



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0004518
(43) 공개일자 2018년01월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/30 (2006.01) B01D 53/04 (2006.01)
B01D 53/62 (2006.01) B01J 20/20 (2017.01)
C08G 8/06 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/90 (2017.08)
B01D 53/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0084162
(22) 출원일자 2016년07월04일
심사청구일자 2016년07월04일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인화로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
권용구
서울특별시 서초구 신반포로 137, 6동 202호(반포동, 경남아파트)
이경선
인천광역시 남동구 장승남로 82, 105동 1004호(만수동, 현대아파트)
(74) 대리인
김홍균

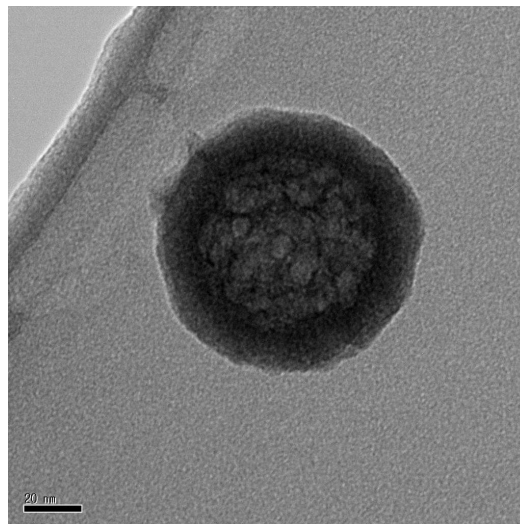
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 메조포러스 실리카 입자를 사용한 유기물 흡착과 이산화탄소 포획용 메조포러스 구조의 구형 카본 나노입자 제조방법

(57) 요약

본 발명은 알킬기가 긴 계면활성제를 이용하여 포어의 사이즈가 큰 할로우 메조포러스 실리카 입자를 제조하는 단계; 상기 할로우 메조포러스 실리카 입자를 용매 존재 하에서 미네랄 애시드를 이용하여 내부를 약한 산성으로 개질시켜 미네랄 애시드를 포함한 메조포러스 할로우 실리카 입자를 제조하는 단계; 상기 미네랄 애시드를 포함한 메조포러스 할로우 실리카 입자에 카본물질 전구체를 입자 내부로 침지시켜 고분자화시켜 실리카 입자-고분자 혼성 전구체를 제조하는 단계; 및 상기 실리카 입자-고분자 혼성 전구체에 탄화 조건하에서 고분자를 탄화시킨 후, 실리카 주형을 용매로 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 메조포러스 카본입자의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 53/62 (2013.01)

B01J 20/205 (2013.01)

C08G 8/06 (2013.01)

C08K 3/36 (2013.01)

C01P 2004/64 (2013.01)

C01P 2006/16 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 51561-1

부처명 환경부

연구관리전문기관 한국환경산업기술원

연구사업명 토양지하수오염방지기술개발사업

연구과제명 바이오 고분자 기반 광학 센서 개발을 통한 중금속 및 유기오염물질 검출 현장측정용 Kit
및 중금속 정화공정 개발

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2015.04.01 ~ 2016.03.31

명세서

청구범위

청구항 1

알킬기가 긴 계면활성제를 이용하여 포어의 사이즈가 큰 할로우 메조포러스 실리카 입자를 제조하는 단계;

상기 할로우 메조포러스 실리카 입자를 용매 존재 하에서 미네랄 애시드를 이용하여 내부를 약한 산성으로 개질시켜 미네랄 애시드를 포함한 메조포러스 할로우 실리카 입자를 제조하는 단계;

상기 미네랄 애시드를 포함한 메조포러스 할로우 실리카 입자에 카본물질 전구체를 입자 내부로 침지시켜 고분자화시켜 실리카 입자-고분자 혼성 전구체를 제조하는 단계; 및

상기 실리카 입자-고분자 혼성 전구체에 탄화 조건하에서 고분자를 탄화시킨 후, 실리카 주형을 용매로 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 메조포러스 카본나노입자의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 계면활성제는 세틸트리메틸암모늄 브로마이드 또는 트리메틸옥타데실암모늄 브로마이드인 것을 특징으로 하는 메조포러스 카본나노입자의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 미네랄 애시드는 묽은 황산용액 또는 묽은 인산용액인 것을 특징으로 하는 메조포러스 카본나노입자의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 카본물질 전구체는 펄펄 알코올인 것을 특징으로 하는 메조포러스 카본나노입자의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 할로우 메조포러스 실리카 입자를 주형으로 만들어지며, 유기물 흡착과 이산화탄소 포획 기능을 할 수 있는 메조포러스 카본나노물질의 제조방법에 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 지구온난화에 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 메조포러스 구형 카본 나노입자를 이용하여 유기물과 이산화탄소를 선택적으로 흡착, 포획하는 것을 목적으로 한다.

