



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0020517
(43) 공개일자 2024년02월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 33/18 (2006.01) B01D 53/02 (2006.01)
B01J 20/10 (2006.01) B01J 20/28 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C01B 33/18 (2013.01)
B01D 53/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0098658

(22) 출원일자 2022년08월08일

심사청구일자 2022년08월08일

(71) 출원인

계명대학교 산학협력단

대구광역시 달서구 달구벌대로 1095, 계명대학교
산학협력관 201호(신당동)

(72) 발명자

배재영

대구광역시 수성구 달구벌대로 2435 (범어동, 두
산위브더제니스)

이지훈

대구광역시 달성군 구지면 평촌길 6

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인지담

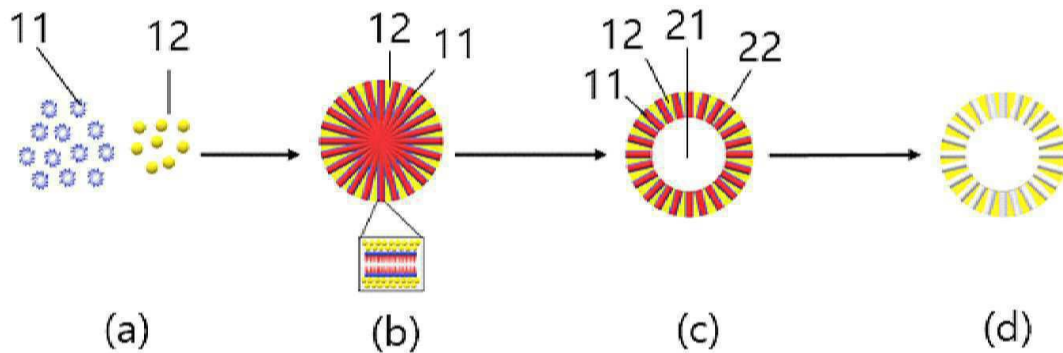
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 자기 변환 접근법을 이용한 정렬된 메조다공성 실리카 중공 구체 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 코어 물질의 도입 없이도 자기 변환 접근법을 이용하여 정렬된 메조다공성 실리카 중공 구체를 제조하는 방법을 제공한다. 이에 따라 우수한 가격 경쟁력으로 메조다공성 실리카 중공 구체의 제조가 가능하며, 제조된 메조다공성 실리카 중공 구체는, 중공을 가지는 일반적인 실리카 구체에 비해 비교적 높은 비표면적을 가지고, 셀 두께 및 입자 직경 특성이 우수하다. 따라서 본 발명의 제조 방법에 따른 메조다공성 실리카 중공 구체는 다양한 용도, 특히 이차전지 음극소재 또는 포름알데히드 흡착제로 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 20/103 (2013.01)

B01J 20/28021 (2013.01)

B01J 20/28083 (2013.01)

B01D 2253/106 (2013.01)

C01P 2004/62 (2013.01)

C01P 2006/16 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

(72) 발명자

박세연

대구광역시 달서구 호산동로 35길 14-16 행복마을
203호

김민경

대구광역시 수성구 회망로 223 (황금동, 문화 베스
트 하임) 701호

명세서

청구범위

청구항 1

(S1) 메조다공성 실리카 구체 조립 단계, (S2) 에칭하는 단계, (S3) 계면활성제 제거 단계, 및 (S4) 건조 및 소성 단계를 포함하고,

상기 (S1) 메조다공성 실리카 구체 조립단계는, 용매, 양이온성 계면활성제 및 실리카 전구체를 혼합하여 교반하는 단계를 포함하며,

상기 용매는 탈이온수에 대한 에탄올의 부피비가 0.4 내지 2의 범위 내이도록 혼합한 혼합용액이고, 상기 양이온성 계면활성제에 대한 상기 실리카 전구체의 부피비는 1.2 내지 3의 범위 내인 것을 특징으로 하는 메조다공성 실리카 중공 구체의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 양이온성 계면활성제는 세틸트리에틸암모늄 클로라이드 또는 세틸트리메틸암모늄 브로마이드인 것을 특징으로 하는 메조다공성 실리카 중공 구체의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 실리카 전구체는 테트라에틸 오르쏘실리케이트인 것을 특징으로 하는 메조다공성 실리카 중공 구체의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 용매, 양이온성 계면활성제 및 실리카 전구체를 혼합하여 교반하는 단계는, 30℃ 내지 40℃의 온도로 6시간 내지 20시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 메조다공성 실리카 중공 구체의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 메조다공성 실리카 구체 조립단계는, 여과하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 메조다공성 실리카 중공 구체의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 메조다공성 실리카 구체 조립단계는, 60℃ 내지 100℃의 온도로 10시간 내지 14시간 동안 건조하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 메조다공성 실리카 중공 구체의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, (S2) 에칭하는 단계는, 탈이온수에 메조다공성 실리카 구체를 혼합하여 교반하는 단계, 상온으로 감온하는 단계, 여과하는 단계 및 건조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 메조다공성 실리카 중공 구체의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 탈이온수에 메조다공성 실리카 구체를 혼합하여 교반하는 단계는, 75℃ 내지 85℃의 온도로 8시간 내지 12시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 메조다공성 실리카 중공 구체의 제조 방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서, 건조하는 단계는, 80℃ 내지 120℃의 온도로 10시간 내지 14시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 메조다공성 실리카 중공 구체의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서, (S3) 계면활성제 제거 단계는, 염산 및 에탄올의 혼합용액에 에칭된 메조다공성 실리카 구체를 넣어 교반하는 단계, 여과하는 단계 및 세척하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 메조다공성 실리카 중공 구체의 제조 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 염산 및 에탄올의 혼합용액의 농도는 0.8M 내지 1.2M의 범위 내인 것을 특징으로 하는 메조다공성 실리카 중공 구체의 제조 방법.

