



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년06월11일  
(11) 등록번호 10-1528400  
(24) 등록일자 2015년06월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07F 7/18 (2006.01) C07F 3/06 (2006.01)  
C07F 7/10 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2013-0050469  
(22) 출원일자 2013년05월06일  
심사청구일자 2013년05월06일  
(65) 공개번호 10-2014-0131651  
(43) 공개일자 2014년11월14일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020030074044 A  
KR1020090098377 A  
KR1020000016770 A  
JP2007501815 A

(73) 특허권자  
한국지질자원연구원  
대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)  
(72) 발명자  
이승우  
대전 중구 태평로 55, 410동 82호 (태평동, 삼부 4단지아파트)  
사후 프락카슈 쉐드라  
대전 유성구 과학로 124  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인 무한

전체 청구항 수 : 총 12 항

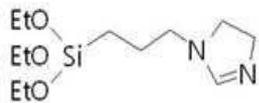
심사관 : 방성철

(54) 발명의 명칭 금속-트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란 복합체 및 이의 제조방법

(57) 요약

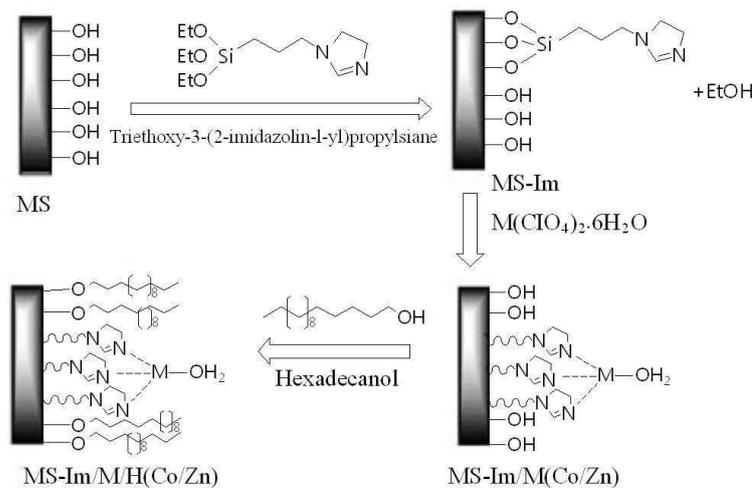
본 발명은 목적 물질의 제거에 활용 가능한 복합체에 관한 것으로서, 본 발명의 금속-Im 복합체는 금속 및 하기 화학식 1로 표시되는 트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란을 포함하며,

[화학식1]



상기 금속-Im 복합체의 제조방법으로서, 용매에 금속 전구체를 첨가하여 용해시키는 단계; 상기 용해된 금속 전구체 수용액에 상기 화학식 1로 표시되는 트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란을 첨가하여 금속-Im 복합체를 제조하는 단계; 및 상기 금속-Im 복합체를 냉각 및 건조하는 단계;를 포함한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**장영남**

대전 유성구 대덕대로541번길 68, 102동 801호 (도룡동, 현대아파트)

**채수천**

서울 송파구 송파대로32길 15, 101동 1306호 (가락동, 가락금호아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GP2010-018

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 산업기술연구회

연구사업명 일반사업

연구과제명 산업부산물을 이용한 CO2 저감 및 자원실용화 기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2010.01.01 ~ 2014.12.31

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

금속; 및

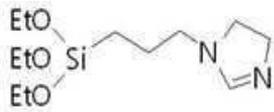
하기 화학식 1로 표시되는 트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란;

을 포함하고,

입자 크기가 1 내지 100 nm 인 것인,

금속-트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란 복합체.

[화학식 1]



**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

상기 금속은 Zn, Co, Ni 및 Fe로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 금속을 포함하는 것인, 금속-트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란 복합체.

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

제 1 항에 있어서,

상기 금속과 상기 화학식 1로 표시되는 트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란은 배위공유결합에 의해 결합되는 것인, 금속-트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란 복합체.

