



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년12월02일
(11) 등록번호 10-1681953
(24) 등록일자 2016년11월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 33/18 (2006.01) B01J 35/10 (2006.01)
C01B 33/158 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0138847
(22) 출원일자 2014년10월15일
심사청구일자 2014년10월15일
(65) 공개번호 10-2016-0044198
(43) 공개일자 2016년04월25일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020090097443 A*
KR1020120137111 A*
화학공학, 제23권, 제4호, 2012.*
*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
(74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 16 항

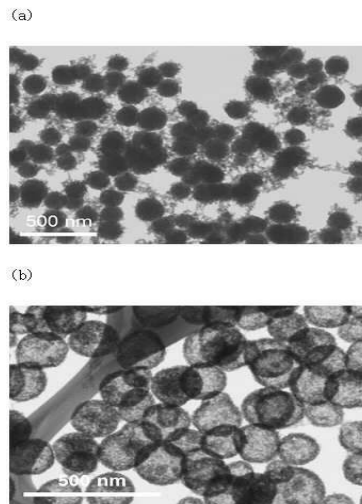
심사관 : 정현아

(54) 발명의 명칭 메조포러스 실리카 입자의 제조방법 및 이로부터 제조된 메조포러스 실리카 입자

(57) 요약

본 발명은 메조포러스 실리카 입자의 제조방법 및 이로부터 제조된 메조포러스 실리카 입자에 관한 것이다. 보다 구체적으로는 실리카졸과 수소결합을 할 수 있는 기능기를 갖는 고분자를 첨가하는 단계를 포함하여 제조되는 메조포러스 실리카 입자의 제조방법 및 이로부터 제조된 메조포러스 실리카 입자에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 T34740

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국기초과학지원연구원

연구사업명 차원형 계층적 나노복합체를 이용한 고효율 환경정화기술 개발

연구과제명 차원형 계층적 나노복합체를 이용한 고효율 환경정화기술 개발

기 여 율 60/100

주관기관 한국기초과학지원연구원

연구기간 2014.01.01 ~ 2014.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014003515

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단(미래부)

연구사업명 신진연구자 지원사업

연구과제명 고분자전해질을 이용한 나노구조체 합성 및 환경정화 응용기술 개발

기 여 율 40/100

주관기관 한밭대학교 산학협력단

연구기간 2014.05.01 ~ 2015.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

테트라에틸오소실리케이트, 암모니아수, 탈이온수 및 에탄올을 혼합하여 실리카졸을 제조하는 단계;
상기 실리카졸에 폴리알킬렌이민을 첨가하는 단계;
를 포함하는 램부탄형 메조포러스 실리카 입자의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,
상기 실리카졸은 테트라에틸오소실리케이트 1 중량부에 대하여, 28 ~ 30 중량%의 암모니아수 0.1 ~ 0.4 중량부, 탈이온수 1 ~ 5 중량부 및 에탄올 5 ~ 20 중량부로 혼합하여 제조하는 메조포러스 실리카 입자의 제조방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1항에 있어서,
폴리알킬렌이민을 첨가하는 단계 이후, 25 ~ 30℃에서 교반, 세척 및 건조하는 단계를 더 포함하는 메조포러스 실리카 입자의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,
상기 실리카졸과 상기 폴리알킬렌이민은 1 : 4 ~ 6의 부피비로 혼합되는 메조포러스 실리카 입자의 제조방법.

청구항 6

제 4항에 있어서,
상기 교반은 18 ~ 27 시간동안 진행되는 것인 메조포러스 실리카 입자의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,
상기 폴리알킬렌이민은 중량평균분자량이 500,000 ~ 1,000,000 g/mol인 메조포러스 실리카 입자의 제조방법.

청구항 8

제 1항, 제 2항, 제 4항 내지 제 7항에서 선택되는 어느 한 항의 제조방법으로 제조되는 램부탄형 메조포러스 실리카 입자.

청구항 9

제 8항에 있어서,
비표면적이 50 ~ 200 m²/g, 포어 사이즈가 7 ~ 30 nm인 램부탄형 메조포러스 실리카 입자.

청구항 10

테트라에틸오소실리케이트, 암모니아수, 탈이온수 및 에탄올을 혼합하여 실리카졸을 제조하는 단계;

상기 실리카졸에 폴리알킬렌이민 및 염기 첨가제를 첨가하는 단계;
를 포함하는 중공형 메조포러스 실리카 입자의 제조방법.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 실리카졸은 테트라에틸오소실리케이트 1 중량부에 대하여, 28 ~ 30 중량%의 암모니아수 0.1 ~ 0.4 중량부, 탈이온수 1 ~ 5 중량부 및 에탄올 5 ~ 20 중량부로 혼합하여 제조하는 메조포러스 실리카 입자의 제조방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

제 10항에 있어서,

상기 염기 첨가제를 첨가하는 단계 이후, 25 ~ 30℃에서 교반, 세척 및 건조하는 단계를 더 포함하는 메조포러스 실리카 입자의 제조방법.

청구항 14

제 13항에 있어서,

상기 교반, 세척 및 건조하는 단계 이후, 400 ~ 800℃온도에서 7 ~ 15 시간동안 소성하는 단계를 더 포함하는 메조포러스 실리카 입자의 제조방법.

청구항 15

제 10항에 있어서,

상기 염기 첨가제는 1.0 ~ 4.0 M의 수산화나트륨 수용액인 메조포러스 실리카 입자의 제조방법.

