



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0127871
(43) 공개일자 2016년11월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 33/18 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C01B 33/18 (2013.01)
C01P 2004/34 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0058883

(22) 출원일자 2015년04월27일

심사청구일자 2015년04월27일

(71) 출원인

계명대학교 산학협력단

대구광역시 달서구 달구벌대로 1095 (신당동)

(72) 발명자

배재영

대구광역시 수성구 동대구로 376 102동 3004호
(범어동, 범어숲화성파크드림S)

윤태관

대구광역시 달서구 월서로 14 102동 2205호 (상
인동, 상인역e편한세상1단지아파트)

진현탁

경상북도 구미시 박정희로 616 303동 1801호 (송
정동, 푸르지오캐슬C단지아파트)

(74) 대리인

김일환

전체 청구항 수 : 총 9 항

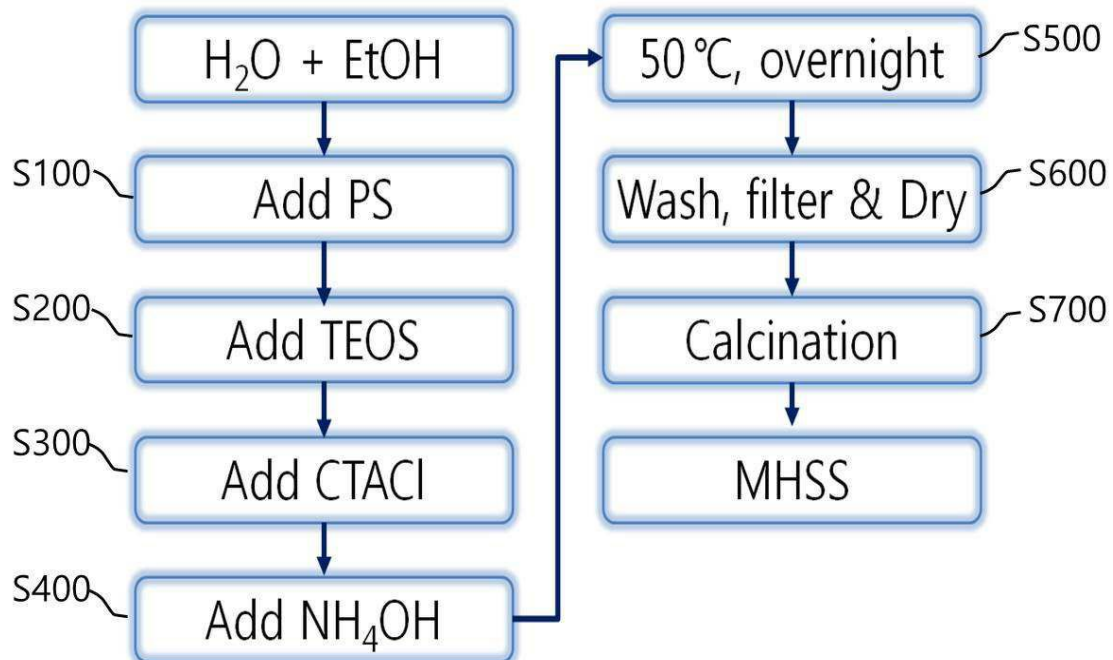
(54) 발명의 명칭 저온 합성 메조기공 중공형 나노 실리카 물질 합성방법 및 그 방법으로 제조된 나노 실리카 물질

(57) 요약

본 발명은 저온 합성 메조기공 중공형 나노 실리카 물질 합성방법에 관한 것으로, (a) 에탄올 수용액에 폴리스티렌(PS) 입자를 분산시키는 단계; (b) 분산된 용액에 TEOS(Tetraethylorthosilcate)를 첨가하여 교반하는 단계; (c) 상기 TEOS가 첨가된 용액에 계면활성제를 첨가하여 교반하는 단계; (d) 암모니아수를 첨가하여 혼합용액 형

(뒷면에 계속)

대표도 - 도2



성하는 단계; (e) 상기 혼합용액을 교반하는 단계; (f) 교반된 혼합용액을 세척하고 필터링한 후, 건조시키는 단계; 및 (g) 건조된 시료를 소성하는 단계를 포함하되, 상기 TEOS의 농도 또는 소성온도로 나노 실리카 물질의 셸 두께를 조절하는 것을 특징으로 한다.

이와 같은 본 발명은, 코어 물질을 저온에서 합성하여 TEOS 및 소성온도의 조절을 통해 코어 물질의 셸(shell)두께를 조절하여 다양한 크기의 코어물질을 용이하게 합성할 수 있는 합성방법 및 그 방법으로 제조된 양질의 메조기공 중공형 나노 실리카 물질을 제공한다.

