



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0030809
(43) 공개일자 2023년03월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 33/18 (2006.01) C01B 32/05 (2017.01)
C01B 32/194 (2017.01) C01B 32/198 (2017.01)

(52) CPC특허분류

C01B 33/18 (2013.01)
C01B 32/05 (2017.08)

(21) 출원번호 10-2021-0112920

(22) 출원일자 2021년08월26일

심사청구일자 2021년08월26일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

정선호

경기도 용인시 수지구 진산로34번길 24(풍덕천동)

이영제

전라북도 전주시 덕진구 만성로 150, 105동 1002호(만성동, 중흥에스클래스더퍼스트)

(74) 대리인

김연권

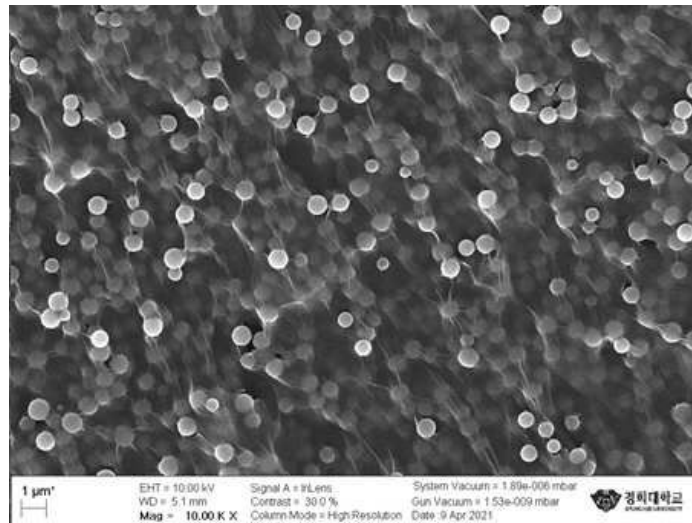
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 공극 구조 세라믹 나노 입자, 공극 구조 세라믹 나노 입자-탄소 동소체 복합체 및 이들의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 공극 구조를 갖는 세라믹 나노 입자-탄소 동소체 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 실시예에 따르면, 극성 작용기를 포함하는 고분자를 이용한 세라믹 나노 입자의 표면 개질을 통해 탄소 동소체에 상기 입자가 균질하게 분포된 공극 구조 세라믹 나노 입자-탄소 동소체 복합체를 제공할 수 있다.

대표도 - 도6



(52) CPC특허분류

C01B 32/194 (2017.08)

C01B 32/198 (2021.01)

C01P 2004/50 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711110991
과제번호	2020R1A2C2010067
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	(유형1-2)중견연구
연구과제명	3차원 프린터블 coe/shell 금속/합금 나노 소재를 이용한 전원 독립형 3차원 전자
회로 개발	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	경희대학교 산학협력단
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

용매에 계면활성제를 첨가하여 제1 혼합액을 생성하는 단계(S100);

상기 제1 혼합액에 세라믹 전구체를 첨가하여 제2 혼합액을 생성하는 단계(S200); 및

상기 제2 혼합액에 표면 개질 첨가제를 첨가하여 응집도가 제어된 세라믹 나노 입자를 얻는 단계(S300);를 포함하는 공극 구조 세라믹 나노 입자 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 용매는 알코올 및 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 공극 구조 세라믹 나노 입자 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 알코올 및 물의 부피 비율은 0.30 내지 0.80이 되는 것을 특징으로 하는 공극 구조 세라믹 나노 입자 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 계면활성제는 브로민화 세트리모늄 (Cetrimonium bromide, CTAB), 트리에틸아민 하이드로클로라이드 (Triethylamine Hydrochloride, TAHC), 염화 벤제토늄 (Benzethonium Chloride, BTC), 염화세틸피리디늄 (Cetylpyridinium Chloride, CPC) 염화 디메틸도옥타데실암모늄 (Dimethyldioctadecylammonium Chloride, DOAC), 염화도데실설페이트 (Sodiumdodecylsulfate, SDS), 염화도데실벤젠설페이트 (Sodiumdodecylbenzenesulfonate, SDBS) 및 브롬화 도데실트리메틸암모늄 (Dodecyltrimethylammonium Bromide, DTAB)로 구성된 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 공극 구조 세라믹 나노 입자 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 세라믹 전구체는 TEOS(Tetraethylorthosilicate), TEV(Triethoxyvinylsilane), MPTMS((3-Mercaptopropyl)trimethoxysilane), TMOS(tetramethoxysilane), TEES(triethoxyethylsilane), BTSE(1,2-bis(triethoxysilyl)ethane), zirconium tert-butoxide, zirconium ethoxide, zirconium propoxide, titanium ethoxide, titanium isopropoxide, aluminum isopropoxide), aluminum-tri-sec-butoxide, aluminum tert-butoxide, hafnium n-butoxide, hafnium tert-butoxide, vanadium oxytriethoxide, Vanadium oxytripropoxide, vanadium oxytriisopropoxide, yttrium tris(isopropoxide), 및 Tin(IV) tert-butoxide로 구성된 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 공극 구조 세라믹 입자 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 세라믹 전구체의 세라믹은 실리카(SiO_2), 산화지르코늄(ZrO_2), 산화타이타늄(TiO_2), 산화알루미늄(Al_2O_3), 산화하프늄(HfO_2), 산화 바나듐(V_2O_3), 산화 이트륨(Y_2O_3) 및 산화주석 (SnO 및 SnO_2)으로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 공극 구조 세라믹 입자 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 표면 개질 첨가제는 극성 작용기를 포함하는 고분자이고,

상기 극성 작용기는 설펜기(sulfonyl group), 아미노기(amino group), 아마이드기(amide group), 에터기(ether group), 카르복실기(carboxyl group) 및 히드록실기(hydroxyl group)로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 공극 구조 세라믹 입자 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 고분자는 폴리소듐스티렌설포네이트 (Poly(sodium 4-styrene-sulfonate), PSS), 폴리아릴아민하이드로클로라이드 (Poly(allyl-amine hydrochloride), PAH), 염화폴리다이아릴메틸암모늄 (Poly(diallyldimethylammonium chloride), PDAC), 폴리비닐피롤리돈(Polyvinyl Pyrrolidone, PVP), 폴리(N,N-디메틸아크릴아미드)((Poly(N,N-dimethylacrylamide)), 폴리(2-메틸-2-옥사졸린)((Poly(2-methyl-2-oxazoline)), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol, PVA), 폴리에틸렌이민(Polyethylenimine, PEI), 폴리프로필렌글리콜 (Polypropylene Glycol, PPG), 폴리에틸렌글리콜 (Polyethylene Glycol, PEG) 및 폴리아크릴릭에시드 (Poly(acrylic Acid), PAA)로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 공극 구조 세라믹 입자 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 세라믹 나노 입자는 제타 전위 값이 ± 20 mV 내지 ± 50 mV인 것을 특징으로 하는 공극 구조 세라믹 입자 제조방법.