청구항 16

제 10항에 있어서,

상기 실리카졸과 상기 폴리알킬렌이민은 1 : 4 ~ 6의 부피비로 혼합되는 메조포러스 실리카 입자의 제조방법.

청구항 17

제 13항에 있어서,

상기 교반은 18 ~ 27 시간동안 진행하는 것인 메조포러스 실리카 입자의 제조방법.

청구항 18

제 10항에 있어서,

상기 폴리알킬렌이민은 중량평균분자량이 500,000 ~ 1,000,000 g/mol인 메조포러스 실리카 입자의 제조방법.

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 메조포러스 실리카 입자의 제조방법 및 이로부터 제조된 메조포러스 실리카 입자에 관한 것이다. 보다 구체적으로는 중금속 제거 및 환경정화에 응용 가능한 메조포러스 입자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 산업기술이 첨단화되면서 비표면적이 높은 금속 및 비금속 물질이 요구되면서 이들을 효율적으로 제거하려는 연구가 이어지고 있다. 특히, 실리카는 범용적으로 사용되는 물질로서, 비표면적이 높은 실리카는 현재 다양한 분야에서 저가의 비용으로 대량 생산이 기대되고 있다.

[0003] 1992년 이후, 메조포러스 실리카 연금술이 시작되었다. 양이온성, 중성, 비이온성 계면활성제나 계면활성제 혼합물을 염기성, 산성 및 중성 조건에서 사용하여 서로 다른 메조-상(meso-phase)과 형태(morphology)를 가지는 메조포러스 재료에 대한 다양한 합성이 보고되어 왔다.

[0004] 종래 메조포러스 실리카는 다양한 계면활성제들을 이용하여 합성되어 왔다. 일반적으로 많이 이용되는 계면활성제 주형법의 경우에는 시간과 에너지가 많이 소비되는 수열처리과정을 거치거나, 팽윤제(swelling agent)를 사용했다.

[0005] 이와 같이 계면활성제 주형법에서는 환경 친화적이지 못하고, 높은 온도에서 소성을 통해 계면활성제를 제거해야 하는 에너지 소비적인 공정을 거쳐야 한다는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 상기의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 계면활성제를 사용하지 않고 상온조건에서 제조 가능한 메조포러스 실리카 입자의 제조방법 및 이로부터 제조되는 메조포러스 실리카 입자를 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은, 실리카졸에 수소결합을 할 수 있는 기능기를 갖는 고분자를 첨가하여, 중금속 제거 및 환경정화에 응용가능한 메조포러스 실리카 입자의 제조방법 및 이로부터 제조되는 메조포러스 실리카 입자를 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 또 다른 목적은, 실리카졸에 수소결합을 할 수 있는 기능기를 갖는 고분자 및 염기 첨가제를 첨가하여, 중금속 제거 및 환경정화에 응용가능한 메조포러스 실리카 입자의 제조방법 및 이로부터 제조되는 메조포러스 실리카 입자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 메조포러스 실리카 입자의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 메조포러스 실리카 입자에 관한 것이다.

[0010] 이하는 본 발명의 메조포러스 실리카 입자의 제조방법에 관해 보다 구체적으로 설명한다.

[0011] 본 발명의 메조포러스 실리카 입자는 실리카졸과 수소결합을 할 수 있는 기능기를 갖는 고분자를 첨가하는 단계를 포함하여 제조된다.

[0012] 본 발명의 메조포러스 실리카 입자 제조방법은,

[0013] a) 실리카졸을 제조하는 단계,

[0014] b) 상기 실리카졸에 수소결합을 할 수 있는 기능기를 갖는 고분자를 첨가하고 25 ~ 30℃에서 교반하여 실리카 나노입자-고분자 나노복합체졸을 제조하는 단계,

[0015] c) 상기 b)단계 이후, 세척 및 건조하는 단계,

[0016] 를 포함하여 제조할 수 있지만, 반드시 이에 제한되지는 않는다.

[0017] 본 발명은 계면활성제를 사용하지 않고, 소성하는 과정 없이, 상온(25 ~ 30℃)조건에서 실리카졸과 고분자의 수소결합을 통해 메조포러스 실리카 나노입자를 제조함으로써, 제조공정이 간소화 되는 것에 특징이 있다.

[0018] 상기 실리카졸을 제조하는 단계는, 실리카 콜로이드 입자가 분산된 실리카졸을 합성하는 단계이다. 제한되지는 않지만 구체적으로 예를 들면, 테트라에틸오소실리카이트(Tetraethyl orthosilicate : TEOS) 1 중량부에

