



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년03월25일
(11) 등록번호 10-1961134
(24) 등록일자 2019년03월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 9/06 (2006.01) B22F 1/00 (2006.01)
C08G 77/20 (2006.01) H01L 33/56 (2010.01)
H01M 10/0565 (2010.01)
(52) CPC특허분류
C08K 9/06 (2013.01)
B22F 1/0059 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0162393
(22) 출원일자 2017년11월30일
심사청구일자 2017년11월30일
(56) 선행기술조사문헌
JP5555167 B2*
KR101607956 B1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
조선대학교산학협력단
광주광역시 동구 필문대로 309 (서석동)
다미폴리켄 주식회사
전라북도 익산시 석암로1길 72 (팔봉동)
(72) 발명자
손홍래
광주 서구 풍암순환로 112, 301동 1902호 (풍암동, 중흥3차아파트)
김종준
광주광역시 서구 동천로 25, 106동 705호(동천동, 동천마을1단지아파트)
(74) 대리인
특허법인세원

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 한정선

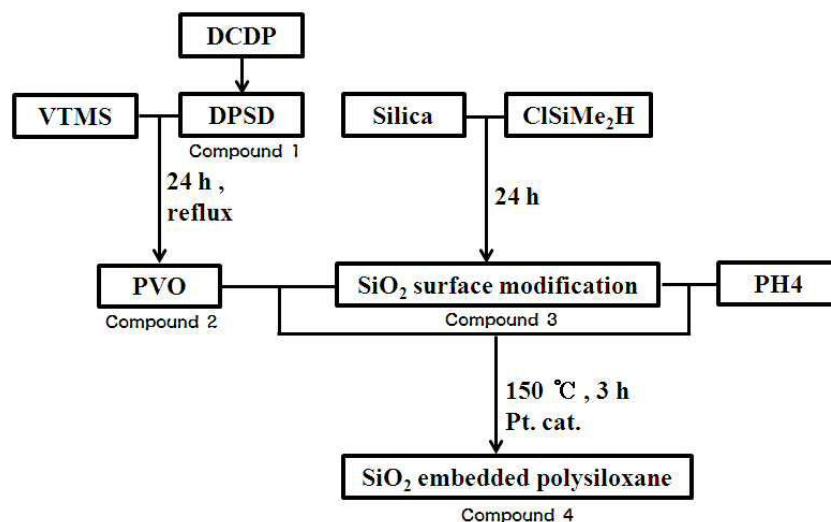
(54) 발명의 명칭 폴리실록산-금속 나노입자 복합체 및 그를 이용한 용도

(57) 요약

본 발명은 폴리실록산-금속 나노입자 복합체 및 그를 이용한 용도에 관한 것이다.

본 발명의 폴리실록산-금속 나노입자 복합체는 유기 올리고실록산에 소수성으로 표면 개질된 금속 나노입자가 안정적으로 삽입된(embedded) 구조로 수득되며, 상기 표면 개질된 금속 나노입자 선택에 따라, 복합체의 굴절률을 조절가능하고, 상기 폴리실록산-금속 나노입자 복합체가 굴절률 1.56 이상, 450nm에서 89~90% 광 투과율 및 3시간 이상의 경화시간에 48 이상의 경도를 구현함으로써, 이러한 물성을 요구하는 엘이디용 봉지재 및 2차 전지용 전해질로 유용하다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07F 7/087 (2013.01)
C07F 7/0889 (2013.01)
C08G 77/20 (2013.01)
H01L 33/56 (2013.01)
H01M 10/0565 (2013.01)

(72) 발명자

고경국

전라남도 목포시 평화로20번길 11, 503동 405호(상동, 우미파크빌)

신보мина

전라남도 순천시 북문1길 5, B동 102호(동외동, 광운맨션)

김영찬

전라북도 익산시 배산로 93, 105동 1302호(모현동 1가, 익산배산에코르아파트)

김병희

전라북도 익산시 석암로1길 72(팔봉동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	R0005634
부처명	산업통상자원부
연구관리전문기관	광주지역사업평가단
연구사업명	경제협력권산업육성사업 (비즈니스협력형 R&D)
연구과제명	실리콘 화합물을 이용한 고 안정성 에너지 저장장치용 전해질 개발
기 여 율	1/1
주관기관	다미폴리캠(주)
연구기간	2016.07.01 ~ 2018.12.31

명세서

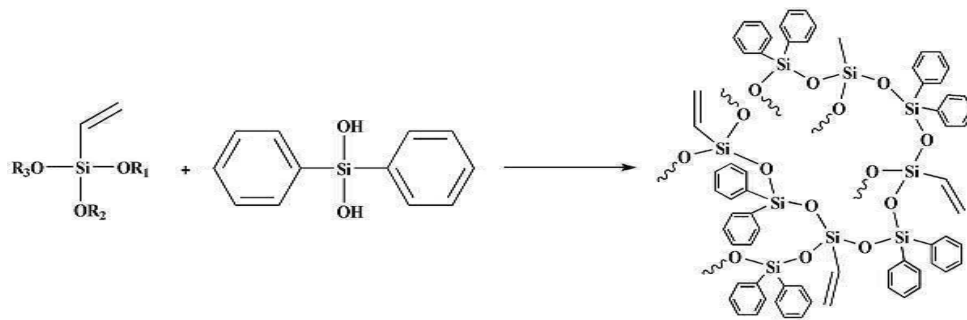
청구범위

청구항 1

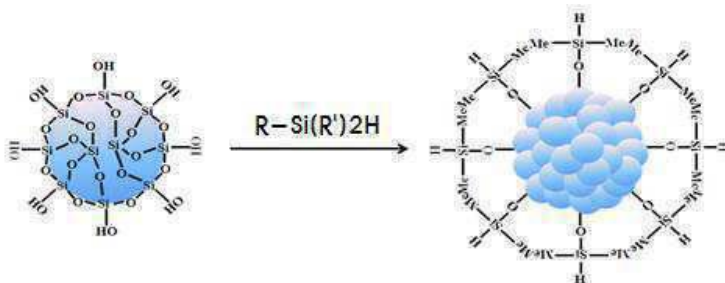
하기 식 1에 따라 비닐기를 포함하는 유기알콕시실란과 유기실란디올간의 축합반응에 의해 수득된 페닐-비닐-올리고실록산 수지에, 하기 식 2에 따라 금속산화물의 표면(M-OH 그룹)에 R-Si(R')₂H 구조를 가지는 실란 커플링제와의 반응에 의해 소수성으로 표면 개질된 금속 나노입자, 페닐트리스(디메틸실록시)실란(PH4) 및 금속촉매 존재 하에 하기 식 3의 수소규소화반응에 의해 결합된,

