

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2016-0066869 (43) 공개일자 2016년06월13일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) B01J 20/10 (2006.01) B01D 53/62 (2006.01) B01J 20/22 (2006.01) B01J 20/32 (2006.01)	(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)	
(21) 출원번호 10-2014-0172204	(72) 발명자 권용구 서울특별시 동작구 알마타길 37, 대림e편한세상아파트 104-2002 (대방동) 윤태기 충청남도 계룡시 엄사면 전원로 35 128-19 번지	
(22) 출원일자 2014년12월03일 심사청구일자 2014년12월03일	(74) 대리인 김홍균	

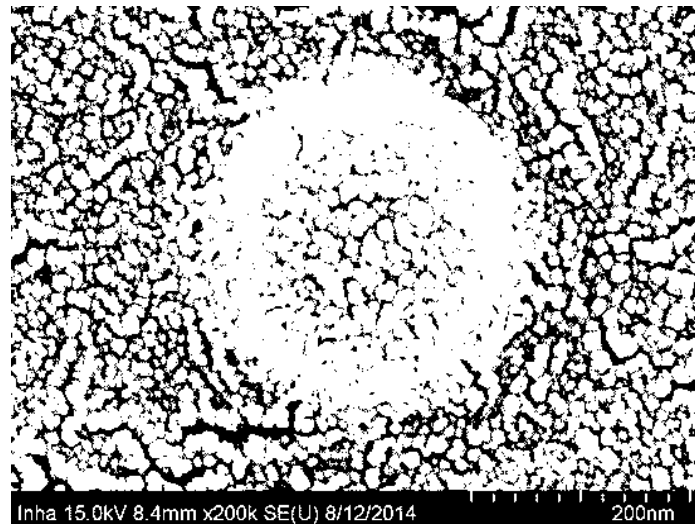
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 표면이 아민기로 개질된 메조포러스 실리카 입자를 포함한 이산화탄소 포획용 유기-무기 하이브리드 화합물의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 이산화탄소 포획용 유기-무기 하이브리드 화합물의 제조방법에 관한 것으로, 할로우 메조포러스 실리카 입자를 용매 존재 하에서 알콕시 실란을 이용하여 표면 개질시켜 표면이 아민기로 개질된 메조포러스 할로우 실리카 입자를 제조하는 단계; 상기 표면이 아민기로 개질된 메조포러스 할로우 실리카 입자, 알콕시 실란 및 다이올을 촉매 존재 하에 졸-겔 반응시켜 유기-무기 혼성 전구체를 제조하는 단계; 및 상기 유기-무기 혼성 전구체에 광 개시제를 첨가하여 스핀코팅한 후, 광을 조사하여 가교시키는 단계를 포함하는 이산화탄소 포획용 유기-무기 하이브리드 화합물의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 49377-01

부처명 환경부

연구관리전문기관 한국환경산업기술원

연구사업명 토양지하수 오염방지 기술개발사업

연구과제명 중금속 인식 펄타이드를 이용한 지하수내 중금속검출 및 저감 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국환경산업기술원

연구기간 2012.04.01 ~ 2015.03.31

명세서

청구범위

청구항 1

할로우 메조포러스 실리카 입자를 용매 존재 하에서 알콕시 실란을 이용하여 표면 개질시켜 표면이 아민기로 개질된 메조포러스 할로우 실리카 입자를 제조하는 단계;

상기 표면이 아민기로 개질된 메조포러스 할로우 실리카 입자, 알콕시 실란 및 다이올을 촉매 존재 하에 졸-겔 반응시켜 유기-무기 혼성 전구체를 제조하는 단계; 및