대하여, 28 ~ 30 중량% 암모니아수 0.1 ~ 0.4 중량부, 탈이온수 1 ~ 5 중량부 및 에탄올 5 ~ 20 중량부로 혼합하고, 25 ~ 30℃의 조건에서 2 ~ 8시간동안 교반하여 실리카 콜로이드 입자가 분산된 실리카졸을 제조할 수 있지만, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0019] 상기 b)단계는 실리카졸에 수소결합을 할 수 있는 기능기를 갖는 고분자를 첨가함으로써, 실리카 나노입자와 고분자 간의 수소결합 상호작용을 유도하는 단계이다.
- [0020] 상기 수소결합 상호작용을 유도함으로써, 수소결합을 할 수 있는 기능기를 갖는 고분자는 실리카졸과 수소결합을 통하여, 실리카졸의 실리카 입자 표면에 포어를 형성할 수 있으며, 상기 고분자가 실리카 입자 표면에 리니어하게 형성될 수 있다.
- [0021] 상기 고분자는 실리카졸과 수소결합을 할 수 있는 기능기를 갖는 고분자라면 제한하지 않고 사용할 수 있으며, 보다 구체적으로 예를 들면, 폴리알킬렌이민 또는 폴리알릴아민하이드로클로라이드를 사용할 수 있다. 바람직하게는 폴리알킬렌아민, 더욱 바람직하게는 폴리에틸렌아민을 사용하는 것이 반응용액의 산도(pH)에 민감하지 않다는 이유로 좋다.
- [0022] 상기 실리카졸과 고분자는 메조기공의 형성 및 메조포러스 실리카 입자의 형태를 조절하기 위하여 실리카졸 : 고분자 = 1 : 4 ~ 6의 부피비로 혼합되는 것이 바람직하나 반드시 이에 제한되지는 않는다.
- [0023] 상기 고분자는 메조포러스 실리카 입자의 형태를 조절하기 위하여 중량평균분자량이 500,000 ~ 1,000,000 g/mol 인 고분자를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 범위의 분자량을 갖는 고분자를 사용하는 것이 메조포러스 실리카 입자의 형태를 조절하기 용이하고, 표면적이 우수하여 좋으나, 반드시 상기 범위에 한정되는 것은 아니다.
- [0024] 상기 실리카 나노입자-고분자 나노복합체 졸 제조 시, 상기 실리카 나노입자와 상기 수소결합을 할 수 있는 고분자의 충분한 수소결합을 유도하기 위하여, 제한되는 것은 아니나, 25 ~ 30℃의 온도조건에서 20 ~ 27 시간동안 반응하는 것이 바람직하다.
- [0025] 상기 c)단계는 실리카 나노입자-고분자 나노복합체 졸을 형성한 이후, 세척 및 건조하여 메조포러스 실리카 나노입자를 제조하는 단계이다.
- [0026] 상기 세척은 실리카 나노입자-고분자 나노복합체 졸에 포함되어 있는 불순물 및 미반응 고분자를 제거하기 위한 것으로, 세척하는 방법은, 제한되는 것은 아니나, 구체적으로 예를 들면, 물과 알코올의 분사에 의해 이루어지거나, 고체생성물을 담지 시키는 방식으로 이루어질 수 있으며, 수회 반복하여 불순물 및 미반응 고분자의 제거율을 높일 수 있다.
- [0027] 상기 건조과정의 온도는 세척과정에서 사용된 알코올을 건조하고, 제조된 메조포러스 실리카 나노입자의 형태가 변형되지 않게 하기 위하여 25 ~ 30℃의 온도범위에서 이루어질 수 있지만, 반드시 이에 제한되지는 않는다.
- [0028] 본 발명의 상기 제조방법으로 제조된 메조포러스 실리카 입자의 형태는 실리카 입자 표면에 고분자가 리니어하게 형성된 램부탄형 메조포러스 실리카 입자일 수 있으며, 비표면적이 50 ~ 200 m²/g, 포어사이즈가 7 ~ 30 nm 인 물성을 갖는다.
- [0029] 본 발명의 상기 “램부탄형”은 열대과일인 램부탄의 형태를 의미한다.
- [0030] 본 발명의 메조포러스 실리카 입자는 종래 메조포러스 실리카 입자의 제조방법에 비하여 제조과정이 간소화 되었으며, 고가이며 친환경적이지 못한 계면활성제를 사용하지 않아 합성 비용이 절감되는 장점이 있다.
- [0031] 또한, 본 발명에서 제조된 메조포러스 실리카 입자는 중금속 제거 및 환경정화에 응용가능한 장점이 있다.
- [0032] 이하는 본 발명의 메조포러스 실리카 입자의 제조방법에 관해 보다 구체적으로 설명한다.
- [0033] 본 발명의 메조포러스 실리카 입자의 제조방법은, 실리카졸과 수소결합을 할 수 있는 기능기를 갖는 고분자 및 염기 첨가제를 첨가하는 단계를 포함한다.
- [0034] 본 발명의 메조포러스 실리카 입자 제조방법은,
- [0035] a) 실리카졸을 제조하는 단계,
- [0036] b) 상기 실리카졸에 수소결합을 할 수 있는 기능기를 갖는 고분자를 첨가하여 실리카 나노입자-고분자 나노복합체 졸을 제조한 후, 염기 첨가제를 첨가하는 단계,

