



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년01월19일
(11) 등록번호 10-1697127
(24) 등록일자 2017년01월11일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 33/146 (2006.01) A61K 9/107 (2006.01)
B01J 20/10 (2006.01) C01B 33/149 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01) C08L 101/14 (2006.01)
C12N 11/14 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C01B 33/1465 (2013.01)
A61K 9/1075 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-0171989
(22) 출원일자 2015년12월04일
심사청구일자 2015년12월04일
- (56) 선행기술조사문헌
Journal of Chromatography A. 1357 (2014)
36-52.*
Periodontology 2000. Vol. 40, 184-196
(2006).*
Journal of Physics. Vol. 69, No. 2, 277-283
(2007.08.).*
- *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
한국기초과학지원연구원
대전광역시 유성구 과학로 169-148 (어은동)
한밭대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
- (72) 발명자
이하진
서울특별시 도봉구 마들로 551 (창동,
쌍용아파트) 114-902
최원산
전라북도 완주군 봉동읍 둔산1로 107 (라송 센트
럴카운티) 102-1004
엠디샤히늘이슬람
서울특별시 마포구 승문16가길 19-3 (염리동) 10
2호
- (74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 정현아

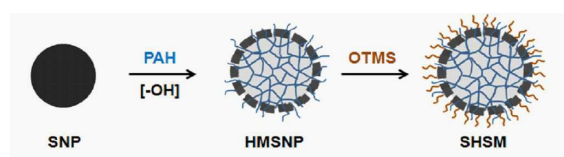
(54) 발명의 명칭 친수성 코어-양쪽성 셀을 갖는 중공 실리카 미셀 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 친수성 코어-양쪽성 셀을 갖는 중공 실리카 미셀 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 또한 상기 중공 실리카 미셀을 응용하여 물과 기름 분리 및 오염물을 보다 효율적으로 정화할 수 있는 방법에 관한 것이다.

본 발명의 중공 실리카 미셀은 오염수 처리제 뿐만 아니라, 유기 합성을 위한 촉매제, 약물담지를 위한 지지체로서 매우 높은 효율을 보여 화학, 바이오 분야에서 다양한 응용이 가능하다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 20/103 (2013.01)
C01B 33/149 (2013.01)
C02F 1/281 (2013.01)
C08L 101/14 (2013.01)
C12N 11/14 (2013.01)
C12Y 101/03004 (2013.01)
C01P 2004/64 (2013.01)
C01P 2006/12 (2013.01)
C01P 2006/16 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 T35740
 부처명 미래창조과학부
 연구관리전문기관 한국기초과학지원연구원
 연구사업명 출연연구기관 주요사업
 연구과제명 차원별 계층적 나노복합체를 이용한 고효율 환경정화기술 개발
 기 여 율 70/100
 주관기관 한국기초과학지원연구원
 연구기간 2015.01.01 ~ 2015.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 PBE086
 부처명 미래창조과학부
 연구관리전문기관 국가과학기술연구회
 연구사업명 연구회 학연공동연구센터(DRC) 운영사업
 연구과제명 자기 공명 융복합 소재 학연 공동 연구센터(자기공명 분석기술 개발 및 응용 전문연구 인
 력양성)
 기 여 율 30/100
 주관기관 한국기초과학지원연구원
 연구기간 2014.12.24 ~ 2017.12.23
 공지의예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

실리카졸에 친수성 고분자를 수소결합하고 소수성 용액으로 코팅하여 형성되는 친수성 코어-양쪽성 셀 구조의 중공 실리카 미셀.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 중공 실리카 미셀은 금, 은, 백금 및 구리로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 금속입자를 더 포함하는 것인 중공 실리카 미셀.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 중공 실리카 미셀은 비표면적이 $50 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고 기공크기가 $7 \sim 30 \text{ nm}$ 인 중공 실리카 미셀.

청구항 4

a) 실리카졸을 제조하는 단계;

b) 상기 실리카졸에 친수성 고분자를 수소결합하고 염기 첨가제를 넣어 실리카 나노입자를 제조하는 단계;

c) 상기 실리카 나노입자에 소수성 용액으로 코팅하는 단계;

를 포함하여 제조되는 친수성 코어-양쪽성 셀 구조의 중공 실리카 미셀의 제조방법.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 a)단계의 실리카졸은 테트라에틸오소실리케이트 1 중량부에 대하여, 탈이온수 1 ~ 5 중량부, 에탄올 5 ~ 20 중량부 및 암모니아수 0.1 ~ 0.4 중량부로 혼합하는 것인 중공 실리카 미셀의 제조방법.

청구항 6

제 4항에 있어서,

상기 b)단계의 친수성 고분자는 폴리알릴아민 하이드로클로라이드(polyallylamine hydrochloride; PAH), 폴리에틸렌이민(polyethylenimine; PEI) 또는 폴리디알릴디메틸암모늄 클로라이드(polydiallyldimethylammonium chloride)인 중공 실리카 미셀의 제조방법.

청구항 7

제 4항에 있어서,

상기 b)단계에서 친수성 고분자 : 실리카졸 내의 실리카 입자는 1 : 4 ~ 6의 중량비로 혼합하는 것인 중공 실리카 미셀의 제조방법.

청구항 8

제 4항에 있어서,

상기 b)단계의 염기 첨가제는 0.1 ~ 4.0 M의 수산화나트륨 수용액인 중공 실리카 미셀의 제조방법.

청구항 9

제 4항에 있어서,

상기 c)단계의 소수성 용액은 옥타데실트리클로로실란(octadecyltrichlorosilane; OTS), 옥타데실트리메톡시실란(Octadecyltrimethoxysilane; OTMS) 또는 옥타데실트리에톡시실란(Octadecyl triethoxysilane; OTE)에서 선택되는 어느 하나를 용매에 혼합한 것인 중공 실리카 미셀의 제조방법.

청구항 10

제 4항에 있어서,

상기 c)단계 이후, 아르곤 가스 분위기에서 100 내지 200℃로 가열하는 단계를 더 수행하는 것인 중공 실리카 미셀의 제조방법.

청구항 11

제 4항에 있어서,

상기 c)단계 이전, 금속 전구체를 투입한 후 환원제로 환원시켜 금속 입자를 더 포함하는 것인 중공 실리카 미셀의 제조방법.

청구항 12

제 1항 내지 3항에서 선택되는 어느 한 항의 중공 실리카 미셀을 포함하는 촉매.

청구항 13

제 1항 내지 3항에서 선택되는 어느 한 항의 중공 실리카 미셀을 포함하는 물/기름 분리제.

청구항 14

제 1항 내지 3항에서 선택되는 어느 한 항의 중공 실리카 미셀을 포함하는 오염수 처리제.

청구항 15

제 1항 내지 3항에서 선택되는 어느 한 항의 중공 실리카 미셀을 포함하는 약물 담지체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 친수성 코어-양쪽성 쉘을 갖는 중공 실리카 미셀 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 또한 상기 중공 실리카 미셀을 응용하여 물과 기름 분리 및 오염물을 보다 효율적으로 정화할 수 있는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 물과 기름의 분리 그리고 친수성-소수성 계면 특성을 이용한 미셀 촉매에 관련하여 오랫동안 연구가 이어져 왔다. 최근 기름유출 사고로 인한 환경 보호와 오염수 정화에 대한 필요성이 증가하기 때문에 고분자막, 해면 또는 금속 메쉬를 사용하여 물에서 기름을 선택적으로 분리하는 기술은 더욱 관심의 대상이 되었다.