청구항 12

제 10 항에 있어서, 염산 및 에탄올의 혼합용액에 에칭된 메조다공성 실리카 구체를 넣어 교반하는 단계는, 20 내지 28시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 메조다공성 실리카 중공 구체의 제조 방법.

청구항 13

제 10 항에 있어서, 세척하는 단계는, 에탄올 및 탈이온수를 40:60 내지 60:40의 부피비율로 혼합한 혼합용매를 사용해 수행하는 것을 특징으로 하는 메조다공성 실리카 중공 구체의 제조 방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서, (S4) 건조 및 소성 단계는 60℃ 내지 100℃의 온도로 건조하는 단계 및 500℃ 이상의 온도로 소성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 메조다공성 실리카 중공 구체의 제조 방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서, 직경이 400 내지 700 nm 의 범위 내인 메조다공성 실리카 중공 구체의 제조 방법.

청구항 16

제 1 항에 있어서, 쉘 두께가 100 내지 140 nm 의 범위 내인 메조다공성 실리카 중공 구체의 제조 방법.

청구항 17

제 1 항에 있어서, (S5) 건조 및 소성 단계 이후에 코팅 전처리 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 실리카 중공 구체의 제조 방법.

청구항 18

제 1 항에 있어서, (S6) 건조 및 소성 단계 이후에 코팅하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 실리카 중공 구체의 제조 방법.

청구항 19

제 1 항의 제조 방법에 따라 제조된 메조다공성 실리카 중공 구체.

청구항 20

제 19항의 메조다공성 실리카 중공 구체를 포함하는 이차전지 음극소재.

청구항 21

제 19항의 메조다공성 실리카 중공 구체를 포함하는 포름알데히드 흡착제.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 자기 변환 접근법을 이용한 정렬된 메조다공성 실리카 중공 구체 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따라 제조된 메조다공성 실리카 중공 구체는 이차전지 음극소재 또는 포름알데히드 흡착제로의 활용이 가능하다.

배경 기술

[0003] 메조다공성 실리카 중공 구체는 메조다공성 실리카와 중공형 실리카가 복합된 형태로, 내부는 비워져 있고 껍질을 이루는 실리카 물질은 메조다공성 형태로 이루어진 구조를 가진다.

[0004] 일반적으로 이러한 메조다공성 실리카 중공 구체는 계면활성제 및 코어 물질(나노 입자 사이즈를 가지고 있는 금속 산화물, 고분자 등)을 사용하여 합성되어 왔다. 예를 들어 특허문헌 1에는 코어물질인 폴리스타이렌에 대해 양이온 계면활성제인 및 실리카 전구체를 첨가하여 메조다공성 중공 구체를 제조한 후 아민작용기를 도입하는 방식을 통해 이산화탄소 흡착량이 증대된 메조다공성 중공 구체를 제공하는 내용이 개시되어 있다. 또한 예를 들어 특허문헌 2에는 코어물질인 폴리스타이렌에 대해 양이온 계면활성제 및 전구체로 물유리를 첨가하여 메조다공성 중공 구체를 제조함에 따라 높은 비표면적 구현이 가능하고, 이에 따라 이산화탄소 흡착량이 증대된 메조다공성 중공 구체를 제공하는 내용이 개시되어 있다.

[0005] 그러나 위와 같은 방식은 코어물질을 제거하기 위한 별도의 처리를 필요로 하는 등, 메조다공성 실리카 중공 구체의 제조에 많은 시간이 소요되고, 제조 비용 또한 크므로 상업적 활용에 한계가 있다.

[0006] 따라서 우수한 특성을 가져 다양한 활용이 가능하면서도 저비용으로 짧은 시간 동안 메조다공성 실리카 중공 구체를 제조하는 방법을 제공하는 것이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제2002640호 (2019.07.16.)
(특허문헌 0002) 한국등록특허 제2300317호 (2021.09.03.)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은, 코어물질의 도입 없이 자기 변환 접근법을 이용하여 정렬된 메조다공성 실리카 중공 구체를 제조하는 방법을 제공하는 것을 하나의 목적으로 한다. 본 발명은 이를 통해 가격 경쟁력이 우수하면서도 높은 비표면적을 가지는 메조다공성 실리카 중공 구체를 제조하는 방법을 제공할 수 있다.
- [0010] 본 발명은, 상기 제조 방법에 따라 제조된 메조다공성 실리카 중공 구체를 포함하는 이차전지 음극소재 또는 포름알데히드 흡착제를 제공하는 것을 또 하나의 목적으로 한다.
- [0012] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 측면에 따라, (S1)메조다공성 실리카 구체 조립 단계; (S2)에칭하는 단계; (S3)계면활성제 제거 단계; 및 (S4)건조 및 소성 단계; 를 포함하고, 상기 (S1)메조다공성 실리카 구체 조립단계는, 용매, 양이온성 계면활성제 및 실리카 전구체를 혼합하여 교반하는 단계를 포함하며, 상기 용매는 탈이온수에 대한 에탄올의 부피비가 0.4 내지 2의 범위 내이도록 혼합한 혼합용액이고, 상기 양이온성 계면활성제에 대한 상기 실리카 전구체의 부피비는 1.2 내지 3의 범위 내인 것을 특징으로 하는 메조다공성 실리카 중공 구체의 제조 방법이 제공된다.
- [0015] 본 발명의 다른 측면에 따라, 상기 제조 방법에 따라 제조된 메조다공성 실리카 중공 구체가 제공된다.
- [0016] 본 발명의 또 다른 측면에 따라, 상기 메조다공성 실리카 중공 구체를 포함하는 이차전지 음극소재를 제공한다.
- [0017] 본 발명의 또 다른 측면에 따라, 상기 메조다공성 실리카 중공 구체를 포함하는 포름알데히드 흡착제를 제공한다.

