



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0062451
(43) 공개일자 2021년05월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 33/18 (2006.01) B01J 20/10 (2006.01)

B01J 20/28 (2006.01) B01J 20/30 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C01B 33/18 (2013.01)

B01J 20/103 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0150688

(22) 출원일자 2019년11월21일

심사청구일자 2019년11월21일

(71) 출원인

계명대학교 산학협력단

대구광역시 달서구 달구벌대로 1095, 계명대학교 산학협력관 201호(신당동)

(72) 발명자

이연미

대구광역시 달서구 호산동로 159 주영오피스 506호

배재영

대구광역시 달서구 와룡로 169 월드마크웨스트엔드 102동 602호

이중탁

대구광역시 북구 구암서로 22 그린빌4 401동 804호

(74) 대리인

김일환

전체 청구항 수 : 총 16 항

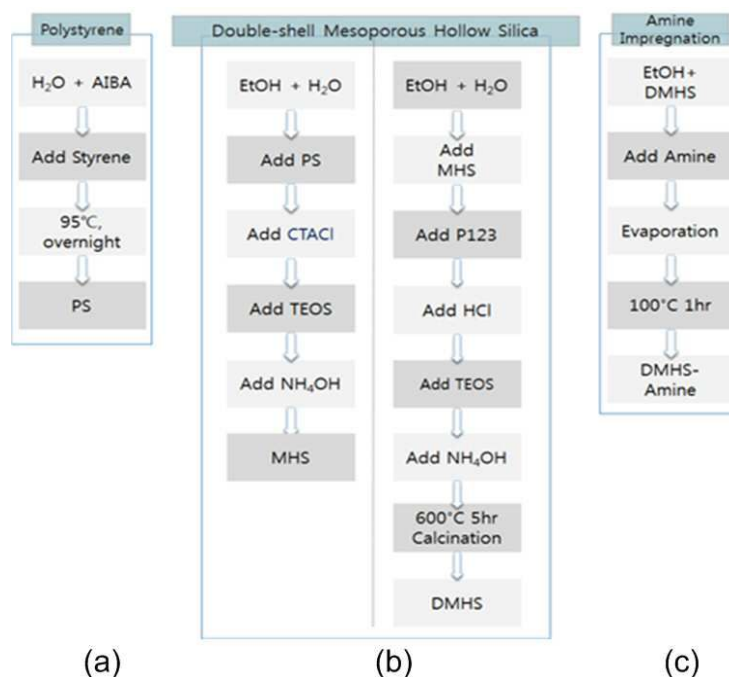
(54) 발명의 명칭 아민작용기가 도입된 이산화탄소 및 질소산화물 흡착용 이중셸 메조다공성 중공형 실리카 물질의 제조방법

(57) 요약

본 발명은, 다른 실시예는 (a) 증류수에 전구체인 스타이렌과 열 개시제인 AIBA를 첨가하여 코어물질인 폴리스타이렌을 형성하는 단계; (b-1) 증류수와 에탄올이 소정 비율인 용매에 상기 (a) 단계에서 형성한 폴리스타이렌을 분산시키고, 소정의 양이온 계면활성제인 CTACI과 전구체인 TEOS를 첨가하여 소정 시간 교반한 다음, 교반된 용

(뒷면에 계속)

대표도 - 도4



액에 암모니아수를 첨가하고, 이어 소정시간 동안 상온 반응을 통해 코어-셸 형태를 갖는 MHS를 형성하는 단계와, (b-2) 증류수와 에탄올이 소정 비율인 용매에 상기 (b-1) 단계에서 합성한 MHS를 첨가하고, 이어 소정의 계면활성제인 P123을 첨가한 뒤 전구체인 TEOS를 첨가하여 소정 시간 교반한 다음, 교반된 용액에 암모니아수를 첨가하고, 소정시간 동안 상온 반응과 여과 후 세척 단계를 거치고 소정 시간과 온도에서의 소성 과정을 거쳐 DMHS를 형성하는 단계; 및 (c) 에탄올에 상기 (b-2) 단계에서 형성한 DMHS를 분산시키고, 아민계 전구체를 소정 비율로 첨가하여 증발시키고, 소정시간 소정온도에서 건조를 통해 아민작용기가 도입된 DMHS-Amine을 형성하는 단계를 포함하는 아민작용기가 도입된 이중 셸 메조다공성 중공형 실리카 물질의 제조방법을 제공한다.

(52) CPC특허분류

B01J 20/28054 (2013.01)

B01J 20/3057 (2013.01)

B01J 20/3078 (2013.01)

B01D 2253/106 (2013.01)

B01D 2253/311 (2013.01)

B01D 2257/402 (2013.01)

B01D 2257/404 (2013.01)

B01D 2257/504 (2013.01)

C01P 2004/34 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 증류수에 전구체인 스타이렌과 열 개시제인 AIBA를 첨가하여 코어물질인 폴리스타이렌을 형성하는 단계; 및

(b-1) 증류수와 에탄올이 소정 비율인 용매에 상기 (a) 단계에서 형성한 폴리스타이렌을 분산시키고, 소정의 양 이온 계면활성제인 CTACI과 전구체인 TEOS를 첨가하여 소정 시간 교반한 다음, 교반된 용액에 암모니아수를 첨가하고, 이어 소정시간 동안 상온 반응을 통해 코어-셸 형태를 갖는 MHS를 형성하는 단계와,

(b-2) 증류수와 에탄올이 소정 비율인 용매에 상기 (b-1) 단계에서 합성한 MHS를 첨가하고, 이어 소정의 계면활성제인 P123을 첨가한 뒤 전구체인 TEOS를 첨가하여 소정 시간 교반한 다음, 교반된 용액에 암모니아수를 첨가하고, 소정시간 동안 상온 반응과 여과 후 세척 단계를 거치고 소정 시간과 온도에서의 소성 과정을 거쳐 DMHS를 형성하는 단계; 포함하는 것을 특징으로 이중 셸 메조다공성 중공형 실리카 물질의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (b-1) 단계에서, 상기 증류수와 에탄올은 4:3 비율이고,

상기 (b-2) 단계에서, 상기 증류수와 에탄올은 9:5 비율인 것을 특징으로 하는 이중 셸 메조다공성 중공형 실리카 물질의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (b-1) 단계에서, 상기 계면활성제인 CTACI을 8 ~ 15mL를 첨가하고, 이어 전구체인 TEOS를 10 ~ 20mL 첨가하여 교반하는 것을 특징으로 하는 이중 셸 메조다공성 중공형 실리카 물질의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (b-2) 단계에서, 상기 계면활성제인 P123을 50~100mL 첨가한 뒤, 전구체인 TEOS를 10 ~ 20mL 첨가하여 교반하는 것을 특징으로 하는 이중 셸 메조다공성 중공형 실리카 물질의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (b-1) 단계에서, 상기 암모니아수를 첨가하여 pH를 8~9로 설정하고,

상기 (b-2) 단계에서, 상기 암모니아수를 첨가하여 pH를 7~8로 설정하는 것을 특징으로 하는 이중 셸 메조다공성 중공형 실리카 물질의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 DMHS의 기공구조는 육방구조를 형성하는 것을 특징으로 하는 이중 셸 메조다공성 중공형 실리카 물질의 제조방법.