청구항 10

용매에 계면활성제를 첨가하여 제1 혼합액을 생성하는 단계(S100);

상기 제1 혼합액에 세라믹 전구체를 첨가하여 제2 혼합액을 생성하는 단계(S200);

상기 제2 혼합액에 표면 개질 첨가제를 첨가하여 제3 혼합액을 생성하는 단계(S400); 및

상기 제3 혼합액을 탄소 동소체 분산 용액에 첨가하여 응집도가 제어된 공극 구조 세라믹 나노 입자-탄소 동소체 복합체를 얻는 단계(S500);를 포함하는 공극 구조 세라믹 나노 입자-탄소 동소체 복합체 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 탄소 동소체는 그래핀(Graphene), 그래핀 산화물(Graphene Oxide), 그래핀 나노리본(GNR), 탄소 나노튜브(Carbon nanotube), 탄소 나노섬유(Carbon Nano Fiber), 흑연(Graphite), 및 팽창흑연(Expanded Graphite)으로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 공극 구조 세라믹 나노 입자-탄소 동소체 복합체

제조방법.

청구항 12

제1항에 따라 제조되는 응집도가 제어된 공극 구조 세라믹 나노 입자.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 세라믹 나노 입자는 제타전위 값이 ± 20 mV 내지 ± 50 mV인 것을 특징으로 하는 공극 구조 세라믹 입자.

청구항 14

제10항에 따라 제조되는 응집도가 제어된 공극 구조 세라믹 나노 입자-탄소 동소체 복합체.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 세라믹 나노 입자-탄소 동소체 복합체는 제타전위 값이 ± 30 mV 내지 ± 50 mV인 것을 특징으로 하는 공극 구조 세라믹 입자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 공극 구조가 도입된 세라믹 나노 입자, 상기 세라믹 나노 입자를 탄소 동소체에 결합시킨 복합체 및 각각의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 나노 스케일의 재료는 새로운 물성을 가지거나 기존 소재의 물성을 향상시킬 수 있고, 소재물성에 대하여 섬세한 제어가 가능한 것으로 알려져 있으며 나노 입자는 큰 표면적을 갖는다는 장점이 있다. 이러한 특성으로 인해 나노 입자는 반도체, 촉매, 화장품 등 다양한 분야에 적용이 가능하다.

[0004] 나노 입자의 한 종류인 세라믹 나노 입자에 유기 화합물을 결합시키면 유-무기 하이브리드 복합재료가 생성되는데, 상기 복합재료는 세라믹의 높은 기계적 강도 및 내열성과, 유기물질의 낮은 유전상수 특성으로 인해 촉매, 전자재료 등에 적용이 가능해진다. 덧붙여, 공극 구조의 세라믹 입자는 세라믹 소재 자체의 물리화학적 물성뿐만 아니라 공기가 포함되어 있는 내부 구조의 부피 분율에 따라 광학 특성, 전기적 특성 및 전기화학 특성을 조절할 수 있는 장점이 있다.

[0005] 하지만 세라믹 나노 입자들은 서로 응집하려는 성질을 띠는 문제점이 있다. 따라서 이들을 판상(sheet)의 탄소 물질에 결합시킬 경우 세라믹 나노 입자가 탄소 물질에 고르게 접합되지 않아 탄소 물질이 그대로 노출되는 부분들이 존재하게 된다. 따라서 용액 상의 나노 결정 입자 재료를 제조하기 위해서는 입자의 응집을 일으키는 공정단계를 개선하거나 새로운 공정 개념의 도입이 필요하다. 이를 해결하기 위하여 응집도가 제어된 공극 구조의 세라믹 나노 입자 및 이를 탄소 동소체에 결합시킨 복합체의 합성 기법이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 한국 등록특허공보 제10-1504673호, "3차원의 열린 기공 구조를 갖는 산성 산화물 나노 입자, 그 제조방법 및 상기 나노 입자를 이용하여 글리세롤로부터 아크롤레인 또는 아크릴산을 제조하는 방법"

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 일 목적은 에멀전 기구를 도입하여 공극(pore) 구조를 갖는 세라믹 나노 입자를 합성하는 것이다.
- [0009] 본 발명의 다른 목적은 표면 개질 첨가제를 이용하여 세라믹 나노 입자 간의 응집을 제어하는 것이다.
- [0010] 본 발명의 또 다른 목적은 분산도가 커진 세라믹 나노 입자를 탄소 소재에 결합시켜 공극 구조 세라믹 나노 입자-탄소 동소체 복합체를 제조하는 것이다.
- [0011] 본 발명의 또 다른 목적은 이차전지용 활물질 전극 소재, 5G 저유전체 소재 및 복사 방열 소재로의 적용이 가능한 공극 구조 세라믹 나노 입자-탄소 동소체 복합체를 제조하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 공극 구조 세라믹 나노 입자 제조방법은 용매에 계면활성제를 첨가하여 제1 혼합액을 생성하는 단계, 상기 제1 혼합액에 세라믹 전구체를 첨가하여 제2 혼합액을 생성하는 단계 및 상기 제2 혼합액에 표면 개질 첨가제를 첨가하여 응집도가 제어된 세라믹 나노 입자를 얻는 단계를 포함한다.
- [0014] 일 실시형태에 따르면 상기 용매는 알코올 및 물을 포함할 수 있다.
- [0015] 일 실시형태에 따르면 상기 계면활성제는 브로민화 세트리모늄 (Cetrimonium bromide, CTAB), 트리에틸아민 하이드로클로라이드(Triethylamine Hydrochloride, TAHC), 염화 벤제토늄(Benzethonium Chloride, BTC), 염화세틸피리디늄(Cetylpyridinium Chloride, CPC) 염화 디메틸디옥타데실암모늄(Dimethyldioctadecylammonium Chloride, DOAC), 염화도데실설페이트 (Sodiumdodecylsulfate, SDS), 염화도데실벤젠설포네이트 (Sodiumdodecylbenzenesulfonate, SDBS) 및 브롬화 도데실트리메틸암모늄(Dodecyltrimethylammonium Bromide, DTAB)로 구성된 군으로부터 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [0016] 일 실시형태에 따르면 상기 알코올 및 물의 부피 비율은 0.30 내지 0.80이 될 수 있다.
- [0017] 일 실시형태에 따르면 상기 세라믹 전구체는 TEOS(Tetraethylorthosilicate), TEV(Triethoxyvinylsilane), MPTMS((3-Mercaptopropyl)trimethoxysilane), TMOS(tetramethoxysilane), TEES(triethoxyethylsilane), BTSE(1,2-bis(triethoxysilyl)ethane), zirconium tert-butoxide, zirconium ethoxide, zirconium propoxide, titanium ethoxide, titanium isopropoxide, aluminum isopropoxide), aluminum-tri-sec-butoxide, aluminum tert-butoxide, hafnium n-butoxide, hafnium tert-butoxide, vanadium oxytriethoxide, Vanadium oxytripropoxide, vanadium oxytriisopropoxide, yttrium tris(isopropoxide), 및 Tin(IV) tert-butoxide로 구성된 군으로부터 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [0018] 일 실시형태에 따르면 상기 제1 침전물은 실리카(SiO_2), 산화지르코늄(ZrO_2), 산화타이타늄(TiO_2), 산화알루미늄(Al_2O_3), 산화하프늄(HfO_2), 산화 바나듐(V_2O_3), 산화 이트륨(Y_2O_3) 및 산화주석 (SnO 및 SnO_2)으로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0019] 일 실시형태에 따르면 상기 표면 개질 첨가제는 극성 및 전하를 가지는 작용기를 포함하는 고분자이고, 상기 극성 작용기는 설펜기(sulfonyl group), 아미노기(amino group), 아마이드기(amide group), 에터기(ether group), 카르복실기(carboxyl group) 및 히드록실기(hydroxyl group)로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.