[0003] 통상적인 물과 기름의 분리 기술은 계면의 초소수성(superhydrophobicity)과 초친유성(superoleophilicity)인 특성을 포함한다. 그러나 이러한 기술은 물과 기름을 분리할 뿐, 물의 수용성 오염 물질을 정화하기 어려운 문제점이 있다. 따라서 물과 기름을 분리하는 동시에 수용성의 오염 물질을 정화하는 기술을 개발하는 노력이 이루어지고 있다.

[0004] 또한, 친수성-소수성 계면 특성을 이용하는 유기 미셀 촉매의 실용적인 적용은 몇가지 단점에 있는데, 예를 들어, 유기 미셀의 안전성은 용매의 극성, 임계 미셀농도, pH 조건, 온도 등에 의해 달라진다. 이러한 유기 미셀 안전성의 좁은 범위로 인해, 친수성-소수성 계면 특성을 이용하고 큰 비표면적, 다공성의 특성을 갖는 무기 미셀을 활용하고 있다.

[0005] 특히, 실리카는 범용적으로 사용되는 물질로서, 비표면적이 높은 실리카는 현재 다양한 분야에서 저가의 비용으로 대량 생산되고 있다. 한국공개특허 제 10-2012-0111685에는 메조포러스 실리카 입자를 제조하고 있으나, 이

를 통해 오염물질을 정화하는 응용은 불가능했다.

[0006] 본 출원인은 실리카 입자를 도입하여 무기 미셀 구조를 가지면서, 물과 기름을 분리하는 동시에 수용성의 오염 물질을 정화할 수 있는 친수성 코어와 친수성-소수성의 양쪽성(amphiprotic) 셸을 가진 실리카 미셀을 도입하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 제 10-2012-0111685호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 친수성 코어와 친수성-소수성의 양쪽성(amphiprotic) 셸을 가진 실리카 미셀을 도입하여 효과적으로 물과 오일을 분리하고 수용성 오염물질을 제거할 수 있는 중공 실리카 미셀을 제공하는 것이다.

[0009] 또한 본 발명은 친환경적이고 경제적으로 효율적인 중공 실리카 미셀을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 실리카졸에 친수성 고분자를 수소결합하고 소수성 용액으로 코팅하여 형성되는 친수성 코어-양쪽성 셸 구조의 중공 실리카 미셀에 관한 것이다.

[0011] 본 발명은 a) 실리카졸을 제조하는 단계;

[0012] b) 상기 실리카졸에 친수성 고분자를 수소결합하고 염기 첨가제를 넣어 실리카 나노입자를 제조하는 단계;

[0013] c) 상기 실리카 나노입자에 소수성 용액으로 코팅하는 단계;

[0014] 를 포함하여 제조되는 친수성 코어-양쪽성 셸 구조의 중공 실리카 미셀의 제조방법에 관한 것이다.

[0015] 본 발명은 상기 중공 실리카 미셀은 포함하는 촉매, 물/기름 분리제, 오염수 처리제, 약물 담지체에 관한 것이다.

발명의 효과

[0016] 본 발명의 중공 실리카 미셀은 친수성 코어-양쪽성(친수성/소수성) 셸 구조로 인하여 물과 기름을 분리하는 동시에 수용성의 오염 물질을 제거하는 환경정화 물질에 사용할 수 있다.

[0017] 또한 본 발명의 중공 실리카 미셀은 유기 합성을 위한 촉매제, 약물담지를 위한 지지체로서 매우 높은 효율을 보여 화학, 바이오 분야에서의 다양한 응용이 가능할 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 중공 실리카 미셀의 제조과정을 도시한 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 중공 실리카 미셀을 TEM 및 SEM으로 측정한 이미지이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 중공 실리카 미셀을 FT-IR로 측정한 결과이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 중공 실리카 미셀을 XPS로 측정한 결과이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 중공 실리카 미셀을 MAS-NMR로 측정한 결과이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 중공 실리카 미셀을 촉매화 테스트를 통해 수율을 측정한 결과이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 중공 실리카 미셀을 촉매화 테스트 결과이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 중공 실리카 미셀의 기름 흡수를 위한 스펀지 이미지이다.

도 9은 본 발명의 일 실시예에 따른 중공 실리카 미셀의 기름 흡수 테스트 결과이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 중공 실리카 미셀의 오염수 처리 실험 과정을 나타낸 이미지이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 중공 실리카 미셀에 글루코스 산화제를 담지한 SEM, TEM 이미지이다.

도 12은 본 발명의 일 실시예에 따른 중공 실리카 미셀에 글루코스 산화제를 담지한 양을 측정된 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명을 상세히 설명한다. 이때 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0021] 본 발명은 실리카졸에 친수성 고분자를 수소결합하고 소수성 용액으로 코팅하여 형성되는 친수성 코어-양쪽성 셀 구조의 중공 실리카 미셀에 관한 것이다.
- [0022] 본 발명의 중공 실리카 미셀은 친수성 코어와 친수성/소수성이 공존하는 양쪽성(amphiprotic)셀 구조이다. 상세하게는, 실리카와 친수성 고분자가 얹혀있는 코어 및 소수성의 긴 알킬기와 상기 친수성 고분자가 공존하고 있는 양쪽성 셀로 이루어진 구조를 갖는다.
- [0023] 또한 본 발명의 중공 실리카 미셀은 금속 입자들을 더 포함할 수 있으며, 추가적으로 포함되는 금속 입자로부터 발휘되는 기능을 부가적으로 가질 수 있다. 이러한 금속 입자는 금, 은, 백금 및 구리로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 상기 금, 은 백금 또는 구리 금속 입자는 촉매 기능을 수행할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 중공 실리카 미셀은 입자의 비표면적이 50 ~ 200 m²/g, 기공크기(pore size)가 7 ~ 30 nm인 중공을 가질 수 있다.
- [0026] 본 발명은 a) 실리카졸을 제조하는 단계;
- [0027] b) 상기 실리카졸에 친수성 고분자를 수소결합하고 염기 첨가제를 넣어 실리카 나노입자를 제조하는 단계; 및
- [0028] c) 상기 실리카 나노입자에 소수성 용액으로 코팅하는 단계;
- [0029] 를 포함하여 제조되는 친수성 코어-양쪽성 셀 구조의 중공 실리카 미셀을 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0031] 본 발명의 상기 a)단계는 실리카 콜로이드 입자가 분산된 실리카졸을 합성하는 단계이다. 실리카졸은 통상적으로 이 분야에서 공지된 방법으로 제조될 수 있으며 예를들면, 테트라에틸오소실리케이트(Tetraethyl orthosilicate; TEOS) 1 중량부에 대하여, 탈이온수 1 ~ 5 중량부, 에탄올 5 ~ 20 중량부 및 암모니아수 0.1 ~ 0.4 중량부로 혼합할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 교반은 25 ~ 30℃의 조건에서 2 ~ 8시간동안 교반하여 실리카 콜로이드 입자가 분산된 실리카졸을 제조할 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0033] 본 발명의 상기 b)단계는 실리카졸에 친수성 고분자를 수소결합하고 염기 첨가제를 넣어 중공형 실리카 나노입자를 제조하는 단계이다. 상기 실리카졸에 수소결합을 할 수 있는 기능기를 갖는 친수성 고분자 및 염기첨가제를 첨가함으로써, 실리카 나노입자와 고분자간 및 고분자와 고분자간의 수소결합 상호작용을 유도할 수 있으며, 실리카 입자에 중공을 형성할 수 있다.
- [0034] 본 발명의 친수성 고분자는 수소결합을 할 수 있는 기능기를 갖는 고분자이며, 실리카 나노입자와 고분자 간의 수소결합 상호작용을 유도할 수 있다. 상기 친수성 고분자는 폴리알릴아민 하이드로클로라이드(polyallylamine hydrochloride; PAH), 폴리에틸렌이민(polyethylenimine; PEI) 또는 폴리디알릴디메틸암모늄 클로라이드(polydiallyldimethylammonium chloride)일 수 있다. 바람직하게는 폴리알릴아민 하이드로클로라이드를 사용하는 것이 구조내의 친수성 작용을 원활하게 하여 바람직하다. 또한 상기 친수성 고분자는 중량평균분자량이 10,000 ~ 1,000,000 g/mol 인 고분자를 사용하는 것이 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0035] 상기 친수성 고분자는 기공의 형성 및 원형의 형태를 조절하기 위하여 친수성 고분자 : 실리카는 1 : 4 ~ 6의 중량비로 혼합하는 것이 바람직하나 반드시 이에 제한되지는 않는다.
- [0036] 상기 염기 첨가제는 중공형 입자를 제조할 수 있게 하며, 실리카 나노입자의 표면을 에칭시켜 에칭된 부분에 상

