(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0125999
(43) 공개일자 2012년11월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 3/00 (2006.01) *B82Y 40/00* (2011.01)
(21) 출원번호 10-2011-0039733
(22) 출원일자 2011년04월27일
심사청구일자 2011년04월27일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가 1
(72) 발명자
정상호
서울특별시 서초구 서초중앙로 200, 17동 307호 (서초동, 삼풍아파트)
이관영
서울특별시 영등포구 여의동로 143, 1차 A-2104 (여의도동, 대우트럼프월드)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

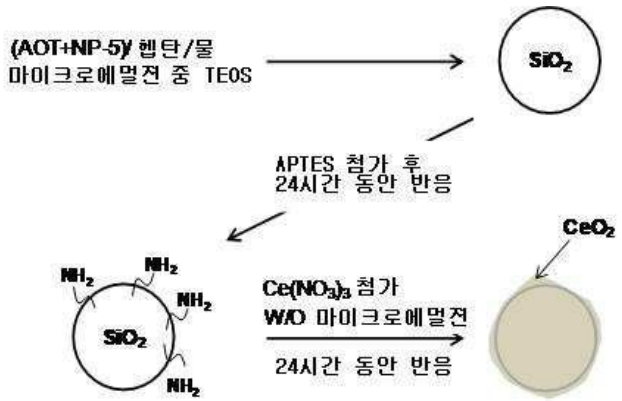
(54) 발명의 명칭 **마이크로에멀젼을 이용하는 이산화규소-이산화세륨 코어-쉘 나노입자의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 마이크로에멀젼법을 이용하여 이산화규소-이산화세륨코어-쉘 나노입자를 제조하는 방법, 보다 상세하게는 이산화규소(SiO_2)나노 입자를 제조하고, 제조된 이산화규소 나노 입자의 표면을 아민기로 개질하는 방법 및 상기 아민-이산화규소 나노 입자상에 이산화세륨(CeO_2)을 코팅하는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면 이산화규소의 물리적 특성과 이산화세륨의 표면 화학적 특성을 이용할 수 있는 이산화규소-이산화세륨 코어-쉘 나노입자를 얻을 수 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

이대원

서울특별시 강동구 양재대로 1340, 312동 507호 (둔촌동, 주공아파트)

김민성

서울특별시 성북구 안암로9가길 68, 인하우스 503호 (안암동5가)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 R0911862

부처명 교육과학기술부

연구사업명 기후변화대응기술개발사업

연구과제명 목질계 리그닌의 연료 및 화학원료로의 활용을 위한 수첨 탈산소 촉매 및 근임계수 반응시스템 개발

주관기관 고려대학교

연구기간 2009.09.30 ~ 2015.09.29

특허청구의 범위

청구항 1

1) 술포숙신산 비스-(2-에틸헥실)에스테르의 나트륨 염(AOT) 및 폴리옥시에틸렌 노닐페닐 에테르(NP-5)의 조합인 계면활성제; 유기 용매; 및 물 또는 암모니아수(NH_4OH)로 이루어진 제1마이크로에멀젼을 제조하는 단계;

2) 상기 제1마이크로에멀젼에 이산화규소 전구체인 테트라에틸 오르소실리케이트(TEOS)를 첨가하여 이산화규소 나노 입자를 제조하는 단계;

3) 아민기가 포함된 이산화규소 전구체인 3-아미노프로필-트리에톡시실란(APTES)을 첨가하여 상기 이산화규소 나노 입자의 표면이 아민기로 개질된 아민-이산화규소 나노 입자를 포함하는 제2마이크로에멀젼을 제조하는 단계;

4) 이산화세륨 전구체 수용액, 유기 용매, 및 AOT 와 NP-5의 조합인 계면활성제로 이루어진 제3 마이크로에멀젼을 제조하는 단계; 및

5) 상기 제2마이크로에멀젼에 제3 마이크로에멀젼을 첨가하여, 아민-이산화규소 나노 입자의 표면에 이산화세륨이 코팅된 이산화규소-이산화세륨 코어-쉘 나노 입자를 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화규소-이산화세륨 코어-쉘 나노입자의 제조방법

