



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0051926
(43) 공개일자 2009년05월25일

(51) Int. Cl.

B82B 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0118387

(22) 출원일자 2007년11월20일

심사청구일자 2007년11월20일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천 남구 용현동 253 인하대학교

(72) 발명자

박상언

인천 남구 용현3동 인하대학교 화학과

한상철

부산 해운대구 좌동 대동아파트 514동 401호

최광민

인천 연수구 연수3동 회경아파트 105동 804호

(74) 대리인

특허법인신세기

전체 청구항 수 : 총 4 항

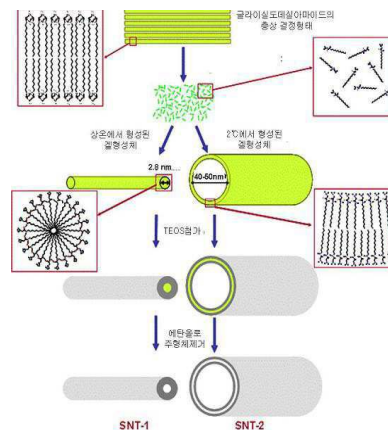
(54) 글리실알킬아미드를 주형으로 사용하는 실리카 나노튜브를제조하는 방법

(57) 요약

본 발명은 글리실알킬아미드를 주형으로 사용하는 실리카 나노튜브를 제조하는 방법에 관한 것으로 1)주형으로 사용하는 글리실C₆-C₁₆알킬아미드를 알코올 수용액에 가열용해시키는 단계; 2)상기 알코올 수용액을 일정온도로 유지시키는 단계; 3)상기 알코올 수용액에 무기 실리카 전구체를 가하고 가열한 뒤 정치시키는 단계;및 4)알코올로 세척하는 단계로 이루어지는 실리카 나노튜브를 제조하는 방법을 제공한다.

펩타이드 계면활성제인 글리실알킬아미드를 상온 또는 4 ℃이하의 온도환경에서 계면활성제의 자기조립을 통한 구조를 주형으로 하여 세공의 채널길이는 0.1-1000 μm, 세공크기는 2-4nm (SNT-1), 30-50nm (SNT-2)의 실리카 나노튜브를 제공한다. 이 방법은 일반적인 실리카 나노튜브에 비하여 높은 정렬성을 나타내며, 높은 실리카 결정성을 나타낸다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

1) 주형으로 사용하는 글리실C₆-C₁₆알킬아미드를 알코올 수용액에 가열용해시키는 단계; 2) 상기 알코올 수용액을 일정온도로 유지시키는 단계; 3) 상기 알코올 수용액에 글리실C₆-C₁₆알킬아미드: 무기 실리카 전구체 물비율을 4~10의 범위에서 무기 실리카 전구체를 가하고 가열한 뒤 정치시키는 단계; 및 4) 알코올로 세척하는 단계로 이루어지는 실리카 나노튜브를 제조하는 방법

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 글리실C₆-C₁₆알킬아미드가 글리실도데실아미드이고 상기 알코올이 에탄올이고 상기 무기 실리카 전구체가 테트라에톡시오르소실리케이트인 실리카 나노튜브를 제조하는 방법

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 2) 단계에서 상온으로 유지하여 세공크기가 1~5nm의 실리카 나노튜브를 제조하는 방법

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 2) 단계에서 0~5℃으로 유지하여 세공크기가 20~50nm의 실리카 나노튜브를 제조하는 방법

