



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0089955
(43) 공개일자 2016년07월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 33/12 (2006.01) B01J 20/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 33/12 (2013.01)
B01J 20/103 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0009537
(22) 출원일자 2015년01월20일
심사청구일자 2015년01월20일

(71) 출원인
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)
구병진
대구광역시 달서구 호산동로36길 40-7 103호 (호산동, 무지개빌라트)
(74) 대리인
김일환

전체 청구항 수 : 총 11 항

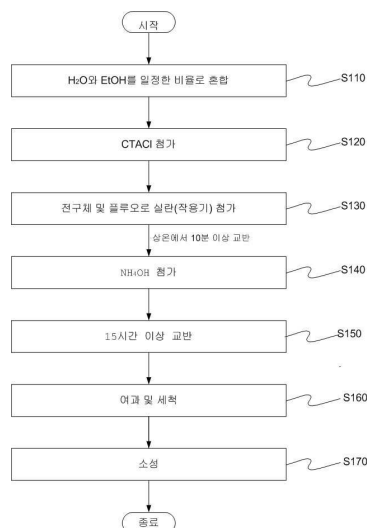
(54) 발명의 명칭 플루오르기가 부착된 메조포러스 실리카 물질의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 메조포러스 실리카 물질의 제조방법에 관한 것으로, (a) H₂O와 EtOH를 일정한 비율로 혼합하는 단계; (b) 상기 H₂O와 EtOH가 일정비율로 혼합된 용액에 계면활성제를 첨가하는 단계; (c) 상기 (b)단계에서 형성된 용액에 상기 메조포러스 실리카 물질의 전구체와 플루오르 실란계 작용기 군(functional group)으로부터 선택된 어느 하나의 화합물을 첨가하여 상온에서 소정시간 교반하는 단계; (d) 상기 (c)단계에서 교반된 용액에 암모니아수를 첨가하고 소정 시간 교반하는 단계; (e) 상기 (d)단계에서 합성된 물질을 여과 후 세척 및 건조하는 단계; 및 (f) 상기 (e)단계 후에 소성하는 단계를 포함한다.

이와 같은 본 발명은, 메조포러스 실리카 흡착제 표면에 달린 플루오르기에 의해 이산화탄소가 화학결합을 하게 되어, 흡착량을 훨씬 증가시킬 수 있게 한다.

대표도 - 도4



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012R1A1A4A01019566

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 일반연구자지원사업

연구과제명 높은 광전변환효율을 위한 염료감응형 태양전지의 광전극소재용 다기능성 유-무기 하이브리드 나노복합체 연구

기 여 율 1/1

주관기관 계명대학교산학협력단

연구기간 2014.05.01 ~ 2015.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

메조포러스 실리카 물질의 제조방법에 있어서,

(a) H_2O 와 EtOH를 일정한 비율로 혼합하는 단계;

(b) 상기 H_2O 와 EtOH가 일정비율로 혼합된 용액에 계면활성제를 첨가하는 단계;

(c) 상기 (b)단계에서 형성된 용액에 상기 메조포러스 실리카 물질의 전구체와 플루오르 실란계 작용기 군(functional group)으로부터 선택된 어느 하나의 화합물을 첨가하여 상온에서 소정시간 교반하는 단계;

(d) 상기 (c)단계에서 교반된 용액에 암모니아수를 첨가하고 소정 시간 교반하는 단계;

(e) 상기 (d)단계에서 합성된 물질을 여과 후 세척 및 건조하는 단계; 및

(f) 상기 (e)단계 후에 소성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 메조포러스 실리카 물질의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 플루오르 실란계 작용기 군(functional group)으로부터 선택된 어느 하나의 화합물은 N63330 플루오르 실란인 것을 특징으로 하는 메조포러스 실리카 물질의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 (b)단계에서, 상기 계면활성제로서 CTACl를 첨가하는 것을 특징으로 하는 메조포러스 실리카 물질의 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

SiO_2 와 CTACl의 농도비를 1 대 0.1 ~ 0.2로 구성하는 것을 특징으로 하는 메조포러스 실리카 물질의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 SiO_2 와 CTACl의 농도비가 1 대 0.1 이상 ~ 0.15 미만인 경우, 상기 실리카 물질의 기공구조가 육방구조를 갖는 것을 특징으로 하는 메조포러스 실리카 물질의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 SiO_2 와 CTACl의 농도비를 1 대 0.15 이상 ~ 0.2 이하인 경우, 상기 실리카 물질의 기공구조가 입방구조를 갖는 것을 특징으로 하는 메조포러스 실리카 물질의 제조방법.

청구항 7

제2항에 있어서,

상기 (c) 단계에서 상기 전구체로 TEOS를 첨가하는 것을 특징으로 하는 메조포러스 실리카 물질의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 TEOS와 플루오르 실란의 몰 비율은 1: 1~3으로 조절하여 합성하고, 상기 합성된 TEOS와 플루오르 실란 합성물의 몰농도는 0.1 ~ 0.4 M 범위이고, 상기 범위 내에서 몰농도를 증가시켜 상기 실리카 물질의 비표면적을 증가시키는 것을 특징으로 하는 메조포러스 실리카 물질의 제조방법.

