



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0101743

(43) 공개일자 2015년09월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 33/12 (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)

C01G 5/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0023397

(22) 출원일자 2014년02월27일

심사청구일자 2014년02월27일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)

(72) 발명자

권용구

서울특별시 동작구 알마타길 37, 대림e편한세상아파트 104-2002 (대방동)

황보라

전라북도 전주시 완산구 서곡7길 18-9

(74) 대리인

김홍균

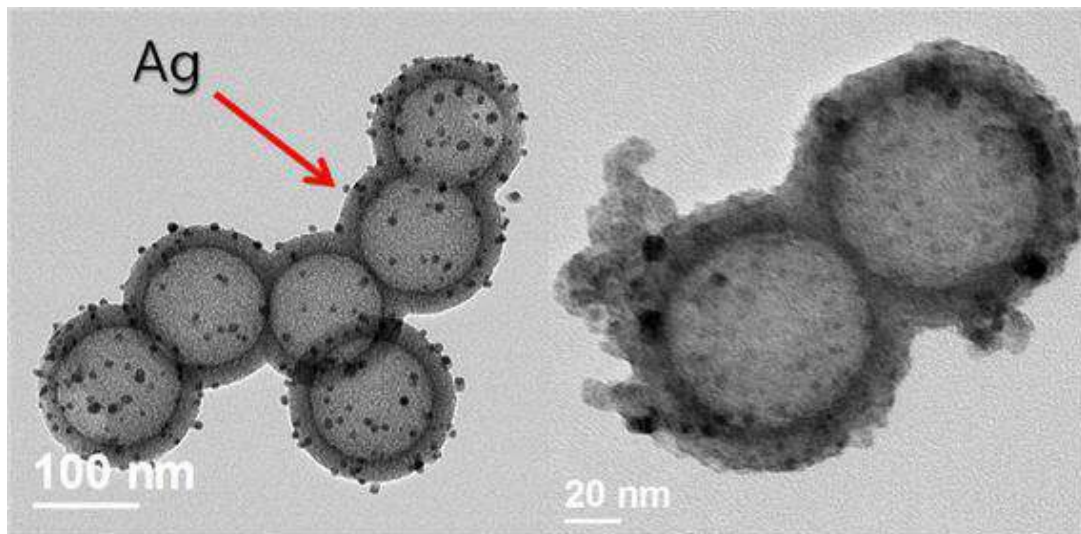
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 은 입자가 부착된 중공형 메조포러스 실리카 입자 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 은 입자가 부착된 중공형 메조포러스 실리카 입자 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 표면에 은이 고르게 부착되어 있고, 크기가 균일하며 중공 구조를 갖는 은 입자가 부착된 중공형 메조포러스 실리카 입자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 47512-01

부처명 환경부

연구관리전문기관 한국환경산업기술원

연구사업명 토양지하수오염방지기술개발사업

연구과제명 중금속 인식 펩타이드를 이용한 지하수내 중금속 검출 및 저감 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국환경산업기술원

연구기간 2012.04.01 ~ 2015.03.31

특허청구의 범위

청구항 1

은 입자가 부착된 중공형 메조포러스 실리카 입자의 제조방법에 있어서,

폴리스티렌과 계면활성제를 용매에 분산시켜 분산용액을 제조하는 단계;

상기 분산용액에 실리카 전구체를 첨가하고 교반하여 계면활성제가 형성하는 마이셀(Micelle)에 의하여 포어(Pore)를 가지는 코어-셸 구조의 메조포러스 실리카 입자를 제조하는 단계;

상기 코어-셸 구조의 메조포러스 실리카 입자에서 폴리스티렌 코어를 제거하여 중공형 메조포러스 실리카 입자를 형성하는 단계;

상기 중공형 메조포러스 실리카 입자와 싸이올(thiol)기를 포함하는 실란을 반응시켜 싸이올기로 개질된 중공형 메조포러스 실리카 입자를 형성하는 단계; 및

