



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0111607  
(43) 공개일자 2015년10월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 37/08 (2006.01) B01J 21/06 (2006.01)

B01J 37/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0035129

(22) 출원일자 2014년03월26일

심사청구일자 2014년03월26일

(71) 출원인

국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

이재성

울산광역시 남구 중앙로 290번길 53 강변센트럴  
하이츠 108동501호

김재율

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과  
학기술대학교 제1공학관 104동 906호

(74) 대리인

장한특허법인

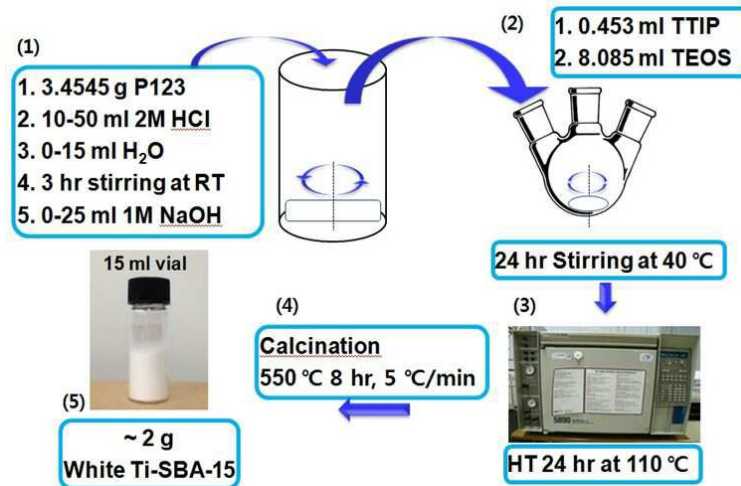
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트의 제조방법에 대한 것으로, 더욱 구체적으로는 실리카 소스와 티타늄 소스의 합성을 종래와 같은 산성 조건이 아닌 중성 조건에서 수행함으로써, 합성 과정 중에 티타늄이 유실되는 것을 최소화할 수 있고, 상기 실리카 소스 구조 내의 실리카(Si)를 치환하는 티타늄(Ti)의 비율을 높일 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

실리카 소스, 티타늄 소스 및 계면활성제를 중성 조건에서 혼합하는 단계; 및

상기 혼합한 혼합물을 반응기 내로 도입하고, 수열처리하는 단계;를 포함하는 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트의 제조방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 실리카 소스는 테트라에틸오르토실리케이트(TEOS : tetraethyl orthosilicate)인 것을 특징으로 하는 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트의 제조방법.

#### 청구항 3

제2항에 있어서,

상기 티타늄 소스는 티타늄테트라이소프로판화물(TTIP : titanium tetra-isopropoxide)인 것을 특징으로 하는 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트의 제조방법.

#### 청구항 4

제3항에 있어서,

상기 계면활성제는 플루로닉(pluronic) 계열의 트리블록공중합체(triblockcopolymer)인 것을 특징으로 하는 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트의 제조방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 중성 조건은 pH 4.45~7.75 의 수용액인 것을 특징으로 하는 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트의 제조방법.

#### 청구항 6

제5항에 있어서,

상기 중성 조건은 pH 6.50~7.50 의 수용액인 것을 특징으로 하는 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트의 제조방법.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 실리카에 대비한 티타늄의 함량 비율(Ti/Si)을 증가시키는 것을 특징으로 하는 따른 티타늄 담지 메조포러스

스 실리케이트의 제조방법.

#### 청구항 8

플루로닉 계열의 트리플록공중합체를 증류수에 녹이고, 수산화나트륨(NaOH) 수용액을 이용하여 pH를 중성 조건으로 조절하는 단계;

상기 pH를 조절한 수용액에 테트라에틸오르토실리케이트(TEOS)와 티타늄테트라이소프로판화물(TTIP)를 넣고 교반하는 단계;

상기 교반한 수용액을 가열하여 분말화하는 단계; 및

상기 분말화한 분말을 세척하고 건조시키며 소성하는 단계;를 포함하는 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트의 제조방법.

#### 청구항 9

플루로닉 계열의 트리플록공중합체를 염산(HCl) 수용액과 증류수를 이용하여 상온에서 녹이고, 수산화나트륨(NaOH) 수용액을 이용하여 pH를 4.45~7.75 범위 내로 조절하는 단계;

상기 pH를 조절한 수용액에 테트라에틸오르토실리케이트(TEOS)를 넣고, 30℃~50℃ 범위 내의 온도에서 티타늄테트라이소프로판화물(TTIP)를 넣은 후, 30℃~50℃ 범위 내의 온도에서 10~30시간 동안 교반하는 단계;

상기 교반한 수용액을 100~120℃ 범위 내의 온도에서 10~30시간 동안 가열하여 분말화하는 단계; 및

상기 분말화한 분말을 걸러서 수집한 후, 세척하고 건조시키며 400~600℃ 범위 내의 온도에서 5~15시간 동안 소성하는 단계;를 포함하는 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트의 제조방법.

#### 청구항 10

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 제조방법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트.

#### 청구항 11

제10항에 있어서,

Ti-SBA-15형인 것을 특징으로 하는 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트.

#### 청구항 12

제11항에 따른 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매.

### 발명의 설명

### 기술 분야

본 발명은 메조포러스 실리케이트에 대한 것으로, 더욱 구체적으로는 합성 과정 중에 티타늄이 유실되는 것을 최소화할 수 있고, 실리카 소스 구조 내의 실리카(Si)를 치환하는 티타늄(Ti)의 비율을 높일 수 있는 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트의 제조방법에 대한 것이다.