**청구항 5**

용매에 금속 전구체를 첨가하여 용해시키는 단계;

상기 용해된 금속 전구체 수용액에 하기 화학식 1로 표시되는 트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란을 첨가하여 금속-트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란 복합체를 제조하는 단계; 및

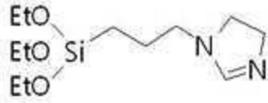
상기 금속-트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란 복합체를 냉각 및 건조하는 단계;

를 포함하고,

입자 크기가 1 내지 100 nm 인 것인,

금속-트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란 복합체의 제조방법.

[화학식 1]



**청구항 6**

제 5 항에 있어서,

상기 용매는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올 및 이들 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함하는 것인, 금속-트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란 복합체의 제조방법.

**청구항 7**

제 1 항 내지 제 2 항, 제 4 항 중 어느 한 항의 금속-트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란 복합체; 및 다공성 실리카;

를 포함하는 금속-트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란-실리카 복합체.

**청구항 8**

제 7 항에 있어서,

상기 다공성 실리카는 평균 기공 크기가 1 내지 100 nm 인 것인, 금속-트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란-실리카 복합체.

**청구항 9**

제 7 항에 있어서,

입자 크기가 10 nm 내지 100 μm 인 것인, 금속-트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란-실리카 복합체.

**청구항 10**

제 7 항에 있어서,

상기 실리카 표면상의 -OH 기에 결합된 계면활성제를 더 포함하는 것인, 금속-트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란-실리카 복합체.

**청구항 11**

제 10 항에 있어서,

상기 계면활성제는 헥사데칸올, 1-데칸올, 1-펜타데칸올, 폴리에틸렌-블록-폴리(에틸렌글리콜), 2,4,7,9-테트라메틸-5-데킨-4,7-다이올에톡실레이트 및 Brij<sup>®</sup> 4로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함하는 것인, 금속-트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란-실리카 복합체.

**청구항 12**

제 10 항에 있어서,

상기 계면활성제의 함량이 다공성 실리카 대비 1 내지 500 중량부인, 금속-트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란-실리카 복합체.

**청구항 13**

용매에 다공성 실리카를 첨가하여 용해시키는 단계;

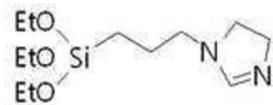
상기 용해된 다공성 실리카 수용액에 하기 화학식 1로 표시되는 트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란을 첨가하여 트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란-실리카 복합체를 형성하는 단계;

금속 전구체 수용액에 상기 트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란-실리카 복합체를 첨가하여 금속-트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란-실리카 복합체를 제조하는 단계; 및

상기 금속-트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란-실리카 복합체에 계면활성제를 첨가하여 혼합하는 단계;

를 포함하는 금속-트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란-실리카 복합체의 제조방법.

[화학식 1]



**발명의 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 금속 및 트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란을 포함하는 금속-트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란 복합체에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 최근 복합체에 관한 연구가 매우 활발히 진행되고 있다. 두 가지 이상의 물질을 결합하여 제조한 복합체를 이용하여, 각 구성 물질이 가지는 특성을 동시에 활용할 수 있어 전자재료, 환경기술 등에 있어 이러한 연구가 진행되고 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0003] (특허문헌 0001) 출원번호 10-2008-0087399호 및 출원번호 10-2011-0088347호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0004] 본 발명의 목적은, 금속-트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란 복합체(이하, '금속-Im 복합체') 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

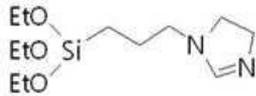
[0005] 본 발명의 다른 목적은, 상기 금속-Im 복합체를 포함하는 금속-트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란-실리카 복합체(이하, '금속-Im-실리카 복합체') 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 또 다른 목적은, 목적물질의 분리, 회수 및 재생이 용이한 금속-Im-실리카 복합체 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0007] 본 발명의 금속-Im 복합체는 금속 및 하기 화학식 1로 표시되는 트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란을 포함한다.

[0008] [화학식 1]



[0009]

[0010] 상기 금속은 Zn, Co, Ni 및 Fe로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 금속을 포함할 수 있다.

[0011] 상기 금속-Im 복합체는 입자 크기가 1 내지 100 nm 일 수 있다.

[0012] 상기 금속과 상기 화학식 1로 표시되는 트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란은 배위공유결합에 의해 결합되는 것일 수 있다.