청구항 7

(a) 증류수에 전구체인 스타이렌과 열 개시제인 AIBA를 첨가하여 코어물질인 폴리스타이렌을 형성하는 단계;

(b-1) 증류수와 에탄올이 소정 비율인 용매에 상기 (a) 단계에서 형성한 폴리스타이렌을 분산시키고, 소정의 양

이온 계면활성제인 CTACI과 전구체인 TEOS를 첨가하여 소정 시간 교반한 다음, 교반된 용액에 암모니아수를 첨가하고, 이어 소정시간 동안 상온 반응을 통해 코어-셸 형태를 갖는 MHS를 형성하는 단계와,

(b-2) 증류수와 에탄올이 소정 비율인 용매에 상기 (b-1) 단계에서 합성한 MHS를 첨가하고, 이어 소정의 계면활성제인 P123을 첨가한 뒤 전구체인 TEOS를 첨가하여 소정 시간 교반한 다음, 교반된 용액에 암모니아수를 첨가하고, 소정시간 동안 상온 반응과 여과 후 세척 단계를 거치고 소정 시간과 온도에서의 소성 과정을 거쳐 DMHS를 형성하는 단계; 및

(c) 에탄올에 상기 (b-2) 단계에서 형성한 DMHS를 분산시키고, 아민계 전구체를 소정 비율로 첨가하여 증발시키고, 소정시간 소정온도에서 건조를 통해 아민작용기가 도입된 DMHS-Amine을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 이중 셸 메조다공성 중공형 실리카 물질의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 (b-1) 단계에서, 상기 증류수와 에탄올은 4:3 비율이고,

상기 (b-2) 단계에서, 상기 증류수와 에탄올은 9:5 비율인 것을 특징으로 하는 이중 셸 메조다공성 중공형 실리카 물질의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 (b-1) 단계에서, 상기 계면활성제인 CTACI을 8 ~ 15mL를 첨가하고, 이어 전구체인 TEOS를 10 ~ 20mL 첨가하여 교반하는 것을 특징으로 하는 이중 셸 메조다공성 중공형 실리카 물질의 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 (b-2) 단계에서, 상기 계면활성제인 P123을 50~100mL 첨가한 뒤, 전구체인 TEOS를 10 ~ 20mL 첨가하여 교반하는 것을 특징으로 하는 이중 셸 메조다공성 중공형 실리카 물질의 제조방법.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 (b-1) 단계에서, 상기 암모니아수를 첨가하여 pH를 8~9로 설정하고,

상기 (b-2) 단계에서, 상기 암모니아수를 첨가하여 pH를 7~8로 설정하는 것을 특징으로 하는 이중 셸 메조다공성 중공형 실리카 물질의 제조방법.

청구항 12

제7항에 있어서,

상기 (c) 단계에서, 상기 DMHS을 에탄올에 함침법을 이용하여 1:50 비율로 분산하는 것을 특징으로 하는 이중 셸 메조다공성 중공형 실리카 물질의 제조방법.

청구항 13

제7항에 있어서,

상기 (c) 단계에서, 상기 아민계 전구체를 상기 DMHS의 질량 대비 1: 0.5 이상 ~ 2 이하의 비율로 첨가하는 것을 특징으로 하는 이중 셸 메조다공성 중공형 실리카 물질의 제조방법.

청구항 14

제7항에 있어서,

상기 아민계 전구체로는 1차 아민 또는 2차 아민이 사용되는 것을 특징으로 하는 이중 셸 메조다공성 중공형 실

리카 물질의 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 아민계 전구체는 tetraethylenepentamine, polyethylenimine, ethylenediamine 중의 어느 하나가 사용되는 것을 특징으로 하는 이중 셸 메조다공성 중공형 실리카 물질의 제조방법.

청구항 16

제7항에 있어서,

상기 DMHS의 기공구조는 육방구조를 형성하는 것을 특징으로 하는 이중 셸 메조다공성 중공형 실리카 물질의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 메조다공성 중공형 실리카 물질 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 이중 셸 구조 및 아민작용기를 도입하여 이산화탄소 뿐만아니라 질소산화물의 흡착량을 증가시킬 수 있는 메조다공성 중공형 실리카 물질의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 메조다공성 물질(mesoporous materials)은 IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)의 정의에 의하면, 나노미터 크기의 기공을 가지는 다공성 물질 중 기공의 크기가 2 ~ 50nm 크기의 물질을 말한다. 2nm 이하의 더 작은 기공을 가지는 물질의 경우에는 마이크로다공성 물질(microporous materials)이라고 하며, 50nm 이상의 기공 크기를 가지는 경우에는 매크로다공성 물질(macroporous materials)로 분류된다.

[0003] 재료 과학의 발전과 함께 미세구조 규명이 가능한 분석기법이 개발되었고, 그에 따라 다양하고 특수한 미세구조를 가진 물질의 합성기술이 활발히 연구되었다. 그 중 나노 크기의 재료인, 다공성 실리카 물질은 높은 비표면적, 열안정성, 우수한 담지용량, 저밀도 등의 장점을 가지며 촉매반응, 약물 전달, 가스 흡착 등 다양한 분야에 응용되어왔다.

[0004] 그 중 메조다공성 중공형 실리카 나노 물질은 메조다공성 실리카와 중공형 실리카가 복합된 형태로서, 내부는 비워져 있고 껍질을 이루는 실리카 물질은 메조다공성 형태로 이루어진 구조이다. 이러한 메조다공성 중공형 실리카 나노 물질의 합성 방법은 내부 주형 물질을 만든 다음 그 위에 계면활성제와 실리카 입자를 코팅시킨 뒤 코어-셸(Core-shell) 구조를 만든 뒤 추후에 코어를 이루는 유기물질을 제거하여 합성한다.

