈 발포 폼(Ni foam)은 multi-linked 구조를 가지고 있기 때문에, superhydrophobic 및 superoleophilic을 부과한 니켈 발포 폼(Ni foam)은 물과 기름 혼합물에 대한 다층 분리를 효과적 수행 할 수 있었다. 또한 비금속인 스펀지 대신 금속 폼을 사용하는 장점은 폴리우레탄 (PU) 스펀지보다 많은 기름의 무게를 지탱하는 것이다. PU 스펀지는 물과 기름 혼합물의 연속 흐름 중에 우수한 분리 효율을 가지지만 높은 유연성으로 인해 공정이 커지고 길어질수록 무게를 지탱할 수 없게 된다. 따라서 이러한 단점을 극복하기 위해 금속 발포 폼인 니켈 발포 폼을 선택하였으며, 실제로 니켈 발포 폼은 흡착 된 기름의 무게를 극복 할 수 있는 강성을 제공하였다.
- [0033] PTFE는 표면 에너지가 낮고, 소수성 혼중 실리카(hydrophobic fumed silica)(R805)가 표면 거칠기를 증가시키기 때문에 사용되었다. PVDF는 낮은 자유 에너지, 열 안정성, 내마모성, 화학적 불활성 및 기계적 성질을 갖는 소수성 불소화 중합체이다. PVDF 금속 표면과의 밀착성이 강하기 때문에 리튬 이온 배터리 전극 준비에서 결합제로 사용되기 때문에 본 발명에서는 바인더 및 표면 에너지를 낮추는 역할을 하였다.
- [0034] 딥 코팅 방법은 간단하고 빠르며 플루오르 알킬 실란과 같은 값 비싼 시약의 사용을 사용하지 않아도 되고, 그러면서도 실시예 1 내지 3을 통해 제조된 코팅 된 니켈 발포 폼은 coactively fluorine으로 덮인 표면을 만들 수 있어, 거칠고 단단한 연결 구조가 생성되어 초 소수성을 향상시켰다.
- [0035] 실시예를 수행하기 위해 사용된 실험 기체는 분말 형태의 poly vinylidene uoride(PVDF, MW = 534,000), 분말 형태의 polytetrafluoroethylene (PTFE, FW = 100.0), AEROSIL 혼중 개질 된 실리카 (R805) 및 니켈 발포 폼은 (volume density: 0.32  $\text{g}/\text{cm}^3$ , thickness 1.35 mm, average pore diameter:130  $\mu\text{m}$ , pore number: 110 PPI) Sigma Aldrich에서 구입하였다. 염화칼슘 (99.0 %), 수산화 칼륨 (최소 85.0 %), 염산 (35.0 ~ 37.0 %), 헥산 (최소 95.0 %) 및 디메틸 술폭 시드 (dimethyl sulfoxide ,DMSO) 덕산 시약에서 구입하였으며, 올리 타니아 엑스트라 버진 올리브 오일과 콩기름은 현지 시장에서 구입하였다. 모든 화학 물질은 더 이상의 정제 없이 그대로 사용되었으며, 탈 이온수는 AquaMax-Ultra 탈 이온수기를 사용하여 제조되었다.
- [0036] 소수성 R805는 표면의 silanol groups 그룹 처리를 통해 혼중 실리카 입자 사이의 수소 결합이 형성되어 응집체를 형성하고, 이러한 응집체는 PTFE와 PVDF에서 -CF<sub>2</sub>- 그룹과 R805의 소수성 사슬 (-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)의 존재로 인한 반 데르 발스 힘의 인력으로 PTFE와 PVDF에 강한 접착력을 가졌다. 코팅 혼합물에 분산 된 이러한 소형 응집체는 표면이 거칠어져서 초 소수성을 향상시켰다.
- [0038] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.
- [0040] **실시예 1. (dip-coating 혼합물 제조)**
- [0041] 60 중량%의 PTFE, 20 중량 %의 R805, 20 중량%의 PVDF를 혼합하되, 상기 PVDF는 DMSO에 8wt% 용해되어 있는 것을 사용하였다. 그리고 상기 물질들을 혼합할 때 MSG-D500 볼밀에서 2mm의 지르코늄 볼을 사용하여 1000 rpm으로 30분 동안 불 분쇄를 수행하여 슬러리를 제조하였다.
- [0043] **실시예 2. (PTFE 코팅할 니켈 발포 폼 준비)**
- [0044] 4cm x 4cm의 니켈 발포 폼 조각을 아세톤에서 10분 동안 초음파 세정하여 그리스를 제거한 다음 1mole HCl에서 다시 10 분간 초음파 에칭하여 산화물 층을 제거한다. 그 다음 니켈 발포 폼을 압축 공기를 사용하여 30초간 건조시킨 다음 100 $^{\circ}\text{C}$  오븐에서 15분간 오븐 건조 시켰다.

