



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0126207
(43) 공개일자 2016년11월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 21/16 (2006.01) C01B 33/12 (2006.01)

C01B 33/14 (2006.01) C01G 23/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C01B 21/16 (2013.01)

C01B 33/124 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0056993

(22) 출원일자 2015년04월23일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

허남희

서울특별시 서초구 방배로32길 71, 302호 (방배동, 방배택슬)

이병노

경기도 용인시 기흥구 사은로126번길 46, 301동 1604호 (보라동, 현대모닝사이드1차아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

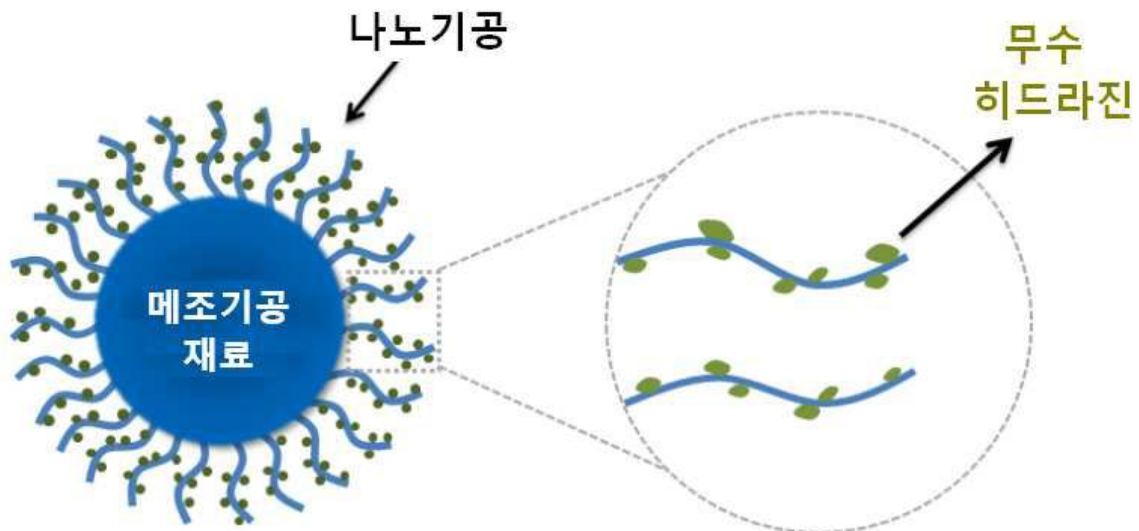
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 무수 히드라진 또는 이의 유도체가 담지된 다공성 재료 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본원은 무수 히드라진 또는 이의 유도체가 담지된 다공성 재료 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01B 33/14 (2013.01)

C01G 23/04 (2013.01)

C01P 2004/64 (2013.01)

(72) 발명자

이규형

서울특별시 마포구 백범로 35 리찌과학관 1218호
(신수동, 서강대학교)

곽성근

서울특별시 마포구 광성로6안길 14, 403호 (신수동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 201433014

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 (재)한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기술개발사업

연구과제명 히드라진 기반 이산화탄소 흡수제 개발

기 여 율 1/1

주관기관 서강대학교 산학협력단

연구기간 2014.06.01 ~ 2015.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

다공성 재료 및 고체 히드라진 또는 이의 전구체를 진공 하에서 반응시키는 것을 포함하는, 무수 히드라진 또는 이의 유도체가 담지된 다공성 재료의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 다공성 재료는 실리카겔, 다공성 실리카, 다공성 이산화타이타늄 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하는 것인, 무수 히드라진 또는 이의 유도체가 담지된 다공성 재료의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 다공성 재료는 나노 크기를 갖는 것인, 무수 히드라진 또는 이의 유도체가 담지된 다공성 재료의 제조 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 다공성 재료는 50 nm 내지 800 nm의 크기를 갖는 것인, 무수 히드라진 또는 이의 유도체가 담지된 다공성 재료의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 다공성 재료의 기공(pore)은 10 메쉬 내지 700 메쉬의 크기인 것인, 무수 히드라진 또는 이의 유도체가 담지된 다공성 재료의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 반응 전에 상기 다공성 재료의 기공 내의 수분을 제거하는 단계를 추가 포함하는 것인, 무수 히드라진 또는 이의 유도체가 담지된 다공성 재료의 제조 방법.

청구항 7

다공성 재료 및 고체 히드라진 또는 이의 전구체를 진공 하에서 반응시켜 제조된, 무수 히드라진 또는 이의 유도체가 담지된 다공성 재료.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 다공성 재료는 나노 크기를 갖는 것인, 무수 히드라진 또는 이의 유도체가 담지된 다공성 재료.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 다공성 재료는 50 nm 내지 800 nm의 크기를 갖는 것인, 무수 히드라진 또는 이의 유도체가 담지된 다공성 재료.

청구항 10

제 7 항에 있어서,

상기 다공성 재료의 기공은 10 메쉬 내지 700 메쉬의 크기인 것인, 무수 히드라진 또는 이의 유도체가 담지된 다공성 재료.

청구항 11

제 7 항에 있어서,

상기 무수 히드라진 또는 이의 유도체는 20% 내지 80%의 중량으로 함유된 것인, 무수 히드라진 또는 이의 유도체가 담지된 다공성 재료.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 무수 히드라진 또는 이의 유도체가 담지된 다공성 재료 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 히드라진(N_2H_4)은 암모니아(NH_3) 기체와 비슷한 화학적 성질을 갖고 있지만 상온에서 투명한 액체로서 물과 비슷한 녹는 점, 끓는 점, 밀도를 갖는다. 히드라진 및 치환된 히드라진 유도체들(예를 들어, 메틸 히드라진, 다이메틸 히드라진, 페닐 히드라진, 1-메틸, 1-페닐히드라진 등)은 고분자에 기공을 만드는 발포제(forming agent), 농약이나 의약을 만드는데 필요한 전구체, 보일러 물의 산소 제거제, 연료 전지, 로켓의 연료 등으로 다양하게 사용되고 있다. 그러나 히드라진 및 치환된 그 유도체들은 대부분 생산 공정에서 필수적으로 물의 생성을 동반하며, 물과 아제오토트로프(azeotrope)를 형성하기 때문에 물이 제거된 순수한 히드라진을 만들기가 매우 어렵다. 이러한 히드라진 및 그 유도체들은 많은 경우에 물을 포함하여 사용하기도 하지만, 물이 포함되지 않은 무수 히드라진이 필요한 경우, 예를 들면 로켓의 연료로 사용하거나 물이 없는 환경에서 반응을 진행해야 하는 경우에는 적합하지 않다. 이러한 문제를 해결하기 위하여, 무수 히드라진을 제조하고자 하는 많은 연구가 진행되고 있으며, 본원의 발명자에 의해 히드라진 및 그 유도체들을 이산화탄소와의 화학적 결합을 통해서 고체 물질로 전환해서 상대적으로 안전하게 무수 히드라진을 수득하는 방법들이 개발된바 있다(대한민국 등록특허 제 10-1298987 호).

