



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0012795  
(43) 공개일자 2011년02월09일

(51) Int. Cl.

*B01J 13/02* (2006.01) *A61K 47/02* (2006.01)  
*C01B 33/12* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0070663

(22) 출원일자 2009년07월31일

심사청구일자 2009년07월31일

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울 마포구 신수동 1-1 서강대학교

(72) 발명자

강영수

서울특별시 서대문구 대현동 144번지 럭키대현아파트 106동 307호

김창우

서울특별시 종로구 사직동 311-72 사직타운 72동 B02호

조병기

경기도 안양시 동안구 부흥동 1102번지 관악아파트 136동 102호

(74) 대리인

서형미

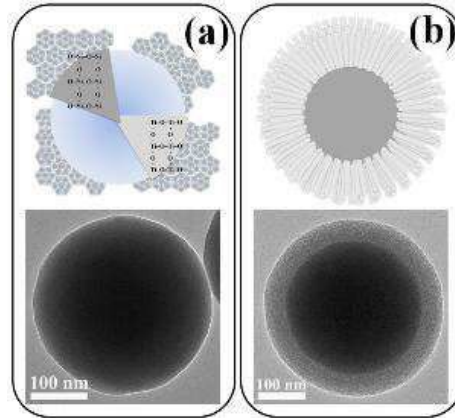
전체 청구항 수 : 총 17 항

#### (54) 금속 산화물 코어/셀 구형 구조체 및 그의 제조 방법

#### (57) 요약

본 발명은 금속 산화물 코어/셀 구형 구조체 및 그의 제조 방법에 관한 것으로서, 금속 산화물을 포함하는 코어, 및 상기 코어 표면에 수직으로 배향된 메조세공(mesopores)을 포함하며 상기 코어를 감싸는 메조다공성(mesoporous) 셀을 포함하는, 금속 산화물 코어/셀 구형 구조체 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 200832012.01

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관

연구사업명 나노원천기술개발사업

연구과제명 다공성 나노입자를 이용한 기능성 하이브리드 나노복합소재의 개발 및 상용화

기여율

주관기관 서강대학교

연구기간 2008년 06월 ~ 2009년 05월

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

금속 산화물을 포함하는 코어, 및

상기 코어 표면에 수직으로 배향된 메조세공(mesopores)을 포함하며 상기 코어를 감싸는 메조다공성(mesoporous) 셸

을 포함하는, 금속 산화물 코어/셸 구형 구조체.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 코어는  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 금속 산화물 코어/셸 구형 구조체.

### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 셸은  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  또는 이의 조합을 포함하는 것인, 금속 산화물 코어/셸 구형 구조체.

### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 코어는 직경이 50 nm 내지 1  $\mu\text{m}$ 인, 금속 산화물 코어/셸 구형 구조체.

### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 셸은 두께가 10 nm 내지 200 nm인, 금속 산화물 코어/셸 구형 구조체.

### 청구항 6

제 1 항에 있어서,

입경이 마이크로 또는 나노 크기인, 금속 산화물 코어/셸 구형 구조체.

### 청구항 7

금속 산화물을 포함하는 코어, 및 상기 코어 표면에 수직으로 배향된 메조세공(mesopores)을 포함하며 상기 코어를 감싸는 메조다공성(mesoporous) 셸을 포함하는, 금속 산화물 코어/셸 구형 구조체의 제조 방법으로서,

졸-겔 공정을 사용하여 금속 산화물을 포함하는 구형의 코어 입자를 합성하는 단계;

용매 중 메조다공성 셸을 형성하는 전구체 및 구조 지향제(structure directing agent)를 포함하는 용액에 상기 코어 입자를 첨가한 반응 용액을 교반하여 상기 전구체를 가수분해시킴으로써 상기 코어 입자를 감싸는 메조다공성 셸을 형성하는 단계; 및

상기 메조다공성 셀에 의하여 감싸여진 코어 입자를 하소시킴으로써 상기 구조 지향제를 제거하는 단계를 포함하는, 금속 산화물 코어/셀 구형 구조체의 제조 방법.

#### 청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 용매는 물 및 알코올을 포함하는, 금속 산화물 코어/셀 구형 구조체의 제조 방법.

#### 청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 코어 입자는  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 코어/셀 구형 구조체의 제조 방법.

#### 청구항 10

제 7 항에 있어서,

상기 메조다공성 셀을 형성하는 전구체는 실리카 전구체 또는 망간 전구체인, 금속 산화물 코어/셀 구형 구조체의 제조 방법.

#### 청구항 11

제 7 항에 있어서,

상기 코어 입자는 직경이 50 nm 내지 1  $\mu\text{m}$ 인, 금속 산화물 코어/셀 구형 구조체의 제조 방법.

#### 청구항 12

제 7 항에 있어서,

상기 셀은 두께가 10 nm 내지 200 nm인, 금속 산화물 코어/셀 구형 구조체의 제조 방법.

#### 청구항 13

제 7 항에 있어서,

상기 구조 지향제는 계면활성제인, 금속 산화물 코어/셀 구형 구조체의 제조 방법.

#### 청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 계면활성제는 트리알킬암모늄 알킬 할라이드인, 금속 산화물 코어/셀 구형 구조체의 제조 방법.

#### 청구항 15

제 7 항에 있어서,

상기 가수분해 시 반응 용액의 최종 pH를 염기성 용액을 첨가하여 10 내지 11로 조절하여 유지하는 것을 추가 포함하는, 금속 산화물 코어/셸 구형 구조체의 제조 방법.

#### 청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 염기성 용액은 암모니아 용액인, 금속 산화물 코어/셸 구형 구조체의 제조 방법.

#### 청구항 17

제 7 항에 있어서,

상기 하소 공정은 540 °C 내지 660 °C에서 수행되는 것인, 금속 산화물 코어/셸 구형 구조체의 제조 방법.

### 명세서

#### 발명의 상세한 설명

##### 기술 분야

[0001]

본원은 금속 산화물 코어/셸 구형 구조체 및 그의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 금속 산화물을 포함하는 코어 및 상기 코어 표면에 수직으로 배향된 메조세공(mesopores)을 포함하며 상기 코어를 감싸는 메조다공성(mesoporous) 셸을 포함하는, 금속 산화물 코어/셸 구형 구조체 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

##### 배경 기술

[0002]