[0001]

## 배경 기술

- [0002] 메조세공실리카의 합성방법은 계면활성제를 이용한 합성방법이 주를 이루어 왔다. 종래에 산성 조건에서 합성되는 SBA계열의 메조세공실리카는 다른 메조세공실리카에 비해 열적 안정성이 우수해 촉매반응에 많이 적용되고 있다. 그 중에서 SBA-16형 메조세공실리카는 3차원의 세공 채널을 가짐으로 인해 물질의 출입이 더 용이하여 촉매로 활용하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 알루미늄 치환된 메조세공실리카는 루이스 산성을 나타내며 루이스산 촉매반응에 활용이 가능하다.
- [0003] 상기 "SBA-16"은 캘리포니아 대학(university of California, Santa Babara)에서 계면활성제 F127를 이용하여 제조한 메조세공실리카로 결정학적으로 3차원 세공구조와 m3m 결정구조를 가진 메조세공실리카이다. "메조세공실리카"라 함은 100nm이하의 기공크기 바람직하게는 2 내지 50nm의 기공크기를 갖는 실리카를 말한다. 또한 "F127"은 폴리에틸렌옥사이드-폴리프로필렌옥사이드-폴리에틸렌옥사이드의 트리블록옥사이드로 " $\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$ "의 화학식으로 표시되는 계면활성제이다.
- [0004] 이러한 메조세공실리카는 마이크로세공을 가지는 제올라이트와 달리 알루미늄이 첨가되지 않아 촉매활성점이 거의 없어 촉매로 활용하기 위해서는 활성점의 도입이 필요하다. 메조세공 실리카에 활성점을 도입하기 위한 많은 연구가 많이 이루어져 왔으나 산성조건에서 합성되는 까닭에 금속을 도입하려할 때 금속이 이온상태로 존재해 합성과정 중에 직접 넣어 합성하는 방법은 어렵다. 지금까지 메조세공체에 금속을 넣는 방법들이 연구되었지만 직접합성의 어려움 때문에 메조세공실리카를 합성한 이후 금속을 넣는 방법이 이용되어왔다. 이러한 후처리 방법은 촉매 재사용시 금속이 이탈되어 촉매의 재사용성을 낮추게 되는 결과를 낳는다.
- [0005] 한편, SBA-15형 메조세공실리카 역시 결정학적으로 2-d 6각(p6mm)구조를 가지는바 촉매로 활용하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 상기 "SBA-15"은 캘리포니아 대학(University of california, Santa Babara)에서 만든 메조 세공 실리카 물질로 결정학적으로 2-d 6각(p6mm)구조를 가진 물질이고 P123의 계면활성제에 의해서 산성 조건에서 합성된 메조 세공 실리카를 말한다. 계면활성제 P123(Pluronic P-123, BASF)은 폴리에틸렌옥사이드-폴리프로필렌옥사이드-폴리에틸렌옥사이드의 트리블록옥사이드로 화학식  $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ 으로 표시된다.
- [0006] 이와 함께, 상기한 SBA-15형 메조세공실리카에 티타늄(Ti)이 담지된 Ti-SBA-15 는 여러 연구그룹에서 많이 합성되어 광범위한 촉매 반응에 이용되어 왔다(Y. Chen, Y. Huang, J. Xiu, X. Han, X. Bao, Appl. Catal., A. 273 (2004) 185-191. 등). 화학 반응 촉매로 이용되는 Ti-SBA-15 의 대표적 특징은 SBA-15 의 5 nm 이상의 지름을 갖는 육각형 구조 메조공극(mesopore)이 규칙적으로 촉매 내부에 성장되어 있다는 점이다. 이와 같은 SBA-15의 특징적인 공극 구조를 촉매 내부에 형성시키기 위해서는 촉매 제조과정 중 전구체들을 필수적으로 산성 환경 하에서 가수분해 시켜야 한다.
- [0007] 그러나, Ti-SBA-15 을 합성하는데 필수적으로 수반되는 산성 환경은 다양한 문제점을 가지고 있다. 일례로, 산성 환경하에서 Ti-SBA-15 을 만들 때에 SBA-15 내의 Si 를 Ti 로 치환시키는 경우, 초기 Ti/Si 비율이 0.04이면 투입된 Ti 의 90% 이상이 유실되어 목표하는 양만큼 Ti 를 SBA-15 내에 집어 넣고고 어렵고, 이에 따라 활성점이 부족한 상황을 만든다. 이와 같은 산성 환경에서 Ti 의 유실은 Si를 치환하는 Ti 양의 불확실성을 야기하므로, 목표하는 Ti 의 양을 설정하는 데에 어려움을 야기시키고, 이에 따라 촉매 제조 설계에 어려움을 발생시킨다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2009-0027803호(명칭 : 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트를 이용한 휘발성 유기화합물 제거방법)에는 휘발성 유기화합물을 제거하기 위한 방법에 있어서, 티타늄이 메조포러스 실리케이트에 담지된 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트를 휘발성 유기화합물의 흡착 및 제거 촉매로 사용하는 것을 특징으로 하는 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트를 이용한 휘발성 유기화합물의 제거방법이 기재되어 있으나, 여기서 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트는 종래와 같은 산성 조건 하에서 제조되었기 때문에, 본 발명과 상이하다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 합성 과정 중에 티타늄이 유실되는 것을 최소화할 수 있고, 상기 실리카 소스 구조 내의 실리카(Si)를 치환하는 티타늄(Ti)의 비율을 높일 수 있는 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트의 제조방법을 제공하는 것이 목적이다.