상기 싸이올기로 개질된 중공형 메조포러스 실리카 입자와 은 전구체를 반응시켜 실리카 셸 표면에 은 입자를 부착하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 은 입자가 부착된 중공형 메조포러스 실리카 입자의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 계면활성제는 헥사데실트리메틸암모늄 브로마이드인 것을 특징으로 하는 은 입자가 부착된 중공형 메조포러스 실리카 입자의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 실리카 전구체는 테트라에틸오르소 실리케이트인 것을 특징으로 하는 은 입자가 부착된 중공형 메조포러스 실리카 입자의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 싸이올(thiol)기를 포함하는 실란은 3-머캡토프로필트리메톡시실란인 것을 특징으로 하는 은 입자가 부착된 중공형 메조포러스 실리카 입자의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 은 전구체는 실버 퍼클로레이트(silver perchlorate)인 것을 특징으로 하는 은 입자가 부착된 중공형 메조포러스 실리카 입자의 제조방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 제조방법으로 제조되고, 입자크기가 20nm 내지 100 μ m인 것을 특징으로 하는 은 입자가 부착된 중공형 메조포러스 실리카 입자.

명세서

기술분야

본 발명은 은 입자가 부착된 중공형 메조포러스 실리카 입자 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 표면에 은이 고르게 부착되어 있고, 크기가 균일하며 중공 구조를 갖는 은 입자가 부착된 중공형 메조포러스 실리카 입자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 다공성 실리카에는 구조 내에 무질서한 기공들을 갖는 실리카 제로켈과 매우 균일한 기공 크기 및 배열을 갖는 메조포러스 실리카 등이 있다. 그 중에서도 메조포러스 실리카 나노입자는 90년대 초, 모빌사에서 액정 템플릿(liquid crystal template)를 사용하여 구조 내에 일정한 기공의 배열을 갖는 MCM-41(Mobile Composition of Matter-41)이라는 메조포러스 실리카를 최초로 합성한 이래 균일한 세공 크기, 높은 비 표면적, 큰 기공 부피 등으로 인하여, 촉매, 전기 및 광학 응용분야에 대한 많은 연구가 진행되었고, 의용재료 등의 분야에 새로운 나노소재로서의 활용가능성이 주목되고 있다.
- [0003] 한편, 폴리스티렌 나노입자와 계면활성제를 구조 유도 물질로 사용하여 폴리스티렌 코어/실리카 쉘 구조의 나노입자를 제조하고 고온에서 하소하여 중공형 메조포러스 실리카 나노입자를 제조하는 기술이 공개된 바 있다(대한민국 공개특허공보 제10-2013-0084871호).
- [0004] 또한, 이러한 나노입자는 그 자체로 사용될 수도 있지만 표면을 개질시켜 그 쓰임새를 다양하게 확장시킬 수 있다. 나노입자의 표면은 쓰임에 따라 아민기, 싸이올기 등 다양한 작용기로 개질될 수 있으며 이 작용기를 다른 화합물과 반응시켜 새로운 성질을 갖는 나노입자를 제조할 수 있다.
- [0005] 한편, 은(Silver)은 오래 전부터 거의 대부분의 병원균에 대하여 항균력을 가지는 것으로 입증되었다. 이러한 은에 나노기술을 적용하여 나노크기의 은을 제조하게 되면 넓어진 표면적으로 인하여 더욱 강력한 항균 및 살균 능력을 가지게 된다. 이러한 은 나노입자는 강력한 항균능력을 가지지만 인체에는 무해하기 때문에 각종 제품에 응용이 가능하다.
- [0006] 따라서, 본 발명에서는 중공형 메조포러스 실리카 나노입자의 표면을 싸이올기로 개질, 은 전구체와 반응시켜 은이 부착되게 하여 항균특성을 가진 나노입자를 제조하는 것을 목적으로 한다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2013-0084871호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 표면에 은이 고르게 부착되어 있고 크기가 균일하며 중공 구조를 갖는 은 입자가 부착된 중공형 메조포러스 실리카 입자 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 은 입자가 부착된 중공형 메조포러스 실리카 입자의 제조방법에 있어서, 폴리스티렌과 계면활성제를 용매에 분산시켜 분산용액을 제조하는 단계; 상기 분산용액에 실리카 전구체를 첨가하고 교반하여 계면활성제가 형성하는 마이셀(Micelle)에 의하여 포어(Pore)를 가지는 코어-셸 구조의 메조포러스 실리카 입자를 제조하는 단계; 상기 코어-셸 구조의 메조포러스 실리카 입자에서 폴리스티렌 코어를 제거하여 중공형 메조포러스 실리카 입자를 형성하는 단계; 상기 중공형 메조포러스 실리카 입자와 싸이올(thiol)기를 포함하는 실란을 반응시켜 싸이올기로 개질된 중공형 메조포러스 실리카 입자를 형성하는 단계; 및 상기 싸이올기로 개질된 중공형 메조포러스 실리카 입자와 은 전구체를 반응시켜 실리카 쉘 표면에 은 입자를 부착하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 은 입자가 부착된 중공형 메조포러스 실리카 입자의 제조방법을 제공한다.
- [0010] 이때, 상기 계면활성제는 헥사데실트리메틸암모늄 브로마이드(hexadecyltrimethylammonium bromide, CTAB)인 것이 바람직하다.
- [0011] 또, 상기 실리카 전구체는 테트라에틸오르소 실리카이트(tetraethylorthosilicate, TEOS)인 것이 바람직하다.
- [0012] 또한, 상기 싸이올(thiol)기를 포함하는 실란은 3-머캅토프로필트리메톡시실란(3-