청구항 9

제2항에 있어서,

상기 (d) 단계에서 암모니아수를 첨가하여 용액의 pH 농도가 9 ~ 11 범위로 설정되게 하는 것을 특징으로 메조포러스 실리카 물질의 제조방법.

청구항 10

메조포러스 실리카 물질의 제조방법에 있어서,

상온에서 축합반응을 통해 상기 제2항 내지 제9항 중 어느 한 항의 방법으로 상기 플루오르기가 부착된 메조포러스 실리카 물질을 합성하고,

상기 실리카 물질의 합성과정에서 sol을 형성한 후에 gel을 형성하는 과정에서는 상기 상온에서 염기 용액의 첨가를 통해 용액의 pH 농도를 9 ~ 11 범위로 설정하여 메조포러스 실리카 물질을 합성하는 것을 특징으로 하는 메조포러스 실리카 물질의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 실리카 물질의 합성과정에서 양이온성 계면활성제는 CTACl인 것을 특징으로 하는 메조포러스 실리카 물질의 제조방법..

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 메조포러스 실리카 물질 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 상온 제조공정에서 육방구조 및 입방구조의 기공구조를 갖는 것으로, 플루오르작용기가 부착된 메조포러스 실리카 물질의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 메조포러스 물질은 IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)의 정의에 의하면 나노미터 크

기의 다공성 물질을 말하고, 기공의 크기에 따라 2 nm 이하의 기공을 가지는 경우 마이크로포러스(microporous), 2 ~ 50 nm 인 경우 메조포러스(mesoporous), 그리고 50 nm 이상의 기공을 가지는 경우 매크로포러스(macroporous) 라고 한다. 이러한 나노미터 크기의 기공을 가지는 다공성 물질은 유·무기 복합재료를 만들 때 유기 고분자의 호스트(host), 크로마토그래피를 이용한 분리, 대기와 수질에서 유독물질 흡착, 큰 유기 고분자의 형태 선택적 촉매 등의 잠재적인 응용성 때문에 많은 연구가 이루어져 왔다.

[0003] 메조포러스 물질은 1990년 T. Yanagisawa 연구팀에 의해 계면활성제를 주형으로 하여 1.8 nm에서 3.2 nm 범위의 균일한 크기의 기공을 가지는 물질을 합성한 것으로 출발하였다. 그 후, 1992년 Mobil사의 J. S. Beck 등이 육방구조(hexagonal)의 메조포러스 물질을 합성하였고, 입방구조(cubic), 라멜라구조(lamellar)의 메조포러스 물질을 합성하는데 성공하였다.

[0004] 현재까지 연구되어온 졸-겔법(sol-gel method)은 축합 반응 시 고온에서 가열하여 반응하게 되는데, 가열로 인한 공정이 복잡해지고, 비용이 증가되는 문제점이 발생되고 있다. 이에 상온에서 축합 반응을 하는 연구가 활발히 이루어지고 있다. 축합 반응 시 pH를 조절하여 합성함으로써 공정의 단순화와 비용을 절감할 수 있다.

[0005] 메조포러스 물질을 합성하기 위해 지지체로 비이온성 계면활성제와 양이온성 계면활성제를 이용하게 된다. 그 중 양이온 계면활성제를 이용한 메조포러스 물질의 합성방법에는 직접적인 방법인 $S^+ + I^- \rightarrow S^+I^-$ 와 같이 합성하는 방법과 매개체를 이용한 $S^+ + X^- + I^+ = S^+X^-I^+$ 와 같이 합성하는 방법이 있다. 이때 S^+ 는 양이온 계면활성제, I^+ 와 I^- 는 무기상의 이온, X^- 는 매개 이온을 나타낸다.

[0006] 메조포러스 물질을 합성할 때 주로 쓰이는 양이온성 계면활성제는 알칼리 암모늄 할라이드 ($C_nH_{2n+1}N^+X^-$)이다. 이 계면활성제가 용액 속에서 일정농도로 녹게 되면 구조를 형성하게 되고, 이를 임계 미셀 농도(critical micelle concentration)라고 하며, 계면활성제 농도에 따라 육방구조(hexagonal), 입방구조(cubic), 라멜라구조(lamellar)를 이루게 된다. 도 1은 임계 미셀 농도에 따른 구조형성과 메조포러스 물질에 대한 합성의 모식도이다.

[0007] 이렇게 구조를 조절시킨 메조포러스 실리카 물질에 아민기를 부착시키기 위해 탄소 사슬 끝 부분에 아민기가 달린 실란을 사용하였다. 이때 가스 흡착에 관한 간단한 모식도를 도 2에 나타내었다.

[0008] 온실가스인 이산화탄소나 유독가스가 대기 중에서 작용기가 달린 실리카물질을 지나가게 되면 실리카 물질 표면에 달린 작용기에 선택적으로 가스들이 화학 결합을 하게 되어 흡착이 이루어지게 된다.

