



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년12월02일
(11) 등록번호 10-1682254
(24) 등록일자 2016년11월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 33/12 (2006.01) B01J 20/10 (2006.01)
B01J 21/08 (2006.01) C01B 37/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7005699
(22) 출원일자(국제) 2009년09월11일
심사청구일자 2014년08월01일
(85) 번역문제출일자 2011년03월11일
(65) 공개번호 10-2011-0073443
(43) 공개일자 2011년06월29일
(86) 국제출원번호 PCT/US2009/056659
(87) 국제공개번호 WO 2010/030878
국제공개일자 2010년03월18일
(30) 우선권주장
12/209,790 2008년09월12일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US6680013 B1

(73) 특허권자
날코 컴퍼니
미합중국, 일리노이주 60563-1198, 네이퍼빌, 웨
스트 딜 로드 1601
(72) 발명자
홀란드, 브라이언 티.
미국, 위스콘신주 53705, 메디슨, 미드베일 볼러
바드 514 엔
웰츠, 사스차
미국, 일리노이주 60607, 시카고, #249 웨스트 아
담스 세인트 1040
(74) 대리인
양두열

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 정현아

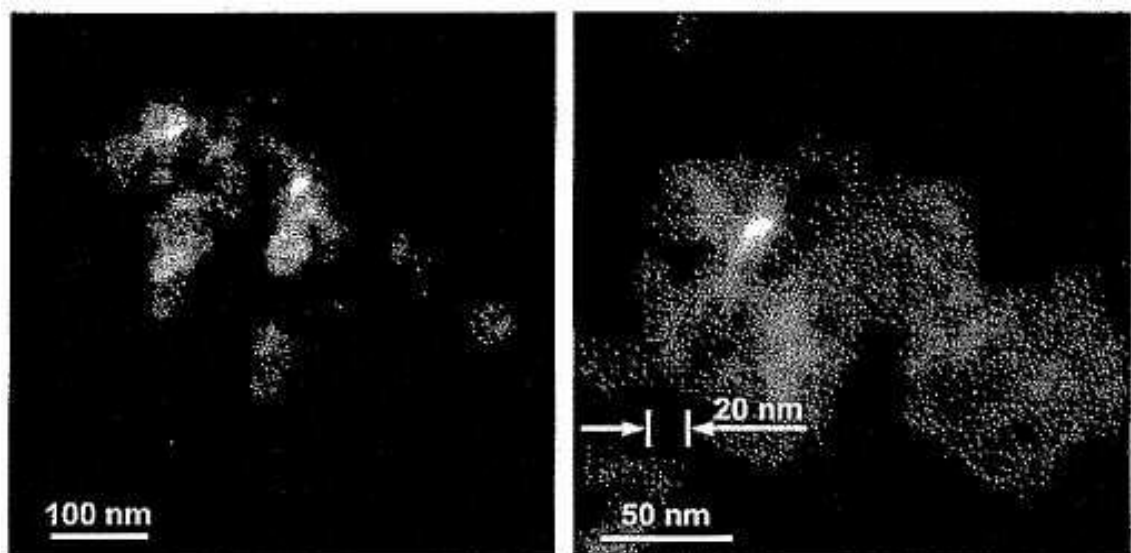
(54) 발명의 명칭 가변성의 기공도 및 표면 모폴로지를 갖는 실리카질 물질 및 이의 합성방법

(57) 요약

수많은 다공성 분지를 갖는 비-구형의 실리카질 입자가 개시되며 또한 청구된다. 상기 다공성 분지는 부작위로 배향되며, 연장되어 있거나, 환형이거나, 및/또는 응집 형태이다. 상기 입자의 합성 중에 도입되는 첨가제는 기공 체적 및 모폴로지를 개질시킨다. 상기 기공 체적의 가변성은 상기 기공은 약 2Å 내지 약 50,000Å까지의 내

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



경을 포함한다. 상기 입자를 합성하는 것은 반응용기 내에서 수용성 규산 용액을 산성 헐 용액과 혼합시켜 혼합물을 형성하도록 지속적으로 또는 간헐적으로 교반하면서 혼합하는 단계를 포함한다. 상기 교반은 가변속도에서 선택적으로 이루어질 수 있다. 첨가제는 제어된 속도로 상기 혼합물에 도입되며, 여기서 상기 첨가제는 실리카질 입자의 침전을 유도하도록 상기 혼합물에 보다 낮은 pH로부터 보다 높은 pH에 이르기까지 pH 변화를 부여한다. 선택적으로 금속 도핑제는 개질될 수 있는 입자 및/또는 기공의 외부에 위치한 외표면의 적어도 일부 및/또는 기공의 안쪽에 위치한 내표면에 도입될 수 있다.