기 얹혀있는 고분자를 침투 가능하게 하여 중공형의 실리카 나노입자를 제조 할 수 있다. 상기 염기 첨가제는 0.1 ~ 4.0 M의 수산화나트륨 수용액을 사용할 수 있지만, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0037] 상기 혼합된 용액을 충분히 반응시키기 위해 10분 내지 1시간 동안 초음파(sonicate)처리 할 수 있으며, 반응 후 세척 및 건조하여 중공 실리카 나노입자를 제조할 수 있다. 세척은 실리카 나노입자에 포함되어 있는 불순물 및 미반응 고분자를 제거하기 위한 것으로, 세척하는 방법은 제한되는 것은 아니나, 구체적으로는 물, 알코올 또는 톨루엔 등으로 세척하는 방식으로 이루어질 수 있으며, 수회 반복하여 불순물 및 미반응 고분자의 제거율을 높일 수 있다.
- [0038] 본 발명의 실리카 나노입자에 있어, 친수성 고분자는 pH가 높은 염기성 조건에서 실리카졸에 첨가되면, NH_3 기가 탈양성자화하여 NH_2 기를 형성할 수 있다. 이는 고분자와 고분자 사이 뿐만 아니라 실리카 나노입자와 고분자간의 수소결합 네트워크(network)를 형성 할 수 있다. 이는 실리카 Si-O-Si의 공유결합의 분열을 촉진하여 친수성 고분자가 실리카 코어 사이를 불균일 또는 무작위하게 관통할 수 있다.
- [0040] 본 발명의 c)단계는 상기 실리카 나노입자에 소수성 용액으로 코팅하는 단계이다. 상기 소수성 용액은 실리카 나노입자의 외각에 그래프팅(grafting)될 수 있으며, 이는 실리카 나노입자의 쉘에 소수성 용액이 코팅되는 것을 뜻한다. 궁극적으로 실리카 나노입자의 쉘은 코어로부터 불균일 또는 무작위하게 관통된 친수성고분자와 소수성이 공존하는 양쪽성(amphiprotic) 쉘 구조를 형성 할 수 있다. 즉, 실리카 표면에 드러난 친수성 고분자는 그대로 존재하고, 실리카 나노입자의 표면부분에 소수성용액이 추가로 코팅되어 친수성, 소수성이 공존하는 것을 의미할 수 있다.
- [0041] 상기 소수성 용액은 옥타데실트리클로로실란(octadecyltrichlorosilane; OTS), 옥타데실트리메톡시실란(Octadecyltrimethoxysilane; OTMS) 또는 옥타데실트리에톡시실란(Octadecyl triethoxysilane; OTE)에서 선택되는 어느 하나를 용매에 혼합 한 것일 수 있다.
- [0042] 상기 용매는, 바람직하게 1,2-디클로로벤젠, 1,3-디클로로벤젠, 1,4-디클로로벤젠, 1,2,3-트리클로로벤젠, 1,2,4-트리클로로벤젠, 클로로톨루엔, 2,3-디클로로톨루엔, 2,4-디클로로톨루엔, 2,5-디클로로톨루엔, 2,6-디클로로톨루엔, 3,4-디클로로톨루엔 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 1,2-디클로로벤젠일 수 있다.
- [0043] 상기 실리카 나노입자에 소수성 용액을 코팅한 후, 소수성기를 도입하기 위하여, 아르곤 가스 분위기에서 100 내지 200℃로 가열하는 단계를 더 수행 할 수 있다. 상기 가열하는 단계를 수행한 후 마찬가지로, 세척 및 건조하여 최종적으로 중공 실리카 미셀을 제조할 수 있다.
- [0045] 본 발명의 중공 실리카 미셀은 c)단계 이전, 금속 전구체를 투입한 후, 환원제로 환원시켜 금속 입자를 더 포함 할 수 있다. 이러한 금속 입자는 금, 은, 백금 및 구리로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있으며, 본 발명에서는 바람직하게는 금 입자 일 수 있다.
- [0046] 상기 금속 전구체는 HAuCl_4 , AgNO_3 , AgBF_4 , AgPF_6 , Ag_2O , CH_3COOAg , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 , CuSO_4 , H_2PtCl_6 , PtCl_4 및 PtCl_2 로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [0047] 상기 환원제는 NaBH_4 , LiBH_4 , N_2H_4 , 테트라부틸암모늄 보로하이드라이드(tetrabutylammonium borohydride), 글리콜, 글리세롤, 디메틸포름아미드, 탄닌산, 스트르산염 및 글루코스로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [0049] 본 발명의 중공 실리카 미셀은 물/기름 분리 뿐만 아니라 오염수의 정화가 가능한 오염수 처리제로 활용될 수 있으며, 금속 재질의 매쉬, 스폰지 및 부직포 등에 코팅이 가능하여 산업체의 기름 유출의 방제 작업에도 활용이 가능하다. 또한 다양한 촉매로의 응용이 가능하며, 글루코스 산화제를 담지하는 등의 약물 담지체로도 응용할 수 있다.
- [0051] 이하 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐이며, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0053] [실시예 1]
- [0054] 1. Hollow Mesoporous Silica Nanoparticles (HMSNPs)의 제조.
- [0055] 테트라에틸오소실리케이트(Tetraethyl orthosilicate, TEOS) 0.8 mL에 탈이온수 2 mL, 에탄올 8 mL를 혼합하여

10분 동안 교반하였다. 상기 용액에 28% 암모니아수(ammonium hydroxide) 용액 0.1 mL를 더 첨가하여 6시간 동안 25℃의 온도조건에서 교반하여 하얀색 콜로이드 실리카졸 용액(SNPs)을 제조하였다.