[0009] 아민기에 대한 이산화탄소의 흡착을 도 3에 나타내었다. 메조포러스 실리카 흡착제의 표면에 달린 아민기 두 개가 이산화탄소를 만나게 되면 산화환원반응에 의해 카바메이트 이온과 암모늄 이온으로 바뀌게 되고 최종적으로 탄산이온과 암모늄이온이 결합된 이온결합형태로 바뀌게 되어 이산화탄소가 흡착되게 된다.

[0010] 현재까지 연구되어온 졸-겔법(sol-gel method)은 축합반응 시 고온에서 가열하여 반응하게 되는데, 가열로 인한 공정이 복잡해지고, 비용이 증가되는 문제점이 있고, 흡착제로서 사용되는 메조포러스 실리카 물질의 흡착성능을 개선하기 위해 효율적이고 간단한 공정으로 비표면적을 넓힐 수 있는 메조포러스 실리카 물질의 제조방법이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 대한민국 공개번호 제10-2011-0033575호(공개일자:2011년03월31일)

(특허문헌 0002) 대한민국 공개번호 제10-2011-0085363호(공개일자:2011년07월27일)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 상술한 문제를 해결하고자 하는 본 발명의 과제는 상온에서 축합반응을 통해 메조포러스 실리카 물질을 합성하는데, 축합반응 시 pH를 조절하여 합성함으로써 공정의 단순화와 비용을 절감할 수 있게 하는 것이다.

[0013] 또한, 비표면적이 넓혀 구조에 따라 흡착능력을 향상시킬 수 있는 방법을 제공하고, 메조포러스 실리카 흡착제 표면에 달린 플루오르기에 의해 이산화탄소가 화학결합을 하게 되어, 흡착량을 훨씬 증가시킬 수 있는 메조포러스 실리카 물질의 제조방법을 제공하고자 함이다.

과제의 해결 수단

[0014] 상술한 과제를 해결하고자 하는 본 발명의 특징은 (a) H₂O와 EtOH를 일정한 비율로 혼합하는 단계; (b) 상기 H₂O와 EtOH가 일정비율로 혼합된 용액에 계면활성제를 첨가하는 단계; (c) 상기 (b)단계에서 형성된 용액에 상기 메조포러스 실리카 물질의 전구체와 플루오르 실란계 작용기 군(functional group)으로부터 선택된 어느 하나의 화합물을 첨가하여 상온에서 소정시간 교반하는 단계; (d) 상기 (c)단계에서 교반된 용액에 암모니아수를 첨가하고 소정 시간 교반하는 단계; (e) 상기 (d)단계에서 합성된 물질을 여과 후 세척 및 건조하는 단계; 및 (f) 상기 (e)단계 후에 소성하는 단계를 포함한다.

[0015] 여기서, 상기 플루오르 실란계 작용기 군(functional group)으로부터 선택된 어느 하나의 화합물은 N6330 플루오르 실란인 것이 바람직하고, 상기 (b)단계에서, 상기 계면활성제로서 CTACl를 첨가하는 것이 바람직하고, SiO₂와 CTACl의 농도비를 1 대 0.1 ~ 0.2로 구성하는 것이 바람직하다.

[0016] 또한, 바람직하게는 상기 SiO₂와 CTACl의 농도비가 1 대 0.1 이상 ~ 0.15 미만인 경우, 상기 실리카 물질의 기공구조가 육방구조를 갖는 것일 수 있고, 상기 SiO₂와 CTACl의 농도비를 1 대 0.15 이상 ~ 0.2 이하인 경우, 상기 실리카 물질의 기공구조가 입방구조를 갖는 것일 수 있다.

[0017] 더하여, 상기 (c) 단계에서 상기 전구체로 TEOS를 첨가하는 것이 바람직하고, 상기 TEOS와 플루오르 실란의 몰비율은 1: 1~3으로 조절하여 합성하고, 상기 합성된 TEOS와 플루오르 실란 합성물의 몰농도는 0.1 ~ 0.4 M 범위이고, 상기 범위 내에서 몰농도를 증가시켜 상기 실리카 물질의 비표면적을 증가시키는 것이 바람직하며, 상기 (d) 단계에서 암모니아수를 첨가하여 용액의 pH 농도가 9 ~ 11 범위로 설정되게 하는 것이 바람직하다.

[0018] 그리고, 본 발명의 제2 특징은 메조포러스 실리카 물질의 제조방법에 있어서, 상온에서 축합반응을 통해 상술한 제조방법으로 플루오르기가 부착된 메조포러스 실리카 물질을 합성하고, 상기 실리카 물질의 합성과정에서 sol을 형성한 후에 gel을 형성하는 과정에서는 상기 상온에서 염기 용액의 첨가를 통해 용액의 pH 농도를 9 ~ 11 범위로 설정하여 메조포러스 실리카 물질을 합성하는 것이다.