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 펩타이드 구조를 가지면서 계면활성제인 글리실알킬아미드를 주형으로 사용하여 실리카 나노튜브를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 특히 펩타이드 계면활성제의 온도에 따른 자기조립현상의 차이를 통해 온도조절에 따라 각기 다른 세공크기를 갖는 실리카 나노튜브를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 나노미터 크기의 무기화합물 튜브는 이들의 잠재적인 용도로 인하여 나노테크놀로지 분야에서 폭넓게 연구되고 있다. 실리카 나노튜브는 센서 등 전자재료, 유해물질 제거 및 에너지 변환 촉매담체 등 환경소재, 다양한 재질의 나노구조체 합성을 위한 모체로 활용이 가능하다. 실제로, 고분자 재료에 나노미터 크기의 실리카 입자를 분산시키면 가벼우면서도 높은 강도의 범퍼를 제작할 수 있고, 또한 타이어 등에 나노소자를 분산시키면 고분자재료의 마모를 줄일 수 있고, 나노돌기의 특성에 의하여 제동거리를 줄일 수 있다.
- <3> 계면활성제의 마이셀 형성에 의한 나노세공실리카의 합성방법의 발견 이후 화학, 생명과학, 광학, 전기산업에 응용에 관한 많은 보고가 있었다. 특히 1차원 구조의 무기화합물은 분자센서, 화합물분리, 크로마토그래피, 흡착제, 촉매 및 광발산뿐만 아니라, 기능성 소자로의 응용과 같은 유용한 성질 때문에 현재 많은 연구가 이루어지고 있다. 특히 졸-겔 주형법 (sol-gel template method, SGTM)은 1차원 구조를 갖는 나노크기의 광범위한 무기화합물을 만들기 위하여 가장 보편적으로 사용되고 있으며, 유기분자 조립체의 적절한 양이온 부위와 흡착 음이온 무기물 사이의 이온결합이나 수소결합 작용에 의하여 제조되는 것이다.
- <4> 종래에는 섬유상 혹은 중공상의 무기 재료나 주석산의 분자상 회합체나 탄소섬유, 카본나노튜브를 주형으로 하여 합성하였다.
- <5> Dong 일행은 (W. Dong, W. Li, K. Yu, K. Krishna, L. Wang, X. Song, Z. Wang, M.-O. Coppens, S. Feng, *Chem. Comm.* **2003**) Kaoline clay nano crystal을 주형으로 한 실리카나노튜브의 합성을 하였다. 약 pore size가 100nm정도의 나노튜브를 얻어내었다. Yang 일행은 (R. Fan, Y. Wu, D. Li, M. Yue, A. Majumdar, P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5254-5255) 실리콘 나노와이어를 주형으로한 나노튜브의 합성을 시도하였다. Xiao 일행은 (Q.-G. Xiao, X. Tao, J.-F. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 459-463) 칼슘카보네이트 나노스틱을 주형으로 이용한 실리카 나노튜브의 제조를 하였다. Murphy일행은 (S. O. Obare, R. Jana, C. J

Murphy, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 601-603) 금 나노막대를 주형으로하여 정형화된 실리카 나노튜브의 제조를 하였다. 그러나 이 방법 역시 아주 비싸고, 금을 회수하기 어렵다는 단점이 있다. Zygmunt 일행은 (J. Zygmunt, F. Krumeich, R. Nesper, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1538-1541) 바나듐 옥사이드(V_2O_5)를 이용한 주형틀을 이용하여 실리카 나노튜브합성을 시도하였다. 이 방법 역시 대단히 비용적 측면이 비싸다는 약점과 튜브의 크기가 800nm에 달하는 정도로 대단히 크다는 문제점을 가지고 있다. 따라서 위의 다섯가지의 무기재료를 이용한 주형 방법은 공통적으로 결정구조가 약하고 비용이 대단히 비싸다는 약점을 가지고 있다.

<6> 또한 생체물질의 기능을 이용하여 생체물질을 주형으로 하고 다양한 형태의 무기재료를 제조하는 시도(일본 공개특허 제 2000-220036호)가 있었으며, 자기조립화한 지방질 튜브를 이용한 원통상의 유기무기복합체를 제조하였다. 또한, 일본 공개특허 제 2001-335594호는 수소결합부위를 갖는 콜레스테롤 유도체를 주형으로 이용하여 유기 무기 복합체 및 금속산화물을 제조하는 기술에 관한 것으로 원통상 또는 롤페이퍼(roll paper)상의 금속산화물을 제조하였다. 이상과 같은 상기 발명들은 유기물 분자와 금속알콕시드 등의 졸(sol)이 촉매에 의하여 중합, 가교하면서 금속산화물 중합체가 형성되는 기술을 이용하여 금속산화물을 제조하는 기술에 관한 것이나, 제조되는 유기 무기 복합체 또는 금속산화물이 원통상인 화이버(fiber)형상 또는 중공이 형성된 나선형으로 제조되어 균일한 형상으로 제어하는데 어려움이 있다.