발명의 효과

- [0019] 본 발명에 의해, 코어 물질의 도입 없이도 자기 변환 접근법을 이용하여 정렬된 메조다공성 실리카 중공 구체를 제조할 수 있어, 우수한 가격경쟁력을 가질 수 있음이 밝혀졌다. 또한 본 발명에 따른 메조다공성 실리카 중공 구체는, 중공을 가지는 일반적인 실리카 구체에 대해 비교적 높은 비표면적을 가지며, 셀 두께 및 입자 직경 특성이 우수하다. 따라서 본 발명의 메조다공성 실리카 중공 구체는 다양한 용도로의 활용이 가능하며, 특히 이차전지 음극소재 또는 포름알데히드 흡착제로 유용하게 사용될 수 있다.
- [0021] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 설명 또는 청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 본 발명의 메조다공성 실리카 중공 구체 제조 방법의 모식도이다.
- 도 2는 실험예 1에 따른 푸리에 변환 적외선 분석 결과 그래프이다((A): 계면활성제 제거 단계 이후의 메조다공성 실리카 중공 구체, (B): 코팅 전처리 이후의 메조다공성 실리카 중공 구체)
- 도 3은 실험예 2에 따른 투과 전자 현미경 측정 결과를 나타낸 이미지이다((a): 비교예 1, (b), (c): 실시예 1, (d): 비교예 2)
- 도 4는 실험예 4에 따른 질소 흡탈착 그래프를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 본 명세서에서 언급하는 온도가 그 결과에 영향을 미치는 경우에는, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 해당 온도는 상온을 의미할 수 있다. 용어 상온은 가온되거나 감온되지 않은 자연 그대로의 온도로서, 통상 약 10℃ 내지 30℃의 범위 내의 온도 또는 약 23℃ 또는 약 25℃ 정도이다. 또한, 본 명세서에서 특별히 달리 언급하지 않는 한, 온도의 단위는 ℃이다.
- [0025] 본 명세서에서 용어 “정렬된 메조다공성 실리카 중공 구체”는 실리카 결정구조 및 메조기공이 규칙적으로 배열되어 있는 메조다공성 실리카 중공 구체로, 예를 들어, 도 3(b) 또는 도 3(c)와 같은 메조다공성 실리카 중공 구체를 포함하는 의미일 수 있다.
- [0026] 본 발명은, (S1) 메조다공성 실리카 구체 조립 단계; (S2) 에칭하는 단계; (S3) 계면활성제 제거 단계; (S4) 건조 및 소성 단계;를 포함하고, 상기 (S1) 메조다공성 실리카 구체 조립단계는, 용매, 양이온성 계면활성제 및 실리카 전구체를 혼합하여 교반하는 단계를 포함하며, 상기 용매는 탈이온수에 대한 에탄올의 부피비가 0.4 내지 2의 범위 내이도록 혼합한 혼합용액이고, 상기 양이온성 계면활성제에 대한 상기 실리카 전구체의 부피비는 1.2 내지 3의 범위 내인 것을 특징으로 하는 메조다공성 실리카 중공 구체의 제조 방법을 제공한다.
- [0027] 일 측면에서, 본 발명의 메조다공성 실리카 중공 구체의 제조 방법은 메조다공성 실리카 구체 조립 단계를 포함한다. 이하에서 메조다공성 실리카 구체 조립 단계를 상세히 설명한다.
- [0028] (S1) 메조다공성 실리카 구체 조립 단계
- [0029] 본 발명의 메조다공성 실리카 구체 조립 단계는, 용매, 양이온성 계면활성제 및 실리카 전구체를 혼합하여 교반하는 단계를 포함한다.
- [0030] 일 구현예에서, 상기 용매는 탈이온수에 대한 에탄올의 부피비가 0.4 내지 2의 범위 내이도록 혼합한 혼합용액일 수 있다. 상기 용매는 다른 예시에서, 탈이온수에 대한 에탄올의 부피비가 0.45 이상, 0.5 이상 또는 0.55 이상이거나, 1.8 이하, 1.6 이하, 1.4 이하, 1.2 이하, 1.0 이하 또는 0.8 이하일 수 있다. 이에 따라 단순 메조다공성 구조가 아닌, 후술하는 중공 구조를 가지는 메조다공성 실리카 중공 구체의 제조가 가능할 수 있고, 메조다공성 실리카 중공 구체의 셀 두께 및/또는 직경을 후술하는 범위로 제어할 수 있다.
- [0031] 일 구현예에서, 상기 양이온성 계면활성제에 대한 상기 실리카 전구체의 부피비는 1.2 내지 3의 범위 내인 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 양이온성 계면활성제에 대한 상기 실리카 전구체의 부피비는 다른 예시에서, 1.3 이상, 1.4 이상, 1.5 이상, 1.6 이상, 1.7 이상, 1.8 이상 또는 1.9 이상이거나 2.9 이하, 2.8 이하, 2.7 이하, 2.6 이하, 2.5 이하, 2.4 이하, 2.3 이하, 2.2 이하 또는 2.1 이하일 수 있다. 이에 따라 본 발명의 메조다공성 실리카 중공 구체는 중공 구조를 가짐에도 불구하고 높은 비표면적을 가질 수 있다.
- [0032] 일 구현예에서, 상기 용매는 pH조절제를 추가로 포함할 수 있다. 상기 pH조절제로는 암모니아 워터, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디부틸아민, 트리에틸아민, 트리부틸아민, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 2-디메틸아미노-2-메틸-1-프로판올, 1-아미노-2-프로판올, 1-디메틸아미노-2-프로판올, 2-에틸아미노-1-에탄올, 1-(디메틸아미노)2-프로판올, N-메틸디에탄올아민, N-프로필디에탄올아민 및 N-이소프로필디에탄올아민 등으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 이에 따라 상기 용매는 8 내지 11의 범위 내, 바람직하게는 9 내지 10의 범위 내의 pH범위를 유지할 수 있다.
- [0033] 일 구현예에서, 상기 양이온성 계면활성제는 세틸트리에틸암모늄 클로라이드 또는 세틸트리메틸암모늄 브로마이드일 수 있고, 바람직하게는 세틸트리에틸암모늄 클로라이드(Cetyltriethylammonium chloride)일 수 있다.
- [0034] 일 구현예에서, 상기 실리카 전구체는 테트라에틸 오르쏘실리케이트(Tetraethyl orthosilicate)인 것이 바람직할 수 있다.