### 과제의 해결 수단

- [0010] 상기한 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트의 제조방법은 실리카 소스, 티타늄 소스 및 계면활성제를 중성 조건에서 혼합하는 단계; 및 상기 혼합한 혼합물을 반응기 내로 도입하고, 수열처리하는 단계;를 포함하는 것이다.
- [0011] 여기서, 상기 실리카 소스는 테트라에틸오르토실리케이트(TEOS : tetraethyl orthosilicate)인 것이 바람직하다.
- [0012] 그리고, 상기 티타늄 소스는 티타늄테트라이소프로판화물(TTIP : titanium tetra-isopropoxide)인 것이 가능하다.
- [0013] 또한, 상기 계면활성제는 플루로닉(pluronic) 계열의 트리블록공중합체(triblockcopolymer)일 수 있다.
- [0014] 또한, 상기 중성 조건은 pH 4.45~7.75 의 수용액인 것이 바람직하며, pH 6.50~7.50 의 수용액인 것이 더욱 바람직하다.
- [0015] 또한, 본 발명은 상기 실리카에 대비한 티타늄의 함량 비율(Ti/Si)을 증가시키는 것을 특징으로 하는 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트의 제조방법인 것이 가능하다.
- [0016] 이와 함께, 본 발명의 다른 실시예는, 플루로닉 계열의 트리블록공중합체를 증류수에 녹이고, 수산화나트륨(NaOH) 수용액을 이용하여 pH를 중성 조건으로 조절하는 단계; 상기 pH를 조절한 수용액에 테트라에틸오르토실리케이트(TEOS)와 티타늄테트라이소프로판화물(TTIP)을 넣고 교반하는 단계; 상기 교반한 수용액을 가열하여 분말화하는 단계; 및 상기 분말화한 분말을 세척하고 건조시키며 소성하는 단계;를 포함하는 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트의 제조방법이다.
- [0017] 또한, 본 발명의 또 다른 실시예는, 플루로닉 계열의 트리블록공중합체를 염산(HCl) 수용액과 증류수를 이용하여 상온에서 녹이고, 수산화나트륨(NaOH) 수용액을 이용하여 pH를 4.45~7.75 범위 내로 조절하는 단계; 상기 pH를 조절한 수용액에 테트라에틸오르토실리케이트(TEOS)를 넣고, 30℃~50℃ 범위 내의 온도에서 티타늄테트라이소프로판화물(TTIP)을 넣은 후, 30℃~50℃ 범위 내의 온도에서 10~30시간 동안 교반하는 단계; 상기 교반한 수용액을 100~120℃ 범위 내의 온도에서 10~30시간 동안 가열하여 분말화하는 단계; 및 상기 분말화한 분말을 걸러서 수집한 후, 세척하고 건조시키며 400~600℃ 범위 내의 온도에서 5~15시간 동안 소성하는 단계;를 포함하는 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트의 제조방법이다.
- [0018] 한편, 본 발명의 다른 실시형태는, 상기한 제조방법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트이다.
- [0019] 또한, 본 발명은 Ti-SBA-15형인 것을 특징으로 하는 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트일 수 있다.
- [0020] 나아가, 본 발명의 또 다른 실시형태는 상기한 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매이다.

[0021] 기타 실시예들의 구체적인 사항들은 상세한 설명 및 도면들에 포함되어 있다.

### 발명의 효과

[0022] 이러한 본 발명은 실리카 소스와 티타늄 소스의 합성을 종래와 같은 산성 조건이 아닌 중성 조건에서 수행함으로써, 합성 과정 중에 티타늄이 유실되는 것을 최소화할 수 있고, 상기 실리카 소스 구조 내의 실리카(Si)를 치환하는 티타늄(Ti)의 비율을 높일 수 있는 효과가 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트(Ti-SBA-15)의 제조방법을 나타내는 흐름도이고,

도 2는 본 발명에 따른 Ti-SBA-15에 대한 TEM 이미지 사진이고,

도 3은 본 발명에 따른 Ti-SBA-15에 대한 SEM 이미지 사진이고,

도 4는 본 발명에 따른 Ti-SBA-15에 대한 a)  $N_2$ -isotherm 그래프, b) BJH pore volume 그래프, c) SAXS 그래프, 및 d) WAXD 그래프이고,

도 5는 본 발명에 따른 Ti-SBA-15에 대한 a) XANES 그래프, 및 pH b) 0.068, c) 7.00, d) 8.87 에서의 linear combination fitting 그래프이다.

도 6은 본 발명에 따라 pH 0.068, 7.00, 8.87 에서 만들어진 Ti-SBA-15의 XPS O1s 그래프이고,

도 7은 본 발명에 따라 pH 0.068, 7.00, 8.87 에서 만들어진 Ti-SBA-15의 XPS Ti2p 그래프이고,

도 8은 본 발명에 따라 pH 4.45-8.87 에서 만들어진 Ti-SBA-15 의 DRIFT 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시 예를 가질 수 있는 바, 특정 실시 예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0025] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0026] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

[0027] 본 발명에 따른 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트의 제조방법은 실리카 소스, 티타늄 소스 및 계면활성제를 중성 조건에서 혼합하는 단계(S100); 및 상기 혼합한 혼합물을 반응기 내로 도입하고, 수열처리하는 단계(S200);를 포함하는 것이다.

[0028] 본 발명은 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트를 제조함에 있어서, 종래와 같은 산성 환경이 아닌 중성 환경에서 진행하는 것을 특징으로 한다.

[0029] 본 발명자들은 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트의 제조방법에 있어서,