(52) CPC특허분류

C01P 2004/64 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014-0087

부처명 한국연구재단

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 일반연구자지원사업

연구과제명 높은 광전변환효율을 위한 염료감응형태양전지의 광전극소재용 다기능성유-무기 하이브리드 나노복합체 연구

기 여 율 1/1

주관기관 계명대학교 산학협력단

연구기간 2014.05.01 ~ 2015.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 에탄올 수용액에 폴리스티렌(PS) 입자를 분산시키는 단계;
 - (b) 분산된 용액에 TEOS(Tetraethylorthosilcate)를 첨가하여 교반하는 단계;
 - (c) 상기 TEOS가 첨가된 용액에 계면활성제를 첨가하여 교반하는 단계;
 - (d) 암모니아수를 첨가하여 혼합용액 형성하는 단계;
 - (e) 상기 혼합용액을 교반하는 단계;
 - (f) 교반된 혼합용액을 세척하고 필터링한 후, 건조시키는 단계; 및
 - (g) 건조된 시료를 소성하는 단계를 포함하되,
- 상기 TEOS의 농도 또는 소성온도로 나노 실리카 물질의 셸 두께를 조절하는 것을 특징으로 하는 저온 합성 메조기공 중공형 나노 실리카 물질 합성방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 계면활성제는 CTACI(cetyltrimethylammonium chloride)인 것을 특징으로 하는 저온 합성 메조기공 중공형 나노 실리카 물질 합성방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 CTACI 대비 상기 TEOS의 몰농도를 0.04M 내지 0.08M의 범위에서 첨가하는 것을 특징으로 하는 저온 합성 메조기공 중공형 나노 실리카 물질 합성방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

셸(shell)의 두께가 30nm 내지 150nm인 상기 나노 실리카 물질이 합성되는 것을 특징으로 하는 저온 합성 메조기공 중공형 나노 실리카 물질 합성방법.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 (b) 단계는,

분산된 용액에 TEOS(Tetraethylorthosilcate)를 8ml 내지 16ml를 첨가하여 교반하는 단계인 것을 특징으로 하는 저온 합성 메조기공 중공형 나노 실리카 물질 합성방법.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 (d) 단계는,

상기 암모니아수는 상기 TEOS와 부피 비율을 1:1로 하여 첨가되는 것을 특징으로 하는 저온 합성 메조기공 중공형 나노 실리카 물질 합성방법.

청구항 7

제3항에 있어서,

상기 (e) 단계는,

상기 혼합용액을 50℃에서 15시간 동안 교반하는 단계인 것을 특징으로 하는 저온 합성 메조기공 중공형 나노 실리카 물질 합성방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 (g) 단계는,

상기 건조된 시료를 소성온도 600℃ 내지 700℃로 소성하는 단계인 것을 특징으로 하는 저온 합성 메조기공 중공형 나노 실리카 물질 합성방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항의 방법으로 제조된 것을 특징으로 하는 저온 합성 메조기공 중공형 나노 실리카 물질.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 나노 실리카 물질 합성방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 용이하게 코어 물질과 셸 두께를 조절하여 전체 크기를 조절할 수 있는 저온 합성 메조기공 중공형 나노 실리카 물질 합성방법 및 그 방법으로 제조된 나노 실리카 물질에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 코어-셸 나노 입자는 광 결정(photonic crystal), 촉매, 약물 전달(drug delivery), 화장품 또는 기능성 코팅 소재 등의 다양한 분야에 적용 가능하다. 이러한 코어-셸 나노 입자는 일반적으로 소정의 나노 입자를 코어로 포함하고, 이러한 코어 표면을 다른 물질로 코팅하여 제조한다. 이러한 코어-셸 나노 입자의 물리화학적 특성은 코어 또는 코어를 둘러싸는 코팅층(즉, 셸)의 조성, 크기 또는 구조 등을 미세 튜닝(fine-tuning)함으로써 조절할 수 있다.

[0003] 예를 들어, 셸은 코어 나노 입자의 안정성, 분산성을 향상시킬 수 있으며, 코어 나노 입자의 표면 전하, 기능성(functionality) 또는 반응성(reactivity) 등을 조절할 수 있다. 또한, 셸을 이루는 물질에 따라 자성(magnetic property), 광학물성(optical property) 또는 촉매 기능 등이 부여된 코어-셸 나노 입자를 제조할 수도 있다.

