



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년02월17일
 (11) 등록번호 10-1363469
 (24) 등록일자 2014년02월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 33/12 (2006.01) *C01F 11/00* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0113198
 (22) 출원일자 2013년09월24일
 심사청구일자 2013년09월24일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2007119331 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국지질자원연구원
 대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)
 (72) 발명자
이승우
 대전 중구 태평로 55, 410동 82호 (태평동, 삼부 4단지아파트)
김태희
 대전 유성구 노은서로210번길 32, 403동 904호 (지족동, 열매마을4단지)
염병우
 대전 유성구 엑스포로 448, 506동 704호 (전민동, 엑스포아파트)
 (74) 대리인
특허법인 대아

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 이진홍

(54) 발명의 명칭 **칼슘 침투 다공성 실리카의 제조 방법**

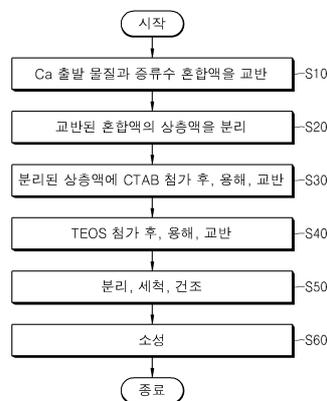
(57) 요약

칼슘 침투 다공성 실리카의 제조 방법 및 이에 의해서 얻어지는 칼슘 침투 다공성 실리카에 대해서 개시한다.

본 발명에 따른, 칼슘 침투 다공성 실리카의 제조 방법은, (A) Ca 포함 물질에 증류수를 혼합하고 교반하여 제 1 혼합액을 얻는 단계; (B) 상기 혼합액의 상층액을 분리하는 단계; (C) 상기 상층액에 계면 활성제를 첨가하고, 용해시킨 다음, 교반하여 제 2 혼합액을 얻는 단계; (D) 상기 제 2 혼합액에 TEOS를 첨가하고, 용해시킨 다음, 교반하여 제 3 혼합액을 얻는 단계; (E) 상기 제 3 혼합액으로부터 TEOS가 코팅된 탄산 칼슘 입자를 분리하고, 상기 TEOS가 코팅된 탄산 칼슘 입자를 세척하고, 건조하는 단계; 및 (F) 상기 건조된 탄산 칼슘 입자를 소성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

또한, 본 발명은 상술한 칼슘 침투 다공성 실리카의 제조 방법에 의해서 얻어지는 칼슘 침투 다공성 실리카를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NP2012-021

부처명 지식경제부

연구사업명 연구회-협동사업

연구과제명 초임계 CO2 지중주입을 위한 주입정 설계기술의 개발

기여율 1/1

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2012.07.01 ~ 2014.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

- (A) Ca 포함 물질에 증류수를 혼합하고 교반하여 제 1 혼합액을 얻는 단계;
- (B) 상기 혼합액의 상층액을 분리하는 단계;
- (C) 상기 상층액에 계면 활성제를 첨가하고, 용해시킨 다음, 교반하여 제 2 혼합액을 얻는 단계;
- (D) 상기 제 2 혼합액에 TEOS를 첨가하고, 용해시킨 다음, 교반하여 제 3 혼합액을 얻는 단계;
- (E) 상기 제 3 혼합액으로부터 TEOS가 코팅된 탄산 칼슘 입자를 분리하고, 상기 TEOS가 코팅된 탄산 칼슘 입자를 세척하고, 건조하는 단계; 및
- (F) 상기 건조된 탄산 칼슘 입자를 소성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 칼슘 침투 다공성 실리카의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
 상기 (A) 단계에서의 상기 Ca 포함 물질은, Ca(OH)_2 , CaO , 또는 CaCl_2 중의 하나인 것을 특징으로 하는,
 칼슘 침투 다공성 실리카의 제조 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,
 상기 Ca 포함 물질과 상기 증류수는, Ca 포함 물질 / 증류수 = 0.005 ~ 0.5의 비율로 혼합되는 것을 특징으로 하는,
 칼슘 침투 다공성 실리카의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
 상기 (C) 단계에서의 상기 계면 활성제는, CTAB, Polyalcohol polyol, ethanol, Tween 20, Tween 80, PVP, SDS, DoTAB, 또는 DeTAB 중의 하나인 것을 특징으로 하는,
 칼슘 침투 다공성 실리카의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
 상기 (A) 단계, (C) 단계, 및 (D) 단계에서의 교반은, 100 ~ 2,000 RPM의 속도로 수행되는 것을 특징으로 하는,
 칼슘 침투 다공성 실리카의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
 상기 (C) 단계에서, 상기 Ca 포함 물질과 상기 계면 활성제는,
 Ca 포함 물질 / 계면 활성제 = 0.02 ~ 1의 비율로 첨가되는 것을 특징으로 하는,
 칼슘 침투 다공성 실리카의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,
 상기 (D) 단계에서, 상기 TEOS와 상기 Ca 포함 물질은,
 TEOS / Ca 포함 물질 = 0.02 ~ 1의 비율로 첨가되는 것을 특징으로 하는,
 칼슘 침투 다공성 실리카의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,
 상기 (F) 단계에서, 상기 소성은 500 ~ 1200 °C의 소성 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는,
 칼슘 침투 다공성 실리카의 제조 방법.