[0003] 그러나, 무수 히드라진 및 그 유도체들은 증기압이 낮아, 장시간 보관할 경우에 공기 중에 쉽게 유출이 되어 안전상에 많은 문제를 야기할 수 있기 때문에 상온에서 장시간 사용하기가 어렵다. 이에 따라, 무수 히드라진 및 이의 유도체를 안전하게 장시간 동안 보관할 수 있는 방법의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0004] 본원은, 무수 히드라진 또는 이의 유도체가 담지된 다공성 재료 및 이의 제조 방법을 제공하고자 한다.
- [0005] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 기술한 과제로 제한되지 않으며, 기술되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0006] 본원의 제 1 측면은, 다공성 재료 및 고체 히드라진 또는 이의 전구체와 진공 하에서 반응시키는 것을 포함하는, 무수 히드라진 또는 이의 유도체가 담지된 다공성 재료의 제조 방법을 제공한다.
- [0007] 본원의 제 2 측면은, 다공성 재료 및 고체 히드라진 또는 이의 전구체를 진공 하에서 반응시켜 제조된, 무수 히드라진 또는 이의 유도체가 담지된 다공성 재료를 제공한다.

발명의 효과

- [0008] 본원은 넓은 표면적을 갖는 다공성 재료의 기공 내에 무수 히드라진 또는 이의 유도체를 물리적인 흡착 방식을 통해 담지함으로써, 상온에서의 증발이 거의 없이 장시간 동안 무수 히드라진 및 그 유도체들을 안정하게 보관할 수 있다. 이에 따라, 본원의 무수 히드라진 또는 이의 유도체가 담지된 다공성 재료는 무수 히드라진이 요구되는 반응에 안전하게 사용할 수 있으며, 사용 후에는 다공성 재료에 무수 히드라진 또는 이의 유도체를 다시 담지할 수 있어 경제적이다.

도면의 간단한 설명

- [0009] 도 1은, 본원의 일 구현예에 따른 무수 히드라진 또는 이의 유도체가 담지된 다공성 재료를 개략적으로 나타낸 도식도이다.
- 도 2는, 본원의 실시예에 따른 (a) 코어/셸 구조의 다공성 실리카, (b) 넓은 표면적을 갖는 균일한 크기의 다공성 실리카 및 (c) 다공성 이산화타이타늄의 TEM 이미지이다.
- 도 3은, 본원의 실시예에 따른 무수 히드라진을 담지하기 전(a) 및 후(b)의 X-ray 분말 회절 패턴을 나타낸 것이다.
- 도 4는, 본원의 일 실시예에 따른 무수 히드라진이 담지된 다공성 재료의 8 일 동안의 무게 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는, 본원의 일 실시예에 따른 무수 히드라진이 담지된 다공성 재료와 벤즈알데히드와의 반응을 통해 수득한 생성물의 NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 6은, 본원의 일 실시예에 따른 무수 히드라진이 담지된 다공성 재료의 용존 산소 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0010] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.
- [0011] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0012] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0013] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서

전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

- [0014] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0015] 본원의 제 1 측면은, 다공성 재료 및 고체 히드라진 또는 이의 전구체와 진공 하에서 반응시키는 것을 포함하는, 무수 히드라진 또는 이의 유도체가 담지된 다공성 재료의 제조 방법을 제공한다
- [0016] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 재료는 표면적이 넓고 기공이 많은 다공성 재료라면 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, 실리카겔, 다공성 실리카, 다공성 이산화타이타늄 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 다공성 재료는 코어-셸 구조일 수 있으며, 예를 들어, 코어-셸 구조의 다공성 스피어일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0017] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 재료는 나노 크기, 예를 들어, 약 50 nm 내지 약 800 nm, 약 100 nm 내지 약 800 nm, 약 150 nm 내지 약 800 nm, 약 200 nm 내지 약 800 nm, 약 250 nm 내지 약 800 nm, 약 300 nm 내지 약 800 nm, 약 350 nm 내지 약 800 nm, 약 400 nm 내지 약 800 nm, 약 450 nm 내지 약 800 nm, 약 500 nm 내지 약 800 nm, 약 550 nm 내지 약 800 nm, 약 600 nm 내지 약 800 nm, 약 650 nm 내지 약 800 nm, 약 700 nm 내지 약 800 nm, 약 50 nm 내지 약 750 nm, 약 50 nm 내지 약 700 nm, 약 50 nm 내지 약 650 nm, 약 50 nm 내지 약 600 nm, 약 50 nm 내지 약 550 nm, 약 50 nm 내지 약 500 nm, 약 50 nm 내지 약 450 nm, 약 50 nm 내지 약 400 nm, 약 50 nm 내지 약 350 nm, 약 50 nm 내지 약 300 nm, 약 50 nm 내지 약 250 nm, 약 50 nm 내지 약 200 nm, 약 50 nm 내지 약 150 nm, 또는 약 50 nm 내지 약 100 nm의 크기를 가질 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0018] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 재료의 기공은 약 10 메쉬 내지 약 700 메쉬, 예를 들어, 약 10 메쉬 내지 약 600 메쉬, 약 10 메쉬 내지 약 500 메쉬, 약 10 메쉬 내지 약 400 메쉬, 약 10 메쉬 내지 약 300 메쉬, 약 10 메쉬 내지 약 200 메쉬, 약 10 메쉬 내지 약 100 메쉬, 약 10 메쉬 내지 약 50 메쉬, 약 50 메쉬 내지 약 700 메쉬, 약 100 메쉬 내지 약 700 메쉬, 약 200 메쉬 내지 약 700 메쉬, 약 300 메쉬 내지 약 700 메쉬, 약 400 메쉬 내지 약 700 메쉬, 약 500 메쉬 내지 약 700 메쉬, 또는 약 600 메쉬 내지 약 700 메쉬의 크기일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0019] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 재료는 표면에 다양한 작용기들로 기능화된 것일 수 있으며, 예를 들어, 상기 다공성 재료의 표면을 산성화시킬 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 다공성 재료의 표면을 산성화시킬 경우, 상기 히드라진은 유리 히드라진이 아닌 히드라진 양이온(NH_2NH_3^+)으로 부착될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0020] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 재료의 기공의 깊이와 크기를 조절하여 무수 히드라진의 보관 기간 및 보관 효율을 조절할 수 있으며, 상기 고체 히드라진의 양을 조절하여 담지된 무수 히드라진의 양을 조절할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0021] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 무수 히드라진 또는 이의 유도체가 담지된 다공성 재료의 제조 방법은, 상기 반응 전에 다공성 재료의 기공 내의 수분을 제거하는 단계를 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 수분을 제거하는 단계는 열처리하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0022] 본원의 제 2 측면은, 다공성 재료 및 고체 히드라진 또는 이의 전구체를 진공 하에서 반응시켜 제조된, 무수 히드라진 또는 이의 유도체가 담지된 다공성 재료를 제공한다.
- [0023] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 재료는 표면적이 넓고 기공이 많은 다공성 재료라면 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, 실리카겔, 다공성 실리카, 다공성 이산화타이타늄 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 다공성 재료는 코어-셸 구조일 수 있으며, 예를 들어, 코어-셸 구조의 다공성 스피어일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0024] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 재료는 나노 크기, 예를 들어, 약 50 nm 내지 약 800 nm, 약 100 nm 내지 약 800 nm, 약 150 nm 내지 약 800 nm, 약 200 nm 내지 약 800 nm, 약 250 nm 내지 약 800 nm, 약 300 nm