[0046] **실시예 3. (니켈 발포 폼 dip coating)**

[0047] 실시예 1에서 제조한 상기 슬러리를 약 20ml 페트리 디쉬(직경 85 mm, 높이 10mm)에 붓고, 실시예 2에서 준비한 상기 4cm x 4cm의 니켈 발포 폼을 상기 페트리 디쉬 안에 담겨져 있는 슬러리에 1분 동안 침지시키고 즉시 115 °C의 오븐에서 120분 동안 건조시켰다. 상기 침지 과정과 건조 과정을 3회 반복하여 비교적 균일한 코팅을 얻었다.

[0048] 상기 실시예 1내지 3의 과정을 요약한 이미지를 도1에 도시하였으며, 니켈 발포 폼의 준비 단계 및 코팅 공정의 개략도를 도시하고 있다.

[0050] **측정예 1. (유수 분리 실험)**

[0051] 우선 기름과 물을 각각 20ml씩 1:1 부피비로 혼합하여 제조하였다. 이때 사용된 기름은 서로 다른 기름으로 헥산, 콩기름 및 올리브유 등을 사용하여 기름/물 혼합물을 제조하였다. 그리고 상기 실시예 3에서 제조된 니켈 발포 폼을 직경 20mm의 두 개의 유리관 사이에 고정하였다(니켈 발포 폼의 유효 면적,  $A_{eff} = 3.14 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ ). 상부 유리관에 기름/물 혼합물을 넣고 분리하되, 분리 공정은 기름이 물보다 비중이 낮아 물 위에 위치함으로, 기름과 발포 폼을 접촉시키기 위해 유리관을 기울였다.

[0052] 분리 효율은 필터에서 기름이 더 이상 떨어지지 않을 때 혼합물의 초기 부피에 대한 잔류 부피의 비율로 계산되며 아래 계산식 1을 사용하여 계산하였다.

[0053] [계산식 1]

$$\eta = \frac{V_1}{V_0} \times 100$$

[0054] (1)

[0055] 여기서  $V_1$ 은 분리 후의 기름의 부피이고  $V_0$ 는 분리 전의 초기 부피이다. 고정된 중력 압력 하에서 Flux(F) 측정을 앞서 언급 한 기름에 대해 수행하고 아래 계산식2를 사용하여 계산하였다.

[0056] [계산식 2]

$$F = \frac{\Delta V}{\Delta t \cdot A_{eff}} \quad (2)$$

[0057]

[0058] 여기서  $\Delta V$ 는 체적 변화(Liter)이고,  $\Delta t$  는 시간 변화(hour)이고  $A_{eff}$ 는 코팅 된 니켈 발포 폼의 유효 면적 ( $\text{m}^2$ )이다.

[0059] 코팅 된 니켈 발포 폼이 버틸 수 있는 물의 최대 무게를 나타내는 침입 압력( $\Delta P$ )은 아래의 계산식 3을 이용하여 계산되었다.

[0060] [계산식 3]

$$\Delta P = \rho g h_{max} \quad (3)$$

[0061]

[0062] 여기서  $\rho$ 는 물의 밀도,  $g$ 는 중력의 가속도이며,  $h$ 는 코팅 된 니켈 발포 폼이 지탱할 수 있는 물의 최대 높이이다.