- (1) 1.56 이상의 굴절률,
- (2) 파장 450nm에서 89 내지 90% 광 투과율 및
- (3) 3시간 이상의 경화시간에 48 이상의 경도(Shore D)를 구현하는 폴리실록산-금속 나노입자 복합체:

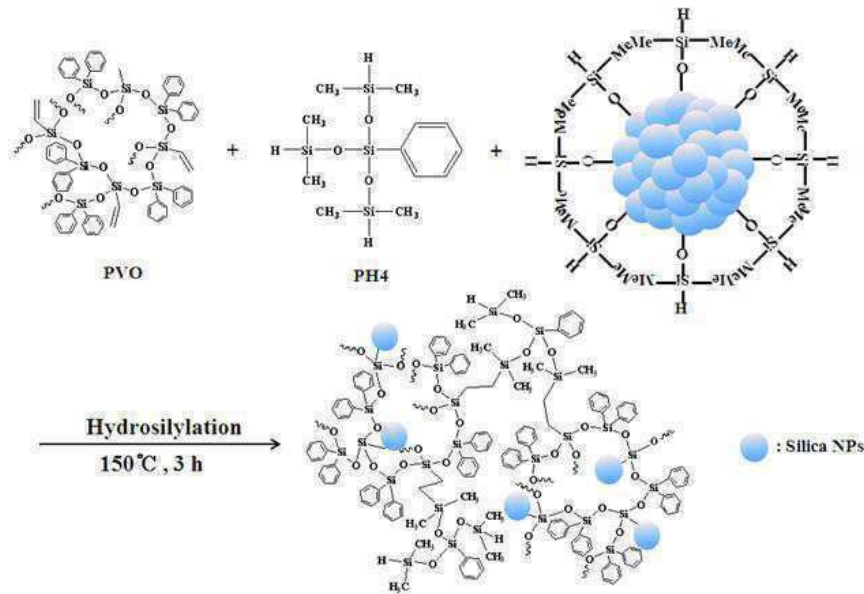
식 1



식 2



식 3



상기 식 1에서, R₁ 내지 R₃은 각각 직쇄 또는 분지쇄의 C₁~C₁₂ 알킬기이고, 상기 식 2에서 R은 C₁~C₁₂ 알콕시기 또는 할로젠기이고, R'는 C₁~C₁₂ 알킬기 또는 C₁~C₁₂ 알콕시기이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 금속산화물이 굴절률 1.41 내지 3.98 범위를 충족하고, 상기 굴절률 범위의 금속산화물에 따라 폴리실록산-금속 나노입자 복합체의 굴절률이 제어된 것을 특징으로 하는 폴리실록산-금속 나노입자 복합체.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 금속산화물이 SiO₂, ZnO, ZrO₂, TiO₂ 및 Si로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 폴리실록산-금속 나노입자 복합체.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항, 제3항 및 제4항 중 어느 한 항의 폴리실록산-금속 나노입자 복합체를 이용한 엘이디용 봉지재.

청구항 7

제1항, 제3항 및 제4항 중 어느 한 항의 폴리실록산-금속 나노입자 복합체를 이용한 2차 전지용 전해질.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 폴리실록산-금속 나노입자 복합체 및 그를 이용한 용도에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 소수성으로 표면 개질된 금속 나노입자가 금속촉매 존재 하에서 수소규소화반응에 의해 유기 올리고실록산에 안정적으로 삽입된(embedded) 구조의 폴리실록산-금속 나노입자 복합체를 제공함으로써, 상기 표면 개질된 금속 나노입자 첨가로 인해 복합체의 굴절률을 조절 가능하고, 엘이디용 봉지재 및 2차 전지용 전해질에 적합한 굴절률, 광 투