- [0035] 일 구현예에서, 상기 용매, 양이온성 계면활성제 및 실리카 전구체를 혼합하여 교반하는 단계는, 30℃ 내지 40℃의 온도로 6시간 내지 20시간 동안 수행되는 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 용매, 양이온성 계면활성제 및 실리카 전구체를 혼합하여 교반하는 단계는, 다른 예시에서 32℃ 이상 또는 34℃ 이상의 온도이거나 38℃ 이하 또는 36℃ 이하의 온도에서, 7시간 이상, 8시간 이상 또는 9시간 이상이거나 18시간 이하, 16시간 이하, 14시간 이하 또는 12시간 이하의 시간 동안 수행될 수 있다. 이에 따라 본 발명의 메조다공성 실리카 중공 구체는 목적하는 직경을 나타낼 수 있다.
- [0036] 본 발명의 메조다공성 실리카 구체 조립 단계는 또한, 여과하는 단계를 포함한다.
- [0037] 일 구현예에서, 상기 여과하는 단계는, 감압여과필터에 의해 수행될 수 있다.
- [0038] 본 발명의 메조다공성 실리카 구체 조립단계는, 또한, 60℃ 내지 100℃의 온도로 10시간 내지 14시간 동안 건조하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 온도는 다른예시에서, 65℃ 이상, 70℃ 이상 또는 75℃ 이상이거나, 95℃ 이하, 90℃ 이하 또는 85℃ 이하일 수 있다. 상기 시간은 다른 예시에서, 11시간 이상이거나 13시간 이하일 수 있다.
- [0039] 일 구현예에서, 상기 메조다공성 실리카 구체 조립단계를 통해 형성된 구체는 도 1 (b)과 같이 마이셀(micelle)을 형성한 양이온성 계면 활성제(11)와 실리카 전구체로부터 형성된 규산(12)이 결합한 형태일 수 있다.
- [0040] 다른 일 측면에서, 본 발명의 메조다공성 실리카 중공 구체의 제조 방법은 에칭하는 단계를 포함한다. 본 명세서에서 에칭한다는 것은, 상기 메조다공성 실리카 구체 내부에 존재하는 Si-OC₂H₅ 그룹을 제거하여 중공을 형성하는 것을 의미할 수 있다. 이하에서 에칭하는 단계를 상세히 설명한다.
- [0041] (S2) 에칭하는 단계
- [0042] 본 발명의 에칭하는 단계는, 탈이온수에 상기 메조다공성 실리카 구체를 혼합하여 교반하는 단계를 포함한다.
- [0043] 일 구현예에서, 상기 탈이온수에 메조다공성 실리카 구체를 혼합하여 교반하는 단계는, 75℃ 내지 85℃의 온도로 8시간 내지 12시간 동안 수행되는 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 온도는 다른 예시에서, 76℃ 이상, 77℃ 이상, 78℃ 이상 또는 79℃ 이상이거나, 84℃ 이하, 83℃ 이하, 82℃ 이하 또는 81℃ 이하일 수 있다. 상기 시간은 9시간 이상이거나 11시간 이하일 수 있다. 이에 따라 균일한 크기 및/또는 모양의 중공을 가지고, 셀 두께 또한 균일한 메조다공성 실리카 중공 구체의 형성이 가능할 수 있다.
- [0044] 본 발명의 에칭하는 단계는 또한, 상온으로 감온하는 단계를 포함한다.
- [0045] 본 발명의 에칭하는 단계는 또한, 여과하는 단계를 포함한다.
- [0046] 일 구현예에서, 상기 여과하는 단계는, 감압여과필터에 의해 수행될 수 있다.
- [0047] 본 발명의 에칭하는 단계는 또한, 건조하는 단계를 포함한다. 상기 건조는 80℃ 내지 120℃의 온도로 10시간 내지 14시간 동안 수행될 수 있다. 상기 온도는 다른 예시에서, 85℃ 이상, 90℃ 이상 또는 95℃ 이상이거나, 115℃ 이하, 110℃ 이하 또는 105℃ 이하일 수 있다. 상기 시간은 다른 예시에서, 11시간 이상이거나 13시간 이하일 수 있다.
- [0048] 일 구현예에서, 상기 에칭하는 단계를 거쳐 형성된 메조다공성 실리카 중공 구체는, 도 1 (c)와 같이 내부에 중공(21)이 형성된 셀(22) 구조를 가지고, 상기 셀(22)은 규산(12)과 마이셀(micelle)을 형성한 양이온성 계면 활성제(11)를 포함하는 구조를 가질 수 있다.
- [0049] 또 다른 일 측면에서, 본 발명의 메조다공성 실리카 중공 구체의 제조 방법은 계면활성제 제거 단계를 포함한다. 이하에서 계면활성제 제거 단계를 상세히 설명한다.
- [0050] (S3) 계면활성제 제거 단계
- [0051] 본 발명의 계면활성제 제거 단계는, 염산 및 에탄올의 혼합용액에 상기 에칭된 메조다공성 실리카 구체를 넣어 교반하는 단계를 포함한다.
- [0052] 일 구현예에서, 상기 염산 및 에탄올의 혼합용액의 농도는 0.8 내지 1.2 M인 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 염산 및 에탄올의 혼합용액의 농도는 다른 예시에서, 0.9M 이상이거나 1.1M 이하일 수 있다.
- [0053] 일 구현예에서, 상기 염산 및 에탄올의 혼합용액은 상기 염산에 대한 상기 에탄올의 몰비 0.5 내지 1.5인 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 염산 및 에탄올의 혼합용액은 다른 예시에서, 상기 염산에 대한 상기 에탄올의 몰비

가 0.6 이상, 0.7 이상, 0.8 이상 또는 0.9 이상이거나 1.4 이하, 1.3 이하, 1.2 이하 또는 1.1 이하일 수 있다.