내지 약 800 nm, 약 350 nm 내지 약 800 nm, 약 400 nm 내지 약 800 nm, 약 450 nm 내지 약 800 nm, 약 500 nm 내지 약 800 nm, 약 550 nm 내지 약 800 nm, 약 600 nm 내지 약 800 nm, 약 650 nm 내지 약 800 nm, 약 700 nm 내지 약 800 nm, 약 50 nm 내지 약 750 nm, 약 50 nm 내지 약 700 nm, 약 50 nm 내지 약 650 nm, 약 50 nm 내지 약 600 nm, 약 50 nm 내지 약 550 nm, 약 50 nm 내지 약 500 nm, 약 50 nm 내지 약 450 nm, 약 50 nm 내지 약 400 nm, 약 50 nm 내지 약 350 nm, 약 50 nm 내지 약 300 nm, 약 50 nm 내지 약 250 nm, 약 50 nm 내지 약 200 nm, 약 50 nm 내지 약 150 nm, 또는 약 50 nm 내지 약 100 nm의 크기를 가질 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0025] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 재료의 기공은 약 10 메쉬 내지 약 700 메쉬, 예를 들어, 약 10 메쉬 내지 약 600 메쉬, 약 10 메쉬 내지 약 500 메쉬, 약 10 메쉬 내지 약 400 메쉬 약 10 메쉬 내지 약 300 메쉬, 약 10 메쉬 내지 약 200 메쉬, 약 10 메쉬 내지 약 100 메쉬, 약 10 메쉬 내지 약 50 메쉬, 약 50 메쉬 내지 약 700 메쉬, 약 100 메쉬 내지 약 700 메쉬, 약 200 메쉬 내지 약 700 메쉬, 약 300 메쉬 내지 약 700 메쉬, 약 400 메쉬 내지 약 700 메쉬, 약 500 메쉬 내지 약 700 메쉬, 또는 약 600 메쉬 내지 약 700 메쉬의 크기일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0026] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 재료는 표면에 다양한 작용기들로 기능화된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 무수 히드라진 또는 이의 유도체는 약 20% 내지 약 80%의 중량, 예를 들어, 약 20% 내지 약 70%, 약 20% 내지 약 60%, 약 20% 내지 약 50%, 약 20% 내지 약 40% 또는 약 20% 내지 약 30%, 약 30% 내지 약 80%, 약 40% 내지 약 80%, 약 50% 내지 약 80%, 약 60% 내지 약 80%, 또는 약 70% 내지 약 80%의 중량으로 함유될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0028] 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 무수 히드라진 또는 이의 유도체가 담지된 다공성 재료를 개략적으로 나타낸 도식도로서, 무수 히드라진이 코어-셸 구조의 다공성 스피어의 외부 기공 내에 물리적 흡착을 통해 담지된다.

[0029] 이하, 본원의 실시예를 통하여 보다 구체적으로 설명하며, 본 실시예에 의하여 본원의 범위가 제한되는 것은 아니다.

[0030] [실시예]

[0031] 실시예 1 : 코어/셸 구조를 가지는 다공성 실리카(meso-SiO₂) 제조

[0032] 둥근 플라스크에 75 mL 에탄올, 10 mL 탈이온수 및 3 mL 암모늄 히드록사이드 용액을 함께 넣고 섞은 후 10 분간 교반하였다. 상기 용액에 TEOS(tetraethoxysilane, 98%, Aldrich) 6 mL를 넣어주고 격렬하게 2 시간 동안 충분히 교반시켰다. 5 mL TEOS와 2 mL C-18 TMS(n-octadecyltrimethoxysilane, 85%, TCI)를 함께 섞은 용액을 격렬하게 교반 중인 상기 혼합 용액에 첨가한 후 2 시간 동안 교반시켰다. 합성된 코어/셸 실리카 마이크로 스피어(meso-SiO₂)는 원심분리기를 이용해 수집하고 에탄올을 이용해 여러 번 세척하고 공기 중에서 건조시켜 백색 고체 가루를 수득하였다. 수득한 백색 고체 가루를 550℃에서 6 시간 동안 열처리하여 실리카 내에 남아 있는 모든 유기물들을 완전히 제거하였다. 이렇게 합성된 다공성 실리카 구형입자의 비표면적은 350.6 m²/g 이었다(도 2의 (a)).