[0004] 선행 연구 논문(Frank Caruso, Advanced materials, 2001, vol 13, No 1.11-22)에는 다양한 종류의 코어-셸 나노 입자가 소개되어 있는데, 예를 들어, α -Fe₂O₃, CeO₂ 또는 SiO₂ 나노 입자에 폴리피롤(polypyrrole)이 코팅된 코어-셸 나노 입자, α -Fe₂O₃, 금(Au) 혹은 은(Ag) 나노 입자에 SiO₂가 코팅된 코어-셸 나노 입자 또는 SiO₂

나노 입자에 금(Au)이 코팅된 코어-셸 나노 입자 등이 소개되어 있다.

- [0005] 한편, 코어-셸 나노 입자의 특별한 예로서, 코어 나노 입자의 전부가 제거된 중공 형태의 입자 또는 상기 코어 나노 입자의 일부가 제거되어 그 내부에 일정한 중공을 갖는 입자 등이 있다. 이러한 중공 형태의 코어-셸 나노 입자는 높은 공극률이 요구되는 저굴절 소재나 단일 소재 또는 약물 전달 캡슐 등에 적용 가능하다.
- [0006] 이러한 중공 형태의 코어-셸 나노 입자의 전형적인 형태는 코어가 비어 있고 이러한 코어가 단일막으로 이루어진 셸로 둘러싸인 형태인데, 종래부터 셸이 실리카 또는 불화마그네슘 등의 단일막으로 이루어진 상기 중공 형태의 코어-셸 나노 입자 및 이의 제조 방법이 다양하게 제안된 바 있다.
- [0007] 예를 들어, 일본 공개특허공보 JP 2002-160907 호에는, 코어가 중공 형태를 띄고 있으며, 이러한 코어가 실리카막의 셸로 둘러싸인 중공 실리카 입자 및 이의 제조 방법이 개시되어 있다. 또한, 미국 공개특허공보 US 2005-0244322A1에는, 코어가 중공 형태를 띄고 있고, 셸이 다수의 채널을 갖는 다공질 실리카막으로 이루어져 상기 중공 형태의 코어를 둘러싸고 있는 중공 실리카 입자 및 이의 제조 방법이 개시되어 있다.
- [0008] 또한, 한국 등록특허공보 제 0628033 호에는, 마찬가지로 코어가 중공 형태를 띄고 있으며, 이러한 코어가 불화마그네슘막의 셸로 둘러싸인 중공 불화마그네슘 입자 및 이의 제조 방법이 개시되어 있다.
- [0009] 이처럼, 종래의 중공 실리카 입자 또는 중공 불화마그네슘 입자는 모두 중공 형태의 코어를 단일 실리카막 또는 불화마그네슘막으로 이루어진 셸이 둘러싼 형태를 띄고 있으며, 이러한 단일 실리카막 또는 불화마그네슘막은 치밀한 구조를 띄거나(도 1의 (a)) 다공질 구조를 띌 수 있다(도 1의 (b)).
- [0010] 그러나, 산업에 다양하게 활용되는 중공형 실리카 입자(hollow silica spheres:HSS)는 사용되는 목적, 용도에 따라 그 입자 크기를 달리해야 한다. HSS 입자 크기는 합성에 사용되는 코어에 의해 영향을 받기 때문에, 다양한 크기의 HSS 입자를 다양한 합성방법을 이용하여 용이하게 합성할 수 있는 방법이 요구되는 실정이다. 특히 100nm 이하의 HSS 입자의 합성에 큰 어려움이 있었다.
- [0011] 그리고 종래에 제시된 특허 및 논문에서는 코어 형태를 이루는 물질을 무기물 입자를 쓰거나 탄소(Carbon) 구형체를 써서 코어를 형성하고, 그 주위로 실리카 입자를 입힌 뒤 무기물 입자를 제거하여 얻는 형태이고, 무기물 및 탄소(Carbon) 구형체를 제조할 때에도 수열합성 등 복잡한 공정이 들어가고 이를 제거할 때에도, 무기물 입자(ex> Al2O3)를 사용할 경우 강산을 이용하여 무기물 입자를 제거하거나, 탄소(Carbon) 구형체의 경우 높은 온도를 사용하여 제거하는 공정을 가지게 됨으로써, 그 공정이 어렵고 복잡하다는 문제점이 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제0628033호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 상술한 문제를 해결하고자 하는 본 발명의 과제는 코어 물질을 저온에서 합성하고 첨가물질 또는 공정온도를 용이하게 조절하여 다양한 크기의 코어물질을 합성하는 방법 및 그 방법으로 합성된 메조기공 중공형 나노 실리카 물질을 제공하고자 함이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상술한 과제를 해결하고자 하는 본 발명의 제1 특징은, (a) 에탄올 수용액에 폴리스티렌(PS) 입자를 분산시키는 단계; (b) 분산된 용액에 TEOS(Tetraethylorthosilicate)를 첨가하여 교반하는 단계; (c) 상기 TEOS가 첨가된 용액에 계면활성제를 첨가하여 교반하는 단계; (d) 암모니아수를 첨가하여 혼합용액 형성하는 단계; (e) 상기 혼합용액을 교반하는 단계; (f) 교반된 혼합용액을 세척하고 필터링한 후, 건조시키는 단계; 및 (g) 건조된 시료를 소성하는 단계를 포함하되, 상기 TEOS의 농도 또는 소성온도로 나노 실리카 물질의 셸 두께를 조절하는 것이다.
- [0015] 여기서, 상기 계면활성제는 CTACI(cetyltrimethylammonium chloride)인 것이 바람직하고, 상기 CTACI 몰 비율