[0005] 또한, 본 발명의 메조포러스 카본 나노입자는 메조포어 구조의 넓은 표면적을 가진 카본물질로 고효율을 기대할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 알킬기가 긴 계면활성제를 이용하여 포어의 사이즈가 큰 할로우 메조포러스 실리카 입자를 제조하는 단계; 상기 할로우 메조포러스 실리카 입자를 용매 존재 하에서 미네랄 애시드를 이용하여 내부를 약한 산성으로 개질시켜 미네랄 애시드를 포함한 메조포러스 할로우 실리카 입자를 제조하는 단계; 상기 미네랄 애시드를 포함한 메조포러스 할로우 실리카 입자에 카본물질 전구체를 입자 내부로 침지시켜 고분자화시켜 실리카 입자-고분자 혼성 전구체를 제조하는 단계; 및 상기 실리카 입자-고분자 혼성 전구체에 탄화 조건하에서 고분자를 탄화시킨 후, 실리카 주형을 용매로 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 메조포러스 카본입자의 제조방법을 제공한다.

[0007] 이때, 상기 계면활성제는 세틸트리메틸암모늄 브로마이드 및 트리메틸옥타데실암모늄 브로마이드인 것이 바람직하다.

[0008] 또한, 상기 미네랄 애시드는 묽은 황산용액 또는 묽은 인산용액이 바람직하다.

[0009] 아울러, 상기 카본물질 전구체는 퍼퓨릴 알코올인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0010] 본 발명에 따른 메조포러스 실리카 나노입자를 주형으로 한 메조포러스 구형 카본 나노입자는 유기물 흡착과 이산화탄소 포획능력을 가지며, 표면개질이 용이한 것으로 활용 가능성이 크다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 본 발명의 메조포러스 실리카 입자에 카본물질이 침지된 상태를 보여주는 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope) 이미지를 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 메조포러스 카본 입자의 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope)이미지를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 메조포러스 카본입자의 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope)의 이미지를 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 메조포러스 카본 입자의 열 중량 분석기(Thermal Gravimetric Analyzer)의 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 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.

[0016] 본 발명은 알킬기가 긴 계면활성제를 이용하여 포어의 사이즈가 큰 할로우 메조포러스 실리카 입자를 제조하는 단계; 상기 할로우 메조포러스 실리카 입자를 용매 존재 하에서 미네랄 애시드를 이용하여 내부를 약한 산성으로 개질시켜 미네랄 애시드를 포함한 메조포러스 할로우 실리카 입자를 제조하는 단계; 상기 미네랄 애시드를 포함한 메조포러스 할로우 실리카 입자에 카본물질 전구체를 입자 내부로 침지시켜 고분자화시켜 실리카 입자-

고분자 혼성 전구체를 제조하는 단계; 및 상기 실리카 입자-고분자 혼성 전구체에 탄화 조건하에서 고분자를 탄화시킨 후, 실리카 주형을 용매로 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 메조포러스 카본입자의 제조방법을 제공한다.