- [0020] 일 실시형태에 따르면 상기 고분자는 폴리소듐스티렌설포네이트 (Poly(sodium 4-styrene-sulfonate), PSS), 폴리아릴아민하이드로클로라이드 (Poly(allyl-amine hydrochloride), PAH), 염화폴리다이아릴메틸암모늄 (Poly(diallyldimethylammonium chloride), PDAC), 폴리비닐피롤리돈(Polyvinyl Pyrrolidone, PVP), 폴리(N,N-디메틸아크릴아미드)((Poly(N,N-dimethylacrylamide)), 폴리(2-메틸-2-옥사졸린)((Poly(2-methyl-2-oxazoline)), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol, PVA), 폴리에틸렌이민(Polyethylenimine, PEI), 폴리프로필렌글리콜 (Polypropylene Glycol, PPG), 폴리에틸렌글리콜 (Polyethylene Glycol, PEG) 및 폴리아크릴릭에시드 (Poly(acrylic Acid), PAA)로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0021] 일 실시형태에 따르면 세라믹 나노 입자는 제타전위 값이 ± 20 mV 내지 ± 50 mV일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 공극 구조 세라믹 나노 입자-탄소 동소체 복합체 제조방법은 용매에 계면활성제를 첨가하여 제1 혼합액을 생성하는 단계, 상기 제1 혼합액에 세라믹 전구체를 첨가하여 제2 혼합액을 생성하는 단계, 상기 제2 혼합액에 표면 개질 첨가제를 첨가하여 제3 혼합액을 생성하는 단계 및 상기 제3 혼합액을 탄소 동소체 분산 용액에 첨가하여 응집도가 제어된 공극 구조 세라믹 나노 입자-탄소 동소체 복합체를 얻는 단계를 포함한다.
- [0023] 일 실시형태에 따르면 상기 탄소 동소체는 그래핀(Graphene), 그래핀 산화물(Graphene Oxide), 그래핀 나노리본(GNR), 탄소 나노튜브(Carbon nanotube), 탄소 나노섬유(Carbon Nano Fiber), 흑연(Graphite), 및 팽창흑연(Expanded Graphite)으로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 공극 구조 세라믹 나노 입자 제조방법에 따라 응집도가 제어된 공극 구조 세라믹 나노 입자가 제조된다.
- [0025] 일 실시형태에 따르면 상기 세라믹 나노 입자는 제타전위 값이 ± 20 mV 내지 ± 50 mV일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따른 공극 구조 세라믹 나노 입자-탄소 동소체 복합체 제조방법에 따라 응집도가 제어된 공극 구조 세라믹 나노 입자-탄소 동소체 복합체가 제조된다.
- [0027] 일 실시형태에 따르면 상기 세라믹 나노 입자-탄소 동소체 복합체는 제타전위 값이 ± 30 mV 내지 ± 50 mV일 수 있다.

발명의 효과

- [0029] 본 발명에 따르면, 에멀전 기구의 계면 합성을 통해 공극(pore) 구조를 가지는 세라믹 나노 입자를 유도할 수 있다.
- [0030] 본 발명에 따르면, 표면 개질 첨가제를 이용하여 세라믹 나노 입자의 표면 개질을 할 수 있다.
- [0031] 본 발명에 따르면, 표면 개질이 된 세라믹 나노 입자는 큰 제타전위를 갖는다.
- [0032] 본 발명에 따르면, 표면 개질이 된 세라믹 나노 입자의 입자는 탄소 동소체 소재와 함께 균질한 형태의 세라믹-탄소 동소체 복합체를 만들 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0034] 도 1a는 본 발명에 따른 공극 구조 세라믹 나노 입자 제조방법의 흐름도이다.
- 도 1b는 본 발명에 따른 공극 구조 세라믹 나노 입자-탄소 동소체 복합체 제조방법의 흐름도이다.
- 도 2a 및 도 2b는 본 발명의 비교예 1-1에 따른 TEOS 전구체로 합성된 실리카의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.
- 도 3a 및 도 3b는 본 발명의 실시예 1-1에 따라 PVP가 첨가되고 TEOS 전구체로 합성된 실리카의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.
- 도 4a는 본 발명의 비교예 1-2에 따른 TEOS 전구체로 합성된 실리카-그래핀 산화물 복합체의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도 4b는 본 발명의 실시예 1-2에 따른 PVP가 첨가되고 TEOS 전구체로 합성된 실리카- 그래핀 산화물 복합체의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도 5는 본 발명의 실시예 2-1에 따른 PVP가 첨가되고 TEV 전구체로 합성된 실리카의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도 6은 본 발명의 실시예 2-2에 따른 PVP가 첨가되고 TEV 전구체로 합성된 실리카-그래핀 산화물 복합체의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.
- [0036] 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.
- [0037] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.
- [0038] 또한, '또는'이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or'이기보다는 포함적인 논리합 'inclusive or'를 의미한다. 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 'x가 a 또는 b를 이용한다'라는 표현은 포함적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.
- [0039] 또한, 본 명세서 및 청구항들에서 사용되는 단수 표현("a" 또는 "an")은, 달리 언급하지 않는 한 또는 단수 형태에 관한 것이라고 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 일반적으로 "하나 이상"을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.
- [0040] 아래 설명에서 사용되는 용어는, 연관되는 기술 분야에서 일반적이고 보편적인 것으로 선택되었으나, 기술의 발달 및/또는 변화, 관례, 기술자의 선호 등에 따라 다른 용어가 있을 수 있다. 따라서, 아래 설명에서 사용되는 용어는 기술적 사상을 한정하는 것으로 이해되어서는 안 되며, 실시예들을 설명하기 위한 예시적 용어로 이해되어야 한다.
- [0041] 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 설명 부분에서 상세한 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 아래 설명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌 그 용어가 가지는 의미와 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 이해되어야 한다.
- [0042] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.
- [0043] 한편, 본 발명의 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는, 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고, 본 명세서에서 사용되는 용어(terminology)들은 본 발명의 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [0045] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 공극 구조를 갖는 세라믹 나노 입자의 제조방법을 설명하기로 한다.
- [0046] 도 1a는 본 발명의 실시예에 따른 공극 구조의 세라믹 나노 입자 제조방법을 도시한 흐름도이다. 도 1a를 참조하면, 세라믹 나노 입자의 제조 방법은 용매에 계면활성제를 첨가하여 제1 혼합액을 생성하는 단계, 상기 제1 혼합액에 세라믹 전구체를 첨가하여 제2 혼합액을 생성하는 단계(S200) 및 상기 제2 혼합액에 표면 개질 첨가제를 첨가하여 응집도가 제어된 세라믹 나노 입자를 얻는 단계(S300)를 포함한다.
- [0047] 공극 구조의 세라믹 나노 입자의 제조 방법 중 용매에 계면활성제를 첨가하여 제1 혼합액을 생성하는 단계