대비 상기 TEOS의 몰농도를 0.04M 내지 0.08M의 범위에서 첨가하여 쉘 두께를 조절하는 것이 바람직하다.

[0016] 또한, 쉘(shell)의 두께가 30nm 내지 150nm인 상기 나노 실리카 물질이 합성되는 것이 바람직하고, 상기 (b) 단계는, 분산된 용액에 TEOS(Tetraethylorthosilcate)를 8ml 내지 16ml를 첨가하여 교반하는 단계인 것이 바람직하다.

[0017] 더하여, 바람직하게는 상기 (d) 단계는, 상기 암모니아수는 상기 TEOS와 부피 비율을 1:1로 하여 첨가되는 것일 수 있고, 상기 (e) 단계는, 상기 혼합용액을 50℃에서 15시간 동안 교반하는 단계인 것일 수 있으며, 상기 (g) 단계는, 상기 건조된 시료를 소성온도 600℃ 내지 700℃로 소성하는 단계인 것일 수 있다.

[0018] 그리고, 본 발명의 제2 특징은, 상술한 방법으로 제조된 것을 특징으로 하는 저온 합성 메조기공 중공형 나노 실리카 물질을 그 특징으로 한다.

발명의 효과

[0019] 이와 같이 본 발명은, 코어 물질을 저온에서 합성하여 TEOS 및 소성온도의 조절을 통해 코어 물질의 쉘(shell)두께를 조절하여 다양한 크기의 코어물질을 용이하게 합성할 수 있는 합성방법 및 그 방법으로 제조된 양질의 메조기공 중공형 나노 실리카 물질을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 종래의 코어 쉘 구조를 갖는 중공형 나노 실리카 입자의 구조를 나타낸 도면이고,
도 2는 본 발명의 실시예에 따른 저온 합성 메조기공 중공형 나노 실리카 물질 합성방법의 흐름을 나타낸 도면이고,

도 3은 메조기공 중공형 실리카 시료의 TGA 분석 그래프,

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 저온 합성 메조기공 중공형 나노 실리카 물질 합성방법을 사용하여 합성된 MHSS 물질의 TEM 사진이고,

도 5는 본 발명의 실시예에 따른 저온 합성 메조기공 중공형 나노 실리카 물질 합성방법에서 CTACl의 몰 비율을 고정하고 TEOS 몰 농도를 증가하여 합성한 MHSS 물질의 TEM 사진이고,

도 6은 본 발명의 실시예에 따른 저온 합성 메조기공 중공형 나노 실리카 물질 합성방법에서 소성온도를 달리하여 합성한 MHSS 물질의 TEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 통해 설명될 것이다. 그러나 본 발명은 여기에서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 단지, 본 실시예들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 기술적 사상을 용이하게 실시할 수 있을 정도로 상세히 설명하기 위하여 제공되는 것이다.

[0022] 도면들에 있어서, 본 발명의 실시예들은 도시된 특정 형태로 제한되는 것이 아니며 명확성을 기하기 위하여 과장된 것이다. 또한 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호로 표시된 부분들은 동일한 구성요소를 나타낸다.

[0023] 본 명세서에서 "및/또는"이란 표현은 전후에 나열된 구성요소들 중 적어도 하나를 포함하는 의미로 사용된다. 또한, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 또한, 명세서에서 사용되는 "포함한다" 또는 "포함하는"으로 언급된 구성요소, 단계, 동작 및 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작, 소자 및 장치의 존재 또는 추가를 의미한다.

[0024] 이하에서 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.

[0025] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 저온 합성 메조기공 중공형 나노 실리카 물질 합성방법의 흐름을 나타낸 도면이다. 도 2에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 중공형 나노 실리카 물질 합성방법은, (a) 에탄올 수용액에 폴리스티렌(PS) 입자를 분산시키는 단계(S100); (b) 분산된 용액에 TEOS(Tetraethylorthosilcate)를 첨가하여 교반하는 단계(S200); (c) 상기 TEOS가 첨가된 용액에 계면활성제를 첨가하여 교반하는 단계(S300); (d) 암모니아수를 첨가하여 혼합용액 형성하는 단계(S400); (e) 상기 혼합용액을 교반하는 단계(S500); (f) 교반된

혼합용액을 세척하고 필터링한 후, 건조시키는 단계(S600); 및 (g) 건조된 시료를 소성하는 단계(S700)를 포함 하되, 상기 TEOS의 농도 또는 소성온도로 나노 실리카 물질의 셸 두께를 조절하는 것을 특징으로 한다.