과율 및 경도 물성을 충족하는 폴리실록산-금속 나노입자 복합체 및 그를 이용한 용도에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 폴리실록산 복합재료는 높은 열 안정성과 높은 전기 전도도 특성으로 인해 리튬 이온 2차 전지 및 LED 봉지재료의 응용을 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 그 에너지 효율성과 내구성 때문에 폴리실록산 복합재료는 가까운 미래에서 전해질 및 봉지재 영역의 가장 강력한 후보가 될 것으로 예상된다.
- [0003] 2차 전지의 경우, 전극으로부터 열복사가 전지 패키징의 온도를 증가시키는데, 이러한 발열에 의한 전도도 효율이 감소된다. 따라서, 높은 온도에 안정하여 발열에 의한 전도도 효율 감소를 방지해야 하고 동시에 산화에 의한 전지의 손상을 방지할 수 있는 재료가 요구된다.
- [0004] 따라서 높은 온도와 화학반응에 안정성을 가지는 소재로서 비스페닐-A-에폭시(Bisphenyl-A epoxy)와 같은 에폭시 수지들 중심으로 개발된 지 50년 이상이 되었고, 우수한 접착성과 전기적 특성 및 기계적인 성질로 인하여 현재까지도 광범위하게 사용되고 있다(특허문헌 1, 2 및 비특허논문 1).
- [0005] 그러나 상기의 에폭시 수지들은 열분해에 의한 산화에 민감한 문제가 지적되면서 그 대체소재로서, 열 및 수분에 높은 안정도를 가지고 화학적 저항이 강하고 높은 전도도 특성을 가지는 폴리실록산에 대한 관심이 높아지고 있다.
- [0006] 따라서, 기계적 물성, 내열성, 및 고온 특성이 개선된 폴리실록산 조성물을 제공하고 이를 경화시켜 가스 및 수분 차단성이 우수한 봉지재를 제공하고(특허문헌 3), 폴리실록산계 화합물을 포함하는 고체 고분자 전해질 조성물로 적용되고 있다(특허문헌4).
- [0007] 그러나 나노입자의 특성인 응집현상으로 인하여 나노입자가 실리콘 수지에 고루 분산시키는 것은 해결해야 할 또 다른 과제이다.
- [0008] 이에 본 발명자들은 고온에서 견딜 수 있는 열 안정성이 우수한 폴리실록산을 기반으로 하는 실리콘 복합소재를 합성하되, 새로운 특성을 갖는 실리콘 복합소재를 합성하기 위하여 실리카 나노입자가 고루 분포될 수 있도록 노력한 결과, SiO_2 실리카 나노입자의 표면을 소수성으로 표면 개질시킨 후, 실록산 기반인 유기 올리고실록산(phenyl-vinyl-oligosiloxane, PVO) 수지와 수소규소화 반응(hydrosilylation)에 의해 폴리실록산-금속 나노입자 복합체를 제조하고, 상기 제조된 복합체의 굴절률, 광 투과율 및 경도에 대하여 우수한 물성으로 확인함으로써 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 1. 일본특허공개 제2003-2951호(2003.01.08 공개)
- (특허문헌 0002) 2. 대한민국 특허공개 제2008-43381호 (2008.05.16 공개)
- (특허문헌 0003) 3. 대한민국특허 제1767085호 (2016.04.07 공개)
- (특허문헌 0004) 4. 대한민국특허 제0588475호 (2005.12.13 공개)

비특허문헌

- [0010] (비특허문헌 0001) 1. Thermally Stable Transparent Sol-Gel Based Siloxane Hybrid Material with High Refractive Index for Light Emitting Diode (LED) Encapsulation, Chemistry of Materials, 2010, 22, 3549-3555

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명의 목적은 유기 올리고실록산에, 표면 개질된 금속 나노입자가 삽입된(embedded) 구조의 폴리실록산-금속 나노입자 복합체를 제공하는 것이다.
- [0012] 본 발명의 다른 목적은 폴리실록산-금속 나노입자 복합체를 이용한 엘이디용 봉지재를 제공하는 것이다.
- [0013] 본 발명의 또 다른 목적은 폴리실록산-금속 나노입자 복합체를 이용한 2차 전지용 전해질을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 유기 올리고실록산에, 표면 개질된 금속 나노입자가 금속촉매 존재 하에서 수소규소화반응에 의해 삽입된(embedded) 구조의 폴리실록산-금속 나노입자 복합체를 제공한다.
- [0015] 상기에서 금속 나노입자에 있어서, 금속산화물의 경우 표면(M-OH 그룹)에 R-Si(R')₂H 구조를 가지는 실란 커플링제와의 반응에 의해 소수성으로 표면 개질된 것을 특징으로 한다.
- [0016] 상기에서 유기 올리고실록산은 비닐기를 포함하는 유기알콕시실란과 유기실란디올간의 축합반응에 의해 수득된 페닐-비닐-올리고실록산 수지인 것이다.
- [0017] 또한, 상기 금속 나노입자는 굴절률 1.41 내지 3.98인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 SiO₂, ZnO, ZrO₂, TiO₂ 및 Si로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 사용하는 것이다.
- [0018] 이에 본 발명의 폴리실록산-금속 나노입자 복합체는 (1) 1.56 이상의 굴절률 및 (2) 450nm에서 89~90% 광 투과율을 충족한다.
- [0019] 또한, 본 발명의 폴리실록산-금속 나노입자 복합체는 (3) 3시간 이상의 경화시간에 48 이상의 경도를 충족한다.
- [0020] 나아가 본 발명은 상기의 폴리실록산-금속 나노입자 복합체를 이용한 엘이디용 봉지재를 제공한다.
- [0021] 또한, 본 발명은 상기의 폴리실록산-금속 나노입자 복합체를 이용한 2차 전지용 전해질을 제공한다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명에 의하면, 유기 올리고실록산에 소수성으로 표면 개질된 금속 나노입자가 금속촉매 존재 하에서 수소규소화반응에 의해 삽입된 구조의 폴리실록산-금속 나노입자 복합체를 제공할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 폴리실록산-금속 나노입자 복합체는 유기 올리고실록산에 소수성으로 표면 개질된 금속 나노입자를 첨가하여 복합체의 굴절률을 조절하고, 바람직하게는 굴절률 1.56 이상, 450nm에서 89~90% 광 투과율 및 3시간 이상의 경화시간에 48 이상의 경도를 구현함으로써, 이러한 물성에 기반하여 폴리실록산-금속 나노입자 복합체는 엘이디용 봉지재 및 2차 전지용 전해질로서 활용될 수 있다.