명세서

청구범위

청구항 1

입자의 합성 방법으로서, 상기 방법은

(a) 반응 용기 내에서 지속적 또는 간헐적으로 교반하면서 혼합물을 형성하도록 수용성 규산 용액과 산성 용액을 혼합하는 단계; 및

(b) 무기 염기, 유기 염기, 플루오르화 이온원, 계면활성제 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택하는 첨가제를 상기 혼합물에 제어된 속도로 도입하는 단계로서, 상기 첨가제가 제한적 pH 상승을 상기 혼합물에 부과하여 실리카질 입자 침전을 유도하는 단계를 포함함으로써,

상기 방법으로 제조한 입자가 비-구형이며 실리카질인 입자가 되면서 상기 입자가 복수의 분지를 지니고, 이 때 각각의 분지의 배향은 무작위이며, 상기 분지의 형태는 연장된 형태, 환형, 응집 형태 및 이들의 혼합 형태로 이루어지는 군에서 선택하는 형태이고; 상기 입자의 각 분지에는 복수의 기공이 존재하면서 이 때 이 기공 중 일부는 상호 연결되어 있으며; 상기 입자는 그 합성 중에 도입하는 첨가제로 조절할 수 있는 가변성 기공 체적을 지니며; 상기 입자는 2Å 내지 50,000Å 범위의 기공 내경을 갖추고 있는 입자의 합성 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 각 분지는 3 nm 내지 120 nm의 외경을 갖는 것을 특징으로 하는 입자의 합성 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 가변성 기공 체적은 질소 물리 흡착법에 기초하여, 0.10 cc/g 내지 2.5 cc/g 범위에서 조절할 수 있는 것을 특징으로 하는 입자의 합성 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 (b) 단계 후에, 금속의 염을 포함하는 용액을 상기 혼합물에 도입하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 입자의 합성 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 (b) 단계 후에, 상기 기공의 외부에 위치한 외표면의 적어도 일부; 또는 상기 기공의 내부에 위치한 내표면의 적어도 일부; 또는 상기 외표면의 일부와 내표면의 일부 양쪽 모두를 개질하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 입자의 합성 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 혼합물에 첨가제를 제어된 속도로 도입하는 단계는 일정한 불변 속도로 첨가; 점적식(drop-wise)으로 첨가; 단계적으로 첨가 속도를 증가 또는 감소; 경사식(ramped fashion)으로 첨가 속도를 증가 또는 감소로 이루어진 군으로부터 선택하는 기술을 사용하여 첨가제를 도입하는 것을 포함하는 입자의 합성 방법.

청구항 7

제 4항에 있어서, 상기 금속의 염을 포함하는 용액 내의 금속은 전이금속, 중금속, 귀금속, 희토류 금속 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택하는 것을 특징으로 하는 입자의 합성 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 방법은 상기 수용성 규산 용액을 제조하기 위한, 0.5 wt% 내지 13 wt%의 규산나트륨 용액을 이온교환 수지에 노출시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 입자의 합성 방법.

청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 교반 속도는 가변인 것을 특징으로 하는 입자의 합성 방법.

청구항 10

제 1항에 있어서, 상기 방법은 0 내지 1.5 범위의 초기 pH로부터 6 내지 11 범위의 상승 pH로 가는 pH 변화를 부과하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 입자의 합성 방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

제 1항에 있어서, 상기 반응 용기는 온도 조절 수단을 포함하는 것을 특징으로 하는 입자의 합성 방법.

청구항 13

제 1항에 있어서, 상기 방법은 실온 내지 300℃의 온도에서 상기 입자를 건조하는 단계; 또는 300℃ 내지 1200℃의 온도에서 상기 입자를 하소하는 단계; 또는 상기 건조 단계와 하소 단계 모두를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 입자의 합성 방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 일반적으로 본 발명은 고도로 가변적인 기공 크기를 갖는 실리카질 물질 및 상기 물질을 합성하는 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은 고도로 가변적인 기공크기, 기공체적 및 표면적을 갖는 실리카질 물질에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 다공성이며 복잡한 형태를 갖는 무기 물질을 디자인하고 패턴화하는 것은 재료 공학 분야에서의 중심테마이다. "형태합성(morphosynthesis)" 및 주형화된(templated) 무기 재료 합성에 대한 몇 가지 루트들이 보도되었었다. 이러한 루트에 대한 다양한 기본적인 원칙들은 예를 들어, 블록 공중합체 중간상, 콜로이드성 어레이, 박테리아 성 초구조(superstructure), 역미셀을 통한 복제, 이중 연속성 마이크로 에멀전, 수중 유적(oil in water droplets), 및 에멀전 폼(foam) 등을 포함한다.