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 계면활성제의 총 농도를 일정하게 유지하면서 AOT 와 NP-5의 각 농도를 조절하여 35 내지 120 nm 크기의 구형의 이산화규소 나노 입자를 제조하는 것을 특징으로 하는 이산화규소-이산화세륨코어-쉘 나노입자의 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 1)단계에서, 제1마이크로에멀젼의 부피를 기준으로, AOT의 농도는 0.01 내지 0.1 M, NP-5의 농도는 0.01 내지 0.1 M, 암모니아수의 농도는 0.01 내지 1 M 인 것을 특징으로 하는 이산화규소-이산화세륨 코어-쉘 나노입자의 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 제2마이크로에멀젼의 부피를 기준으로, APTES는 0.01 내지 0.1 M의 농도로 첨가되는 것을 특징으로 하는 이산화규소-이산화세륨 코어-쉘 나노입자의 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 유기 용매는 헵탄, 헥산, 시클로헥산, 벤젠, 또는 톨루엔인 것을 특징으로 하는 이산화규소-이산화세륨 코어-쉘 나노입자의 제조방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 3) 단계는 상기 마이크로에멀젼에 추가적인 TEOS 를 첨가한 후, 30분 후에 APTES를 첨가하여 아민기로 표면이 개질된 아민-이산화규소 나노 입자를 제조하는 것을 특징으로 하는 이산화규소-이산화세륨코어-쉘 나노입자의 제조방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 이산화세륨 전구체는 $Ce(NO_3)_2$,$CeCl_3$,$CeBr_3$,$Ce(SO_4)_2$및 $Ce(OH)_4$로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 이산화규소-이산화세륨 코어-쉘 나노입자의 제조방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서, 상기 제3 마이크로에멀젼의 부피를 기준으로, 이산화세륨 전구체의 농도는, 0.01 내지 0.1

M 인 것을 특징으로 하는 이산화규소-이산화세륨 코어-쉘 나노입자의 제조방법.

청구항 9

청구항 1에 있어서, 상기 5) 단계에서 제3 마이크로에멀젼은 40 내지 60 mL/h 의 속도로 첨가되는 것을 특징으로 하는 이산화규소-이산화세륨 코어-쉘 나노입자의 제조방법.

청구항 10

청구항 1 내지 청구항 9 중 어느 하나의 항의 방법에 따라 제조된 CMP공정용 연마입자.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 마이크로에멀젼을 이용하여 이산화규소-이산화세륨 코어-쉘 나노입자를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 이산화세륨(CeO_2)은 산소의 흡장/방출에 유리한 측면이 있어 크래킹촉매, 수성가스전환반응 및 자동차 배기가스 후처리 촉매 등으로 널리 쓰이는 유용한 물질이다. 또한 반도체 평탄화공정에 있어 CMP(Chemical Mechanical Polishing)용 연마입자로도 쓰일 수 있다. 특히, CMP 공정용 연마입자로 사용될 경우 이산화규소(SiO_2)나노 입자보다 이산화규소 산화막과의 강한 결합으로 인해 식각속도가 5배이상 증가하는 것으로 알려져 있다(D. S. Lim, J. W. Ahn, H. S. Park, J. H. Shin, *Surf.Coat.Technol.*,200(2005)1751).

[0003] 하지만 이산화세륨은 입자의 비중이 커 입자간 응집이 쉽게 일어나고, 1차 입자의 결정이 각진 구조를 갖고 있어, 이산화규소 산화막 표면에 결함을 일으키는 등 CMP 공정상에 효과적으로 쓰이지 못하는 것으로 보고되고 있다(J. T. Abiade, S. Yeruva, W.-S. Choi, B. M. Moudgil, D. Kumar and R. K. Singh, *J.Electrochem.Soc.*,153(2006)G1001).따라서 상기 언급된 CMP 공정에 효과적인 이산화세륨을 제조하기 위해서는 구형의 형상을 지니는 나노 입자로 제조되어야 한다.

[0004] 최근 이산화규소와 이산화세륨의 복합체를 합성할 경우, 세륨(Ce)의 열적 안정성 및 산소의 흡장/방출능이 증대된다는 보고가 이루어지고 있으나 상기 복합체의 모폴로지(morphology)를 구형의 형태로 제조하지 못하고 있어 이에 대한 새로운 기술의 개발이 요청되고 있다((A. Trovarelli, M. Boaro, E. Rocchini, C. de Leitenburg and G.

Dolcetti, *J.AlloyCompd.*,323-324(2001)584),(B.M.Reddy,A.Khan,P.Lakshmanan,M.Aouine,

S.LoridantandJ.-C.Volta,*J.Phys.Chem.B*109(2005)3355)).

[0005] 마이크로에멀젼은 물(또는 암모니아수(NH_4OH)),유기용매(펜탄(pentane), 헥산(hexane), 헵탄(heptane), 시클로헥산(cyclohexane), 톨루엔(toluene), 벤젠(benzene) 등) 및 계면활성제의 열역학적으로 안정한 혼합물이다.

[0006] 특히 'W/O 마이크로에멀젼' 은 연속상인 유기상에 수용액상이 구획되어 분산된 용액으로 계면활성제에 의해 안정되어 진다. 이렇게 분산된 수용액상은 상온에서 다양한 종류의 나노크기 무기물 합성에 사용될 수 있는 것으로 알려져 있다((D. Chen, J. Li, C. Shi, X. Du, N. Zhao, J. Sheng, S. Liu, *Chem.Mater.*,19(2007)3399),(X.D.He,X.W.Ge,M.Z.Wang,Z.C.Zhang,*J.ColloidInterfaceSci.*,299(2006)791)).