[0063] 측정 결과는 도4에 도시하였으며, 계산 결과는 도5에 도시하였다.

[0064] 도 4를 참조하면 (a)는 코팅 된 Ni 폼을 두 개의 유리 튜브 사이에 고정된 모습이다. (b)는 코팅 된 폼을 물이 통과하지 못하는 장면이다. (c)는 헥산이 코팅 된 폼을 통과 하는 장면이다. (d)는 헥산과 물 혼합물이다. (e)

는 콩기름과 물 혼합물이다. (f)는 올리브기름과 물 혼합물이다. (g)는 도 4의(d) 헥산과 물 혼합물이 분리되는 장면이다. (h)는 도 4의 (e) 콩기름과 물 혼합물이 분리되는 장면이다. (i)는 도 4의 (f) 올리브기름과 물 혼합물이 분리되는 장면이다.

[0065] 도 5를 참조하면 (a)는 기름과 물을 분리할 때, 코팅 된 니켈 발포 폼의 분리 효율을 도시하였다. (b)는 기름과 물 분리 횟수에 따라 코팅 된 니켈 발포 폼의 분리 효율 및 WCA를 도시하였다. (c)는 각기 다른 기름에 대한 코팅 된 니켈 발포 폼의 유량을 도시하였다.

[0067] **측정에 2. (접촉각, 접촉력, 습윤 에너지 및 확산 계수측정)**

[0068] 상기 코팅된 니켈 발포 폼의 접촉각, 접촉력, 습윤 에너지 및 확산 계수는 SEO Phoenix 300 touch 접촉각 분석기를 사용하여 측정 및 확인하였다. 그리고 상기 코팅된 니켈 발포 폼은 전계 방출 주사 전자 현미경(Thermal type FE-SEM Hitachi S-5000)을 사용하여 관찰하고, Lumia DMC 1x10 카메라를 사용하여 디지털 이미지를 촬영하였다.

[0069] 측정 결과는 아래 표 1과 도2와 도3에 도시하였으며, 표 1에는 PTFE 코팅한 니켈 발포 폼의 습윤 특성을 도시하였다.

**표 1**

[0070]

Property	Water	HCl	KOH	NaCl	Hexane	olive oil
Wetting Energy[mNm <sup>-1</sup> ]	-48.32	-44.38	-41.39	-41.57	76.79	72.04
Spreading Coefficient [mNm <sup>-1</sup> ]	-121.12	-117.18	-114.19	-114.37	-0.69	-0.76
Work of Adhesion[mNm <sup>-1</sup> ]	24.48	28.42	31.41	31.23	148.15	144.84

[0071] 상기 표 1을 참조하면, 기름에 대한 습윤 에너지, 퍼짐 계수 및 접촉력은 각각 72, -0.76 및 144 mNm<sup>-1</sup> 이상이 었다. 또한 수용액에 대한 습윤 에너지, 퍼짐 계수 및 접촉력이 순수한 물은 -48, -121 및 24mNm<sup>-1</sup>로 가장 낮은 수치를 기록함을 알 수 있었다. 따라서 코팅 된 Ni 폼이 초저수성 친화력을 갖는다는 것을 확인함으로써 역으로 초발수성을 확인하였다.도 2를 참고하면, (a)는 코팅처리 하지 않은 니켈 발포 폼이고, (b)와 (c)는 (a)를 FE-SEM으로 촬영한 이미지이다. (d)는 코팅된 니켈 발포 폼이고, (e)와 (f)는 (d)를 FE-SEM으로 촬영한 이미지이다. (g)는 코팅 된 니켈 발포 폼에 대한 TGA 분석결과이다.

[0072] 그리고 코팅처리 하지 않은 니켈 발포 폼과, 실시예 1내지 3에 따라 코팅한 니켈 발포 폼은 그림 2 (a)와 (d)에 서 보여지는 것처럼 코팅 후 니켈 발포 폼의 색이 극적으로 변했음을 확인 할 수 있었다.