(S100)에서 상기 용매는 알코올 및 물을 포함한다. 상기 알코올 및 물의 부피 비율은 0.30 내지 0.80이 되도록 혼합하고 교반한다. 바람직하게는 0.40 내지 0.60의 부피 비율로 혼합한다. 상기 알코올은 에탄올, 메탄올, 이소프로필알콜, 메톡시에탄올 및 아세톤에서 선택되는 어느 하나이다. 바람직하게는 에탄올을 사용할 수 있다. 여기에서 에탄올과 물의 부피비는 0.30 내지 0.80이 되도록 혼합한다. 바람직하게는 0.40 내지 0.60의 부피비로 혼합한다.

[0048] 상기 계면활성제는 이온성 계면활성제를 사용하며, 브로민화 세트리모늄 (Cetrimonium bromide, CTAB), 트리에틸아민 하이드로클로라이드(Triethylamine Hydrochloride, TAHC), 염화 벤제토늄(Benzethonium Chloride, BTC), 염화세틸피리디늄(Cetylpyridinium Chloride, CPC) 염화 디메틸디옥타데실암모늄 (Dimethyldioctadecylammonium Chloride, DOAC), 염화도데실설페이트 (Sodiumdodecylsulfate, SDS), 염화도데실벤젠설포네이트 (Sodiumdodecylbenzenesulfonate, SDBS) 및 브롬화 도데실트리메틸암모늄 (Dodecyltrimethylammonium Bromide, DTAB) 중 하나가 선택된다. 바람직하게는 CTAB를 사용한다.

[0049] 제1 혼합액에 세라믹 전구체를 첨가하여 제2 혼합액을 생성하는 단계 (S200)에는 세라믹 전구체를 첨가한 후, 원심분리를 하기 전에 촉매를 투입하는 과정이 포함된다. 상기 촉매는 산 또는 염기성 촉매를 사용하며, 산 촉매로는 HCl(hydrochloric acid) 및 H₂SO₄(sulfuric acid), 염기성 촉매로는 NH₄OH(ammonium hydroxide) 및 NaOH(sodium hydroxide) 중 하나가 선택된다. 바람직하게는 NH₄OH(ammonium hydroxide)를 사용한다. 이때 촉매를 사용하는 이유는 전구체로부터 고분자 체인 형상의 세라믹 소재가 아닌 입자 형태의 세라믹 소재를 합성하기 위함이다. 직선 방향이 아닌 방사 방향으로의 전구체의 수화 및 중합 반응을 통해 세라믹입자를 합성할 수 있다.

[0050] 상기 세라믹 전구체는 TEOS(Tetraethylorthosilicate), TEV(Triethoxyvinylsilane), MPTMS((3-Mercaptopropyl)trimethoxysilane), TMOS(tetramethoxysilane), TEES(triethoxyethylsilane), BTSE(1,2-bis(triethoxysilyl)ethane), zirconium tert-butoxide, zirconium ethoxide, zirconium propoxide, titanium ethoxide, titanium isopropoxide, aluminum isopropoxide), aluminum-tri-sec-butoxide, aluminum tert-butoxide, hafnium n-butoxide, hafnium tert-butoxide, vanadium oxytriethoxide, Vanadium oxytripropoxide, vanadium oxytriisopropoxide, yttrium tris(isopropoxide), 및 Tin(IV) tert-butoxide로 구성된 군으로부터 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0051] 제2 혼합액 내에는 세라믹 나노 입자가 생성된다. 상기 세라믹 전구체로부터 생성되는 세라믹은 실리카(SiO₂), 산화지르코늄(ZrO₂), 산화타이타늄(TiO₂), 산화알루미늄(Al₂O₃), 산화하프늄(HfO₂), 산화 바나듐(V₂O₃), 산화 이트륨(Y₂O₃) 및 산화주석 (SnO 및 SnO₂)으로 구성된 군으로부터 어느 하나가 선택될 수 있다.

[0052] 상기 세라믹 나노 입자는 에멀전 기구의 도입으로 인하여 공극(pore) 구조를 갖는다. 상기 에멀전 기구는 알코올과 전구체가 oil 역할을 하는 Oil-in-Water 에멀전의 구성을 의미한다. 에멀전이 형성될때 전하를 띠는 세라믹 산화물과 화학적으로 결합할 수 있는 이온성 계면활성제를 이용함으로써 상기 에멀전 표면에서 세라믹 산화물 합성 반응이 촉진된다. 또한, 에멀전 내부에 포함되어 있는 전구체는 외부에 포함되어 있는 물 및 촉매와의 화학 반응을 통해 껍질 형태로 합성이 된다. 즉, 물 및 촉매의 에멀전 내부 확산을 통해 세라믹 껍질이 성장하는 반응 기구이다. 이때 에멀전 기구는 반응 시간 및 속도를 제어함으로써 공극 구조의 세라믹 입자를 합성할 수 있다. 공극 구조의 세라믹 입자는 세라믹 소재 자체의 물리화학적 물성뿐만 아니라 공기가 포함되어 있는 내부 구조의 부피 분율에 따라 광학 특성, 전기적 특성 및 전기화학 특성을 조절 할 수 있는 장점이 있다.

[0054] 제2 혼합액에 표면 개질 첨가제를 첨가하여 응집도가 제어된 세라믹 나노 입자를 얻는 단계(S300)는 표면 개질 첨가제를 첨가한 후 교반 및 원심분리 하는 공정을 포함하고 그 결과 응집도가 제어된 세라믹 나노 입자를 얻을 수 있다. 응집도가 제어된 세라믹 나노 입자는 100 nm 내지 700 nm의 크기로 생성되며, 상기 입자 내 공극의 크기는 10 nm 내지 500 nm의 크기로 생성된다.