[0056] 상기 실리카졸 용액을 에탄올에 세척한 후, 분말의 실리카입자 0.1 g을 에탄올 2 mL에 분산시킨 다음, 10 mL of PAH(2 mg/mL, pH = 9.0, Mw=58kD)를 드롭 하였으며, 30분 동안 초음파(sonicate)처리 하였다.

[0057] 마지막으로, 0.3 M의 수산화나트륨(sodium hydroxide) 수용액을 1.5 mL 첨가하여, 10분 동안 초음파 처리 하였다. 이어서 혼합물을 에탄올 및 물로 3회 세척한 후 25℃에서 건조하여 실리카 나노입자(HMSNPs)를 제조하였다.

[0059] 2. Superhydrophobic Hollow Silica Micelles (SHSMs)의 제조.

[0060] 20 mL의 1,2-디클로로벤젠(1,2-dichlorobenzene: DCB) 용액에 n-OTMS(n-Octadecyltrimethoxysilane) 1 mL 드롭 하여 첨가하고, 0.1 g의 HMSNPs를 첨가하여 30분 동안 교반하였다.

[0061] HMSNPs의 표면에 소수성기를 도입하기 위해 상기 용액을 10분 동안 아르곤 가스 분위기에서 탈기(degassed)시킨 후, 3시간 동안 150℃ 가열로(furnace)에서 가열하였다. 다시 실온으로 냉각한 후, 톨루엔과 에탄올로 5번 세척 하여 중공 실리카 미셀(SHSMs)을 제조하였다.

[0063] [실시예 2] 금이 담지된 중공 실리카 미셀(SHSMANPs)의 제조.

[0064] 10 mL의 에탄올에 실시예 1에서 제조한 HMSNPs를 0.1 g 녹인 수용액에 1 mL $\text{HAuCl}_4(5 \times 10^{-3} \text{ M})$ 용액을 주입하고 30분 동안 교반하였다. 상기 용액에 0.05 mL $\text{NaBH}_4(5 \times 10^{-3} \text{ M})$ 용액을 첨가하여 금 입자로 환원하였다. 혼합물을 에탄올 및 물로 3회 세척한 후 25℃에서 건조하여 금이 담지된 실리카 입자(HMSNPAuNPs)를 제조하였다.

[0065] 20 mL의 1,2-dichlorobenzene(DCB) 용액에 n-OTMS 1 mL 드롭하여 첨가하고, 0.1 g의 HMSNPAuNPs를 첨가하여 30분 동안 교반하였다.

[0066] HMSNP-AuNPs의 표면에 소수성기를 도입하기 위해 상기 용액을 10분 동안 아르곤 가스 분위기에서 탈기(degassed)시킨 후, 3시간 동안 150℃ 가열로(furnace)에서 가열하였다. 다시 실온으로 냉각한 후, 톨루엔과 에탄올로 5번 세척하여 금이 담지된 중공 실리카 미셀(SHSMANPs)을 제조하였다.

[0068] [실시예 3] SHSMs(0.5)의 제조.

[0069] 실시예 1에서 n-OTMS(n-Octadecyltrimethoxysilane)을 0.5 mL 드랍하여 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 제조하였다.

[0071] [실시예 4] SHSMs(0.25)의 제조.

[0072] 실시예 1에서 n-OTMS(n-Octadecyltrimethoxysilane)을 0.25 mL 드랍하여 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 제조하였다.

[0074] [비교예 1] Si-OTMS의 제조.

[0075] 20 mL의 1,2-dichlorobenzene(DCB) 용액에 n-OTMS 1 mL 드롭하여 첨가하고, 실시예 1에서 제작된 SNPs 0.1 g을 첨가하여 30분 동안 교반하여 제조하였다.

[0077] [특성평가]

[0078] FE-TEM(field-emission transmission electron microscopy)은 JEOL JEM 2100F를 사용하였으며, FE-SEM(field-emission scanning electron microscopy)은 Hitachi S-5500을 사용하였다.

[0079] BET 비표면적과 BJH 기공사이즈 측정은 Micromeritics ASAP2010을 사용하였으며, 접촉각은 SEO Phoenix 300을 사용하여 측정하였다. UV-vis absorption spectra는 Shimadzu UV-3600을 사용하여 측정하였다.

[0081] 도 2는 실시예 1의 SHSMs 형성 단계 과정의 SEM과 TEM을 이용하여 측정한 결과이다. b)는 실리카졸 상태의 SNPs(silica nanoparticles), c)는 HMSNPs d)는 SHSMs를 측정한 것이다. i)과 ii)는 SEM 사진이며, iii)는 TEM 사진을 나타낸다. SNPs는 매끄러운 표면 형태를 보였으나, PAH의 첨가 후 제조된 HMSNPs는 고르지 않은(rough) 표면과 속이 텅빈(hollow)형태를 나타내었다. 최종적으로 제조된 SHSMs의 입자평균 직경은 약 150 nm(shell: 19 nm)이었으며, BrunauerEmmettTeller (BET) 비표면적 측정결과, HMSNPs는 $196 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었고, SHSMs는 $155 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 약간 감소하였으나, 여전히 메조포러스 구조를 보여주고 있음을 확인하였다. 또한 BarrettJoynerHalenda (BJH)

기공 사이즈는 측정결과 HMSNPs는 14.3 nm 이었고, SHSMs는 11.2 nm로 측정되었다.