상기 유기-무기 혼성 전구체에 광 개시제를 첨가하여 스핀코팅한 후, 광을 조사하여 가교시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 포획용 유기-무기 하이브리드 화합물의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 알콕시 실란은 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란 및 3-트리메톡시실릴프로필메타크릴레이트 중 선택된 1종과 3-아미노프로필트리메톡시실란으로 이루어진 것을 특징으로 하는 이산화탄소 포획용 유기-무기 하이브리드 화합물의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 다이올은 4,4-(헥사플루오로이소프로필리딘)디페놀 또는 비스페놀 A인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 포획용 유기-무기 하이브리드 화합물의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 촉매는 스트론튬하이드록사이드 모노하이드레이트, 칼슘하이드록사이드 모노하이드레이트 및 바륨하이드록사이드 모노하이드레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 포획용 유기-무기 하이브리드 화합물의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 광 개시제는 2-벤질-2-(디메틸아미노)-4'-모르폴리노부티로페논 또는 2,2-디메톡시-2-페닐-아세토페논인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 포획용 유기-무기 하이브리드 화합물의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이산화 탄소 포획용으로 사용되는 메조포러스 실리카 입자를 포함한 유기-무기 하이브리드 화합물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 필름에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 인류가 화석연료를 사용한 지난 100여년 동안 지구의 평균 온도는 0.74℃ 정도 상승했다. 이는 과거 1만년 동안 지표면 온도가 1℃정도 상승한 것과 비교할 때, 매우 빠른 속도로 지구온난화가 진행되고 있음을 보여준다. 또한, 온실가스 감축 문제가 바로 우리 눈앞에 직면한 문제라는 것을 말해주고 있다.

[0003] 기후변화협약 당사국총회에서 지정한 감축대상 온실가스는 CO₂ 를 포함해 총 6가지다. 이 가운데 CO₂ 는 지구온

난화에 미치는 악영향은 가장 낮지만, 배출되는 온실가스의 80% 이상을 차지하고 있으며 규제 가능한 기체이기 때문에 전 세계가 주목하고 있다. 온실가스 감축을 위해 세계적으로 다양한 노력이 이뤄지고 있는 가운데, 이산화탄소 포획에 대한 투자와 연구가 강화되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0004] 본 발명은 표면이 아민기로 개질된 메조포러스 실리카 입자를 포함한 유기-무기 하이브리드 화합물을 이용하여 이산화탄소를 포획하는 것을 목적으로 한다.
- [0005] 상제하계는 다이올과 알콕시 실란의 졸-겔 반응을 이용하여 열적·화학적 안정성이 좋으며, 이산화탄소 포획이 가능한 유기-무기 하이브리드 화합물의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0006] 상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 할로우 메조포러스 실리카 입자를 용매 존재 하에서 알콕시 실란을 이용하여 표면 개질시켜 표면이 아민기로 개질된 메조포러스 할로우 실리카 입자를 제조하는 단계; 상기 표면이 아민기로 개질된 메조포러스 할로우 실리카 입자, 알콕시 실란 및 다이올을 촉매 존재 하에 졸-겔 반응시켜 유기-무기 혼성 전구체를 제조하는 단계; 및 상기 유기-무기 혼성 전구체에 광 개시제를 첨가하여 스펀코팅한 후, 광을 조사하여 가교시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 포획용 유기-무기 하이브리드 화합물의 제조방법을 제공한다.
- [0007] 이때, 상기 알콕시 실란은 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란 및 3-트리메톡시실릴프로필메타크릴레이트 중 선택된 1종과 3-아미노프로필트리메톡시실란으로 이루어진 것이 바람직하다.
- [0008] 또한, 상기 다이올은 4,4-(헥사플루오로이소프로필리딘)디페놀 또는 비스페놀 A인 것이 바람직하다.
- [0009] 또한, 상기 촉매는 스트론튬하이드록사이드 모노하이드레이트, 칼슘하이드록사이드 모노하이드레이트 및 바륨하이드록사이드 모노하이드레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 한다.
- [0010] 아울러, 상기 광 개시제는 2-벤질-2-(디메틸아미노)-4'-모르폴리노부티로페논 또는 2,2-디메톡시-2-페닐-아세토페논인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0011] 본 발명에 따른 메조포러스 실리카 입자를 포함한 유기-무기 혼성 혼합물은 이산화탄소 포획능력을 가지며, 열적·화학적 안정성이 높은 것으로 활용 가능성이 크다.

