



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년11월07일
(11) 등록번호 10-1672532
(24) 등록일자 2016년10월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 2/02 (2006.01) C01B 33/12 (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 2/02 (2013.01)
C01B 33/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0058847
(22) 출원일자 2015년04월27일
심사청구일자 2015년04월27일
(56) 선행기술조사문헌
JP2013226539 A*
US06103379 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
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 (상인동, 상인역e편한세상1단지아파트)
진현탁
경상북도 구미시 박정희로 616 303동 1801호 (송정동, 푸르지오캐슬C단지아파트)
(74) 대리인
김일환

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 하승규

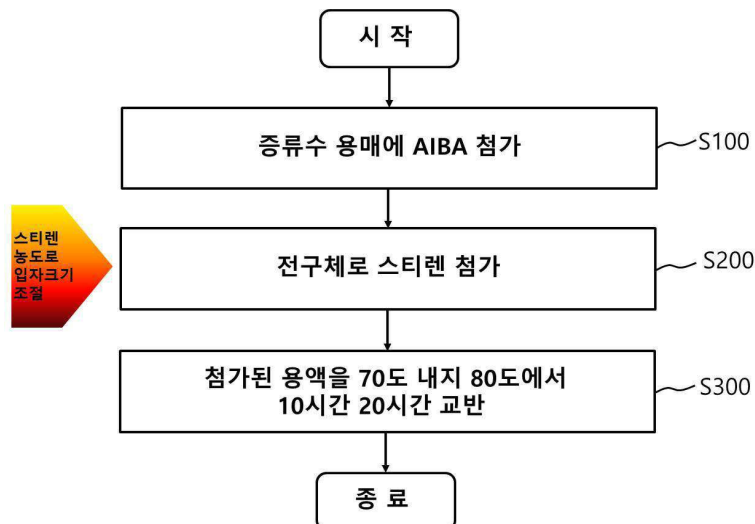
(54) 발명의 명칭 메조기공 중공형 나노 실리카 물질 합성에 사용되는 코어물질 합성방법 및 그 방법으로 제조된 코어물질

(57) 요약

본 발명은 메조기공 중공형 나노 실리카 물질 합성에 사용되는 코어물질 합성방법에 관한 것으로, (a) 증류수 용매에 개시제로 AIBA(2,2' - azobis dihydrochloride)를 첨가하는 단계; (b) 전구체로 스티렌(styrene)을 첨가하는 단계; 및 (c) 상기 개시제 및 전구체가 첨가된 용액을 70도 내지 80도에서 10시간 내지 20시간 교반하는 단계를 포함하되, 상기 스티렌의 몰 농도를 조절하여 입자의 크기를 조절하는 것을 특징으로 한다.

이와 같은 본 발명은 안정제를 첨가하지 않고도 전구체인 스티렌의 농도 조절만으로 메조기공 중공형 나노 실리카 물질 합성에 사용되는 코어물질 입자의 크기를 용이하게 조절하여 제조할 수 있는 방법과 상기 방법에 따라 제조된 양질의 코어물질을 제공한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C08F 2/38 (2013.01)

C01P 2004/34 (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

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 증류수 용매에 개시제로 AIBA(2,2' - azobis dihydrochloride)의 몰 비율을 0.01 내지 0.1으로 하여 첨가하는 단계;

(b) 전구체로 스티렌(styrene)을 몰 농도 범위 0.1M 내지 0.2M을 첨가하는 단계; 및

(c) 상기 개시제 및 전구체가 첨가된 용액을 70도 내지 80도에서 10시간 내지 20시간 교반하는 단계를 포함하되,

상기 (b) 단계에서 스티렌의 첨가된 몰 농도에 비례하여 코어물질의 크기가 150nm 내지 300nm 범위에서 증가하도록 조절하는 것을 특징으로 하는 메조기공 중공형 나노 실리카 물질 합성에 사용되는 코어물질 합성방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 코어물질은 폴리스티렌(polystyrene:PS)인 것을 특징으로 하는 메조기공 중공형 나노 실리카 물질 합성에 사용되는 코어물질 합성방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계는,

2M 농도의 NaOH 용액을 형성하는 단계;

상기 NaOH 용액과 상기 스티렌(styrene)을 1:1 부피 비율로 혼합하여, 상기 스티렌 내부의 자체 중합을 막기 위한 억제제를 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 메조기공 중공형 나노 실리카 물질 합성에 사용되는 코어물질 합성방법.