- [0037] c) 상기 b)단계 이후, 세척 및 건조하는 단계,
- [0038] 를 포함하여 제조할 수 있지만, 반드시 이에 제한되지는 않는다.
- [0039] 본 발명은 계면활성제를 사용하지 않고, 상온(25 ~ 30℃)조건에서 메조포러스 실리카 나노입자를 제조하는 것에 특징이 있다.
- [0040] 상기 실리카졸을 제조하는 단계는, 실리카 콜로이드 입자가 분산된 실리카졸을 합성하는 단계이다. 제한되지는 않지만 구체적으로 예를 들면, 테트라에틸오소실리케이트(Tetraethyl orthosilicate : TEOS) 1 중량부에 대하여, 28 ~ 30 중량%의 암모니아수 0.1 ~ 0.4 중량부, 탈이온수 1 ~ 5 중량부 및 에탄올 5 ~ 20 중량부로 혼합하고, 25 ~ 30℃의 조건에서 2 ~ 8시간동안 교반하여 실리카 콜로이드 입자가 분산된 실리카졸을 제조할 수 있지만, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0041] 상기 b)단계는 실리카졸에 수소결합을 할 수 있는 기능기를 갖는 고분자 및 염기첨가제를 첨가함으로써, 실리카 나노입자와 고분자간 및 고분자와 고분자간의 수소결합 상호작용을 유도할 수 있으며, 실리카 입자에 중공을 형성할 수 있다.
- [0042] 상기 고분자는 실리카졸과 수소결합을 할 수 있는 기능기를 갖는 고분자라면 제한하지 않고 사용할 수 있으며, 보다 구체적으로 예를 들면, 폴리알킬렌아민 또는 폴리알릴아민하이드로클로라이드를 사용할 수 있다. 바람직하게는 폴리알킬렌아민, 더욱 바람직하게는 반응용액의 산도(pH)에 민감하지 않는 폴리에틸렌아민을 사용하는 것이 좋다.
- [0043] 상기 실리카졸과 고분자는 메조기공의 형성 및 메조포러스 실리카 입자의 형태를 조절하기 위하여 실리카졸 : 고분자 = 1 : 4 ~ 6의 부피비로 혼합되는 것이 바람직하나 반드시 이에 제한되지는 않는다.
- [0044] 상기 고분자는 메조포러스 실리카 입자의 형태를 조절하기 위하여 중량평균분자량이 500,000 ~ 1,000,000 g/mol 인 고분자를 사용하는 것이 좋다. 상기 범위의 분자량을 갖는 고분자를 사용하는 것이 메조포러스 실리카 입자의 형태를 조절하기 용이하고, 표면적이 우수하여 좋으나, 반드시 상기 범위에 한정되는 것은 아니다.
- [0045] 상기 b)단계는, 상기 실리카 나노입자와 상기 고분자의 충분한 수소결합을 유도하기 위하여, 제한되는 것은 아니나, 25 ~ 30℃의 온도조건에서 20 ~ 27 시간동안 반응하는 것이 바람직하다.
- [0046] 상기 염기 첨가제는 상기 실리카 나노입자-고분자 나노복합체의 표면에 위치하고 있는 고분자를 서로 얹히게 하고, 실리카 나노입자의 표면을 에칭시키며, 에칭된 부분에 상기 얹혀있는 고분자를 침투가능하게 하여 중공형의 실리카 나노입자를 제조 할 수 있다. 염기 첨가제를 구체적으로 예를 들면, 1.0 ~ 4.0 M의 수산화나트륨 수용액을 사용할 수 있지만, 반드시 이에 제한되지는 않는다.
- [0047] 상기 c)단계는 세척 및 건조하여 메조포러스 실리카 나노입자를 제조하는 단계이다.
- [0048] 상기 세척은 b)단계의 불순물 및 미반응 고분자를 제거하기 위한 것으로, 제한되지는 않지만, 세척하는 방법을 구체적으로 예를 들면, 물과 알코올의 분사에 의해 이루어지거나 고체생성물을 담지 시키는 방식으로 이루어질 수 있으며, 수회 반복하여 불순물 및 미반응 고분자의 제거율을 높일 수 있다.
- [0049] 상기 건조과정의 온도는, 세척과정에서 사용된 알코올을 건조시키고, 제조된 메조포러스 실리카 나노입자의 형태가 손상되지 않게 하기 위하여 25 ~ 30℃의 온도범위에서 이루어질 수 있지만, 반드시 이에 제한되지는 않는다.
- [0050] 본 발명의 상기 제조방법으로 제조된 메조포러스 실리카 입자는 중공형 메조포러스 실리카 입자일 수 있으며, 비표면적이 50 ~ 200 m²/g, 포어사이즈가 7 ~ 50 nm이고, 중공 사이즈가 70 ~ 130 nm인 물성을 갖는다.
- [0051] 본 발명은 제한되는 것은 아니나, 상기 c)단계 이후, 500 ~ 700℃에서 7 ~ 15 시간동안 소성하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 상기 소성하는 단계를 더 포함함으로써, 본 발명의 목적인 중금속 제거 및 환경 정화효과가 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0052] 본 발명의 메조포러스 실리카 입자는 종래 메조포러스 실리카 입자의 제조방법에 비하여 제조과정이 간소화 되었으며, 고가이고, 친환경적이지 못한 계면활성제를 사용하지 않아 합성 비용이 절감되는 장점이 있다.
- [0053] 또한, 본 발명에서 제조된 메조포러스 실리카 입자는 중금속 제거 및 환경정화에 응용가능한 장점이 있다.