<7> 대표적인 유기 주형물질을 수용액상에서 합성하는 방법으로, Pouget 그룹은 (E. Pouget, E. Dujardin, A. Cavalier, A. Moreac, C. Valry, V. Marchi-Artzner, T. Weiss, A. Renault, M. Paternostre, F. Artzner, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 435-439.) 사이클릭 란레오타이드 (Cyclic lanreotide)를 통하여 실리카 나노튜브를 합성하였다. 그러나, 이러한 방법은 대단히 비용이 비싸다는 약점을 가지고 있다. Hartingrink 일행은 (V. M. J. Yuwono, D. Hartgerink, *Langmuir* **2007**, *23*, 5033-5038.) 은 PAs(Peptide Amphiphiles)를 이용한 나노튜브의 제작에 성공하였다. 그러나 이 방법 역시 대단히 비싸고, 실용화하는데 어려움이 있으며, 튜브의 사이즈도 4nm 정도로 크지 않다. Zollfrank 일행은 (C. Zollfrank, H. Scheel, P. Greil, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 984-987) 글루코스아민(glucoseamine)을 합성하여 이를 이용한 나노튜브의 제작하였다. 이 방법은 세공이 막혀있으며, 합성이 용이하지 않는 문제점이 있다. 튜브사이즈도 3nm 정도로 크지 않다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<8> 본 발명의 목적은 펩타이드 계면활성제를 이용한 졸-겔 주형법으로 하여 실리카나노튜브를 제조하는 방법을 제공하려고 하는 것이다.

<9> 본 발명자는 펩타이드 계면활성제를 주형으로 하는 유기 졸 시스템의 용액상에서 테트라에톡시오르소실리케이 트(tetraethoxyorthosilicate, TEOS)을 공축합하여 실리카나노튜브를 제조하는 방법을 제공하게 되었다.

과제 해결수단

<10> 본 발명은 1)주형으로 사용하는 글리실 C_6-C_{16} 알킬아미드를 알코올 수용액에 가열용해시키는 단계; 2)상기 알코올 수용액을 일정온도로 유지시키는 단계; 3)상기 알코올 수용액에 글리실 C_6-C_{16} 알킬아미드:무기 실리카 전구체 몰 비율을 4~10의 범위에서 무기 실리카 전구체를 가하고 가열한 뒤 정치시키는 단계; 및 4)알코올로 세척하는 단계로 이루어지는 실리카 나노튜브를 제조하는 방법을 제공한다.

<11> 상기 1)단계와 2)단계에서 펩타이드와 아민기를 포함하는 펩타이드 양친성화합물을 이용하여 튜브형 주형을 제조하고 온도의 변화를 이용하여 펩타이드 양친성화합물의 자기조립 튜브형태를 변형하여 제조한다. 상기 3)단계는 상온, 수열 또는 마이크로웨이브 조사환경에서 공축합한다. 상기 3)단계를 이용하여 용액에 펩타이드 양친성화합물과 테트라에톡시오르소실리케이 트와 같은 무기 실리카 전구체의 공중합체를 제조하고 상기 4)단계에 의하여 상기 펩타이드 양친성화합물로 형성된 내부주형을 제거하게 된다.

<12> 상기 글리실 C_6-C_{16} 알킬아미드는 바람직하게는 글리실도데실아미드이고 상기 알코올이 에탄올이고 상기 무기 실리카 전구체는 바람직하게는 테트라알콕시에톡시오르소실리케이 트, 가장 바람직하게는 테트라에톡시오르소실리케이 트이다.

<13> 상기 2) 단계에서 상온으로 유지하면 세공크기가 1-5nm, 바람직하게는, 2-4nm의 실리카 나노튜브가 제조된다. 상기 2) 단계에서 0~5℃, 바람직하게는 대략 2℃으로 유지하면 세공크기가 20-50nm, 바람직하게는 40-50nm의

실리카 나노튜브가 제조된다. 본 명세서에서 “SNT-1”은 “수 나노미터의 세공크기를 가진 실리카 나노튜브”를 의미하며 “SNT-2”는 “수십 나노미터의 세공크기를 가진 실리카 나노튜브”를 지칭한다.