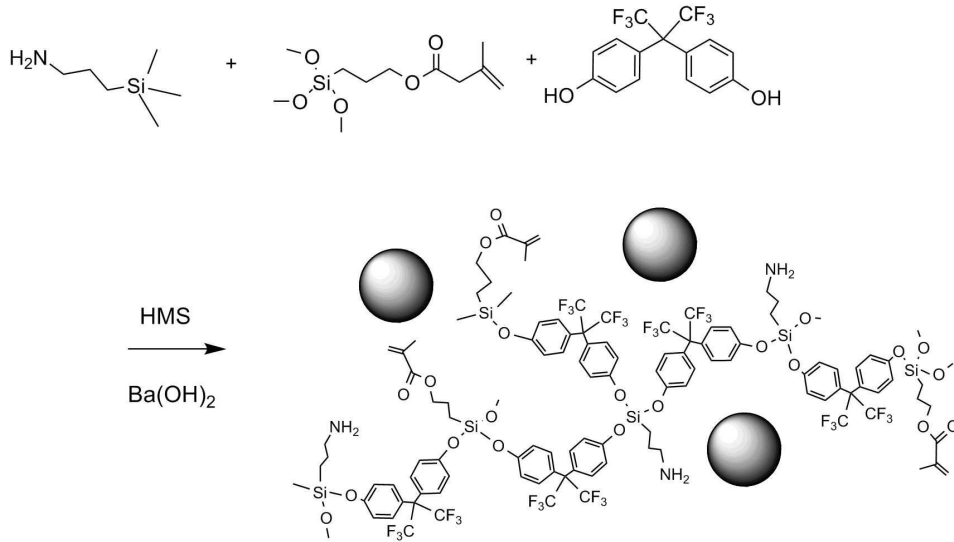
도면의 간단한 설명

- [0012] 도 1은 본 발명의 메조포러스 실리카 입자를 포함한 유기-무기 혼성 화합물의 표면구조를 보여주는 SEM(Scanning Electron Microscope) 이미지를 나타낸 것이다.
- 도 2는 본 발명의 메조포러스 실리카 입자를 포함한 유기-무기 혼성 화합물의 적외선 분광기 흡수 스펙트럼(Infrared spectrometer; FT-IR)을 나타낸 것이다.
- 도 3은 본 발명의 메조포러스 실리카 입자를 포함한 유기-무기 혼성 화합물의 열중량 분석기(Thermal Gravimetric Analyzer)의 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 본 발명의 메조포러스 실리카 입자를 포함한 유기-무기 혼성 화합물의 압력에 따른 이산화탄소 포획량을 그래프로 나타낸 것이다.
- 도 5는 3-아미노프로필트리메톡시실란(3-aminopropyltrimethoxysilane; APTMS)을 이용하여 할로우 메조포러스 실리카 입자의 표면 개질을 시키는 반응을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0014] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0015] 본 발명은 할로우 메조포러스 실리카 입자를 용매 존재 하에서 알콕시 실란을 이용하여 표면 개질시켜 표면이 아민기로 개질된 메조포러스 할로우 실리카 입자를 제조하는 단계;
- [0016] 상기 표면이 아민기로 개질된 메조포러스 할로우 실리카 입자, 알콕시 실란 및 다이올을 촉매 존재 하에 졸-겔 반응시켜 유기-무기 혼성 전구체를 제조하는 단계; 및 상기 유기-무기 혼성 전구체에 광 개시제를 첨가하여 스핀코팅한 후, 광을 조사하여 가교시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 포획용 유기-무기 하이브리드 화합물의 제조방법을 제공한다.
- [0017] 먼저, 준비된 할로우 메조포러스 실리카 입자를 톨루엔(Toluene) 용매 존재 하에서 알콕시 실란을 이용하여 표면 개질시켜 표면이 아민기로 개질된 메조포러스 할로우 실리카 입자를 제조한다.
- [0018] 이때, 상기 알콕시 실란으로 3-아미노프로필트리메톡시실란(3-aminopropyltrimethoxysilane; APTMS)을 이용하여 표면 개질 시키는 것이 바람직하다.
- [0019] 이후, 상기 표면이 아민기로 개질된 메조포러스 할로우 실리카 입자, 알콕시 실란 및 다이올을 촉매 존재 하에 졸-겔 반응시켜 유기-무기 혼성 전구체를 제조한다.
- [0020] 도 5에 3-아미노프로필트리메톡시실란(3-aminopropyltrimethoxysilane; APTMS)을 이용하여 표면 개질을 시키는 반응과정을 나타내었다.
- [0021] 이때, 상기 알콕시 실란은 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란(3-acryloxypropyltrimethoxysilane; AOPTMS) 및 3-트리메톡시실릴프로필메타크릴레이트(3-trimethoxysilylpropylmethacrylate; TPM) 중 선택된 1종과 3-아미노프로필트리메톡시실란(3-aminopropyltrimethoxysilane; APTMS)으로 이루어진 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0022] 또한, 상기 다이올은 4,4-(헥사플루오로이소프로필리덴)디페놀(4,4-hexafluoroisopropylidenediphenol) 또는 비스페놀 A(bisphenol A)를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 4,4-(헥사플루오로이소프로필리덴)디페놀(4,4-hexafluoroisopropylidenediphenol)을 사용할 수 있다.
- [0023] 그리고, 졸-겔 반응시 사용되는 촉매는 스트론튬하이드록사이드 모노하이드레이트(strontium hydroxide monohydrate), 칼슘하이드록사이드 모노하이드레이트(calcium hydroxide monohydrate) 및 바륨하이드록사이드 모노하이드레이트(barium hydroxide monohydrate)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 바륨하이드록사이드 모노하이드레이트를 사용할 수 있다.
- [0024] 여기서, 상기 촉매의 함량은 알콕시 실란의 0.1 내지 0.5몰%이고, 바람직하게는 0.3몰%이다. 상기 촉매의 함량이 0.1몰% 미만이면 반응이 지나치게 느려지고, 0.5몰% 초과하면 유기-무기 하이브리드 화합물의 물성이 저하된다.
- [0025] 상기 졸-겔 반응은 실리콘이나 금속 알콕사이드 단위 전구체(monomer precursor)로부터 다양한 종류의 무기질 망상 조직(network)을 만드는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 졸-겔 반응 과정은 가수분해(hydrolysis), 물축합, 알코올축합의 과정으로 나타나며 많은 양의 물을 필요로 한다. 그러나 본 발명에 따른 졸-겔 반응은 가수분해가 필요하지 않은 다이올을 반응물로 사용함으로 물을 사용하지 않는 졸-겔법을 이용한 것을 특징으로 한다.
- [0026] 여기서, 하기 반응식 1은 본 발명에 따른 졸-겔 반응에 의한 유기-무기 하이브리드 화합물의 합성하는 반응식을 나타낸 것이다.