[0033] 실시예 2 : 다공성 실리카(meso-SiO₂)에 충전된 무수 히드라진 고체 재료 제조

[0034] 실시예 1에서 합성한 meso-SiO₂ 기공 안에 있을 수분을 제거해주기 위해서 600℃에서 2 시간 동안 열처리하였다. 고압 반응기 안에 테플론 용기를 사용하여 0.5 g의 meso-SiO₂와 고체 히드라진을 함께 넣고 1 시간 동안 진공으로 내부에 있는 공기를 완전히 제거하였다. meso-SiO₂ 기공 안에 무수 히드라진을 흡착시키기 위해 약 100℃의

오븐 내에서 하루 동안 상기 고압 반응기를 보관하였다. 무수 히드라진을 담지하기 전(도 3의 (a)) 및 담지한 후(도 3의 (b))의 다공성 실리카의 X-ray 분말 회절 패턴을 도 3에 도시하였다. 도 3에서 볼 수 있는 바와 같이, 담지 전과 후의 X-ray 분말 회절 패턴이 거의 같음을 확인할 수 있으며, 이 결과는 무수 히드라진이 기공 안에 물리적으로 흡착되어 있는 상태를 의미하고, 또한 기공 안에는 고체 히드라진이 형성되지 않았음을 의미한다.

[0035] 실시예 3 : 넓은 표면적을 갖는 균일한 크기의 다공성 실리카(monodisperse mesoporous silica spheres) 제조

[0036] 트리메틸스테아릴암모늄 클로라이드, 메탄올 및 증류수를 1000 mL 크기의 둥근 바닥 플라스크에 넣고 교반시켰다. 1 mol 농도의 수산화나트륨 용액을 넣고 10 분간 교반시켜준 후, TEOS를 넣었다. TEOS를 첨가하면 투명했던 용액이 뿌옇게 흐려지면서 콜로이드 입자가 생성되기 시작하였다. 상온에서 하루 정도 교반 시켜준 후, 합성된 넓은 표면적을 갖는 균일한 크기의 다공성 실리카 구형 입자를 원심 분리기로 회수한 후 에탄올로 3 회 세척하고, 약 100℃에서 충분히 건조시켰다. 수득한 백색 고체 가루를 550℃에서 6 시간 동안 열처리하여 실리카 내에 남아 있는 모든 유기물들을 완전히 제거하였다. 이렇게 합성된 다공성 실리카 구형입자의 비표면적은 $1,056.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다(도 2의 (b)).

[0037] 실시예 4 : 넓은 표면적을 갖는 균일한 크기의 다공성 실리카(monodisperse mesoporous silica spheres)에 충전된 무수 히드라진 고체 재료 제조

[0038] 실시예 3에서 합성한 넓은 표면적을 갖는 균일한 크기의 다공성 실리카 구형 입자 기공 안에 있을 수분을 제거해 주기 위해서 공기 하에서 600℃에서 2 시간 동안 열처리하였다. 고압 반응기 안에 테플론 용기를 사용하여 0.5 g의 meso-SiO₂와 고체 히드라진을 함께 넣고 1 시간 동안 진공으로 내부에 있는 공기를 완전히 제거하였다. meso-SiO₂ 기공 내에 무수 히드라진을 흡착시키기 위해 약 100℃의 오븐 내에 하루 동안 상기 고압 반응기를 보관하였다.

[0039] 실시예 5 : 다공성 이산화타이타늄(meso-TiO₂)의 제조

[0040] 500 mL 둥근 바닥 플라스크 내부에 물을 제거하고 아르곤 분위기로 만들어 준 후 에탄올 300 mL, 증류수 4 mL 및 도데실아민 3 mL를 차례로 첨가하였다. 이 혼합물을 쿨링 바스(cooling bath)를 이용하여 내부 온도를 -20℃까지 떨어뜨린 후 1 시간 동안 강하게 교반하였다. 25 mL 둥근 바닥 플라스크를 준비하여 내부의 물을 제거하고 아르곤 분위기로 만들어 준 후 에탄올 8 mL 및 Ti(O-i-Pr)₄ 6 mL를 차례로 첨가해주었다. 25 mL 둥근 바닥 플라스크 내부의 혼합물을 500 mL 둥근 바닥 플라스크에 천천히 가한 후 5 시간 동안 강하게 교반하였다. 합성된 이산화타이타늄의 구형 입자를 원심 분리기로 회수한 후 에탄올로 3 회 세척하고, 100℃의 공기 중에서 충분히 건조시켰다. 이산화타이타늄 구형 입자에 기공을 만들기 위해서 앞에서 합성한 이산화타이타늄 구형 입자를 5 mol 농도의 수산화 나트륨 수용액에 1 시간 동안 담가 두었다. 이렇게 생성된 다공성 이산화타이타늄 구형 입자를 증류수로 3 회 세척한 후 에탄올로 2 회 세척하고 100℃의 공기 중에서 충분히 건조하였다. 수득한 백색 고체 가루를 500℃에서 6 시간 동안 열처리를 해서 이산화타이타늄 내에 남아 있는 모든 유기물들을 완전히 제거하였다. 이렇게 합성된 다공성 이산화타이타늄 구형입자의 비표면적은 $257.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다(도 2의 (c)).

[0041] 실시예 6 : 다공성 이산화타이타늄(meso-TiO₂)에 충전된 무수 히드라진 재료 제조

[0042] 실시예 5에서 합성한 meso-TiO₂ 기공 안에 있을 수분을 제거해 주기 위해서 공기 하의 600℃에서 2 시간 동안 열처리하였다. 고압 반응기 안에 테플론 용기를 사용하여 0.5 g의 meso-TiO₂와 고체 히드라진을 함께 넣고 1 시간 동안 진공으로 내부에 있는 공기를 완전히 제거하였다. meso-TiO₂ 기공 내에 무수 히드라진을 흡착시키기 위해 약 100℃의 오븐 내에 하루 동안 상기 고압 반응기를 보관하였다.