[0055] 상기 표면 개질 첨가제는 극성 및 전하를 가지는 작용기를 포함하는 고분자이고, 상기 극성 작용기는 설펜기(sulfonyl group), 아미노기(amino group), 아마이드기(amide group), 에터기(ether group), 카르복실기(carboxyl group) 또는 히드록실기(hydroxyl group)를 가지는 작용기일 수 있다. 또한 상기 고분자는 폴리소듐스티렌설포네이트 (Poly(sodium 4-styrene-sulfonate), PSS), 폴리아릴아민하이드로클로라이드 (Poly(allyl-amine hydrochloride), PAH), 염화폴리다이알릴메틸암모늄 (Poly(diallyldimethylammonium chloride), PDAC),

폴리비닐피롤리돈(Polyvinyl Pyrrolidone, PVP), 폴리(N,N-디메틸아크릴아미드)((Poly(N,N-dimethylacrylamide)), 폴리(2-메틸-2-옥사졸린)((Poly(2-methyl-2-oxazoline)), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol, PVA), 폴리에틸렌이민(Polyethylenimine, PEI), 폴리프로필렌글리콜 (Polypropylene Glycol, PPG), 폴리에틸렌글리콜 (Polyethylene Glycol, PEG) 및 폴리아크릴릭에시드 (Poly(acrylic Acid), PAA)로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0056] 상기 세라믹 나노 입자는 콜로이드 입자이며, 콜로이드 입자 간에는 상호 인력이 작용하여 서로를 끌어당기는 성질이 있다. 이러한 인력으로 인해 응집 현상이 발생하며 이를 방지하기 위해 표면 개질 첨가제를 사용하였다. 표면 개질 첨가제가 세라믹 입자의 표면에 흡착하는 거동에 따라 표면 전하가 형성된다. 전하 간의 반발로 인하여 세라믹 입자들의 공극 구조는 유지되면서 응집도는 현저히 감소되는 현상이 나타난다.

[0058] 도 1b는 본 발명의 실시예에 따른 공극 구조의 세라믹 나노 입자-탄소 동소체 복합체 제조방법을 도시한 흐름도이다. 도 1b를 참조하면, 공극 구조의 세라믹 나노 입자-탄소 동소체 복합체 제조방법은 용매에 계면활성제를 첨가하여 제1 혼합액을 생성하는 단계(S100), 상기 제1 혼합액에 세라믹 전구체를 첨가하여 제2 혼합액을 생성하는 단계(S200), 상기 제2 혼합액에 표면 개질 첨가제를 첨가하여 제3 혼합액을 생성하는 단계(S400) 및 상기 제3 혼합액을 탄소 동소체 분산 용액에 첨가하여 응집도가 제어된 공극 구조 세라믹 나노 입자-탄소 동소체 복합체를 얻는 단계(S500)를 포함한다.

[0060] S100 및 S200은 공극 구조 세라믹 나노 입자 제조방법과 동일한 바 중복되는 설명은 생략한다.

[0061] 제2 혼합액에 표면 개질 첨가제를 첨가하여 제3 혼합액을 생성하는 단계(S400)는 표면 개질 첨가제를 투입 후, 제3 혼합액을 원심분리하여 세라믹 나노 입자를 얻고, 상기 세라믹 나노 입자를 물에 분산시키는 단계를 포함한다.

[0062] 이에 따라 얻어진 세라믹 나노 입자는 100 nm 내지 700 nm의 크기로 생성되며, 상기 입자 내 공극의 크기는 10 nm 내지 500 nm의 크기로 생성된다.

[0064] 상기 제3 혼합액을 탄소 동소체 분산 용액에 한 방울씩 떨어뜨리며 교반하고, 교반이 완료된 용액을 원심분리하면 침전물이 생성되는데, 상기 침전물은 응집도가 제어된 공극 구조 세라믹 나노 입자-탄소 동소체 복합체이다(S500). 상기 탄소 동소체 분산 용액은 탄소 동소체가 극성 용매에 분산되어 있는 용액을 의미하며, 바람직하게는 극성 용매로 물을 사용할 수 있다. 제3 혼합액인 공극 구조 세라믹 나노 입자와의 균질 계면 반응을 위해 교반하면서 한 방울씩 주입하는 방법을 이용한다.

[0065] 상기 탄소 동소체는 탄소만으로 이루어졌으며 성질이 여러가지인 물질들을 의미한다. 상기 탄소 동소체는 그래핀(Graphene), 그래핀 산화물(Graphene Oxide), 그래핀 나노리본(GNR), 탄소 나노튜브(Carbon nanotube), 탄소 나노섬유(Carbon Nano Fiber), 흑연(Graphite) 및 팽창흑연(Expanded Graphite)으로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있으며, 바람직하게는 그래핀 산화물을 선택할 수 있다.

[0066] 상기 복합체는 세라믹 입자의 응집도가 크게 감소하여 입자가 하나하나 개별적으로 탄소 동소체의 표면에 접합할 수 있다. 본 발명에 따라 생성된 세라믹 나노 입자-탄소 동소체 복합체는 균질도가 우수하다. 본 발명에서 "균질도가 우수하다", "응집도가 제어되었다", "응집도가 (전혀) 없다"는 표현은 세라믹 입자들이 분산되어 있음을 의미하며, 제타전위 측정값을 통해 분산된 정도를 알 수 있다.

[0067] 한편, 표면 개질 첨가제는 세라믹 입자 표면에 흡착하여 세라믹 입자의 표면 전하를 향상시키는 특징적인 역할을 한다. 동시에 탄소 동소체와의 계면 화학 결합을 유도하는 역할을 수행한다. 탄소 동소체에 표면 개질 첨가제를 먼저 흡착시키는 경우, 표면 개질 첨가제의 극성 작용기 대부분이 탄소 동소체에 흡착하여 세라믹 입자의 표면 전하를 조절하는 역할을 기대할 수 없다. 입자간 응집이 심한 세라믹 입자는 탄소 동소체와의 균질 복합체 제조가 불가능하다. 따라서, 공극 구조의 세라믹 입자 합성 단계에서 표면 개질 첨가제를 첨가한 후, 탄소 동소체와의 복합체 제조를 순차적으로 진행하는 것이 바람직하다.

[0068] 생성된 탄소 동소체-세라믹 입자 복합체는 유-무기 하이브리드 복합재료로, 세라믹으로 인해 기계적 강도 및 내열성이 향상되고, 유전상수, 굴절율, 열전도도 및 전기전도도의 제어가 가능하므로 다양한 기능성 재료에 적용

이 가능하다.

[0070] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0072] **[비교예 1-1] TEOS(Tetraethylorthosilicate) 전구체로 합성된 실리카**

[0073] 에탄올과 물을 총량 40.5 ml, 에탄올/물의 부피 비율=0.60이 되도록 혼합한 후 5분간 교반한다.

[0074] 이후 CTAB(Cetrimonium bromide) 5 mM을 첨가한 후 5분간 교반한다.

[0075] 이후 TEOS 0.5 ml를 첨가한 후 10분간 교반한다.

[0076] 이후 NH₄OH (Ammonium hydroxide) 촉매 0.45 g을 첨가한 후 상온에서 3시간 동안 교반한다.

[0077] 교반한 용액을 7000 rpm에서 20분 동안 원심분리하여 침전물을 얻는다.

[0078] 상기 침전물은 TEOS 전구체로 합성된 공극 구조의 실리카 나노 입자이다.

[0080] **[실시예 1-1] TEOS 전구체로 합성된 실리카 + (PVP)Polyvinylpyrrolidone**

[0081] 에탄올과 물을 총량 40.5 ml, 에탄올/물의 부피 비율=0.60이 되도록 혼합한 후 5분간 교반한다.

[0082] 이후 CTAB(Cetrimonium bromide) 5 mM을 첨가한 후 5분간 교반한다.