발명의 효과

- [0054] 본 발명은 계면활성제를 사용하지 않고, 상온에서 메조포러스 실리카 입자를 제조함으로써, 고온에서 계면활성제를 제거하는 공정이 필요 없으므로 제조공정이 간소화 될 수 있다.
- [0055] 또한, 본 발명의 메조포러스 실리카 입자는 중금속 제거 및 환경정화에 응용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0056] 도 1 a)는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 메조포러스 실리카 입자의 TEM 이미지 이다. b)는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 메조포러스 실리카 입자의 TEM 이미지 이다.
- 도 2는 본 발명의 비교예 13에 따라 제조된 메조포러스 실리카 입자의 TEM 이미지 이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0057] 이하에서는 본 발명의 이점 및 특징 그리고 그것들을 달성하는 방법을 실시예 및 비교예를 통하여 구체적으로 설명한다.
- [0058] 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다.
- [0059] 본 명세서에서 사용되는 용어는 실시예 및 비교예들을 설명하기 위한 것이며, 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다.
- [0060] 이하, 본 발명의 실시예들에 의하여 본 발명의 메조포러스 실리카 입자의 제조방법에 대해 설명하도록 한다.
- [0061] 이하 물성은 하기의 방법으로 측정하였다.
- [0062] 1) FE-TEM 측정
- [0063] JEOL JEM 2100F를 사용하여 측정하였다.
- [0064] 2) 비표면적, 포어사이즈 측정
- [0065] Micromeritics ASAP2010을 사용하여 측정하였다.
- [0066] 3) 메틸오렌지의 분해(MO)
- [0067] UV-흡수 스펙트럼으로 측정하였으며, Shimadzu UV-3600을 사용하여 측정하였다.
- [0068] 4) 마이크로시스틴제거(MC-YR)
- [0069] MALDI-TOF MS로 측정하였다.
- [0070] 5) 중금속 흡착
- [0071] ICP-MS(Agilent Technologies.) 7700s로 측정하였다.
- [0072] [실시예 1]
- [0073] 테트라에틸올소실리케이트 1 중량부에 대하여, 30 중량% 암모니아수 0.25 중량부, 탈이온수 2.5 중량부 및 에탄올 10 중량부를 혼합하여 6시간동안 25℃의 온도조건에서 교반하여 160 nm크기의 하얀색 콜로이드 실리카졸을 제조하였다.
- [0074] 상기 제조된 실리카졸에 폴리에틸렌이민(Polyethyleneimine : PEI_중량평균분자량 750,000 g/mol, 1 mg/ml)을 상기 실리카졸 : PEI = 1 : 5 부피비가 될 때까지 드롭하고, 25℃에서 24시간동안 교반하였다.
- [0075] 이어서 혼합물을 원심분리하고 에탄올로 세척한 후 25℃에서 건조하여 메조포러스 실리카 입자를 제조하였다.

제조된 메조포러스 실리카 입자는 람부탄형태이며, 포어 사이즈 17.62 nm, 비표면적 97.2 m²/g이다.

- [0076] 중금속 흡착용량, 염료(메틸오렌지) 제거 및 마이크로시스틴 제거는 하기와 같은 방법으로 측정하였으며, 결과는 표 1에 나타내었다.
- [0077] 중금속 흡착용량 : 상기 제조된 메조포러스 실리카입자 50 mg에 각각의 중금속 용액 50 ml(1 mg/ml)을 상온에서 24시간 동안 교반하였다. 상기 중금속이온을 포함하는 메조포러스 실리카 입자를 원심분리기에 의해 24시간 분리한 후, 상층액을 ICP-MS로 측정했다.
- [0078] 흡착된 중금속의 양은 처음(분리하기 전) 용액의 농도와 마지막(24시간 분리 후)용액의 농도 차이에 의해 결정했으며, 3회 측정하여 평균값을 표 1에 나타내었다.
- [0079] 중금속 흡착용량은 하기 식 1로 계산되었다.
- [0080] [식 1]
- [0081] 중금속 흡착용량 = $[(C_o - C_e) \times (V)] / m$
- [0082] C_o는 원심분리기로 분리전 중금속 용액 농도
- [0083] C_e는 원심분리기로 24시간 분리 후 중금속 용액 농도
- [0084] V는 중금속 용액의 부피
- [0085] m은 메조포러스 실리카의 질량
- [0086] 메틸오렌지 제거율 : 메틸오렌지 0.25 mg에 탈이온수 50 ml를 첨가하여 메틸오렌지 용액을 제조하였다. 제조된 메틸오렌지 용액과 메조포러스 실리카 입자 20 mg을 바이알에 첨가하여 상온에서 30 시간동안 셰이크 한 다음, 용액을 수 ml 회수하여 UV-visible 스펙트럼으로 분석하였으며, 메틸오렌지 제거율은 하기 식 2로 계산하고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0087] [식 2]
- [0088] 메틸오렌지 제거율(%) = $100(C_i - C_e) / C_i$
- [0089] C_i는 셰이크 전 메틸오렌지의 흡광도이다.
- [0090] C_e는 메틸오렌지의 30시간 셰이크 후 흡광도이다.
- [0091] 메틸오렌지의 흡수파장은 462 nm이다.
- [0092] 마이크로시스틴 YR의 제거 : 1 ml 마이크로튜브에 메조포어 실리카 용액 300 μl(1 mg/ml), 마이크로시스틴 YR 300 μl(100 μg/ml)를 첨가하였다. 그 후, 상기 혼합물을 상온에서 5분동안 진동한 후 원심분리를 이용하여 메조포러스 실리카 입자와 상층액을 분리 후 상층액을 MALDI-TOF mass로 분석하였다.
- [0093] 마이크로시스틴제거율(%)은 마이크로시스틴 용액, 마이크로시스틴 용액에 메조포러스 실리카입자를 첨가하여 세척 후 각각의 Mass를 측정하였다. 세척 후 측정된 Mass intensity를 마이크로시스틴 용액의 Mass intensity로 나누고 100을 곱하여 계산하였다.
- [0094] [실시에 2]
- [0095] 상기 실시예 1에서 제조된 실리카졸에 폴리에틸렌이민(Polyethyleneimine : PEI_중량평균분자량 750,000 g/mol, 1 mg/ml)을 상기 실리카졸 : PEI = 1 : 5 부피비가 될 때까지 드롭하고, 25℃에서 30분 동안 교반한 후, 0.3 M 수산화나트륨 수용액을 1 ml 드롭하고, 25℃에서 24시간동안 교반하였다.
- [0096] 이어서 혼합물을 원심분리하고 에탄올로 세척한 후 25℃에서 건조하여 메조포러스 실리카 입자를 제조하였다.

제조된 메조포러스 실리카 입자는 중공형태이며, 포어 사이즈 37.56 nm, 비표면적 53.62 m²/g이다.