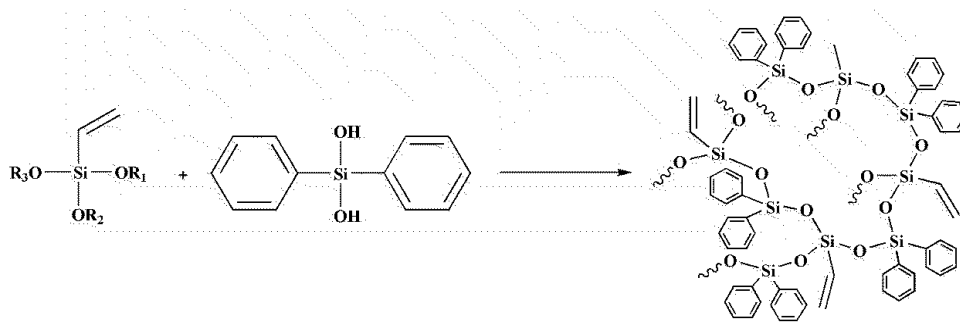
도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 본 발명의 폴리실록산-금속 나노입자 복합체의 제조공정을 단계별로 도시한 것이고,
 도 2는 본 발명의 표면 개질된 금속 나노입자에 있어서, (A)는 표면 개질 전 SiO₂ 실리카 나노입자 및 (B)의 표면 개질 후 실리카 나노입자의 FT-IR 스펙트럼 결과이고,
 도 3은 본 발명의 폴리실록산-실리카 나노입자 복합체의 광 투과도 결과이고,
 도 4는 본 발명의 폴리실록산-실리카 나노입자 복합체의 반응시간에 따른 경도 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하, 본 발명을 상세히 설명하고자 한다.
- [0026] 본 발명은 유기 올리고실록산에, 표면 개질된 금속 나노입자가 금속촉매 존재 하에서 수소규소화반응에 의해 삽입된(embedded) 구조의 폴리실록산-금속 나노입자 복합체를 제공한다.
- [0027] 도 1은 본 발명의 폴리실록산-금속 나노입자 복합체의 제조공정을 단계별로 도시한 것이다.
- [0028] 1. 유기 올리고실록산(Compound 2)
- [0029] 구체적으로 설명하면, 상기 페닐-비닐-올리고실록산 수지(PV0, Compound 2)는 하기 식에 도시된 바와 같이, 두

전구체인 VTMS(Vinyltrimethoxysilane)과 DPSD(Diphenylsilanediol, Compound 1)을 촉매인 BH(Barium hydroxide monohydrate)하에 1:1 몰 비율을 사용하여 비가수 분해 졸-겔 축합반응으로 합성된다.



[0030]

[0031]

상기에서, R_1 내지 R_3 은 각각 직쇄 또는 분지쇄의 $C_1 \sim C_{12}$ 알킬기이다.

[0032]

상기 비가수 졸-겔 축합반응은 DPSD와 VTMS에 있는 하이드록시기($-OH$)와 메톡시기($-OMe$) 사이의 축합반응을 통해 부산물인 메탄올이 생성되면서 실록산 결합(siloxane bond)이 형성된다. 이때, 상기 실라놀기의 산소 원자에 있는 부분적인 음전하가(partial negative charge)가 VTMS의 Si를 친핵성 공격을 하고 H 원자가 이동하면서 부산물인 메탄올이 생성된다.

[0033]

상기에서 BH는 VTMS와 DPSD 사이의 비 가수분해 졸-겔 축합반응을 촉진시키는 역할을 하며 본 발명의 실시예에 서는 바람직하게는 총 실란의 0.1 몰%를 사용하여 실시하나 이에 한정되지 아니한다.

[0034]

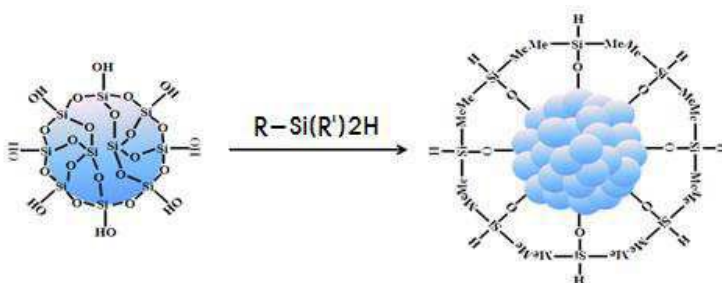
상기 얻어진 페닐-비닐-올리고실록산 수지(PVO, Compound 2)는 높은 점성의 투명하고 깨끗한 오일 형태로 얻어 지며, PVO 수지의 굴절율은 1.538이다.

[0035]

2. 표면 개질된 금속 나노입자(Compound 3)

[0036]

본 발명에서 사용되는 금속 나노입자는 하기 식에 도시된 바와 같이, 금속산화물의 경우, 표면($M-OH$ 그룹)에 $R-Si(R')_2H$ 구조를 가지는 실란 커플링제와의 반응에 의해 소수성으로 표면 개질된다.



[0037]

[0038]

상기에서, R은 $C_1 \sim C_{12}$ 알콕시기 또는 할로젠기이고, R' 는 $C_1 \sim C_{12}$ 알킬기 또는 $C_1 \sim C_{12}$ 알콕시기이다.

[0039]

이때, R은 SiO_2 표면에 강하게 흡착되어 $-OH$ 그룹과 반응하는 부분으로 바람직하게는 메톡시, 에톡시, 클로로기 이고, $(R')_2H$ 부분은 표면 개질 반응 후 표면에 위치할 작용기로서 또 다른 화학반응을 유도할 수 있는 부분이다.

[0040]

상기 금속 나노입자는 굴절률 1.41 내지 3.98 범위를 충족하는 것이라면 사용가능하며, 그 바람직한 일례로는 SiO_2 (1.46), ZnO (2.0), ZrO_2 (2.13), TiO_2 (2.488(anatase), 2.583(brookite), 2.609(rutile)) 및 Si (3.98)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 사용하는 것이다.

[0041]

본 발명의 실시예에서는 굴절률 1.46의 실리카 나노입자를 사용하여 구체적으로 설명한다.

[0042]

상기 표면 개질된 SiO_2 실리카 나노입자(Compound 3)는 $R-Si(R')_2H$ 구조로서 클로로디메틸 실란을 통해 합성되며, 상기 클로로기가 $-OH$ 그룹과 반응하여 $Si-O-Si$ 공유 결합을 형성하게 된다.

[0043]

이에, 도 2는 본 발명의 표면 개질된 금속 나노입자에 있어서, (A)는 표면 개질 전 SiO_2 실리카 나노입자 및

(B)의 표면 개질이 완료된 실리카(SiO_2) 나노입자의 FT-IR 스펙트럼 결과를 나타낸다. 그 결과, 순수한 SiO_2 에서 확인되지 못한 Si-H (900cm^{-1} , 2100cm^{-1}) 피크와 C-H (2900cm^{-1}), Si-OH (3500cm^{-1}), Si-O-Si (1100cm^{-1}) 피크가 확인된다.