- [0030] 실리카 소스, 티타늄 소스 및 계면활성제의 혼합 조건 중 pH 에 따른 특성을 확인하기 위하여, pH를 0.068, 4.45, 5.50, 7.00, 7.75, 8.87 으로 다양하게 설정하여 합성시킨 결과, pH가 중성인 경우 촉매 활성점인 티타늄 유실을 최소화할 수 있고, Ti 의 Si 치환율이 높은 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트를 제조할 수 있음을 확인한 뒤, 본 발명을 완성하였다.
- [0031] 후술하는 실시예 및 실험예에서 확인할 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트(Ti-SBA-15)를 중성 환경(pH = 7.00) 에서 합성 하였을 경우, 상기 Ti-SBA-15는 SBA-15 구조적 특징인 규칙적 육면체 구조를 보였고, Ti의 유실이 없으며, Ti 의 Si 치환율이 산성 환경에서 만들어진 촉매에서 보다 현저히 높았다.
- [0032] 이에 따라, 상기 중성 조건은 pH 4.45~7.75 의 수용액인 것이 바람직하며, pH 6.50~7.50 의 수용액인 것이 더욱 바람직하다.
- [0033] 상기 실리카 소스는 실리케이트의 원료가 되는 실리카 또는 이것의 유사체나 전구체를 포함하는 것이면 특별히 제한되지 않고 이 기술분야에서 보통의 지식을 가진자(이하, '당업자'라고 함)에게 알려진 모든 것을 포함할 수 있다. 일례로, 상기 실리카 소스는 테트라에틸오르토실리케이트(TEOS : tetraethyl orthosilicate)인 것이 바람직하다.
- [0034] 상기 티타늄 소스는 실리케이트에 티타늄을 담지하기 위한 것이면 특별히 제한되지 않고 이 기술분야의 당업자에게 알려진 모든 것을 포함할 수 있다. 일례로, 상기 티타늄은 티타늄 전구체로서 Tetra(i-propyl)orthotitanate( $Ti(O-iPr)_4$ ), TIPT, 티탄(IV)이소프로판산화물 등일 수 있고, 그 중에서도 티타늄테트라이소프로판산화물(TTIP : titanium tetra-isopropoxide)인 것이 바람직하다.
- [0035] 또한, 상기 계면활성제는 메조세공실리카를 제조하기 위한 것으로, 음이온성 계면 활성제, 양이온성 계면활성제 및 비이온성 계면활성제로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다. 그 중에서도 플루로닉(pluronic) 계열의 트리블록공중합체(triblockcopolymer)인 것이 바람직하며, Pluronic P123(poly(alkylene)oxide triblock copolymer)인 것이 더욱 바람직하다.
- [0036] 상기 실리카 소스, 티타늄 소스 및 계면활성제를 중성 조건에서 혼합하는 구체적인 방법은 특별히 제한되지 않고, 이 기술분야의 당업자에게 알려진 모든 방법을 포함한다. 일례로, 상기 혼합하는 단계(S100)는 플루로닉 계열의 트리블록공중합체를 증류수에 녹이고, 수산화나트륨(NaOH) 수용액을 이용하여 pH를 중성 조건으로 조절하는 단계(S101);와 상기 pH를 조절한 수용액에 테트라에틸오르토실리케이트(TEOS)와 티타늄테트라이소프로판산화물(TTIP)를 넣고 교반하는 단계(S102);를 포함할 수 있다. 또한, 상기 혼합하는 단계(S100)는 플루로닉 계열의 트리블록공중합체를 염산(HCl) 수용액과 증류수를 이용하여 상온에서 녹이고, 수산화나트륨(NaOH) 수용액을 이용하여 pH를 4.45~7.75 범위 내로 조절하는 단계(S110); 및 상기 pH를 조절한 수용액에 테트라에틸오르토실리케이트(TEOS)를 넣고, 30℃~50℃ 범위 내의 온도에서 티타늄테트라이소프로판산화물(TTIP)를 넣은 후, 30℃~50℃ 범위 내의 온도에서 10~30시간 동안 교반하는 단계(S120);를 포함하여 이루어지는 것이 더욱 바람직하다.
- [0037] 또한, 상기 혼합한 혼합물을 반응기 내로 도입하고, 수열처리하는 단계(S200)는 수열합성법에 의해 메조포러스 실리케이트를 제조하는 것이다. 일례로, 상기 수열처리하는 단계(S200)는 상기 교반한 수용액을 가열하여 분말화하는 단계(S201); 및 상기 분말화한 분말을 세척하고 건조시키며 소성하는 단계(S202);를 포함할 수 있다. 또한, 상기 수열처리하는 단계(S200)는, 상기 교반한 수용액을 100~120℃ 범위 내의 온도에서 10~30시간 동안 가열하여 분말화하는 단계(S210); 및 상기 분말화한 분말을 걸러서 수집한 후, 세척하고 건조시키며 400~600℃ 범위 내의 온도에서 5~15시간 동안 소성하는 단계(S220);를 포함하여 이루어지는 것이 더욱 바람직하다.
- [0038] 이러한 본 발명에 따라 Ti-SBA-15 를 산성조건이 아닌 중성조건에서 합성하면, SBA-15 의 구조적 특징인 5 nm 이상의 지름을 갖는 규칙적 육각형 메조 공극을 촉매 내에 형성시킬 수 있고, 이와 동시에 Ti 의 유실이 없으며, SBA-15 구조 내의 Si 를 치환하는 Ti 의 비율을 높일 수 있는 효과가 있다.
- [0039] 이에 따라, 본 발명은 상기 실리카에 대비한 티타늄의 함량 비율(Ti/Si)을 증가시키는 것을 특징으로 하는 따른 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트의 제조방법인 것이 가능하다.
- [0040] 한편, 본 발명의 다른 실시형태는, 상기한 제조방법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트이다. 그 중에서도, 본 발명은 Ti-SBA-15형인 것을 특징으로 하는 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트

트일 수 있다.

[0041] 이러한 본 발명은 Ti-SBA-15를 합성할 때 Ti의 유실이 없고 SBA-15 구조 내의 Si를 치환하는 Ti의 비율을 높일 수 있는 제조방법에 의해 제조되어, Ti가  $\text{TiO}_2$ 로 응집되지 않고 SBA-15 내의 Si를 치환하여 활성점으로 이용되는 Ti의 분산율이 높은 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트를 제공할 수 있다.

[0042] 나아가, 본 발명의 또 다른 실시형태는 상기한 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매이다.

[0043] 상기한 본 발명에 따른 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트 및/또는 이것을 포함하는 조성물은 실리카에 대비한 티타늄의 함량 비율(Ti/Si)이 높은 것을 특징으로 하는바, 에폭시데이션(epoxidation), 선택적 수소화 반응(selective hydrogenation), 광촉매 반응(photocatalytic reaction) 등의 촉매 반응에 다양하게 사용될 수 있는 것이다.

[0044] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것이며, 첨부된 특허청구범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0045] 실시예 : Ti-SBA-15 촉매의 제조

[0046] 도 1에 나타난 바와 같은 방법으로, 본 발명에 따른 촉매(Ti-SBA-15)를 제조하였다.