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상기 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 마이크로에멀젼법을 이용하여 이산화규소-이산화세륨(SiO_2-CeO_2)코어-쉘(Core-shell) 구조의 나노 입자 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 마이크로에멀젼법을 이용하여 이산화규소-이산화세륨 코어-쉘 나노입자를 제조하는 방법으로서,

[0009] 1) 술포숙신산 비스-(2-에틸헥실)에스테르의 나트륨 염(Sulfosuccinic acid bis (2-ethylhexyl) ester sodium salt: AOT) 및 폴리옥시에틸렌 노닐페닐 에테르(polyoxyethlene(5) nonylphenyl ether: NP-5)의 조합인 계면활성제; 유기 용매; 및 물 또는 암모니아수(NH_4OH)로 이루어진 제1마이크로에멀젼을 제조하는 단계;

[0010] 2) 상기 제1마이크로에멀젼에 이산화규소 전구체인 테트라에틸 오르소실리케이트(Tetraethyl orthosilicate: TEOS)를 첨가하여 이산화규소 나노 입자를 제조하는 단계;

[0011] 3) 아민기가 포함된 이산화규소 전구체인 3-아미노프로필-트리에톡시실란(3-aminopropyl-triethoxysilane: APTES)을 첨가하여 상기 이산화규소 나노 입자의 표면이 아민기로 개질된 아민-이산화규소 나노 입자를 포함하는 제2마이크로에멀젼을 제조하는 단계;

[0012] 4) 이산화세륨 전구체 수용액, 유기 용매, 및 AOT 와 NP-5의 조합인 계면활성제로 이루어진 제3 마이크로에멀젼을 제조하는 단계; 및

[0013] 5) 상기 제2마이크로에멀젼에 제3 마이크로에멀젼을 첨가하여, 아민-이산화규소 나노 입자의 표면에 이산화세륨이 코팅된 이산화규소-이산화세륨 코어-쉘 나노 입자를 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화규소-이산화세륨(SiO_2/CeO_2)코어-쉘(core-shell) 나노입자의 제조방법을 제공한다.

[0014]

발명의 효과

[0015] 본 발명에 의해 제조된 이산화규소(SiO_2),아민-이산화규소(NH_2-SiO_2),이산화규소-이산화세륨(SiO_2/CeO_2)나노 입자는 상온에서 합성이 가능하며, 상기 단계별로 각 나노 입자들을 순차적으로 얻어낼 수 있다는 장점이 있다.

[0016] 또한, 본 발명에 따르면, 제조된 이산화규소(SiO_2)나노 입자의 크기를 AOT 및 NP-5로 이루어진 혼합계면활성제의 몰비율에 따라 조절할 수 있으며, 제조한 이산화규소 나노 입자에 이산화세륨(CeO_2)을 침전시킴으로써 이산화규소의 물리적 특성과 이산화세륨의 표면 화학적 특성을 이용할 수 있는 새로운 나노 입자를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 마이크로에멀젼법을 통해 이산화규소, 아민-이산화규소 및 이산화규소-이산화세륨 코어-쉘 나노 입자를 합성하는 과정을 도식적으로 나타낸 모식도이다.

도 2는 계면활성제의 총농도가 일정할 때 AOT와 NP-5 각각의 농도변화에 따른 이산화규소 입자의 크기분포를 나타내는 그래프이다.

도 3은 마이크로에멀젼법을 통해 제조된 이산화규소 나노 입자의 SEM 이미지이다.

도 4a 내지 도 4c는 마이크로에멀젼법으로 제조된 아민-이산화규소 나노 입자의 TEM 이미지이다((a) 30 μL APTES 첨가; (b) 50 μL APTES 첨가; (c) 90 μL APTES 첨가).

도 5는 마이크로에멀젼법을 이용하여 제조된 이산화규소, 아민-이산화규소, 이산화규소-이산화세륨 코어-쉘 및 이산화세륨 나노 입자의 pH에 대한 제타포텐셜 측정 결과를 나타내는 그래프이다.

도 6은 이산화세륨 전구체가 포함된 마이크로에멀젼의 도입속도를 조절하지 않고 이산화규소-이산화세륨 코어-쉘 나노 입자를 제조했을 때의 TEM 이미지이다.

도 7은 이산화세륨 전구체가 포함된 마이크로에멀젼의 도입속도를 50 mL/h로 조절하여 SiO_2-CeO코어-쉘 나노 입자를 제조했을 때의 TEM 이미지이다.

도 8은 이산화세륨 코팅 전/후의 XPS 분석 결과 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하에서, 본 발명을 더욱 상세히 설명하도록 한다.