- [0082] 물 접촉각 측정결과, 실시예 1의 HMSNPs는 35° 으로 친수성을 띠고 있었고, 실시예 1의 SHSMs는 165°로 증가하여 초소수성을 띠고 있으며, 실시예 2의 SHSM-AuNPs는 161°로 약간 감소하였으나, 여전히 초소수성을 띠고 있음을 확인하였다.
- [0084] 본 발명의 실시예 1의 SHSMs의 셸(shell)에 PAH와 OTMS가 동시에 존재하고 있음을 FT-IR(Fourier transform infrared spectroscopy)과 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 통해 확인하였다.
- [0085] 도 3은 FT-IR의 결과로 $\sim 1612\text{ cm}^{-1}$ 과 $2855\sim 2920\text{ cm}^{-1}$ 은 각각 amine groups(PAH, $\delta(\text{NH})$)와 alkyl chain groups (OTMS, $(\text{CH})_n$)을 나타내고 있다.
- [0086] 또한 OTMS의 함유량이 다른 실시예 3의 SHSMs(0.5)과 실시예 4의 SHSMs(0.25)보다 실시예 1의 SHSMs(1.0)의 (CH)피크 강도가 큰 것을 확인하였다.
- [0087] 도 4는 XPS의 결과로 amine groups(N 1s)이 있음을 확인하여 셸에 아민기가 존재함을 확인하였다. 또한 SHSMs의 C 1s 피크 강도가 HMSNPs의 결과보다 현저하게 나타나 OTMS의 긴 알킬체인이 형성됨을 알 수 있었다.
- [0089] 도 5는 실시예 1의 SHSMs의 PAH가 코어와 셸에 존재하고 있음을 solid-state magic angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS-NMR)을 통해 확인한 결과이다.
- [0090] 도 5의 a1)~a3)는 각각 PAH, HMSNPs, SHSMs의 ^{13}C MAS NMR 결과로 (i) 4248 ppm은 C atoms bonded to N atom in NH_2 group of PAH (ii) 2640 ppm은 C atoms in alkyl groups of PAH를 나타낸다. a3) SHSMs에서 PAH가 여전히 관찰되고 있는 것을 확인하였다. 도 4의 b1)~b3)는 각각 SNPs, HMSNPs, SHSMs의 ^{29}Si MAS NMR 결과로 87, 99, 109 ppm은 각각 $\text{Q}_2[\text{Si}(\text{OH})_2(\text{OSi})_2]$, magenta lines], $\text{Q}_3[\text{Si}(\text{OH})(\text{OSi})_3]$, cyan lines], $\text{Q}_4[\text{Si}(\text{OSi})_4]$, black lines]을 나타낸다. 또한 57, 66.8 ppm은 $\text{T}_2[\text{SiC}(\text{OH})(\text{OSi})_2]$, green line], $\text{T}_3[\text{SiC}(\text{OSi})_3]$, purple line]을 나타낸다. T밴드의 존재는 SHSMs의 셸에서의 OTMS의 Si-C 결합이 이루어짐을 확인하였다.
- [0092] 도 6은 실시예 1을 유기용매에서 촉매화 테스트한 결과이다. 상기 테스트는 1차 알코올의 브롬화(bromination)로써, benzyl alcohol의 benzyl bromide로 변환 수율을 측정하였다.
- [0093] 먼저, 바이알에 3.5 mg의 SHSMs를 1.5 mg HBr 용액에 혼합하였다. 다른 두 개의 바이알에 benzyl alcohol 2.6 mg을 각각 1 mL dichloromethane과 1.2 mg의 hexamethylbenzene(NMR 측정을 위한 내부 표준)에 녹여 준비하였다. 상기 benzyl alcohol 용액을 SHSMs / HBr 용액에 첨가하고 6시간 동안 교반 하였다. 재활용성을 평가하기 위해 동일 조건 하에서 SHSMs의 3.5 mg을 사용하여 10번 측정 하였으며, 수율이 변하지 않는 것을 확인 하였다.
- [0095] 도 7은 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 비교예 1을 상기 동일 방법으로 촉매화 테스트한 결과로, 촉매가 없을 경우 벤질 알코올의 12%만 벤질 브로마이드로 전환되었다. SHSMs 또는 SHSM-AuNPs의 경우, 수율이 극적으로 각각 98% 및 86%로 증가 하였다. OTMS를 0.5 mL 첨가한 SHSMs(0.5)의 경우, 전환율은 68%였다. 이를 통해 소수성 비율이 높을수록 전환율이 높은 것을 확인 하였다. 그러나 비교예 1의 Si-OTMS의 경우 전환율은 27%로 소수성 비율 뿐만 아니라, 중공의 미셀 구조로 인해 촉매 효과가 발현됨을 확인하였다.
- [0097] 도 8은 실시예 1의 오염수 처리제에 관한 실험이다. 기름 유출로 인한 물 표면에서 기름을 회수하는 기술은 환경적으로 매우 중요한 문제이다. 본 실험은 SHSMs를 이용하여 초소수성 MF 스폰지를 제작하였다. 도 8의 a)~d)는 소수화 전 후 MF스폰지를 나타낸 것으로 a)를 보면 물을 흡수하는 상태이나, c)는 SHSMs용액에 침지하니, 스폰지 위에 물이 뜨는 것을 확인하였다.
- [0098] 먼저, 시판되는 멜라민-포름알데히드 설페이트(melamine-formaldehyde sulfate; MF) 스폰지 $4 \times 4 \times 2\text{ cm}^3$ 조각을 에탄올로 5회 세척하고, 100 mL의 함침된 SHSMs(2.0 mg/mL in toluene) 용액에 12시간 동안 침지하였다. 다시 에탄올로 세척 한 다음 70°C에서 2시간 동안 건조시켰다. 다양한 오일의 흡수를 측정하기 위하여 diesel oil, olive oil, mineral oil, iso-octane, hexane, toluene을 사용하였으며, 스폰지를 담가 오일을 완전히 흡수 하게 하였다. 스폰지는 흡수된 양을 기록하기 위해 기계적으로 압착하여 측정하였다. 측정은 오차를 방지하기 위하여 3회 이상 수행하였으며 그 결과를 도 9에 나타내었다. 도 9를 보면, 초소수성 스폰지는 우수한 오일 흡수 능력을 나타내며, 스폰지의 중량보다 58 ~ 71배를 더 흡수 하는 것을 알 수 있다. 또한 초소수성 스폰지(>

97%, CA = 161°)는 높은 흡착 용량과 더불어 흡수와 압착을 100회 이상 실시하였을 때, 흡수력이 변화하지 않아 우수한 재활용성을 보였다.

[0100] 또한 본 발명의 중공 실리카 미셀을 이용하여 물과 오일의 분리뿐 아니라, 오염수 처리가 가능한데 이는 도 10에 나타내었다.

[0101] 도 10은 실시예 1을 도입한 초소수성 챔버를 나타내는데 이는 다음과 같이 제조하였다. 금속 (200 mesh 구리 및 스테인레스 스틸)의 두 메쉬 유형 모두 에탄올로 5회 세척하고 공기 중에서 건조시켜, $4 \times 3 \text{ cm}^3$ 로 절단하였다. 상기 메쉬를 100 mL의 함침된 SHSMs(3.0 mg/mL in toluene)에 6시간 동안 침지하고 다시, 톨루엔과 에탄올로 세척 하고 1시간 동안 100°C에서 건조시켰다. 초소수성 코팅된 금속 메쉬의 선택적인 여과 능력을 테스트하기 위해, $3 \times 1.8 \text{ cm}^2$ 면적의 두 개의 플라스틱 박스에 가운데에 상기 메쉬를 각각 장착하고 에폭시 접착제로 고정시켰다.

[0102] 플라스틱 박스의 한 챔버는 입구로서 이용하고, 다른 하나는 분리 오일의 출구로서 사용 하였다. 이어서, 100 mL의 오일(Octane)과 100 mL의 염색된 물(4-NPh in water)을 혼합 한 후, 서서히 입구 챔버에 부었다. oil/water(Octane/4-NPh in water)는 빠르게 분리되었으며, 오일은 분리되어 배출 되었고, 염색된 물은 메쉬를 통과할 수 없었다. 4-NPh(4-nitrophenol)는 4-Aph(4-aminophenol) 용액으로 변화되었다. 이는 색깔의 변화로 알 수 있으며, SHSMs의 촉매 작용으로 인해 약 45분 후, 황색의 4-NPh는 투명한 4-Aph로 변화하였다. 이를 통해 오일과 물을 분리할 뿐만 아니라 촉매 작용을 하여 오염 물질의 제거가 가능함을 확인하였다.