[0044]

3. 폴리실록산-금속 나노입자 복합체(Compound 4)

[0045]

이상으로부터 본 발명은 PVO 수지(Compound 2), 표면 개질된 금속 나노입자(Compound 3) 및 PH4(Phenyltris(dimethylsiloxy)silane)를 금속촉매 존재 하에서 수소규소화반응에 의해 폴리실록산-금속 나노입자 복합체(Compound 4)를 제공한다.

[0046]

구체적으로 표면 개질된 SiO_2 나노입자(Compound 3)의 표면 부분인 Si-H 는 금속촉매 하에 PVO수지(Compound 2)의 비닐 그룹과 수소규소화 반응(hydrosilylation reaction)을 통해 서로 결합하게 된다. 이때 금속 촉매양은 반응물 총 무게의 1 중량%로 사용하며, 경화 온도는 150°C 에서 경화시켜, 하기 물성을 충족한다.

[0047]

도 3은 본 발명의 폴리실록산-실리카 나노입자 복합체의 광 투과도 결과로서, 450nm에서 89~90% 광 투과율을 보이고, 도 4는 본 발명의 폴리실록산-실리카 나노입자 복합체의 반응시간에 따른 경도 결과로서, 3시간 이상의 경화시간에 48 이상의 경도가 확인된다.

[0048]

특히, 금속산화물 중 굴절률이 1.46인 SiO_2 나노입자(Compound 3)를 표면 개질하여 반응에 첨가하여 굴절률 1.565인 폴리실록산-실리카 나노입자 복합체(Compound 4)를 수득함으로써, 상기 표면 개질된 금속 나노입자 첨가에 의해 굴절률의 조절이 가능한 폴리실록산-금속 나노입자 복합체를 제공할 수 있다.

[0049]

즉, 표면개질된 굴절률 1.41 내지 1.55인 금속 나노입자 중 높은 굴절률 나노입자의 선택에 따라, 얻어지는 폴리실록산-금속 나노입자 복합체의 굴절률을 높일 수 있다. 따라서, 굴절률이 높은 금속산화물을 채용하여 표면 개질하여 첨가한다면, 더 높은 굴절률의 폴리실록산-금속 나노입자 복합체를 합성할 수 있을 것이다.

[0050]

따라서, 본 발명의 폴리실록산-금속 나노입자 복합체는 (1) 1.56 이상의 굴절률 및 (2) 450nm에서 89~90% 광 투과율을 충족한다.

[0051]

또한, 본 발명의 폴리실록산-금속 나노입자 복합체는 (3) 3시간 이상의 경화시간에 48 이상의 경도를 충족한다.

[0052]

나아가, 본 발명은 상기 물성에 기반하여 상기 폴리실록산-금속 나노입자 복합체를 이용하여 엘이디용 봉지재 또는 2차 전지용 전해질에 유용하다.

[0054]

이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다.

[0055]

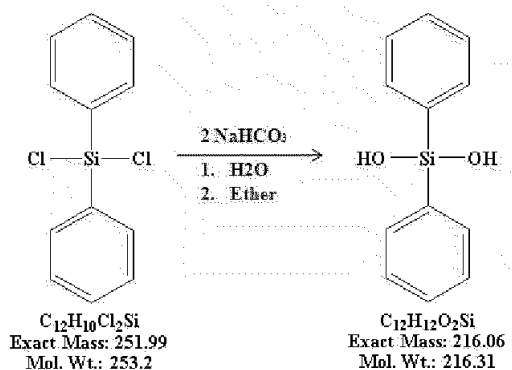
본 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것이며, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0056]

<실시예 1> 폴리비닐 올리고실록산(Phenyl-vinyl-oligosiloxane) 합성

[0057]

단계 1: 디페닐실란디올(DPSD, Compound 1)의 합성



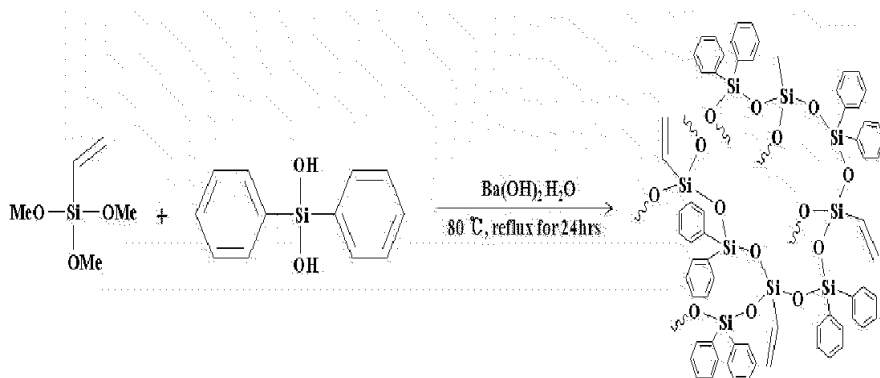
[0058]

[0059]

2구 플라스크 2L에, 증류수 800ml와 NaHCO_3 50g(78.7 mmol)를 넣고 교반시켜 완전히 용해시켰다. 이후 얼음물을 이용하여 0°C 저온으로 냉각 시킨 후, $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 75g(39.5 mmol)을 드로핑 펀넬(Dropping funnel)을 이용하여 천천히 첨가하였다. 첨가가 완료되면, 반응이 완전히 완료시키기 위해 약 1시간 정도 교반을 유지하였다. 이후,

반응이 완료되면 디에틸에테르 1L를 첨가하여 생성물을 추출하고 분별 깔때기를 사용해 유기층만 취하였다. 얻어진 유기층은 MgSO_4 를 이용하여 여분의 수분을 제거하고 뷰흐너 깔때기를 사용해 여과하였다. 상기에서의 여과액은 감압 하에 가열하여 용매(Diethyl Ether)를 완전히 제거하고 톨루엔을 사용하여 재결정하였다. 최종적으로 얻어진 디페닐실란디올(Diphenylsilanediol, DPSD, Compound 1)은 바늘 같은 백색 결정이며 수율은 80%이었다 [1H NMR(300 MHz, CDCl_3) δ 7.77 (dd, J = 7.9, 1.6 Hz, 1H), 7.56 - 7.40 (m, 2H), 2.86 (s, 1H)].