- [0018] 먼저, 준비된 폴리스타이렌 입자에 계면활성제와 실리카 전구체 테오스(TEOS)를 이용하여 포어의 사이즈가 큰 메조포러스 할로우 실리카 입자를 제조한다.
- [0019] 이때, 상기 계면활성제는 세틸트리메틸암모늄브로마이드(Cetyltrimethylammonium bromide; CTAB) 또는 트리메틸옥타데실암모늄 브로마이드(Trimethyloctadecylammonium bromide)중에 한가지를 사용하는 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0020] 또한, 상기의 메조포러스 할로우 실리카 입자의 포어 사이즈는 40~50 Å로 포어의 사이즈가 확대된 것을 알 수 있다.
- [0021] 이후, 수득된 물질은 에어조건에서 500~700℃ 가량의 고온으로 열처리를 해주어, 폴리머 코어와 서팩턴트를 제거해, 메조포러스 카본의 주형인 파우더 형태의 메조포러스 할로우 실리카 입자를 수득한다.
- [0022] 수득한 메조포러스 할로우 실리카 입자를 묽은 황산용액 또는 묽은 인산용액인 미네랄 애시드로 약한 산 처리를 해주어 실리카 입자의 내부가 산성을 띄도록 한다. 이때, 입자의 외부는 중성을 띌 수 있도록 pH가 7이 될 때까지 증류수로 씻어준 후 건조한다.
- [0023] 이후, 건조한 입자를 에탄올 상에 분산시키고 입자에 카본 전구체 퍼퓨릴 알코올을 넣어준 후 질소조건에서 700~900℃로 카본화시킨다.
- [0024] 수득된 카본-실리카 복합체를 수산화나트륨 수용액을 이용하여 실리카 외벽을 닦아내고, 100℃ 에서 건조시켜, 솔리드 카본 코어와 메조포러스 카본 셸을 가진 나노 입자를 수득한다.
- [0025] 여기서, 상기 카본 전구체의 함량은 실리카 입자의 130 내지 170%이고, 바람직하게는 150%이다. 상기 카본 전구체의 함량이 130% 미만이면 카본의 솔리드 코어가 잘 형성이 되지 않고, 170% 초과하면 실리카 입자 외부에 남아있는 카본 전구체의 제거가 어려워진다.
- [0026] 또한, 카본 전구체는 수크로오스, 글루코오스 등의 다양한 고리형 유기물을 선택하여 사용 할 수 있으나, 퍼퓨릴 알코올인 것이 바람직하다.
- [0027] 상기 실리카-카본 복합체에서 실리카를 닦아내는 용도로 사용되는 시약은 불화수소 수용액과 수산화 나트륨 수용액을 선택적으로 사용할 수 있다.
- [0029] 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.
- [0031] 실시예
- [0032] 준비된 폴리스타이렌 입자 0.5g을 34ml의 물과 14ml의 에탄올 혼합 용매에 서팩턴트 Trimethyloctadecyl bromide와 함께 분산을 시켜준다. 적당히 분산된 혼합용액에 암모니아 1ml와 TEOS 1.5ml를 넣어주고 상온에서 72시간 교반하며 반응시킨 후 동결 건조하여 파우더상으로 입자를 수득한다.
- [0033] 수득한 입자는 600℃에서 8시간 열처리를 통하여 코어와 서팩턴트 유기물을 제거해준다.
- [0034] 그 다음, 준비된 할로우 메조포러스 실리카입자를 0.4M로 희석시킨 인산 수용액에 1시간 동안 분산시킨 후 용매를 날려주고, 물과 에탄올을 이용하여 표면에 남아있는 산을 닦아내준다.
- [0035] 산처리 된 입자 0.5g을 에탄올 10ml에 분산시키고 0.8ml의 퍼퓨릴 알코올카본 전구체를 넣고, 상온에서 5시간 반응을 시켜준다. 이후, 80℃ 온도 조건하에서 교반시켜 용매를 날리고, 100℃에서 8시간 건조를 시킨다. 건조된 실리카, 퍼퓨릴 알코올 복합체는 질소조건에서 800℃로 8시간동안 카본화 반응을 시킨다. 카본화 반응 후 실리카와 카본의 복합나노입자의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 도 1에 나타내었다.

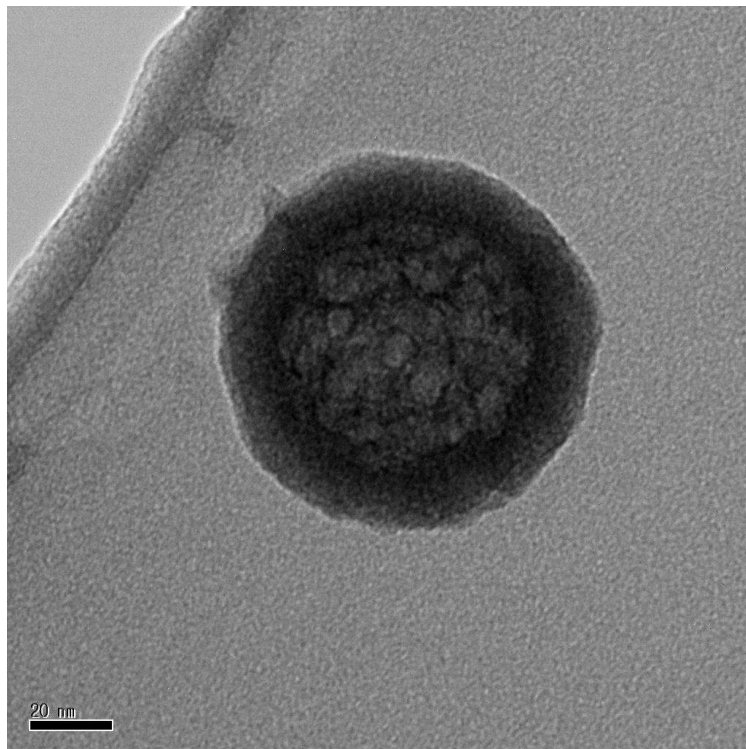
[0036] 수득한 할로우 메조포러스 실리카와 카본 복합체를 10wt%로 희석시킨 소듐하이드록사이드 수용액에 분산시켜 실리카를 닦아내고, 150℃에서 12시간 동안 건조시켜 메조포러스 카본입자를 수득한다. 최종 메조포러스 카본입자의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 도 2에 나타내었다.