[0083] 이후 TEOS 0.5 ml를 첨가한 후 10분간 교반한다.

[0084] 이후 NH₄OH (Ammonium hydroxide) 촉매 0.45 g을 첨가한 후 5분간 교반한다.

[0085] 이후 PVP (m.w.=55,000) 150mg을 첨가한 후 상온에서 3시간 동안 교반한다.

[0086] 교반한 용액을 7000 rpm에서 20분 동안 원심분리하여 침전물을 얻는다.

[0087] 상기 침전물은 TEOS 전구체로 합성된 공극 구조의 실리카 나노 입자 표면이 PVP로 표면 개질이 된 물질이다.

[0089] **[비교예 1-2] TEOS 전구체로 합성된 실리카 + 그래핀 산화물**

[0090] 비교예 1-1에서 합성된 TEOS로 합성된 공극 구조 실리카 입자 25 mg을 물 50 g에 분산시켜 혼합액을 만든다.

[0091] 그래핀 산화물 분산 용액(2.0 mg/ml 농도) 12.5 g에 상기 혼합액을 한 방울씩 떨어뜨리며 교반한다.

[0092] 상기 교반이 완료된 용액을 7000 rpm에서 20분 동안 원심분리하여 침전물을 얻는다.

[0093] 상기 침전물은 TEOS 전구체로 합성된 공극 구조 실리카 나노 입자-탄소 동소체 복합체이다.

[0095] **[실시예 1-2] TEOS 전구체로 합성된 실리카 + Polyvinylpyrrolidone(PVP) + 그래핀 산화물**

[0096] 실시예 1-1에 따라 제조된 PVP로 표면 개질되고 TEOS로 합성된 공극 구조 실리카 입자 25 mg을 물 50 g에 분산시켜 혼합액을 만든다.

[0097] 산화 그래핀 분산 용액(2.0 mg/ml 농도) 12.5 g에 상기 혼합액을 한 방울씩 떨어뜨리며 교반한다.

[0098] 상기 교반이 완료된 용액을 7000 rpm에서 20분 동안 원심분리하여 침전물을 얻는다.

[0099] 합성된 물질은 표면 개질되고 TEOS 전구체로 합성된 공극 구조의 실리카 나노 입자-탄소 동소체 복합체이다.

[0101] **[실시예 2-1] TEV(Triethoxyvinylsilane) 전구체로 합성된 실리카 + PVP**

- [0102] TEOS 대신 TEV를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1-1과 동일한 방법으로 침전물을 얻는다.
- [0103] 합성된 물질은 표면 개질되고 TEV 전구체로 합성된 공극 구조의 실리카 나노 입자이다.
- [0105] **[실시예 2-2] TEV 전구체로 합성된 실리카 + PVP + 그래핀 산화물**
- [0106] TEOS 대신 TEV를 사용하고, 표면 개질된 실리카 입자를 100mg 투입하는 것을 제외하고는 실시예 1-2와 동일한 방법으로 침전물을 얻는다.
- [0107] 합성된 물질은 표면 개질되고 TEV 전구체로 합성된 공극 구조의 실리카 나노 입자-탄소 동소체 복합체이다.
- [0109] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하기로 한다.
- [0110] 도 2a는 본 발명의 비교예 1-1에 따른 TEOS 전구체로 합성된 공극 구조의 실리카 나노 입자를 주사전자현미경을 이용하여 10,000 배율로 관찰한 이미지이다. 비교예 1-1에 따라 실리카 입자를 합성한 결과 상기 입자들은 속이 비고(hollow) 응집된 형태로 합성되었다.
- [0111] 도 2b는 본 발명의 비교예 1-1에 따른 TEOS 전구체로 합성된 공극 구조의 실리카 나노 입자를 주사전자현미경을 이용하여 200,000 배율로 확대하여 관찰한 이미지이다. 상기 이미지를 참고하면 실리카 입자 하나의 지름(Pa 2)은 약 479.0nm, 두께(Pa 1)는 약 116.7nm이다. 계산을 통해 외부에서 보이는 실리카 입자 내 공극의 지름은 약 245.6nm임을 알 수 있다.
- [0113] 도 3a는 본 발명의 실시예 1-1에 따라 PVP로 표면 개질되고 TEOS 전구체로 합성된 공극 구조의 실리카 나노 입자를 주사전자현미경을 이용하여 10,000 배율로 관찰한 이미지이다. 도 3a와 도 2a를 비교해보면, 실리카 나노 입자들의 응집도가 제어되었음을 확인할 수 있다. 이때 응집도가 제어되었다는 것은 하기와 같이 응집된 입자의 수를 확인하면 알 수 있다.
- [0114] <응집된 입자의 수>
- [0115] [비교예 1-1] TEOS로 합성된 실리카: 60~65 개
- [0116] [실시예 1-1] TEOS로 합성된 실리카 + PVP: 15~20 개
- [0117] [실시예 2-2] TEV로 합성된 실리카 + PVP + 그래핀 산화물: 0개
- [0119] 표면 개질 첨가제인 PVP는 C=O, C-N의 강한 친수성 작용기와 CH₂의 소수성 작용기를 동시에 가지는 고분자로, 무독성 및 비이온성의 성질을 지녀 화학적으로 안정하다. PVP의 친수성 작용기, 즉 극성 작용기는 극성을 띠는 실리카 나노 입자와 결합하며 소수성 작용기는 입체 반발 (steric repulsion)을 유도한다. 이로 인해 PVP가 실리카 나노 입자의 표면에 결합시 입자 간의 응집도가 저하되며, 제타전위의 절대값 또한 증가한다.
- [0120] 도 3b는 본 발명의 실시예 1-1에 따라 PVP로 표면 개질되고 TEOS 전구체로 합성된 공극 구조의 실리카 나노 입자를 주사전자현미경을 이용하여 200,000 배율로 확대하여 관찰한 이미지이다. 상기 이미지를 참고하면 표면 개질된 실리카 입자 하나의 지름(Pa 2)은 약 502.0nm, 두께(Pa 1)는 약 105.6nm이다. 계산을 통해 외부에서 보이는 실리카 입자 내 공극의 지름은 약 290.8nm임을 알 수 있다.
- [0122] 도 4a는 비교예 1-2에 따라 PVP로 표면 개질이 되지 않은 TEOS 전구체로 합성된 공극 구조의 실리카 나노 입자 및 그래핀 산화물이 반응하여 생성된 실리카 입자-탄소 동소체 복합체를 주사전자현미경을 이용하여 20,000 배율로 관찰한 이미지이다. 상기 이미지를 참고하면 그래핀 산화물에 앵커링(anchoring) 역할을 해주는 표면 개질 첨가제가 사용되지 않아 그래핀 산화물과 TEOS 전구체로 합성된 실리카 나노 입자 간의 표면 접합이 고르게 발생하지 않은 것을 확인할 수 있다.
- [0123] 도 4b는 실시예 1-2에 따라 PVP로 표면 개질 및 TEOS 전구체로 합성된 공극 구조의 실리카 나노 입자와 그래핀 산화물이 반응하여 생성된 실리카 입자-탄소 동소체 복합체를 주사전자현미경을 이용하여 20,000 배율로 관찰한

이미지이다. 실시예 1-2와 같이 PVP가 첨가된 경우 도 4a와 달리 균질한 실리카-탄소 동소체 복합체가 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0124] 이때 표면 개질 첨가제인 PVP는 아마이드기(amide group) 즉, 극성 작용기를 가지는 고분자로 상기 세라믹 나노 입자와 탄소 동소체에 반데르발스 결합하여 최종적으로 세라믹 입자가 균질하게 분포된 탄소 동소체 복합체가 생성된다.

