(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년02월11일
(11) 등록번호 10-0941930
(24) 등록일자 2010년02월04일

(51) Int. Cl.
C08J 9/00 (2009.01) *B01J 35/04* (2006.01)
C01B 33/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-0012707
(22) 출원일자 2008년02월12일
심사청구일자 2008년02월12일
(65) 공개번호 10-2009-0087330
(43) 공개일자 2009년08월17일
(56) 선행기술조사문헌
US20060194096 A1
US20036592991 A1

(73) 특허권자
부산대학교 산학협력단
부산 금정구 장전동 산30 부산대학교 내
(72) 발명자
하창식
부산 동래구 사직동 쌍용 예가아파트 128동 1202호
자이 샹루
부산 금정구 장전동 산40번지
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
정현영

전체 청구항 수 : 총 11 항 심사관 : 김은정

(54) 유기-무기 혼성 중간세공 분자체 및 그 제조 방법

(57) 요 약

구조형성 주형, 세공의 규칙적인 배열을 위한 구조형성 보조제 및 세공벽 형성 물질을 이용하여 산을 부가하지 않은 반응물의 솔-젤 반응과 자기조립 방법을 이용하여 제조한 유기-무기 혼성 중간세공 분자체를 개시한다.

대 표 도 - 도4

(72) 발명자

박성수

부산 북구 만덕2동 삼성아파트 1동 406호

박미나

부산 동래구 명장2동 524-4번지 동국빌라 302호

하비브 울라

부산 금정구 장전동 산40번지

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 R0A-2003-000-10369-0(2007)

부처명 과학기술부

연구사업명 국가지정연구실사업(NRL)

연구과제명 다양한 기능을 갖는 고기능성 폴리이미드와 이를 활용한고내열성 나노하이브리드 합성 및 응용기술

주관기관 부산대학교

연구기간 2003년 06월 25일 ~ 2008년 06월 24일

특허청구의 범위

청구항 1

단분자 ($CH_3(CH_2)_{11}N(CH_3)_3Br$, $CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3Br$, $CH_3(CH_2)_{17}N(CH_3)_3Br$) 또는 블록 공중합체 (폴리(에틸렌 옥사이드)폴리(프로필렌옥사이드)-폴리(에틸렌 옥사이드)의 삼원 공중합체(poly(ethylene oxide)-*block*-poly(propylene oxide)-*block*-poly (ethylene oxide)) 및 이원 공중합체((poly(etylene oxide-poly(ethylethylene), PEO-PEE)) 계면활성제 중에서 선택한 어느 하나의 구조형성 주형과, 세공의 규칙적인 배열을 위한 구조형성 보조제 및 실리카 원(source) 또는 유기-무기 혼성 실리카 원 중에서 선택된 무기물 원(source)인 세공벽 형성 물질을 이용하여 산을 부가하지 않은 반응물의 솔-젤 반응과 자기조립 방법을 이용하여 제조한 것을 특징으로 하는 유기-무기 혼성 중간세공 분자체.

청구항 2

삭제

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 유기-무기 혼성 실리카 원은 1,2-비스(트리메톡시실릴)에탄, 1,4-비스(트리에톡시실릴)벤젠 또는 1,2-비스(트리메톡시실릴)에텐 중에서 선택한 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기-무기 혼성 중간세공 분자체.

청구항 4

삭제

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 구조형성 보조제로 무기염을 사용한 것을 특징으로 하는 유기-무기 혼성 중간세공 분자체.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 무기염은 NaCl, KCl, K_2SO_4, Na_2SO_4, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$, $AlCl_3$, $CrCl_3$, $ZrOCl_2$, $FeCl_3$, $SnCl_4$ 중에서 선택한 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기-무기 혼성 중간세공 분자체.

청구항 7

삭제

청구항 8

구조형성 주형, 세공의 규칙적인 배열을 위한 구조형성 보조제 및 세공벽 형성 물질을 이용하여 산을 부가하지 않은 반응물의 솔-젤 반응과 자기조립 방법을 이용하여 제조하며,

상기 솔-젤 반응과 자기조립 방법은,

상기 구조형성 주형을 물에 분산시키는 단계;

상기 무기염/실리콘을 0.01 내지 4의 비율로 부가하는 단계;

상기 세공벽 형성물질을 첨가하는 단계;

상기 혼합물을 교반없이 숙성시키는 단계;

상기 혼합물을 수화열 반응시켜 분말을 생성시키는 단계;

상기 생성된 분말을 건조하는 단계; 및

염산-에탄올 혼합용액 내에서 교반하여 주형으로 사용된 유기물을 제거하고, 건조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 특징으로 하는 유기-무기 혼성 중간세공 분자체의 제조방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 세공벽 형성 물질은 실리카 원(source), 유기-무기 혼성 실리카 원 중에서 선택된 무기물 원(source)인 것을 특징으로 하는 유기-무기 혼성 중간세공 분자체의 제조방법.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 유기-무기 혼성 실리카 원으로 1,2-비스(트리메톡시실릴)에탄, 1,4-비스(트리에톡시실릴)벤젠 또는 1,2-비스(트리메톡시실릴)에텐 중에서 선택된 것을 사용함을 특징으로 하는 유기-무기 혼성 중간세공 분자체의 제조방법.

청구항 11

청구항 8에 있어서,

상기 구조형성 주형은 단분자 ($CH_3(CH_2)_{11}N(CH_3)_3Br$, $CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3Br$, $CH_3(CH_2)_{17}N(CH_3)_3Br$) 또는 블록 공중합체(폴리(에틸렌 옥사이드)폴리(프로필렌옥사이드)-폴리(에틸렌 옥사이드)의 삼원 공중합체(poly(ethylene oxide)-*block*-poly(propylene oxide)-*block*-poly (ethylene oxide)) 및 이원 공중합체((poly(etylene oxide-poly(ethylethylene), PEO-PEE)) 계면활성제 중에서 선택한 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기-무기 혼성 중간세공 분자체의 제조방법.