- [0097] 중금속 흡착용량, 염료(메틸오렌지) 제거 및 마이크로시스틴 제거는 상기 실시예 1과 같은 방법으로 측정하였으며 결과는 표 1에 나타내었다.
- [0098] [실시예 3]
- [0099] 상기 실시예 1에서 제조된 실리카졸에 폴리에틸렌이민(Polyethyleneimine : PEI_중량평균분자량 750,000 g/mol, 1 mg/ml)을 상기 실리카졸 : PEI = 1 : 5 부피비가 될 때까지 드롭하고, 25℃에서 30분 동안 교반한 후, 0.3 M 수산화나트륨 수용액을 1 ml 드롭하고, 25℃에서 24시간동안 교반하였다.
- [0100] 이어서 혼합물을 원심분리하고 에탄올로 세척한 후 25℃에서 건조 하고, 이를 600℃에서 10시간동안 소성하여 메조포러스 실리카 입자를 제조하였다. 제조된 메조포러스 실리카 입자는 중공형태이며, 포어 사이즈 4.77 nm, 비표면적 1025.87 m²/g이다.
- [0101] 중금속 흡착용량, 염료(메틸오렌지) 제거 및 마이크로시스틴 제거는 상기 실시예 1과 같은 방법으로 측정하였으며 결과는 표 1에 나타내었다.
- [0102] [비교예 1]
- [0103] 상기 실시예 1에서 제조된 실리카졸에 폴리에틸렌이민(Polyethyleneimine : PEI_중량평균분자량 750,000 g/mol, 1 mg/ml)을 상기 실리카졸 : PEI = 1 : 1 부피비가 될 때까지 드롭하고, 25℃에서 24시간동안 교반하였다.
- [0104] 이어서 혼합물을 원심분리하고 에탄올로 세척한 후 25℃에서 건조하여 실리카 입자를 제조하였다. 제조된 실리카 입자는 포어 사이즈 29.49 nm, 비표면적 42.32 m²/g이다.
- [0105] 중금속 흡착용량, 염료(메틸오렌지) 제거 및 마이크로시스틴 제거는 상기 실시예 1과 같은 방법으로 측정하였으며 결과는 표 1에 나타내었다.
- [0106] [비교예 2]
- [0107] 상기 실시예 1에서 제조된 실리카졸에 폴리에틸렌이민(Polyethyleneimine : PEI_중량평균분자량 750,000 g/mol, 1 mg/ml)을 상기 실리카졸 : PEI = 1 : 3 부피비가 될 때까지 드롭하고, 25℃에서 24시간동안 교반하였다.
- [0108] 이어서 혼합물을 원심분리하고 에탄올로 세척한 후 25℃에서 건조하여 실리카 입자를 제조하였다. 제조된 실리카 입자는 포어 사이즈 25.23 nm, 비표면적 62.72 m²/g이다.
- [0109] 중금속 흡착용량, 염료(메틸오렌지) 제거 및 마이크로시스틴 제거는 상기 실시예 1과 같은 방법으로 측정하였으며 결과는 표 1에 나타내었다.
- [0110] [비교예 3]
- [0111] 상기 실시예 1에서 제조된 실리카졸에 폴리에틸렌이민(Polyethyleneimine : PEI_중량평균분자량 2,000 g/mol, 1 mg/ml)을 상기 실리카졸 : PEI = 1 : 5 부피비가 될 때까지 드롭하고, 25℃에서 24시간동안 교반하였다.
- [0112] 이어서 혼합물을 원심분리하고 에탄올로 세척한 후 25℃에서 건조하여 실리카 입자를 제조하였다. 제조된 실리카 입자는 포어 사이즈 31.32 nm, 비표면적 39.47 m²/g이다.
- [0113] 중금속 흡착용량, 염료(메틸오렌지) 제거 및 마이크로시스틴 제거는 상기 실시예 1과 같은 방법으로 측정하였으며 결과는 표 1에 나타내었다.
- [0114] [비교예 4]
- [0115] 상기 실시예 1에서 제조된 실리카졸에 폴리에틸렌이민(Polyethyleneimine : PEI_중량평균분자량 25,000 g/mol, 1

mg/ml)을 상기 실리카졸 : PEI = 1 : 5 부피비가 될 때까지 드롭하고, 25℃에서 24시간동안 교반하였다.