[0013] 본 발명의 금속-Im 복합체의 제조방법은 용매에 금속 전구체를 첨가하여 용해시키는 단계; 상기 용해된 금속 전구체 수용액에 상기 화학식 1로 표시되는 트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란을 첨가하여 금속-Im 복합체를 제조하는 단계; 및 상기 금속-Im 복합체를 냉각 및 건조하는 단계;를 포함한다.

[0014] 상기 용매는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올 및 이들 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0015] 본 발명의 금속-Im-실리카 복합체는, 상기 금속-Im 복합체; 및 다공성 실리카;를 포함한다.

[0016] 상기 다공성 실리카는 평균 기공 크기가 1 내지 100 nm 일 수 있다.

[0017] 상기 금속-Im-실리카 복합체의 입자 크기가 10 nm 내지 100 μm 일 수 있다.

[0018] 상기 금속-Im-실리카 복합체는 실리카 표면상의 -OH 기에 결합 된 계면활성제를 더 포함할 수 있다.

[0019] 상기 계면활성제는 헥사데칸올(Hexadecanol), 1-데칸올(1-Decanol), 1-펜타데칸올(1-Pentadecanol), 폴리에틸렌-블록-폴리(에틸렌글리콜)(Polyethylene-block-poly(ethyleneglycol)), 2,4,7,9-테트라메틸-5-데킨-4,7-다이올에톡실레이트(2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyne-4,7-diolethoxyate) 및 Brij<sup>®</sup> 4로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0020] 상기 계면활성제의 함량은 다공성 실리카 대비 1 내지 500 중량부 일 수 있다.

[0021] 본 발명의 금속-Im-실리카 복합체의 제조방법은 용매에 다공성 실리카를 첨가하여 용해시키는 단계; 상기 용해된 다공성 실리카 수용액에 상기 화학식 1로 표시되는 트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란을 첨가하여 Im-실리카 복합체를 형성하는 단계; 금속 전구체 수용액에 상기 Im-실리카 복합체를 첨가하여 금속-Im-실리카 복합체를 제조하는 단계; 및 상기 금속-Im-실리카 복합체에 계면활성제를 첨가하여 혼합하는 단계;를 포함한다.

**발명의 효과**

[0022] 본 발명에 따르면, 금속-Im 복합체 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.

[0023] 본 발명에 따르면, 금속-Im-실리카 복합체 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.

[0024] 본 발명에 따르면, 금속-Im 복합체의 실리카 복합체로 고정화함에 따라, 금속-Im 복합체를 이용한 반응에서 이의 손실이 없고, 접촉면적의 증가로 인한 반응의 효율이 증가할 수 있다. 또한 회수 반응을 통하여 재사용이 가능한바, 비용절감과 친환경적인 공정을 수행할 수 있도록 한다.

**도면의 간단한 설명**

[0025]

도 1은 본 발명에 따른 금속-Im-실리카 복합체 합성의 도식도이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1 및 2로부터 제조된 Zn-Im-실리카 복합체(a) 및 Co-Im-실리카 복합체(b) 분말의 사진이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0026]

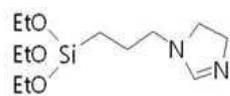
본 발명은, 금속-트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란 복합체(이하 금속-Im 복합체) 및 그 제조방법을 제공하며, 또한 상기 금속-Im 복합체를 포함하는 금속-Im-실리카 복합체 및 그 제조방법을 제공한다.

[0027]

본 발명의 금속-Im 복합체는 금속 및 하기 화학식 1로 표시되는 트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란을 포함한다.

[0028]

[화학식 1]



[0029]

상기 금속은 Zn, Co, Ni 및 Fe로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 금속을 포함할 수 있다. 다만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니고, 상기 예들 외에도 전이금속이면 적용이 가능할 수 있고, 특히 금속-Im 복합체의 용도 및 적용분야에 따라 적절한 금속이 선택될 수 있다.