- [0043] 실시예 7 : 36-70 메쉬의 기공 크기를 갖는 다공성 실리카겔에 충전된 무수 히드라진 재료 제조
- [0044] Merck 사에서 판매하는 36-70 메쉬 기공을 갖는 실리카겔의 기공 안에 있을 수분을 제거해주기 위해서 공기 하의 600℃에서 2 시간 동안 열처리하였다. 고압 반응기 안에 테플론 용기를 사용하여 0.5 g의 실리카겔과 고체 히드라진을 함께 넣고 1 시간 동안 진공으로 내부에 있는 공기를 완전히 제거하였다. 실리카겔 기공 내에 무수 히드라진을 흡착시키기 위해서 약 100℃의 오븐 내에 하루 동안 상기 고압 반응기를 보관하였다.
- [0045] 실시예 8 : 70-230 메쉬의 기공 크기를 갖는 다공성 실리카겔에 충전된 무수 히드라진 재료 제조
- [0046] Merck 사에서 판매하는 70-230 메쉬 기공을 갖는 실리카겔의 기공 안에 있을 수분을 제거해주기 위해서 공기 하의 600℃에서 2 시간 동안 열처리하였다. 고압 반응기 안에 테플론 용기를 사용하여 0.5 g의 실리카겔과 고체 히드라진을 함께 넣고 1 시간 동안 진공으로 내부에 있는 공기를 완전히 제거하였다. 실리카겔 기공 내에 무수 히드라진을 흡착시키기 위해서 약 100℃의 오븐 내에 하루 동안 상기 고압 반응기를 보관하였다.
- [0047] 실시예 9 : 200-425 메쉬의 기공 크기를 갖는 다공성 실리카겔에 충전된 무수 히드라진 재료 제조
- [0048] Merck 사에서 판매하는 200-425 메쉬 기공을 갖는 실리카겔의 기공 안에 있을 수분을 제거해주기 위해서 공기 하에서 600℃에서 2 시간 동안 열처리하였다. 고압 반응기 안에 테플론 용기를 사용하여 0.5 g의 실리카겔과 고체 히드라진을 함께 넣고 1 시간 동안 진공으로 내부에 있는 공기를 완전히 제거하였다. 실리카겔 기공 내에 무수 히드라진을 흡착시키기 위해서 약 100℃의 오븐 내에 하루 동안 상기 고압 반응기를 보관하였다.
- [0049] 실시예 10 : 70-230 메쉬의 기공 크기를 갖는 다공성 실리카겔에 충전된 무수 모노메틸 히드라진 재료 제조
- [0050] 상기 실시예 7과 동일한 방법으로 실시하되, 무수 히드라진 전구체를 고체 히드라진 대신 2-메틸 히드라지늄 카르복실레이트[2-methyl hydrazinium carboxylate, $(\text{CH}_3)_2\text{H}_2\text{N}^+\text{N}^-\text{HCO}_2^-$]로 표현되는 화합물인 모노 메틸 히드라진 고체를 사용하였다.
- [0051] 실시예 11 : 70-230 메쉬의 기공 크기를 갖는 다공성 실리카겔에 충전된 무수 1-페닐 히드라진 재료 제조
- [0052] 상기 실시예 7과 동일한 방법으로 실시하되, 무수 히드라진 전구체를 고체 히드라진 대신 2-페닐 히드라지늄 카르복실레이트[2-phenyl hydrazinium carboxylate, $\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}^+\text{N}^-\text{HCO}_2^-$]로 표현되는 화합물인 1-페닐 히드라진 고체를 사용하였다.
- [0053] 실시예 12 : 70-230 메쉬의 기공 크기를 갖는 다공성 실리카겔에 충전된 무수 2-히드라지닐피리딘 재료 제조
- [0054] 상기 실시예 7과 동일한 방법으로 실시하되, 무수 히드라진 전구체를 고체 히드라진 대신 2-(피리딘-2-일)히드라지늄 카르복실레이트[$\text{H}_2(2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{N}^+\text{N}^-\text{HCO}_2^-$]로 표현되는 화합물인 2-히드라지닐피리딘 젤을 사용하였다.
- [0055] 실시예 13 : 70-230 메쉬의 기공 크기를 갖는 다공성 실리카겔에 충전된 무수 2-히드라지노에탄올 재료 제조
- [0056] 상기 실시예 7과 동일한 방법으로 실시하되, 무수 히드라진 전구체를 고체 히드라진 대신 2-(2-히드록시에틸)히드라지늄 카르복실레이트[$\text{HOCH}_2\text{CH}_2(\text{H}_2\text{N})\text{N}^+\text{N}^-\text{HCO}_2^-$]로 표현되는 화합물 2-히드라지노에탄올 젤을 사용하였다.
- [0057] 실시예 14 : 70-230 메쉬의 기공 크기를 갖는 다공성 실리카겔에 충전된 무수 1-메틸 1-페닐 히드라진 재료 제조

[0058] 상시 실시예 7과 동일한 방법으로 실시하되, 무수 히드라진 전구체를 고체 히드라진 대신 2-메틸-2-페닐 히드라지늄 카르복실레이트[2-methyl 2-phenyl hydrazinium carboxylate, $\text{H}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}^+\text{N}^-\text{HCO}_2^-$]로 표현되는 화합물인 1-메틸-1-페닐 히드라진 고체를 사용하였다.

[0059] 실시예 15 : 70-230 메쉬의 기공 크기를 갖는 다공성 실리카겔에 충전된 무수 1,1-디메틸 히드라진 재료 제조

[0060] 상시 실시예 7과 동일한 방법으로 실시하되, 무수 히드라진 전구체를 고체 히드라진 대신 2, 2-디메틸 히드라지늄 카르복실레이트[2,2-dimethyl hydrazinium carboxylate, $(\text{CH}_3)_2\text{HN}^+\text{N}^-\text{HCO}_2^-$]로 표현되는 화합물 1,1-디메틸 히드라진 고체를 사용하였다.

[0061] 상기 실시예들에서 제조된 무수 히드라진이 담지된 후의 다공성 재료의 무게 변화를 표 1에 나타냈다.