청구항 9

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 칼슘 침투 다공성 실리카의 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 구체적으로는 경제적으로 저렴한 Ca 포함 물질을 사용하여 칼슘 침투 다공성 실리카를 제조하는 방법 및 이에 의해 얻어지는 칼슘 침투 다공성 실리카에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 일반적으로, 중공체는, 내부가 비어있기 때문에, 밀도는 낮고, 비표면적은 크며, 공극률이 높을 뿐만 아니라, 중공체의 표면을 다른 물질이 통과할 수 있는 등의 독특한 성질이 있기 때문에 주목받고 있다.
- [0003] 그 중에서도 내부에 칼슘이 침투된 다공성 실리카의 경우, 시멘트의 자기 복구를 촉진하는 것으로 알려져 있다.
- [0004] 이와 같은 시멘트의 자기 복구 효과에 의하면, 시멘트 표면 등에 발생한 각종 결함을 신속하게 복구하여 더 이상의 결함의 전파를 방지할 수 있을 것으로 기대되고 있다.
- [0005] 특히, 지구 온난화의 주범으로 인식되고 있는 이산화탄소(CO₂)를 지중 저장하는 경우, 이 이산화탄소 지중 저장소를 보호하고 있는 그라우팅(grouting)에 크랙 등의 결함이 발생하였을 때 효과적으로 대처할 수 있는 방법이 전무하였다.
- [0006] 이에, 상술한 바와 같이, 시멘트의 탄산화를 촉진하는 방법을 이용하게 되면 상기 그라우팅에 일부 결함이 발생하여도 결함이 효과적으로 복구될 뿐만 아니라 이 결함의 전파를 효과적으로 회피할 수 있을 것으로 예상하고 있다.
- [0007] 당연하지만, 이산화탄소 지중 저장소에 사용되는 시멘트의 경우뿐만 아니라 일반적인 용도로 사용하는 시멘트의

경우에서도 이와 같은 시멘트의 자기 복구 기능을 활용할 수 있다면, 결함의 보수나 복구 등에 소요되는 막대한 비용을 절감할 수 있다.

[0008] 따라서, 자기 복구 시멘트에 대해서 다양한 연구가 진행되고 있었다.

[0009] 한편, 이와 같은 다공성 실리카를 제조하는 방법으로는 종래 NaOH를 출발 물질로 하여 다공성 실리카를 제조하는 방법이 있었으나, NaOH는 비교적 고가의 물질이며, 따라서 대량 생산에는 적합하지 않았다. 또한, 종래의 NaOH를 사용하는 경우에는 다수의 반응 물질이 필요하여 반응 공정이 번거로웠다.

[0010] 이에 상기 NaOH와 대비하여 경제적으로 저렴한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 사용하여 다공성 실리카를 제조하는 방법에 대해서도 연구가 되었으나, 이 경우 중간 생성물인 CaCO_3 가 덩어리 상태로 뭉치는 현상이 발생되어 균일한 형상과 입도를 갖는 다공성 실리카를 얻기 곤란하였다.

[0011] 선행기술문헌 중의 특허문헌 1은, 다공성 광물의 표면에 침습 방지용 코팅이 적용되어 단열성 및 강도가 강화된 건축재의 구성에 대해서 개시하고 있다.

[0012] 선행기술문헌 중의 특허문헌 2는, 메조 다공성 실리카 기벽 및 이 기벽에 형성되는 하나 이상의 매크로 기공을 포함하는 중공형 메조 다공성 실리카 캡슐의 구성에 대해서 개시하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0013] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2005-0076271호 (2005.07.26. 공개)(발명의 명칭: "표면코팅된 다공성 광물과 이를 이용한 건축재 및 그 제조방법")

(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허공보 제10-2011-0000297호 (2011.01.03. 공개)(발명의 명칭: "중공형 메조 다공성 실리카 캡슐 및 그 제조방법")

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 따라서, 본 발명은, 경제적으로 저렴한 Ca 포함 물질을 사용하여 칼슘 침투 다공성 실리카를 제조하는 방법을 제공하는 것을 일 목적으로 한다.

[0015] 또한, 본 발명은, 상기 경제적으로 저렴한 Ca 포함 물질을 사용하여 대량으로 칼슘 침투 다공성 실리카를 제조하는 방법을 제공하는 것을 다른 목적으로 한다.

[0016] 또한, 본 발명은, 중간 생성물의 영향을 최소화하여 균일한 형상과 입도를 갖는 칼슘 침투 다공성 실리카를 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

[0017] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제(들)로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제(들)는 이하의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0018] 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른, 칼슘 침투 다공성 실리카의 제조 방법은, (A) Ca 포함 물질에 증류수를 혼합하고 교반하여 제 1 혼합액을 얻는 단계; (B) 상기 혼합액의 상층액을 분리하는 단계; (C) 상기 상층액에 계면 활성제를 첨가하고, 용해시킨 다음, 교반하여 제 2 혼합액을 얻는 단계; (D)

상기 제 2 혼합액에 TEOS를 첨가하고, 용해시킨 다음, 교반하여 제 3 혼합액을 얻는 단계; (E) 상기 제 3 혼합액으로부터 TEOS가 코팅된 탄산 칼슘 입자를 분리하고, 상기 TEOS가 코팅된 탄산 칼슘 입자를 세척하고, 건조하는 단계; 및 (F) 상기 건조된 탄산 칼슘 입자를 소성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