[0047] 첫번째, 100 ml 비커에 3.4545g의 Pluronic P123 ( $M_w = 5800 \text{ g/mol}$ , Aldrich)을 넣고 이것을 10-50 ml의 2M HCl 수용액과 0-15 ml의 증류수로 상온에서 녹였다. 이 후에 상기 용액의 pH를 0-25 ml의 1M aqueous NaOH 수용액을 이용하여 pH 0.068~8.87(즉, 0.068, 4.45, 5.50, 7.00, 7.75, 8.87)로 각각 맞추었다. 그리고, 두번째로, 상기 용액을 3 neck round bottom flask로 옮긴 뒤 8.085 ml of TEOS (98%, Acros Organics)와 0.453 ml of TTIP (97%, Sigma-Aldrich)를 추가로 넣었다. 이때 TTIP는 flask 내 용액의 온도가 40 °C에 도달한 이후에 넣었다. 이후 40 °C에서 24 시간 동안 교반시켰다. 세번째, 교반이 끝난 상기 용액을 hydrothermal autoclave 용기에 옮긴 후 110 °C로 설정된 오븐에서 24 시간 동안 가열하였다. 네번째, 이전 과정에서 가수분해되어 얻어진 가루 분말을 거른 뒤 씻어서 건조시키고 550 °C에서 8 시간 소성하였다. 이때 소성로는 5 °C/min 속도로 승온시켰었다. 다섯번째, 소성이 끝난 Ti-SBA-15를 수거하였으며, 이렇게 얻은 촉매의 최종 질량은 약 2 g이었다.

[0048] 실험예 : 제조된 촉매의 분석

[0049] 상기 실시예에 의하여 본 발명에 따른 촉매(Ti-SBA-15)가 잘 합성이 되었는지 확인하기 위해, TEM, SEM, ICP,  $\text{N}_2$ -isotherm, SAXS, WAXD, XANES, XPS, DRIFT 등의 방법으로 Ti-SBA-15 촉매의 특성을 파악하였다.

[0050] 도 2는 본 발명에 따른 Ti-SBA-15에 대한 TEM 이미지 사진이다. 여기서, a)와 b)는 Ti-SBA-15가 산성(pH = 0.068) 조건에서 합성된 경우이고, f)와 g)는 중성(pH = 7.00) 조건에서 합성된 경우를 나타낸다. 두 가지 경우 모두에서 SBA-15의 구조적 특징인 10 nm 이상의 지름을 갖는 규칙적 육각형 메조 공극을 관찰할 수 있었다. 즉, TEM 사진을 통해 pH 0.068 및 7.00 모두에서 2D 육각 공극 구조가 잘 발달되었음을 확인할 수 있었다. 또한, 도 2의 c), d), e)와 h), i), j)에 나타난 바와 같이, EELS mapping을 통해 Ti-SBA-15의 구성 원소인 O, Si, Ti가 촉매 표면에 골고루 분산되어 있음을 관찰할 수 있었다.

[0051] 도 3은 본 발명에 따른 Ti-SBA-15에 대한 SEM 이미지 사진이다. SEM 사진을 통해 pH 0.068 및 7.00에서 합성된 Ti-SBA-15의 primary particle 모두 박테리아 모양과 유사한 직사각형의 모습을 보이지만, 그 크기에서는 차이를 보이는데 pH 0.068의 경우 약 1  $\mu\text{m}$ 이고(도 3의 a)), pH 7.00의 경우 약 2.8  $\mu\text{m}$  정도(도 3의 b))의 크기로 성장되었음을 알 수 있다. 반면 pH 8.87에서는 상기한 입자모형이 모두 무너져서 둥근 입자들이 모인

촉매 구조를 가짐을 알 수 있었다(도 3의 c)).

[0052] 또한, ICP 와  $N_2$ -isotherm 을 통해 서로 다른 pH 에서 합성 되어진 Ti-SBA-15 의 textural property 를 분석하였고, 그 결과는 아래 표 1에 나타난 바와 같다.

표 1

[0053]

| pH                                        | Ti/Si <sup>a</sup> | BET /<br>m <sup>2</sup> /g | Total pore<br>volume<br>/ cm <sup>3</sup> /g STP | BJH mean pore<br>diameter<br>/ nm | Micropore<br>volume<br>/ cm <sup>3</sup> /g |
|-------------------------------------------|--------------------|----------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------------|
| 0.068                                     | 0.004332           | 754.3                      | 1.2223                                           | 5.653                             | ~ 0                                         |
| 4.45                                      | 0.03447            | 868.2                      | 1.3215                                           | 5.643                             | ~ 0                                         |
| 5.50                                      | 0.03882            | 771.7                      | 1.4702                                           | 4.781                             | ~ 0                                         |
| 7.00                                      | 0.03931            | 768.5                      | 1.4574                                           | 5.657                             | ~ 0                                         |
| 7.75                                      | 0.04011            | 836.0                      | 1.4932                                           | 4.655                             | ~ 0                                         |
| 8.87                                      | 0.05042            | 37.73                      | 0.4314                                           | -                                 | ~ 0                                         |
| <sup>a</sup> initial Ti/Si ratio of 0.04. |                    |                            |                                                  |                                   |                                             |

[0054] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, ICP 분석을 통해 초기 투입된 0.04의 Ti/Si 의 비율이 산성 조건에서 (pH 0.068) 중성 조건으로 갈수록 (pH 7.00) 0.04에 근접함을 알 수 있으며 이를 통해 Ti 의 유실이 중성 조건으로 갈수록 억제되고 Ti 가 촉매 내에 유지되어 존재함을 알 수 있었다.

[0055] 도 4는 pH 0.068-8.87 에서 만들어진 본 발명에 따른 Ti-SBA-15에 대한 a)  $N_2$ -isotherm 그래프, b) BJH pore volume 그래프, c) SAXS 그래프, 및 d) WAXD 그래프이다.

[0056]  $N_2$ -isotherm 분석을 통해 BET, Total pore volume, BJH mean pore diameter, Micropore volume 모두 pH 조건에 관계없이 비슷한 값을 갖는 것을 알 수 있는데 이는 메조 공극 범위의 크기를 갖는 규칙적 육각 구조를 지니는 SBA-15 의 일반적 물성과 비슷한 범위 내의 값을 알 수 있었다.

[0057] SAXS 분석을 통해 space group 가 p6mm 으로 분류되는 육각 구조의 고유한 픽들 ((100), (110), (200), (210)) 이 관찰됨을 통해 pH 8.87 을 제외한 모든 pH 조건에서 만들어진 Ti-SBA-15 내에 d-spacing 이 10.1 nm 인 규칙적 육각 구조가 촉매 내에 성장되었음을 알 수 있다.