[0019] 본 발명은 마이크로에멀젼법을 이용하여 이산화규소-이산화세륨 코어-쉘 나노입자를 제조하는 방법으로서, 1) 술포숙신산 비스-(2-에틸헥실)에스테르의 나트륨 염(AOT) 및 폴리옥시에틸렌 노닐페닐 에테르(NP-5)의 조합인 계면활성제; 유기 용매; 및 물 또는 암모니아수로 이루어진 제1마이크로에멀젼을 제조하는 단계;

[0020] 2) 상기 제1마이크로에멀젼에 이산화규소 전구체인 테트라에틸 오르소실리케이트(TEOS)를 첨가하여 이산화규소 나노 입자를 제조하는 단계;

[0021] 3) 아민기가 포함된 이산화규소 전구체인 3-아미노프로필-트리에톡시실란(APTES)을 첨가하여 상기 이산화규소 나노 입자의 표면이 아민기로 개질된 아민-이산화규소 나노 입자를 포함하는 제2마이크로에멀젼을 제조하는 단계;

[0022] 4) 이산화세륨 전구체 수용액, 유기 용매, 및 AOT 와 NP-5의 조합인 계면활성제로 이루어진 제3 마이크로에멀젼을 제조하는 단계; 및

[0023] 5) 상기 제2마이크로에멀젼에 제3 마이크로에멀젼을 첨가하여, 아민-이산화규소 나노 입자의 표면에 이산화세륨이 코팅된 이산화규소-이산화세륨 코어-쉘 나노 입자를 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화규소-이산화세륨코어-쉘 나노입자의 제조방법을 제공한다.

[0024]

[0025] 본 발명의 나노입자 제조방법은 상기 계면활성제의 총 농도를 일정하게 유지하면서 AOT 와 NP-5의 각 농도를 조절하여 35 내지 120 nm 크기의 구형의 이산화규소 나노 입자를 제조하는 것이 바람직하다.

[0026]

[0027] 상기 1)단계에서, 제1마이크로에멀젼의 부피를 기준으로, AOT의 농도는 0.01 내지 0.1 M이고, NP-5의 농도는 0.01 내지 0.1 M이며, NH_4OH의 농도는 0.01 내지 1 M 인 것이 바람직하다.

[0028] 상기 유기 용매는 펜탄, 헥산, 헵탄, 시클로헥산, 톨루엔, 벤젠 등일 수 있으며, 헵탄이 바람직하나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

[0029] 상기 3)단계에서, APTES는, 제2마이크로에멀젼의 부피를 기준으로, 0.01 내지 0.1 M의 농도로 첨가되는 것이 바람직하다.

[0030] 또한, 상기 제2마이크로에멀젼을 제조하는 단계에서는, 상기 마이크로에멀젼에 추가적인 TEOS 를 첨가한 후, 30분 후에 APTES를 첨가하여 아민기로 표면이 개질된 아민-이산화규소 나노 입자를 제조하는 것이 바람직하다. 즉, 이산화규소의 표면을 개질할 경우 추가적인 TEOS를 첨가하는 때와 APTES를 첨가할 때의 시간차는 30분 후가 적절하다(G. Deng, M.A. Markowitz, P.R. Kust, B. P. Gaber, Mater. Sci. Eng. C 11 (2000) 165).

[0031] 상기 이산화세륨 전구체는 $Ce(NO_3)_2$,$CeCl_3$,$CeBr_3$,$Ce(SO_4)_2$및 $Ce(OH)_4$로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나이나. 반드시 이에 제한되지는 않는다. 상기 4)단계에서, 이산화세륨 전구체의 농도는, 제3 마이크로에멀젼의 부피를 기준으로, 0.01 내지 0.1 M 인 것이 바람직하다.

[0032] 바람직하게는, 상기 5) 단계에서, 제3 마이크로에멀젼은 20 내지 100 mL/h 의 속도로 첨가되며, 보다 바람직하게는 40 내지 60 mL/h 의 속도로 도입된다.

[0033] 상기 기재된 본 발명의 이산화규소-이산화세륨코어-쉘 나노 입자의 제조방법을 간략한 모식도를 통해 도1에 나타내었다.

[0034]

[0035] 이하 다음과 같은 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 단, 다음의 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 이것들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0036] **실시예**

[0037] 계면활성제로 AOT 및 NP-5, 유기 용매로 헵탄(≥99%), 시약등급의 암모니아수(NH_4OH)를 사용하여 W/O마이크로에

멀젼을 제조하였다. 이산화규소-코어 나노 입자를 제조하기 위한 전구체로는 TEOS(98%)를 사용하였으며, 아민기로 이산화규소의 표면을 개질하기 위해 APTES(99%)를 사용하였다. 세륨(III) 나이트레이트 헥사하이드레이트(Cerium nitrate hexahydrate, 99%)를 (AOT+NP-5)/헵탄/암모니아수 마이크로에멀젼에 용해시켜 이산화세륨 쉘층을 제조하기 위한 전구체로 사용하였다. 모든 시약은 Aldrich사에서 구입하였으며 추가적인 정제 없이 사용하였다.