청구항 12

청구항 8에 있어서,

상기 구조형성 보조제는 무기염인 것을 특징으로 하는 유기-무기 혼성 중간세공 분자체의 제조방법.

청구항 13

청구항 12에 있어서,

상기 무기염으로 NaCl, KCl, K_2SO_4, Na_2SO_4, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$, $AlCl_3$, $CrCl_3$, $ZrOCl_2$, $FeCl_3$, $SnCl_4$ 중에서 선택한 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기-무기 혼성 중간세공 분자체의 제조방법.

청구항 14

청구항 9에 있어서,

상기 숙성단계의 온도는 40℃이고, 상기 수화열 반응단계의 온도는 80℃인 것을 특징으로 하는 유기-무기 혼성 중간세공 분자체의 제조방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 유기-무기 혼성 중간세공 분자체와 그 제조 방법에 관한 것으로, 특히 주형으로 삼원 공중합체를 이용하고 무기염을 구조형성 보조제로 이용하며 중간세공벽을 구성하는 물질로 유기-무기 혼성 전구체를 이용하여 산이 부가되지 않은 조건에서 반응물들의 자기 조립에 의해 매우 규칙적이고 일정한 세공 크기를 가지는 유기-무기 혼성 중간세공 분자체와 그 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 중간세공 분자체는 친수성과 소수성 부분을 가지는 단 분자나 고분자 계면활성제가 수용액 상에서 자기조립하는 현상을 이용하고 세공벽을 이루는 물질로 실리카를 기본으로 하는 무기물을 이용하여 제조한다.

[0003] Asefa et al., Melde et al. 그리고 Inagaki et al.의 세 그룹은 단분자 계면활성제를 주형으로 하고 무기물로 실리카 전구체 내에 유기물이 가교되어 있는 것을 사용하여 강 염기성 조건하에서 중간세공벽 내에 유기그룹이 포함되어 있는 중간세공 분자체를 합성하였다.((a) Inagaki, S.; Guan, S.; Fukushima, Y.; Ohsuna, T.; Terasaki, O. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, *121*, 9611. (b) Melde, B. J.; Holland, B. T.; Blanford, C. F.; Stein, A. *Chem. Mater.* 1999, *11*, 3302. (c) Asefa, T.; MacLachian, M. J.; Coombs, N.; Ozin, G. A. *Nature* 1999, *402*, 867.)

[0004] 이후, 많은 연구자에 의해 여러 가지 유기물이 가교되어 있는 유기-무기 혼성 실리카 전구체(메탄, 에탄, 부탄, 에틸렌, 아세틸렌, 사이오펜, 바이사이오펜, 페닐, 바이페닐 그리고 그것들의 유도체가 가교된 트리 알콕시 실란)를 이용하여 여러 가지 세공구조(입방체, 육방체, 웜 구조)와 세공크기(2 ~ 5 nm)를 가지는 유기-무기 혼성 중간세공 분자체를 합성하였다. ((a) Lu, Y.; Fan, H.; Doke, N.; Loy, D. A.; Assink, R. A.; LaVan,D. A.; Brinker, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, *122*, 5258. (b) Dag, ; Yoshina-Ishii, C.; Asefa, T.; MacLachlan, M. J.; Grondey, H.; Coombs, N.; Ozin, G. A. *Adv. Funct. Mater.* 2001, *11*, 213. (c) Landskron, K.; Hatton, B. D.; Perovic D. D.; Ozin, G. A. *Science* 2003, *302*, 266. (d) Kapoor, M. P.; Inagaki, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2006, *79*, 1463.)

[0005] 상기 유기-무기 혼성 중간세공 분자체는 세공벽 내에 유기 그룹을 포함하고 있어서 순수한 실리카로 세공벽을 이루는 물질과 비교하여 소수성의 성격이 더 강하고, 더 유연한 세공벽을 가진다. 그리고 기능성을 가진 유기 그룹을 가짐으로써 다양한 응용가능성을 가진다. 그 응용 가능성으로는 반응의 촉매제, 선택적 흡착제, 크로마토그래피, 저유전 물질, 나노크기 물질 제조 등에 이용될 수 있다. ((a) Fukuoka, A.; Sakamoto, Y.; Guan, S.; Inagaki, S.; Sugimoto, N.; Fukushima, Y.; Hirahara, K.; Iijima, S.; Ichikawa, M. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, *123,* 3373. (b) Burleigh, M. C.; Dai, S.; Hagaman, E. W.; Lin, J. S. *Chem. Mater.* 2001, *13*, 2537. (c) Yang, Q.; Kapoor, M. P.; Inagaki, S. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, *124*, 9694. (d) Yamamoto, K.; Nohara, Y.; Tatsumi, T. *Chem. Lett.* 2001, 648. (e) Kapoor, M. P.; Bhaumik, A.; Inagaki, S.; Kuraoka, K.; Yazawa, T. *J. Mater. Chem.* 2002, *12*, 3078. (f) Bhaumik, A.; Kapoo, M. P.; Inagaki, S. *Chem. Commun.* 2003, 470. (g) Ying, J. Y.C.; Mehnert, P.; Wong, M.S. *Angew. Chem., Int. Ed.* 1999, *38*, 56. (h) Davis, M. E. *Nature* 2002, *417*, 813.)

[0006] 그러나, 단분자의 계면활성제를 이용한 중간세공 분자체의 세공크기는 5nm 이하의 값을 가진다. 그러므로, 세공 내에 거대분자의 도입이 어려웠다. 이러한 이유로, Frba et al.은 삼원 공중합체($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$)를 주형으로 사용하고 유기-무기 혼성 실리카 전구체를 무기원으로 사용하여 강한 산성 조건 하에서 육방체 구조의 세공 배열과 6.5 nm의 세공 크기를 가지는 중간 세공분자체를 합성하였다.(Muth, O; Schellbach, C.; Frba, M. *Chem. Commun.* 2001, 2032)

[0007] 또한, Matos et al.은 다른 삼원 공중합체($EO_{39}BO_{47}EO_{39}$)를 구조형성을 위한 주형으로 사용하고 1,2-비스(트리에톡시실릴)에탄{1,2-(bistriethoxysilyl)ethane}을 무기원으로 사용하여 강한 산성 조건 하에서 입방체 구조의 세공배열 구조를 가지고 12nm의 큰 세공 크기를 가지는 유기-무기 혼성 중간세공 분자체를 합성하였다. (Matos, J. R.; Kruk, M.; Mercuri, L. P.; Jeroniec, M.; Asefa, T.; Cooms, N.; Ozin, G. A.; Kamiyama, T.; Terasaki, O. *Chem. Mater.* 2002, *14*, 1903.)