[0031]

상기 금속-Im 복합체는 입자 크기가 1 내지 100 nm 일 수 있다. 상기 입자 크기가 1 nm 보다 작은 경우에는 금속-Im 복합체가 형성되지 않을 수 있으며, 100 nm 보다 큰 경우에는 합성된 금속-Im 들의 응집에 의해 촉매활성이 저하될 수 있다.

[0032]

상기 금속과 상기 화학식 1로 표시되는 트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란 간의 결합은 화학결합일 수 있다. 특히 배위공유결합일 수 있는데, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니나, 리간드로부터만 제공된 전자에 의한 결합인 배위공유결합에 의하여 중심 금속과 그 주위에 있는 리간드는 배위화합물을 형성하며, 특히 전이금속의 경우 전이금속착물을 형성할 수 있다.

[0033]

본 발명의 금속-Im 복합체의 제조방법은, 용매에 금속 전구체를 첨가하여 용해시키는 단계; 상기 용해된 금속 전구체 수용액에 상기 화학식 1로 표시되는 트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란을 첨가하여 금속-Im 복합체를 제조하는 단계; 및 상기 금속-Im 복합체를 냉각 및 건조하는 단계;를 포함한다.

[0034]

상기 금속 전구체는 Zn, Co, Ni 및 Fe로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 금속 전구체를 포함할 수 있다. 이들 금속 전구체 화합물은 니트레이트, 할로겐화물, 퍼클로레이트, 하이드록사이드 또는 테트라플루오로보레이트의 형태 등을 들 수 있으며, 예를 들면, 철 카보네이트(iron carbonate), 철 하이드록사이드(iron hydroxide), 철 클로라이드(iron chloride), 철 아세틸아세토네이트(iron acetylacetonate), 철 아세테이트(iron acetate), 철 니트레이트(iron nitrate), 코발트 하이드록사이드(cobalt hydroxide) 코발트 클로라이드(cobalt chloride), 코발트 아세틸아세토네이트(cobalt acetylacetonate), 코발트 아세테이트(cobalt acetate), 코발트 니트레이트(cobalt nitrate), 코발트 카보네이트(cobalt carbonate), 니켈 클로라이드(nickel chloride), 니켈 니트레이트(nickel nitrate), 니켈 아세틸아세토네이트(nickel acetylacetonate), 니켈 아세테이트(nickel acetate), 니켈 카보네이트(nickel carbonate), 아연 아세테이트(zinc acetate), 아연 아세틸아세토네이트(zinc acetylacetonate), 아연 니트레이트(zinc nitrate) 및 이들의 수화물 등에서 선택되는 하나 또는 그 이상을 사용할 수 있다.

[0035]

또한 금속으로 전환시 라디칼 메커니즘에 의하여 리간드를 제거하는 금속 전구체 화합물, 금속으로 전환시 완전히 제거될 수 있는 리간드를 함유하는 금속 전구체 화합물을 사용할 수 있다. 이외에도 중성 무기 리간드 또는 유기 리간드를 함유하는 복합 금속염(complex metal salt) 형태의 전구체를 사용할 수도 있으며, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0036]

더욱 구체적으로, 상기 금속 전구체는 바람직하게는, 코발트(II)아세테이트 테트라하이드레이트(cobalt(II) acetate tetrahydrate), 코발트(II)하이드록사이드(cobalt(II) hydroxide), 코발트(II)니트레이트 헥사하이드레

이트(Cobalt(II)Nitrate Hexahydrate), 코발트(II)클로라이드(Cobalt(II) Chloride), 코발트(II)클로라이드 헥사하이드레이트(Cobalt(II) Chloride Hexahydrate), 코발트(II)브로마이드(Cobalt(II) Bromide), 헥사아민코발트(III)클로라이드(Hexaammine Cobalt(III) Chloride) 코발트(II)퍼클로레이트(Cobalt(II) Perchlorate) 및 코발트(II)퍼클로레이트 헥사하이드레이트(Cobalt(II) Perchlorate Hexahydrate)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 코발트 금속 전구체일 수 있고, 아연 아세틸아세토네이트 모노하이드레이트(Zinc Acetylacetonate Monohydrate), 아연 아세테이트 디하이드레이트(Zinc Acetate dihydrate), 아연 니트레이트 헥사하이드레이트(Zinc Nitrate Hexahydrate), 아연 퍼클로레이트 헥사하이드레이트(Zinc Perchlorate Hexahydrate)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 아연 금속 전구체 일 수 있다.