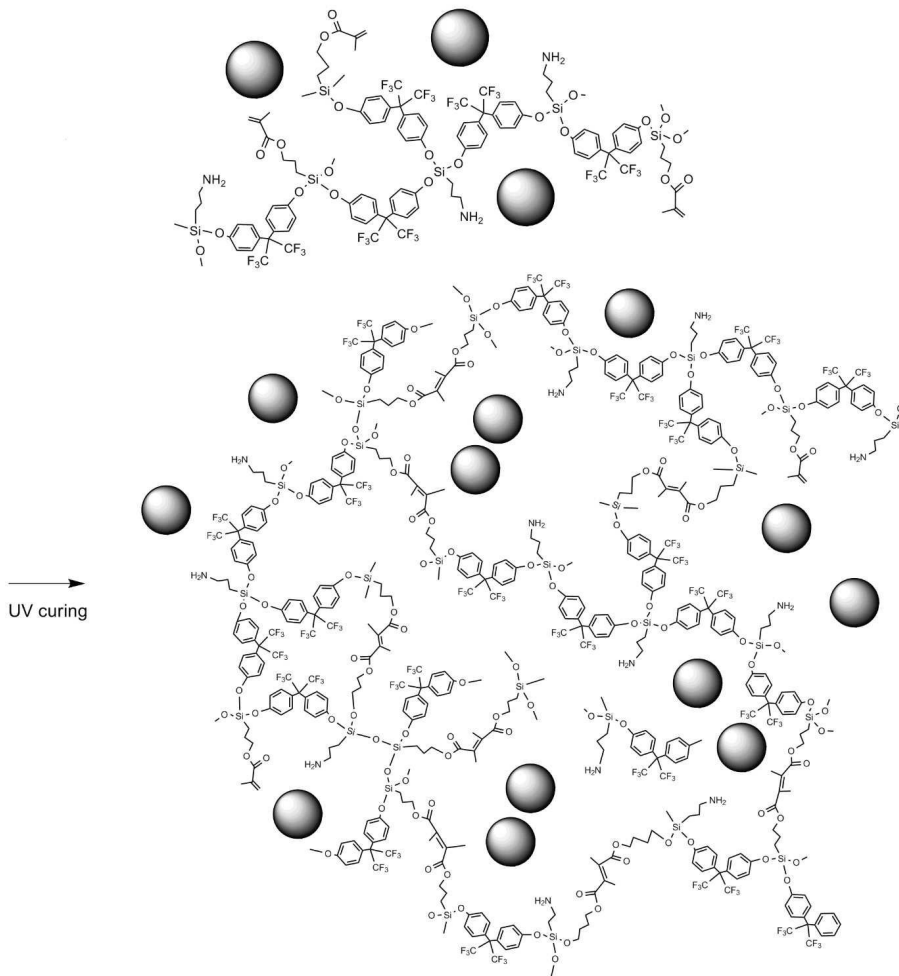
[0027] [반응식 1]