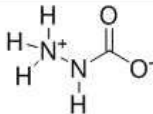
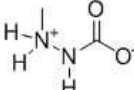
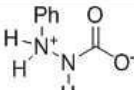
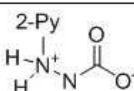
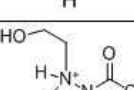
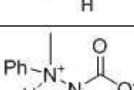
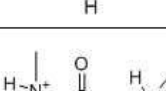
표 1

번호	샘플명	무게 증가율 (%)
1	코어/셸 실리카	25
2	넓은 표면적을 갖는 균일한 크기의 다공성 실리카	49
3	다공성 이산화 타이타늄	50
4	실리카겔	50

[0062]

[0063] 상기 실시예들에서 사용된 고체 히드라진 및 이의 유도체는 하기 표 2에 나타냈다.

표 2

번호	구조	상 (phase)
실시예 2, 4, 6, 7-9		백색 고체
실시예 10		백색 고체
실시예 11		백색 고체
실시예 12		백색 고체
실시예 13		젤
실시예 14		젤
실시예 15		백색 고체

[0064]

[0065]

실험예 1 : 무수 히드라진이 담지된 다공성 재료의 담지 능력을 비교하기 위한 무게 변화 측정

[0066]

실시예 7 내지 9에서 합성한 무수 히드라진이 포함된 실리카겔 재료를 열린 공간과 닫힌 바이얼 안에 두고 8 일간의 무게 변화를 측정하고 그 결과를 도 4에 도시하였다. 열린 공간에서 있던 재료의 경우 8 일간 약 45 % 정도의 무게 감소가 있었다. 반면에, 닫힌 바이얼에 있었던 재료는 무게 감소가 거의 없었다.

[0067]

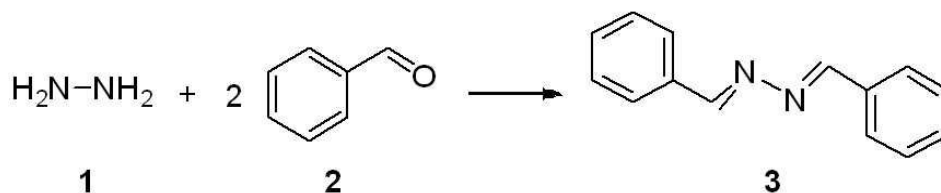
실험예 2: 무수 히드라진이 담지된 실리카겔 재료와 벤즈알데히드와의 유기 반응

[0068]

다공성 재료에 담지된 무수 히드라진의 외부 반응물과의 반응성을 확인하였다.

[0069]

<반응식 1>



[0070]

[0071]

실시예 7 내지 9에서 합성한 무수 히드라진이 포함된 실리카겔 재료와 벤즈알데히드를 당량비를 맞춰 혼합하면 상기 반응식 1 과 같은 반응이 진행되며, 노란색 생성물(3)이 생성되었다. 노란 생성물을 NMR 로 확인해봤을 때, 히드라진과 벤즈알데히드와의 반응으로 생성될 수 있는 (1E,2E)-1,2-디벤질리덴히드라진(3)인 것을 확인할 수 있었다(도 5). 상기 실험을 통해, 무수 히드라진이 다공성 재료의 기공 밖으로 빠져나와 외부의 반응물과

확실히 반응함을 확인할 수 있었다.

[0072] **실험예 3 : 무수 히드라진이 담지된 실리카겔 재료를 이용한 용존 산소 측정을 통한 산소량 측정**

[0073] 실시예 7 내지 9에서 합성한 무수 히드라진이 포함된 실리카겔 재료를 사용하였다. 상수도물에 용존 산소 측정기를 설치한 후, 초기에 용존 산소를 측정하였다(도 6의 (a)). 앞서 합성한 재료를 넣어준 후, 1 시간, 2 시간, 3 시간 및 12 시간 후에 용존 산소 양을 측정하였다. 12 시간 후에 처음 용존 산소에 비해서 약 64% 가 감소한 것을 도 6을 통해서 확인할 수 있다(도 6의 (b)).

[0074] **실험예 4: 무수 히드라진이 담지된 다공성 재료의 회수 및 재사용**

[0075] 실시예 7 내지 9에서 합성한 무수 히드라진이 담지된 실리카겔 재료를 사용하였다. 실험예 2와 동일하게 반응을 진행하고, 충분히 세척한 후 실시예 7 내지 9에서 무수 히드라진을 보관하는 방법으로 실리카 겔에 무수 히드라진을 보관하였다. 이 과정을 5 회 반복 재사용하였다. 5 회 반복하여 보관 및 활용했을 때 보관할 수 있는 무수 히드라진의 양과 반응이 변화 없이 유지됨을 확인하였다(표 3).

표 3

회 수	1	2	3	4	5
무게 증가율 (%)	50	49	51	50	49

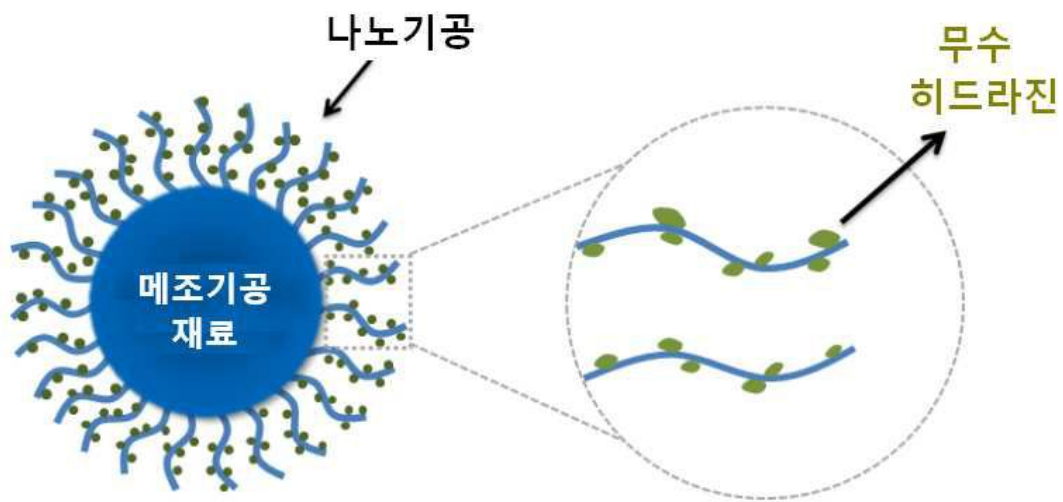
[0076]