청구항 4

제1항의 방법으로 제조된 것을 특징으로 하는 메조기공 중공형 나노 실리카 물질 합성에 사용되는 코어물질.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 중공형 나노 코어물질 합성방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 안정제를 사용하지 않고 용이하게 입자 크기를 조절할 수 있는 메조기공 중공형 나노 실리카 물질 합성에 사용되는 코어물질 합성방법 및 그 방법으로 제조된 코어물질에 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 제0628033호에는, 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)) 다공질구조를 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 합성 방법을 이용하여 용이하게 합성할 수 있는 방법이 요구되는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제0628033호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 상술한 문제를 해결하고자 하는 본 발명의 과제는 안정제를 사용하지 않고, 입자크기를 용이하게 조절할 수 있고, 제조 및 합성방법이 간단한 메조기공 중공형 나노 실리카 물질 합성에 사용되는 코어물질 합성방법 및 그 방법에 따라 제조된 양질의 코어물질을 제공하고자 함이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상술한 과제를 해결하고자 하는 본 발명의 제1 특징은, (a) 증류수 용매에 개시제로 AIBA(2,2' - azobis dihydrochloride)를 첨가하는 단계; (b) 전구체로 스티렌(styrene)을 첨가하는 단계; 및 (c) 상기 개시제 및 전구체가 첨가된 용액을 70도 내지 80도에서 10시간 내지 20시간 교반하는 단계를 포함하되, 상기 스티렌의 물 농도를 조절하여 입자의 크기를 조절하는 것이다.

[0014] 여기서, 상기 코어물질은 폴리스티렌(polystyrene:PS)인 것이 바람직하고, 상기 (b) 단계는, 2M 농도의 NaOH 용액을 형성하는 단계; 상기 NaOH 용액과 상기 스티렌(styrene)을 1:1 부피 비율로 혼합하여, 상기 스티렌 내부의 역제제를 제거하는 단계를 포함하는 것이 바람직하다.

[0015] 또한, 상기 (b) 단계는, 상기 AIBA의 물 비율을 0.01 내지 0.1으로 하여 첨가하는 것이 바람직하고, 상기 (b) 단계는, 상기 스티렌의 물 농도를 0.1M 내지 0.2M를 첨가하는 단계인 것이 바람직하다.

[0016] 더하여, 바람직하게는 상기 스티렌의 물 농도의 조절을 통하여 상기 코어물질의 입자의 크기가 150nm 내지 300nm 크기로 조절될 수 있다.

[0017] 그리고, 본 발명의 제2 특징은 상술한 방법으로 제조된 것을 특징으로 하는 메조기공 중공형 나노 실리카 물질 합성에 사용되는 코어물질을 그 특징으로 한다.

발명의 효과

[0018] 이와 같이 본 발명은 안정제를 첨가하지 않고도 전구체인 스티렌의 농도 조절만으로 메조기공 중공형 나노 실리카 물질 합성에 사용되는 코어물질 입자의 크기를 용이하게 조절하여 제조할 수 있는 방법을 제공하고, 보다 간단하고 용이하게 코어물질을 제조할 수 있는 방법과 이 방법에 따라 제조된 양질의 코어물질을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 종래의 코어 셸 구조를 갖는 중공형 나노 실리카 입자의 구조를 나타낸 도면이고,
 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 메조기공 중공형 나노 실리카 물질 합성에 사용되는 코어물질 합성방법의 흐름도를 나타낸 도면이고,
 도 3는 본 발명의 실시예에 따른 메조기공 중공형 나노 실리카 물질 합성에 사용되는 코어물질 합성방법에 의해 제조된 190nm 크기의 PS 입자의 TEM 사진이고,
 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 메조기공 중공형 나노 실리카 물질 합성에 사용되는 코어물질 합성방법에 의해 제조된 280nm 크기의 PS 입자의 TEM 사진이고,
 도5는 본 발명의 실시예에 따른 메조기공 중공형 나노 실리카 물질 합성에 사용되는 코어물질 합성방법에 의해 제조된 300nm 크기의 PS 입자의 TEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 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.