[0026] 상술한 바와 같이 산업에 다양하게 활용되는 메조기공 중공형 나노 실리카 입자(Mesoporous hollow silical spheres:MHSS)는 사용되는 목적, 용도에 따라 그 입자 크기를 달리해야 한다.

[0027] 이를 위해, MHSS 입자 크기에 그 합성에 사용되는 코어 물질에 의해 가장 크게 영향을 받으므로, 코어 물질의 크기를 조절하여 합성하는 것이 중요하다.

[0028] 또한, 코어 물질을 저온에서 합성하여 TEOS 및 소성온도의 조절을 통해 코어 물질의 셸(shell)두께를 조절하여 다양한 크기의 코어물질을 합성하는 방법을 제안한다.

[0029] 메조기공 중공형 나노 실리카(MHSS) 합성공정

[0030] 실험방법

[0031] 본 발명의 실시예에서는 실리카 전구체로는 tetraethylorthosilicate (TEOS, 98 %, Sigma-Aldrich)를 사용하였고, 메조기공을 만들기 위하여 양이온 계면활성제인 cetyltrimethylammonium chloride (CTACl, 25 wt%, Sigma-Aldrich)를 사용하였다. 증류수와 에탄올(EtOH, 94.0%, Duksan)을 혼합하여 만들어진 용매에 합성된 PS 입자를 첨가한 후 분산이 잘되도록 교반을 시켜준다. 이때, 증류수와 에탄올의 부피비율은 1:0.6으로 설정하는 것이 바람직하다.

[0032] 이후, TEOS 8~16 mL를 첨가하고 10분간 교반시킨 다음에 CTACl을 첨가하였고 암모니아수(NH₄OH, 27%, Duksan)는 TEOS와 부피 비율을 1:1로 맞추어 준다. 이때, 암모니아수의 pH를 8~9 범위로 설정하고, 반응 온도를 50℃로 유지한 다음 15 시간내지 18시간 동안 교반해 준다.

[0033] PS 입자 첨가

[0034] 먼저 (a) 단계로서, 준비된 폴리스티렌(PS) 입자를 물과 에탄올(EtOH)이 혼합된 용매에 분산시킨다.

[0035] TEOS 첨가

[0036] (b) 단계로서, PS 입자가 분산된 용액에 Tetraethylorthosilicate(이하 TEOS)를 첨가한다. TEOS는 실리카 전구체로는 tetraethylorthosilicate (TEOS, 98 %, Sigma-Aldrich)를 사용한다. 그리고 나서, 첨가된 혼합용액을 약 500~700rpm의 속도로 상온에서 수분간 교반을 실시한다.

[0037] 본 발명의 실시예에서는 나노 실리카 물질의 크기를 조절하기 위해, 전구체인 TEOS의 농도를 조절하여 코어물질의 셸(shell)의 크기를 조절하는 방법을 제안한다. 본 발명의 실시예에서는 SiO₂와 CTACl의 몰 농도비를 1:0.1로 고정시킨 후 TEOS의 농도를 0.04M 내지 0.08M로 조절하여 코어물질 셸 두께를 32nm 내지 150nm 범위 내에서 조절 가능함을 확인하였다.

[0038] 계면활성제 첨가

[0039] (c) 단계로서, 상기 교반된 용액에 계면활성제를 첨가하는데, 본 발명의 실시예에서는 계면활성제로 cetyltrimethylammonium chloride (CTACl, 25 wt%, Sigma-Aldrich)를 사용하였다. 그리고, 상기 CTACl이 첨가된 용액을 다시 수분간 교반한다.

[0040] 암모니아수 첨가

[0041] (d) 단계로서, 균일하게 교반된 용액에 암모니아수를 첨가한다. 이때, 암모니아수의 pH를 8~9 범위로 설정하고, 암모니아수가 첨가되게 되면 마이셀 주위로 안착된 가수분해된 실리카가 중합반응을 실시하여 실리카 입자로 형

성되게 된다. 암모니아수 첨가시 암모니아수는 3%로 희석된 것을 사용하고 드롭와이즈(dropwise)로 하여 소량씩 첨가하여야 하며 그 속도는 10~20 mL/min으로 조절하여 첨가하도록 한다. 이는 이보다 빠르게 첨가하거나, 희석되지 않은 암모니아수를 사용할 시에는 중합반응의 속도가 빠르게 되므로, 실리카 나노입자가 빠르게 형성되면서 마이셀 구조를 무너뜨릴 수 있는 위험이 있기 때문이다.