[0126] 도 5는 실시예 2-1에 따라 PVP가 첨가되고 TEV 전구체로 합성된 공극 구조의 실리카 나노 입자를 주사전자현미경을 이용하여 10,000 배율로 관찰한 이미지이다. 이를 참고하면 PVP 표면 개질 첨가제로 인해 상기 실리카 나노 입자가 잘 분산되어 상기 입자 간의 응집도가 전혀 없음을 알 수 있다.

[0128] 도 6은 실시예 2-2에 따라 PVP로 표면 개질 및 TEV 전구체로 합성된 공극 구조의 실리카 나노 입자와 그래핀 산화물이 반응하여 생성된 TEV 전구체로 합성된 공극 구조 실리카 입자-탄소 동소체 복합체를 주사전자현미경을 이용하여 10,000 배율로 관찰한 이미지이다. 상기 도면을 참고하면 균질도가 상당히 우수한 실리카-탄소 동소체 복합체가 형성되는 것을 확인할 수 있다.

[0130] 공극 구조의 세라믹 나노 입자 제조 시, 이온성 계면활성제는 에멀전 표면에서의 세라믹 겹질 합성을 가능하게 하며, 동시에 세라믹 입자의 표면 전하를 전기적으로 중성화하는 역할을 한다. 유기 분자가 포함된 TEV 전구체를 사용하는 경우 이온성 계면활성제의 표면 흡착 거동을 방해하여 상대적으로 높은 표면 전하를 갖게 된다. 따라서 TEV 전구체로부터 합성된 공극 구조의 세라믹 나노 입자는 입자간 응집이 억제되고, 이로 인해 균질한 복합체 합성이 가능해진다.

[0132] **특성평가. 제타전위(zeta potential) 측정**

[0133] 상기 비교예 및 실시예에서 제조된 각 실리카 나노 입자들은 에멀전 중합을 통해 표면 전하가 부여되었다. 이때 전하 간의 반발력으로 인해 실리카 나노 입자의 응집 혹은 침전이 제어된다. 상기 반발력을 "제타전위"라고 하며, 오즈카전자주식회사의 ELSZ-2000ZS를 사용하여 제타전위를 측정하였다.

[0135] TEOS 전구체로 합성된 실리카 나노 입자인 비교예 1-1의 제타전위는 ± 12.9 mV를 나타내었다.

[0136] PVP로 표면 개질되고 TEOS 전구체로 합성된 실리카 나노 입자인 실시예 1-1의 제타전위는 ± 20.1 mV를 나타내었다.

[0137] PVP로 표면 개질되고 TEV 전구체로 합성된 실리카 나노 입자인 실시예 2-1의 제타전위는 ± 41.9 mV를 나타내었다.

[0139] PVP로 표면 개질되지 않았으며, TEOS 전구체로 합성된 실리카 나노 입자-탄소 동소체 복합체인 비교예 1-2 제타전위는 ± 21.2 mV를 나타내었다.

[0140] PVP로 표면 개질되고 TEOS 전구체로 합성된 실리카 나노 입자-탄소 동소체 복합체인 실시예 1-2의 제타전위는 ± 31.4 mV를 나타내었다.

[0141] PVP로 표면 개질되고 TEV 전구체로 합성된 실리카 나노 입자-탄소 동소체 복합체인 실시예 2-2의 제타전위는 ± 38.0 mV를 나타내었다.

[0143] 표면 개질된 실시예 1-1 및 2-1의 제타전위는 표면 개질되지 않은 비교예 1-1에 비해 제타전위의 절대값이 증가한 것을 알 수 있다. 마찬가지로 실시예 1-2 및 2-2도 비교예 1-2에 비해 제타전위의 절대값이 증가하였다. 이렇게 세라믹 나노 입자에 극성 작용기를 포함하는 고분자로 표면 개질을 실시하면 상기 입자의 표면 전하의 절

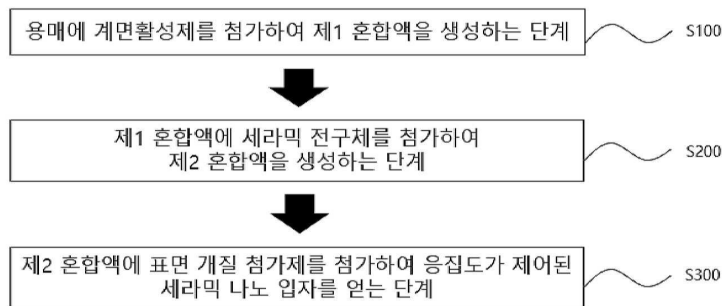
대값이 커지며, 이로 인해 서로 밀어내는 성질이 강해지고 입자 간의 응집력은 감소하고 상태가 안정된다. 따라서 세라믹 나노 입자들의 응집도가 제어됨은 제타전위의 절대값이 증가한다는 것을 통해 확인할 수 있다. 상기 표면 개질된 세라믹 나노 입자의 제타전위 범위는 ± 20 mV 내지 ± 50 mV이다. 상기 표면 개질된 세라믹 나노 입자-탄소 동소체 복합체의 제타전위 범위는 ± 30 mV 내지 ± 50 mV이다.

[0145] 세라믹 나노 입자는 전기화학적 활성, 화학적 내구성 및 광학적 굴절율의 특성을 가지고 있는 물질이다. 공극 구조가 도입된 세라믹 나노 입자-탄소 동소체 복합체는 이차전지용 활물질 전극 소재, 5G 저유전체 소재 및 복사 방열 소재로의 적용이 가능하다.