mercaptopropyltrimethoxysilane)인 것이 바람직하다.

[0013] 또한, 상기 은 전구체는 실버 퍼클로레이트(silver perchlorate)인 것이 바람직하다.

[0014] 아울러, 본 발명은 상기 제조방법으로 제조되고, 입자크기가 20nm 내지 100 μ m인 것을 특징으로 하는 은 입자가 부착된 중공형 메조포러스 실리카 입자를 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따른 제조방법은 표면에 1~2nm 크기의 은이 고르게 부착되어 있고, 크기가 균일하며 중공 구조를 갖는 은 입자가 부착된 중공형 메조포러스 실리카 입자를 제조할 수 있다.

[0016] 이러한 은 입자가 부착된 중공형 메조포러스 실리카 입자는 실리카의 메조포어와 중공형 구조를 가짐으로써, 이를 이용하여 약(Drug)이나 염료(Dye) 등 여러 물질의 담체로 활용될 수 있다.

[0017] 또한, 본 발명에 따른 은 입자가 부착된 중공형 메조포러스 실리카 입자는 표면에 부착된 은의 항균특성으로 인하여 항균제품에 유용하게 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 실시예 1에서 제조된 은 입자가 부착된 중공형 메조포러스 실리카 입자의 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM) 사진이다.

도 2는 실시예 1에서 제조된 은 입자가 부착된 중공형 메조포러스 실리카 입자의 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 사진이다.

도 3은 실시예 1에서 제조된 은 입자가 부착된 중공형 메조포러스 실리카 입자의 XPS(광전자분광기, X-ray Photoelectron Spectroscopy) 결과를 나타내는 그래프이다.

도 4는 실시예 1에서 제조된 은 입자가 부착된 중공형 메조포러스 실리카 입자의 항균특성 실험 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0020] 본 발명의 은 입자가 부착된 중공형 메조포러스 실리카 입자는, 폴리스티렌과 계면활성제를 용매에 분산시켜 분산용액을 제조하는 단계; 상기 분산용액에 실리카 전구체를 첨가하고 교반하여 계면활성제가 형성하는 마이셀(Micelle)에 의하여 포어(Pore)를 가지는 코어-셸 구조의 메조포러스 실리카 입자를 제조하는 단계; 상기 코어-셸 구조의 메조포러스 실리카 입자에서 폴리스티렌 코어를 제거하여 중공형 메조포러스 실리카 입자를 형성하는 단계; 상기 중공형 메조포러스 실리카 입자와 싸이올(thiol)기를 포함하는 실란을 반응시켜 싸이올기로 개질된 중공형 메조포러스 실리카 입자를 형성하는 단계; 및 상기 싸이올기로 개질된 중공형 메조포러스 실리카 입자와 은 전구체를 반응시켜 실리카 셸 표면에 은 입자를 부착하는 단계를 포함하는 방법에 의하여 제조된다.

[0021] 먼저, 폴리스티렌과 계면활성제를 용매에 분산시켜 분산용액을 제조한다(이하, 'S100 단계').

[0022] 주형 물질로 사용할 폴리스티렌과 기공 구조를 이룰 계면활성제를 용매에 용해시킴으로써, 전체적으로 균일하게 분산시킨다. 상기 용매의 예로는 물, 알코올(예를 들어, 에탄올, 메탄올 등) 또는 이들의 혼합 용매를 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0023] 이러한 용매의 함량은 폴리스티렌과 계면활성제를 용이하게 용해시킬 수 있으면 특별히 한정되지 않는다.