[0073] 도 2를 참고하면, (g)는 TGA 결과를 나타내었다. 코팅 된 니켈 발포 폼은  $aT_{5\%}$ 가 405 °C이고  $T_{max}$ 가 523 °C 이 며, 250 °C 이하의 온도에서 열 안정성을 나타내었다. R805와 PTFE의 탄화수소 사슬은 연소되어 고온에서의 무 게 손실을 보였다. TGA 분석이 대기 중에서 수행되었기 때문에  $T_{max}$ 이후, 니켈 발포 폼 표면의 니켈 산화물의 형성으로 인해 백분율 중량이 다시 상승하기 시작하였다.

[0074] 도 3을 참고하면 (a)는 탈 이온수의 접촉각 이미지이다. (b)는 1M HCl의 접촉각 이미지이다. (c)는 1M KOH의 접 촉각 이미지이다. (d)는 1M NaCl의 접촉각 이미지이다(각각 물방울은 21.58 μL). (e)는 코팅 처리한 니켈 발포 폼의 물 및 헥산에 대한 젖음성 테스트결과이다. (f)는 코팅처리 하지 않은 니켈 발포 폼의 물 및 헥산에 대한 젖음성 테스트결과이다. (f)에서 도시한 바와 같이 친 유성 및 친수성 모두 가지고 있었다. 코팅 된 니켈 발포 폼은 헥산 및 올리브 기름의 OCA(oil contact angle)가 모두 0 ° 였다. 도 3 (a) 내지 도 3 (d)에 도시 된 바 와 같이, 상이한 수용액에 대한 WCA는 각각 순수한 물, 1M HCl, 1M KOH 및 1M NaCl에 대해 155 ° , 153 ° , 152 ° 및 152 ° 이었다.

[0075] 도 3의 실험결과를 참조하여 코팅 된 니켈 발포 폼의 초친유성 성질은 다음과 같이 Wenzel equation 에 의해 설 명 될 수 있다.

[0076] [계산식 4]

$$\cos \theta_c = r \cos \theta_0 \quad (4)$$

[0077]

[0078] 여기서,  $\theta_c$ 는 거친 기관의 겉보기 WCA,  $\theta_0$ 는 고유 평면의 WCA,  $r$ 은 표면 조도 인자이다. 실험에서  $\theta_0$ 은 113° 인 것으로 확인하였다. Wenzel 방정식은 코팅 된 니켈 발포 폼의 표면 거칠기와 낮은 표면 에너지를 증가시킴으로써 폼의 친 유성을 향상시킬 수 있음을 보여준다.

[0079] Cassie 모델은 니켈 발포 폼의 초 소수성을 설명하는 데 사용할 수 있습니다. 거칠기와 표면의 낮은 표면 에너지로 인해 물방울은 거친 표면에 침투되어 공기가 물과 거품 사이에 갇혀 공기층을 형성하여 초소수성을 띄게 한다. Cassie 방정식은 다음과 같이 나타낼 수 있습니다.

[0080] [계산식 5]

$$\cos \theta_c = f_s \cos \theta_0 + f_s - 1 \quad (5)$$

[0081]

[0082] 여기서  $\theta_c$ 는 WCA (155°),  $\theta_0$ 는 평평한 표면의 WCA (113°),  $f_s$ 는 표면의 면적 분율이다. 따라서, 더 큰 거칠기 표면에 대해  $f_s$ 가 감소하면 WCA가 증가한다. 코팅 된 니켈 발포 폼은 표면이 거칠고 WCA가 크기 때문에 상대적으로 작은 면적 분율을 나타냅니다. 이러한 관찰은 코팅이 니켈을 초 흡수성 및 초 소수성으로 만든다는 것을 보여준다.

[0083] 또한 도 6은 코팅 된 니켈 발포 폼에서의 액체 습윤 공정의 개략도를 도시하여 실시예 1 내지 3의 방법으로 제조된 니켈 발포 폼의 초소수성과 초친유성을 갖는 원리는 나타내었다.