[0005] 최근에도 메조다공성 실리카 물질의 물리, 화학적 특성을 개선시키기 위한 구조조절 연구가 계속 진행되고 있고, 가령 중공 구조를 포함하는 메조다공성 실리카와 중공 크기 및 셸의 두께를 조절하는 다양한 합성방법이 제시되고 있다.

[0006] 가령, CO₂ 가스 흡착 시, CO₂ 가스를 흡착할 수 있는 작용기의 종류와 양 뿐만 아니라 적정량의 작용기를 함유할 수 있는 비표면적, 기공부피, 구조가 중요한 요인이 되므로, 이에 대한 연구가 진행되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1191270호
(특허문헌 0002) 한국등록특허 제10-2002640호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 전술한 바와 같은 요구를 반영한 것으로, 내부 코어물질을 만든 뒤 그 위에 한 종류의 계면활성제와 실리카 입자를 코팅시켜 단일 쉘을 형성하고 또 다른 종류의 계면활성제와 실리카 입자를 다시 한 번 코팅시켜 이중 쉘 구조를 형성함으로써 넓은 표면적과 3차원 기공구조를 제공할 수 있어 이산화탄소 뿐만 아니라 질소산화물의 흡착량을 증가시킬 수 있는 메조다공성 중공형 실리카 물질의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 이를 위해, 본 발명은, (a) 증류수에 전구체인 스타이렌과 열 개시제인 AIBA를 첨가하여 코어물질인 폴리스타이렌을 형성하는 단계; 및
- [0010] (b-1) 증류수와 에탄올이 소정 비율인 용매에 상기 (a) 단계에서 형성한 폴리스타이렌을 분산시키고, 소정의 양이온 계면활성제인 CTACl과 전구체인 TEOS를 첨가하여 소정 시간 교반한 다음, 교반된 용액에 암모니아수를 첨가하고, 이어 소정시간 동안 상온 반응을 통해 코어-쉘 형태를 갖는 MHS를 형성하는 단계와,
- [0011] (b-2) 증류수와 에탄올이 소정 비율인 용매에 상기 (b-1) 단계에서 합성한 MHS를 첨가하고, 이어 소정의 계면활성제인 P123을 첨가한 뒤 전구체인 TEOS를 첨가하여 소정 시간 교반한 다음, 교반된 용액에 암모니아수를 첨가하고, 소정시간 동안 상온 반응과 여과 후 세척 단계를 거치고 소정 시간과 온도에서의 소성 과정을 거쳐 DMHS를 형성하는 단계; 포함하는 이중 쉘 메조다공성 중공형 실리카 물질의 제조방법을 제공한다.
- [0012] 다른 실시예는 (a) 증류수에 전구체인 스타이렌과 열 개시제인 AIBA를 첨가하여 코어물질인 폴리스타이렌을 형성하는 단계;
- [0013] (b-1) 증류수와 에탄올이 소정 비율인 용매에 상기 (a) 단계에서 형성한 폴리스타이렌을 분산시키고, 소정의 양이온 계면활성제인 CTACl과 전구체인 TEOS를 첨가하여 소정 시간 교반한 다음, 교반된 용액에 암모니아수를 첨가하고, 이어 소정시간 동안 상온 반응을 통해 코어-쉘 형태를 갖는 MHS를 형성하는 단계와,
- [0014] (b-2) 증류수와 에탄올이 소정 비율인 용매에 상기 (b-1) 단계에서 합성한 MHS를 첨가하고, 이어 소정의 계면활성제인 P123을 첨가한 뒤 전구체인 TEOS를 첨가하여 소정 시간 교반한 다음, 교반된 용액에 암모니아수를 첨가하고, 소정시간 동안 상온 반응과 여과 후 세척 단계를 거치고 소정 시간과 온도에서의 소성 과정을 거쳐 DMHS를 형성하는 단계; 및
- [0015] (c) 에탄올에 상기 (b-2) 단계에서 형성한 DMHS를 분산시키고, 아민계 전구체를 소정 비율로 첨가하여 증발시키고, 소정시간 소정온도에서 건조를 통해 아민작용기가 도입된 DMHS-Amine을 형성하는 단계를 포함하는 아민작용기가 도입된 이중 쉘 메조다공성 중공형 실리카 물질의 제조방법을 제공한다.
- [0016] 여기서, 상기 (b-1) 단계에서, 상기 증류수와 에탄올은 4:3 비율이고, 상기 (b-2) 단계에서, 상기 증류수와 에탄올은 9:5 비율인 것을 특징으로 한다.
- [0017] 또한, 상기 (b-1) 단계에서, 상기 계면활성제인 CTACl을 8 ~ 15mL를 첨가하고, 이어 전구체인 TEOS를 10 ~ 20mL 첨가하여 교반하는 것을 특징으로 한다.
- [0018] 또한, 상기 (b-2) 단계에서, 상기 계면활성제인 P123을 50~100mL 첨가한 뒤, 전구체인 TEOS를 10 ~ 20mL 첨가하여 교반하는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 또한, 상기 (b-1) 단계에서, 상기 암모니아수를 첨가하여 pH를 8~9로 설정하고, 상기 (b-2) 단계에서, 상기 암모니아수를 첨가하여 pH를 7~8로 설정하는 것을 특징으로 한다.
- [0020] 또한, 상기 DMHS의 기공구조는 육방구조를 형성하는 것을 특징으로 한다.
- [0021] 또한, 상기 (c) 단계에서, 상기 DMHS를 에탄올에 침침법을 이용하여 1:50 비율로 분산하는 것을 특징으로 한다.
- [0022] 또한, 상기 (c) 단계에서, 상기 아민계 전구체를 상기 DMHS의 질량 대비 1: 0.5 이상 ~ 2 이하의 비율로 첨가하는 것을 특징으로 한다.
- [0023] 또한, 상기 아민계 전구체로는 1차 아민 또는 2차 아민이 사용되며, 바람직하게는 상 아민계 전구체는 tetraethylenepentamine, polyethylenimine, ethylenediamine 중의 어느 하나가 사용될 수 있다.