[0021] 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.

[0022] 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.

[0023] 이하에서 본 발명의 바람직한 실시예를 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.

[0024] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 메조기공 중공형 나노 실리카 물질 합성에 사용되는 코어물질 합성방법의 흐름도를 나타낸 도면이다. 도 2에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 메조기공 중공형 나노 실리카 물질 합성에 사용되는 코어물질 합성방법은 (a) 증류수 용매에 개시제로 AIBA(2,2' - azobis dihydrochloride)를 첨가하는 단계; (b) 전구체로 스티렌(styrene)을 첨가하는 단계; 및 (c) 상기 개시제 및 전구체가 첨가된 용액을 70도 내지 80도에서 10시간 내지 20시간 교반하는 단계를 포함하되, 상기 스티렌의 몰 농도를 조절하여 입자의 크기를 조절하는 것을 특징으로 한다.

[0025] 이처럼 본원 발명은 메조 중공형 나노 실리카 물질 합성에 사용되는 코어물질의 합성 방법에 있어서, 그 크기를 조절하는 방법을 제안하고 있으며, 그 방법으로 전구체의 농도를 조절하여 크기를 조절하는 간단하고 용이한 방법을 제안한다.

[0026] 상술한 바와 같이 산업에 다양하게 활용되는 중공형 실리카 입자(hollow silical spheres:HSS)는 사용되는 목적, 용도에 따라 그 입자 크기를 달리해야 하고, HSS 입자 크기에 그 합성에 사용되는 코어 물질에 의해 가장 크게 영향을 받으므로, 코어 물질의 크기를 조절하여 합성하는 방법이 중요한 이슈이다.

[0027] 그러므로, 본 발명의 실시예에서는 150nm 내지 300nm 범위의 나노 코어물질의 합성방법에 있어서는, 코어물질의 전구체의 농도를 조절하여 첨가함으로써, 용이하게 다양한 크기의 코어물질 입자를 합성하는 방법을 제안하고, 간단하고 효율적으로 공정을 개선하여 나노 코어물질의 합성방법을 제안한다.

[0028] 나노 코어물질 합성공정

[0029] 상술한 바와 같이, Mesoporous hollow silica spheres (MHSS) 는 사용되는 목적, 용도에 따라 그 입자 크기를 달리해야 하고, MHSS의 입자 크기는 합성에 사용되는 코어에 의해서 영향을 받게 된다. 그렇기 때문에 다양한 크기의 PS 입자를 다양한 합성 방법을 이용하여 합성할 수 있어야 한다. 그러므로, 본 발명의 실시예에서는 보다 합성하기 쉬운 방법으로 합성하는 방법을 제안하기 위해, 전구체인 스티렌(Styrene)의 몰(mole) 농도를 조절하여 다양한 크기의 PS 입자를 합성하였다.

[0030] 구체적으로, 도 2에 나타낸 바와 같이, (a) 단계에서 증류수를 용매로 하여 열개시제로서 2,2'-azobis (2-methylpropionamidine) dihydrochloride (AIBA, 97%, Sigma-Aldrich)를 첨가한다.(S100)

[0031] 여기서, 개시제는 연쇄반응을 개시시키기 위해 사용되는 물질로서, 열이나 빛에 의해 용이하게 라디칼을 생성하는 물질(예를 들면 과산화벤조일), 물 등과 반응하여 쉽게 이온을 생성하는 물질(예를 들면 BF₃(sub)3(/sub)) 등이 개시제가 된다. 본 발명의 실시예에서는 개시제로, 2,2'-azobis (2-methylpropionamidine) dihydrochloride (AIBA, 97%, Sigma-Aldrich)를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, AIBA의 몰 비율을 0.01 내지 0.1으로 하여 첨가하는 것이 바람직하다.