[0003] 다수의 육각 조밀형의 원통형의 채널로 이루어진, 고도 규칙성의, 계면활성제 주형을 이용한 다공성 실리카 구조(예를 들어, MCM-41)는 C.T. Kresge 등의 "액정 주형 메커니즘에 의해 합성된 규칙성(ordered) 중형 다공성(mesoporous) 분자체"에 개시되어 있다(Nature 359: 710, (1992)). 가변성 기공 직경 및 "더 두꺼운" 기공벽을 갖는 유사 구조는 D. Zhao 등에 의해 "주기적인 50 내지 300 앙스트롬의 기공을 갖는 중형 다공성 실리카의 트리블록 공중합체 합성"(Science 279:548 (1998))에 개시되어 있다. 이들 물질은 모두 테트라에틸오르쏘실리케이트("TEOS")를 기초로 한다.

[0004] 기공에 대한 배향 조직은 촉매 용도에 있어 더 높은 선택성을 유발시키고, 이에 따라 이들의 효율성이 높아지며, 특히 물/수증기 및 고온 촉매 용도에 있어서 그렇다는 것이 알려져 있다. 그러나 그러한 가혹한 조건은 촉매 활성의 감소와 동시에 기공의 조직을 축소시키고 기공체적을 감소시키면서, 보다 얇은 실리카 기공벽(pore wall)의 붕괴를 가져올 수 있다. 지금까지, MCM-41 및 SBA-15 타입 및 이들과 유사한 물질은 공업적 촉매나 촉매 지지체 물질로서 널리 이용되고 있지 못하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 따라서 가변성의 기공 구조를 갖는 강건한(robust) 실리카질 물질에 대한 지속적인 요구가 있어왔다. 그러한 물질은 특히 공업적 촉매 및 촉매 지지체 물질, 중금속 복원 물질, 안티 박테리아 물질, 흡착제, 안료 및 고온 공기 오염 조절 용도와 같은 이점을 가질 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 따라서 본 발명은 가변성의 기공크기, 기공체적 및 표면적을 갖는 다공성 실리카질 물질을 형성하는, 새롭고, 다목적이며 경제적인 루트를 제공한다. 그러한 다공성이며 “강건한” 실리카 구조를 합성하는 동기는 높은 기공 체적과 경질의(rigid) 기공 구조를 갖는 가변성의 다공성 촉매 지지체 물질에 대한 수요를 인식한 후에 발생하게 되었다. 본 발명에 따른 물질에 있어 가변성의 기공률 특징은 이전에는 가능하지 않았던 실리카질 물질에 있어 기공 직경, 기공체적 및 표면적 범위에 대한 유연한 해결책을 제공한다. 가변성(tunability)은 입자 형성 중에 기공 형성에 영향을 주는 첨가물의 범위를 탐색하고 공정 파라미터의 변화를 통해서 달성된다.

[0007] 일 측면에서, 본 발명은 무작위로 배향된 다수의 분지(branch)를 갖는 비-구형 실리카질 입자를 포함한다. 상기 분지는 연장(elongated)되어 있거나, 환형이거나(ring-like), 및/또는 집성(aggregated)되어 있다. 각각의 분지는 상기 입자의 합성 중에 도입된 첨가물에 의해 조절되는 가변성의 기공 체적을 갖는 복수의 기공이나 기공 타입을 포함한다. 상이한 구체예에서, 상기 기공은 약 2Å 내지 약 50,000Å의 내경(inner diameter)을 갖는다.