- [0019] 여기에서, 상기 (A) 단계에서의 상기 Ca 포함 물질은, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO, 또는 CaCl_2 중의 하나인 것이 바람직하다.
- [0020] 또한, 상기 Ca 포함 물질과 상기 증류수는, Ca 포함 물질 / 증류수 = 0.005 ~ 0.5의 비율로 혼합되는 것이 바람직하다.
- [0021] 또한, 상기 (C) 단계에서의 상기 계면 활성제는, CTAB (Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide), Polyalcohol polyol, ethanol, Polysorbate 20 (혹은 Tween 20), Polysorbate 80 (Tween 80), PVP (Polyvinylpyrrolidone), SDS (Sodium dodecyl sulfate), DoTAB (Dodecyltrimethylammonium Bromide), 또는 DeTAB (Decyltrimethylammonium Bromide), 또는 DeTAB 중의 하나인 것이 바람직하다.
- [0022] 또한, 상기 (A) 단계, (C) 단계, 및 (D) 단계에서의 교반은, 100 ~ 2,000 RPM의 속도로 수행되는 것이 바람직하다.
- [0023] 또한, 상기 (A) 단계, (C) 단계, 및 (D) 단계에서의 교반은, 1 분 ~ 24 시간 동안 수행되는 것이 특히 바람직하다.
- [0024] 상기 (C) 단계에서, 상기 Ca 포함 물질과 상기 계면 활성제는, Ca 포함 물질 / 계면 활성제 = 0.02 ~ 1의 비율로 첨가될 수 있다.
- [0025] 또한, 상기 (D) 단계에서, 상기 TEOS와 상기 Ca 포함 물질은, TEOS / Ca 포함 물질 = 0.02 ~ 1의 비율로 첨가되는 것이 바람직하다.
- [0026] 또한, 상기 (E) 단계에서, 상기 분리는 여과 또는 원심 분리에 의해서 수행되고, 상기 세척은 에탄올(Ethanol)에 의해서 수행되며, 상기 건조는 상온에서 수행될 수 있다.
- [0027] 상기 (F) 단계에서, 상기 소성은 500 ~ 1200 °C의 소성 온도에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0028] 본 발명에 따르면, Ca 포함 물질에 증류수를 혼합하고 교반하여 얻은 제 1 혼합액의 상층액을 분리하고, 분리된 상층액에 계면 활성제를 첨가하고, 용해시킨 다음, 교반하여 얻은 제 2 혼합액에 TEOS를 첨가하고, 용해시킨 다음, 교반하여 얻은 제 3 혼합액으로부터 TEOS가 코팅된 탄산 칼슘 입자를 분리하고, 상기 TEOS가 코팅된 탄산 칼슘 입자를 세척하고, 건조한 다음, 상기 건조된 탄산 칼슘 입자를 소성하는 칼슘 침투 다공성 실리카의 제조 방법에 의해서 칼슘 침투 다공성 실리카를 제공할 수 있다.

[0029] 기타 실시예들의 구체적인 사항들은 상세한 설명 및 첨부 도면들에 포함되어 있다.

[0030] 본 발명의 이점 및/또는 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예를 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0031] 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭하며, 발명을 구성하는 각 구성 요소의 크기, 위치, 결합 관계 등은 본 발명의 사상을 충분히 명확하게 전달할 수 있도록 하기 위해서 일부 과장되어 기술되어 있을 수도 있음을 알아야 한다.

발명의 효과

[0032] 본 발명에 따르면, 칼슘 침투 다공성 실리카를 저렴한 비용으로 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 대량으로 제조할 수 있으며, 또한, 중간 생성물의 영향이 최소화되어 균일한 형상과 입도를 갖는 칼슘 침투 다공성 실리카를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른, 칼슘 침투 다공성 실리카의 제조 방법의 개략적인 순서를 나타내는 순서도이다.
- 도 2a 및 도 2b는, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른, 칼슘 침투 다공성 실리카의 제조 방법에 따라서 얻은 칼슘 침투 다공성 실리카의 시멘트 자기 복구 효과를 검증하기 위한 사진으로, 도 2a는 본 발명의 칼슘 침투 다공성 실리카를 사용하지 않은 경우를, 도 2b는 본 발명의 칼슘 침투 다공성 실리카를 사용한 경우를 나타낸 사진이다.
- 도 3은, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른, 칼슘 침투 다공성 실리카의 제조 방법에 따라서 얻은 칼슘 침투 다공성 실리카의 전계 방출 주사 전자 현미경 (FE-SEM, Field Emission-Scanning Electron Microscope) 사진이다.
- 도 4는, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른, 칼슘 침투 다공성 실리카의 제조 방법 중에 얻은 중간 생성물의 적외선 분광 광도계(FT-IR, Fourier Transform Infrared Spectroscopy) 측정 데이터이다.
- 도 5는, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른, 칼슘 침투 다공성 실리카의 제조 방법 중의 중간 생성물의 에너지 분산형 분석기(EDS, Energy Dispersive Spectrometer)의 측정 결과를 나타낸 표이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 칼슘 침투 다공성 실리카의 제조 방법, 및 이에 의해서 얻어지는 칼슘 침투 다공성 실리카에 관하여 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0035] 도 1은, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른, 칼슘 침투 다공성 실리카의 제조 방법의 개략적인 순서를 나타내는 순서도이다.
- [0036] 도 1을 참조하면, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른, 칼슘 침투 다공성 실리카의 제조 방법은, Ca 포함 물질과 증류수 혼합액 교반 단계(S10), 교반된 혼합액의 상층액을 분리하는 단계(S20), 분리된 상층액에 CTAB 첨가 후, 용해, 교반하는 단계(S30), TEOS 첨가 후, 용해, 교반하는 단계(S40), 분리, 세척, 건조 단계(S50), 및 소성 단계(S60)로 이루어진다.
- [0037] 먼저, Ca 포함 물질과 증류수 혼합액 교반 단계(S10)에서는, 칼슘 침투 다공성 실리카를 제조하기 위해서, Ca 포함 물질과 증류수를 혼합하고, 이들을 교반한다.
- [0038] 이때, 상기 Ca 포함 물질로는, Ca(OH)₂, CaO, 또는 CaCl₂ 중의 하나인 것이 바람직하다.
- [0039] 본 단계(S10)에서, Ca 포함 물질과 증류수를 혼합한 다음 교반하게 되면, 혼합액의 표면층에는 중간 생성물로서의 탄산 칼슘(CaCO₃), 구체적으로는 비정형 탄산 칼슘(ACC; Amorphous calcium carbonate)이 더 많이 부유하게 된다.
- [0040] 상기 비정형 탄산 칼슘을 이루는 칼슘 이온은 수산화칼슘의 칼슘이 용해되어 생성되고, 탄산 이온(CO₃²⁻)은 대기 중에 존재하는 이산화 탄소(CO₂)가 물에 용해되어 형성되며, 칼슘 이온과 탄산 이온의 결합을 통해 ACC가 합성된다.
- [0041] 여기에서, Ca 포함 물질과 증류수의 관계는 Ca 포함 물질/증류수 = 0.005 ~ 0.5의 비율 관계를 만족하는 것이 바람직하다. 이때, 증류수는 밀도가 1인 것으로 간주하였다.
- [0042] 상기 관계가 0.005 미만이면, 반응에 참여하는 Ca 포함 물질의 양이 적기 때문에 원하는 양의 중간 생성물로서의 비정형 탄산 칼슘을 얻을 수 없다. 따라서 최종 다공성 실리카의 획득량이 줄어들 우려가 있다.
- [0043] 반면에, 상기 관계가 0.5를 초과하게 되면, 상술한 바와 같이, 중간 생성물로서의 비정형 탄산 칼슘이 덩어리