- [0116] 이어서 혼합물을 원심분리하고 에탄올로 세척한 후 25℃에서 건조하여 실리카 입자를 제조하였다. 제조된 실리카 입자는 포어 사이즈 24.40 nm, 비표면적 63.23 m²/g이다.
- [0117] 중금속 흡착용량, 염료(메틸오렌지) 제거 및 마이크로시스틴 제거는 상기 실시예 1과 같은 방법으로 측정하였으며 결과는 표 1에 나타내었다.
- [0118] [비교예 5]
- [0119] 상기 실시예 1에서 제조된 실리카졸에 폴리에틸렌이민(Polyethyleneimine : PEI_중량평균분자량 750,000 g/mol, 1 mg/ml)을 상기 실리카졸 : PEI = 1 : 5 부피비가 될 때까지 드롭하고, 25℃에서 6시간동안 교반하였다.
- [0120] 이어서 혼합물을 원심분리하고 에탄올로 세척한 후 25℃에서 건조하여 실리카 입자를 제조하였다. 제조된 실리카 입자는 포어 사이즈 32.54 nm, 비표면적 42.19 m²/g이다.
- [0121] 중금속 흡착용량, 염료(메틸오렌지) 제거 및 마이크로시스틴 제거는 상기 실시예 1과 같은 방법으로 측정하였으며 결과는 표 1에 나타내었다.
- [0122] [비교예 6]
- [0123] 상기 실시예 1에서 제조된 실리카졸에 폴리에틸렌이민(Polyethyleneimine : PEI_중량평균분자량 750,000 g/mol, 1 mg/ml)을 상기 실리카졸 : PEI = 1 : 5 부피비가 될 때까지 드롭하고, 25℃에서 12시간동안 교반하였다.
- [0124] 이어서 혼합물을 원심분리하고 에탄올로 세척한 후 25℃에서 건조하여 실리카 입자를 제조하였다. 제조된 실리카 입자는 포어 사이즈 27.94 nm, 비표면적 59.35 m²/g이다.
- [0125] 중금속 흡착용량, 염료(메틸오렌지) 제거 및 마이크로시스틴 제거는 상기 실시예 1과 같은 방법으로 측정하였으며 결과는 표 1에 나타내었다.
- [0126] [비교예 7]
- [0127] 상기 실시예 1에서 제조된 실리카졸에 폴리에틸렌이민(Polyethyleneimine : PEI_중량평균분자량 750,000 g/mol, 1 mg/ml)을 상기 실리카졸 : PEI = 1 : 1 부피비가 될 때까지 드롭하고, 25℃에서 30분 동안 교반한 후, 0.3 M 수산화나트륨 수용액을 1 ml 드롭하고, 25℃에서 24시간동안 교반하였다.
- [0128] 이어서 혼합물을 원심분리하고 에탄올로 세척한 후 25℃에서 건조하여 실리카 입자를 제조하였다. 제조된 실리카 입자는 포어 사이즈 39.48 nm, 비표면적 44.29 m²/g이다.
- [0129] 중금속 흡착용량, 염료(메틸오렌지) 제거 및 마이크로시스틴 제거는 상기 실시예 1과 같은 방법으로 측정하였으며 결과는 표 1에 나타내었다.
- [0130] [비교예 8]
- [0131] 상기 실시예 1에서 제조된 실리카졸에 폴리에틸렌이민(Polyethyleneimine : PEI_중량평균분자량 750,000 g/mol, 1 mg/ml)을 상기 실리카졸 : PEI = 1 : 3 부피비가 될 때까지 드롭하고, 25℃에서 30분 동안 교반한 후, 0.3 M 수산화나트륨 수용액을 1 ml 드롭하고, 25℃에서 24시간동안 교반하였다.
- [0132] 이어서 혼합물을 원심분리하고 에탄올로 세척한 후 25℃에서 건조하여 실리카 입자를 제조하였다. 제조된 실리카 입자는 포어 사이즈 38.24 nm, 비표면적 49.37 m²/g이다.
- [0133] 중금속 흡착용량, 염료(메틸오렌지) 제거 및 마이크로시스틴 제거는 상기 실시예 1과 같은 방법으로 측정하였으며 결과는 표 1에 나타내었다.

- [0134] [비교예 9]
- [0135] 상기 실시예 1에서 제조된 실리카졸에 폴리에틸렌이민(Polyethyleneimine : PEI_중량평균분자량 2,000 g/mol, 1 mg/ml)을 상기 실리카졸 : PEI = 1 : 5 부피비가 될 때까지 드롭하고, 25℃에서 30분 동안 교반한 후, 0.3 M 수산화나트륨 수용액을 1 ml 드롭하고, 25℃에서 24시간동안 교반하였다.
- [0136] 이어서 혼합물을 원심분리하고 에탄올로 세척한 후 25℃에서 건조하여 실리카 입자를 제조하였다. 제조된 실리카 입자는 포어 사이즈 38.63 nm, 비표면적 45.38 m²/g이다.
- [0137] 중금속 흡착용량, 염료(메틸오렌지) 제거 및 마이크로시스틴 제거는 상기 실시예 1과 같은 방법으로 측정하였으며 결과는 표 1에 나타내었다.
- [0138] [비교예 10]
- [0139] 상기 실시예 1에서 제조된 실리카졸에 폴리에틸렌이민(Polyethyleneimine : PEI_중량평균분자량 25,000 g/mol, 1 mg/ml)을 상기 실리카졸 : PEI = 1 : 5 부피비가 될 때까지 드롭하고, 25℃에서 30분 동안 교반한 후, 0.3 M 수산화나트륨 수용액을 1 ml 드롭하고, 25℃에서 24시간동안 교반하였다.
- [0140] 이어서 혼합물을 원심분리하고 에탄올로 세척한 후 25℃에서 건조하여 실리카 입자를 제조하였다. 제조된 실리카 입자는 포어 사이즈 37.41 nm, 비표면적 51.45 m²/g이다.
- [0141] 중금속 흡착용량, 염료(메틸오렌지) 제거 및 마이크로시스틴 제거는 상기 실시예 1과 같은 방법으로 측정하였으며 결과는 표 1에 나타내었다.
- [0142] [비교예 11]
- [0143] 상기 실시예 1에서 제조된 실리카졸에 폴리에틸렌이민(Polyethyleneimine : PEI_중량평균분자량 750,000 g/mol, 1 mg/ml)을 상기 실리카졸 : PEI = 1 : 5 부피비가 될 때까지 드롭하고, 25℃에서 30분 동안 교반한 후, 0.3 M 수산화나트륨 수용액을 1 ml 드롭하고, 25℃에서 6시간동안 교반하였다.
- [0144] 이어서 혼합물을 원심분리하고 에탄올로 세척한 후 25℃에서 건조하여 실리카 입자를 제조하였다. 제조된 실리카 입자는 포어 사이즈 37.94 nm, 비표면적 47.39 m²/g이다.
- [0145] 중금속 흡착용량, 염료(메틸오렌지) 제거 및 마이크로시스틴 제거는 상기 실시예 1과 같은 방법으로 측정하였으며 결과는 표 1에 나타내었다.
- [0146] [비교예 12]
- [0147] 상기 실시예 1에서 제조된 실리카졸에 폴리에틸렌이민(Polyethyleneimine : PEI_중량평균분자량 750,000 g/mol, 1 mg/ml)을 상기 실리카졸 : PEI = 1 : 5 부피비가 될 때까지 드롭하고, 25℃에서 30분 동안 교반한 후, 0.3 M 수산화나트륨 수용액을 1 ml 드롭하고, 25℃에서 12시간동안 교반하였다.
- [0148] 이어서 혼합물을 원심분리하고 에탄올로 세척한 후 25℃에서 건조하여 실리카 입자를 제조하였다. 제조된 실리카 입자는 포어 사이즈 37.81 nm, 비표면적 49.97 m²/g이다.
- [0149] 중금속 흡착용량, 염료(메틸오렌지) 제거 및 마이크로시스틴 제거는 상기 실시예 1과 같은 방법으로 측정하였으며 결과는 표 1에 나타내었다.
- [0150] [비교예 13]
- [0151] 상기 실시예 1에서 제조된 실리카졸에 폴리에틸렌이민(Polyethyleneimine : PEI_중량평균분자량 750,000 g/mol, 1 mg/ml)을 상기 실리카졸 : PEI = 1 : 5 부피비가 될 때까지 드롭하고, 25℃에서 30분 동안 교반한 후, 0.1 M 질산을 pH가 4에 이를 때까지 드롭하고, 25℃에서 24시간동안 교반하였다.
- [0152] 이어서 혼합물을 원심분리하고 에탄올로 세척한 후 25℃에서 건조하여 실리카 입자를 제조하였다. 제조된 실리