[0019] 여기서, 상기 실리카 물질의 합성과정에서 양이온성 계면활성제는 CTACl인 것을 특징으로 하는 실란계 작용기가 부착된 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0020] 본 발명은 상온에서 첨가물질들의 비율을 변수로 하여 육방구조 및 입방 기구의 구조 조절이 가능하고 큰 비표면적을 갖는 메조포러스 실리카 물질을 합성할 수 있는 장점이 있다.

[0021] 또한, 본 발명은 열을 공급해주는 가열공정 없이, 상온에서 축합반응을 통해 메조포러스 실리카 물질을 합성하고, 이때 축합반응 시 pH를 조절하여 합성함으로써 공정의 단순화와 비용을 절감할 수 있게 한다.

[0022] 그리고, 메조포러스 실리카 흡착제 표면에 달린 플루오르기에 의해 이산화탄소가 화학결합을 하게 되어, 흡착량을 훨씬 증가시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 임계 미셀 농도에 따른 구조형성과 메조포러스 물질에 대한 합성의 모식도이고,

도 2는 가스 흡착에 관한 간단한 모식도이고,

도 3은 아민기에 대한 이산화탄소의 흡착을 나타낸 모식도이고,

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 플루오르기가 부착된 메조포러스 실리카 물질의 제조방법의 흐름을 나타낸 도면이고,

도 5는 본 발명의 실시예에 따른 메조포러스 실리카 물질의 제조방법에 사용되는 플루오르 실란에 대한 구조를 나타낸 도면이고,

도 6은 육방체(Hexagonal) 기공 구조를 갖는 플루오르기가 부착된 메조포러스 실리카 물질의 XRD 결과이고,

도 7은 입방체(Cubic) 기공 구조를 갖는 플루오르기가 부착된 메조포러스 실리카 물질의 XRD 결과이고,

도 8은 플루오르기가 부착된 육방구조 메조포러스 실리카 물질에 대한 TEM 사진이고,

도 9는 플루오르기가 부착된 입방구조 메조포러스 실리카 물질에 대한 TEM 사진이고,

도 10은 육방체(Hexagonal) 기공 구조 작용기로 플루오르기가 부착된 메조포러스 실리카의 FT-IR 결과 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 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.
- [0025] 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.
- [0026] 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.
- [0027] 이하에서 본 발명의 바람직한 실시예를 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.
- [0028] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 플루오르기가 부착된 메조포러스 실리카 물질의 제조방법의 흐름을 나타낸 도면이고, 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 메조포러스 실리카 물질의 제조방법에 사용되는 플루오르 실란에 대한 구조를 나타낸 도면이다.
- [0029] 도 4에 나타난 바와 같이, 메조포러스 실리카 물질의 제조방법에 있어서, (a) H₂O와 EtOH를 일정한 비율로 혼합하는 단계; (b) 상기 H₂O와 EtOH가 일정비율로 혼합된 용액에 계면활성제를 첨가하는 단계; (c) 상기 (b)단계에서 형성된 용액에 상기 메조포러스 실리카 물질의 전구체와 플루오르 실란계 작용기 군(functional group)으로부터 선택된 어느 하나의 화합물을 첨가하여 상온에서 소정 시간 교반하는 단계; (e) 상기 (d)단계에서 합성된 물질을 여과 후 세척 및 건조하는 단계; 및 (f) 상기 (e)단계 후에 소성하는 단계를 포함하여 구성된다.
- [0030] 또한, 상기 소성과정(S170)을 제외한 S110 내지 S160 과정이 모두 상온에서 이루어지며, 상기 S140의 암모니아수 첨가를 통해 축합반응시 pH를 조절하여 합성하게 한다.
- [0031] 또한, 본 발명에서는 합성된 메조포러스 실리카 물질의 기공을 조절하기 위하여, SiO₂와 CTACl의 농도 비를 1 : 0.1 ~ 0.2로 조절하였고, 높은 비표면적을 갖는 메조포러스 실리카 물질을 합성하기 위해, TEOS와 플루오르기를 지닌 실란(이하, '플루오르 실란'이라 한다)의 물 비율을 1: 1~3으로 조절하여 합성하고, 상기 합성된 TEOS와 플루오르 실란 합성물의 몰농도를 0.1 ~ 0.4 M로 조절하여 SiO₂를 제조한다.
- [0032] 그리고, SiO₂와 CTACl의 농도 비를 1: 0.1 ~ 0.2로 조절하여 메조포러스 실리카 물질의 기공구조를 육방구조 및 입방구조로 선택할 수 있으며, 바람직하게는 상기 SiO₂와 CTACl의 농도 비를 1: 0.1 이상 ~ 0.15 미만으로 설정할 경우에는 육방구조로 선택할 수 있으며, 상기 SiO₂와 CTACl의 농도 비를 1: 0.15 이상 ~ 0.2 이하로 설정할 경우에는 입방구조로 선택할 수 있다. 또한, TEOS와 플루오르 실란은 각각 물 비율이 1: 1~3으로 조절하고, 상기 TEOS와 플루오르 실란 합성물의 몰농도를 0.1 ~ 0.4 M 범위에서, 상기 합성물의 몰농도를 증가시키기에 따라 메조포러스 실리카 물질의 비표면적을 증가시킬 수 있다. 가령, 상기 합성물의 몰농도를 증가시키기에 따라 플루오르기가 부착된 입방구조 실리카의 경우는 비표면적이 237 ~ 450m²/g의 범위를 가지고, 육방구조 실리카의 경우는 비표면적이 298~407m²/g의 범위에서 조절이 가능하다. 또한, 암모니아수를 첨가하여 용액의 pH 농도가 9

~ 11 범위로 설정되게 하는 것이 바람직하다.