[0008] 하지만, 두 그룹에 의해 합성된 중간 세공 분자체는 세공 크기를 확장하는데는 성공하였지만 세공이 규칙적으로 배열되지 못하였다.

[0009] 이후, Guo et al.에 의해 삼원 공중합체{P123 ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$) 또는 F127 ($EO_{106}PO_{70}EO_{106}$)}를 구조형성을 위한 주형으로 사용하고 세공벽을 형성하는 무기원으로 유기-무기 혼성 실리카[1,2-비스(트리에톡시실릴)에탄 {1,2-bis(triethoxysilyl)ethane})]을 사용하고 무기염으로 염화나트륨이나 황산포타슘을 구조형성 보조제로 사용하여 강한 산성 조건 하에서 육방체 또는 입방체의 매우 규칙적인 세공 배열과 최대 9.8 nm까지의 큰 세공을 가지는 유기-무기 혼성 중간세공 분자체를 합성하였다.

[0010] 전술한 바와 같이, 유기-무기 혼성 중간세공 분자체를 합성하기 위하여 단 분자 계면활성제나 공중합체를 구조형성을 위한 주형으로 이용하고 세공벽을 형성하는 무기물 원으로 유기 그룹이 가교되어 있는 유기-무기 혼성

실리카를 사용하여 강한 염기성 조건이나 강한 산성 조건 하에서 중간 세공분자체를 합성하였다. 이러한 강산이나 강염기의 부과는 결론적으로 시료 제조과정에서 산, 염기의 폐액을 생산하게 된다. 이러한 폐액은 환경적으로 강, 하천 등의 물을 오염시키는 원인이 될 뿐만 아니라, 합성시 유발되는 산 증기에 의해 대기와 인체에도 치명적일 것이다.

[0011] 따라서, 본 발명에서는 이러한 문제를 해결하기 위해서 중간세공 분자체 합성시 산이나 염기를 부가하지 않아 환경친화적인 합성법을 확립하였고, 그 합성법을 바탕으로 육방체 구조의 매우 규칙적인 세공 배열과 큰 세공크기를 가지고 합성 조건에 따라 세공의 크기를 4.6㎚에서 6.5㎚까지 조절하였다. 그리고 합성시 부가되는 산이나 염기의 시약을 줄임으로 인해 합성시 수반되는 폐액처리 등의 부가비용을 배제할 수 있어서 시료의 합성 원가를 절감할 수 있을 것이다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0012] 본 발명의 목적은 구조형성 주형으로 블록공중합체를 이용하고 유기-무기 혼성 실리카 전구체를 세공벽 형성 물질로 사용하여 산을 부가하지 않은 반응물로부터 유기-무기 혼성 중간세공 분자체와 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0013] 또한, 본 발명의 다른 목적은 여러 가지 무기염을 이용하여 나노미터 크기의 세공과 고 규칙성 세공배열을 가지고 높은 표면적을 가지는 유기-무기 혼성 중간세공 분자체와 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0014] 또한 본 발명의 목적은 여러 가지 무기염을 이용하여 나노미터 크기의 세공을 가지고 세공의 크기, 세공 부피를 조절할 수 있는 유기-무기 혼성 중간세공 분자체와 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0015] 또한 본 발명의 다른 목적은 중간세공 분자체 합성시 산이나 염기를 사용하지 않음으로서 환경 친화적인 유기-무기 혼성 중간세공 분자체와 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0016] 본 발명의 유기-무기 혼성 중간세공 분자체는 구조형성 주형, 세공의 규칙적인 배열을 위한 구조형성 보조제 및 세공벽 형성 물질을 솔-젤 반응과 자기조립 방법을 이용하여 제조한 것을 특징으로 한다.

[0017] 바람직하게, 상기 세공벽 형성 물질은 실리카 원(source) 또는 유기-무기 혼성 실리카 원 중에서 선택된 무기물원(source)일 수 있다.

[0018] 바람직하게, 유기-무기 혼성 실리카 원은 1,2-비스(트리메톡시실릴)에탄, 1,4-비스(트리에톡시실릴)벤젠 또는 1,2-비스(트리메톡시실릴)에텐 중에서 선택한 어느 하나일 수 있다.

[0019] 바람직하게, 상기 구조형성 주형은 단분자 ($CH_3(CH_2)_{11}N(CH_3)_3Br$, $CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3Br$, $CH_3(CH_2)_{17}N(CH_3)_3Br$) 또는 블록 공중합체 (폴리(에틸렌 옥사이드)폴리(프로필렌옥사이드)-폴리(에틸렌 옥사이드)의 삼원 공중합체 (poly(ethylene oxide)-*block*-poly(propylene oxide)-*block*-poly (ethylene oxide)) 및 이원 공중합체 ((poly(etylene oxide-poly(ethylethylene), PEO-PEE)) 계면활성제 중에서 선택한 어느 하나일 수 있다.

[0020] 바람직하게, 상기 구조형성 보조제로 무기염을 사용할 수 있다.

[0021] 바람직하게, 상기 무기염은 NaCl, KCl, K_2SO_4, Na_2SO_4, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$, $AlCl_3$, $CrCl_3$, $ZrOCl_2$, $FeCl_3$, $SnCl_4$ 중에서 선택한 어느 하나일 수 있다.