[0038]

[0039] **제조예 1: 마이크로에멀젼법에 의한 SiO_2나노 입자 합성**

[0040] 하기 표1과 같이, AOT 및 NP-5, NH_4OH를 헵탄에 녹여 제1용액을 준비한 후, 반응용기를 밀폐시켜 30분 내지 1시간 동안 상온에서 교반하여 안정한 마이크로에멀젼을 준비하였다. 이 후 제1용액에 TEOS를 첨가하여 반응물이 외부와 접촉하지 않도록 하여 24시간 동안 상온에서 교반하여 이산화규소 나노 입자가 고분산된 마이크로에멀젼을 제조하였다. 반응이 진행됨에 따라 무색의 용액이 푸른빛의 색을 띄었으며, 이렇게 제조된 이산화규소 나노 입자가 고분산된 마이크로에멀젼을 제1마이크로에멀젼 용액이라 한다.

표 1

[0041]

	AOT (g)	NP-5 (mL)	NH4OH (mL)	헵탄 (mL)	TEOS (mL)	SiO2크기 (nm)
실시예1	5.28	2.76	5.12	91.8	1.05	41
실시예2	3.78	4.6	5.12	91.4	1.05	102
실시예3	2.26	6.44	5.12	91.2	1.05	97
비교예1	7.56	0	5.12	92.2	1.05	32

[0042] **실험예 1: 마이크로에멀젼법에 의해 제조된 SiO_2나노 입자의 분석**

[0043] 본 발명의 AOT 및 NP-5의 농도를 달리한 (AOT+NP-5)/헵탄/암모니아수 마이크로에멀젼에 의해 제조된 다양한 크기의 이산화규소 나노 입자를 분석하기 위해 분리과정을 수행하였다.

[0044] 상기 제조예 1의 제1마이크로에멀젼에는 침전물은 존재하지 않았으나, 24시간 교반 후의 용액에 에탄올을 첨가하면 흰색의 침전물이 반응용액으로부터 침전되었다.

[0045] 반응용액과 침전물의 완전한 분리를 위해 에탄올이 첨가된 용액을 원심분리기를 이용하여 4,000 rpm에서 20분 동안 충분히 가라앉힌 후, 여과지를 사용하여 침전된 이산화규소 나노 입자만을 얻어내었다. 얻어진 이산화규소 나노 입자는 잔류하는 유기물의 제거를 위해 증류수, 에탄올 및 아세톤으로 충분히 세척하였다.

[0046] 그 후 진공오븐을 이용하여 80 °C에서 12시간 동안 건조하여 백색의 이산화규소 나노 입자를 얻을 수 있었다. 침전-분리과정을 통해 얻어진 이산화규소 나노 입자 분포도를 도 2에 나타내었으며, 특히 AOT와 NP-5의 몰비율이 5:5인 경우의 SEM 이미지를 도 3에 나타내었다.

[0047] AOT 또는 NP-5가 각각 사용된 단일계면활성제-마이크로에멀젼의 경우 30 내지 45 nm 크기의 이산화규소 나노 입자가 생성된 반면, AOT 및 NP-5의 두 계면활성제가 같이 사용된 혼합계면활성제-마이크로에멀젼의 경우 35 내지 120 nm 크기의 크기가 큰 이산화규소 나노 입자가 생성되는 것으로 나타났다. 특히 AOT와 NP-5의 몰농도가 같을 경우(예를 들어, 0.05 M AOT, 0.05 M NP-5) 제조된 이산화규소 나노 입자의 경우 그 형태가 매우 둥글며, 대체로 균일한 입자 크기를 갖는 것으로 나타났다.

[0048] 제조예 1에서 제조한 제1마이크로에멀젼 용액이 담긴 반응용기에 추가적인 TEOS 및 APTES를 첨가하여 아민기로 표면이 개질된 아민-이산화규소 나노 입자를 제조하였다. APTES 만을 추가적으로 도입할 경우 APTES의 아민기가 실리카 입자의 내부로 형성되어 효과적인 표면개질이 어렵다는 것이 보고되었다(Gang Deng, Michael A. Markowitz, Paul R. Kust, Bruce P. Gaber, Materials Science Engineering C, 11 (2000) 165-172). 따라서 본 발명에서는 TEOS를 추가적으로 첨가하였다.

[0049]

[0050] **제조예 2: 마이크로에멀젼법에 의한 NH_2-SiO_2나노 입자의 합성**

[0051] 제조예1에서 제조한 제1마이크로에멀젼 용액을 침전-분리과정을 거치지 않은 상태에서 추가적인 TEOS를 0.1 mL 첨가하고, 추가적인 TEOS 첨가 후 30분 후에 APTES를 첨가한 다음 24 시간 동안 상온에서 교반하여, 이산화규소 나노 입자의 표면을 아민기로 개질하였다.