[0037] 상기 용매는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올 및 이들 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0038] 본 발명의 금속-Im-실리카 복합체는, 상기 금속-Im 복합체; 및 다공성 실리카;를 포함한다. 구체적으로, 본 발명은 금속-트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란 복합체가 다공성 실리카 표면에 형성된 -OH기와 결합되어 있는 복합체를 제공한다.

[0039] 본 발명에 따른 상기 다공성 실리카란 기능성 고분자와의 강한 결합으로 인해 수용액 중에서 안정성이 탁월하고, 실질적으로 고분자가 접근할 수 있는 넓은 비표면적을 가진 다공성 물질로, 기능성 고분자의 담지량을 현저히 높이기 위해, 규칙적인 기공구조의 실리카 및 비규칙적인 기공구조의 실리카, 이들의 유도체, 이들의 혼합물 등을 바람직하게 선택할 수 있다.

[0040] 이러한 다공성 실리카와 결합된 형태를 가짐으로써, 반응 면적이 증가하여 반응 효율의 향상되고, 반응 후 회수가 가능하여 손실량을 줄일 수 있으며, 회수 후 재생 등에 있어서도 유리하다.

[0041] 상기 다공성 실리카는 표면에 친수성기를 포함할 수 있고, 상기 친수성기에 상기 금속-Im 복합체가 결합한 것일 수 있다. 이러한 친수성 기를 통한 결합에 의하여 금속-Im 복합체와 다공성 실리카의 연결이 가능하여 촉매의 회수 및 사용에 유리한 환경을 제공할 수 있다.

[0042] 상기 다공성 실리카는 평균 기공 크기가 1 내지 100 nm일 수 있다. 상기 다공성 실리카는 보다 큰 비표면적을 제공하여 더욱 많은 분자와 반응할 수 있어야 하므로 1 내지 100 nm 범위의 크기의 다공성 실리카인 것이 바람직하다. 상기 기공의 크기가 1 nm 미만이면 반응 물질이 충분히 관통하지 못하는 문제가 있을 수 있고, 100 nm를 초과하면 실리카 자체의 비표면적이 작아져 금속-Im 복합체가 충분히 결합하지 못하는 문제가 있을 수 있다.

[0043] 상기 금속-Im-실리카 복합체는 입자 크기가 10 nm 내지 100 μm일 수 있다. 상기 입자 크기가 10 nm 보다 작은 경우에는 금속-Im과 실리카와의 결합이 이루어지지 않을 수 있으며, 100 μm보다 큰 경우에는 복합체 상호 간의 응집이 발생할 수 있다.

[0044] 상기 금속-Im-실리카 복합체는 실리카 표면상의 -OH 기에 결합된 계면활성제를 더 포함할 수 있다. 이는 트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란과 결합하지 않은 실리카 표면의 -OH가 계면활성제의 일종인 헥사데칸올과 반응함으로써 다공성실리카 표면의 친유적 특성을 배가시킬 수 있다.

[0045] 상기 계면활성제는 헥사데칸올(Hexadecanol), 1-데칸올(1-Decanol), 1-펜타데칸올(1-Pentadecanol), 폴리에틸렌-블록-폴리(에틸렌글리콜)(Polyethylene-block-poly(ethyleneglycol)), 2,4,7,9-테트라메틸-5-데킨-4,7-다이올에톡실레이트(2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyne-4,7-diolethoxyate) 및 Brij<sup>®</sup> 4로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0046] 상기 계면활성제의 함량은 다공성 실리카 대비 1 내지 500 중량부 일 수 있다. 계면활성제의 함량이 1 중량% 보다 적은 경우, 계면활성제의 양이 적어 실리카 표면의 친유적 특성을 가지지 않을 수 있으며, 500 중량부 보다 많은 경우 계면활성제 간의 응집으로 인해 촉매활성이 현저하게 저하될 수 있다.