[0022] 또한, 유기-무기 혼성 중간세공 분자체의 제조방법은 상기 구조형성 주형을 물에 분산시키는 단계와; 상기 무기염/실리콘을 0.01 내지 4의 비율로 부가하는 단계와; 상기 세공벽 형성물질을 첨가하는 단계와; 상기 혼합물을 교반없이 숙성시키는 단계와; 상기 혼합물을 수화열 반응시켜 분말을 생성시키는 단계와; 상기 생성된 분말을 건조하는 단계와; 염산-에탄올 혼합용액 내에서 교반하여 주형으로 사용된 유기물을 제거하고, 건조하는 단계; 를 포함한다.

효 과

[0023] 상기의 구성에 의하면, 주형으로 삼원 공중합체를 이용하고 무기염을 구조형성 보조제로 이용하고 세공벽을 구성하는 물질로 유기-무기 혼성 전구체를 이용하여 산이 부가되지 않은 조건에서 매우 규칙적이고 일정한 세공

크기를 가지는 유기-무기 혼성 중간세공 분자체를 합성함으로써 산용액과 같은 폐용액의 생성을 배제하여 환경 친화적인 합성법으로 고도 규칙성을 가지는 유기-무기 혼성 중간세공 분자체를 합성할 수 있다.

[0024] 그리고, 그 합성법을 바탕으로 육방체 구조의 매우 규칙적인 세공 배열과 큰 세공크기를 가지고 합성 조건에 따라 세공의 크기를 4.6㎚에서 6.5㎚까지 조절하였다. 그리고 합성시 부가되는 산이나 염기의 시약을 줄임으로 인해 합성시 수반되는 폐액처리 등의 부가비용을 배제할 수 있어서 시료의 합성 원가를 절감할 수 있다.

[0025] 그리고, 여러 가지 무기염의 첨가에 따라 세공크기, 세공 부피, 표면적을 조절할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0026] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예를 상세하게 설명한다. 본 발명의 이해를 위해 본 발명에서 사용되는 용어는 다음과 같이 정의한다.

먼저, "구조형성 주형"은 "구조를 형성하는데 사용되는 주형(template)"을 의미하고, "구조형성 보조제"는 "구조를 형성하는데 사용되는 보조제"이며, "세공벽 형성 물질"은 "미세 다공성 벽을 형성하는 물질"을 의미한다.

[0027] 본 발명은 유기-무기 혼성 중간세공 분자체의 합성시 삼원 공중합체를 이용하고, 무기염을 구조형성 보조제로 이용하며, 중간세공벽을 구성하는 물질로 유기-무기 혼성 전구체를 이용하여 산이 부가되지 않은 조건에서 반응물들의 자기 조립에 의해 매우 규칙적이고 일정한 세공 크기를 가지는 유기-무기 혼성 중간세공 분자체를 제조하였다. 그리고 여러 가지 무기염의 첨가에 따라 세공크기, 세공 부피, 표면적을 조절하였다.

[0028] 무기물계 중간세공 분자체는 여러 가지 무기물에 의해 세공벽을 형성할 수 있다. 바람직하게는 세공벽 형성물질로서 실리카 원(source), 유기-무기 혼성 실리카 원 중에서 선택된 무기물 원을 이용하여 얻어진 것이다.

[0029] 실리카 원의 구체적인 예로는 테트라에톡시실란(TEOS)을 들 수 있으며, 유기 혼성 실리카 원의 구체적인 예로는, 1,2-비스(트리메톡시실릴)에탄, 1,4-비스(트리에톡시실릴)벤젠 또는 1,2-비스(트리메톡시실릴)에텐을 들 수 있다.

[0030] 표면적이 아주 높고 나노미터 크기의 규칙적인 세공을 가지는 유기-무기혼성 중간세공 분자체의 제조과정의 일예를 도 1에 개략적으로 나타내었는바, 이는 무기물 원으로서 유기-무기 혼성 실리카 원을 사용한 경우를 도시한 경우이나, 이에 한정되는 것이 아님은 물론이다.

[0031] 도 1에 나타낸 바와 같이, 무기물계 중간세공 분자체는 무기물 원(일예로서 유기-무기 혼성 실리카원)을 세공벽 형성 물질로 하고, 주형으로서 계면활성제 또는 블록공중합체를 사용하며 무기염 존재 하에서 솔-젤과 자기조립 과정을 거쳐 실리카와 주형 혼성체를 형성한다.

[0032] 이때 주형으로 사용될 수 있는 계면활성제의 일예로는 $CH_3(CH_2)_{11}N(CH_3)_3Br$, $CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3Br$, $CH_3(CH_2)_{17}N(CH_3)_3Br$ 등이 있고, 블록공중합체의 일예로는 폴리(에틸렌 옥사이드)폴리(프로필렌옥사이드)-폴리(에틸렌 옥사이드)의 삼원 공중합체(poly(ethylene oxide)-*block*-poly(propylene oxide)-*block*-poly(ethylene oxide), 이하 PEO-PPO-PEO 블록공중합체) 및 이원 공중합체((poly(etylene oxide-poly(ethylethylene), PEO-PEE) 등을 들 수 있으며, 바람직하기로는 수평균분자량이 5800 정도인 PEO-PPO-PEO 블록 공중합체를 들 수 있다.

[0033] 이와 같이 유기-무기 혼성 실리카와 주형 혼성체의 형성은 산을 부가하지 않은 반응물을 가지고 수행되며, 40°C에서 숙성한 다음 80°C에서 수화열 반응시킨다.

[0034] 이와 같은 가열반응을 통해 유기-무기 혼성 중간세공 분자체를 얻은 다음, 80 내지 100℃ 정도에서 건조한다. 그리고, 염산-에탄올 혼합용액으로 주형을 제거하면, 유기-무기-혼성 실리카 벽을 가지며 표면적이 950㎡/g이상, 바람직하게는 957㎡/g의 표면적을 가지며 나노크기이면서 규칙적으로 배열된 세공을 갖는 무기물계 중간세공 분자체를 얻을 수 있다.