1990년대 초, 모빌(Mobil) 과학자들이 MCM-41과 같은 메조다공성 실리카를 발견한 이래, 고 표면적을 갖은 다수의 잘 정렬된 메조다공성의 MCM 족(family members)의 합성이 지금까지 보고되어 왔다. 균일한 다공성과 상호 연결된 채널들을 갖은 이러한 다공성 물질들은 놀라운 선택성으로 인하여 촉매 작용, 나노복합체, 화학 센서, 나노-반응기(nano-reactor), 흡착제 및 약물방출조절체로서 응용을 위한 매우 큰 잠재력을 보여 주고 있다. 채널 연결과 세공 네트워크를 조절 개발함으로써, 다양한 다공성 물질이 합성되어 왔고, 선택적 응용에 사용되어 왔다. 예를 들어, 선형 알킬 사슬의 계면활성제를 사용하여 제조된 2 차원(2-D) 육방정계(hexagonal) 채널 구조의 MCM-41과 SBA-3와, 플루로닉(Pluronic) P123을 이용하여 제조된 SBA-15는 나노입자, 나노와이어와 나노섬유(nanofiber)의 제조를 위해 이용되었다. CTAB를 사용하여 준비된 MCM-48, SBA-1 및, 블록 공중합체를 사용하여 합성된 SBA-6, SBA-16 또는 FDU 계 물질과 같은 삼차원(3-D) 네트워크 구조의 물질이 촉매 작용에서 성공적으로 적용되었다. Stober 방법의 다수 변형 방법들이 치료용 분자의 제어된 방출과 효율적 촉매 효과에 적절한 계층적 다공성 구조를 제조하는데 사용되어 왔다. 마이크로미터와 서브-마이크로미터 크기의 메조다공성 실리카, 메조다공성 실리카 셸로 감싸여진 고체 실리카 및 자성 나노입자로 캡핑된(capped) 다공성 실리카가 최근에 보고되었다. 보다 최근에, Lopez-Noriega 등은 촉매적 응용을 위하여 유망한 특징을 나타내는 이중으로 정렬된 코어/셸 타입 다공성 마이크로구형 구조체를 제조하였다.

[0003]

이러한 코어/셸 타입의 물질 개발은 다공성 실리카 셸로 감싸여진 금속 코어를 촉매 반응을 위한 높은 온도에서 안정하게 하여 주는데, 이러한 것은 유기 분자의 변형 또는 응집(aggregation) 때문에 유기 계면활성제 캡핑(capping)에 의해서는 가능하지 않았다. 그러나, 약물 운반체 또는 스마트 분리기(smart separator)로서 메조다공성 실리카의 응용은 본질적인 한계점들 때문에 바람직하지는 않다. 이에, 자성 입자 또는 다공성 복합체 코어 상에 구형의 메조다공성 실리카 셸을 구축하기 위해 많은 노력이 집중되었다. 그러나, 대부분의 경우에서, 최종 생산물의 표면 모폴로지와 세공 배향성이 불규칙하였다. 이러한 계층적 구조는 매우 유망하지만, 완전히 개방되지 않은 세공과 제한된 셸 두께로 인해 여전히 효율적인 실제적 응용에 대해서는 제한이 되었다. 일반적으로, 2-D 메조다공성의 물질로 감싸여진 마이크로구형 구조체 또는 나노구형 구조체는 불규칙적 외형을 보이며, 3-D 네트워크 채널로 된 물질로 감싸여진 마이크로구형 구조체 또는 나노구형 구조체는 무질서한 세공 배향성을 갖는 다분산성을 나타낸다. 더욱이, 코어/메조 셸 구조로 인캡슐화(encapsulated)된 이러한 물

질들은 깔끔하지 못한 조각들로 다수의 표면 개질 공정을 통해 수득된다. 이러한 상황에서, 본 발명자들은 항산화제 뿐만 아니라, 제어된 약 방출을 위한 효율적인 대안이 될 수 있는 코어/메조 셀 구조체가 필요하게 되었다.

## 발명의 내용

### 해결 하고자하는 과제

[0004] 상기한 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은, 금속 산화물을 포함하는 코어, 및 상기 코어 표면에 수직으로 배향된 메조세공을 포함하며 상기 코어를 감싸는 메조다공성 셀을 포함하는, 금속 산화물 코어/셀 구형 구조체 및 그의 제조 방법을 제공하고자 한다.

[0005] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

### 과제 해결수단

[0006] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 측면은, 금속 산화물을 포함하는 코어, 및 상기 코어 표면에 수직으로 배향된 메조세공을 포함하며 상기 코어를 감싸는 메조다공성 셀을 포함하는, 금속 산화물 코어/셀 구형 구조체를 제공한다.

[0007] 본 발명의 다른 측면은, 금속 산화물을 포함하는 코어, 및 상기 코어 표면에 수직으로 배향된 메조세공을 포함하며 상기 코어를 감싸는 메조다공성 셀을 포함하는, 금속 산화물 코어/셀 구형 구조체의 제조 방법으로서,

[0008] 졸-겔 공정을 사용하여 금속 산화물을 포함하는 구형의 코어 입자를 합성하는 단계; 용매 중 메조다공성 셀을 형성하는 전구체 및 구조 지향제(structure directing agent)를 포함하는 용액에 상기 코어 입자를 첨가한 반응 용액을 교반하여 상기 전구체를 가수분해시킴으로써 상기 코어 입자를 감싸는 메조다공성 셀을 형성하는 단계; 및 상기 메조다공성 셀에 의하여 감싸여진 코어 입자를 하소시킴으로써 상기 구조 지향제를 제거하는 단계를 포함하는, 금속 산화물 코어/셀 구형 구조체의 제조 방법을 제공한다.

### 효 과

[0009] 상기 본 발명에 따르면, 상이한 크기의 구형 구조체인  $\text{MO@mSiO}_2$  등의 입자를 형성할 수 있다. 마이크로 또는 나노 크기의 코어/셀 구형 구조체는 배향성이 있는 세공을 포함하는 셀을 갖는 금속 산화물 코어/셀 구형 구조체를 형성함으로써, 규칙적인 외형을 갖는 금속 산화물 코어/셀 구형 구조체를 제조할 수 있다. 상기 본 발명은 약 방출제 및 항산화제로서 유용한 더 복잡한 구조의 구형 입자를 제조하기 위해 확장될 수 있다. 또한, 실리카, 전이 금속 산화물 코어의 생체적 합성 및 배향된 채널을 갖는 메조다공성 실리카 셀은 생물학적 응용, 특히 이들의 배향된 메조채널로 인한 약물의 전달 분야에 대해 상기 구조를 효율적으로 응용할 수 있다.

### 발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0010] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.

[0011] 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0012] 본 발명의 일 측면은, 금속 산화물을 포함하는 코어, 및 상기 코어 표면에 수직으로 배향된 메조세공을 포함하며 상기 코어를 감싸는 메조다공성 셀을 포함하는, 금속 산화물 코어/셀 구형 구조체를 제공한다.