[0042] 교반

[0043] (e) 단계로서, 상기 물질들이 첨가된 용액을 잘 섞은 다음 50℃를 유지하여 15시간 동안 교반해준다.

[0044] 세척, 필터링 및 건조

[0045] 그리고 나서 (f) 단계로서, 세척과 필터링, 건조한다.

[0046] 소성

[0047] 마지막(g) 단계로, 건조된 시료는 공기중에서 600℃ ~900℃로 5시간 동안 열처리하여 소성과정을 진행한다. 열처리를 하게 되면 코어 물질과 계면활성제가 제거되어 내부가 비워지면서 열에너지로 인해 중합된 실리카가 좀 더 강한 구조를 이루게 된다.

[0048] 도 3은 메조기공 중공형 실리카 시료의 TGA 분석 그래프이며, 도 3의 TGA 분석결과에 따르면, 100℃ 이하에서 질량이 감소된 것은 시료표면에 H₂O가 제거된 것으로 보이며, 250℃ 부근에서 질량이 감소되어 600℃에서 안정화되는 것으로 보아 소성온도는 600℃ 이상으로 설정하는 것이 바람직하다.

[0049] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 저온 합성 메조기공 중공형 나노 실리카 물질 합성방법을 사용하여 합성된 MHSS 물질의 TEM 사진이다. 도 4에 나타난 바와 같이, 소성온도는 PS 입자가 제거되는 온도로 설정하여 소성함으로써(가령, 600℃ 이상), MHSS 물질이 일정한 쉘 두께를 가지고 형성되고 있음을 알 수 있다.

[0050] 본 발명의 실시예에 따른 메조기공 중공형 나노 실리카 물질의 크기를 조절하는 방법으로서, 소성온도를 달리하는 소성 공정을 통해 실리카 물질의 쉘 두께를 조절하여 크기를 조절할 수 있음을 확인하였다. 가령, 본 발명의 실시예에서는 소성온도가 600~900℃로 증가할수록 기공이 붕괴됨에 따라 shell 두께가 150~114 nm로 감소함을 확인하였다(도 6 참조).

[0051] 표 1은 본 발명의 실시예에 따른 저온 합성 메조기공 중공형 나노 실리카 물질 합성방법에서, 양이온 계면활성제인 CTACl을 사용하고 양이온 계면활성제와 실리카 전구체의 몰 비율을 0.1로 고정시킨 뒤 PS와 CTACl이 완전히 제거되는 600℃에서 소성을 하여 메조기공 중공형 실리카의 크기를 나타낸 것이다.

표 1

샘플	기공크기 (nm)	TEOS 농도 (M)	셸 두께 (nm)	구체 크기 (nm)
MHSS	152	0.04	67	286
MHSS	161	0.06	92	345
MHSS	148	0.08	105	358

[0053] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 저온 합성 메조기공 중공형 나노 실리카 물질 합성방법에서 CTACl의 몰 비율을 고정하고 TEOS 몰 농도를 증가하여 합성한 MHSS 물질의 TEM 사진이다.

[0054] 도 5에 나타난 바와 같이, (a) TEOS 몰 농도가 0.04 M인 경우 내경의 크기는 152 nm로 나타났으며, 셸의 두께는 67 nm이며 전체적인 구체의 크기는 286 nm이다. TEM 사진으로 메조 기공이 관측이 잘 되었으며, 또한, 메조기공 채널이 중심으로 향해 수직으로 나타난 것을 확인할 수 있다. (b) TEOS 몰 농도가 0.06 M인 경우 내경은 161 nm, 셸의 두께는 92 nm이며 전체적인 구체의 크기는 345 nm이다. (c) TEOS 몰 농도가 0.08 M인 경우 내경의 크기는 148 nm, 셸의 두께는 105 nm로 확인 되었으며 전체적인 구체의 크기는 358 nm이고, 중심을 향해 메조 기공

이 수직으로 채널이 형성되어 있음을 확인할 수 있다.

[0055] 표 1 및 도 5를 참조하면, 계면활성제인 CTACI의 몰 비율을 고정시키고, TEOS 몰 농도를 증가시키는 경우, 코어 물질의 셸 두께가 커지고 있는 것을 통해, 셸 두께를 조절하여 코어 물질의 전체 크기를 조절하는 것이 가능함을 알 수 있다.