[0054] 일 구현예에서, 상기 염산 및 에탄올의 혼합용액에 상기 에칭된 메조다공성 실리카 구체를 넣어 교반하는 단계는 20 내지 28시간 동안 수행되는 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 시간은 다른 예시에서, 21시간 이상, 22시간 이상 또는 23시간 이상이거나 27시간 이하, 26시간 이하 또는 25시간 이하일 수 있다. 상기 염산 및 에탄올의 혼합용액에 상기 에칭된 메조다공성 실리카 구체를 넣어 교반하는 단계는 상온에서 수행될 수 있다.

[0055] 본 발명의 계면활성제 제거 단계는, 여과하는 단계를 포함한다.

[0056] 일 구현예에서, 상기 여과하는 단계는, 감압여과필터에 의해 수행될 수 있다.

[0057] 본 발명의 계면활성제 제거 단계는, 세척하는 단계를 포함한다.

[0058] 일 구현예에서, 상기 세척하는 단계는, 에탄올 및 탈이온수를 40:60 내지 60:40의 부피비율로 혼합한 혼합용매를 사용해 수행하는 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 혼합용매는 다른 예시에서, 에탄올 및 탈이온수를 45:55 내지 55:45의 부피비율, 또는 50:50의 부피비율로 혼합한 것일 수 있다. 이에 따라 계면활성제가 원활히 제거될 수 있고, 공정 가격 또한 감소할 수 있다.

[0059] 일 구현예에서, 상기 계면활성제를 제거하는 단계를 거쳐 형성된 메조다공성 실리카 중공 구체는, 도 1 (d)와 같이 내부에 중공(21)이 형성되고, 셸(22)에 기공(30)이 형성된 구조를 가질 수 있다.

[0060] 또 다른 일 측면에서, 본 발명의 메조다공성 실리카 중공 구체의 제조 방법은 건조 및 소성 단계를 포함한다. 이하에서 건조 및 소성 단계를 상세히 설명한다.

[0061] (S4) 건조 및 소성 단계

[0062] 본 발명의 건조 및 소성 단계는 60℃ 내지 100℃의 온도로 건조하는 단계 및 500℃ 이상의 온도로 소성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0063] 일 구현예에서, 상기 건조 온도는 다른 예시에서, 65℃ 이상, 70℃ 이상 또는 75℃ 이상이거나 95℃ 이하, 90℃ 이하 또는 85℃ 이하일 수 있다.

[0064] 일 구현예에서, 상기 소성 온도는 다른 예시에서, 520℃ 이상, 540℃ 이상, 560℃ 이상 또는 580℃ 이상이거나 800℃ 이하, 750℃ 이하, 700℃ 이하 또는 650℃ 이하일 수 있다.

[0065] 또 다른 일 측면에서, 본 발명의 메조다공성 실리카 중공 구체의 제조 방법은 상기 건조 및 소성 단계 이후에 코팅하는 단계를 추가로 포함한다. 이하에서 코팅하는 단계를 상세히 설명한다.

[0066] 일 구현예에서, 본 발명의 코팅하는 단계는 상기 메조다공성 실리카 중공 구체를 활성화하는 단계; 실란커플링제, 상기 활성화된 메조다공성 실리카 중공 구체 및 톨루엔을 혼합하여 코팅하는 단계; 가열하면서 교반하는 단계; 세척하는 단계; 및/또는 건조하는 단계; 를 포함할 수 있다. 상기 세척은 알코올, 바람직하게는 에탄올로 수행될 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 건조는 80℃ 내지 120℃의 온도 범위 내로 수행될 수 있으며, 다른 예시에서, 90℃ 이상 또는 110℃ 이하의 온도로 수행될 수 있다.

[0067] 일 구현예에서, 상기 메조다공성 실리카 중공 구체를 활성화하는 단계는, 메조다공성 실리카 중공 구체를 염산 및 에탄올의 혼합용매에 분산하고 교반하는 단계; 세척하는 단계; 및/또는 건조하는 단계; 를 포함할 수 있다.

[0068] 일 구현예에서, 상기 메조다공성 실리카 중공 구체를 활성화하는 단계에 있어서, 염산 및 에탄올의 혼합용매는 0.8M 내지 1.2M의 범위 내 또는 0.9M 내지 1.1M의 범위 내의 몰 농도를 가질 수 있다. 상기 염산 및 에탄올의 혼합용매는, 염산에 대한 에탄올의 부피비가 1 내지 10의 범위 내일 수 있고, 다른 예시에서, 2 이상 또는 3 이상이거나, 9 이하, 8 이하, 7 이하, 6 이하 또는 5 이하일 수 있다.

[0069] 일 구현예에서, 상기 메조다공성 실리카 중공 구체를 활성화하는 단계에 있어서, 상기 교반은 1시간 내지 10시간의 범위 내의 시간 동안 수행될 수 있고, 다른 예시에서, 2시간 이상 또는 3시간 이상이거나 9시간 이하, 8시간 이하, 7시간 이하, 6시간 이하 또는 5시간 이하의 시간 동안 수행될 수 있다.

[0070] 일 구현예에서, 상기 메조다공성 실리카 중공 구체를 활성화하는 단계에 있어서, 상기 세척은 알코올, 바람직하게는 에탄올을 사용해 수행될 수 있다.

[0071] 일 구현예에서, 상기 메조다공성 실리카 중공 구체를 활성화하는 단계에 있어서, 상기 건조는 80℃ 내지 120℃

의 범위 내의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 건조는 다른 예시에서, 85℃ 이상, 90℃ 이상 또는 95℃ 이상의 온도에서 수행되거나, 115℃ 이하, 110℃ 이하 또는 95℃ 이하의 온도에서 수행될 수 있다.