[0058] WAXD 분석을 통해 pH 0.068, 8.87 에서 Ti 가 SBA-15 내의 Si 를 치환하지 않는 대신 Ti 끼리 응집되어 pH 0.068 에서는 anatase 구조를 8.87 에서는 brookite 구조를 형성함을 알 수 있다. 반면 pH 4.45-7.75 에서는 독립된  $TiO_2$  구조가 관찰 되지 않으며 이를 통해 존재하는 Ti 가 대부분 SBA-15 내의 Si 를 치환하며 분포함을 유추 할 수 있다.

[0059] 도 5는 pH 0.068-8.87 에서 만들어진 본 발명에 따른 Ti-SBA-15에 대한 a) XANES 그래프, 및 pH b) 0.068, c) 7.00, d) 8.87 에서의 linear combination fitting 그래프이다.

[0060] XANES 분석을 통해 Ti 의 SBA-15 내의 Si 의 치환율을 더 자세히 살펴 보았다. XANES 분석을 통해 pH 4.45-8.87 에서 만들어진 Ti-SBA-15 의 경우 Ti K-edge 의 pre-edge 영역에서 tetrahedral peak 세기가 octahedral peak 보다 훨씬 더 큼을 통해 촉매 내에 존재하는 Ti 대부분이 SBA-15 를 구성하는 Si 를 치환 한 상태로 존재함을 알 수 있는 반면 산성 조건 (pH 0.068) 에서 만들어진 Ti-SBA-15 의 경우 Ti 유실로 인해 XANES 그래프 자체적으로 노이즈가 심하고 tetrahedral peak 세기도 octahedral peak 의 세기보다 다른 촉매에서보다 더 크지 않음을 알 수 있었다.

[0061] Linear combination fitting 결과를 통해 pH 7.00 에서 만들어진 Ti-SBA-15 의 경우 Ti 의 Si 치환율이 pH 0.068 대비 1.67 배 더 높음을 알 수 있었다.

[0062] 나아가, XPS 와 DRIFT 결과를 통해 Ti 가 Si 를 치환하여 존재함을 추가적으로 증명하였다. 도 6은 본 발명에 따라 pH 0.068, 7.00, 8.87 에서 만들어진 Ti-SBA-15의 XPS O1s 그래프이고, 도 7은 본 발명에 따라 pH 0.068, 7.00, 8.87 에서 만들어진 Ti-SBA-15의 XPS Ti2p 그래프이며, 도 8은 본 발명에 따라 pH 4.45-8.87 에서 만들어진 Ti-SBA-15 의 DRIFT 그래프이다. XPS O1s, Ti2p 그래프에서 보이는 peak shift (O1s 의 경우 약 1.5 eV,

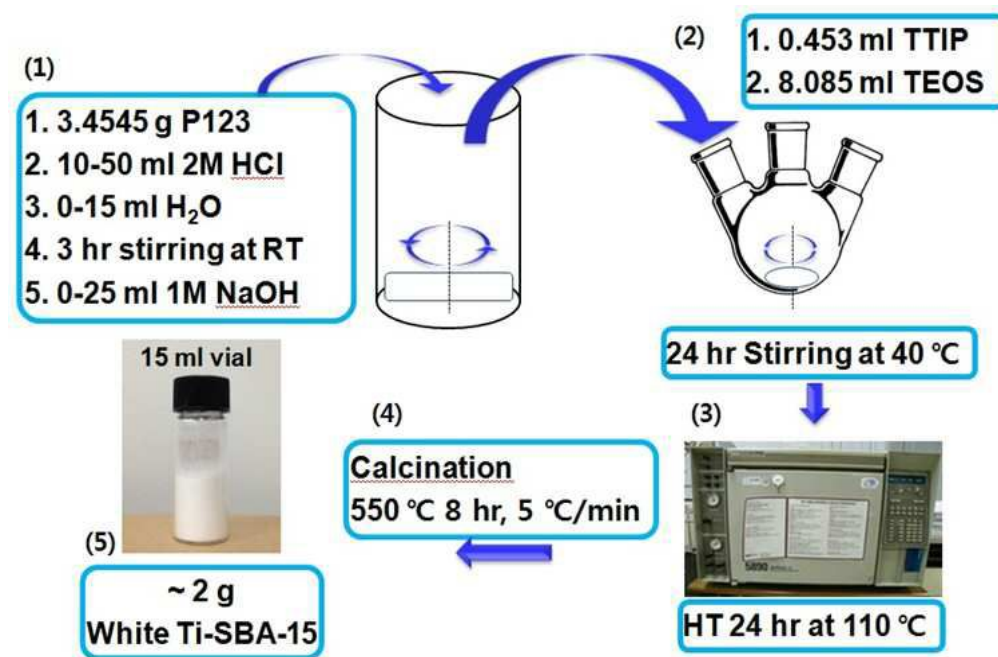
Ti  $2p_{3/2}$  의 경우 0.15-0.95 eV) 를 통해 촉매 내에 Ti-O-Si 결합구조가 존재함을 알 수 있었고, DRIFT 분석 그래프에서 1320 과 820  $\text{cm}^{-1}$  에서의 peak shift 와 Ti-O-Si 결합구조로서 나타나는 980  $\text{cm}^{-1}$  에서의 peak 존재가 Ti-O-Si 형성을 뒷받침한다.

[0063]