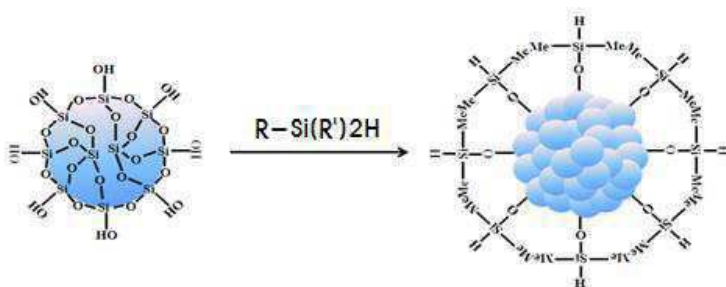
[0060] 단계 2: 페닐-비닐-올리고실록산(Phenyl-vinyl-oligosiloxane, PVO, Compound 2) 합성



[0061]

[0062] 100ml 가지 달린 플라스크에, 단계 1에서 제조된 디페닐실란디올(DPSD), VTMS(Vinyltrimethoxysilane) 및 $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 를 각각 15g(0.07 mol), 10.28g(0.07 mol) 및 0.026g(0.0001 mol)을 첨가하였다. 이후 오일배스를 80 °C의 온도로 고정하고 24시간 동안 환류 교반시켰다. 반응 완료 후, 아세톤 50ml를 사용해 필터 পে이퍼로 여과를 실시하고 여과액은 감압 하에 가열하여 부산물인 메탄올을 완전히 제거하였다. 얻어진 수지는 실리카겔을 사용한 컬럼 크로마토그래피를 수행하였으며 전개 용매는 아세톤을 사용하였다. 마지막으로 얻어진 유기 용매를 감압 하에 가열하여 제거한 다음 G4 (기공 크기: 30 μm) 테플론 필터로 여과시켜 투명한 PVO 수지가 수득하였다 [1H-NMR(300 MHz, CDCl_3) δ =7.87 - 6.82 (m, 4H), 6.31 - 5.39 (m, 1H), 3.70 - 2.91 (m, 1H)]. 이때, 굴절율 (기기명: NAR-1T SOLID) 측정 결과, PVO 수지의 굴절율은 1.538이었다.

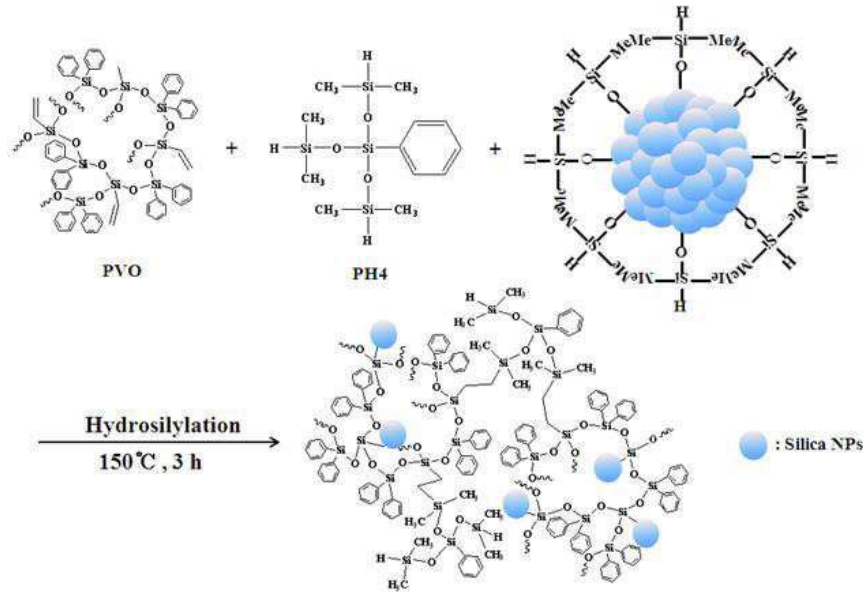
[0063] 단계 3: 표면 개질된 SiO_2 나노입자(Compound 3)의 합성



[0064]

[0065] 100ml 가지 달린 플라스크에 SiO_2 0.5g(0.008 mol), 굴절률 1.46)를 첨가 후 아르곤 가스 하에서 교반시켰다. 그 이후, 클로로디메틸실란(Chlorodimethylsilane) 1.5g(0.016 mol)를 20ml 실린지를 사용하여 첨가한 후 24시간 반응시켰다. 반응완료 후 에테르 50ml를 사용하여 뷰흐너 깔때기로 여과하였다. 미반응의 클로로디메틸실란을 제거하기 위하여 에테르로 2~3회 세척하였다.

[0066] 단계 4: 폴리실록산-실리카 나노입자 복합체(Compound 4)의 합성



[0067]

[0068] 상기 단계 2에서 얻어진 PVO 수지(Compound 2)와 상기 단계 3에서 얻어진 표면 개질된 SiO₂ 나노입자(Compound 3)를 Pt 촉매 하에 수소규소화 반응을 통해 최종적으로 폴리실록산-실리카 나노입자 복합체를 제조하였다.

[0069] 구체적으로, 상기 단계 3에서 얻어진 표면 개질된 SiO₂ 나노입자(Compound 3) 0.0052g을 80ml 바이알에 넣은 다음, 에틸렌글리콜 디메틸에테르 75ml를 첨가하여 1시간 동안 초음파를 실시하였다.