발명의 효과

- [0024] 이와 같이, 본 발명은, 단일 셀 메조다공성 중공형 실리카 흡착제에 비해 이중 셀 메조다공성 중공형 실리카 물질은 상대적으로 넓은 표면적과 3차원 기공 구조를 제공할 수 있다.
- [0025] 이에 따라, 넓은 비표면적, 큰 기공부피, 다층의 셀을 통해 많은 양의 작용기가 도입 가능한 이중 셀 메조다공성 물질을 합성할 수 있게 한다.
- [0026] 또한, 이중 셀 메조다공성 중공형 실리카 물질에 아민작용기를 도입하여 흡착제로 활용할 경우에는 이산화탄소 뿐만 아니라 질소산화물(NO_x)에서도 흡착 성능을 보다 향상시킬 수 있을 것으로 예상되어, 다양한 유해물질의 흡착 및 제거로서 유용한 효과를 기대할 수 있게 한다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 이중 셀 메조다공성 중공형 실리카 물질의 합성과정을 나타낸 모식도,
- 도 2는 도 1의 이중 셀 메조다공성 중공형 실리카 물질의 합성과정에서 아민작용기의 이산화탄소 흡착 메커니즘을 나타낸 화학구조식,
- 도 3은 도 1의 이중 셀 메조다공성 중공형 실리카 물질이 합성과정에서 아민작용기의 NO_x 흡착 메커니즘을 나타낸 화학구조식,
- 도 4는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 이중 셀 메조다공성 중공형 실리카 물질의 합성과정을 보다 자세하게 나타낸 공정 순서도,
- 도 5는 본 발명에 따른 이중 셀 메조다공성 중공형 실리카의 TEM 이미지를 나타낸 도면,
- 도 6은 본 발명에 따른 합성된 이중 셀 메조다공성 중공형 실리카 나노물질의 메조기공 구조를 확인하기 위해 low angle XRD를 통해 분석한 그래프,
- 도 7은 본 발명에 따른 순수한 이중 셀 메조다공성 중공형 실리카 나노물질 과 아민 담지 후 N_2 -sorption 분석 결과를 나타낸 그래프,
- 도 8은 본 발명에 따른 아민작용기가 도입된 이중 셀 메조다공성 중공형 실리카 나노물질의 FT-IR 측정결과를 나타낸 그래프,
- 도 9는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 아민작용기의 농도별로 도입된 이중 셀 메조다공성 중공형 실리카 물질의 이산화탄소 흡착성능 평가 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 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.
- [0029] 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.
- [0030] 본 명세서에서 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.
- [0031] 이하에서 본 발명의 바람직한 실시예를 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.
- [0032] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 이중 셀 메조다공성 중공형 실리카 물질의 합성과정을 나타낸 모식도이고, 도 2는 도 1의 이중 셀 메조다공성 중공형 실리카 물질의 합성과정에서 아민작용기의 이산화탄소 흡착 메커니즘을 나타낸 화학구조식이고, 도 3은 도 1의 이중 셀 메조다공성 중공형 실리카 물질이 합성과정에서 아민작용기의 NO_x 흡착 메커니즘을 나타낸 화학구조식이다.
- [0033] 도 4는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 이중 셀 메조다공성 중공형 실리카 물질의 합성과정을 보다 자세하게

나타낸 공정 순서도이다.

- [0034] 도 1 내지 도 4를 참조하면, 본 발명에 따른 이중 쉘 메조다공성 중공형 실리카 물질의 제조방법은, (a) 증류수에 전구체인 스타이렌과 열 개시제인 AIBA를 첨가하여 코어물질인 폴리스타이렌을 형성하는 단계; 및
- [0035] (b-1) 증류수와 에탄올이 4:3 비율로 혼합된 용매에 상기 (a) 단계에서 형성한 폴리스타이렌을 분산시키고, 이어 소정의 양이온 계면활성제인 cetyltrimethylammonium chloride(CTACl)과 전구체인 TEOS(Tetraethylorthosilicate)를 첨가하여 소정 시간 교반한 다음, 교반된 용액에 암모니아수를 첨가하고, 이어 소정시간 동안 상온에서 반응을 보내주게 되면, 폴리스타이렌 코어에 실리카 쉘이 씌어진 코어-쉘 형태를 갖는 MHS(Mesoporous Hollow Silica)를 형성하는 단계와,
- [0036] (b-2) 증류수와 에탄올이 9:5 비율인 용매에 상기 (b-1) 단계에서 합성한 MHS를 첨가하고, 이어 소정의 계면활성제인 P123(Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol))를 첨가한 뒤 소정의 HCl을 첨가하여 혼합용액이 산성을 유지하게 하고, 이어 실리카 전구체인 TEOS(Tetraethylorthosilicate)를 첨가하여 소정 시간 교반한다. 이어, 교반된 용액에 암모니아수를 첨가하여 pH를 7~8로 맞춘 뒤, 소정시간 동안 상온 반응과 여과 후 세척 단계를 거치고 소정 시간과 소정 온도에서의 소성 과정을 거쳐 DMHS(Double-shell Mesoporous Hollow Silica)를 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0037] 또한, (c) 에탄올(EtOH)에 상기 (b-2) 단계에서 형성한 DMHS를 함침법을 이용하여 분산시키고, 이어, 아민(Amine)계 전구체를 소정 비율로 첨가하여 증발시키고, 소정시간 소정온도에서 건조를 통해 아민작용기가 도입된 DMHS-Amine(Amine functional impregnated double-shell mesoporous hollow silica)를 형성할 수 있다.
- [0038] 이에 대해, 도 1 및 도 4를 참조하여, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 이중 쉘 메조다공성 중공형 실리카 물질의 합성 과정을 보다 세분하여 살펴보면 다음과 같다.
- [0039] 우선, 본 발명에서는, 도 1 및 도 4(a)에 도시된 바와 같이, 이중 쉘 메조다공성 중공형 실리카 나노 구체를 합성하기 위해 코어 물질로 사용한 폴리스타이렌(Polystyrene, PS)을 합성하였다.
- [0040] 이때, 폴리스타이렌(PS) 합성과정을 살펴보면, 3구 플라스크에서 용매인 증류수(H₂O) 500~1000ml에 폴리스타이렌(PS)의 전구체인 스타이렌 10 ~ 40ml와 열 개시제인 2,2'-azobis(2-methylpropionamidine) dihydrochloride(AIBA)를 첨가하고 교반한다(S110, S120). 이때, 열 개시제 AIBA는 스타이렌의 몰비율에 맞춰 첨가하는데, 즉, 스타이렌 : AIBA = 1 : 0.1 ~ 0.3 몰의 범위에 맞춰 첨가하는 것이 바람직하다. 이를 통해, 구조가 부서지지 않고 균일한 크기의 구형 형태를 형성할 수 있다. 이어, 90~100℃에서, 바람직하게 95℃ 건조를 15시간에서 24시간까지 반응시켜(S130), 코어물질인 폴리스타이렌(PS)을 합성한다(S140).
- [0041] 다음으로, 도 1 및 도 4(b)를 참조하여, 상기 코어물질인 폴리스타이렌(PS)을 제거하고 이중 쉘 메조다공성 중공형 실리카 물질(Double-shell Mesoporous Hollow Silica)을 합성한다.
- [0042] 이를 자세히 살펴보면, 증류수와 에탄올(EtOH)이 4:3 비율인 용매에 합성한 코어 물질인 폴리스타이렌(PS)을 분산시키고(S211, S212), 계면활성제인 CTACl을 8 ~ 15mL를 첨가하고(S213), 그 후 실리카 전구체인 TEOS를 10 ~ 20mL 첨가하여 교반한다(S214). 이어, 교반된 용액에 암모니아수를 첨가하여 pH를 8~9으로 맞춘 뒤 하루 동안 상온에서 반응을 보내주게 되면(S215), 폴리스타이렌 코어에 실리카 쉘이 씌어진 코어-쉘 형태(MHS)를 이루게 된다(S216).
- [0043] 그 다음 증류수와 에탄올이 9:5 비율인 용매에 합성된 MHS 용액을 첨가한 뒤(S221, S222), 계면활성제인 P123을 50~100mL 첨가한 뒤(S223, S224), 소정의 HCl을 첨가하여 계면활성제 P123인 첨가된 혼합용액이 산성을 유지하도록 하여 이중 쉘 형성에 좋은 환경을 제공한다. 또한, 계면활성제의 경우에도 단일 쉘 형성의 경우에는 CTACl을 사용하였으나, 이중 쉘 형성의 경우에는 P123을 사용하여 단일 쉘과 이중 쉘의 층 구분이 명확해지고 이중 쉘이 기공크기를 더 크게 형성할 수 있게 한다. 이어, 실리카 전구체인 TEOS를 10~20mL 첨가하여 교반한다(S225). 이어, 교반된 용액에 암모니아수를 첨가하여 pH를 7~8로 맞춘 뒤(S226), 하루 동안 상온에서 반응을 보내면 코어-쉘 형태의 실리카 위에 또 하나의 쉘이 생성된다. 그 다음, 증류수와 함께 여과 후 세척과 건조의 단계를 거친 뒤, 고온 600℃에서 5시간 정도 소성과정을 거친 뒤(S227) 합성물질인 DMHS를 수득한다(S228).
- [0044] 다음으로, 도 2 및 도 3과 도 4(c)를 참조하여, 상기 합성된 이중 쉘 메조다공성 중공형 실리카 물질(DMHS)에 함침법을 통한 아민계 작용기를 도입한다.
- [0045] 이는, 합성한 이중 쉘 메조다공성 중공형 실리카 물질(DMHS)은 고체 흡착제로 사용되지만, 흡착제 단독으로는