- [0072] 일 구현예에서, 실란커플링제, 활성화된 메조다공성 실리카 중공 구체 및 톨루엔을 혼합하여 코팅하는 단계에 있어서, 상기 활성화된 메조다공성 실리카 중공 구체에 대한 상기 실란커플링제의 질량비가 0.5 내지 10의 범위 내인 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 활성화된 메조다공성 실리카 중공 구체에 대한 상기 실란커플링제의 질량비는 다른 예시에서, 1 이상, 1.5 이상, 2 이상 또는 2.5 이상이거나, 9 이하, 8 이하, 7 이하, 6 이하, 5 이하 또는 4 이하일 수 있다.
- [0073] 일 구현예에서, 실란커플링제, 활성화된 메조다공성 실리카 중공 구체 및 톨루엔을 혼합하여 코팅하는 단계에 있어서, 상기 톨루엔에 대한 활성화된 메조다공성 실리카 중공 구체의 비는 0.001 g/mL 내지 1 g/mL 의 범위 내인 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 톨루엔에 대한 활성화된 메조다공성 실리카 중공 구체의 비는 다른 예시에서, 0.005 g/mL 이상, 0.01 g/mL 이상 또는 0.015 g/mL 이상이거나, 0.5 g/mL 이하, 0.1 g/mL 이하, 0.09 g/mL 이하, 0.08 g/mL 이하, 0.07 g/mL 이하, 0.06 g/mL 이하, 0.05 g/mL 이하, 0.04 g/mL 이하 또는 0.03 g/mL 이하일 수 있다.
- [0074] 일 구현예에서, 상기 실란커플링제는 아미노실란일 수 있고, 바람직하게는 아미노프로필트리메톡시실란 또는 아미노프로필트리메톡시실란 등일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0075] 일 구현예에서, 상기 가열하면서 교반하는 단계는, 90℃ 내지 150℃의 범위 내의 온도로 수행될 수 있다. 상기 가열하면서 교반하는 단계는 다른 예시에서, 95℃ 이상, 100℃ 이상 또는 105℃ 이상의 온도에서 수행되거나, 140℃ 이하, 130℃ 이하 또는 120℃ 이하의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0076] 일 구현예에서, 상기 가열하면서 교반하는 단계는, 9시간 내지 15시간의 범위 내의 시간 동안 수행될 수 있다. 상기 가열하면서 교반하는 단계는, 다른 예시에서, 10시간 이상 또는 11시간 이상의 시간 동안 수행되거나, 14시간 이하 또는 13시간 이하의 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0077] 이하에서 본 발명에 따른 메조다공성 실리카 중공 구체의 특성을 설명한다.
- [0078] 일 구현예에서, 본 발명에 따른 메조다공성 실리카 중공 구체는 직경이 400 내지 700 nm의 범위 내일 수 있다. 상기 메조다공성 실리카 중공 구체는 다른 예시에서, 직경이 450 nm 이상, 500 nm 이상 또는 550 nm 이상이거나, 650 nm 이하 또는 600 nm 이하일 수 있다. 본 명세서에서 용어 직경은 평균 직경, 최대 직경 및/또는 최소 직경을 의미할 수 있다. 상기 직경은 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)에 의해 측정된 것일 수 있다.
- [0079] 일 구현예에서, 본 발명에 따른 메조다공성 실리카 중공 구체는 쉘 두께가 100 내지 140 nm의 범위 내일 수 있다. 상기 메조다공성 실리카 중공 구체는 쉘 두께가 다른 예시에서, 105 nm 이상 또는 110 nm 이상이거나, 135 nm 이하, 130 nm 이하, 125 nm 이하 또는 120 nm 이하일 수 있다. 본 명세서에서 용어 두께는 평균 두께, 최대 두께 및/또는 최소 두께를 의미할 수 있다. 상기 쉘 두께는 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM)에 의해 측정된 것일 수 있다.
- [0080] 일 구현예에서, 본 발명에 따른 메조다공성 실리카 중공 구체는 비표면적이 $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상일 수 있다. 본 발명에 따른 메조다공성 실리카 중공 구체는 다른 예시에서 비표면적이 $820 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, $840 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, $860 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, $880 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, $900 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, $920 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상 또는 $940 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상이거나, $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, $1800 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, $1600 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, $1400 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하 또는 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하일 수 있다. 상기 비표면적은 후술하는 실험예 3에 따른 방식으로 측정된 것일 수 있다.
- [0081] 일 구현예에서, 본 발명에 따른 메조다공성 실리카 중공 구체는 기공 부피가 0.2 cc/g 내지 1 cc/g의 범위 내일 수 있다. 상기 메조다공성 실리카 중공 구체는 다른 예시에서, 기공 부피가 0.3 cc/g 이상 또는 0.4 cc/g 이상이거나, 0.9 cc/g 이하, 0.8 cc/g 이하, 0.7 cc/g 이하, 0.6 cc/g 이하 또는 0.5 cc/g 이하일 수 있다. 상기 기공 부피는 후술하는 실험예 3에 따른 방식으로 측정된 것일 수 있다.
- [0082] 일 구현예에서, 본 발명에 따른 메조다공성 실리카 중공 구체는 기공 직경이 1 nm 내지 10 nm의 범위 내일 수 있다. 상기 메조다공성 실리카 중공 구체는 다른 예시에서, 기공 직경이 2 nm 이상, 3 nm 이상 또는 4 nm 이상이거나, 9 nm 이하, 8 nm 이하, 7 nm 이하, 6 nm 이하 또는 5 nm 이하일 수 있다. 본 명세서에서 상기 기공은 계면활성제가 제거되면서 쉘에 형성된 기공을 의미할 수 있다. 상기 기공 직경은 후술하는 실험예 3에 따른 방

식으로 측정된 것일 수 있다.