[0033] 도 4를 참조하여 본 발명의 실시예에 따른 플루오르기가 부착된 메조포러스 실리카 물질의 제조방법의 공정 프로세스를 보다 구체적으로 살펴보면 이하와 같다.

[0034] 도 4에 나타난 바와 같이, 플루오르기가 부착된 메조포러스 실리카 물질의 합성의 경우 육방구조 메조포러스 실리카 물질(HMS)과 입방구조 메조포러스 실리카(CMS)의 합성 중 최적의 조건을 기반으로 합성한다.

[0035] 작용기가 부착된 메조포러스 실리카 물질의 합성의 제조방법의 공정은 도 4에 나타난 바와 같이, 먼저 H₂O와 EtOH가 일정비율로 혼합하고(S110), 혼합된 용액에 계면활성제인 CTACl을 첨가한다.(S120) 그 후 메조포러스 실리카 물질의 전구체인 TEOS에 작용기 군(Functional Group)으로부터 선택된 어느 하나의 화합물인 플루오르 실란을 넣어 10분간 교반 시켜준다.(S130) 이때 사용된 플루오르 실란에 대한 구조를 도 5에 나타낸다. 교반된 용액에 암모니아수(NH₄OH)를 첨가하고(S140), 약 15시간 이상 하루 동안 반응시킨다.(S150) 이렇게 합성된 물질을 여과 후 세척과 건조(S160), 소성을 하여(S170) 메조포러스 실리카 물질을 합성한다.

[0036] 결과 분석

[0037] 도 6 및 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 플루오르기가 부착된 메조포러스 실리카 물질의 XRD 결과를 나타낸 그래프이다. 도 6은 육방체(Hexagonal) 기공 구조를 갖는 플루오르기가 부착된 메조포러스 실리카 물질의 XRD 결과이고, 도 7은 입방체(Cubic) 기공 구조를 갖는 플루오르기가 부착된 메조포러스 실리카 물질의 XRD 결과이다.

[0038] 기공 구조를 조절한 메조포러스 실리카 물질들 중 비표면적이 가장 넓었던 육방체 메조포러스 실리카(HMS4)와 입방체 메조포러스 실리카(CMS3)를 기준으로 하여 구조별 메조포러스 실리카를 합성하였다. 도 6과 도 7의 경우는 플루오르기가 달린 메조포러스 실리카이다. 도 6의 경우는 작용기로 인해 기공의 균일성은 낮아졌지만 메인 피크인 d₍₁₀₀₎ 피크를 확인함으로써 육방구조 메조포러스 실리카임을 확인할 수 있다. 여기서, 합성이 진행될 때 사용된 플루오르 실란에서 플루오르기가 용액의 pH에 영향을 주게 되고 축합반응이 빨라짐에 따라 기공이 줄어들고, 비표면적이 감소하는 것으로 보인다. 도 7의 경우는 메인 피크인 d₍₂₁₁₎ 피크를 확인함으로써 입방구조의 메조포러스 실리카임을 알 수 있다. 육방구조였던 도 6과 마찬가지로 피크의 크기가 줄어들어 기공의 균일성이 떨어졌음을 알 수 있다.

[0039] 플루오르기가 달린 메조포러스 실리카 물질의 비표면적과 기공의 크기 및 부피를 측정하기 위하여 N₂-sorption을 이용하였는데, 측정된 시료의 등온 흡·탈착 정보를 이용하여 BET 관계식으로부터 비표면적을 구하고, 기공의 크기 및 부피는 BJH 관계식으로부터 구할 수 있다.

[0040] [표 1] 및 [표 2]는 플루오르기가 달린 메조포러스 실리카 물질에 대한 비표면적, 기공의 크기 그리고 기공의 부피에 대하여 기술한 것으로, 플루오르 실란의 첨가량이 증가함에 따라 비표면적과 기공의 크기가 감소되었음을 알 수 있다. 하지만, 기공의 부피에서 차이가 나타나는데, 이는 BJH 방법의 기공 크기 분포(pore size distribution)의 결과값이 마이크로포어, 즉 기공 크기가 2 nm이하의 기공은 무시하기 때문에 기공 부피에선 차이가 나타나는 것으로 보인다.