[0028]

[0029] 그 다음, 스핀 코팅 후 광을 조사하여 가교시킨 생성물을 이용하여 전체적으로 일정한 두께와 고른 표면을 갖는 필름을 제조할 수 있다. 하기 반응식 2는 광 조사에 의한 가교 반응을 나타낸 것이다.

[0030] [반응식 2]

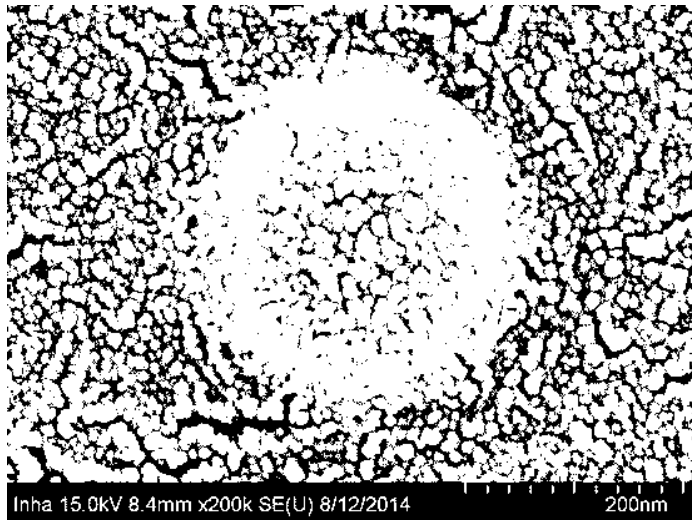


[0031]