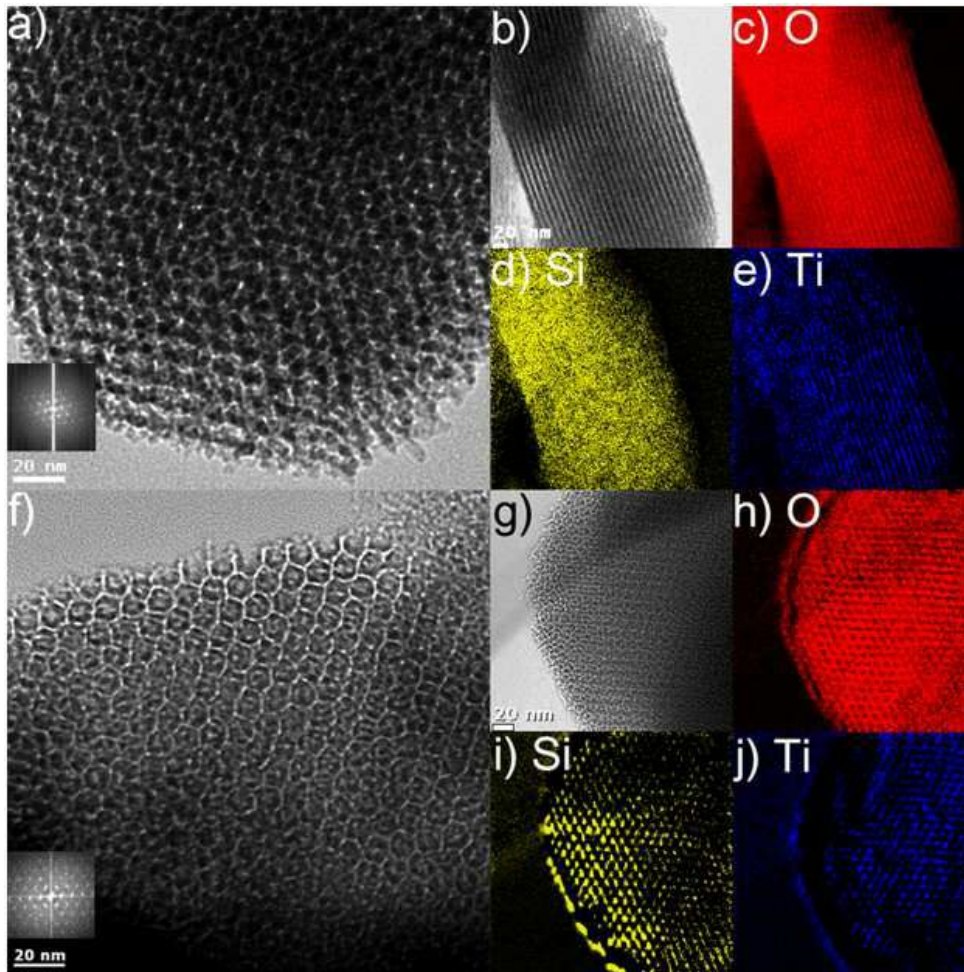
상기에서는 본 발명을 특정의 바람직한 실시예에 관련하여 도시하고 설명하였지만, 이하의 특허청구범위에 의해 마련되는 본 발명의 기술적 특징이나 분야를 이탈하지 않는 한도 내에서 본 발명이 다양하게 개조 및 변화될 수 있다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 명백한 것이다.