[0013] 상기 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 코어는  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0014] 상기 본 발명의 다른 구현 예에 있어서, 상기 셀은  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0015] 상기 본 발명의 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 코어는 직경이 50 nm 이상, 예를 들어, 50 nm 내지 1  $\mu$ m, 구체적으로, 70 nm 내지 1  $\mu$ m일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0016] 상기 본 발명의 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 셸은 두께가 10 nm 이상, 예를 들어, 10 nm 내지 200 nm, 구체적으로, 11 nm 내지 126 nm 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0017] 본 발명의 다른 측면은, 금속 산화물을 포함하는 코어, 및 상기 코어 표면에 수직으로 배향된 메조세공(mesopores)을 포함하며 상기 코어를 감싸는 메조다공성(mesoporous) 셸을 포함하는, 금속 산화물 코어/셸 구형 구조체의 제조 방법으로서,
- [0018] 졸-겔 공정을 사용하여 금속 산화물을 포함하는 구형의 코어 입자를 합성하는 단계; 용매 중 메조다공성 셸을 형성하는 전구체 및 구조 지향제(structure directing agent)를 포함하는 용액에 상기 코어 입자를 첨가한 반응 용액을 교반하여 상기 전구체를 가수분해시킴으로써 상기 코어 입자를 감싸는 메조다공성 셸을 형성하는 단계; 및 상기 메조다공성 셸에 의하여 감싸여진 코어 입자를 하소시킴으로써 상기 구조 지향제를 제거하는 단계를 포함하는, 금속 산화물 코어/셸 구형 구조체의 제조 방법을 제공한다.
- [0019] 상기 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 용매는 물과 알코올을 포함할 수 있다. 상기 알코올의 비제한적 예로서 에탄올과 메탄올을 들 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0020] 상기 본 발명의 다른 구현 예에 있어서, 상기 메조다공성 셸을 형성하는 전구체는 해당 금속을 포함하는 화합물로서 당업계에 알려진 금속 전구체 화합물을 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 메조다공성 셸을 형성하는 전구체는 원소 주기율표 II족, III족, IV족 금속, 금속염, 금속 산화물, 금속 염화물, 금속 아세트화물, 트리메틸실릴기가 결합되거나 결합되지 않은 V족 및 VI족 원소, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 메조다공성 셸을 형성하는 전구체는, 예를 들어, 아연, 카드뮴, 수은, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 규소, 망간, 게르마늄 및 주석으로부터 1종 이상 선택된 금속의 산화물, 염화물, 아세트화물, 지방산염, 포스폰산 염, 티올레이트, 및 테트라알콕사이드로 이루어진 군에서 선택될 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0021] 예를 들어, 상기 메조다공성 셸이 실리카인 경우 이러한 실리카 전구체는 테트라메틸오르토실리케이트, 테트라에틸오르토실리케이트, 테트라프로필오르토실리케이트, 테트라부틸오르토실리케이트 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0022] 상기 본 발명의 또 다른 구현예에 있어서, 상기 구조 지향제는 계면활성제, 예를 들어, 알킬아민계 또는 암모늄 알킬 할라이드계 계면활성제를 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 알킬아민계 또는 암모늄 알킬 할라이드계 계면활성제에 있어서 알킬기는 4~24개의 탄소를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬기일 수 있다. 구체적으로, 상기 암모늄 알킬 할라이드계 계면활성제로서 트리알킬암모늄 알킬 할라이드, 예를 들어, 트리(C<sub>1-6</sub>알킬)암모늄 C<sub>10-30</sub>알킬 브로마이드를 사용할 수 있으며, 예를 들어, CTAB(세틸 트리메틸암모늄 브로마이드)을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0023] 상기 본 발명의 또 다른 구현예에 있어서, 상기 가수분해 시 반응 용액의 최종 pH를 염기성 용액을 첨가하여 강염기 상태로 조절하여 유지하는 것을 추가 포함할 수 있으며, 예를 들어, 암모니아 용액을 첨가하여 상기 최종 pH를 10 내지 11로 조절하여 유지하는 것을 추가 포함할 수 있다.
- [0024] 상기 본 발명의 또 다른 구현예에 있어서, 상기 하소 공정은 540 °C 내지 660 °C에서 수행될 수 있으며, 하소 시간은 4 시간 내지 6 시간 동안 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0025] 이하, 본 발명에 따른 금속 산화물 코어/셸 구형 구조체 및 그의 제조 방법의 일 구현예를 구체적으로 설명하면 하기와 같다.
- [0026] **[MO@mSiO<sub>2</sub> 구형 구조체의 제조]**
- [0027] 대부분의 콜로이드 나노입자가 표면 안정제 또는 계면활성제를 사용하여 합성 또는 조작되는 반면 (여기서, 상기 계면활성제의 열적 안정성은 그들의 제거 후 상기 나노입자의 적절한 분산을 얻을 수 없도록 함), 그들 상에 실리카 코팅은 일차 나노입자가 열적 안정성과 좋은 분산성을 얻도록 한다[참고문헌: (a) Li, Y.; Zhang, X.

L.; Qiu, R.; Qiao, R.; Kang, Y. S. *J. Phys. Chem. C* 2007, *111*, 10747, (b) Strobel, R.; Metz, H. J.; Pratsinis, S. E. *Chem. Mater.* 2008, *20*, 6346]. 미리 준비된 구형의 단분산된 금속 산화물(MO) 나노 입자는 균일한 두께의 잘 배향된 메조다공성 실리카 셸을 형성하기 위해 사용된다.

[0028] 본 발명에서의 MO@mSiO<sub>2</sub> 구형 구조체는 세 단계로 제조된다.

[0029] 첫 번째 단계는, 상기 구형의 MO 코어 입자는 졸-겔 공정 [참고문헌: Kim, Y. H.; Lee, D. K.; Cha, H. G.; Kim, C. W.; Kang, Y. C.; Kang, Y. S. *J. Phys. Chem. B* 2006, *110*, 24923.]을 이용하여 합성된다.

[0030] 두 번째 단계는, MO 입자 주위에 메조-실리카 셸은 구조 지향제로서 계면활성제, 예를 들어, 브롬화 세틸 트리 메틸암모늄 (CTAB)를 사용하여, 실리카 전구체(예를 들어, 테트라에틸 오르소실리케이트(TEOS)), 또는 망간 전 구체 등의 가수분해를 통해 형성된다.

[0031] 세 번째 단계에서는, 상기 사용된 구조지향제는 예를 들어, 540 °C 내지 660 °C에서 4 시간 내지 6 시간 동안, 구체적으로는 600 °C에서 5 시간 동안 공기 중에서 시료를 하소함으로써 제거될 수 있다. 상기 MO 입자는 염기 성 가수분해 매질 내에서 합성되었으므로, 그의 표면은 산소 또는 수산화 그룹의 존재로 인해 본질적으로 음전 하로 하전되어 있다. 음전하로 하전된 MO 표면과 양이온성 계면활성제 사이의 정전기력은 균일한 두께의 메조 다공성 셸 층, 예를 들어, 실리카(mSiO<sub>2</sub>) 층의 직접적 합성을 촉진하는 MO 표면의 전영역 상에 마이셀(micell e)이 형성되는 것을 도와 준다. 상기 수득한 코어@셸 입자의 단분산성(monodisperse nature)이 MO 입자의 균일 한 크기로 인하여 부여되며, 이러한 것은 또한 mSiO<sub>2</sub> 셸 형성을 위한 고체 주형(template)으로서 작용한다.

[0032] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른, MO 표면 상의 mSiO<sub>2</sub> 셸 형성 메커니즘, mSiO<sub>2</sub> 셸 구조 형성의 도 식도 및 MO와 MO 코어@mSiO<sub>2</sub> 입자의 TEM 사진으로서, 작용기를 갖는 MO 표면과 마이셀 형성의 도식도(a), MO 표면 상에 원주형(columnar)의 메조 실리카 구조의 성장에 대한 도식도(b)와 50 nm 두께의 메조-실리카 층을 형 성하기 전과 후의 약 330 nm 크기의 고체 실리카 입자의 TEM 사진이 (a) 및 (b) 하단에 각각 제시되어 있다.