효 과

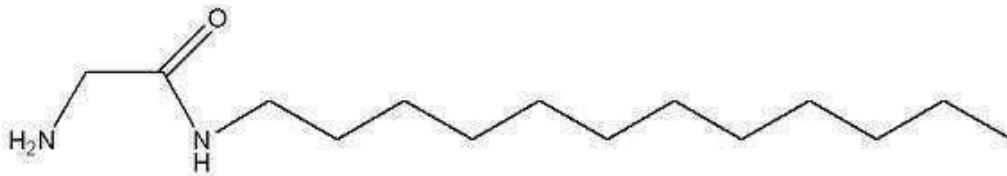
- <14> 본 발명의 펩타이드 계면활성제의 온도에 따른 자기조립현상의 차이를 이용하여 온도 조절을 통해 두가지 종류의 실리카 나노튜브를 동시에 제공할 수 있었다. 본 발명에서 중성조건, 상온에서의 실리카 구조물의 합성은 이 물질의 직접합성에서 환경적인, 에너지 절감 측면에서 매우 중요하며, 상대적으로 값비싼 계면활성제를 유기용매로 쉽게 회수하여 사용할 수 있다는 점도 경제적, 환경적으로 많은 이점이 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <15> 본 발명의 바람직한 실시양태를 도1에 예시하여 설명한다, 이하 실시예에 본 발명을 더 상세히 설명한다. 단, 이들 실시예는 본 발명의 예시적인 기재일 뿐이며 본 발명의 범위가 이들 실시예에 국한되는 것은 아니다.

- <16> 실시예 1 : 실리카 나노튜브 (SNT-1) 제조

화학식 1



- <17>
- <18> 상기 화학식 1의 화합물을 겔형성제 (gel-generator)로 1mmol을 사용하고, 물 20ml 와 에탄올 2ml을 첨가하여 60℃에서 용액이 투명해질 때까지 가열하고, 여기에 TEOS (tetraethoxyorthosilicate) 4mmol을 더 첨가하여 다시 용액이 투명해질 때까지 가열하고, 이를 상온, 정지상태(static condition)에서 3일간 보관하였다. 마지막으로 에탄올을 이용하여 화합물 1을 회수하고, 실리카나노튜브 (silica nanotube-1, SNT-1)를 제조하였다.
- <19> 결정을 TEM으로 분석하였다. 10-30nm의 외경크기와 2-3nm의 내경크기를 가진 실리카 나노튜브임을 도2의 이미지는 보여준다. 결정형태를 가진 외벽과 긴 채널형의 나노튜브였다. 질소 흡착 분석을 바렛, 조이너와 할렌다 (Barrett, Joyner and Halenda)방법으로 수행하였다. BET 표면적은 $685\text{m}^2/\text{g}$, 세공부피는 $0.85\text{cm}^3/\text{g}$, 세공크기는 2.8nm였다.