표 1

샘플명	Si 농도 (M)	비표면적 (BET)(m ² /g)	기공 크기 (nm)	기공체적 (cc/g)
HMS4	0	1180	4.3	0.662
HMS4 (A1)	1	407	3.8	0.332
HMS4 (A2)	2	347	3.8	0.292
HMS4 (A3)	3	298	3.7	0.256

표 2

샘플명	Si 농도 (M)	비표면적 (BET)(m ² /g)	기공 크기 (nm)	기공체적 (cc/g)
CMS3	0	1620	3.4	0.110
CMS3 (A1)	1	450	3.4	0.117
CMS3 (A2)	2	249	3.4	0.039
CMS3 (A3)	3	237	3.3	0.028

[0042]

[0043]

[표 1] 및 [표 2]에 나타난 바와 같이, HMS4와 CMS3를 토대로 하여 플루오르기가 달린 메조포러스 실리카의 형태와 기공의 형태, 크기 및 분포를 관측하기 위하여 TEM으로 분석하였고, 도 8 및 도 9에 그 결과를 나타내었다.

[0044]

도 8은 플루오르기가 부착된 육방구조 메조포러스 실리카 물질에 대한 TEM 사진이다. 도 8에 나타난 바와 같이, 말단의 플루오르기로 인해 pH 조절이 어려워지면서 기공 형성에 어려움을 주었지만 매우 발달된 기공이 균일하게 배열되어 있음을 알 수 있다.

[0045]

도 9는 플루오르기가 부착된 입방구조 메조포러스 실리카 물질에 대한 TEM 사진이다. 도 9에 나타난 바와 같이, 플루오르기로 인해 기공의 크기가 약간 줄어들었으나, 상하좌우의 매우 균일한 기공이 입방구조 형태로 잘 발달되어 있음을 알 수 있다.

[0046]

합성한 메조포러스 실리카 시료에 작용기인 플루오르기의 존재 여부를 확인하기 위하여 FT-IR(푸리에 변환 적외선 분석기)로 분석하고, 그 결과를 도 10에 나타내었다. 도 10은 육방체(Hexagonal) 기공 구조 작용기로 플루오르기가 부착된 메조포러스 실리카의 FT-IR 결과 그래프이다.

[0047]

도 10에 도시된 바와 같이, 플루오르기의 FT-IR 피크의 경우에는, 1050cm⁻¹의 Si-O 피크 근처인 1000cm⁻¹에서 나타나게 된다. 데이터 확인 결과 메조포러스 실리카에 플루오르기가 달려있음을 알 수 있다.

[0048]

[0049]

이와 같이, 본 발명은, 플루오르기가 부착된 메조포러스 실리카 물질의 제조방법을 제공함으로써, 넓은 비표면적과 다양한 기공 구조에 따라 흡착능력을 향상시킬 수 있고, 특히, 순수한 메조포러스 실리카 흡착체에 비해 플루오르기가 부착된 메조포러스 실리카 흡착체의 흡착능력이 뛰어난을 확인할 수 있다. 즉, 메조포러스 실리카 흡착체 표면에 달린 플루오르기가 δ⁻의 부분전하를 띄게 되고 이산화탄소에서 탄소는 δ⁺의 부분전하를 띄게 되어 플루오르기와 이산화탄소는 정전기적 인력에 의해 결합하게 되어 화학흡착이 이뤄지게 되어 흡착량을 훨씬 증가시킬 수 있다.

[0050]

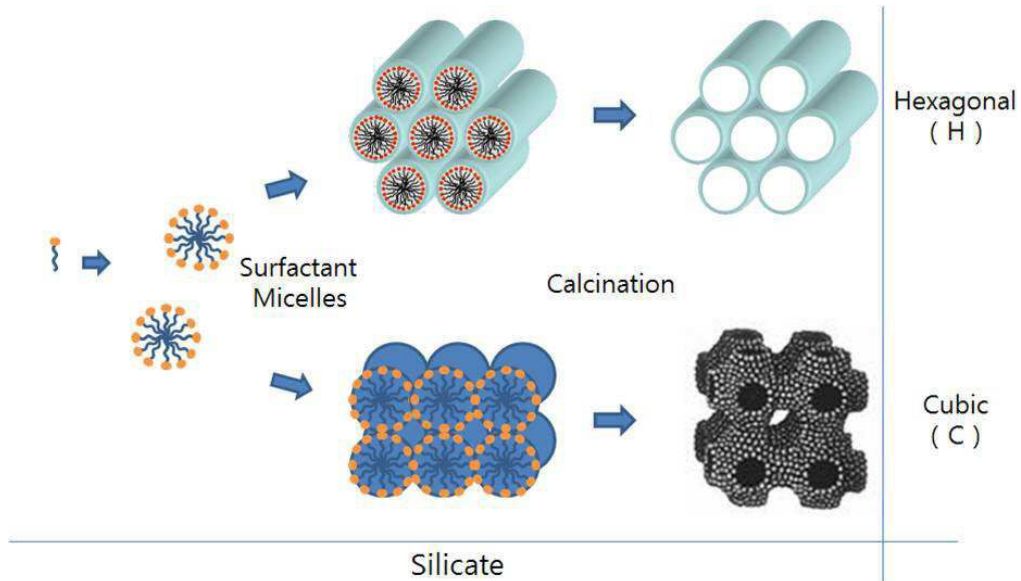
또한, 기존의 메조포러스 실리카 물질의 합성은 sol-gel법으로 sol을 만든후 열을 가하여 gel을 합성하나, 본 발명은 상온에서 sol을 합성한 후 gel을 형성하는 과정에서 열을 가하여 합성하는 방법이 아니라 pH의 염기를 조절하여 gel을 형성한다. 이에 따라, 열을 가하지 않기 때문에, 상온에서 가능하여 공정의 단순화 및 비용의 절감 효과가 있다.