[0033] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 서로 상이한 코어 크기와 셸 두께를 갖는 MO@mSiO<sub>2</sub>의 형성을 보여 주는 TEM 사진이다. 여기서, 도 2a는 77 nm@126 nm, 도 2b는 252 nm@160 nm, 도 2c는 169 nm@11 nm 및 도 2d는 310 nm@13 nm 차원의 SiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub> 샘플에 대한 전형적인 TEM 사진이다. 직경 70 nm 내지 1 μm 범위의 구형 금속 산 화물 코어는 126 nm 내지 11 nm 범위의 두께의 메조다공성 실리카 셸로 감싸여 있다. MO 코어의 크기가 합성 과정 중에 변화하는 한편, mSiO<sub>2</sub> 셸의 폭은 상기 단계 2의 졸-겔 공정 동안 실리카 전구체의 농도를 변화시킴에 따라 변화시킬 수 있었다. MO 코어 직경이 75 nm보다 작은 경우에 코어@셸 구조의 크기 분산성은 높으며, Stober에 의해 제안된 졸-겔 공정을 통하여 매우 얇은 셸에 대해 균일한 셸 폭을 얻기가 어렵다는 것이 관찰되 었다.

[0034] 도 3은 저해상도 및 고해상도 TEM 사진으로서, 도 3a는 본 발명의 일 실시예에 따른 337 nm@50 nm를 가진 SiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub> 및 도 3b는 730 nm@35 nm를 가진 TiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub>의 TEM 사진이다. 도 3을 참조하면, 상기 코어 크기가 셸 크기 보다 크기 때문에 메조다공성 채널은 코어 표면에 수직 방향으로 배향된다. 그리고, 웜-홀(worm-hole)형 세공(pore)을 갖는 코어 표면에 수직한 메조 실리카 구조의 형성을 볼 수 있다. 또한, 상기 메조 셸은 응집된 MO 입자의 경우에 또는 큰 두께의 셸이 보다 작은 MO 코어 상에 형성되기 위해 시도되는 동안, 두 코어 상에 동시에(도 3과 도 6) 형성될 수도 있다.

[0035] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 TiO<sub>2</sub> 코어 입자와 혼성(hybrid) TiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub> 입자의 WAXD 패턴(도 4a), 그의 SAXS 패턴(도 4b), 고체 SiO<sub>2</sub>와 SiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub> 입자의 SAXS 패턴(도 4c) 및 상기 TiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub> 입자의 N<sub>2</sub> 흡 수/탈착 등온선(isotherm, 도 4d)에 대한 그래프이다. 도 4a는 제조된 TiO<sub>2</sub> 코어 입자와 혼성 TiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub> 입자 의 광각 X-선 회절(Wide Angle X-ray Diffraction, WAXD) 패턴을 보여 준다. 계면활성제의 제거를 위한 600 ° C에서 하소 공정은 상기 TiO<sub>2</sub> 코어(JCODS No. 861157)의 순수 아나타제(anatase) 상을 유도하였다. 여기서, 도 4a의 수직 바(bar)는 아나타제 TiO<sub>2</sub>(JCPDS # 861157)의 피크 위치를 나타낸다. 도 4b에서 제시된 상기 제조된 TiO<sub>2</sub> 입자와 TiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub> 입자의 소각 X-선 산란(small angle X-ray scattering, SAXS)이 MO 입자 상에 메조다공 성 SiO<sub>2</sub> 셸의 형성에 대한 확실한 증거이다. 비정질 특성으로 인하여, 상기 제조된 TiO<sub>2</sub> 또는 TiO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> 샘플의 WAXD에서 회절 피크는 나타나지 않는다. 상기 수행된 일 단계 하소 공정은 계면활성제 CTAB를 제거하고 동시에

상기  $\text{TiO}_2$  코어를 단일상(single phase)으로 결정화하도록 도와 준다. 도 4b에서 제시된 SAXS는 3.96 nm, 2.28 nm 및 1.98 nm의 결정면간 거리 d(interplanar spacing)에 각각 상응하는 1차와 2차를 나타낸다. 비구조적인 높은 차수의 피크는 다공성층에 대한 단거리 범위에서 정렬된 육방정계 구조(hexagonal)의 지표이다. 1차 최대치(도 4의 화살표로 표시)의  $\sqrt{3}$ 과  $\sqrt{4}$ 에서의 높은 차수 피크의 각도 위치는 또한 육방정계로 정렬된 구조의 형성을 나타낸다. 회절 피크는 메조다공성 격자의 (100), (110)과 (200) 면으로 표시될 수 있다. 메조-격자에 대한 단위 셀(cell)의 파라미터  $a_0$ 는 관계식  $a_0 = 2 \cdot d_{100} / \sqrt{3}$ 을 이용하여 4.574 nm로 계산되었다.

[0036] 상기  $\text{TiO}_2@m\text{SiO}_2$  샘플(도 4d)의 상기  $\text{N}_2$  흡수/탈착 등온선은 IUPAC 분류에 따라 타입-IV 등온선을 나타내었다. STP로부터 상대 기압 0.3까지  $\text{N}_2$  흡수량의 급격한 증가는 이러한 점에서 단일층 흡수의 완료 및 복수층 흡수의 시작을 나타낸다. TEM 관찰과 더불어, 상기 샘플의 상기 흡수 등온선으로부터 결정된 평균 세공 크기(BJH 방법)는 3.15 nm였다.  $t = (a_0 - \text{세공 크기})$ 의 관계식을 이용한, 메조-층들의 벽 두께는 1.422 nm로 계산되었다. 상기 샘플에 대한 BET 표면적과 BJH 누적 탈착 세공 부피는 각각  $327.2 \text{ m}^2/\text{g}$  및  $0.041 \text{ cc/g}$ 였다. 하소 공정(도 4c) 이후 고체 실리카 코어의 SAXS 패턴이 그의 비정질 성질로 인하여 어떤 회절 피크도 나타내지 않는 반면, 상기  $\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$  혼성 구조체는 약 3.93, 2.27 및 1.93 nm의 결정면간 거리 d에 대응하는 1차와 두 개의 약한 높은 차수의 피크를 보였다.  $\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$  샘플의 SAXS 패턴의 특징은 메조다공성층의 단거리 질서(short-range-order)와 육방정계의 상을 나타냄으로써,  $\text{TiO}_2@m\text{SiO}_2$  샘플과 매우 유사하였다. 이 경우에 계산된 단위 셀 파라미터  $a_0$ 는 약 4.538이었고, 이는  $\text{TiO}_2$  입자 상에 형성된 상기 메조-실리카 층의 격자 파라미터와 매우 유사하다. 상기  $\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$  경우에(제시되지 않음)  $\text{N}_2$  흡수/탈착 등온선의 특성은  $\text{TiO}_2@m\text{SiO}_2$  샘플과 매우 유사하였다. 그러나, 샘플에 대한 세공 크기, BET 표면적 및 BJH 누적 탈착 세공 부피는 각각 3.15 nm,  $327.248 \text{ m}^2/\text{g}$  및  $0.041 \text{ cc/g}$ 였다.