[0056] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 저온 합성 메조기공 중공형 나노 실리카 물질 합성방법에서 소성온도를 달리하여 합성한 MHSS 물질의 TEM 사진이다. 도 6에 나타난 바와 같이, (a)는 600℃에서 소성한 것으로서 내경의 크기는 대략 252nm이고, 셸의 두께는 대략 150nm이고, (b)는 700℃에서 소성한 것으로서 내경의 크기는 대략 248nm이고, 셸의 두께는 대략 136nm이고, (c)는 800℃에서 소성한 것으로서 내경의 크기는 대략 245nm이고, 셸의 두께는 대략 128nm이고, (d) 900℃에서 소성한 것으로서 내경의 크기는 대략 243nm이고, 셸의 두께는 대략 114 nm에 해당한다. 이와 같이, 합성한 MHSS에서 소성 온도를 600℃에서 900℃로 증가시키기에 따라 셸 두께가 감소함을 알 수 있고, 셸 두께의 변화로 MHSS 물질의 전체 크기가 변화되고 있음을 명백히 알 수 있다.

[0057] 또한, 소성 온도가 증가하면 할수록 비표면적이 크게 줄어드는 것을 확인할 수 있는데, 이는 높은 온도에서 소성을 하게 되면 기공이 붕괴됨에 따라 기공의 부피가 줄어들게 되고 이에 따라 비표면적이 감소하게 된다. 표 1에서 N₂-sorption 결과를 정리한 것으로, CO₂ 흡착제의 용도에서는 비표면적이 주요지표에 해당된다.

표 2

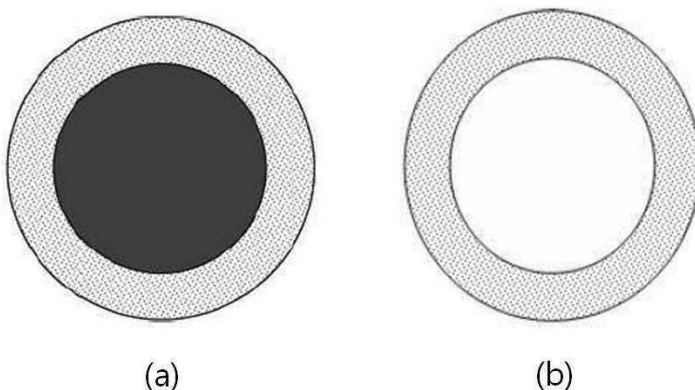
샘플	소성온도 (℃)	기공 크기 (nm)	기공 부피 (cc/g)	비표면적 (m ² /g)
MHSS	600	3.859	0.251	1384
MHSS	700	3.819	0.131	853
MHSS	800	3.820	0.093	150
MHSS	900	4.280	0.017	10

[0059] 이에 따라, 도 3, 도 6 및 표1을 참조하면, 흡착제로서의 메조기공 중공형 나노 실리카 물질의 용도를 고려하면, 소성온도는 600℃ 내지 700℃로 설정하는 것이 바람직하다.

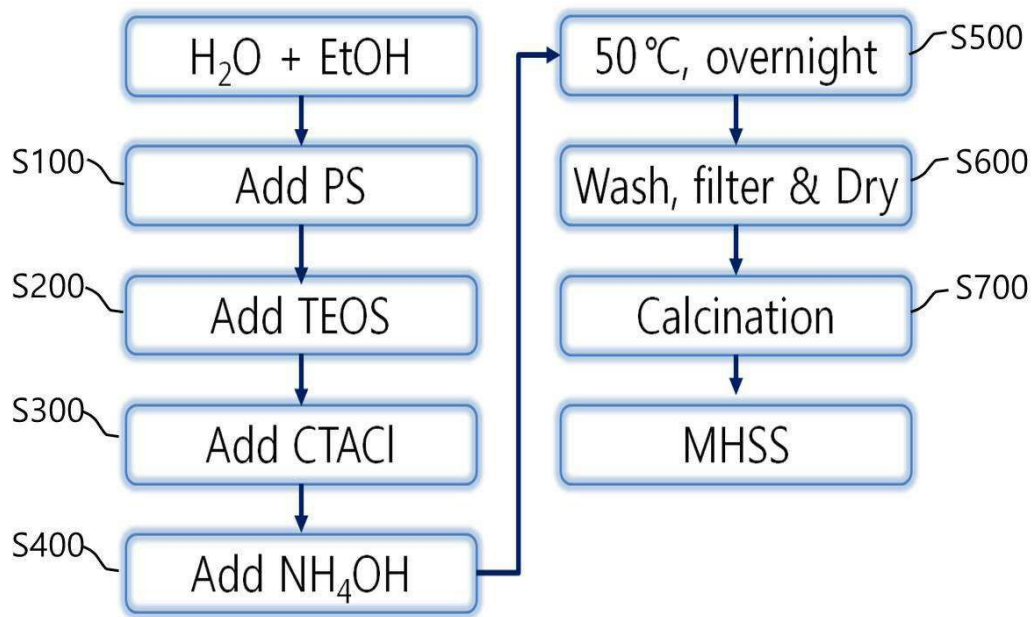
[0060] 이상의 설명에서 본 발명은 특정의 실시 예와 관련하여 도시 및 설명하였지만, 특허청구범위에 의해 나타난 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 한도 내에서 다양한 개조 및 변화가 가능하다는 것을 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구나 쉽게 알 수 있을 것이다.