[0032] (b) 단계에서, AIBA가 첨가된 용액에 전구체 스티렌(styrene)을 첨가한다. 스티렌의 첨가는 본 발명의 핵심적 특징으로 MHSS 입자의 크기를 조절하기 위해서 전구체인 스티렌의 몰 농도를 조절하여 첨가한다.(S200)

[0033] (c) 단계에서, 상기 용매에 첨가물질이 첨가된 용액을 약 70℃ 내지 80℃에서 10시간 내지 20시간 동안 교반하여 폴리스티렌(PS:polystyrene) 나노 코어물질 입자를 합성한다. 본 발명의 실시예에서는 용매에 AIBA 및 스티렌이 첨가된 용액에 약 75℃에서 약 15시간 교반하여 150nm 내지 300nm 크기의 메조기공 중공형 나노 실리카 물질인 폴리스티렌(PS) 코어물질을 합성하였다.(S300)

[0034] 여기서, 전구체인 스티렌의 내부에 자체 중합을 막기 위한 억제제를 제거하기 위해 강염기(NaOH)를 사용하는데, 2M 농도의 NaOH 용액을 제조한 후, 스티렌과 1:1 부피 비율로 섞어 주게 되면 억제제가 분리된다. 여기서 억제제는 화학반응, 생리작용 등의 진행을 방해하는 물질을 말한하는 것으로, 반응의 종류에 따라 산화 방지제, 부

식 방지제, 중합 억제제, 부촉매, 촉매독, 대사 길항(代謝拮抗) 물질 등이라 부른다.

[0035] 본 발명의 실시예에서 전구체로 사용되는 스티렌(styrene)은 내부에 억제제가 존재하여, 합성에 필요한 반응을 저하시키는 작용을 할 수 있으므로, 상기 NaOH 용액을 섞어 사전에 억제제를 분리하는 것이 바람직하다.

[0036] 이처럼 본 발명의 실시예에 따른 메조기공 중공형 나노 실리카 물질 합성에 사용되는 코어물질 합성방법은 그 핵심적 특징은 전구체인 스티렌의 농도를 조절하여 코어물질 나노 입자의 크기를 조절할 수 있는 코어물질 제조 방법 및 그 방법에 따라 제조된 코어물질을 제안한다.

[0037] 이하에서 전구체인 스티렌의 첨가 농도를 0.1M에서 0.2M 까지 조절하여 메조기공 중공형 나노 실리카 물질 입자의 크기를 150nm ~ 300nm 까지 조절하는 실시예를 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.

[0038] 실시예1

[0039] 도 3는 본 발명의 실시예에 따른 메조기공 중공형 나노 실리카 물질 합성에 사용되는 코어물질 합성방법에 의해 제조된 190nm 크기의 PS 입자의 TEM 사진이다.

[0040] 도 3에 나타난 바와 같이, PS 입자의 지름이 약 190nm 임을 알 수 있다. 본 발명의 실시예에서는 전구체인 스티렌의 농도를 0.1M 에서 0.15M로 상기 증류수 용매에 AIBA와 함께 첨가하여 PS 입자를 형성하였다. 단순히 스티렌의 농도 조절만으로 선명한 구조의 PS 입자가 형성됨을 알 수 있다.

[0041] 실시예2

[0042] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 메조기공 중공형 나노 실리카 물질 합성에 사용되는 코어물질 합성방법에 의해 제조된 280nm 크기의 PS 입자의 TEM 사진이다.