[0052] 본 제조예에서 첨가하는 APTES의 양은 30, 50, 90 μL로 조절하였다. 그 결과 아민-이산화규소 나노 입자가 고분산된 용액을 얻을 수 있었으며, 이를 제2마이크로에멀젼 용액이라 한다.

[0053]

[0054] **실험예 2: 마이크로에멀젼법에 의해 제조된 NH_2-SiO_2나노 입자의 분석**

[0055] 제조예 2에서 제조한 아민-이산화규소 나노 입자를 분석하기 위해 상기 실험예1과 같은 분리과정을 통해 수행하였다.

[0056] 상기 제2마이크로에멀젼 용액에는 침전물은 존재하지 않았으나, 제2마이크로에멀젼 용액에 에탄올을 첨가하면 흰색의 침전물이 반응용액으로부터 침전되었다. 반응용액과 침전물의 완전한 분리를 위해 에탄올이 첨가된 용액을 원심분리기를 이용하여 4,000 rpm에서 20분 동안 충분히 가라앉힌 후, 여과지를 사용하여 침전된 아민-이산화규소 나노 입자만을 얻어내었다.

[0057] 얻어진 아민-이산화규소 나노 입자는 잔류하는 유기물의 제거를 위해 증류수, 에탄올 및 아세톤으로 충분히 세척하였다. 그 후 진공오븐을 이용하여 80 °C에서 12시간 동안 건조하여 백색의 아민-이산화규소 나노 입자를 얻을 수 있었다.

[0058] 침전-분리과정을 통해 얻어진 아민-이산화규소 나노 입자의 TEM 이미지를 도 4에 나타내었으며, DLS(Dynamic Light Scattering)을 통해 분석된 아민-이산화규소 나노 입자의 크기를 표 2에 나타내었다.

[0059] *표 2*

APTES(㎕)	입자크기(nm)
30	100.2
50	119.5
90	129.3

[0060] 제조된 아민-이산화규소 나노 입자들은 모두 구형이 유지되었으며, 첨가되는 APTES의 양이 증가함에 따라 아민-이산화규소 나노 입자의 크기도 증가하는 것으로 나타났다.

[0061] 또한 400 μL의 APTES를 첨가하여 제조된 아민-이산화규소 나노 입자의 표면 화학적 특성을 분석하기 위해 pH별로 제타포텐셜을 측정하여 도5에 나타내었다.

[0062] 측정 결과 모든 pH 영역조건에서 표면이 개질되지 않은 이산화규소 나노 입자와 아민기로 표면이 개질된 아민-이산화규소 나노 입자는 확연히 다른 제타포텐셜을 나타내었다. 이를 통해 이산화규소 나노 입자의 표면이 아민기로 충분히 개질된 것을 확인할 수 있었다.

[0063]

[0064] **제조예 3: 마이크로에멀젼법에 의한 SiO_2-CeO_2코어-쉘 나노 입자의 합성**

[0065] 이산화세륨(CeO_2)의 전구체로는 0.05 M $Ce(NO_3)_3$수용액을 사용했으며, 이 전구체 0.9 mL를 3차 증류수에 녹여 제2용액을 만들고, 또한 헵탄 47.95 mL에 AOT 1.125 g과 NP-5 1.16 mL를 동일 몰비율로 녹여 제3용액 50 mL를 만든 후, 제2용액 0.1 mL를 취하여 제3용액에 첨가한 후 30분 동안 교반하여 제3마이크로에멀젼을 제조하였다.

[0066] 제조예 2에서 제조한 제2마이크로에멀젼 용액에 제3마이크로에멀젼 용액을 첨가하여 아민-이산화규소(NH_2-SiO_2)나노 입자의 표면에 이산화세륨(CeO_2)을 선택적으로 침전시킴으로써 이산화규소-이산화세륨 코어-쉘 나노 입자를 제조하였다. 제3마이크로에멀젼 용액을 제2마이크로에멀젼 용액에 첨가함에 있어서, 제3마이크로에멀젼

용액의 첨가속도는 50 mL/h로 조절하였다.

[0067]

[0068] **실험예 3: 마이크로에멀젼법에 의해 제조된 SiO_2-CeO_2코어-쉘 나노 입자의 분석**

[0069] 50 mL의 제3마이크로에멀젼 용액을 첨가속도의 조절없이 한번에 제2마이크로에멀젼 용액에 첨가할 경우 이산화규소-이산화세륨 코어-쉘 구조는 형성되지 않는 것이 TEM 이미지로부터 확인되었으며, 이러한 결과를 도 6에 나타내었다.

[0070] 하지만 제3마이크로에멀젼 용액의 첨가속도를 50 mL/h로 조절하여 제2마이크로에멀젼 용액에 도입할 경우 이산화규소-이산화세륨 코어-쉘 나노 입자가 합성되었으며, 이 결과에 대한 TEM이미지를 도7에 나타내었다.