[0083] 본 발명은, 또한 상기 제조 방법에 따라 제조된 메조다공성 실리카 중공 구체를 포함하는 이차전지 음극소재를 제공한다.

[0084] 본 발명은, 또한 상기 제조 방법에 따라 제조된 메조다공성 실리카 중공 구체를 포함하는 폼알데하이드 흡착제를 제공한다.

[0086] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예를 통하여 더욱 상세히 설명한다. 그러나, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 제한되는 것은 아니다.

[0088] 이하에서는 메조다공성 실리카 중공 구체 제조를 위한 계면활성제로 CTACl(CetylTriethylAmmonium Chloride)을 사용하였다. 실리카 전구체로 Acros organics에서 판매하는 TEOS(Tetraethyl orthosilicate)를 사용하였다. pH를 조절하기 위해서 25% 암모니아 워터(Ammonia water)를 사용하였다.

[0090] **실시예 1.**

[0091] **(S1) 메조다공성 실리카 구체 조립 단계**

[0092] 먼저, 500 ml의 탈이온수(DI water)와 300ml의 에탄올을 섞은 혼합 용매에 pH를 9~10으로 유지하기 위해서 암모니아 워터(Ammonia water) 10ml를 넣어 30분간 교반해주었다. 이어서, CTACl(Cetyltrimethylammonium chloride) 5.06 ml를 드롭와이즈(dropwise)로 한 방울씩 넣고 거품이 사라질때까지 교반한 후, TEOS(Tetraethyl orthosilicate) 10 ml를 빠르게 적가하고 35℃ 온도로 10시간 동안 빠르게 교반하였다. 이어서 감압여과필터를 이용하여 여과한 후 80℃에서 12시간 동안 건조하여 주었다. 그 결과, 메조다공성 실리카 구체(하얀색 고체)를 얻었다.

[0094] **(S2) 에칭하는 단계**

[0095] 그 후, 2L 비이커에 탈이온수 1L를 넣고 상기 메조다공성 실리카 구체를 분산시킨 후 80℃ 온도로 10시간 동안 교반하였으며, 이어서 상온으로 온도를 낮춘 다음 감압여과필터를 이용하여 여과한 후 100℃에서 12시간 동안 건조하여 건조된 실리카 중공 구체를 얻었다.

[0097] **(S3) 계면활성제 제거 단계**

[0098] 다음으로, 계면활성제 제거를 위해 1M염산/에탄올 용액(염산 및 에탄올을 1:1의 몰비로 혼합한 혼합 용액임)에 상기 에칭된 메조다공성 실리카 중공 구체를 분산시켜 24시간 동안 교반하였고, 교반이 끝난 시료는 다시 감압여과필터를 이용하여 세척하였다. 이 때 세척은 에탄올과 탈이온수가 50:50의 부피 비율로 혼합된 혼합 용매를 사용하여 수행하였다.

[0100] **(S4) 건조 및 소성 단계**

[0101] 세척이 완료된 상기 계면활성제 제거된 메조다공성 실리카 중공 구체를 80℃로 설정된 오븐에 넣고 건조시켰으며, 건조가 끝난 후 다시 600℃에서 소성을 진행하여 직경이 550 nm 내지 600 nm 이고, 쉘 두께가 110 내지 120 nm 인 정렬된 메조다공성 실리카 중공 구체를 얻었다.

[0103] **비교예 1.**

[0104] 에칭하는 단계에서, 2L 비이커에 탈이온수 1L를 넣고 상기 메조다공성 실리카 구체를 분산시킨 후 80℃ 온도가 아닌 70℃의 온도로 10시간 동안 교반한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방식으로 하여 제조하였다.

- [0106] **비교예 2.**
- [0107] 계면활성제 제거 단계에서, 0.8M 미만만의 염산/에탄올 용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방식으로 하여 제조하였다.
- [0109] **실험예 1. 푸리에 변환 적외선 분석법(Fourier Transform Infrared; FT-IR)**
- [0110] 실시예 1에서, 계면활성제 제거 단계 이후의 메조다공성 실리카 중공 구체에 대한 FT-IR 분석을 진행하였다. 확인 결과, 상기 메조다공성 실리카 중공 구체에 대해 계면활성제의 피크($2800-2900\text{ cm}^{-1}$)는 발생하지 않았으며 이를 통해 계면활성제가 확실히 제거되었음을 알 수 있었다 (도 2의 (A)).
- [0111] 또한 실시예 1의 정렬된 메조다공성 실리카 중공 구체에 코팅 전처리를 수행한 후 FT-IR 분석을 진행하였다. 확인 결과, 코팅 전처리 후 3019.15 cm^{-1} 에서의 피크가 발생하였으며, 이를 통해 상기 정렬된 메조다공성 실리카 중공 구체에 -OH기가 도입되어 추후 다른 물질을 코팅할 수 있음을 알 수 있었다 (도 2의 (B)).
- [0113] **실험예 2. 투과 전자 현미경(Transmission Electron Microscope; TEM)**
- [0114] 예칭 온도에 따른 중공(hollow) 구조 형성 여부를 확인하기 위하여 TEM을 이용하였다.
- [0115] 그 결과, 비교예 1의 경우 중공 구조가 형성되지 않거나, 중공 구조가 형성되었더라도 그 크기가 제각각이고, 큰 편차를 보이는 것을 확인할 수 있었다(도 3(a)). 이는 메조다공성 실리카 구체에 대한 예칭 온도가 낮아(70°C) 메조다공성 실리카 구체의 $\text{Si-OC}_2\text{H}_5$ 그룹이 탈이온수에 의해 제대로 제거되지 않았기 때문인 것으로 판단된다. 반면, 실시예 1의 경우 대체적으로 결정구조 및 중공 구조가 규칙적으로 나타나고 있으며 셀 두께 또한 110 내지 120 nm으로 작은 편차로 균일한 것을 볼 수 있었다(도 3(b), (c)). 이는 메조다공성 실리카 구체에 대한 예칭 온도가 적정하여(80°C) 메조다공성 실리카 구체의 $\text{Si-OC}_2\text{H}_5$ 그룹이 탈이온수에 의해 제대로 제거되었기 때문인 것으로 판단된다.
- [0116] 한편, 메조다공성 실리카 구체에 대한 예칭 온도가 증가함에 따라, 셀 두께가 감소하는 경향을 보였는데, 셀 두께가 지나치게 얇아지는 경우 메조다공성 실리카 중공 구체의 활용 가능성이 낮아지기 때문에 예칭 온도를 80°C 정도로 하는 것이 적합하다.
- [0117] 또한, 계면활성제 제거 시 사용하는 염산/에탄올 용액의 몰 농도에 따른 계면활성제 제거 여부를 확인하기 위하여 TEM을 이용하였다.
- [0118] 그 결과, 비교예 2(도 3(d))의 경우 실시예 1 또는 비교예 1과 달리(도 3(a), (b), (c)) 계면활성제가 충분히 제거되지 않고 여전히 남아있는 것을 확인할 수 있었다.
- [0120] **실험예 3. BET 비표면적, 기공크기 및 기공부피**
- [0121] 실시예 1의 메조다공성 실리카 중공 구체의 비표면적, 기공크기 및 기공부피를 측정하기 위하여 질소 흡탈착(N_2 -absorption desorption)을 측정하고, 공지의 방식으로 BET를 계산하였다.
- [0122] 그 결과, 도 4와 같이 IV 등온선의 히스테리시스 루프(IV isotherm hysteresis loop)를 가지는 전형적인 메조포러스 실리카의 특성을 가짐을 알 수 있었다. 한편, BET 계산을 통해 얻어낸 비표면적은 $940.693\text{ m}^2/\text{g}$ 으로, 중공구조를 가지는 실리카 구체에서는 높은 비표면적을 나타냄을 확인하였다. 또한, 기공 부피는 0.484 cc/g 이고, 기공직경은 4.313 nm 였다.
- [0124] 진술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로