카 입자는 포어 사이즈 23.05 nm, 비표면적 62.04 m²/g이다.

[0153] 중금속 흡착용량, 염료(메틸오렌지) 제거 및 마이크로시스틴 제거는 상기 실시예 1과 같은 방법으로 측정하였으며 결과는 표 1에 나타내었다.

[0154] [표 1]

	중금속 흡착용량 (mg/g)			MC-YR (%)	MO (%)
	Pb ²⁺	AsO ₄ ³⁻	Hg ²⁺		
실시예 1	324.0	75.0	275.7	97.98	93.78
실시예 2	343.4	74.7	285.8	99.62	95.01
실시예 3	710.1	82.5	652.7	98.53	89.32
비교예 1	232.3	58.4	189.4	78.42	76.23
비교예 2	278.4	68.2	201.8	82.41	81.52
비교예 3	212.8	51.2	173.2	83.54	74.26
비교예 4	263.5	65.2	195.9	81.64	80.53
비교예 5	232.2	54.9	187.8	78.84	86.62
비교예 6	265.0	64.7	196.2	83.24	81.13
비교예 7	238.1	55.2	189.1	79.72	78.61
비교예 8	292.7	72.1	213.6	88.79	86.42
비교예 9	238.6	54.8	179.4	79.86	78.16
비교예 10	265.2	66.5	198.7	82.51	80.19
비교예 11	254.0	59.1	197.5	84.54	81.22
비교예 12	296.9	71.4	214.8	89.45	84.24
비교예 13	102.8	23.8	91.5	14.48	12.34

[0155]

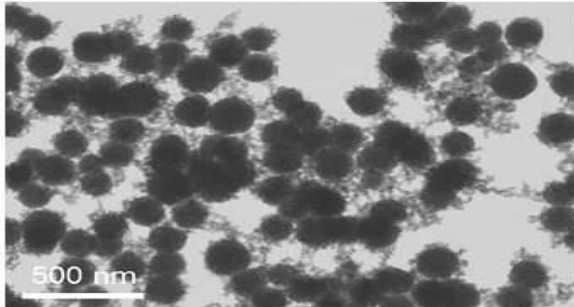
[0156] 상기 표 1에서 보이는 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 메조포러스 실리카 입자는 중금속 흡착용량, 마이크로시스틴 제거율 및 메틸 오렌지 분해율이 우수한 것을 확인하였다.

[0157] 또한, 상기 실시예 3의 경우, 중공형 실리카 입자를 600℃에서 10시간 동안 소성을 함으로써, 중금속 흡착용량 중 납이온을 흡착하였을 때, 소성하기 전 대비 2 배 이상 증가하는 것을 보였다. 이는, 중공형 실리카 입자의 고온처리로 인해 표면의 고분자가 제거됨으로써, 표면적이 늘어나면서 흡착량이 증가한 것으로 판단된다.

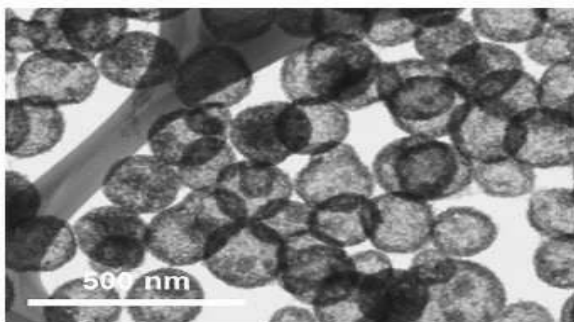
도면

도면1

(a)



(b)



도면2