[0037] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위하여, 본 발명에 따른 실시예를 첨부한 도면들과 비교예를 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명은 이러한 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화 될 수도 있다.

## 실시예

[0038] 실리카 전구체로서 테트라에틸 오르소실리케이트[TEOS,  $\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$ , 98%]를, 티타늄 전구체로서 티타늄(IV) 부톡사이드[ $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ , 97%]를, 망간 전구체로서 염화 망간[ $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 99%]을, 계면활성제로서 브롬화 세틸 트리메틸 암모늄[CTAB,  $(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ , 95%]을 Aldrich Chemical Co.에서 구입하였다. 에틸렌 글리콜[ $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ , 99%], 에탄올 (95%), 암모니아 용액 ( $\text{NH}_3$ , 28%~30%) 및 아세트산(95%)은 Samchun Pure Chemical Ltd.에서 구입하였다. 모든 화합물들은 추가 정제 없이 사용되었다. 초고순도의 탈이온수[18 MΩ, Millipore]가 전 실시예에서 사용되었다.

[0039] **실시예 1:  $\text{SiO}_2$  코어 입자 상에 메조다공성  $\text{SiO}_2$  쉼의 제조( $\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$  구형 구조체)**

[0040]  $\text{SiO}_2$  나노입자는 보고된 졸-겔 방법에 따라 합성되었다 [참고문헌: Kim, Y. H.; Lee, D. K.; Cha, H. G.; Kim, C. W.; Kang, Y. C.; Kang, Y. S. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 24923.].  $\text{SiO}_2$  나노입자를 합성함에 있어서, 약 95 nm 크기(ca.)의 평균 입자 크기의 실리카 나노입자를, 에탄올 (4.28 mol, 250 mL), 물 (0.25 mol, 4.5 mL)과 암모니아 용액 (0.25 mol, 4.78 mL)의 혼합물 내에서 TEOS (0.125 mol, 28 mL)의 가수분해와 축합 반응을 통하여 합성하였다. 상기  $\text{SiO}_2$  나노입자의 크기는 TEOS, 물 및 암모니아 용액의 물비를 조정함으로써 조절되었다. 예를 들면, 130 nm ca. 의 실리카 입자는 암모니아 용액의 0.375 mol(71.7 mL)을 사용하여 상기와 동일한 방법에 따라 합성되었다 [참고문헌: Kim, Y. H.; Lee, D. K.; Cha, H. G.; Kim, C. W.; Kang, Y. S. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 3629.]. 320 nm ca. 크기의 실리카 입자는 물 0.45 mol(20 mL)과 암모니아 용액

2.1 mol(10 mL)을 사용하여 합성하였다. 상기 모든 샘플에서, 상기 반응은 6 시간 동안 마그네틱 교반 하에서 수행하였다.

[0041]  $\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$  구형 구조체의 제조를 위해, Botella 등에 의해 보고된 방법과 동일한 전략을 약간 변형하여 사용하였다 [참고문헌: Botella, P.; Corma, Avelino. Navarro, T M. *Chem. Mater.* 2007, 19, 1979]. 우선, 미리 제조된 실리카 졸 10 mL에 물/에탄올 (1/1, v/v) 혼합물 20 mL을 교반 하에서 첨가함으로써 희석하였다.

[0042] 미리 제조된  $\text{SiO}_2$  코어의 분산성을 좋게 하고 메조-실리케이트 폭을 조절하기 위해, 공용매로서 에탄올을 도입하였다. 초기 용액에, 물/에탄올 혼합물 (20:1, v/v) 600 mL과 CTAB 0.008 mol (3 g)을 30 분 동안 마그네틱 교반 하에서 첨가하였다. 이후, TEOS 6 mL (0.027 mol)를 마그네틱 교반 하에서 상기 용액에 첨가하였다. 상기 반응 혼합물의 pH를 암모니아 용액의 첨가에 의해 10 내지 11로 조절하였다. 최종 용액을 24 시간 동안 마그네틱 교반 하에서 방치하였다. 24 시간 동안 교반한 후에, 생성물을 원심분리하고 에탄올로 세척하여 수득하였다. 상기 건조된 생성물을 5 시간 동안 600 °C 에서 하소시켰다.

[0043] 이후, 샘플의 TEM 검사는 HITACHI H-7500 (저해상도)와 JEOL, JEM-2100F (고해상도) 전계투과전자현미경을 사용하여 수행하였다. TEM 관찰을 위해서, 샘플은 200 메쉬 크기의 탄소가 코팅된 그리드(grid) 상에 상기 콜로이드 용액 한 방울을 놓고 수 분 동안 적외선 램프 하에서 건조시킴으로써 준비되었다.  $\text{MO@mSiO}_2$  의 입자 크기와 세공 크기는 TEM 마이크로그래프를 사용하여 측정하였다. 상기 합성된 샘플의 결정성과 구조를 결정하기 위해, Philips X'pert-MPD 광각 X-선 회절 시스템(Philips X'pert-MPD wide angle X-ray diffraction system)과 Rigaku DMax 2500 18K 소각 X-선 산란 시스템(Rigaku DMax 2500 18K small angle X-ray scattering system)을 사용하였다.

#### [0044] 실시예 2: $\text{TiO}_2$ 코어 입자 상에 메조다공성 $\text{SiO}_2$ 셸의 형성( $\text{TiO}_2@m\text{SiO}_2$ 구형 구조체)

[0045] 티타늄 전구체로서 티타늄(IV) 부톡사이드[ $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ , 97%]를 사용하였다. 상기 산화 티타늄 나노 구형 구조체는 방법을 약간 변형하여 합성되었다 [참고문헌 : Pal, M.; Garcia Serrano, J.; Santiago, P.; Pal, U. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 96.]. 우선, 1 mL의  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 를 에틸렌 글리콜 25 mL에 첨가하였다. 상기 혼합물을 실온에서 12 시간 동안 마그네틱 교반하여 티타늄 글리콜레이트를 형성하였다. 상기 안정한 전구체를 교반 하에서 100 mL의 아세톤(0.3% 물 함유)에 천천히 한방울씩 첨가하였다. 약 30 분 동안 교반한 후에, 상기 혼합물을 6 시간 동안 숙성시켰다(aging). 이후, 생성물을 원심분리기를 사용하여 분리하여 에탄올로 세척하고 건조시켰다.

[0046] 미리 제조된  $\text{TiO}_2$  분말 0.125 mol(10 g)을 물/에탄올 혼합물 ( $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ , 2:1, v/v) 900 mL에 분산시켰다. 상기  $\text{TiO}_2$  졸은  $\text{TiO}_2$  입자 상에 메조-실리카 셸을 형성하기 위해 사용되었다.  $\text{TiO}_2$  입자 상에 메조-실리카 셸의 성장을 위해, 상기한 실시예 1의  $\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$  구조체의 경우와 동일한 방법을 사용하였다.