[0070] 그 다음 100ml 플라스크에 상기 단계 2에서 얻어진 PVO 수지(Compound 2) 2g, 페닐트리스(디메틸실록시)실란(PH4) 0.6g, Pt 촉매(Platinum cyclovinyldimethyl-siloxane complex, Pt⁰[CH₂=CH(Me)SiO]₄)와 상기 초음파를 실시하여 준비한 SiO₂를 첨가하여 30분 정도 교반하였다. 이후 진공펌프를 이용하여 용매(Ethylene glycol dimethyl ether)를 모두 제거하고 그 결과, 투명한 혼합액을 제조하였다. 샘플의 모양을 성형하기 위해 유리 틀을 준비한 후, 이렇게 만들어진 유리 틀에 혼합액을 부은 후, 150℃에서 3시간 동안 열 경화시켰다.

[0071] <실시예 2>

[0072] 상기 실시예 1의 단계 3에서 굴절율 2.00인 ZnO 금속산화물을 사용하여 표면 개질하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 폴리실록산-ZnO 나노입자 복합체를 제조하였다.

[0073] <실시예 3>

[0074] 상기 실시예의 단계 3에서 굴절율 2.13인 ZrO₂ 금속산화물을 사용하여 표면 개질하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 폴리실록산-ZrO₂ 나노입자 복합체를 제조하였다.

[0075] <실시예 4>

[0076] 상기 실시예의 단계 3에서 굴절율 2.488인 TiO₂ 금속산화물을 사용하여 표면 개질하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 폴리실록산-TiO₂ 나노입자 복합체를 제조하였다.

[0077] <실험예 1> SiO₂ 실리카 나노입자의 표면 개질에 대한 분석

[0078] 상기 실시예 1에서 선택된 금속산화물은 굴절율이 1.46인 실리카 나노입자를 이용하여 실시하였다.

[0079] 도 1은 표면개질 전 SiO₂ 실리카 나노입자(A) 및 표면개질 후 실리카 나노입자(B)의 FT-IR 스펙트럼 결과를 나타낸다.

[0080] 본 발명의 표면 개질된 SiO₂ 실리카 나노입자(Compound 3)는 클로로디메틸 실란(ClSiMe₂H)을 통해 합성되었다. 순수한 SiO₂ 나노입자의 표면은 Si-OH 그룹으로 둘러 쌓여있다. Si-OH 그룹은 R-Si(R')₂H 구조를 가지는 실란

커플링제와의 반응으로 표면을 소수성으로 개질하여 폴리실록산과 잘 섞이도록 하였다. 여기서 R은 SiO₂ 표면에 강하게 흡착이 되어 -OH 그룹과 반응하는 부분으로 일반적으로 메톡시, 에톡시, 클로로기가 대표적이다. 그리고 (R')₂H 부분은 표면 개질 반응 후 표면에 위치할 작용기로서 또 다른 화학반응을 유도할 수 있는 부분이 된다. 이때, 클로로디메틸 실란(ClSiMe₂H)을 사용하여 클로로기가 -OH 그룹과 반응하여 Si-O-Si 공유 결합을 형성하게 된다.

[0081] 그 결과, 표면 개질이 완료된 SiO₂ 실리카 나노입자로부터 용매를 모두 제거한 후, FT-IR을 측정한 결과, 순수한 SiO₂에서 확인되지 못한 Si-H(900cm⁻¹, 2100cm⁻¹) 피크와 C-H(2900cm⁻¹), Si-OH(3500cm⁻¹), Si-O-Si(1100cm⁻¹) 피크를 확인 할 수 있었다.

[0082] <실험예 2> PVO 표면개질된 SiO₂ 나노입자 복합체의 합성 및 특성

[0083] 도 2는 본 발명의 폴리실록산-금속 나노입자 복합체의 제조공정을 모식적으로 도시한 것으로서, PVO(페닐-비닐-올리고실록산) 기반에 표면개질된 SiO₂ 나노입자가 삽입된(embedded) 구조의 폴리실록산-실리카 복합체의 전반적인 합성절차를 나타낸다. 에틸렌글리콜 디메틸에테르는 분산제로서 표면개질된 SiO₂를 1시간 동안의 초음파 실시에 의해 완전하게 분산시키고, 이후 PVO(페닐-비닐-올리고실록산) 수지와 PH4(Phenyltris(dimethylsiloxy)silane)를 금속촉매(PtO[CH₂=CH(Me)SiO]₄) 촉매하에서 열 경화시켰다.

[0084] 이때, 표면개질된 SiO₂ 나노입자의 표면부분인 Si-H는 촉매 하에 PVO의 비닐 그룹과 수소규소화반응(hydrosilylation reaction)에 의해 서로 결합한다. 촉매량은 반응물 총 무게의 1중량%로 사용하였으며, 경화온도는 150℃이고 경도, 투명도, 굴절률을 측정하였다.

[0085] 1. 폴리실록산-실리카 나노입자 복합체의 광 투과율

[0086] 폴리실록산-실리카 나노입자 복합체의 광 투과율은 10mm×40mm×1mm 크기로 제작하였으며 자외선분광기(UV-vis spectrometer, UV-2401 PC, Shimazu)를 사용하여 광 투과율을 측정하였다.

[0087] 도 3은 본 발명의 폴리실록산-실리카 나노입자 복합체의 광 투과도 결과로서, 광 투과율은 300~800nm 빛의 파장에서 얻어졌으며, 그 결과 150℃에서 경화된 폴리실록산-실리카 나노입자 복합체의 광 투과율은 450nm에서 89~90%로 확인되었다.

[0088] 2. 폴리실록산-실리카 나노입자 복합체의 경도 및 굴절률

[0089] 폴리실록산-실리카 나노입자 복합체의 굴절률과 경도는 광 투과율 샘플과 동일한 크기의 10mm×40mm×1mm의 샘플을 제작하여 굴절률 측정기(refractometer, NAR-1T SOLID)로 측정하였다. 측정결과, 평균 1.565로 측정되었다.