[0084] 도 6을 참고하면, (a)는 대기 중에서 침입 압력이  $\Delta P > 0$  인 물이 거품을 통해 침투 할 수 없기 때문에 발포 폼은 초소수성을 나타낸다. (b)는 대기 중에서 침입 압력은  $\Delta P < 0$  이므로 기름이 대기의 압력을 견딜 수 없어, 오일이 발포 폼을 통과할 수 있는 초친유성을 나타낸다. (b)에 도시 된 바와 같이 10 사이클 반복 된 분리를 수행한 후에 분리 효율이 약간 감소되었다는 것을 확인하였다. 코팅 된 니켈 발포 폼의 WCA는 싸이클이 증가함에 따라 초 소수성에서 소수성으로 감소하였다. 유량은 예상대로 기름 점도가 증가함에 따라 감소했으며, 헥산은 상업용 여과막(20-200  $\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ )보다 63 배 높은 12525  $\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ 의 매우 높은 유속을 갖고, 대두유는 2191  $\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ 의 유속을 가지며, 마지막으로 가장 낮은 유속을 가진 올리브유는 1860  $\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ 의 가장 낮은 유속을 가졌다.

[0085] (c)는 오일 침투 후, 일부 오일은 PTFE, R805 및 PVDF 분자 사이의 간격 사이에 갇힐 수 있고, 침입 압력이  $\Delta P > 0$ 이기 때문에 발포 폼은 초소수성을 나타내며 물에 견딜 수 있다. 여기서 0는 메니스커스의 구형의 중심이고,  $O_1$ 과  $O_2$ 는 폼의 횡단면 중심이다.

[0086] 높은 유속은 발포 폼의 높은 다공성뿐만 아니라 코팅 된 발포 폼의 초친수성 및 초친유성에 기인한다.

[0087] 그러나 일반적으로 침투 압력 ( $\Delta P$ )을 초과하면 기공 바닥이 젖을 수 있다. 이것은 다음과 같이 설명 할 수 있다.

[0088] [계산식 6]

$$\Delta P = - \frac{2\gamma}{R} = - \frac{l\gamma \cos \theta_A}{A} \quad (6)$$

[0089]

[0090] 여기서  $\gamma$ 는 표면 장력,  $R$ 은 반월경 반경,  $l$ 은 기공의 둘레,  $\theta_A$ 는 기포의 전진 접촉각,  $A$ 는 기공 면적이다. 계산식 6으로부터,  $\theta_A > 90^\circ$  이면  $\Delta P > 0$ 이기 때문에 어느 정도 침입이 없을 것이다. WCA는 도 3에 도시 된

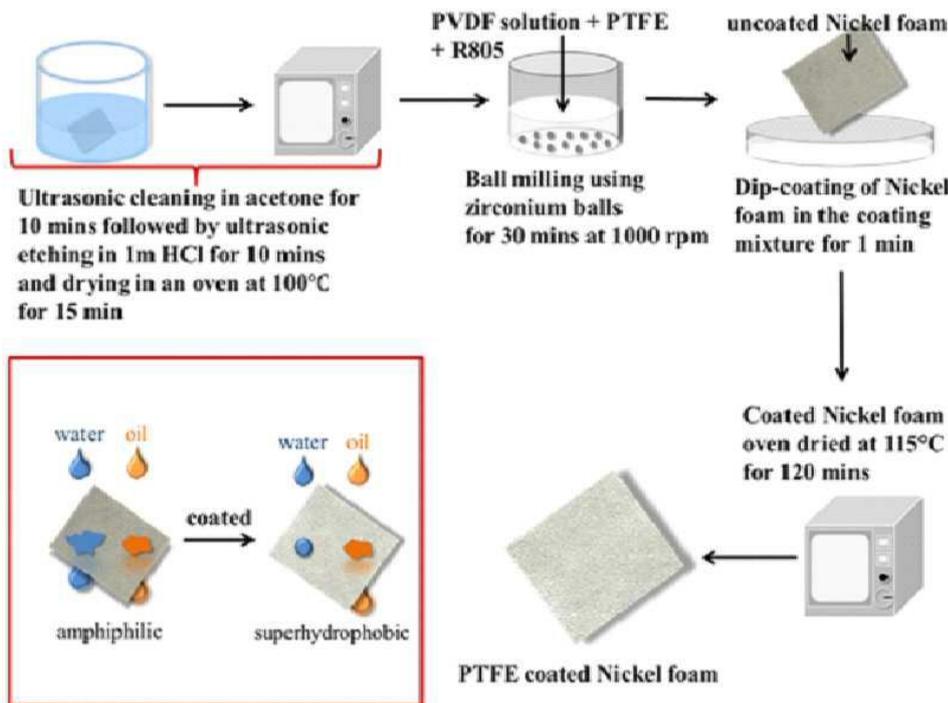
바와 같이 코팅 된 니켈 발포 폼에서 각기 다른 pH 수용액에 대해 > 150 ° 이었고, 따라서 코팅 된 니켈 폼은 초소수성이었고, 물은 도 4 (b)에 도시 된 바와 같이 코팅 된 폼을 통과 할 수 없었다. 오일 접촉각 (OCA)은 거의 0 ° 였는데, 이는  $\Delta P < 0$ 이 오일이 니켈 발포 폼을 신속하게 통과 할 수 있다는 것을 의미한다 (그림 4 (c)). 오일이 기공을 통해 침투함에 따라, 코팅 된 폼의 수 성질 때문에 코팅 된 니켈 발포 폼에서 초소수성 및 높은 WCA를 향상시켜 오일을 가두게 된다(그러나 니켈 발포 폼의 기공이 막히지 않을 정도로 충분히 작음).  $\Delta P$ 는 수학적 식 3을 사용하여 계산하였으며, 이는 약 7.8 kPa이었고, 이 정도 침입 압력 이하로 코팅 된 발포 폼에는 물이 침투 할 수 없음을 시사한다.