낮은 이산화탄소 흡착성능을 나타나며 이것을 보완하기 위해 이산화탄소와 화학적 흡착을 하는 아민계 작용기를 도입하여 흡착성능을 증가시킬 수 있다.

[0046] 도 2에 도시된 바와 같이, 아민계 작용기의 경우 이산화탄소를 만날 경우 carbamate를 형성하여 흡착하고, 수분이 존재할 시에는 hydrogen carbonate 염을 형성하여 이산화탄소를 흡착하게 된다. 즉, 아민 작용기는 기존의 MOFs 단점으로 지목되어진 수분안정성을 가지고 있다.

[0047] 또한, 아민계 작용기의 경우, 도 3에 도시된 바와 같이, NO_x 를 만날 경우 diazonium cation을 형성하여 흡착하고, 이것이 매우 불안정하여 N_2 와 alcohols와 alkenes으로 나뉜다.

[0048] 도 4c를 도시된 바와 같이, 함침 과정은 다음과 같다.

[0049] 아민계 작용기를 도입하기 위해 단순 함침법을 이용하는데, 이중 쉘 메조다공성 중공형 실리카 물질(DMHS)을 에탄올에 1:50 비율로 분산하여(S310), 아민계 전구체를 이중 쉘 메조다공성 중공형 실리카 물질(DMHS)의 질량 대비 약 1: 0.5 ~ 2 비율로 첨가하여 상온에서 약 1시간 교반시킨다(S320). 이어, 교반 후 진공 농축기를 통해 용매를 제거한 뒤(S330), 100°C 에서 약 1시간 건조를 통해(S340), 흡착 물질(DMHS-Amine)을 수득한다(S350).

[0050] 여기서, 반응에 첨가되는 아민계 전구체로는 polyethylenimine, tetraethylenepentamine, (2-Methylbutyl)amine, Tris(2-ethylhexyl)amine, ethyl amine, hydrzine, (3-Methylpentyl)amine, melamine, ethylenediamine, 3,5-diamino-1,2,4-triazole, adenine, 2-amino-1,4-benzenedicarboxylic acid, isopropanolamine, 3-aminopropyltrimethoxysilane, ethylenediamine, traethylenepentamine, aziridine, 5-amino-tetrazole, triethylenetetramine, 3pycolylamine, monoethanolamine, 5-(4-carboxybenzoylamino)-isophthalic acid, N,N' aminopropyltriethoxysilane, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilane, poly-(L-lysine), 1.8-diazabucyclo-[5,4,0]-undec-7-ene, dodecylamine, Bis[(triethoxysilyl)propyl]ethylenediamine, tri-(2-aminoethyl)-amine, 3-(trimethoxysilylpropyl)diethylenetriamine, N' N,N' ' N-carboxyanhydride(NCA) of L-amine, 1,2-bis(4-pyridylmethylene)hydrazine, L-arginine 등과 같은 1, 2차 아민이 사용될 수 있다.

[0051] 또한, 아민 작용기가 중공 구조 내부에 최대한 많이 함유하는 것이 유리하므로, 본 발명에서는 tetraethylenepentamine, polyethylenimine, ethylenediamine 등을 사용하여 실험을 진행하였다.

[0052] 또한, 아민작용기의 비율이 2 이상일 경우 흡착제인 이중 쉘 메조다공성 중공형 실리카 물질의 미세기공까지 막기 때문에 이산화탄소 흡착 효율이 줄어드는 특성을 나타낸다. 또한, 비율이 0.1 이하로 떨어지면 흡착제 내부에 아민작용기의 양이 부족하게 되면서 이산화탄소 효율이 떨어지게 된다. 그러므로 흡착제와 아민작용기의 적절한 함침 비율이 필요하다. 따라서, 바람직하게 아민작용기의 비율이 0.5 이상 ~ 1.0 이하 비율이 최적의 비율임을 확인할 수 있다(도 7 참조).

[0053] 결과 분석

[0054] 도 5 내지 도 9은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 이중 쉘 메조다공성 중공형 실리카 물질의 TEM 이미지, XRD 결과, N_2 -sorption 결과, FT-IR 측정 결과 및 이산화탄소 흡착 측정결과를 나타낸 그래프이다.