[0051]

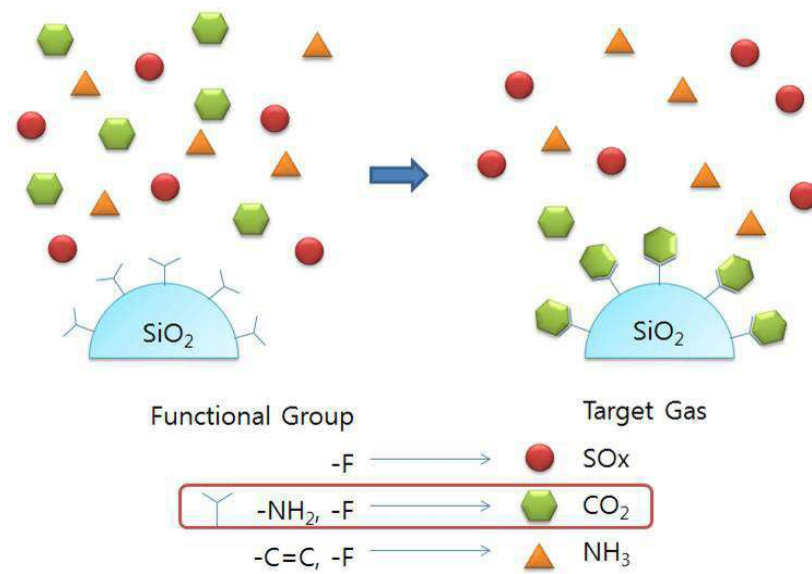
이상의 설명에서 본 발명은 특정의 실시 예와 관련하여 도시 및 설명하였지만, 특허청구범위에 의해 나타난 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 한도 내에서 다양한 개조 및 변화가 가능하다는 것을 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구나 쉽게 알 수 있을 것이다.