[0035] 세공벽 형성물질로 사용된 실리카 원, 구체적으로 1,2-비스(트리메톡시실릴)에탄을 세공벽 형성물질로 한 경우의 세공벽 형성의 메카니즘을 도 2에 도시한바, 1,2-비스(트리메톡시실릴)에탄은 우선적으로 수용액에서 가수분해반응을 하고(단계 1), 이어서 실란올 간의 탈수반응이 일어나면서 -Si-O-Si- 결합이 이루어지며 이들이 가교되어 세공벽을 형성한다(단계 2).

[0036] 이와 같이 형성되는 무기물계 중간세공 분자체는 도 3에 나타낸 바와 같이, 육방체, 입방체, 층상 또는 무질서

한 구조의 세공 배열을 가질 수 있다.

[0037] 상기 제조한 유기-무기 혼성 중간세공 분자체는 저각 엑스선 산란, 투과 전자 현미경, 질소 등온 흡착-탈착, 주사 전자 현미경, 탄소와 실리콘 고체 상태 핵자기공명, 열중량 분석을 통하여 물질의 세공 구조, 크기, 입자 모양, 세공벽 구성 물질, 열적 안정성 등을 알 수 있다.

[0038] 이하 본 발명을 실시 예에 의거 상세히 설명하면 다음과 같은바, 본 발명이 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0039] 실시예

[0040] **유기-무기 혼성 실리카 중간세공 분자체의 제조**

[0041] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 규칙적인 육방체 구조의 세공배열을 하는 유기-무기 혼성 실리카 중간세공 분자체 합성과정을 보여주는 순서도이다. 이를 참조하여 실리카 중간세공 분자체의 합성과정을 설명하면, 먼저 삼원 공중합체($PE_{20}PO_{70}PE_{20}$, 수평균분자량 5,800) 1.5g을 물 50g에 녹인다(단계 S41). 그리고, 여러 가지 무기염은 무기염/실리콘의 비를 0.01에서 4까지 다양하게 부가한다(단계 S42). 다음, 1,2-비스(트리메톡시실릴)에탄 1.96 ml를 첨가한다(단계 S43). 그리고 40°C에서 교반없이 24시간 동안 방치한다(단계 S44). 그리고 80℃에서 24시간 동안 반응시킨다(단계 S45). 거름과 세척을 거쳐 분말시료를 얻은 다음, 이를 80℃에서 건조한다(단계 S46). 그리고 염산-에탄올 용액(부피비,3/100) 내에서 교반하여 주형으로 사용된 유기물을 제거한다(단계 S47). 그리고 거름과 세척 후, 80°C에서 건조한다(단계 S48). 마침내 표면적이 543에서 957㎡/g 정도이고 규칙적인 육방체 구조의 세공배열을 가지며 세공의 크기가 4.6에서 6.5 ㎚로 조절된 유기-무기 혼성 실리카 중간세공 분자체를 얻었다.

[0042] **생성 물질의 확인 및 평가**

[0043] 이와 같이 얻어진 시료에 대해 세공 구조와 세공의 높은 배열정도를 관찰하기위해 저각 엑스선 산란(SAXS) 패턴을 측정하였다. 도 5는 반응물 내에서 염화나트륨(NaCl) 대 실리콘(Si)의 비를 4로 고정하고 여러 가지 무기염의 종류와 실리콘(Si)의 비를 0.1로 하였을 때 저각 엑스선 산란(SAXS) 패턴을 보여준다. 이 결과에 따르면, 모두 육방체 구조를 나타내는 (100), (110), (200)의 특정 피크들을 보여준다. 이것은 중간 크기 세공들이 매우 규칙적인 육방체 구조의 배열을 하고 있음을 보여준다. 다만, 알루미늄(Al)과 크롬(Cr)을 무기염으로 사용하였을 때는 조금 낮은 세공 배열의 규칙도를 나타낸다. 도 6은 염화나트륨(NaCl)이나 지르코늄(Zr), 알루미늄(Al)의 무기염을 각각 단독으로 사용하였을 때의 저각 엑스선 산란(SAXS) 패턴을 보여준다. 특정한 피크가 없는 것으로 보아 이 시료들은 매우 낮은 규칙도를 가진 세공배열을 가짐을 알 수 있다. 특히, 도 6에서 무기염으로 알루미늄(Al)과 지르코늄 (Zr)을 단독으로 사용하여 합성한 시료는 도 5에서 반응물 내 염화나트륨(NaCl) 대 실리콘(Si)의 비를 4로 고정하고 알루미늄(Al)이나 지르코늄(Zr) 대 실리콘(Zr)의 비를 0.1로 하였을 때보다 훨씬 낮은 세공배열 규칙도를 보인다. 이것은 도 5에서 보여주는 저각 엑스선 산란(SAXS) 패턴의 결과와 같이, 염화나트륨(NaCl)과 여러 가지 다른 종류의 무기염을 같이 사용하고 산을 부가하지 않은 반응용액을 가지고 합성한 유기-무기 혼성 중간세공 분자체가 월등히 높은 세공배열의 규칙성을 보여준다는 것을 확인할 수 있다.

[0044] 도 7은 반응물 내에 염화나트륨(Na) 대 실리콘(Si)의 비를 4로 고정하고 크롬(Cr) 대 실리콘(Si)의 비를 0.01에서 0.1까지 변화 시켰을 때 유기-무기 혼성 중간세공 분자체의 세공배열의 구조와 규칙도를 보여주는 저각 엑스선 산란(SAXS) 패턴이다. 도시된 바와 같이, 크롬(Cr) 대 실리콘(Si)의 비가 0.025일 때 피크세기가 가장 높은 것으로 보아, 이 비율에서 세공이 가장 규칙적으로 배열되어 있음을 알 수 있다.