상태로 뭉치는 현상이 초래되어 균일한 형상과 입도를 갖는 칼슘 침투 다공성 실리카를 얻는데 불리하다.

- [0044] 또한, 상기 교반은 100 ~ 2,000 RPM의 속도로 수행되는 것이 바람직하며, 상기 교반 속도가 100 RPM 미만이면 중간 생성물로서의 비정형 탄산 칼슘의 생성에 불리하며, 상기 교반 속도가 2,000 RPM을 초과하게 되면 교반에 소모되는 에너지의 낭비가 우려된다.
- [0045] 따라서, 본 단계(S10)에서의 교반은, 에너지 소모를 고려하여, 1,000 RPM의 속도에서 1 분 정도 수행되는 것이 가장 바람직하다.
- [0046] 또한, 상기 교반 이후에 중간 생성물로서의 비정형 탄산 칼슘이 원활하게 생성될 수 있도록 교반이 종료된 이후 소정의 시간, 바람직하게는 1 분 내지 24 시간 정도 대기하는 것이 바람직하다.
- [0047] 이 대기 시간이 1 분 미만이면, 충분한 양의 비정형 탄산 칼슘이 생성되지 않을 우려가 있으며, 상기 대기 시간이 24 시간을 초과하게 되면, 상기 비정형 탄산 칼슘이 결정화된 탄산 칼슘으로 변화하게 되어, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 후속 반응에서 원하는 반응을 기대할 수 없게 된다.
- [0048] 상기 대기 시간은, 가장 바람직하게는 30 분일 수 있다.
- [0049] 다음으로, 교반된 혼합액의 상층액을 분리하는 단계(S20)에서는, 상기 교반된 혼합액의 표면층에 부유하고 있는 비정형 탄산 칼슘이 포함된 상층액을 분리한다.
- [0050] 다음으로, 분리된 상층액에 CTAB 첨가 후, 용해, 교반하는 단계(S30)에서는, 상기 분리된 상층액에 계면 활성제로서의 CTAB을 첨가한 다음 용해, 교반한다.
- [0051] 상기 계면 활성제로서의 첨가되는 CTAB의 양은 Ca 포함 물질, 예를 들면, Ca(OH)₂와의 비율, 즉 CTAB / Ca 포함 물질 = 0.02 ~ 1의 관계를 만족하는 것이 바람직하다. 이때 양 물질의 단위는 g일 수 있다.
- [0052] 상기 비율이 0.02 미만이면 균일한 형상과 입도를 갖는 다공성 실리카를 얻지 못할 우려가 있으며, 상기 비율이 1을 초과하게 되면 계면 활성제 거품이 다량 발생하게 되어 중간 생성물의 효과적인 분산을 기대할 수 없다.
- [0053] 상기 계면 활성제로서의 CTAB(Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide, C₁₉H₄₂NBr, 또는 Hexadecyltrimethylammonium bromide로도 불림)을 첨가하는 경우, 비정형 탄산 칼슘이 서로 뭉치지 않도록 하는 효과를 기대할 수 있다.
- [0054] 상기 계면 활성제로는 CTAB 이외에도 Polyalcohol polyol, ethanol, Polysorbate 20(혹은 Tween 20), Polysorbate 80(Tween 80), PVP(Polyvinylpyrrolidone), SDS(Sodium dodecyl sulfate), DoTAB(Dodecyltrimethylammonium Bromide, 또는 DTAB) 또는 DeTAB(Decyltrimethylammonium Bromide)을 이용할 수도 있음을 알아야 한다.
- [0055] 본 단계(S30)에서, 계면 활성제를 첨가한 다음에 이 계면 활성제가 완전하게 분산되어 용해되도록 교반이 추가적으로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0056] 이때의 용해 온도는 20 ~ 90 °C, 용해 시간은 10 분 ~ 6 시간이 바람직하며, 이 범위를 벗어나면 중간 생성물의 분산이 효과적으로 이루어지지 않아 중간 생성물의 뭉침이 발생할 우려가 있다.
- [0057] 다음으로, TEOS 첨가 후, 용해, 교반하는 단계(S40)에서는, 상기 비정형 탄산 칼슘을 코팅하는 실리카 물질로서, TEOS(Tetraethyl orthosilicate)를 첨가한 다음, 용해, 교반한다.
- [0058] TEOS의 첨가량은 Ca 포함 물질(Ca(OH)₂)의 양과 대비하여, TEOS의 첨가량(mL) / Ca 포함 물질의 양(g) = 0.02 ~ 1의 비율을 만족하는 것이 바람직하다.
- [0059] 여기에서, 상기 TEOS는 20 °C에서의 밀도가 0.933 g/mL이므로, 동일한 온도 조건에서의 물과 사실상 동일한 밀도를 가지고 있다고 간주할 수 있다.