[0055] 도 5a 및 도 5b는 본 발명에 따른 이중 쉘 메조다공성 중공형 실리카의 TEM 이미지를 각각 다른 각도에서 나타낸 것이다.

[0056] 도 5a 및 도 5b를 참조하면, 합성된 이중 쉘 메조다공성 중공형 실리카 나노물질의 TEM 사진을 나타낸 것으로, 이중 쉘 메조다공성 중공형 실리카 나노물질의 내부 및 기공이 비교적 투명하게 보임으로써, 폴리스타이렌 제거가 원활하게 진행되고 중공형태를 형성한 것을 확인 가능하다.

[0057] 또한, 기존의 코어-쉘 구조의 쉘보다 두께가 넓고 투명한 또 하나의 쉘이 씌어진 것을 확인할 수 있어 이중 쉘 메조다공성 중공형 실리카가 합성되었다는 것을 알 수 있다.

[0058] 도 6은 본 발명에 따른 합성된 이중 쉘 메조다공성 중공형 실리카 나노물질의 메조기공 구조를 확인하기 위해 low angle XRD를 통해 분석한 그래프이다.

[0059] 도 6을 참조하면, 측정결과 2θ 가 약 0.8° 부근에서 실리카의 메인피크인 d(100)이 피크가 관측됨을 통해 겹질을 이루고 있는 실리카의 기공구조는 육방구조를 이루고 있음을 확인하였다.

[0060] 도 7은 본 발명에 따른 순수한 이중 셀 메조다공성 중공형 실리카 나노물질 과 아민 담지 후 N₂-sorption 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

[0061] 또한, 표 1은 본 발명에 따른 이중 셀 메조다공성 중공형 실리카 나노물질 및 아민작용기 담지 후의 비표면적, 기공부피, 및 기공크기를 나타낸 것이다.

표 1

샘플명	Surface Area (m ² /g)	Pore volume (cc/g)	Pore size (nm)
DMHS	951	0.849	4.947
DMHS +Amine 0.5	138	0.263	3.867
DMHS +Amine 1.0	11	0.033	3.028
DMHS +Amine 1.5	4	0.010	3.805

[0063] 도 7은 합성된 메조다공성 중공형 실리카 나노물질의 N₂-sorption 분석 결과이다. 전체적인 흡·탈착 곡선은 Type IV의 형태를 이루고 있으며, hysteresis loop는 H2 type으로 형성되었음을 확인하였다.

[0064] 또한, 표 1 및 도 7을 참조하면, BET를 통해 물질의 비표면적을 계산한 결과 순수한 메조다공성 중공형 실리카 나노물질의 비표면적 값은 951m²/g으로 높은 비표면적을 가지고 있는데, 이는 코어 및 메조기공을 이루는 유기물 질 제거를 통해 높은 비표면적 값이 나옴을 간접적으로 확인할 수 있다.

[0065] 또한, 아민 작용기를 담지한 후에는 비표면적이 138m²/g, 11m²/g, 4m²/g으로 크게 감소한 것을 확인 가능한데, 이는 메조기공의 속으로 아민 작용기가 침지되어 유지되고 있다는 것을 확인 가능하다.

[0066] 도 8은 본 발명에 따른 아민작용기가 도입된 이중 셀 메조다공성 중공형 실리카 나노물질의 FT-IR 측정결과를 나타낸 그래프이다.

[0067] 즉, 아민 작용기가 농도별로 도입된 메조다공성 중공형 실리카 물질의 FT-IR의 작용기 피크를 비교한 것을 도 8에 나타내었다.

[0068] 도 8을 참조하면, 우선적으로, 1045cm⁻¹ 부근에서 나타나는 비대칭 피크의 경우 Si-O-Si의 진동피크이다. 이어, 아민 작용기의 농도가 증가할수록 2842cm⁻¹, 2930cm⁻¹ CH₂ 신축의 피크와, 1457cm⁻¹ C-H 굽힘 피크가 증가하며, 이것은 아민작용기의 도입된 양을 나타낸다. 또한, 1596cm⁻¹ N-H 결합 또한 아민 작용기의 도입된 양에 따라 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0069] 도 9는 본 발명에 따른 아민작용기가 도입된 이중 셀 메조다공성 중공형 실리카 나노물질에서 아민 작용기가 도입된 농도별로 이산화탄소 흡착성능 평가 결과를 나타낸 그래프이다.

[0070] 여기서, 이산화탄소 흡착성능 평가를 위한 가스 플로우 시스템(Gas flow system)에서 측정조건은 다음과 같다. 즉, 이산화탄소가 혼합된 표준가스를 흘려주어 시편에 통과된 가스를 포집 후 GC를 통해 흡착된 이산화탄소의 양 계산하였는데, 시험기기는 hp 6890a gc(agilent)을 사용하였고, 가스농도는 N₂(70%) + CO₂ (30%)이고, 유량 속도는 5 ml/min 이다.

[0071] 도 9는 본 발명의 바람직한 실시예 따른 아민 작용기의 농도별로 도입된 이중 셀 메조다공성 중공형 실리카 물질의 이산화탄소 흡착성능 평가 결과를 나타낸 그래프이다.

[0072] 도 9를 참조하면, 아민 작용기가 도입되지 않은 이중 셀 메조다공성 중공형 실리카의 경우 이산화탄소 흡착량이 2.758 mmol/g으로 측정되었으며, 이것은 흡착제 자체의 높은 비표면적으로 이산화탄소가 물리적 흡착으로 인해 측정된 값으로 보인다.

[0073] 이어, 아민 작용기의 농도가 0.5에서 1.0, 1.5로 증가하면서 이산화탄소 흡착량은 각각 7.899 mmol/g,

13.515mmol/g, 13.286 mmol/g으로 1.0에서 최대 이산화탄소 흡착성능을 확인할 수가 있으며, 그러므로 최적의 아민 작용기 도입농도를 확인 가능하다.

[0074] 표 2는 아민작용기가 도입된 이중 쉘 메조다공성 중공형 실리카 물질의 NO_x 흡착성능 평가 결과이다.