[0045] 도 8은 질소 등온 흡착/탈착 곡선인 바, 이는 일정한 세공크기를 가지는 전형적인 중간세공 분자체에 대한 곡선 모양을 보여준다. 그리고, 도 9는 도 8의 측정으로부터 얻은 유기-무기 혼성 중간세공 분자체의 구조적 특성에 대한 값을 나타내었다. 여러 가지 무기염을 사용하였을 때 표면적은 543 m^2g^{-1}에서 957 m^2g^{-1}, 세공 부피는 0.42에서 1.12 cm^3g^{-1}, 세공 크기는 4.6에서 6.5 ㎚, 그리고 미세 세공 부피는 0.08 cm^3g^{-1}에서 0.29 cm^3g^{-1}까지 변화시킬 수 있었다. 무기염으로 지르코늄(Zr)과 염화나트륨(NaCl)을 사용한 경우 가장 큰 표면적(957 m^2g^{-1})과 세공부피(1.12 cm^3g^{-1}) 그리고 세공크기(6.5 ㎚)를 갖는 것을 알 수 있다.

[0046] 도 10은 반응물 내에 염화나트륨(Na) 대 실리콘(Si)의 비를 4로 고정하고 여러 가지 무기염 대 실리콘(Si)의 비를 0.01과 0.1일 때 유기-무기 혼성 중간세공 분자체의 세공배열의 구조와 크기를 보여주는 투과 전자현미경

(TEM) 사진이다. 이 사진은 매우 규칙적인 육방체 세공구조와 일정한 세공크기를 보여준다. 이와 같은 도 10의 사진은 매우 규칙적인 육방체 구조의 세공 배열과 중간 크기의 세공을 가짐을 보여주는 도 5와 도 8의 저각 엑스선 산란 (SAXS) 패턴과 질소 등온 흡착/탈착 곡선의 결과와 일치한다.

[0047] 도 11은 반응물 내에 염화나트륨(Na) 대 실리콘(Si)의 비를 4로 고정하고 여러 가지 무기염 대 실리콘(Si)의 비가 0.1일 때 유기-무기 혼성 중간세공 분자체의 입자모양과 크기를 보여주는 주사 전자현미경(SEM) 사진이다. 도 11의 (a)에 나타난 바와 같이, 지르코늄(Zr)/염화나트륨(NaCl)이 무기염으로 부가되었을 때 합성된 시료는 무정형의 입자 모양을 가진다. 그리고 나머지 시료들은 둥근 입자나 짧은 막대기 모양의 입자 모양을 가진다. 특히 도 11의 (c)에 나타난 바와 같이, 주석(Sn)/염화나트륨(NaCl)이 무기염으로 부가되었을 때 합성된 시료는 약 0.4마이크로미터(㎛) 지름과 20마이크로미터(㎛) 이상의 길이를 가지는 섬유입자 모양도 형성되는 것을 알 수 있다.

[0048] 도 12는 대표적으로 측정한 알루미늄(Al) 또는 지르코늄(Zr)과 염화나트륨(NaCl)이 각각 무기염으로 부가된 반응물을 가지고 합성한 시료의 탄소와 실리콘의 고체 상태 핵자기공명 스펙트라이다. 탄소의 고체 상태 핵자기공명 스펙트라에서 5.1ppm의 피크는 (-Si*C*H$_2$*C*H$_2$Si-)의 결합을 나타낸다. 그리고 Si의 고체 상태 핵자기공명 스펙트라에서, -48.7ppm, -56.5ppm, -64.0ppm 세 개의 피크는 각각C-*Si*(OH)$_2$(OSi)(T^1), C-*Si*(OH)(OSi)$_2$(T^2), C-*Si*(OSi)$_3$(T^3)의 환경에 있는 Si을 나타낸다. 이러한 결과는 세공벽을 구성하는 실리카원으로 사용한 유기-무기 혼성 실리카 전구체는 중간세공 분자체 합성 동안 손상없이 세공벽을 잘 구성하고 있음을 보여준다.

[0049] 도 13은 대표적으로 측정한 지르코늄(Zr)과 염화나트륨(NaCl)을 무기염으로 사용하여 합성한 유기-무기 혼성 실리카 중간세공 분자체의 열중량 분석 곡선이다. 중간세공 분자체 합성시 주형으로 사용된 삼원 공중합체를 제거하지 않은 시료와 제거한 시료 두 가지 모두에서, 120°C 이하에서 약간의 무게 감소는 물리흡착한 물의 탈착 때문이다. 주형을 제거하지 않은 시료에서, 120°C ~450 °C사이 온도에서 약 38%의 무게 감소는 주형의 연소에 의한 것이다. 주형을 제거한 시료의 경우는 약 7%의 무게 감소만이 나타났다. 이것은 완전히 제거되지 않고 남은 소량의 주형이 연소함에 따라 나타나는 현상이다. 그리고, 세공벽을 구성하는 유기 그룹인 에탄의 분해에 의해서도 나타날 수 있다. 650°C까지의 더 고온에서는 에탄 유기 그룹이 완전히 연소하고 실리카만이 남게 된다.

[0050] 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시 예를 중심으로 설명하였지만, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 변경이나 변형을 가할 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위는 상기한 실시 예에 국한되어서는 안 되며, 이하에 서술되는 특허 청구범위에 의해 결정되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0051] 도 1은 표면적이 아주 높고 나노미터 크기의 규칙적인 세공을 가지는 유기-무기혼성 중간세공 분자체의 제조과정에 관한 개략도.

[0052] 도 2 1,2-비스(트리메톡시실릴)에탄을 세공 벽 형성물질로 한 경우의 세공 벽 형성의 메카니즘을 나타낸 개략도.

[0053] 도 3은 무기물계 중간세공 분자체의 대표적 구조.

[0054] 도 4는 본 발명의 일 예에 따라 규칙적인 육방체 구조의 세공배열을 하는 유기-무기 혼성 실리카 중간세공 분자체 합성과정을 보여주는 순서도.

[0055] 도 5는 본 발명 유기-무기 혼성 실리카 중간세공 분자체 합성 시 염화나트륨 대 실리콘의 비를 4로 고정하고 부가된 여러 가지 무기염의 종류에 따라 얻은 중간세공 분자체의 저각 엑스선 산란 패턴.

[0056] 도 6은 본 발명 유기-무기 혼성 실리카 중간세공 분자체 합성시 무기염으로 알루미늄 이온, 지르코니움 이온 또는 염화 나트륨 이온을 각각 단독으로 사용하였을 때 중간세공 분자체의 저각 엑스선 산란 패턴.