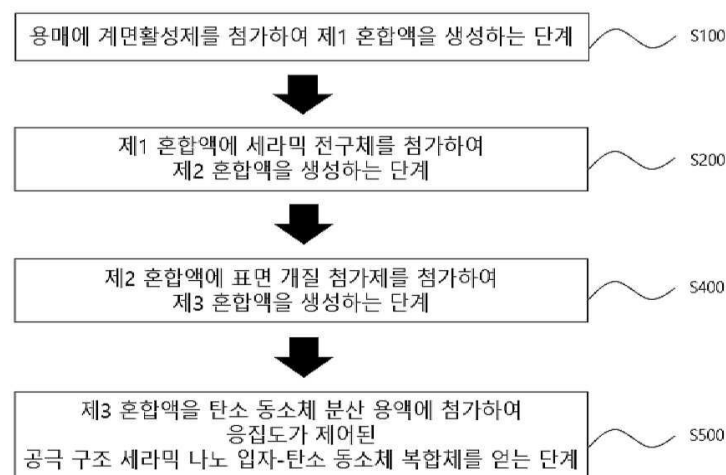
[0147] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

도면

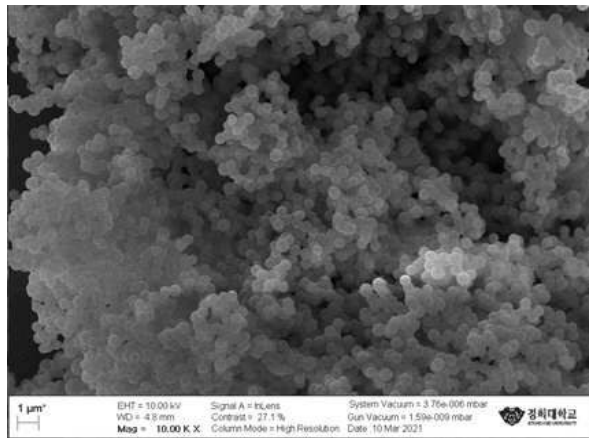
도면1a



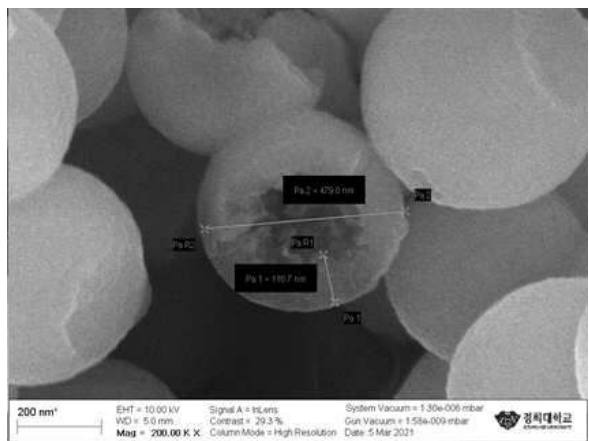
도면1b



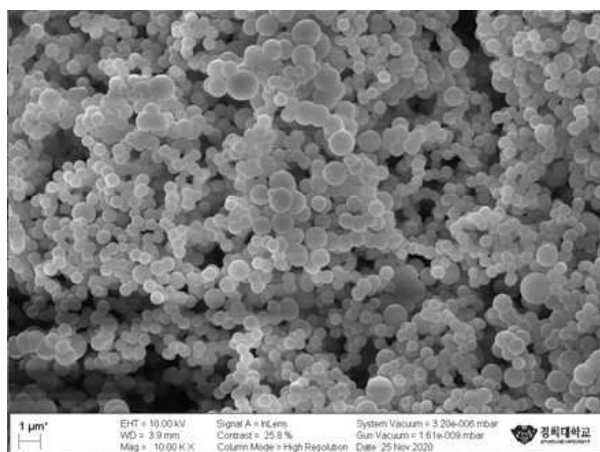
도면2a



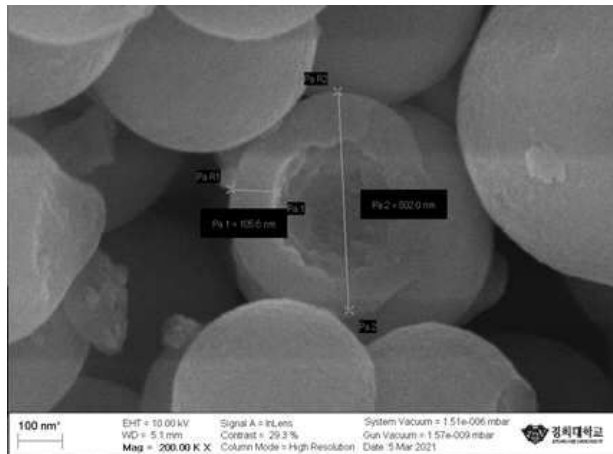
도면2b



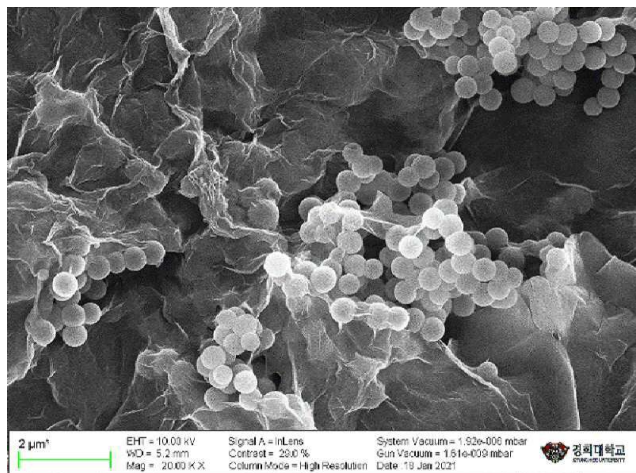
도면3a



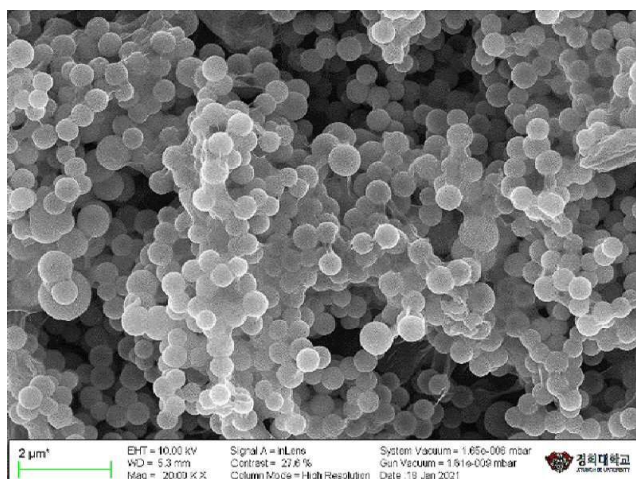
도면3b



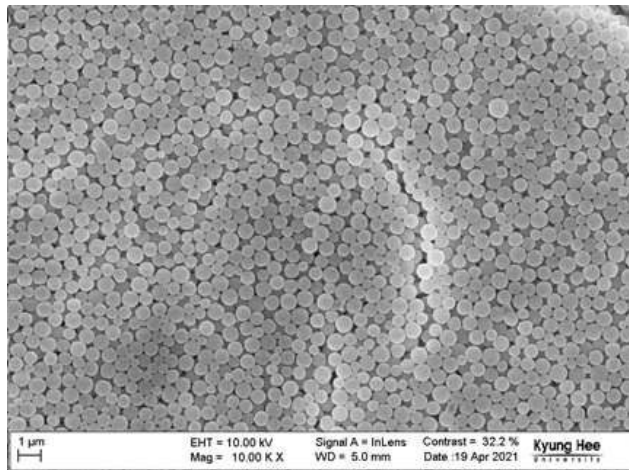
도면4a



도면4b



도면5



도면6