- [0060] 상기 비율이 0.02 미만이면 TEOS가 중간 생성물 전체를 효과적으로 코팅할 수 없으며, 상기 비율이 1을 초과하게 되면, 중간 생성물의 코팅에 참여하고 남은 TEOS가 존재하게 되어 TEOS를 낭비할 우려가 있다.
- [0061] 이때의 용해 온도는, 상술한 단계(S30)에서와 마찬가지로, 20 ~ 90 °C에서 수행되는 것이 바람직하며, 이 범위를 벗어나면 분산이 효과적이지 않으므로 바람직하지 않다.
- [0062] 본 단계(S40)에서도, 상기 TEOS가 완전하게 분산되어 용해되도록 교반이 추가될 수 있다.
- [0063] 본 단계(S40)에서, 상기 비정형 탄산 칼슘은 TEOS로 코팅된다는 점에 주목하여야 한다.
- [0064] 다음으로, 분리, 세척, 건조 단계(S50), 및 소성 단계(S60)에서는, TEOS로 코팅된 비정형 탄산 칼슘 입자를 분리한 다음, 이를 세척하고 건조한다.
- [0065] 이때, TEOS로 코팅된 비정형 탄산 칼슘 입자의 분리는, 여과 또는 원심 분리를 이용하여 수행될 수 있다.
- [0066] 또한, 세척은 에탄올(Ethanol)로 행해지는 것이 바람직하나 이에 한정되지는 않는다. 건조는 상온에서 행해지는 것이 바람직하다.
- [0067] 마지막으로, 소성 단계(S60)에서는, 상기 건조된 TEOS로 코팅된 탄산 칼슘 입자를 소성로에 넣고 소성한다.
- [0068] 여기에서, 소성은 500 ~ 1200 °C에서 행해지는 것이 바람직하다.
- [0069] 상기 소성 온도가 500 °C 미만이면 반응 속도가 느리기 때문에 TEOS로 코팅된 비정형 탄산 칼슘 입자 내의 비정형 탄산 칼슘 입자로부터의 이산화탄소(CO₂)의 제거가 충분하지 않다.
- [0070] 반면, 상기 소성 온도가 1200 °C를 초과하게 되면 반응 속도는 빨라지지만 TEOS로 코팅된 비정형 탄산 칼슘 입자들끼리 뭉치거나 이들 TEOS로 코팅된 비정형 탄산 칼슘 입자에 형성되는 기공(pore)의 균일도가 일정하지 않아, 시멘트의 자기 복구 효과가 신속하게 이루어지지 않을 우려가 있다.
- [0071] 본 소성 단계(S60)에서는, TEOS로 코팅된 비정형 탄산 칼슘(CaCO₃) 입자에 열이 가해지게 되고, 그 결과, 비정형 탄산 칼슘 중의 이산화탄소(CO₂)가 입자 외부로 빠져 나가면서 입자를 둘러싸고 있는 TEOS 코팅막에 미세한 구멍, 즉 다공이 형성되면서 칼슘 침투 다공성 실리카를 얻을 수 있다.
- [0072] 이들 칼슘 침투 다공성 실리카에 대해서 직경을 측정된 결과, 이들은 대부분 원형으로 형성되었으며, 직경은 30 ~ 50 nm로 비교적 입도가 균일하였다.
- [0073] 따라서, 최종적으로 형성되는 다공성 실리카는, 실리카 코팅막의 내부에 **Ca**가 침투하여 잔존하고 있고, 이와 동시에 실리카 코팅막에 다공이 형성되어 있으므로, 시멘트에 결합이 발생하는 경우, 실리카 코팅막의 다공을 통해서, 다공성 실리카 내의 **Ca**가 시멘트의 결합을 자기 복구하게 된다.
- [0074] **실시예**
- [0075] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다.
- [0076] 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며, 따라서 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수 없음을 알아야 한다.
- [0077] 여기에 기재되지 않은 내용은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그에 대한 설명은 생략하기로 한다.
- [0078] **1. 시료 준비**
- [0079] 본 발명의 바람직한 실시예에서는 Ca 포함 물질로서 Ca(OH)₂를 5 g 사용하였다.

[0080] 상기 Ca(OH)₂는 소석회로도 불리며, 분자량 74의 물질로, 용해도가 낮다.