#### [0047] 실시예 3: $\text{SiO}_2$ 코어 입자 상에 메조다공성 $\text{Mn}_2\text{O}_7\text{-mSiO}_2$ 복합체 셸의 형성( $\text{SiO}_2@m\text{Mn}_2\text{O}_7\text{-mSiO}_2$ 구형 구조체)

[0048] 미리 제조된  $\text{SiO}_2$  졸 약 10 mL을 물/에탄올 혼합물 ( $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ , 20:1, v/v) 600 mL에 첨가하였다. 이후, 염화망간 0.1 mol (1.9791 g)과 CTAB 0.008 mol (3 g)을 마그네틱 교반 하에서 상기 용액에 첨가하였다. 상기 용액을 30 분 동안 교반한 후에, TEOS 6 mL (0.027 mol)를 첨가하였다. 다른 두 샘플에서와 같이, 암모니아 용액을 첨가함으로써 최종 용액의 pH를 10 내지 11 사이로 유지하였다. 나머지 과정은 실시예 1의  $\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$  공정과 동일하다.

[0049] 상기 실시예에 따른 금속 산화물 코어 입자/메조 다공성 셸의 구형 구조체를 TEM 사진 및 WAXD 패턴을 보여 주는 그래프를 통하여 분석하였다. 이하, 도 5 내지 도 10은 본 발명의 실시예에 따른 TEM 사진 및 WAXD 패턴을 보여 주는 그래프이다.

[0050] 도 5는  $\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$  입자의 확대된 TEM 사진이며, 도 6은 95 nm ca. 직경의 미리 합성된  $\text{SiO}_2$  입자(도 6a)의 TEM 사진 및 95 nm@170 nm의  $\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$  구조체(도 6b)의 TEM 사진이다. 상기 도 6을 참조하면, 코어 크기가 매우

작기 때문에, 메조-실리카 층에 의한 하나 이상의 실리카 코어의 인캡슐레이션이 어떤 구조에서는 보일 수 있다.

[0051] 도 7은 330 nm *ca.* 크기의 미리 합성된 SiO<sub>2</sub> 입자(도 7a)의 TEM 사진이고, 330 nm@50 nm의 SiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub> 구조(도 7b)의 TEM 사진이다.

[0052] 도 8은 미리 합성된 TiO<sub>2</sub> 입자를 사용하여 제조된 0.918  $\mu$ m@34.5 nm의 TiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub>의 TEM 사진 및 그의 확대된 부분(inset)의 TEM 사진이다.

[0053] 도 9는 구형의 실리카 입자 상에 Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-mSiO<sub>2</sub> 복합체층의 TEM 사진으로서, 350 nm의 SiO<sub>2</sub> 나노 입자(도 9a)와 SiO<sub>2</sub>@Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-mSiO<sub>2</sub>(도 9b)의 TEM 사진이며, 도 10은 SiO<sub>2</sub>@Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-mSiO<sub>2</sub> 샘플의 XRD 패턴으로서, SiO<sub>2</sub> 코어/Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-mSiO<sub>2</sub> 셀 복합체층 구조체의 WAXD 패턴을 보여 주는 그래프이다. 여기서, 수직 바들은 Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>의 피크 위치를 나타낸다(JCPDS # 790083).

[0054] MO 표면 상에 MO-mSiO<sub>2</sub> 혼성 셀을 형성하기 위한 기술을 확장하기 위하여, 상기 구형의 실리카 입자(도 9, 10 참조) 상에 Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-mSiO<sub>2</sub> 복합체층을 침적(deposition)하였다. 상기 고체 실리카 구 상에 형성된 복합체(composite) 셀은 전통적인 MCM 클래스의 하나일 수 있다. 그러나, 전이 금속 산화물의 핵형성 속도가 염기성 반응 내에서 실리카 전구체의 가수분해 및 축합 속도보다 빠르기 때문에, Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 구조와 같은 섬유는 그들 상에 메조 실리카의 형성 전에 실리카 코어 상에 형성된다. 상기에 제시된 TiO<sub>2</sub> 코어 또는 상기 고체 실리카 상에 형성된 수직의 메조-채널과 비교하여 보면, 이 경우에 형성된 메조 구조체는 매끄럽지 못한 표면 모폴로지를 가지며 비정렬(disorder, 도 9 참조)되어 있다. 상기 복합체층의 비균질(inhomogeneous) 성장으로 인하여 그러한 정렬되지 않은 셀 모폴로지가 나타난다고 여겨진다. 그러나, 형성된 구조체는 특정한 응용을 위해 MO 코어 상에 더 복잡하고 기능적인 다공성의 복합체 셀을 제조할 수 있는 가능성을 나타낸다.

[0055] 이상, 실시예를 들어 본 발명을 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예들에 한정되지 않으며, 여러 가지 다양한 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 많은 변형이 가능함이 명백하다.

### 도면의 간단한 설명

[0056] 도면 1은 MO 표면 상에 mSiO<sub>2</sub> 셀 형성 메커니즘, mSiO<sub>2</sub> 셀 구조 형성의 도식도 및 MO와 MO 코어@mSiO<sub>2</sub> 입자의 TEM 사진으로, 작용기를 가진 MO 표면과 마이셀 형성의 도식도 1a, MO 표면 상에 원주형의 메조 실리카 구조의 성장에 대한 도식도 1b 및 도 1a 및 도 1b 하단은 각각 50 nm 두께의 메조-실리카 층을 형성하기 전과 후의 약 330 nm 크기의 고체 실리카 입자의 TEM 사진이다.

[0057] 도 2는 서로 다른 코어 크기와 셀 두께를 가진 MO@mSiO<sub>2</sub>의 형성을 보여 주는 TEM 사진으로, 도 2a는 77 nm@126 nm, 도 2b는 252 nm@160 nm, 도 2c는 169 nm@11 nm 및 도 2d는 310 nm@13 nm 차원의 SiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub> 샘플에 대한 전형적인 TEM 사진이다.

[0058] 도 3은 TEM 사진에 있어서 저해상도 및 고해상도 사진으로서, 도 3a는 337 nm@50 nm를 가진 SiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub> 및 도 3b는 730 nm@35 nm를 가진 TiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub>의 TEM 사진이다.

[0059] 도 4는 준비된 TiO<sub>2</sub> 입자와 TiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub> 입자의 WAXD 패턴(도 4a), 그의 SAXS 패턴(도 4b), 고체 SiO<sub>2</sub>와 SiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub> 입자의 SAXS 패턴(도 4c) 및 상기 TiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub> 입자의 N<sub>2</sub> 흡수/탈착 등온선(도 4d)에 대한 그래프이다.

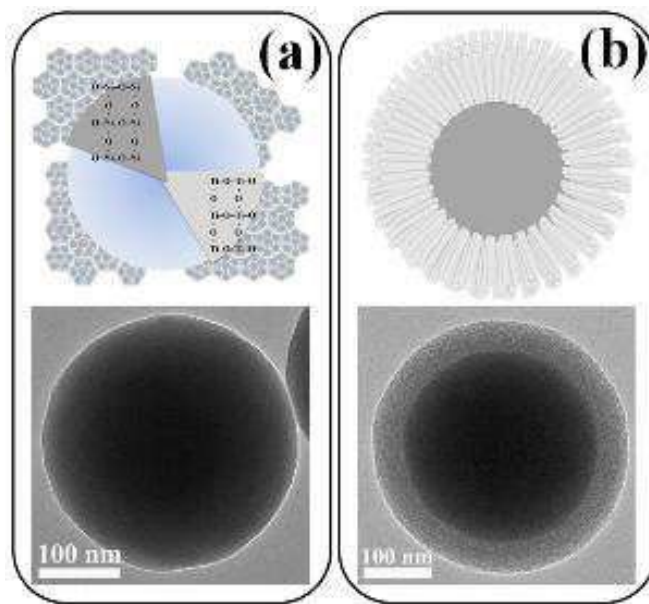
[0060] 도 5는 SiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub> 입자의 확대된 TEM 사진이다.