[0024] 또한, 본 발명에서 사용 가능한 계면활성제의 비제한적인 예를 들면, 할로젠화 알킬트리메틸암모늄인 헥사데실트리메틸암모늄 브로마이드, 옥타데실트리메틸암모늄 브로마이드, 테트라데실트리메틸암모늄 브로마이드, 도데실트리메틸암모늄 브로마이드, 헥사데실트리메틸암모늄 클로라이드 등이 있으나, 헥사데실트리메틸암모늄 브로마이드를 사용하는 것이 바람직하다.

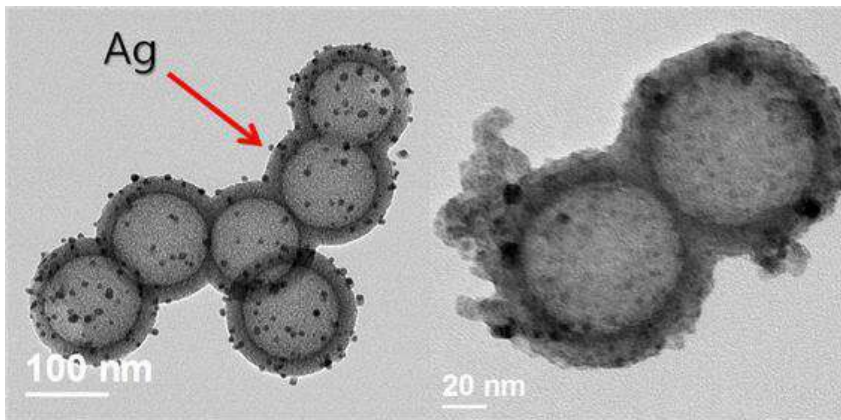
[0025] 이후, 상기 S100 단계에서 제조된 분산용액에 실리카 전구체를 첨가한 후, 상온에서 반응시켜 코어-셸 구조의 메조포러스 실리카 입자를 형성한다(이하, 'S200 단계').