[0104] 마지막으로, 글루코스 산화제(Glucose oxide; GOD)와 같은 약물 담지체로서 응용하기 위한 실험으로 이는 도 11에 나타내었다. 친수성 담지체(Hydrophilic carriers)는 제한된 담지 용량과 장기 안정성이 부족하고 재활용의 어려움으로 제한되어 왔다. 본 발명의 중공 실리카 미셀은 이러한 단점을 보완할 수 있으며, 약물 지지체로서 응용이 가능하여 다음과 같은 실험을 하였다.

[0105] 먼저, 20 mg의 GOD(*Aspergillus niger*, 176 000 units/g)를 25 mL 아세트산 나트륨 완충액(HCl로 조정하여 pH 4.0)에 혼합한 후, 25 mg의 HMSNPs 또는 SHSMs를 상기 용액에 혼합하여 12시간 동안 교반하였다. 상기 용액을 10000 rpm으로 5분동안 원심분리하여 1, 3, 5시간 간격으로 침전물을 수집하였다. 침전물은 완충액으로 3회 세척하고, 아세트산 나트륨 완충액 (pH = 4.0)의 25 mL에 재분산시켰다. GOD 담지량은 초기의 GOD 용액(0.8 mg/mL)에 대해 수집된 UV 흡광도 스펙트럼에 기초하여 농도를 계산 하였다.

[0106] 도 11의 a,b)는 HMSNPsGOD의 SEM, TEM 사진이며, c,d) SHSMs(1.0)GOD의 SEM, TEM 사진이다. HMSNPs-GOD는 표면이 비교적 매끄러운 반면, SHSMs-GOD는 울퉁불퉁한 표면 형상을 나타낸다. 도 12를 보면, 담지량은 각각 HMSNPs-GOD는 0.318 mg/mg, SHSMs(0.5)GOD는 0.395 mg/mg, SHSMs(1.0)GODs는 0.473 mg/mg 으로 측정되었다. GOD는 반데르발스결합 또는 수소결합과 같은 분자간 인력(nonelectrostatic)을 통해 친수성 HMSNPs와 상호 작용할 수 있다. 반대로, SHSMs의 초소수성 특성으로 인하여 GOD는 OTMS의 긴 알킬 체인과 상호 작용 할 수 있어, 분자간 인력보다 보다 강하게 연결될 수 있다. OTMS의 양이 증가함에 따라, SHSMs (1.0)의 경우, HMSNPs 보다 1.5배 더 담지량이 우수하였다. 이러한 결과는 SHSMs 가 다양한 생물학적 담지체로 사용할 수 있음을 나타낸다.

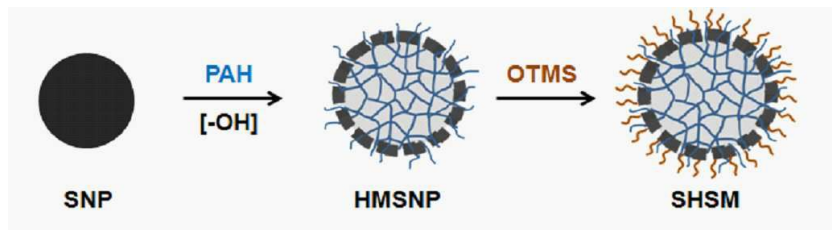
[0108] 이러한 결과는 본 발명의 친수성 코어와 양쪽성 쉘을 갖는 중공 실리카 미셀이 다양한 응용이 가능함을 나타낸다. 이는, 우수한 기름 흡수 능력, 오염수 정화능력, 재활용성을 보여 오염수 처리 분야에서 상당한 기술력을 제공하고 있다. 또한 니트로 페놀 환원 및 알코올의 브롬화에 우수한 촉매 활성을 나타내었으며, 약물 담지체로 우수한 담지능력과 높은 안정성 및 재활용을 나타내어 약물 전달 물질 및 바이오 물질로 사용될 수 있다.

[0110] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

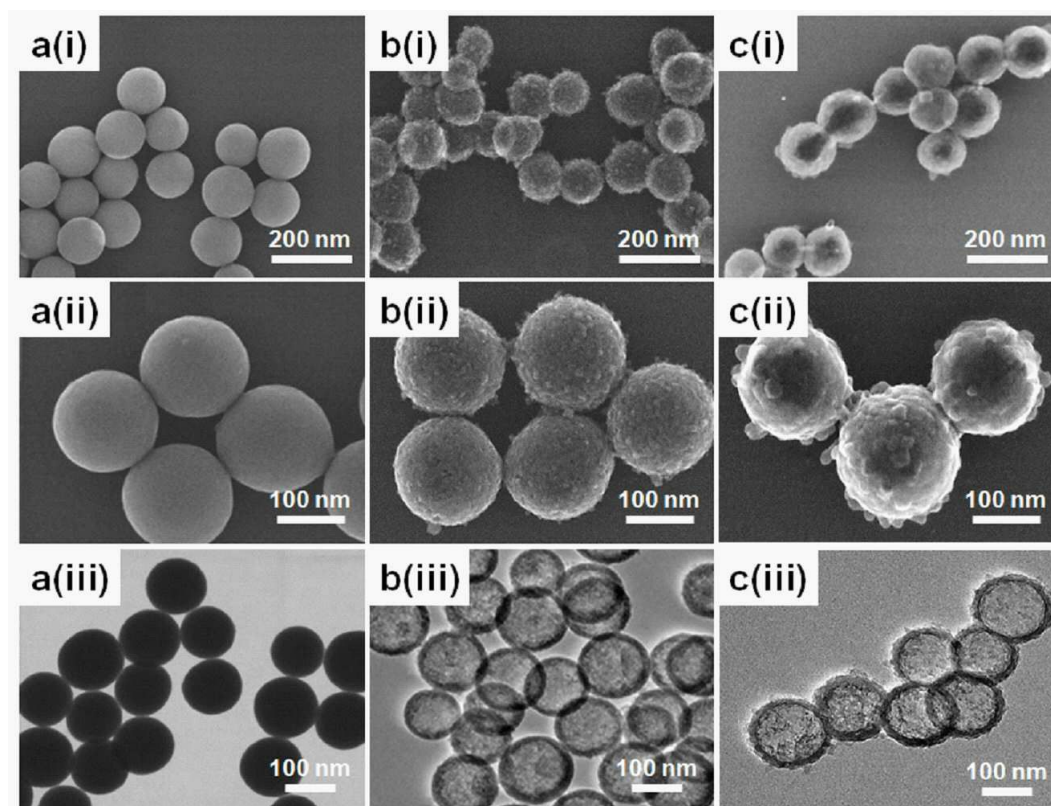
[0111] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