[0071] 상기 제조예3을 통해 제조된 이산화규소 나노 입자 표면에 이산화세륨이 고르게 코팅된 이산화규소-이산화세륨 코어-쉘 나노 입자의 표면 화학특성을 알아보기 위해 제타포텐셜을 측정하였으며, 이 결과를 도 5에 나타내었다.

[0072] TEM 이미지 분석과 제타포텐셜 분석 결과, 제3마이크로에멀젼 용액의 첨가속도가 조절되어 이산화규소-이산화세륨 코어-쉘 나노 입자가 합성될 경우 이산화세륨이 이산화규소 나노 입자의 표면에 고르게 코팅된 것을 확인할 수 있었으며, 특히 pH에 따른 제타포텐셜 결과는 제조된 이산화규소-이산화세륨 나노 입자가 이산화세륨 나노 입자와 상당히 유사한 표면 화학적 특성을 지니며, 본래의 이산화규소 나노 입자의 표면 화학적 특성을 잃어버린 것을 의미한다.

[0073]

[0074] **실험예 4: SiO_2-CeO_2코어-쉘 나노 입자의 XPS 분석**

[0075] 제조예3에서 제조한 이산화규소-이산화세륨 코어-쉘 나노 입자의 XPS 분석 결과, Si 2p 피크의 위치가 이산화규소 나노 입자에 비해 낮은 결합에너지 쪽으로 이동한 것을 도8에서 확인할 수 있다.

[0076] 즉, 이산화규소 나노 입자의 Si 2p 피크는 103.8 eV에서 나타났지만, 이산화규소-이산화세륨 코어-쉘 나노 입자의 Si 2p 피크는 103.2 eV로 이동하였으며, 그 피크의 크기 역시 이산화규소 나노 입자의 Si 2p 피크에 비해 0.7배로 감소하는 결과가 확인되었다.

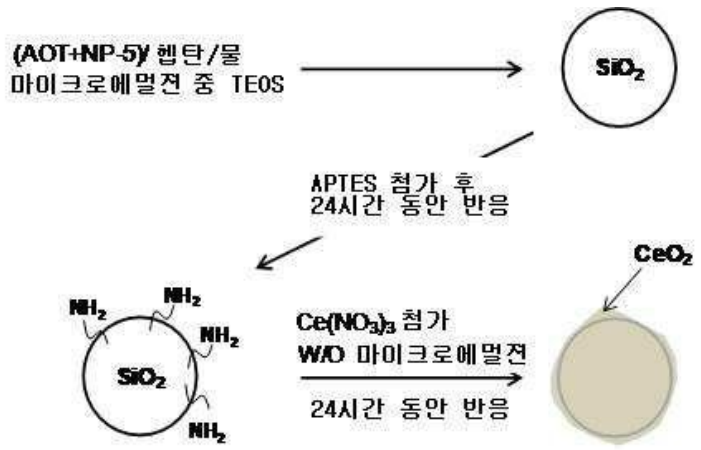
[0077] 이는 이산화규소 나노 입자의 표면이 이산화세륨에 의해 효과적으로 가려진 것을 의미하며, 이로써 이산화세륨이 이산화규소 나노 입자의 표면에 고르게 코팅된 것을 의미한다.

[0078] 상기에서 살펴본 바와 같이 본 발명에 의해 제조된 이산화규소, 아민-이산화규소, 이산화규소-이산화세륨나노입자는상온에서합성이가능하며, 상기 언급된 실시예에 따라 각 입자들을 순차적으로 얻어낼 수 있다는 장점이 있다.

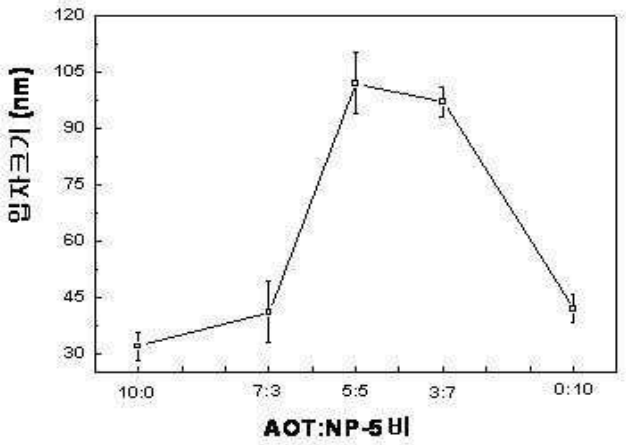
[0079] 특히, 본 발명은, 이산화규소 나노 입자의 크기를 AOT 및 NP-5로 이루어진 혼합계면활성제의 몰비율에 따라 조절하며 제조할 수 있으며, 제조한 이산화규소 나노 입자에 이산화세륨을 박막으로 코팅함으로써 이산화규소의 물리적 특성과 이산화세륨의 표면 화학적 특성을 이용할 수 있는 새로운 나노 입자를 제공할 수 있는 매우 뛰어난 효과가 있다.