- [0026] 상기 S200 단계에서는 계면활성제가 형성하는 마이셀(Micelle)에 의하여 포어(Pore)를 가지는 폴리스티렌 코어-실리카 쉘 구조의 메조포러스 실리카 입자가 형성되며, 반응 용액을 여러 번 원심분리한 후, 동결건조하면 고온 가루 형태의 나노입자를 수득할 수 있다.
- [0027] 이때, 상기 실리카 전구체는 실리카를 공급할 수 있는 화합물이라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 테트라에틸 오르소실리케이트, 테트라메틸 오르소실리케이트, 테트라프로필 오르소실리케이트, 테트라부틸 오르소실리케이트 등이 있으나, 테트라에틸 오르소실리케이트를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0028] 그런 다음, 상기 S200 단계에서 형성된 코어-쉘 구조의 메조포러스 실리카 입자에서 폴리스티렌 코어를 제거하여 중공형 메조포러스 실리카 입자를 형성한다(이하, 'S300 단계').
- [0029] 상기 S300단계에서는 상기 코어-쉘 구조의 메조포러스 실리카 입자를 고온에서 하소하여 코어를 이루던 폴리스티렌과 기공을 이루던 계면활성제를 제거하여 중공형 메조포러스 실리카 입자를 얻을 수 있다.
- [0030] 이때, 450~550℃의 온도 범위 내에서 2~3시간 하소하면 보다 효율적으로 수분할 수 있을 뿐 아니라, 폴리스티렌, 계면활성제 및 잔류하는 불순물을 제거할 수 있다.
- [0031] 이후, 상기 중공형 메조포러스 실리카 입자와 싸이올(thiol)기를 포함하는 실란을 반응시켜 싸이올기로 개질된 중공형 메조포러스 실리카 입자를 형성한다(이하, 'S400 단계').
- [0032] 이때, 상기 싸이올기를 포함하는 실란은 싸이올기(-SH)를 공급할 수 있는 화합물로, 본 발명에서는 3-머캡토프로필트리메톡시실란을 사용하였으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0033] 본 발명의 일례에 따르면, 상기 S400 단계에서는 중공형 메조포러스 실리카 입자를 에탄올에 분산시키고, 3-머캡토프로필트리메톡시실란을 첨가하여 2일 동안 반응시키면, 표면이 싸이올기로 개질된 중공형 메조포러스 실리카 입자를 형성할 수 있다.
- [0034] 이후, 상기 표면이 싸이올기로 개질된 중공형 메조포러스 실리카 입자와 은 전구체를 반응시켜 실리카 쉘 표면에 은 입자를 부착하여 은 입자가 부착된 중공형 메조포러스 실리카 입자를 제조한다(이하, 'S500 단계').
- [0035] 보다 구체적으로 설명하면, 상기 표면이 싸이올기로 개질된 중공형 메조포러스 실리카 입자를 에탄올에 분산시킨 후, 은 전구체인 실버 퍼클로레이트(silver perchlorate)를 첨가하고 1일 동안 반응시키면 표면에 은이 부착된 중공형 메조포러스 실리카 입자를 얻을 수 있다.
- [0036] 이때, 본 발명에서는 상기 은 전구체로 실버 퍼클로레이트를 사용하였으나, 은을 공급할 수 있는 화합물이라면 특별히 제한되지 않는다.
- [0037] 상기와 같이 제조된 은 입자가 부착된 중공형 메조포러스 실리카 입자는 도 1에 도시된 바와 같이, 메조포러스 기공을 가진 실리카 벽으로 이루어져 있고, 중공의 형태를 지니며 그 표면에는 은이 부착되어 있다.
- [0038] 또한, 도 2에 도시된 바와 같이, 본 발명의 은 입자가 부착된 중공형 메조포러스 실리카 입자는 표면이 은으로 뒤덮여 있으며, 크기가 매우 균일함을 알 수 있다.
- [0039] 상기 은 입자가 부착된 중공형 메조포러스 실리카 입자는 주형 물질로 사용하는 폴리스티렌 입자의 크기에 따라 그 직경을 다양하게 변경할 수 있으며, 20nm 내지 100 μ m로 얻을 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0040] 또한, 본 발명에 따른 은 입자가 부착된 중공형 메조포러스 실리카 입자의 실리카 쉘은 메조기공을 포함하고 있고, 안정하며 독성이 없는 실리카로 이루어져 있기 때문에, 약(Drug)이나 염료(Dye) 등 다양한 물질의 담체로써 이용 가능하다. 아울러, 표면에 부착된 은이 항균특성을 가지므로 이를 이용하여 항균제품으로도 유용하게 적용될 수 있다.
- [0041] 이하, 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 이들에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.
- [0042] [실시예 1]
- [0043] <단계 1> 코어-쉘 구조의 메조포러스 실리카 입자의 제조