[0043] 도 4에 나타난 바와 같이, PS 입자의 지름이 약 280nm 임을 알 수 있다. 본 발명의 실시예에서는 전구체인 스티렌의 농도를 0.16M 에서 0.17M로 상기 증류수 용매에 AIBA와 함께 첨가하여 PS 입자를 형성하였다. 스티렌의 농도를 조금 높여 첨가하는 경우, PS 입자의 크기가 비례하여 커지고 있음을 확인할 수 있다.

[0044] 실시예3

[0045] 도5는 본 발명의 실시예에 따른 메조기공 중공형 나노 실리카 물질 합성에 사용되는 코어물질 합성방법에 의해 제조된 300nm 크기의 PS 입자의 TEM 사진이다.

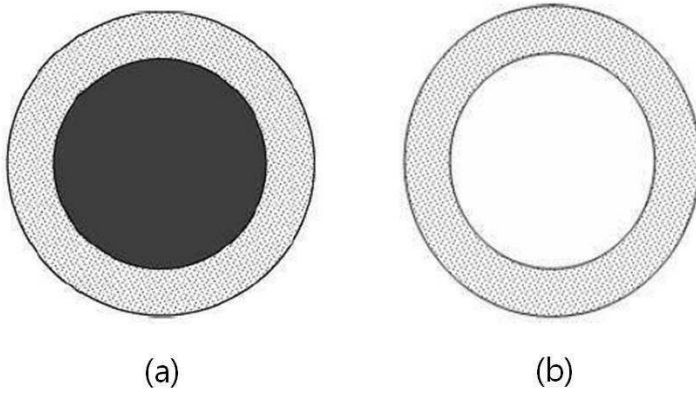
[0046] 도 5에 나타난 바와 같이, PS 입자의 지름이 약 300nm 임을 알 수 있다. 본 발명의 실시예에서는 전구체인 스티렌의 농도를 0.18M 에서 0.2M로 상기 증류수 용매에 AIBA와 함께 첨가하여 PS 입자를 형성하였다. 스티렌의 농도를 조금 높여 첨가하는 경우, PS 입자의 크기가 비례하여 커지고 있음을 역시 확인할 수 있다.

[0047] 이처럼 본 발명의 실시예에서는 안정제를 첨가하지 않고도 전구체인 스티렌의 농도 조절만으로 메조기공 중공형 나노 실리카 물질 합성에 사용되는 코어물질 입자의 크기를 용이하게 조절하여 제조할 수 있는 방법을 제공하고, 보다 간단하고 용이하게 코어물질을 제조할 수 있는 방법과 이 방법에 따라 제조된 양질의 코어물질을 제공한다.