[0090] 도 4는 본 발명의 폴리실록산-실리카 나노입자 복합체의 경도 결과로서, 경도 측정기(Durometer, GS-702N)로 측정하였다.

[0091] 그 결과 평균적으로 3시간 경화 후에 경도가 48로 측정되었으며, 5시간 이상의 시간이 흘렀을 경우 평균 50으로 측정되어, 경화시간이 더 경과되었을 경우 차이가 별로 없는 것으로 확인하였다.

산업상 이용가능성

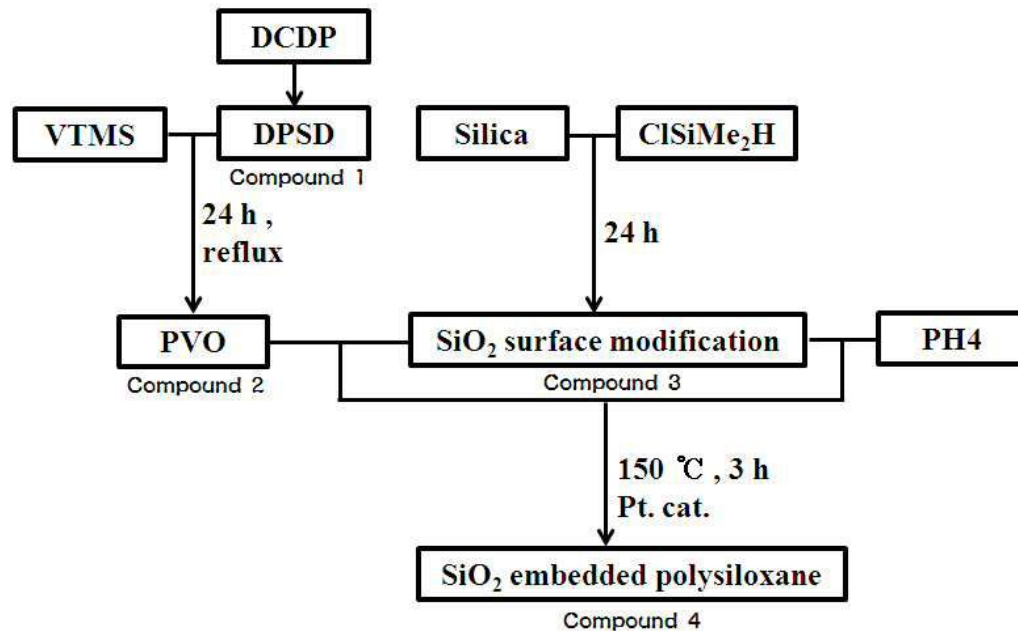
[0092] 이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명은 유기 올리고실록산에 소수성으로 표면 개질된 금속 나노입자가 안정적으로 삽입된 구조의 폴리실록산-금속 나노입자 복합체를 제공하였다.

[0093] 따라서, 굴절률 1.56 이상, 450nm에서 89~90% 광 투과율 및 3시간 이상의 경화시간에 48 이상의 경도를 충족하는 폴리실록산-금속 나노입자 복합체는 엘이디용 봉지재 및 2차 전지용 전해질로서 활용될 수 있다.

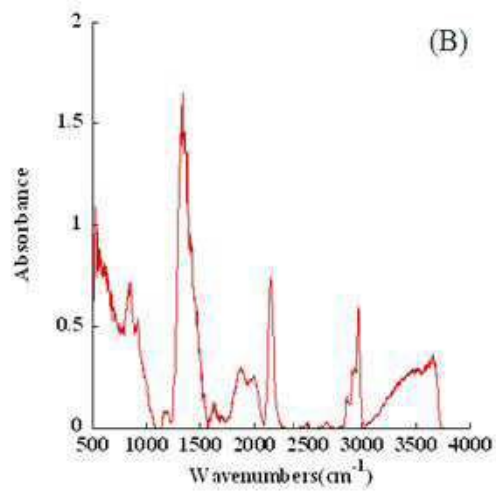
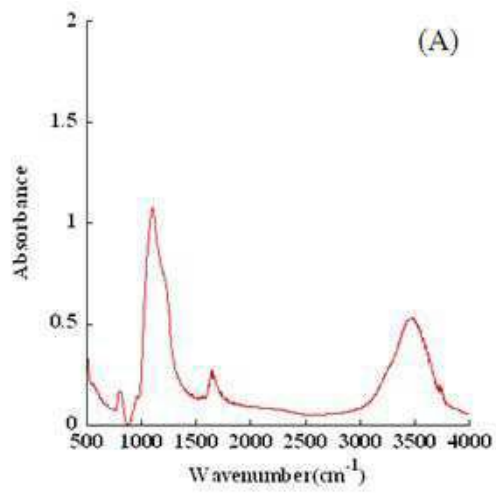
[0094] 이상에서 본 발명은 기재된 구체예에 대해서만 상세히 설명되었지만 본 발명의 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속함은 당연한 것이다.

도면

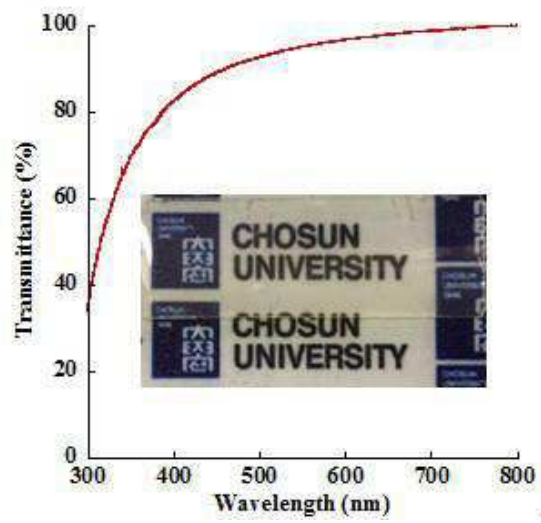
도면1



도면2



도면3



도면4