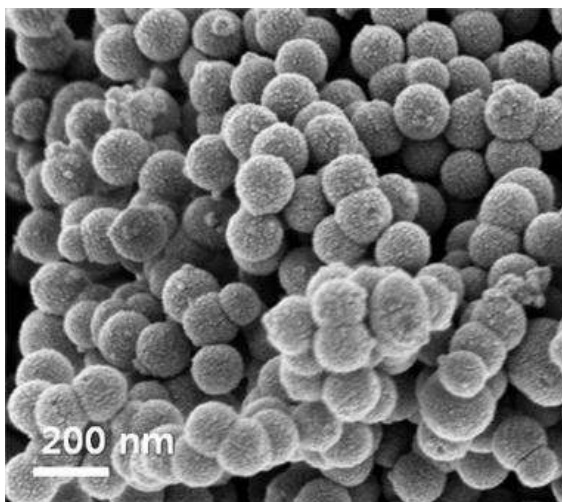
- [0044] 주형 물질로 사용할 폴리스티렌과 기공 구조를 이룰 계면활성제인 헥사데실트리메틸암모늄 브로마이드를 플라스크에 넣고, 증류수와 에탄올(ethanol)에 충분히 분산시킨 후, 실리카 전구체인 테트라에틸 오르소실리케이트를 넣고 상온에서 72시간 동안 교반하며 반응시켰다. 이후, 반응용액을 여러 번 원심분리한 후, 동결건조하여 고운 가루 형태의 메조포러스 실리카 나노입자를 제조하였다.
- [0045] <단계 2> 사이올기로 개질된 중공형 메조포러스 실리카 입자의 제조
- [0046] 단계 1에서 제조된 메조포러스 실리카 나노입자를 고온에서 하소하여 코어를 이루던 폴리스티렌과 기공을 이루던 계면활성제를 제거하여 중공형 메조포러스 실리카 나노입자를 형성하였다. 이후, 상기 중공형 메조포러스 실리카 나노입자를 에탄올에 분산시키고, 3-머캅토프로필트리메톡시실란을 첨가하여 이틀간 반응시켜 표면이 사이올기로 개질된 중공형 메조포러스 실리카 나노입자를 수득하였다.
- [0047] <단계 3> 은 입자가 부착된 중공형 메조포러스 실리카 입자의 제조
- [0048] 단계 2에서 수득한 표면이 사이올기로 개질된 중공형 메조포러스 실리카 나노입자를 에탄올에 분산시킨 후, 실버 퍼클로레이트를 첨가하여 1일 동안 반응시켜 표면에 은이 부착된 중공형 메조포러스 실리카 나노입자를 수득하였다.
- [0049] 상기에서 얻은 은이 부착된 중공형 메조포러스 실리카 나노입자의 투과전자현미경 사진 및 주사전자현미경 사진을 각각 도 1 및 2에 나타내었다. 도 1에서 중공형 메조포러스 실리카 나노입자는 메조포러스 기공을 가진 실리카 벽으로 이루어져 있고, 중공의 형태를 지니며, 그 표면에는 은이 부착되어 있고, 직경이 약 100nm임을 알 수 있었다.
- [0050] 또한, 도 2에서는 은이 부착된 중공형 메조포러스 실리카 나노입자는 표면에 은으로 뒤덮여 있으며, 크기가 매우 균일함이 관찰되었다.
- [0051] 또, 상기에서 얻은 은이 부착된 중공형 메조포러스 실리카 나노입자의 XPS(광전자분광기, X-ray Photoelectron Spectroscopy) Ag3d 결과를 도 3에 나타내었으며, 중공형 메조포러스 실리카 나노입자의 표면에 은이 결합되어 있음을 확인할 수 있다.
- [0052] [실험예 1]
- [0053] 실시예 1에서 제조된 중공형 메조포러스 실리카 나노입자의 *E.coli* 균에 대한 항균성을 실험하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다.
- [0054] 이때, 항생제인 ampicillin과 실시예 1에서 제조된 중공형 메조포러스 실리카 나노입자의 항균력을 비교실험하였으며, ampicillin은 통상적으로 50 $\mu\text{g/mL}$ 농도에서 사용되기 때문에 50 $\mu\text{g/mL}$ 에서 한 번 실험하였고, 중공형 메조포러스 실리카 나노입자는 농도를 다양하게 조절하며 실험하였다. 도 4로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1에서 제조된 중공형 메조포러스 실리카 나노입자는 100 $\mu\text{g/mL}$ 의 농도일 때, *E.coli*균에 대하여 90%의 항균력을 보였다.

도면

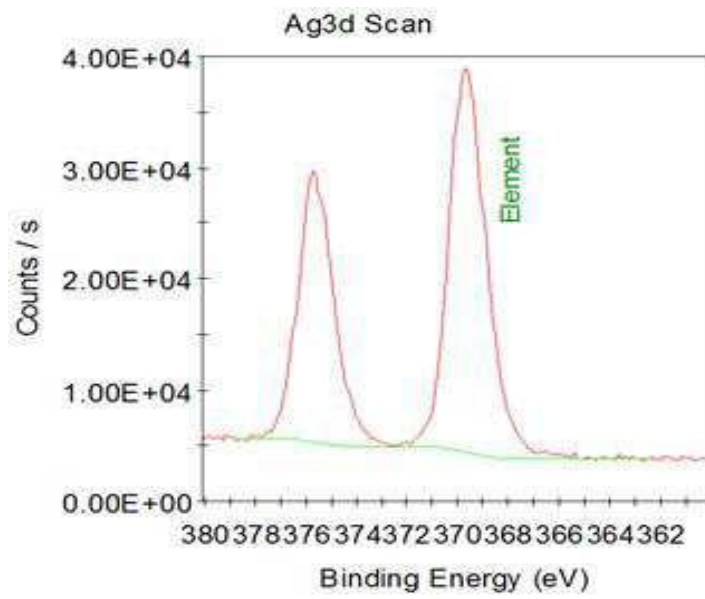
도면1



도면2



도면3



도면4