- <20> 실시예 2 : 실리카 나노튜브 (SNT-2) 제조

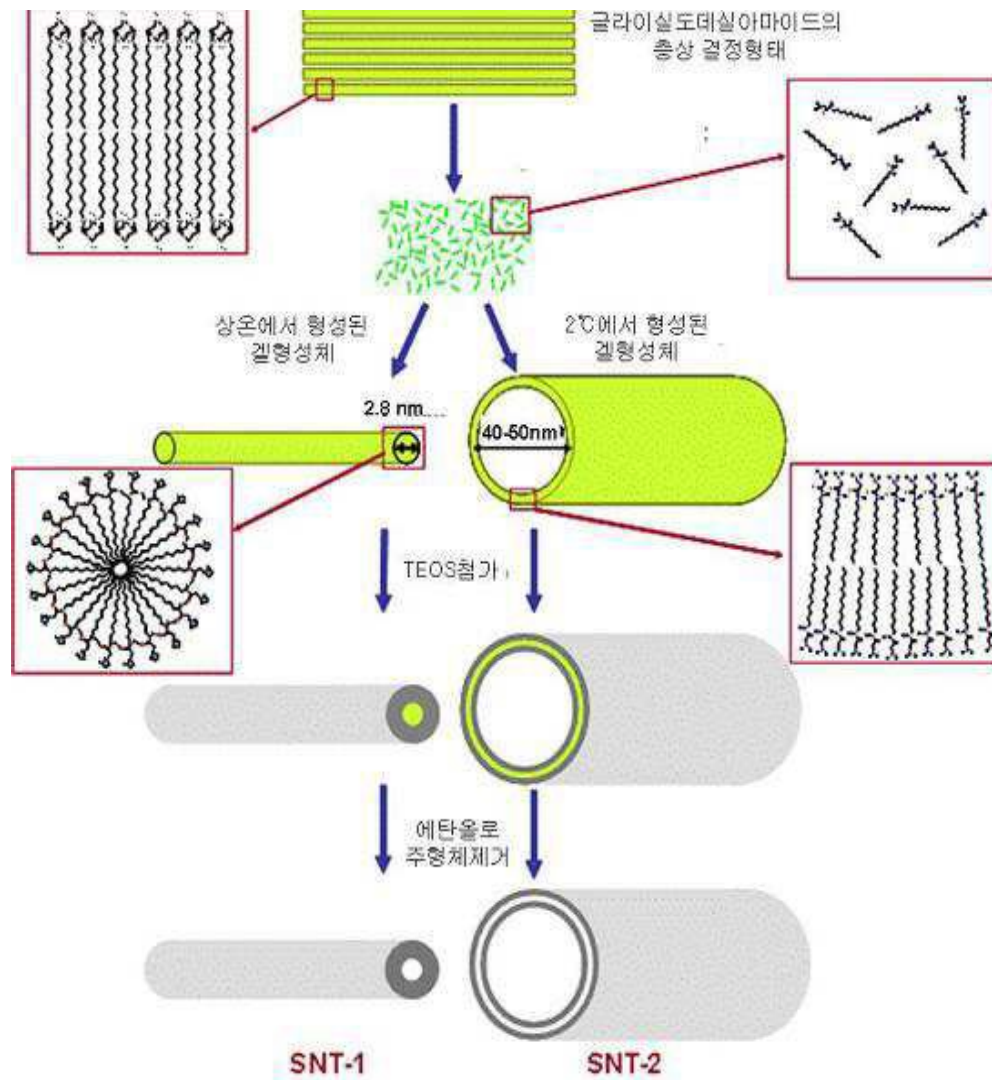
- <21> 상기와 동일한 화합물인 상기 화학식 1의 화합물을 겔형성제 (gel-generator)로 1mmol을 사용하고, 물 20ml와 에탄올 2ml를 첨가하여 60℃에서 용액이 투명해질 때까지 가열한 다음, 이를 2℃에서 1시간정도 교반하면서 유지한다. 여기에 TEOS (tetraethoxysilane) 4mmol을 더 첨가하여 1시간정도 강하게 교반하고, 이를 상온, 정지상태(static condition)에서 3일간 보관하였다. 마지막으로 에탄올을 이용하여 화합물 1을 회수하고, 실리카나노튜브(silica naotube-2, SNT-2)를 제조하였다.
- <22> 결정을 TEM으로 분석하였다. 70-80nm의 외경크기와 40-50nm의 내경크기를 가진 실리카 나노튜브임을 도2의 이미지는 보여준다. 결정형태를 가진 외벽과 긴 채널형의 나노튜브다. 질소 흡착 분석을 바렛, 조이너와 할렌다 (Barrett, Joyner and Halenda)방법으로 수행하였다. BET 표면적은 $395\text{m}^2/\text{g}$, 세공부피는 $1.12\text{cm}^3/\text{g}$, 세공크기는 45nm였다.