[0047] 본 발명의 금속-Im-실리카 복합체의 제조방법은 용매에 다공성 실리카를 첨가하여 용해시키는 단계; 상기 용해된 다공성 실리카 수용액에 상기 화학식 1로 표시되는 트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란을 첨가하여 Im-실리카 복합체를 형성하는 단계; 금속 전구체 수용액에 상기 Im-실리카 복합체를 첨가하여 금속-Im-실리카 복합체를 제조하는 단계; 및 상기 금속-Im-실리카 복합체에 계면활성제를 첨가하여 혼합하는 단계;를 포함한다.

[0048] 상기 금속 전구체는 Zn, Co, Ni 및 Fe로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 금속 전구체를 포함할 수 있다. 이들 금속 전구체 화합물은 니트레이트, 할로겐화물, 퍼클로레이트, 하이드록사이드 또는 테트라플루오로보레이트

트의 형태 등을 들 수 있으며, 예를 들면, 철 카보네이트(Iron Carbonate), 철 하이드록시드(Iron hydroxide), 철 클로라이드(Iron Chloride), 철 아세틸아세토네이트(Iron Acetylacetonate), 철 아세테이트(Iron Acetate), 철 니트레이트(Iron Nitrate), 코발트 하이드록시드(Cobalt hydroxide) 코발트 클로라이드(Cobalt Chloride), 코발트 아세틸아세토네이트(Cobalt Acetylacetonate), 코발트 아세테이트(Cobalt Acetate), 코발트 니트레이트(Cobalt Nitrate), 코발트 카보네이트(Cobalt Carbonate), 니켈 클로라이드(Nickel Chloride), 니켈 니트레이트(Nickel Nitrate), 니켈 아세틸아세토네이트(Nickel Acetylacetonate), 니켈 아세테이트(Nickel Acetate), 니켈 카보네이트(Nickel Carbonate), 아연 아세테이트(Zinc Acetate), 아연 아세틸아세토네이트(Zinc Acetylacetonate), 아연 니트레이트(Zinc Nitrate) 및 이들의 수화물 등에서 선택되는 하나 또는 그 이상을 사용할 수 있다.

[0049] 또한 금속으로 전환시 라디칼 메커니즘에 의하여 리간드를 제거하는 금속 전구체 화합물, 금속으로 전환시 완전히 제거될 수 있는 리간드를 함유하는 금속 전구체 화합물을 사용할 수 있다. 이외에도 중성 무기 리간드 또는 유기 리간드를 함유하는 복합 금속염(complex metal salt) 형태의 전구체를 사용할 수도 있으며, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0050] 더욱 구체적으로, 상기 금속 전구체는 바람직하게는, 코발트(II)아세테이트 테트라하이드레이트(Cobalt(II) Acetate Tetrahydrate), 코발트(II)하이드록시드(Cobalt(II) Hydroxide), 코발트(II)니트레이트 헥사하이드레이트(Cobalt(II)Nitrate Hexahydrate), 코발트(II)클로라이드(Cobalt(II) Chloride), 코발트(II)클로라이드 헥사하이드레이트(Cobalt(II) Chloride Hexahydrate), 코발트(II)브로마이드(Cobalt(II) Bromide), 헥사아민코발트(III)클로라이드(Hexaamine Cobalt(III) Chloride) 코발트(II)퍼클로레이트(Cobalt(II) Perchlorate) 및 코발트(II)퍼클로레이트 헥사하이드레이트(Cobalt(II) Perchlorate Hexahydrate)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 코발트 금속 전구체일 수 있고, 아연 아세틸아세토네이트 모노하이드레이트(Zinc Acetylacetonate Monohydrate), 아연 아세테이트 디하이드레이트(Zinc Acetate dihydrate), 아연 니트레이트 헥사하이드레이트(Zinc Nitrate Hexahydrate), 아연 퍼클로레이트 헥사하이드레이트(Zinc Perchlorate Hexahydrate)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 아연 금속 전구체 일 수 있다.