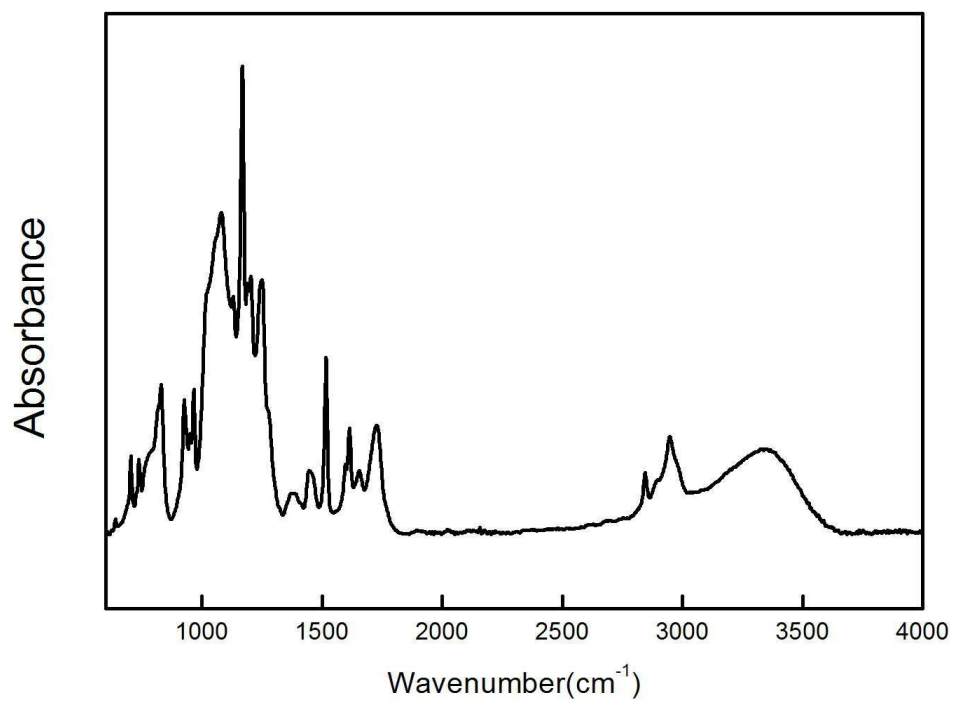
- [0032] 한편, 유기-무기 하이브리드 혼합물을 이용하여 이산화탄소 포획용 필름을 제작하는 방법은 다음과 같다.
- [0033] 졸 상태의 생성물을 원하는 기판 위에 떨어뜨린 다음, 스핀코팅 후에 UV를 조사하여 경화시킴으로 이산화탄소 포획용 유기-무기 혼성 복합 필름을 제조할 수 있다.
- [0034] 상기 광 개시제는 2-벤질-2-(디메틸아미노)-4'-모르폴리노부티로페논(2-benzyl-2-(dimethylamino)-4'-morpholinobutyrophenone) 또는 2,2-디메톡시-2-페닐-아세트페논 (2,2-Dimethoxy-2-phenyl-acetophenone) 을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 2,2-디메톡시-2-페닐-아세트페논(DMPA)을 사용할 수 있다.
- [0035] 이때, 상기 광 개시제의 함량은 알콕시 실란의 1 내지 2몰%이고 바람직하게는 1.5몰%이다. 상기 광 개시제의 함량이 1몰% 미만이면 가교반응이 지나치게 느려지고, 2몰% 초과하면 유기-무기 가교물의 물성이 저하된다.
- [0036] 이하, 본 발명을 실시예를 통해 구체적으로 설명하나, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명의 한 형태를 예시하는 것에 불과할 뿐이며, 본 발명의 범위가 하기 실시예 및 실험예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0037] 실시예
- [0038] 준비된 할로우 메조포러스 실리카 입자를 48시간 동안 질소기체 하에서 50ml의 톨루엔(Toluene) 용매에 분산시킨 뒤 APTMS를 넣어 입자표면을 개질시켰다.
- [0039] 그 다음, AOPTMS 2g, APTMS 0.6188g과 졸-겔 반응의 촉매인 바륨하이드록사이드 모노하이드레이트 0.0022g을 반응기에 넣고, 80℃에서 10분간 먼저 교반하였다. 교반 후, 상분리와 자체 축합 반응을 막기 위해 FBPA 1.9341g을 2시간 동안 연속하여 넣어 준 후, 80℃에서 2시간 더 반응시켰다. 반응 중인 용액에 표면을 개질시킨 할로우 메조포러스 실리카 입자 0.05g을 넣고, 입자가 잘 분산될 수 있도록 6시간 동안 stirring 시켰다.
- [0040] 최종 용액에 UV 개시제로서 2,2-디메톡시-2-페닐-아세트페논을 AOPTMS 양의 1mol%, 즉 0.022g 넣고 스핀 코팅기를 이용하여 실리콘 기판 위에 코팅한 후 상온에서 UV를 15분간 조사하여 광가교시켰다. 코팅된 단면의 주사전자현미경(SEM) 이미지를 도 1에 나타내었다.
- [0041] 가교된 유기-무기 하이브리드 재료의 구조 및 특수한 작용기 분석을 위해적외선 분광기(Infrared spectrometer; FT-IR) 흡수 스펙트럼을 도 2에 나타내었다.
- [0042] 가교된 유기-무기 하이브리드 재료의 열적 안정성을 측정하기 위해 열중량분석기(Thermogravimetric analysis)를 사용하여 온도변화에 따른 질량 손실을 측정하였다. 그 결과를 도 3에 나타내었다. 도 3에 따르면 약 450℃까지 35%정도의 질량 감소가 나타났다. 즉 본 발명에 따라 제조된 유기-무기 하이브리드 재료가 고온에서도 높은 열적 안정성을 나타냄을 알 수 있다.
- [0043] 가교된 유기-무기 하이브리드 재료의 압력에 따른 이산화탄소 포획량을 측정하여 도 4에 나타내었다.
- [0044] 3-아미노프로필트리메톡시실란(3-aminopropyltrimethoxysilane; APTMS)을 이용하여 할로우 메조포러스 실리카 입자의 표면 개질을 시키는 반응과정에 관한 그림을 도 5에 나타내었다.
- [0045] 본 발명은 구체적인 예에 대해서만 상세하게 설명되었지만, 본 발명의 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능한 것은 이 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명백한 것이고, 본 발명은 이러한 수정 및 변형 발명에 의하여 제한되지 않는다.