[0077] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

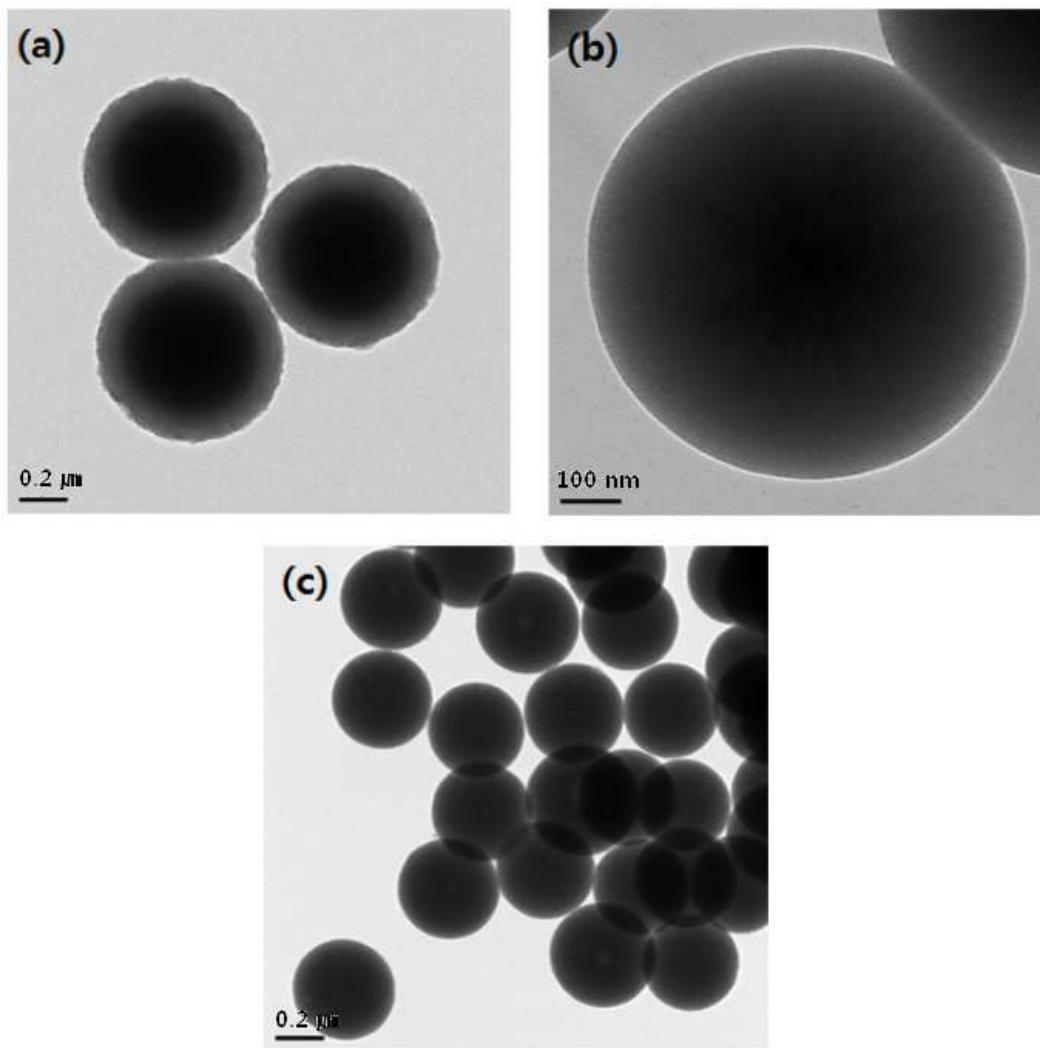
[0078] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

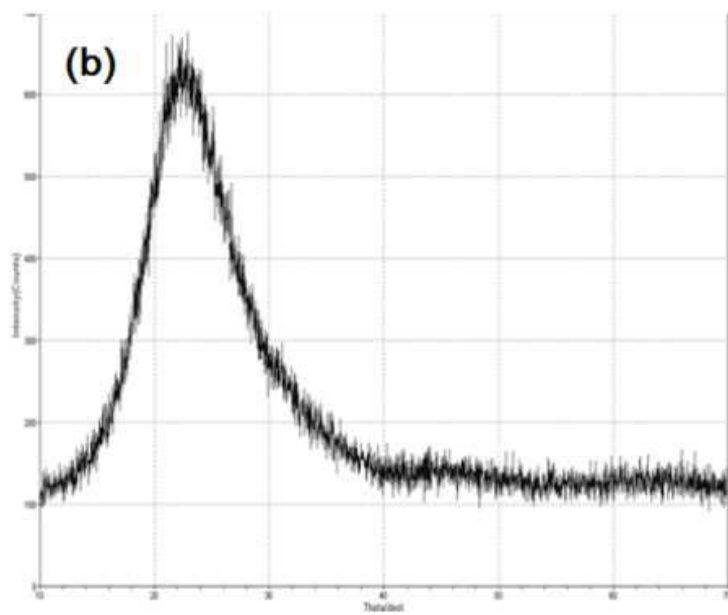
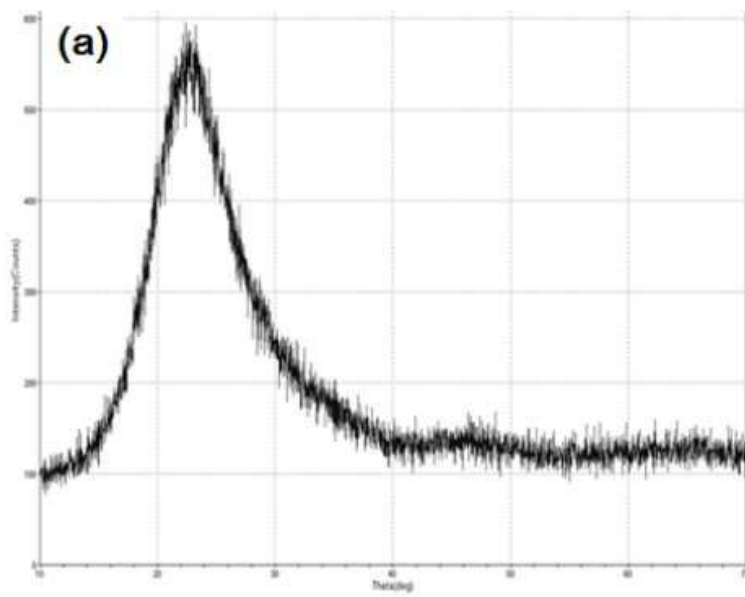
도면1