[0081] **2. 실험 방법**

[0082] 본 발명의 바람직한 실시예에서는 경제적으로 저렴한 Ca 포함 물질, 바람직하게는 Ca(OH)₂를 준비하고, 이 경제적으로 저렴한 Ca 포함 물질로부터 중간 생성물로서의 탄산 칼슘(CaCO₃)을 형성하고, 이 중간 생성물이 뭉치지 않도록 계면 활성제, 바람직하게는 CTAB을 투입하고, 실리카 유래 물질로서의 TEOS를 첨가하여 상기 중간 생성물을 TEOS로 코팅한 다음, 이 TEOS로 코팅된 중간 생성물을 분리하여 소성하였다.

[0083] 이때, 본 발명의 발명자들은, Ca 포함 물질의 용해, 교반, 계면 활성제의 용해, 교반, TEOS의 용해, 교반, 및 TEOS로 코팅되어 얻어진 중간 생성물의 소성 온도에 주목하였다.

[0084] 먼저, Ca 포함 물질의 용해, 교반에 대해서 살펴보기로 한다.

[0085] 상술한 바와 같이, 경제적으로 저렴한 Ca 포함 물질로서 Ca(OH)₂를 이용하였으며, Ca(OH)₂가 용해도가 낮기 때문에, 증류수 100 mL에 혼합한 다음 1,000 RPM에서 1 분간 교반하였다.

[0086] 교반한 다음, 상술한 바와 같이, 중간 생성물로서의 비정형 탄산 칼슘이 원활하게 생성될 수 있도록 10 분 내지 1 시간 정도 대기하였다.

[0087] 여기에서 교반 이후 대기 시간에 따른 중간 생성물의 뭉침 현상에 대한 차이는 미미하였다. 다만, 상술한 바와 같이, 상기 대기 시간은 여러 가지 조건을 감안하였을 때, 30 분 정도가 가장 적당하였다.

[0088] 이때 생성된 중간 생성물은 혼합액의 상층부에 부유된 채로 존재하게 되는데, 본 발명의 발명자들은 상층부의 상층액을 분리하였다.

[0089] 이 중간 생성물은 그대로 두면 뭉치는 현상을 초래할 우려가 높기 때문에, 계면 활성제를 첨가하고 용해, 교반하였다. 이때, 첨가된 계면 활성제는, 바람직하게는 CTAB이었으며, 첨가량은 1 g이었다.

[0090] 또한, 중간 생성물이 계면 활성제에 의해서 완전하게 분산되도록 용해 온도를 60 °C로 하고, 800 RPM에서 30 분간 교반하였다.

[0091] 이후에, TEOS 5 mL를 첨가하고, TEOS가 완전하게 분산되어 중간 생성물을 효과적으로 코팅할 수 있도록 용해 온도 60 °C, 800 RPM에서 2 시간 교반하였다.

[0092] 이렇게 하여 얻은 TEOS로 코팅되어 얻어진 중간 생성물을 분리한 다음, 세척하고 건조하였다.

[0093] 상기 TEOS로 코팅되어 얻어진 중간 생성물에 대해서 600 °C에서 6 시간 소성하였다.

[0094] **3. 실험 결과**

[0095] 상기 TEOS로 코팅되어 얻어진 중간 생성물을 600 °C에서 6 시간 소성하여 얻은 칼슘 침투 다공성 실리카를 혼합한 시멘트를 사용하여 자기 복구 효과에 대해서 관찰하였다.

[0096] 도 2에서 알 수 있듯 30-50 nm 수준의 입자분포를 확인할 수 있었다

[0097] 도 3a 및 도 3b는, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른, 칼슘 침투 다공성 실리카의 제조 방법에 따라서 얻은 칼슘 침투 다공성 실리카의 시멘트 자기 복구 효과를 검증하기 위한 사진이다.

[0098] 여기에서, 도 3a는 본 발명의 칼슘 침투 다공성 실리카를 사용하지 않은 경우를, 도 3b는 본 발명의 칼슘 침투 다공성 실리카를 사용한 경우를 나타낸 사진이다.

[0099] 도 3a 및 도 3b의 사진은, 포틀랜드 시멘트를 물과 함께 경화시킨 후 원통 모양으로 절단한 시편을 이산화탄소가 주입된 반응기에서 10 일 동안 유지한 후 시멘트의 단면을 관찰한 사진이다.

[0100] 도 3a 및 3b로부터 알 수 있는 바와 같이, 결함이 발생한 시멘트에 대해서, 본 발명의 칼슘 침투 다공성 실리카의 제조 방법에 따라서 얻은 칼슘 침투 다공성 실리카를 사용하지 않은 경우(도 3a)에는 시멘트의 결함이 그대로

로 존재하고 있는 반면에, 본 발명의 칼슘 침투 다공성 실리카의 제조 방법에 따라서 얻은 칼슘 침투 다공성 실리카를 사용한 경우(도 3b)에는 시멘트가 자기 복구된 것을 확실하게 알 수 있다.