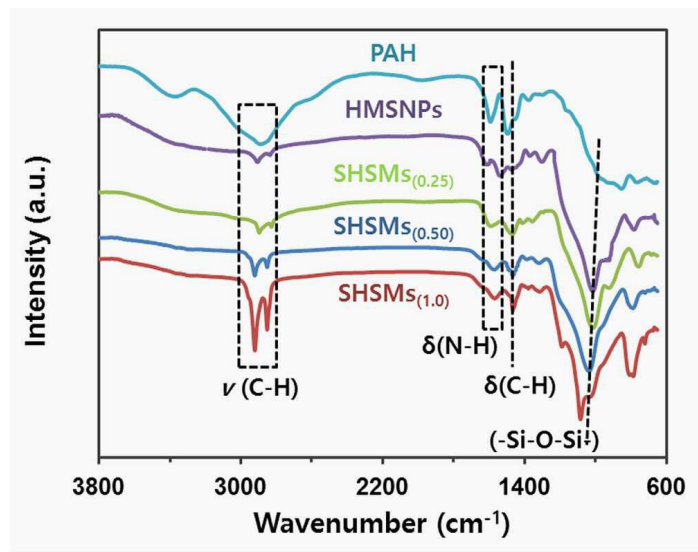
도면1



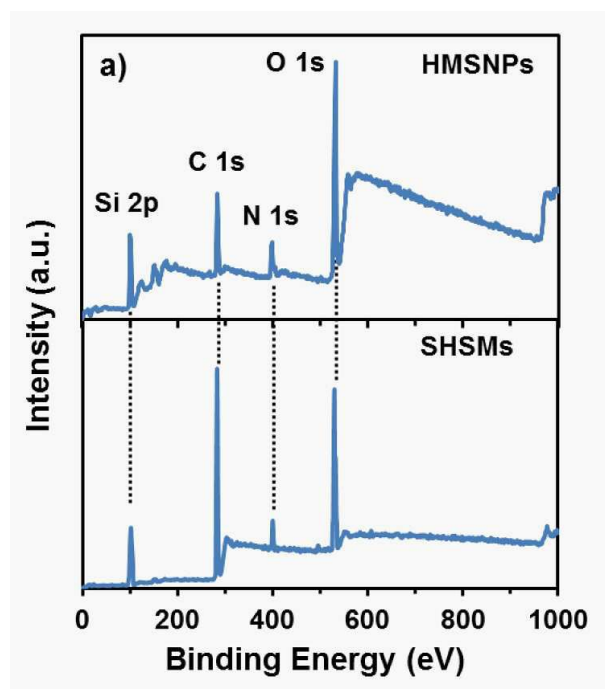
도면2



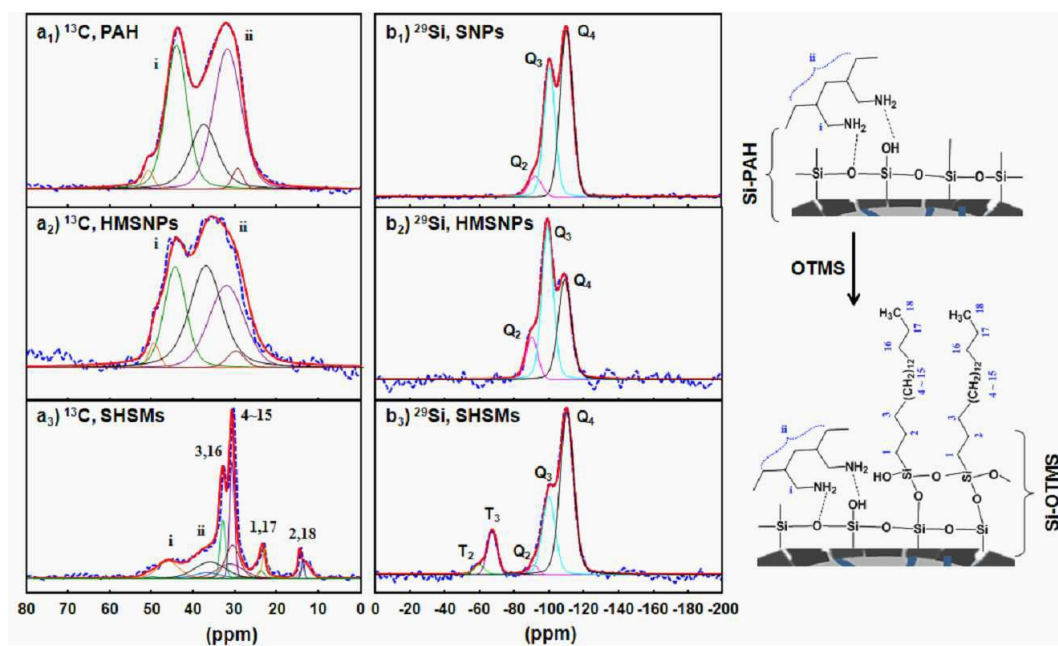
도면3



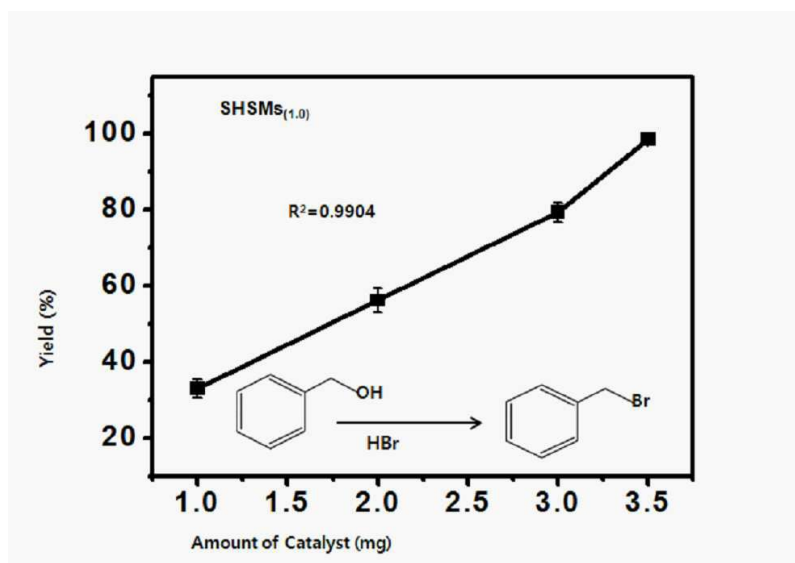
도면4



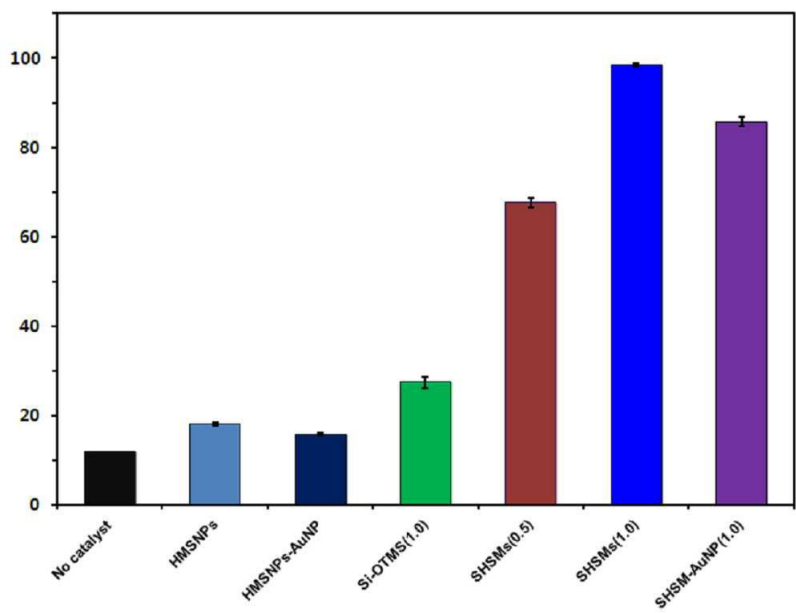