도면

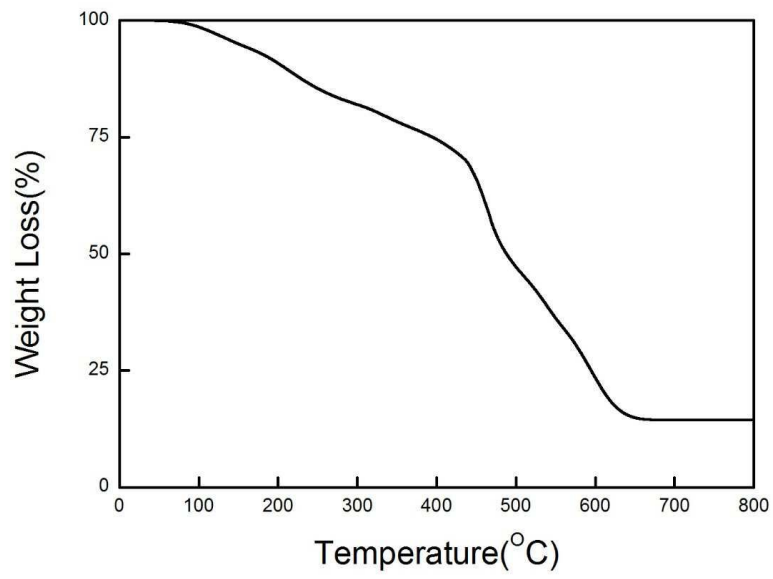
도면1



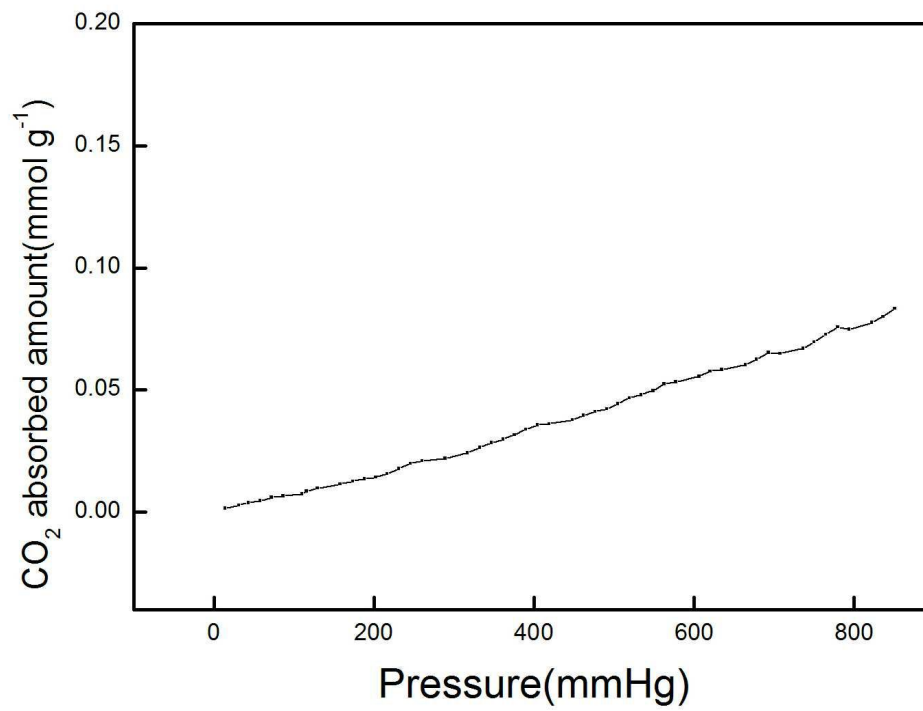
도면2



도면3



도면4



도면5