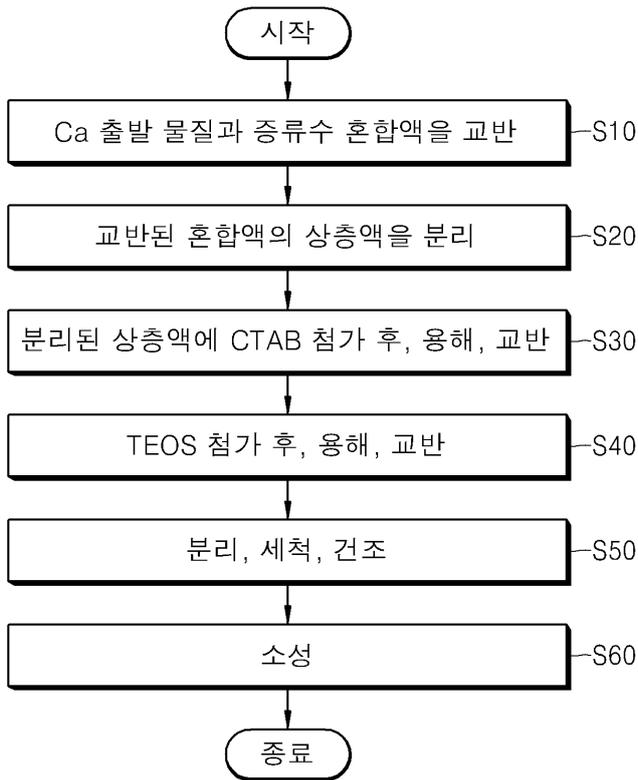
- [0101] 한편, 본 발명의 칼슘 침투 다공성 실리카의 제조 방법에 따라서 얻은 칼슘 침투 다공성 실리카가 자기 복구한 치밀한 표면 상태에 대해서는 도 4을 참조하여 설명한다.
- [0102] 도 4는, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른, 칼슘 침투 다공성 실리카를 사용한 경우, 즉 도 3b에 나타낸 바와 같이, 결합이 자기 복구된 충전 물질의 FE-SEM 사진이다.
- [0103] 도 4로부터, 본 발명의 칼슘 침투 다공성 실리카의 제조 방법에 따라서 얻은 칼슘 침투 다공성 실리카를 사용하여 자기 복구된 결과, 전형적인 탄산 칼슘의 형상(cubic 구조)와 유사한 형상을 갖는 물질들이 치밀하게 충전된 것을 알 수 있다.
- [0104]
- [0105] 한편, 도 5는, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른, 칼슘 침투 다공성 실리카의 제조 방법 중에 얻은 중간 생성물의 FT-IR 측정 데이터이다.
- [0106] 도 5의 그래프로부터, 파수(wave number) 872에서 강한 피크와 712에서 약한 피크를 확인할 수 있었다. 이는 CO_3^{2-} 기가 갖는 신축 진동의 효과에 의해 발생한 결과다.
- [0107] 마지막으로, 도 6은, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른, 칼슘 침투 다공성 실리카의 제조 방법 중의 중간 생성물의 EDS 측정 결과를 나타낸 표이다.
- [0108] 여기에서, EDS는 Energy Dispersive Spectrometer의 약자로, 고 에너지의 전자빔을 본 발명의 칼슘 침투 다공성 실리카에 조사하여 반사되는 신호로부터 화학 조성 정보 등을 분석하는 기법이다.
- [0109] 도 6의 좌측 컬럼 상단에서 세번째와 네번째의 Si와 Ca의 기재로부터, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따라 얻은 중간 생성물에 CaCO_3 가 생성되어 있음을 확인할 수 있다.
- [0110] 이상, 일부 예를 들어서 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 칼슘 침투 다공성 실리카의 제조 방법, 및 이에 의해서 얻어지는 칼슘 침투 다공성 실리카에 대해서 설명하였지만, 이와 같은 설명은 예시적인 것에 불과한 것이며, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이상의 설명으로부터 본 발명을 다양하게 변형하여 실시하거나 본 발명과 균등한 실시를 행할 수 있다는 점을 잘 이해하고 있을 것이다.

부호의 설명

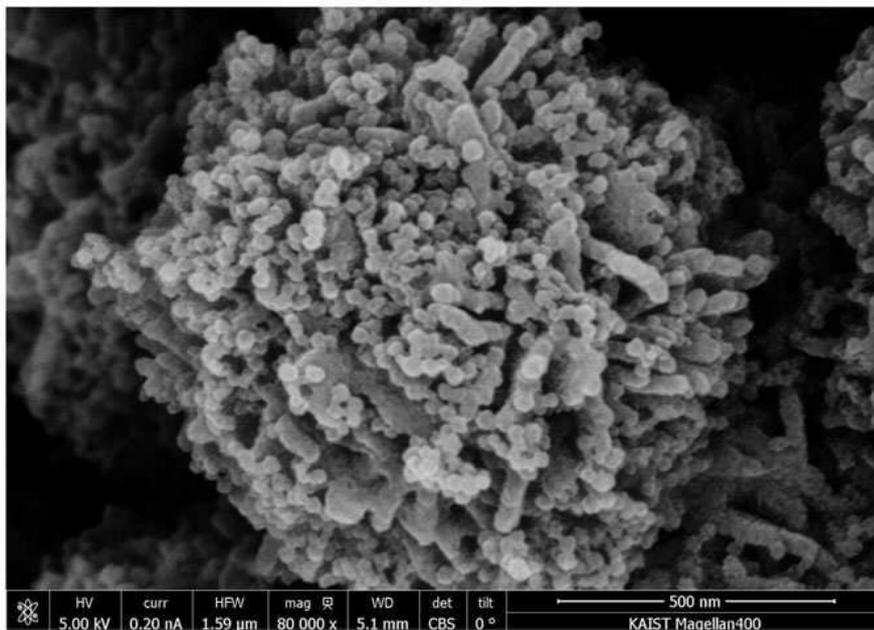
- [0111] S10 : Ca 포함 물질과 증류수 혼합액 교반 단계
- S20 : 교반된 혼합액의 상층액을 분리하는 단계
- S30 : 분리된 상층액에 CTAB 첨가 후, 용해, 교반하는 단계
- S40 : TEOS 첨가 후, 용해, 교반하는 단계
- S50 : 분리, 세척, 건조 단계
- S60 : 소성 단계