[0061] 도 6은 95 nm *ca.* 직경의 미리 합성된 SiO<sub>2</sub> 입자(도 6a)의 TEM 사진 및 95 nm@170 nm의 SiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub> 구조체(도 6b)의 TEM 사진이다.

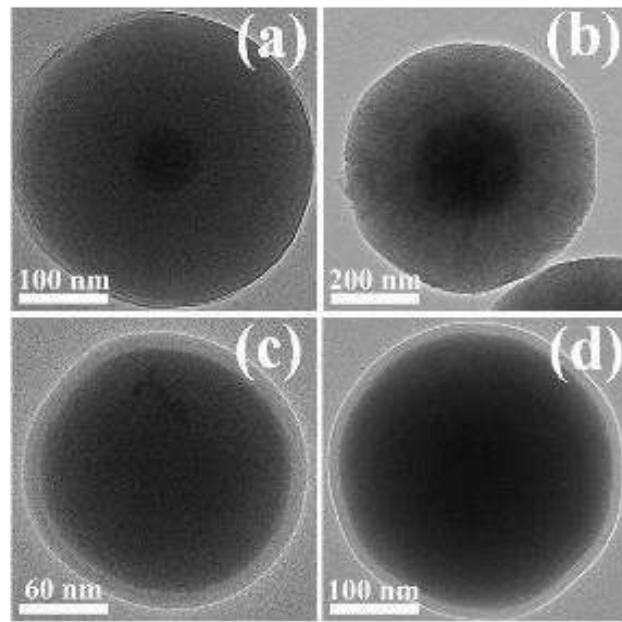
- [0062] 도 7은 330 nm *ca.* 크기의 미리 합성된 SiO<sub>2</sub> 입자(도 7a)의 TEM 사진이고, 330 nm@50 nm의 SiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub> 구조(도 7b)의 TEM 사진이다.
- [0063] 도 8은 미리 합성된 TiO<sub>2</sub> 입자를 사용하여 제조된 0.918  $\mu$ m@34.5 nm의 TiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub>의 TEM 사진 및 그의 확대된 부분(inset)의 TEM 사진이다.
- [0064] 도 9는 구형의 실리카 입자 상에 Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-mSiO<sub>2</sub> 복합체층의 TEM 사진으로서, 350 nm의 SiO<sub>2</sub> 나노 입자(도 9a)와 SiO<sub>2</sub>@Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-mSiO<sub>2</sub>(도 9b)의 TEM 사진이다.
- [0065] 도 10은 SiO<sub>2</sub>@Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-mSiO<sub>2</sub> 샘플의 XRD 패턴으로서, SiO<sub>2</sub> 코어/Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-mSiO<sub>2</sub> 셸 복합체층 구조체의 WAXD 패턴을 보여주는 그래프이다.