이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

[0126] 본 발명의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

[0128] 11 : 양이온성 계면활성제

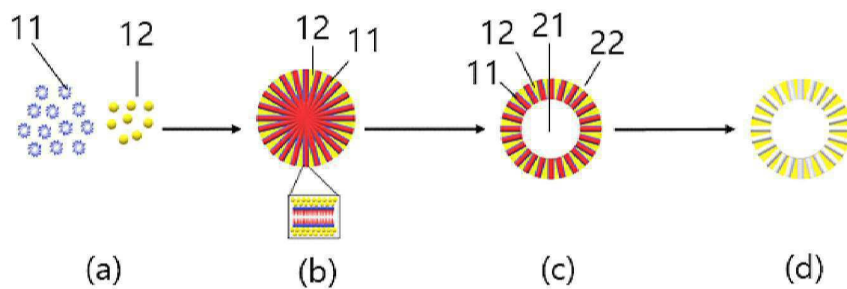
12 : 규산

21 : 중공

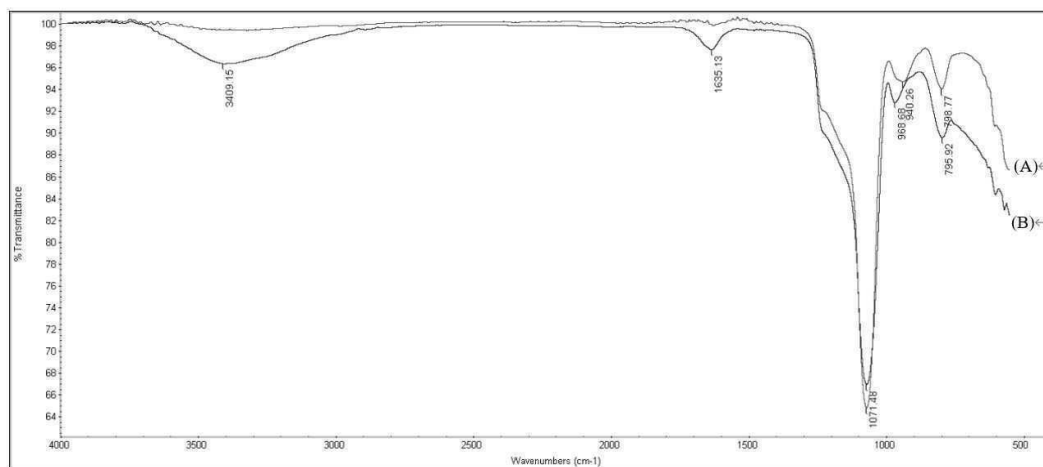
22 : 셸

도면

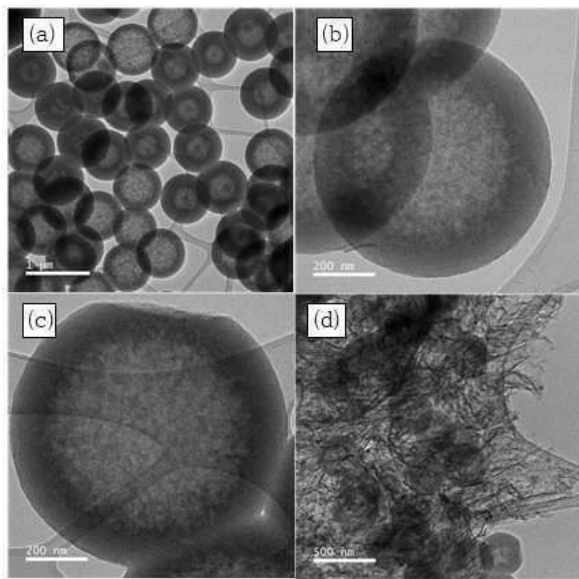
도면1



도면2



도면3



도면4