[0092]

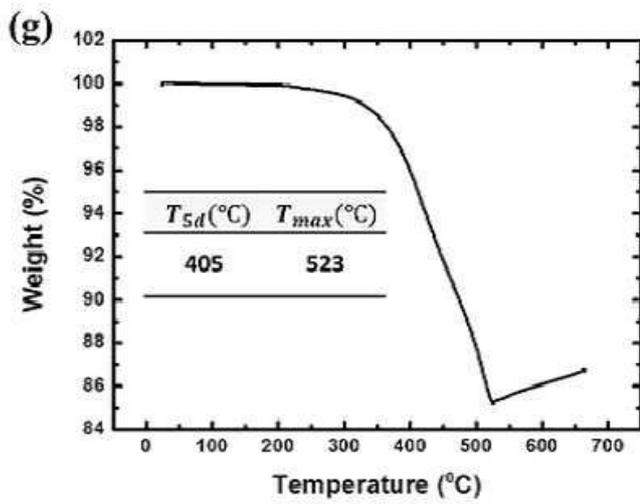
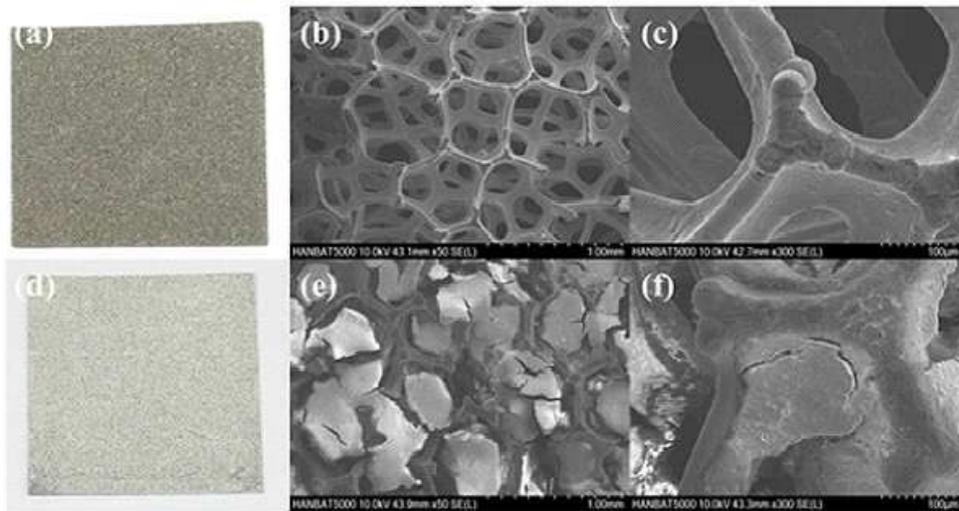
이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