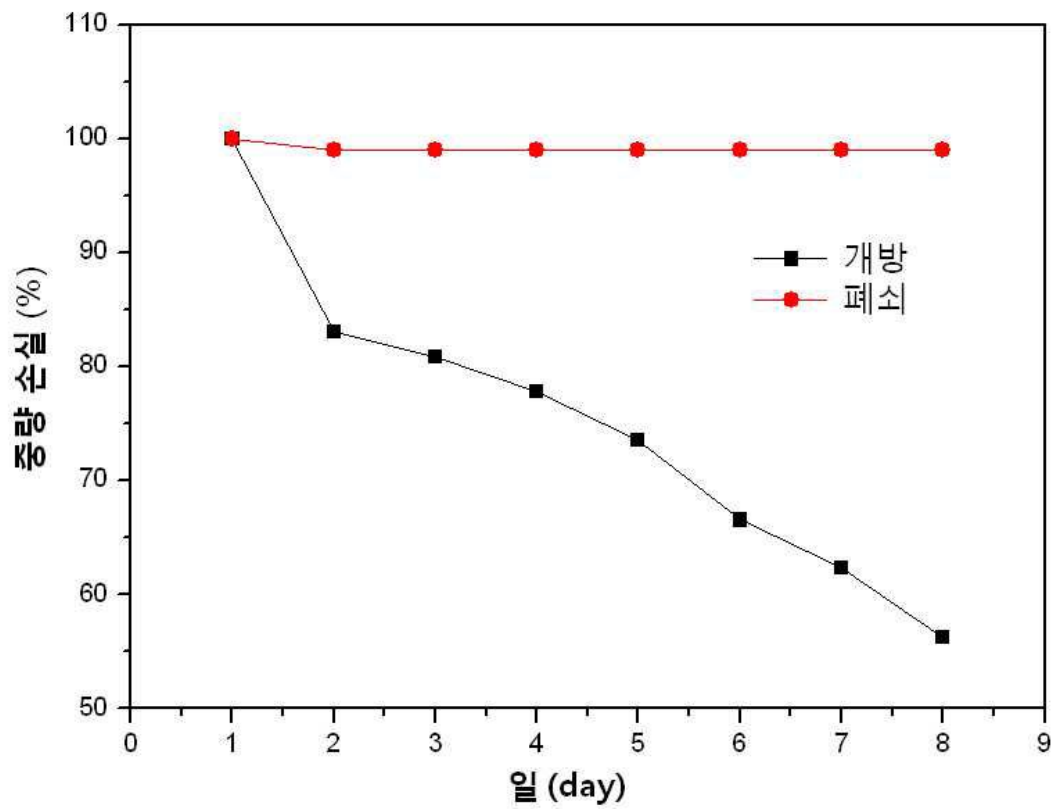
도면2



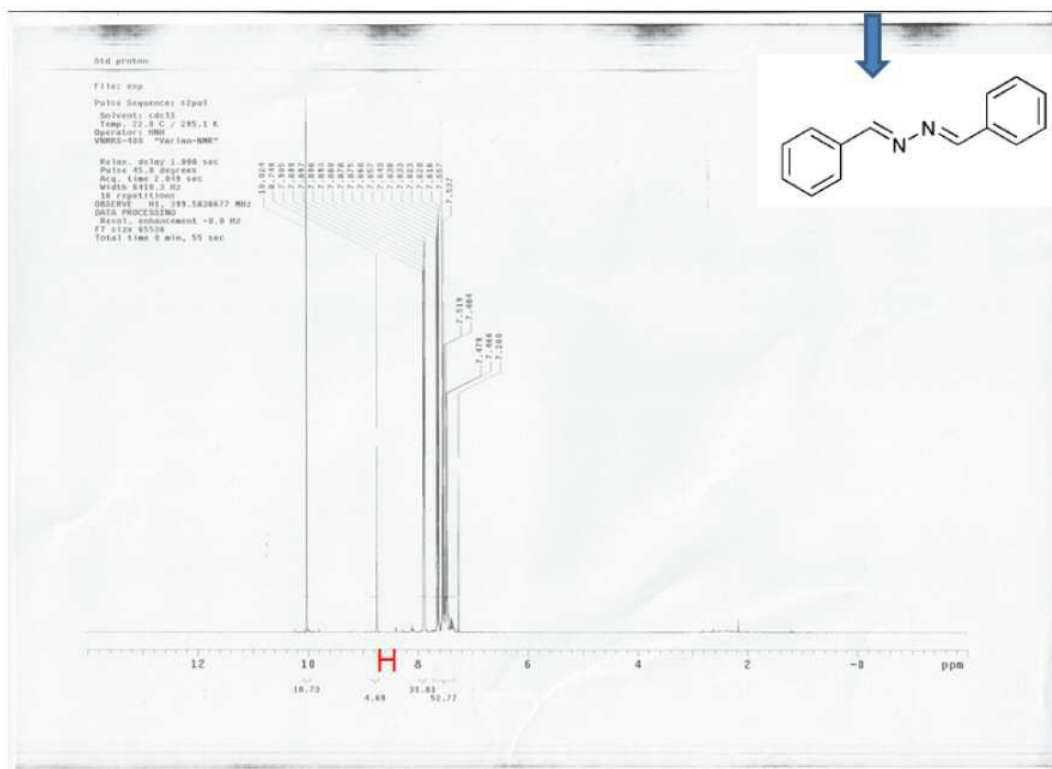
도면3



도면4



도면5



도면6