[0051] 상기 용매는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올 및 이들 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0052] 상기 계면활성제는 헥사데칸올(Hexadecanol), 1-데칸올(1-Decanol), 1-펜타데칸올(1-Pentadecanol), 폴리에틸렌-블록-폴리(에틸렌글리콜)(Polyethylene-block-poly(ethyleneglycol)), 2,4,7,9-테트라메틸-5-데킨-4,7-다이올에톡실레이트(2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyne-4,7-diolethoxylate) 및 Brij<sup>®</sup> 4 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0053] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0054] <실시예 1> Zn-Im 복합체의 제조

[0055] 물의 온도를 40 ℃로 유지하여 향온이 유지된 라운드 플라스크 안에 아연 퍼클로레이트 헥사하이드레이트(Zinc Perchlorate Hexahydrate, Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O) 0.01mM와 에탄올 (10 ml)을 혼합하여 200 RPM에서 용해시켰다. 이어서 Im 0.08 ml을 첨가한 후 교반하였다. 대략 4시간 후에 플라스크 내에서 침전체가 확인되며 상온 냉각 후 건조하였다. Zn-Im은 백색계통의 색을 띠며 건조된 혼합체는 수분과의 접촉을 피하기 위해 데시케이터 내에 보관하였다.

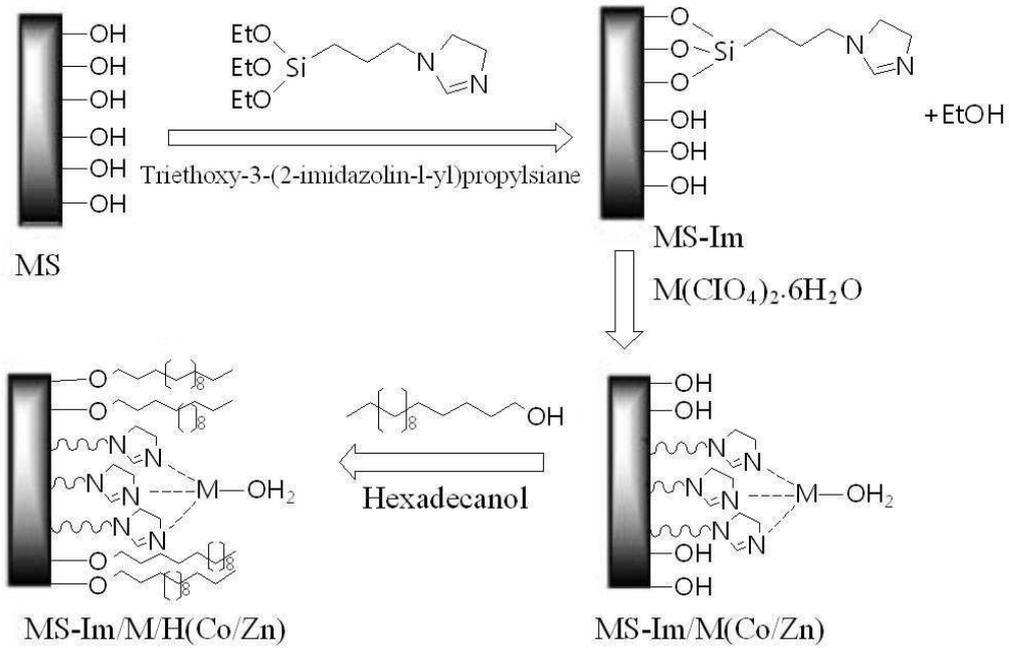
[0056] <실시예 2> Co-Im 복합체의 제조

[0057] 물의 온도를 40 ℃로 유지하여 향온이 유지된 라운드 플라스크 안에 코발트 퍼클로레이트 헥사하이드레이트(Cobalt Perchlorate Hexahydrate, Co(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O) 0.01 mM와 에탄올 (10 ml)을 혼합하여 200 RPM에서 용해시켰다. 이어서 Im 0.08 ml을 첨가한 후 교반하였다. 대략 4시간 후에 플라스크 내에서 침전체가 확인되며 상온 냉각 후 건조하였다. Co-Im은 청색계통의 색을 띠며 건조된 혼합체는 수분과의 접촉을 피하기 위해 데시케이터 내에 보관하였다.