표 2

[0075]

샘플명	Surface Area (m ² /g)	Pore volume (cc/g)	Pore size (nm)	NO _x capacity (ppm)
DMHS	951	0.849	4.947	-
DMHS_PA1.0	11	0.033	3.028	48
MHS	1223	0.321	3.809	-
MHS_PA1.0	22	0.044	3.072	24

[0076] 여기서, NO_x 흡착성능 평가를 위한 가스 플로우 시스템(Gas flow system)에서 측정조건은 다음과 같다. 즉, NO_x가 혼합된 표준가스를 흘려주어 시편에 통과된 가스를 포집 후 Flue gas analysis를 통해 흡착된 NO_x의 양 계산하였는데, 시험기기는 MK 4000(ecom)을 사용하였고, 가스농도는 N₂(99.98%) +NO_x(0.02%)이고, 유량속도는 35 ml/min 이고, 측정시간은 20min 이다.

[0077] 표 2를 참조하면, MHS(단일 쉘 메조다공성 중공형 실리카)와 DMHS(이중 쉘 메조다공성 중공형 실리카) 모두 아민작용기를 담지한 후에는 비표면적과 기공부피가 크게 감소한 것을 확인하였고, 이는 메조기공 속으로 아민작용기가 충분히 침지되어 유지되고 있다는 것을 확인 가능하다.

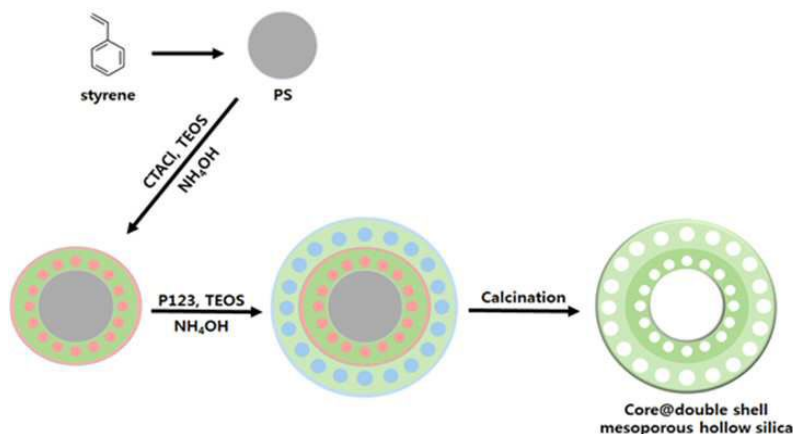
[0078] 이에, 아민작용기가 도입된 이중 쉘 메조다공성 중공형 실리카(DMHS_PA1.0)의 경우, 특히, 아민작용기의 비율이 1.0 인 경우에, NO_x 흡착량이 48ppm으로 측정되었으며, 같은 농도의 아민기가 도입된 단일 쉘 메조다공성 중공형 실리카(MHS_PA1.0)의 경우 NO_x 흡착량이 24ppm이다. 같은 농도의 아민을 도입하였을 때, 이중 쉘 메조다공성 중공형 실리카(DMHS_PA1.0)가 단일 쉘 메조다공성 중공형 실리카(MHS_PA1.0)보다 NO_x 흡착량이 더 높은 것을 확인하였다.

[0079] 이와 같이, 본 발명은, 단일 쉘 메조다공성 중공형 실리카 흡착제에 비해 이중 쉘 메조다공성 중공형 실리카 물질은 상대적으로 넓은 표면적과 2차원 기공 구조를 제공할 수 있다. 이어, 이중 쉘 메조다공성 중공형 실리카 물질에 아민작용기를 도입하여 흡착제로 활용할 경우에는 이산화탄소 뿐만 아니라 NO_x에서도 흡착 성능을 보다 향상시킬 수 있을 것으로 예상되어, 다양한 유해물질의 흡착 및 제거로서 유용한 효과를 기대할 수 있게 된다.

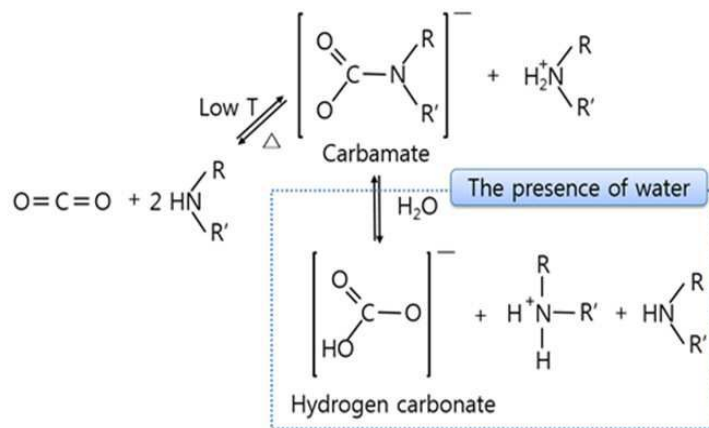
[0080] 이상의 설명에서 본 발명은 특정의 실시 예와 관련하여 도시 및 설명하였지만, 특허청구범위에 의해 나타난 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 한도 내에서 다양한 개조 및 변화가 가능하다는 것을 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구나 쉽게 알 수 있을 것이다.