## 도면

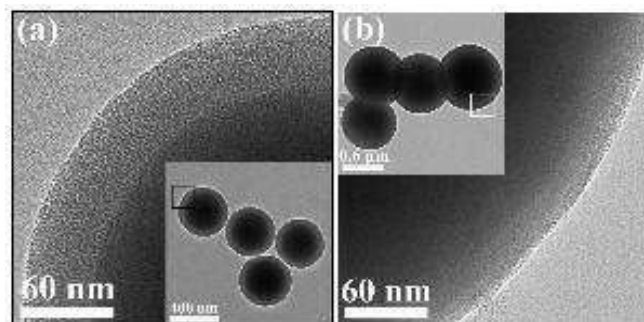
### 도면1



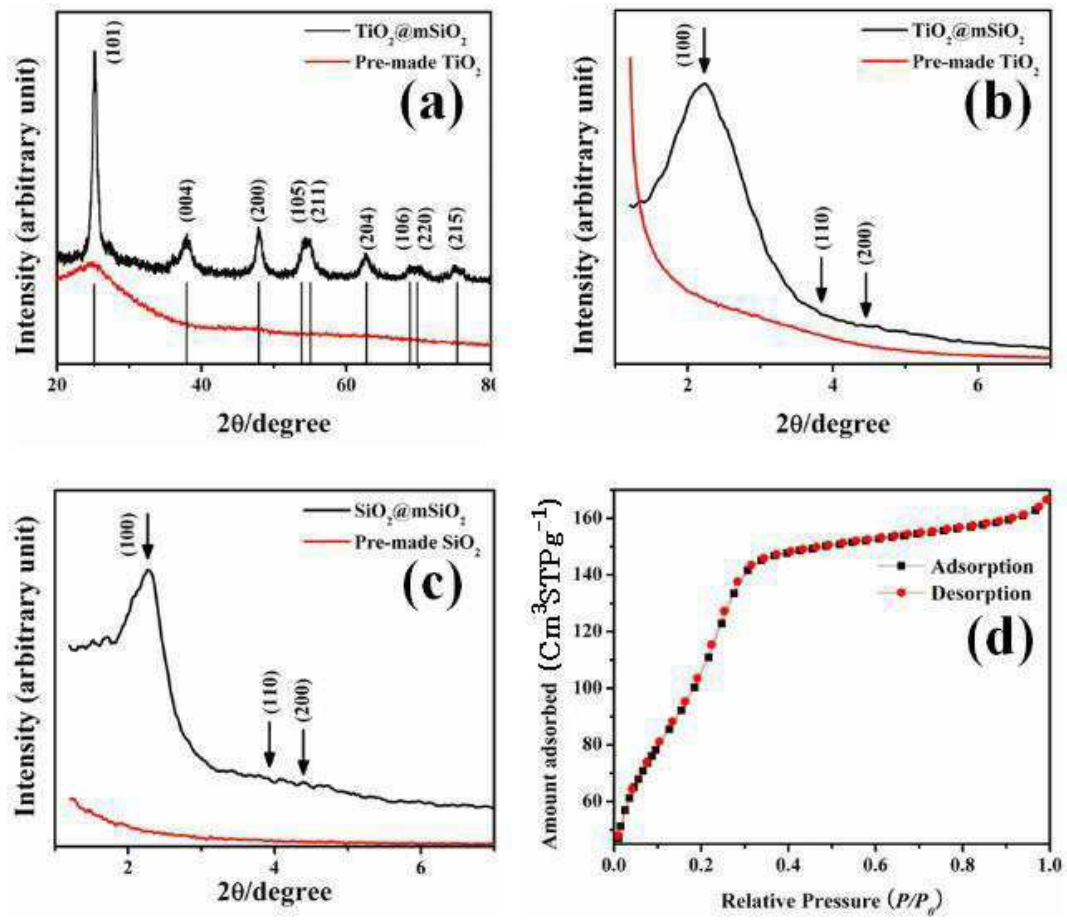
도면2



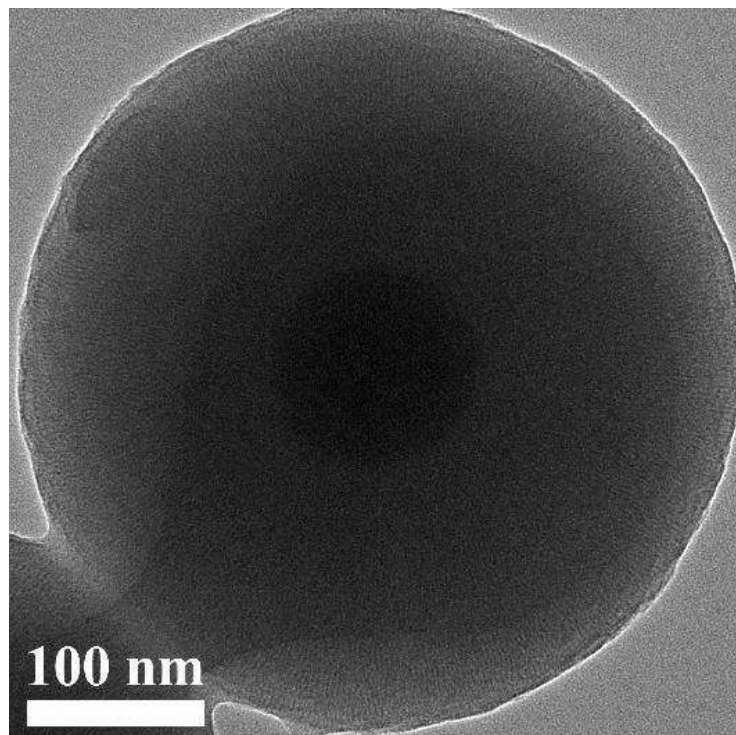
도면3



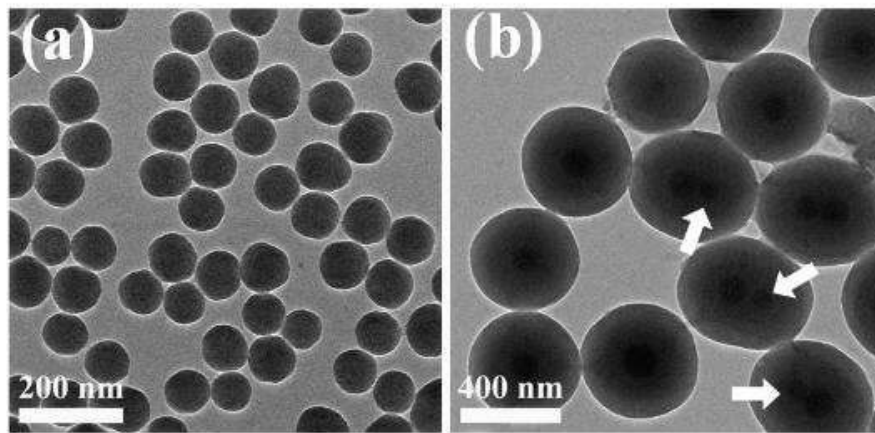
도면4



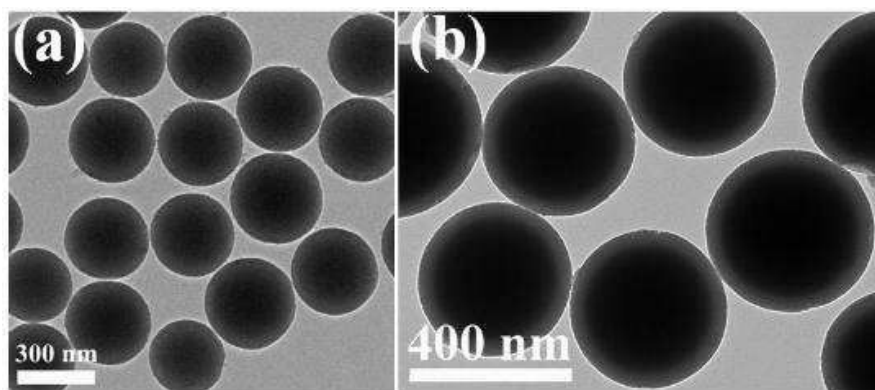
도면5



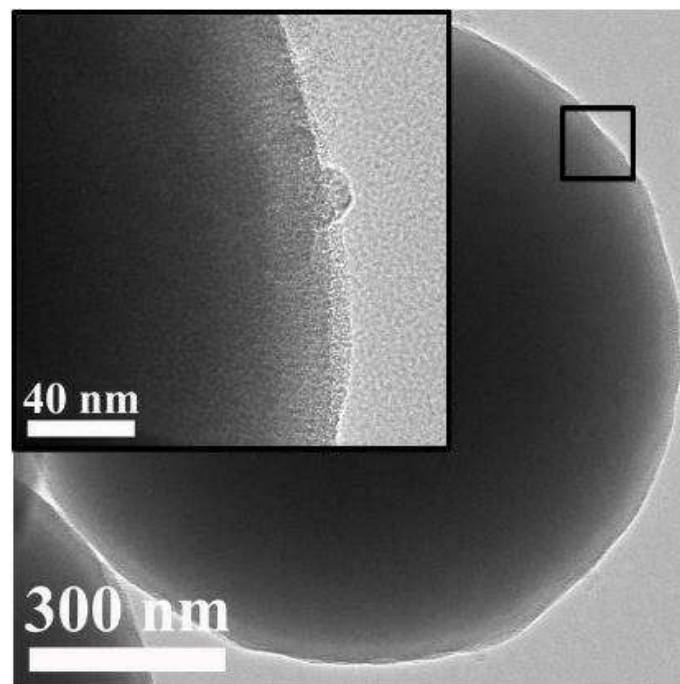
도면6



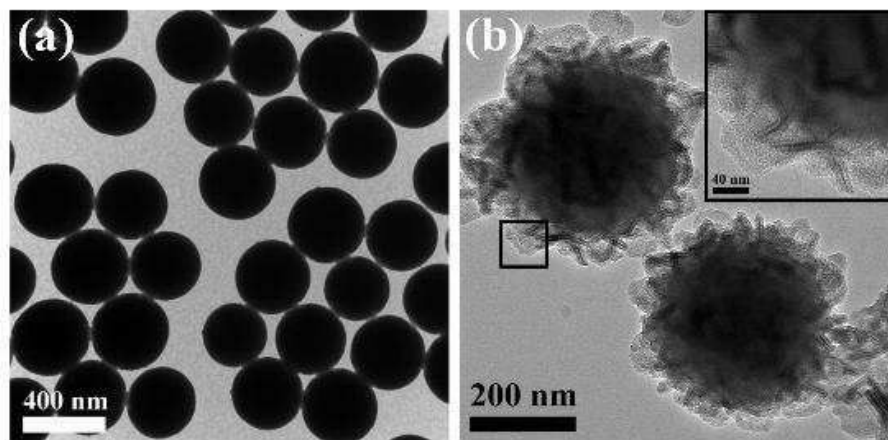
도면7



도면8



도면9



도면10