도면

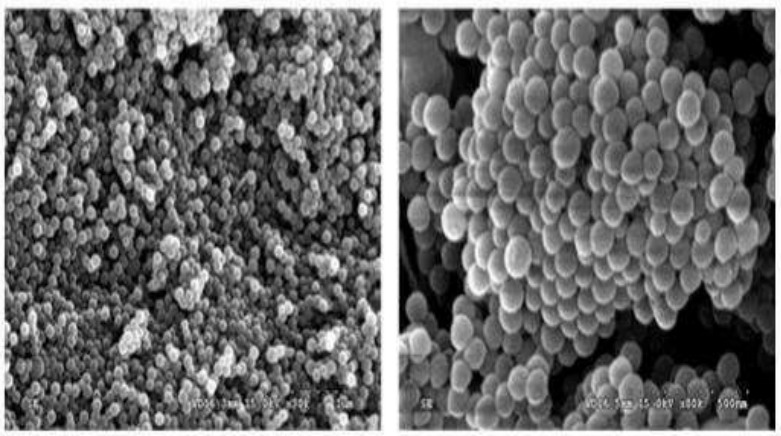
도면1



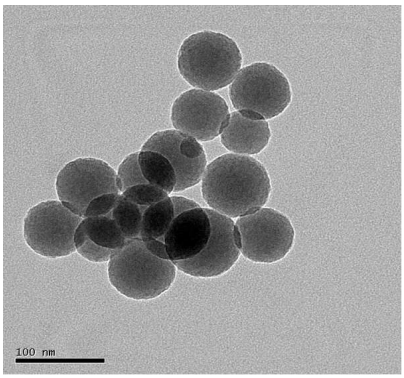
도면2



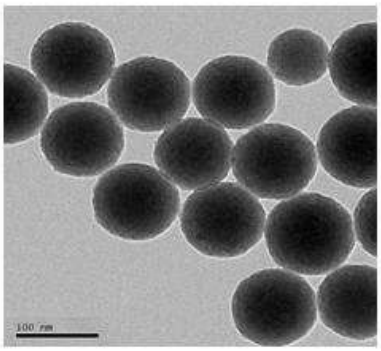
도면3



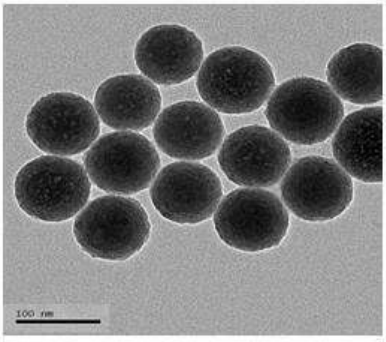
도면4a



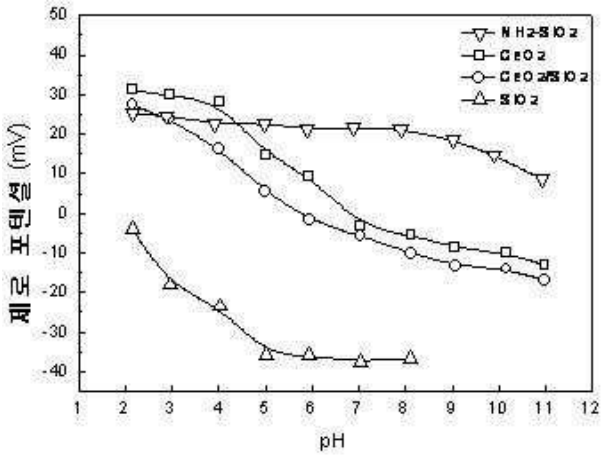
도면4b



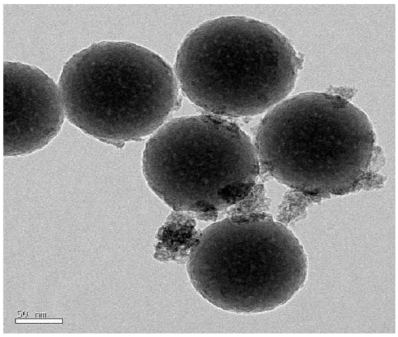
도면4c



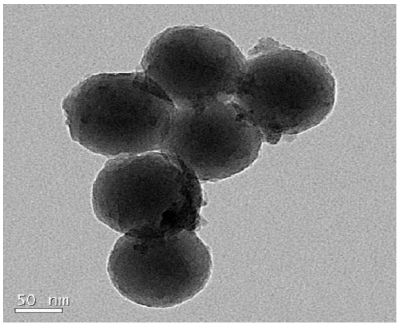
도면5



도면6



도면7



도면8