- [0058] <실시예 3> Zn-Im-MS 복합체의 제조
- [0059] 물의 온도를 50 ℃로 유지하여 향온이 유지된 라운드 플라스크 안에 고온에서 소성된 MS (다공성실리카; Macro/Microporous Silica) (550 ℃) 0.75 g과 에탄올 (40 ml)을 넣고 혼합 (200-500 RPM) 하였다. 교반하면서 Im 0.5 ml을 첨가한 후 침전체가 형성될 때까지 유지하였다. 침전체가 형성되면 여과 후 물과 에탄올을 이용하여 세척 후 건조하였다. 물의 온도를 50 ℃로 유지하여 향온이 유지된 비커 내에 안에 건조된 Im-MS 0.1 g과 에탄올 10 ml를 분산시켰다. 이어서 이 용액에  $Zn(ClO_4)_2 \cdot H_2O$  (0.036 g)을 분산하고 4시간 동안 300 RPM에서 교반 하였다. 여과 후 에탄올을 이용하여 2회 이상 세척 후 건조하였다.
- [0060] 이어서, MS 표면에 헥사데칸올을 고정화하기 위하여 Zn-Im-MS 0.5 g을 톨루엔 50 ml에 분산시킨 후 0.05 g의 헥사데칸올을 첨가하였다. 헥사데칸올 첨가 후 70 ℃의 온도에서 4시간 동안 교반 (300 RPM)하였다. 교반 후 여과 하고 톨루엔을 이용하여 세 차례 이상 세척 후 건조하였다.
- [0061] <실시예 4> Co-Im-MS 복합체의 제조
- [0062] 물의 온도를 50 ℃로 유지하여 향온이 유지된 라운드 플라스크 안에 고온에서 소성된 MS (550 ℃) 0.75 g과 에탄올 (40 ml)을 넣고 혼합 (200-500RPM) 하였다. 교반하면서 Im 0.5 ml을 첨가한 후 침전체가 형성될 때까지 유지하였다. 침전체가 형성되면 여과 후 물과 에탄올을 이용하여 세척 후 건조하였다. 물의 온도를 50 ℃로 유지 하여 향온이 유지된 비커 내에 안에 건조된 Im-MS 0.1 g과 에탄올 10 ml를 분산시켰다. 이어서 이 용액에  $Co(ClO_4)_2 \cdot H_2O$  (0.037 g)을 분산하고 4시간 동안 300 RPM에서 교반하였다. 여과 후 에탄올을 이용하여 2회 이상 세척 후 건조하였다.
- [0063] 이어서, MS 표면에 헥사데칸올을 고정화하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다. Co-Im-MS 0.5 g을 톨루엔 50 ml에 분산시킨 후 0.05 g의 헥사데칸올을 첨가하였다. 헥사데칸올 첨가 후 70 ℃의 온도에서 4시간 동안 교 반 (300 RPM)하였다. 교반 후 여과하고 톨루엔을 이용하여 세 차례 이상 세척 후 건조하였다.
- [0064] 이상의 실시예 1 및 2를 통하여 Zn-Im 복합체 및 Co-Im 복합체 분말을 제조하였고, 실시예 3 및 4를 통하여 Zn-Im-MS 복합체 및 Co-Im-MS 복합체 분말을 얻을 수 있었다. 도 2는 본 발명의 실시예 1 및 2로부터 제조된 Zn-Im-MS 복합체(a) 및 Co-Im-MS 복합체(b) 분말의 사진이다.
- [0065] 다공성실리카 (MS) 표면에 형성된 -OH와 트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란의 EtO-(에탄올 산화물 질)이 반응하여 에탄올이 생성되고 이 과정에서 트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란이 다공성실리카와 결합된다.
- [0066] 그리고  $M(ClO_4)_2 \cdot H_2O$  (M: Co 혹은 Zn)의 금속과 트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란내 이중결합을 갖 는 질소와의 배위공유결합이 이루어져 Co-Im-실리카 혹은 Zn-Im-실리카 복합체가 형성된다.
- [0067] 또한, 트리에톡시-3-(2-이미다졸린-1-일)프로필실란과 결합하지 않은 실리카 표면의 -OH는 계면활성제의 일종인 헥사데칸올과 반응함으로써 다공성실리카 표면의 친유적 특성을 배가시킬 수 있다.

도면

도면1



도면2