[0057] 도 7은 본 발명 유기-무기 혼성 실리카 중간세공 분자체 합성 시 염화나트륨 대 실리콘의 비를 4로 고정하고 부가된 크롬 무기염 대 실리콘의 비를 다양하게 변화 시켜 얻은 중간세공 분자체의 저각 엑스선 산란 패턴.

[0058] 도 8은 본 발명 유기-무기 혼성 실리카 중간세공 분자체 합성 시 염화나트륨 대 실리콘의 비를 4로 고정하고 부가된 여러 가지 무기염의 종류에 따라 얻은 중간세공 분자체의 질소 등온 흡착/탈착 곡선.

[0059] 도 9는 본 발명 유기-무기 혼성 실리카 중간세공 분자체 합성 시 염화나트륨 대 실리콘의 비를 4로 고정하고 부가된 다양한 무기염 대 염화나트륨의 비를 0.1이나 0.01의 조건으로 하여 얻은 중간세공 분자체에 대한 표면적, 중간세공 부피, 중간세공 크기, 미세세공 부피의 값.

[0060] 도 10은 본 발명 유기-무기 혼성 실리카 중간세공 분자체 합성 시 염화나트륨 대 실리콘의 비를 4로 고정하고 부가된 여러 가지 무기염의 종류에 따라 얻은 중간세공 분자체의 투과 전자현미경 사진.

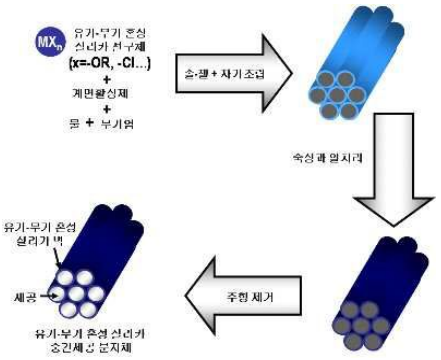
[0061] 도 11은 본 발명 유기-무기 혼성 실리카 중간세공 분자체 합성 시 염화나트륨 대 실리콘의 비를 4로 고정하고 부가된 여러 가지 무기염의 종류에 따라 얻은 중간세공 분자체의 주사 전자현미경 사진.

[0062] 도 12는 본 발명 유기-무기 혼성 실리카 중간세공 분자체 합성 시 염화나트륨 대 실리콘의 비를 4로 고정하고 무기염으로 지르코늄 이온과 알루미늄 이온을 부가하여 얻은 중간세공 분자체의 탄소와 실리콘에 대한 고체 상태 핵자기공명 스펙트라.

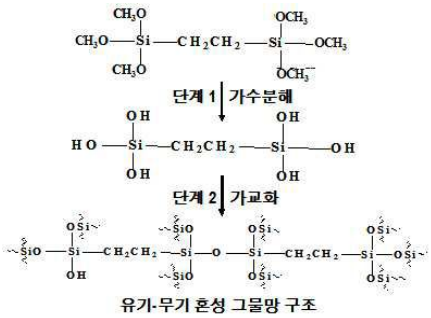
[0063] 도 13은 본 발명 유기-무기 혼성 실리카 중간세공 분자체 합성 시 염화나트륨 대 실리콘의 비를 4로 고정하고 무기염으로 지르코늄 이온을 부가하여 얻은 중간세공 분자체의 열중량 분석 곡선.

도면

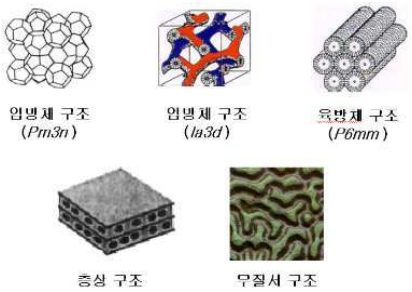
도면1



도면2



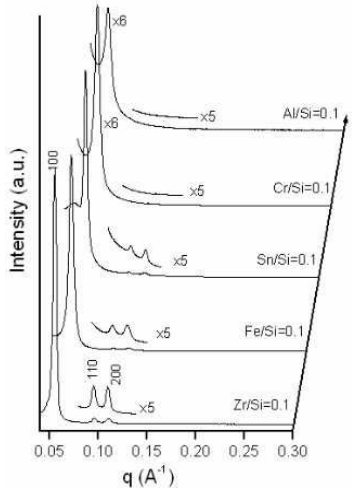
도면3


입방체 구조
(Pm3n)
입방체 구조
(Ia3d)
육방체 구조
(P6mm)
층상 구조
무질서 구조

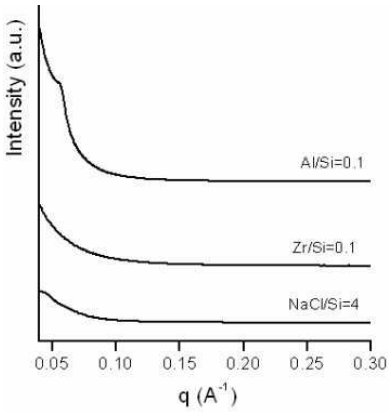
도면4

시 작
삼중공중합체 ($PE_{20}PO_{70}PE_{20}$)를 증류수에 용해
S41
교반
여러가지 무기염 첨가
S42
교반
1,2-비스(트리메톡시실릴)에탄 첨가
S43
교반
40 °C에서 24 시간 방치
S44
80 °C에서 24 시간 반응
S45
거름, 세척, 건조
S46
메탄올 용매하에서 수열처리
S47
거름, 세척, 건조
S48
종 료