도면의 간단한 설명

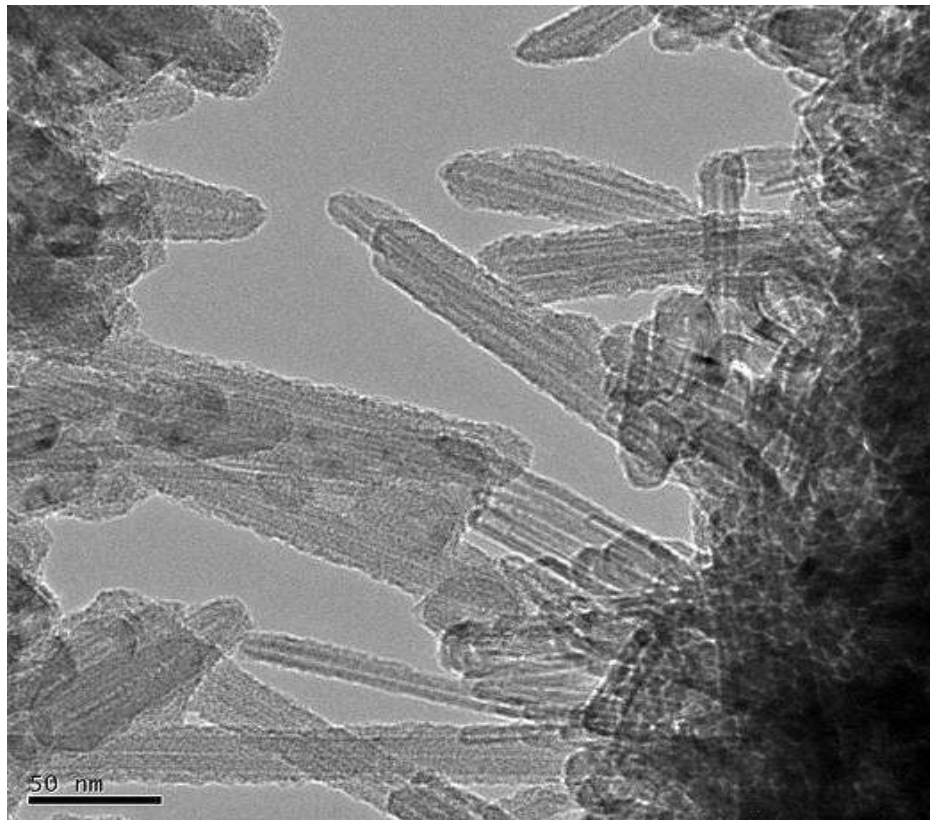
- <23> 도1은 본 발명의 나노튜브 제조공정에 대하여 도시화 한 것이다.
- <24> 도2, 도4는 본 발명의 실시 예1에 의한 세공크기 2-4nm를 가진 긴채널의 실리카나노튜브의 SEM, TEM이미지
- <25> 도3, 도5는 본 발명의 실시 예2에 의한 세공크기 40-50nm를 가진 긴 채널의 실리카 나노튜브의 SEM, TEM이미지
- <26>