도면

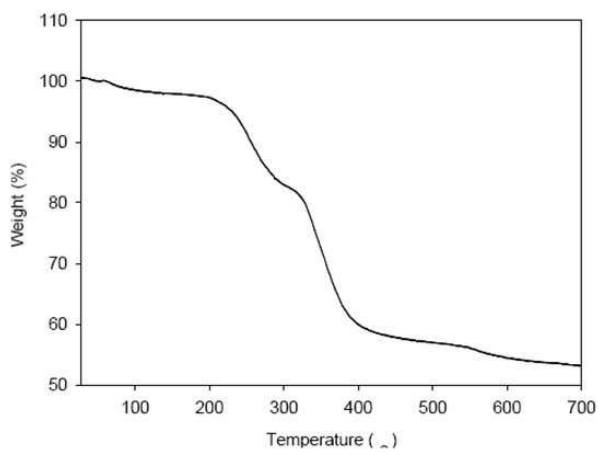
도면1



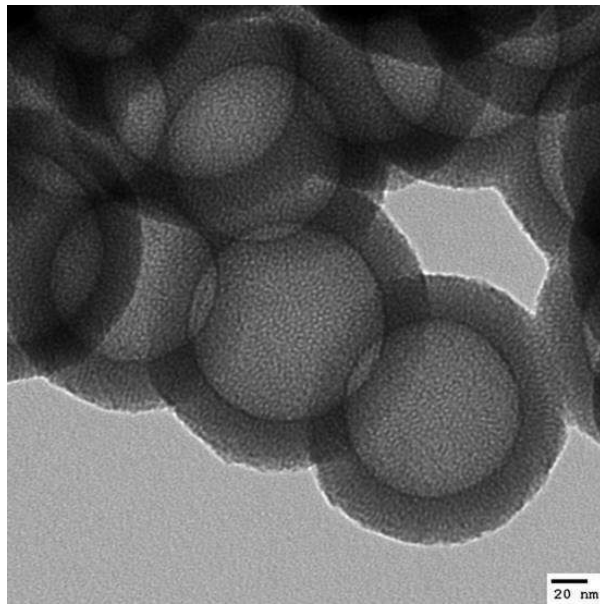
도면2



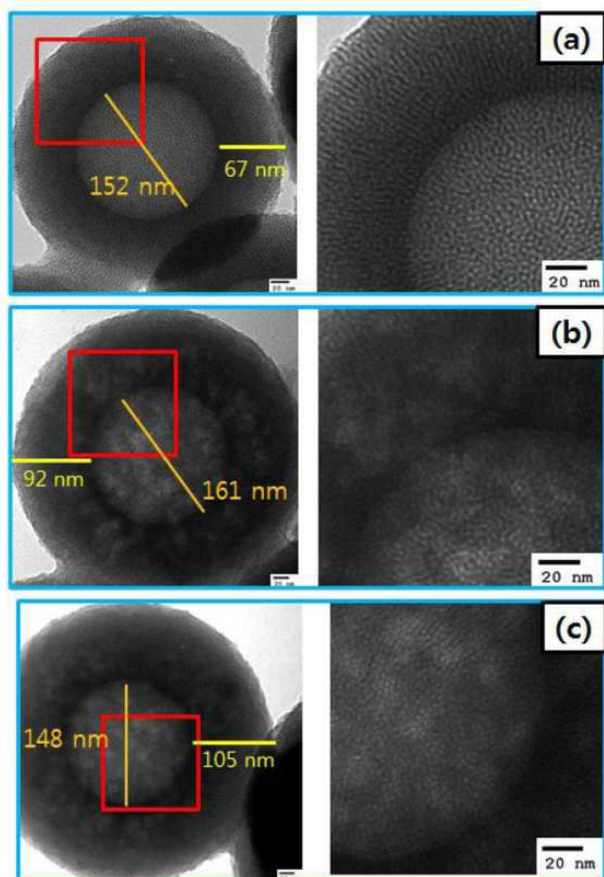
도면3



도면4



도면5



도면6