도면

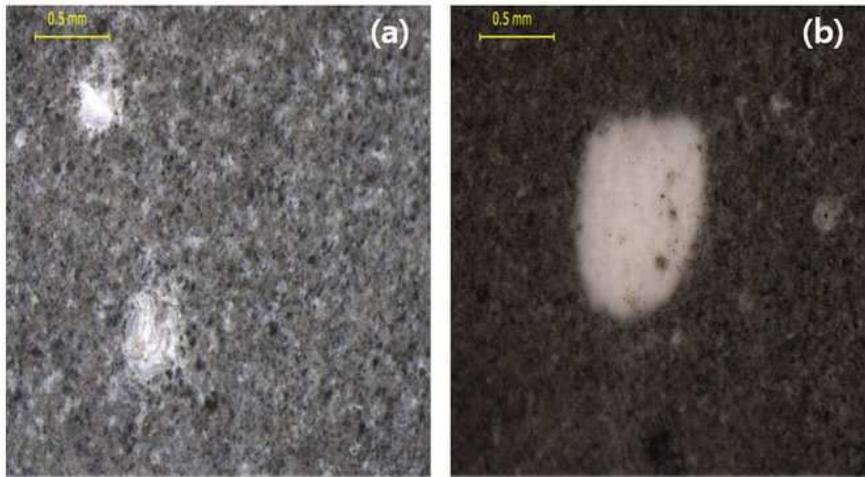
도면1



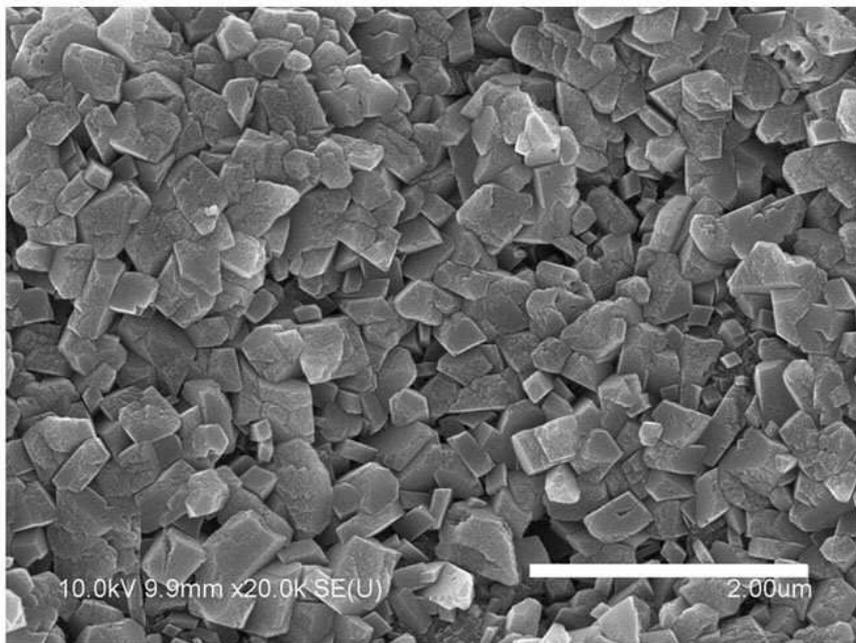
도면2



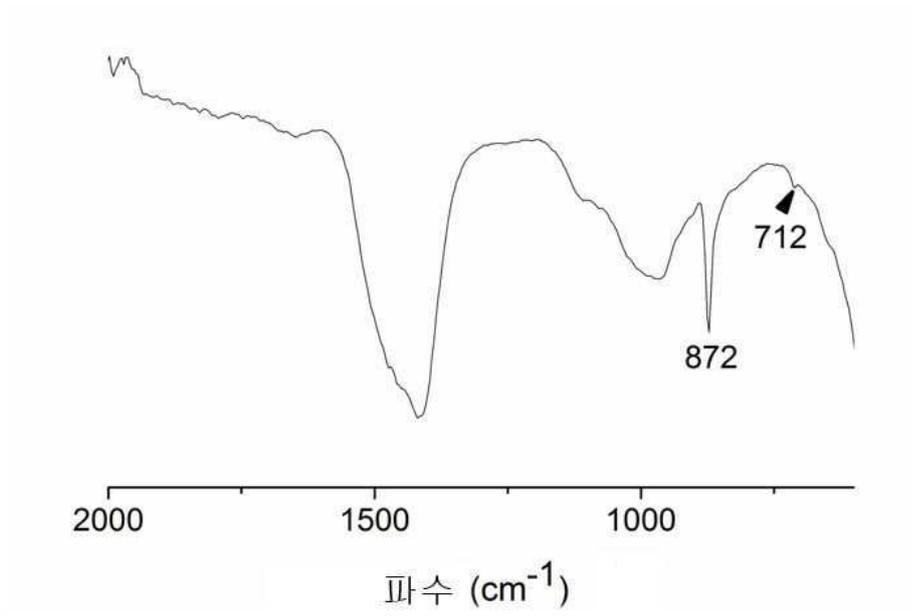
도면3



도면4



도면5



도면6

| 원소 | 중량% | 원자% |
|------|--------|-------|
| C K | 12.90 | 21.11 |
| O K | 47.61 | 58.51 |
| Si K | 4.83 | 3.38 |
| Ca K | 34.66 | 17.00 |
| 합계 | 100.00 | |