도면

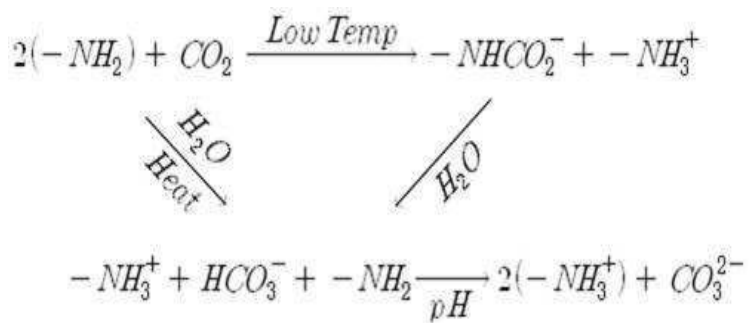
도면1



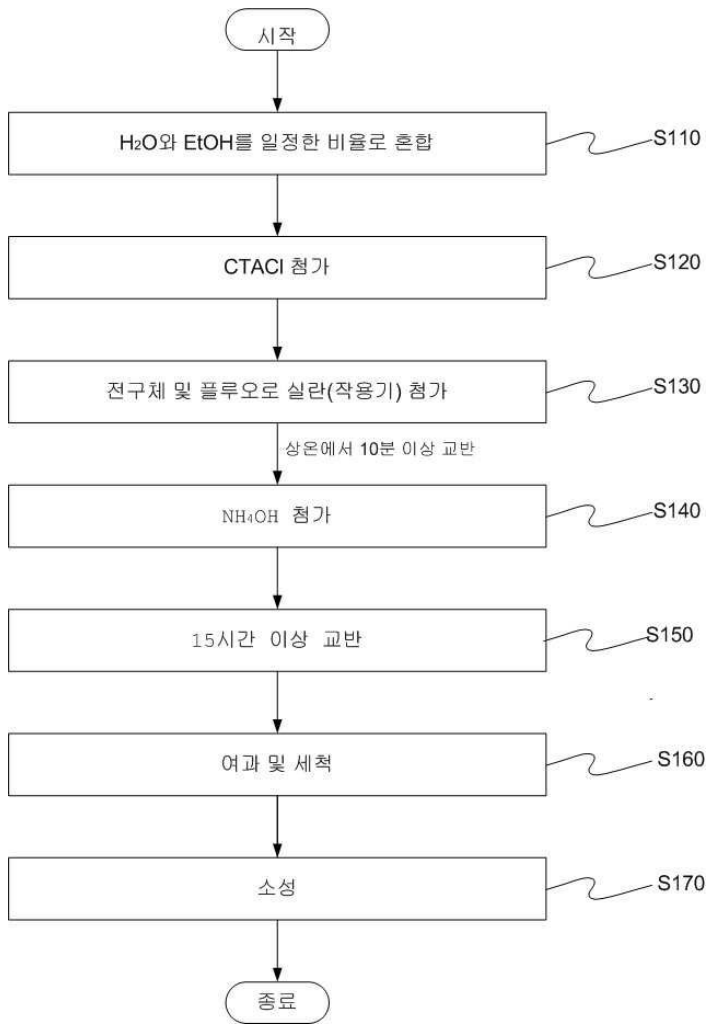
도면2



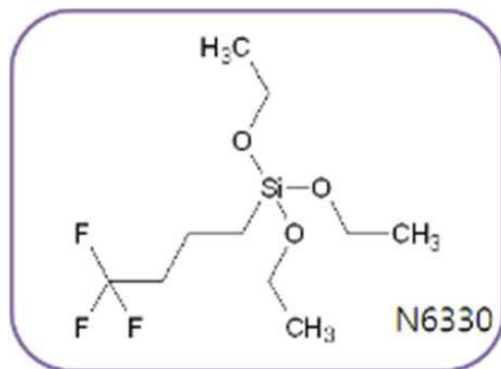
도면3



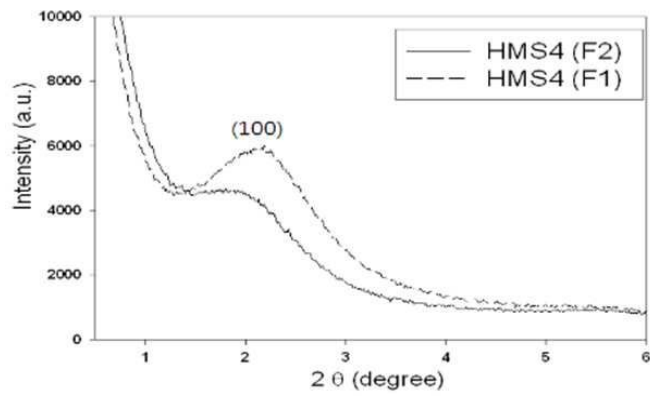
도면4



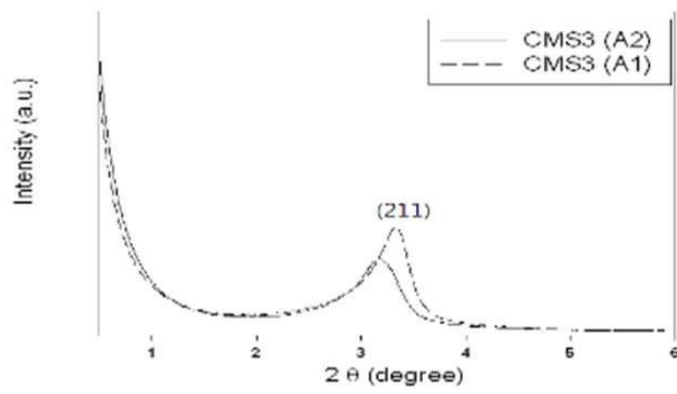
도면5



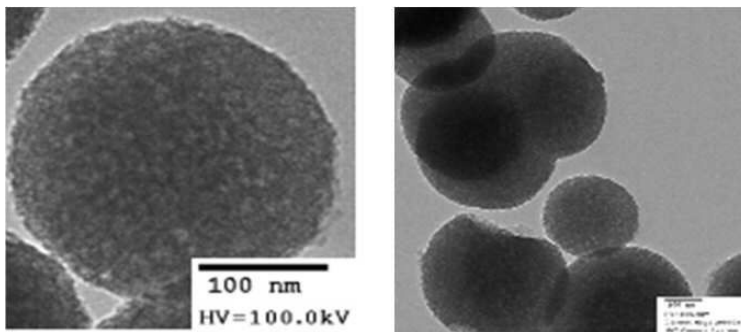
도면6



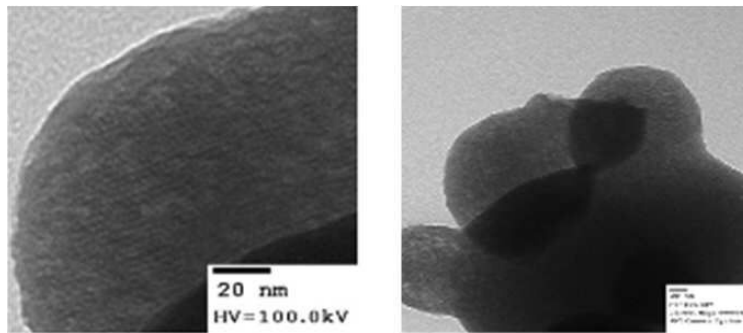
도면7



도면8



도면9



도면10