## 도면

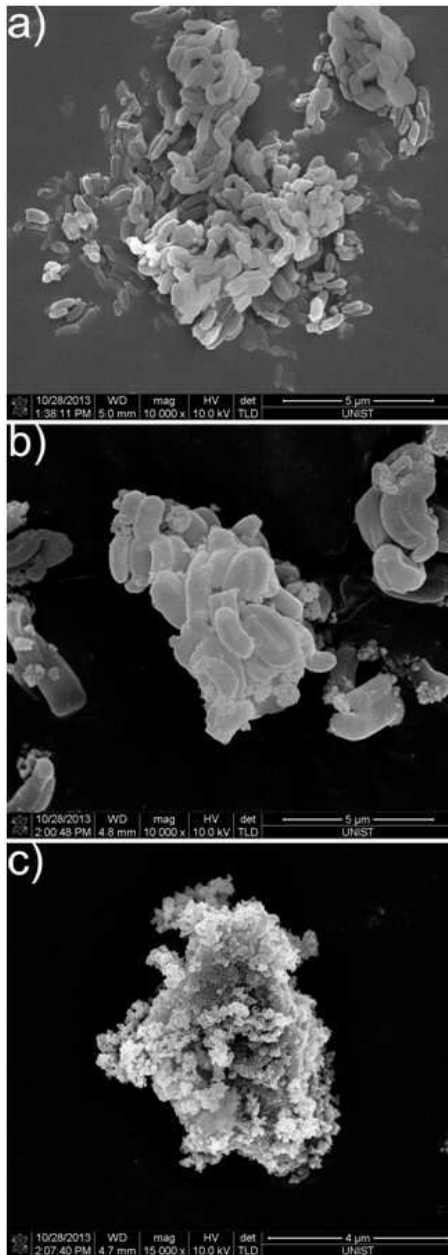
### 도면1



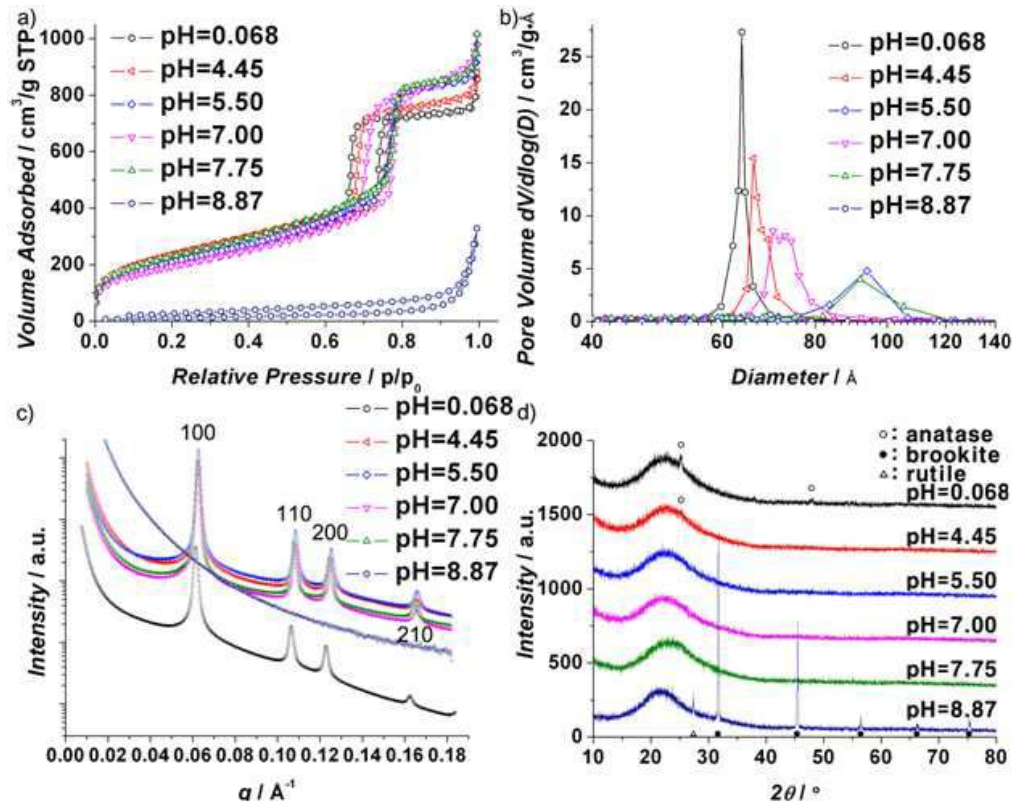
도면2



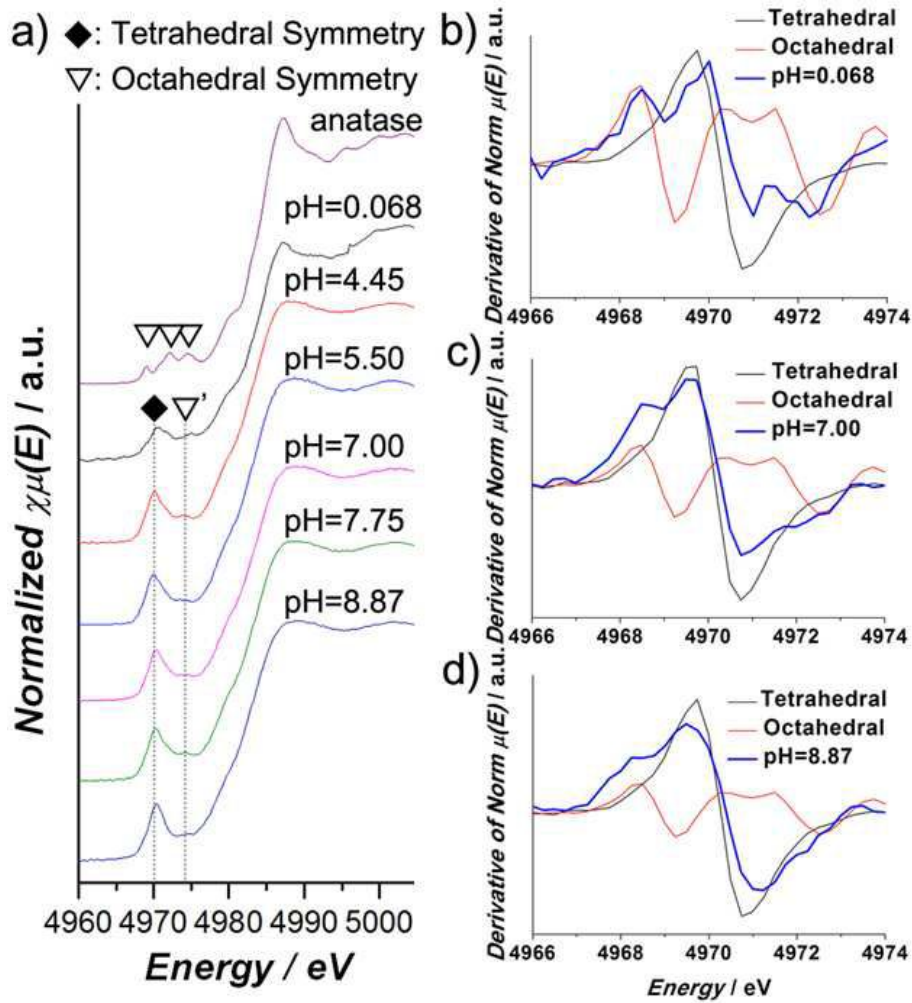
도면3



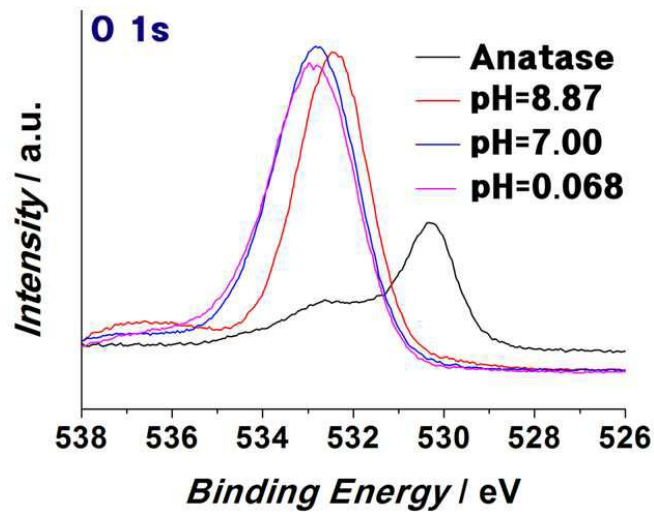
도면4



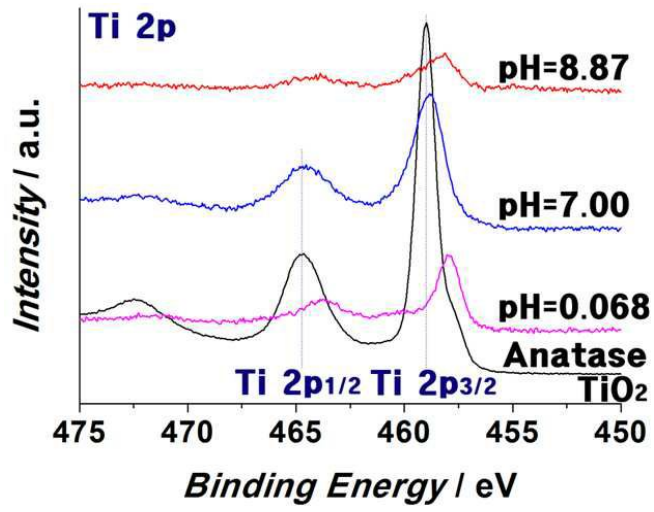
도면5



도면6



도면7



도면8