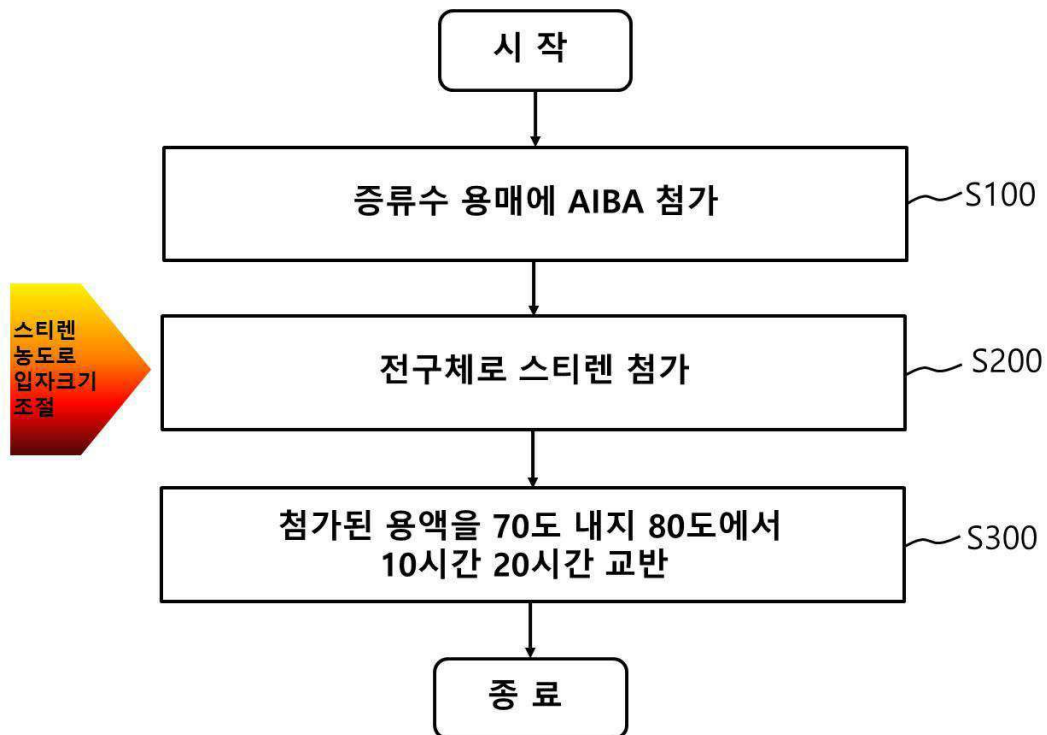
[0048] 이상의 설명에서 본 발명은 특정의 실시 예와 관련하여 도시 및 설명하였지만, 특허청구범위에 의해 나타난 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 한도 내에서 다양한 개조 및 변화가 가능 하다는 것을 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구나 쉽게 알 수 있을 것이다.

도면

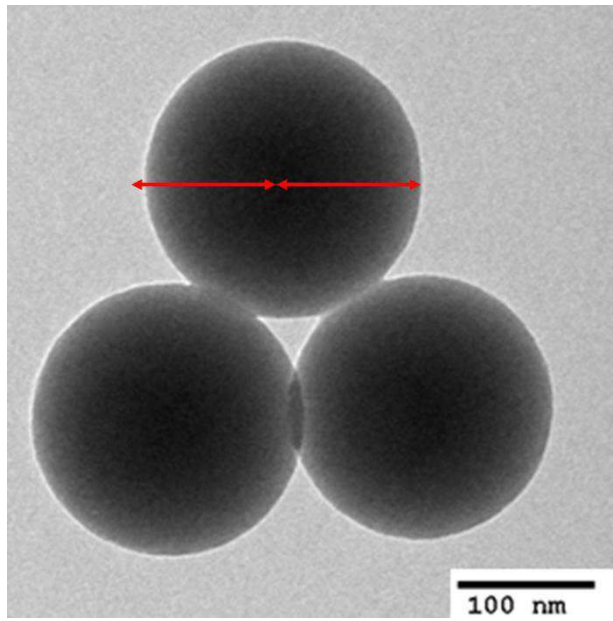
도면1



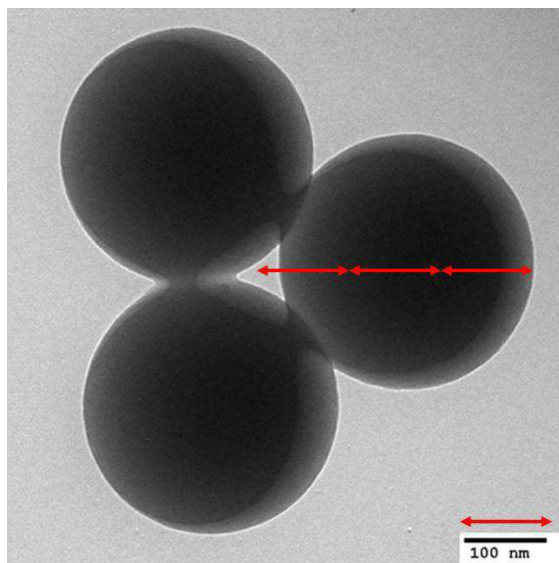
도면2



도면3



도면4



도면5