도면

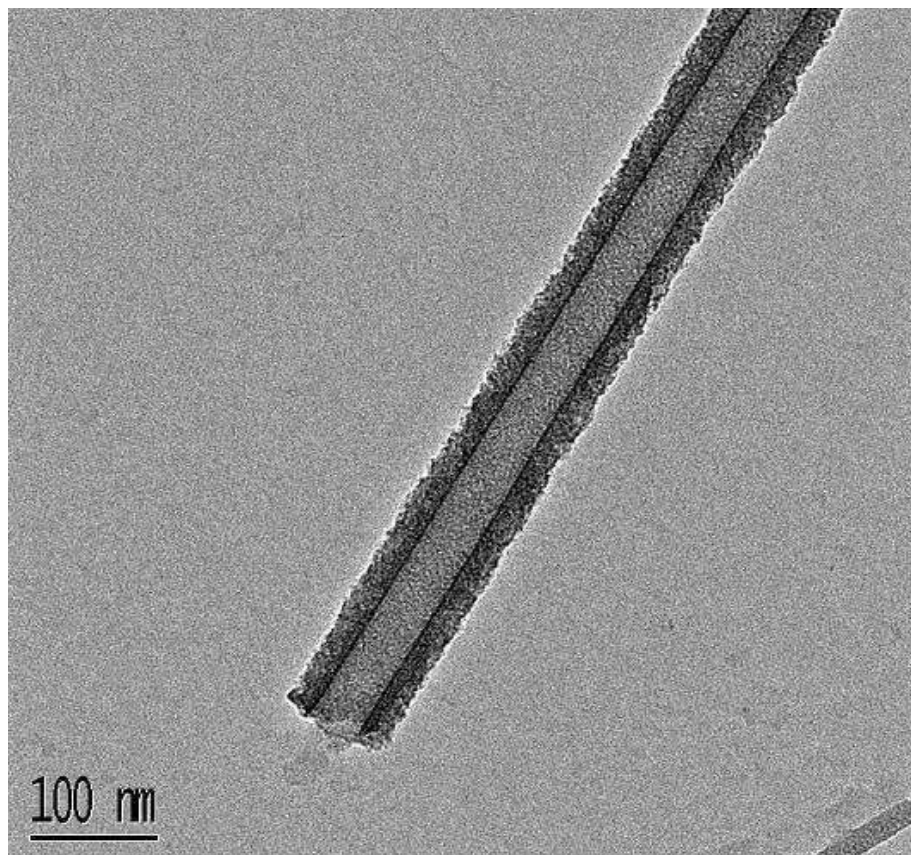
도면1



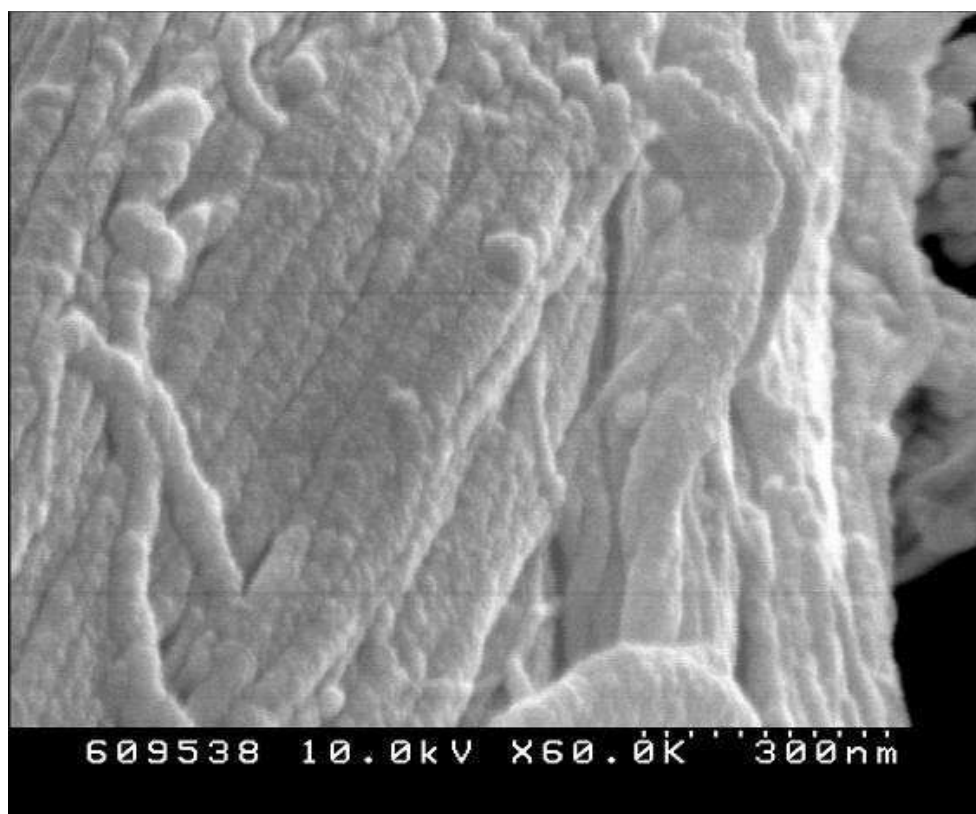
도면2



도면3



도면4



도면5