도면5



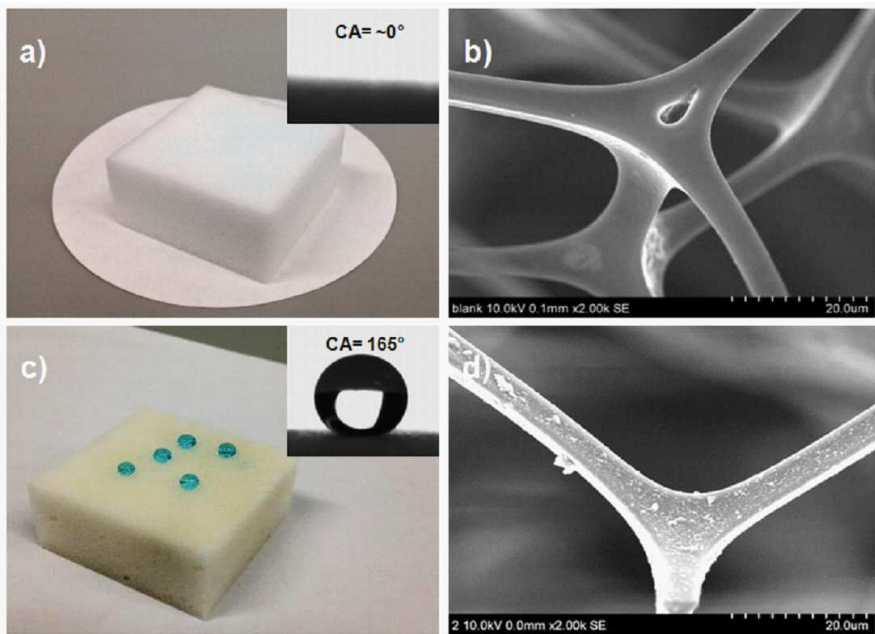
도면6



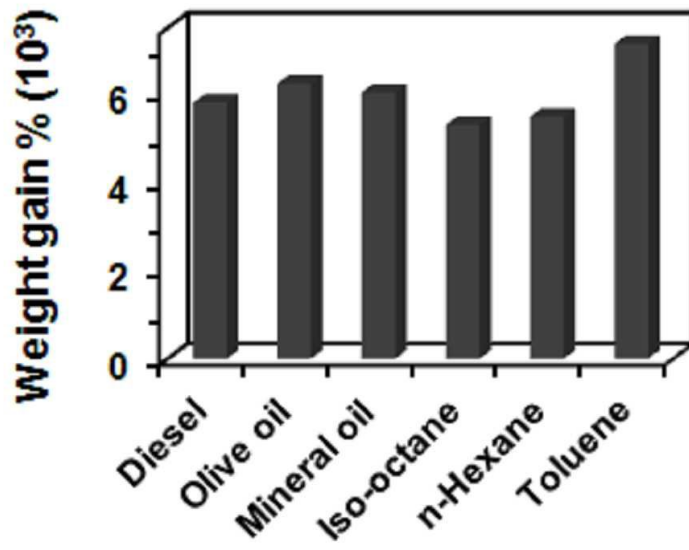
도면7



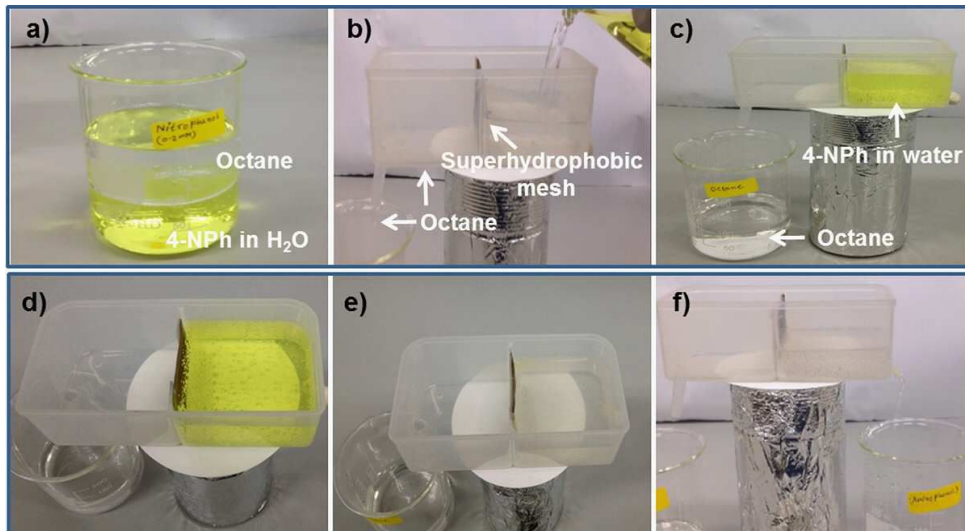
도면8



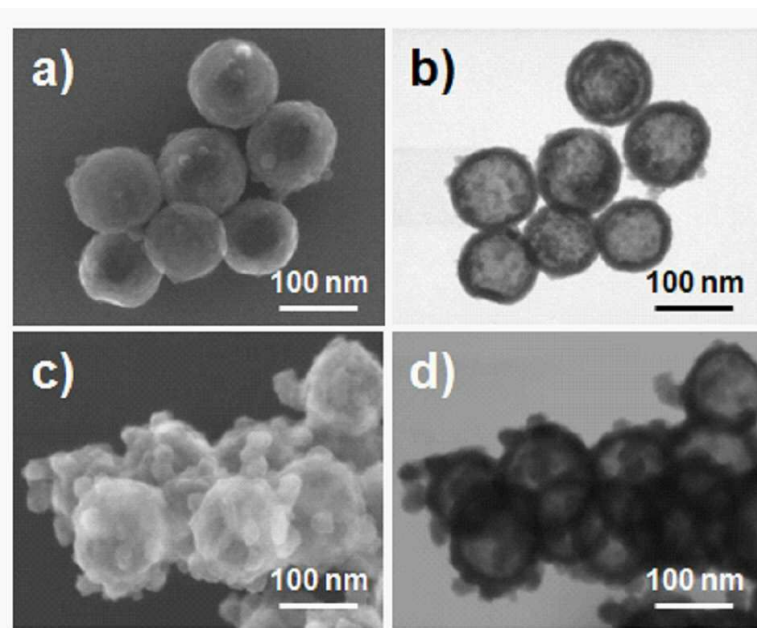
도면9



도면10



도면11



도면12