**도면**

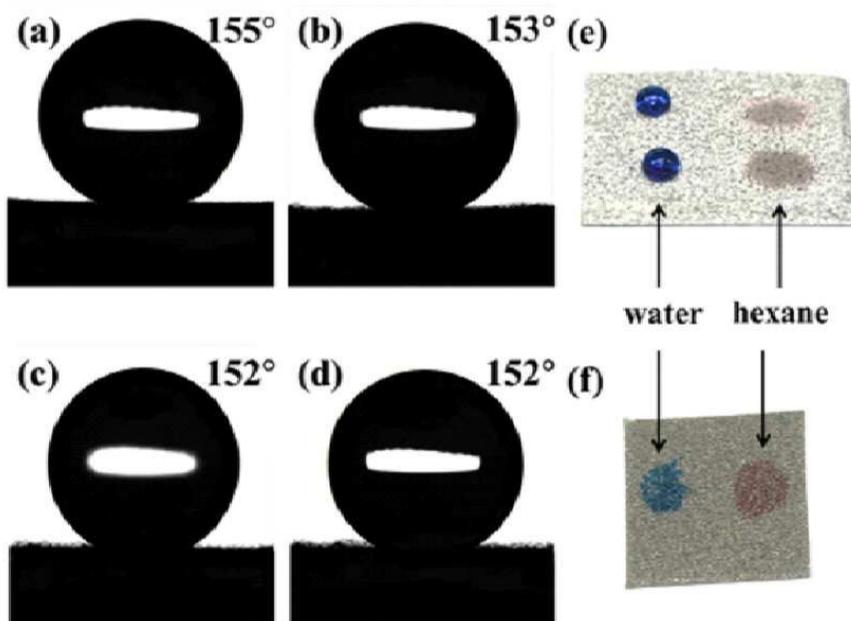
**도면1**



도면2



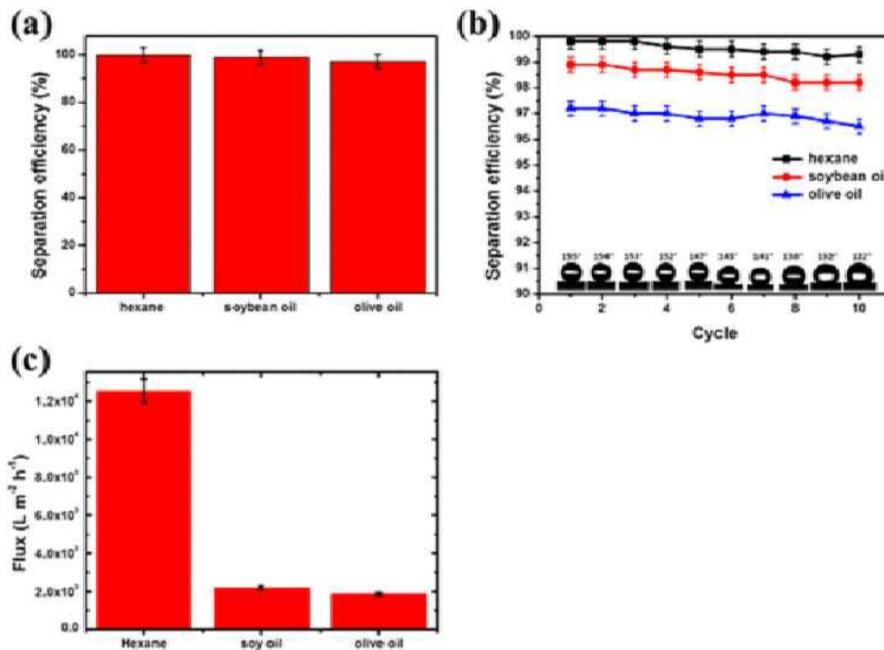
도면3



도면4



도면5



도면6