[0037] 합성된 메조포러스 카본물질의 열적 물성을 측정하기 위해 열중량분석기(Thermogravimetric analysis)를 사용하여 온도변화에 따른 질량 손실을 측정하였다. 그 결과를 도 4에 나타내었다. 도 4에 따르면 약 630℃까지 30% 정도의 질량 감소가 나타났다. 즉, 본 발명에 따라 제조된 메조포러스 카본재료가 고온에서도 높은 열적 안정성을 나타냄을 알 수 있다.

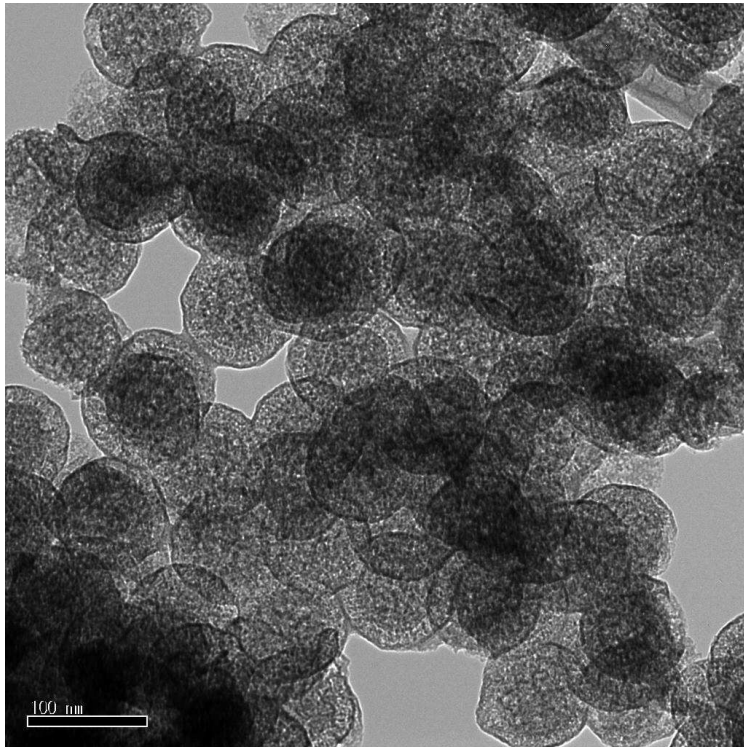
[0039] 본 발명은 구체적인 예에 대해서만 상세하게 설명되었지만, 본 발명의 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능한 것은 이 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명백한 것이고, 본 발명은 이러한 수정 및 변형 발명에 의하여 제한되지 않는다.

도면

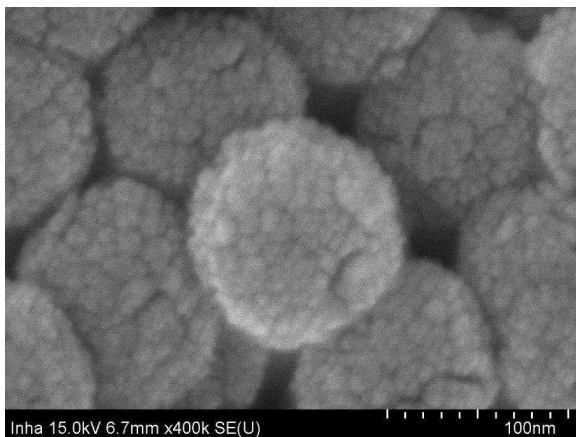
도면1



도면2



도면3



도면4