도면

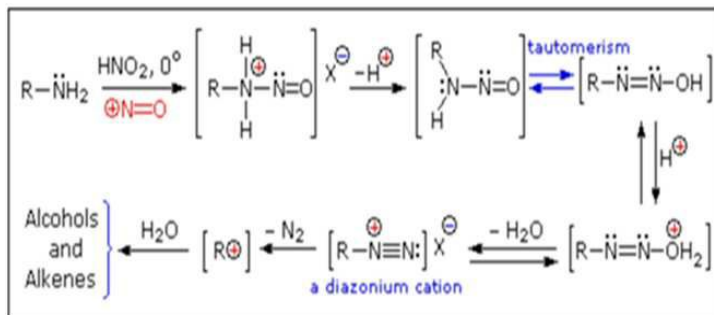
도면1



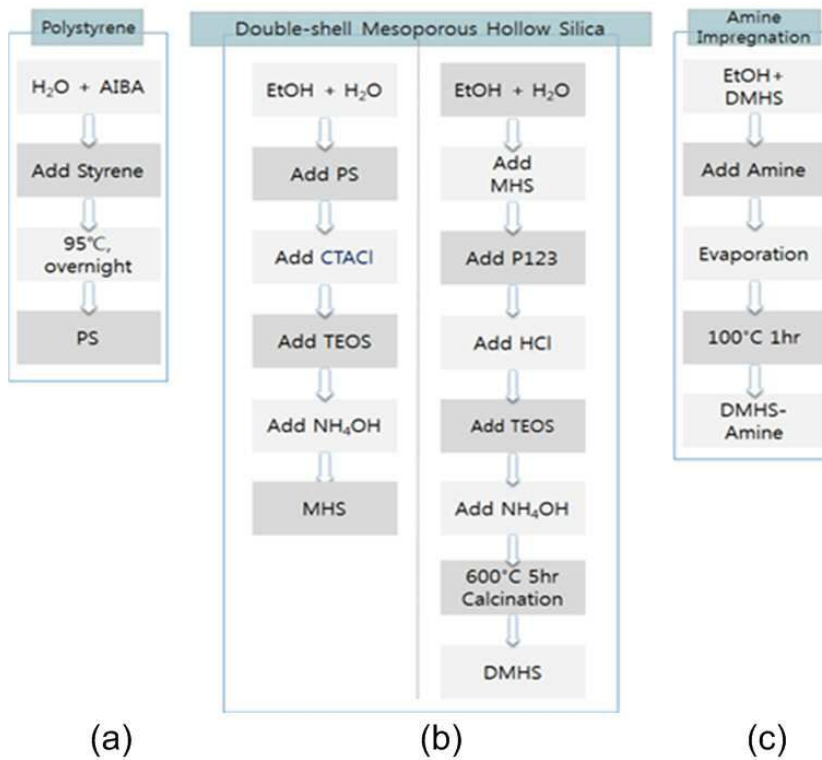
도면2



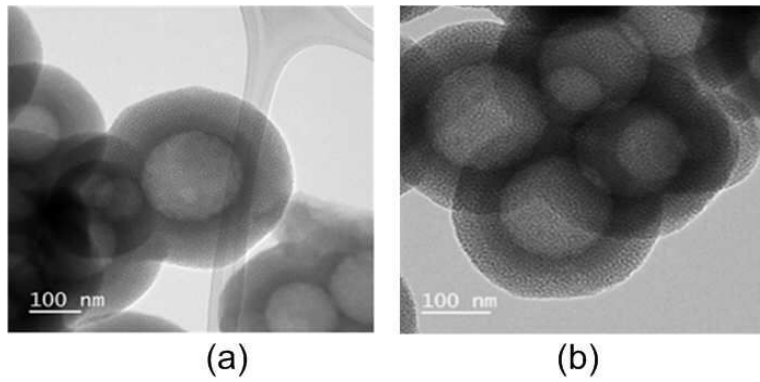
도면3



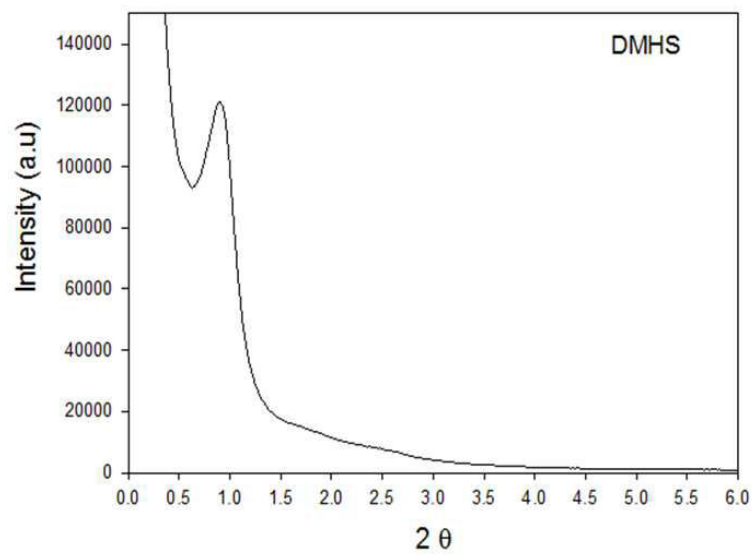
도면4



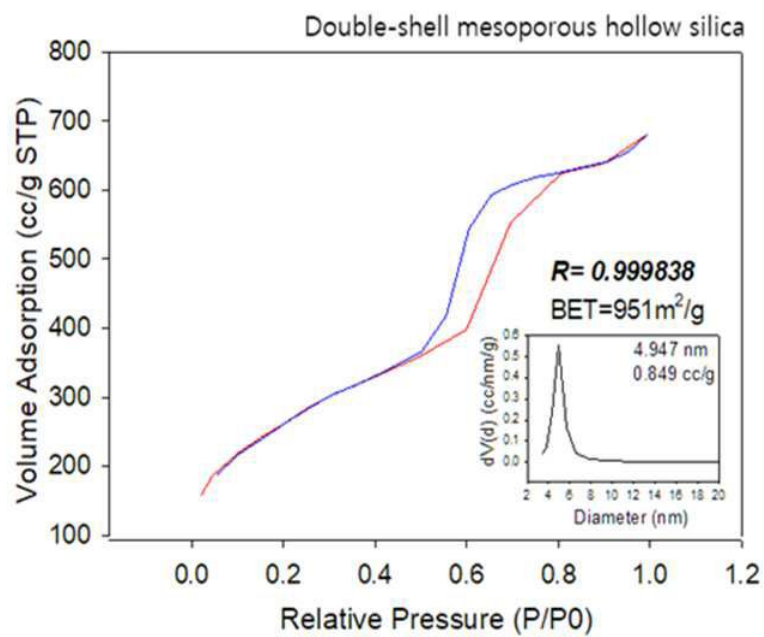
도면5



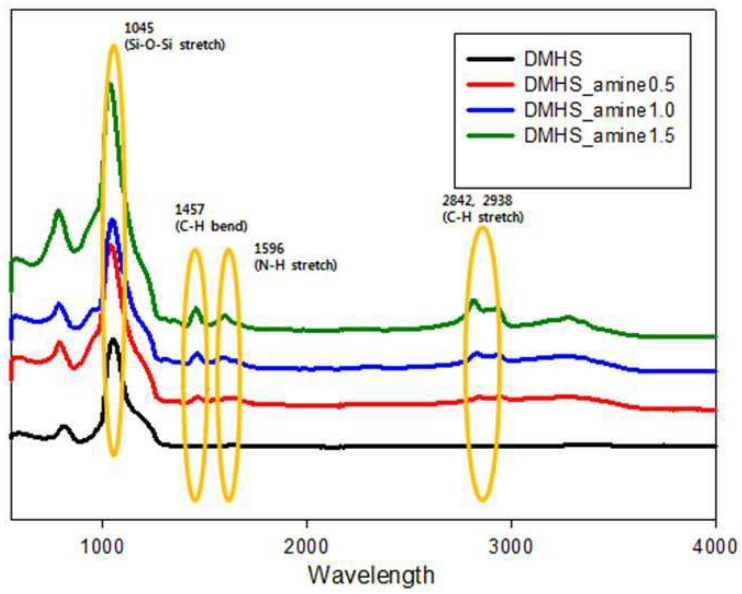
도면6



도면7



도면8



도면9