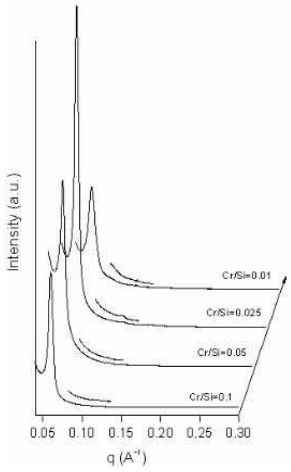
도면5


Intensity (a.u.)
100
110
200
x6
x5
Al/Si=0.1
Cr/Si=0.1
Sn/Si=0.1
Fe/Si=0.1
Zr/Si=0.1
0.05
0.10
0.15
0.20
0.25
0.30
q (A^{-1})

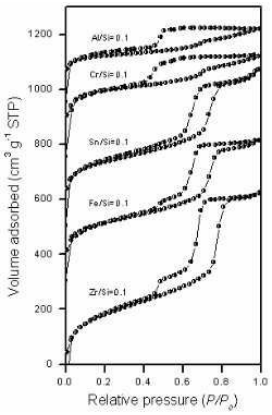
도면6


Intensity (a.u.)
Al/Si=0.1
Zr/Si=0.1
NaCl/Si=4
0.05
0.10
0.15
0.20
0.25
0.30
q (A-1)

도면7


Intensity (a.u.)
Cr/Si=0.01
Cr/Si=0.025
Cr/Si=0.05
Cr/Si=0.1
0.05
0.10
0.15
0.20
0.25
0.30
q (A-1)

도면8


Volume adsorbed (cm3 g-1 STP)
Al/Si=0.1
Cr/Si=0.1
Sn/Si=0.1
Fe/Si=0.1
Zr/Si=0.1
0
200
400
600
800
1000
1200
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Relative pressure (P/Po)

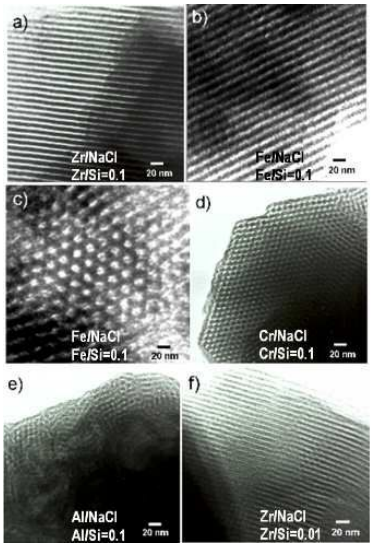
도면9

Table 1. 다양한 무기염을 이용하여 합성한 유기-무기 혼성 중간세공 분자체의 구조적 특성 값들

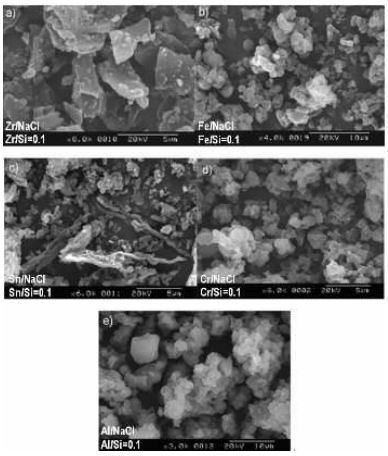
무기염	M(Zr, Fe, Sn, Cr, Al)/Si [mol.]	표면적[a] [$m^2 g^{-1}$]	세공 부피[b] [$cm^3 g^{-1}$]	세공 크기[c] [nm]	미세세공 부피[d] [$cm^3 g^{-1}$]
Zr/NaCl	0.1	957	1.12	6.5	0.14
Fe/NaCl	0.1	716	0.80	5.9	0.13
Sn/NaCl	0.1	740	0.89	5.9	0.08
Cr/NaCl	0.1	786	0.57	4.6	0.29
Al/NaCl	0.1	543	0.42	5.1	0.21
Zr/NaCl	0.01	794	0.78	6.4	0.20

[a] Multipoint surface area calculated at relative pressure of P/P_0 = 0.05-0.25.
[b] Total pore volume determined by the N_2 amount adsorbed at the highest P/P_0 (0.99).
[c] Calculated by the conventional BJH method.
[d] Calculated by t-plot method using experimental points at relative pressure of P/P_0 = 0.10-0.20.

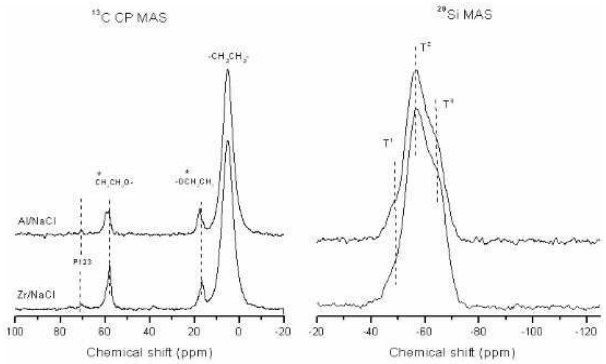
도면10



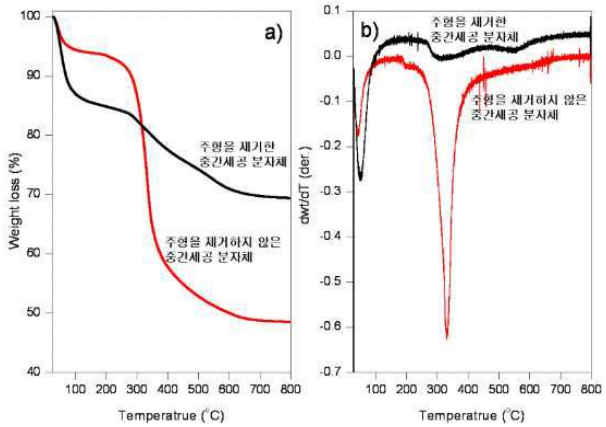
도면11



도면12


13C CP MAS
29Si MAS
-CH2CH2-
Al/NaCl
Zr/NaCl
P123
T2
T1
T3
Chemical shift (ppm)
Chemical shift (ppm)

도면13


a)
b)
주형을 제거한
중간세공 분자체
주형을 제거하지 않은
중간세공 분자체
Weight loss (%)
dwt/dT (der.)
Temperatrue (°C)
Temperatrue (°C)