[0008] 다른 측면에서, 본 발명은 개시된 비-구형의 실리카질 입자를 합성하는 방법을 포함한다. 상기 방법은 반응용기 내에서 수용성(aqueous) 규산 용액을 산성 힐(heel) 용액과 혼합시키는 단계를 포함한다. 그러한 혼합은 선택적으로 가변 속도(variable speed)로써 지속적으로 또는 간헐적으로 교반하면서 이루어진다. 보다 낮은 pH로부터 더욱 높은 pH로의 pH 변화를 가함으로써 실리카질 입자 침전을 유도하기 위해 제어된 속도로 첨가제를 도입한다. 금속의 염을 함유하는 하나 이상의 용액이 선택적으로 상기 혼합물에 도입되어 금속-도핑된 입자를 형성할 수 있다. 또한 내부 바디의 적어도 일부분, 상기 기공의 외부에 위치한 외표면, 및/또는 상기 기공의 내부에 위치한 내표면의 적어도 일부분은 선택적으로 개질(modified)될 수 있다.

발명의 효과

[0009] 본 발명의 일 이점은 가변성의 기공 크기 및 체적을 갖는 강건한 실리카질 입자 및 그러한 입자를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 다른 이점은 공업적 촉매 지지체 용도를 위한 신규한 실리카질 입자를 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 또 다른 이점은 중금속으로 오염된 폐수와 같은 분리 기술 용도에 사용하기 위한 신규한 실리카질 물질을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 또 다른 이점은 다양한 모이어티(moiety)로 용이하게 기능화되는 가변성의 표면적을 갖는 신규한 실리카질 물질을 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 추가적인 특징 및 이점은 본 명세서에 개시되며, 후술하는 상세한 설명, 도면 및 실시예에 의해 명확하게 될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명에 따른 “연충형(worm-like)” 실리카질 물질에 대한 고 해상도의 STEM 이미지로서 피트(pits), 크레비스(crevices), 및 상호 연결된 기공(화살표)을 갖는 통상적 가교 실리카 물질의 모폴로지를 나타내고 있다.

도 2는 본 발명에 따른 기공성의, 주형화된 실리카질 물질의 질소 가스 흡수에 대한 하소의 효과를 나타낸다.

도 3은 주형화된 실리카의 기공체적에 대한 하소(calcination)의 효과를 나타내는 그래프이다.

도 4는 주형화된 실리카의 기공 체적에 대한 동소(in situ) 주형 추출의 효과를 나타내는 개략도이다.

도 5는 질소 가스 흡수법에 의해 확인되는 미세(micro-), 중형(meso-), 거대 기공도(macroposity) 범위에서 본

발명에 따른 실리카질 물질의 기공도에 관한 가변성을 나타낸다.

도 6은 다양한 기공도 범위에서 가능한 이원(bi-modal) 기공 구조의 실시예를 개시한다.

도 7은 Z-대비(contrast) 이미지 및 이와 관련하여 금속 나노클러스터가 강조된 강도 프로파일을 개시한다.

도 8은 다양한 pH 조건하에서 알루미늄 도핑된 실리카의 기공도의 변화를 나타내는 그래프이다.

도 9는 연층형 실리카질 물질을 표면 개질하기 위한 실란(silane) 화학물질에 대한 실시예를 개시하는 STEM 이미지 및 개략도이다.

도 10은 본 발명에 따른 연층형 실리카질 물질을 합성하기 위한 반응 용기의 설정구조를 나타내는 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 본 발명을 개발하는 데 있어, 개별적인 구형 실리카 입자와는 상이한 모폴로지를 갖는 다공성 실리카질 입자를 합성하기 위해 지속적인 노력이 수행되었다. 구형의 건조 및 재배치에 의해 기공도를 달성하는 구형 콜로이드성 실리카 입자와는 대조적으로, 제어된 pH 변화를 통한 규산 침전 공정은 본 발명에 따른 “연층형” 실리카질 입자의 기공도를 도입하게 된다. 실리카의 초기 pH를 통상 영전하점(point of zero charge, "PZC") 이하로 선택하고, 침전된 입자의 성장을 개질하도록 첨가제(예를 들어, 이온 또는 유기 주형)를 도입함으로써, 표면적, 모폴로지 및 기공도가 가변성이 된다. 합성 중에 산성 줄에 첨가되는 일부 첨가제는 통상적으로 극히 낮은 pH 수준, 예를 들어 0 내지 5의 수준에서 효과가 있으며, 이때 중합 반응은 첨가제의 농도, 첨가 속도(addition rate) 등에 비례하는 비율로 촉진된다. 도핑 금속, 예를 들어 알루미늄(및, 예를 들어, 그 정도는 덜하나 철과 같은)은 상기 도핑 금속과의 복합체(complexes)를 형성함으로써 일부 첨가제의 효과를 상쇄시키고 이러한 pH 범위에서 중합을 늦추는 경향이 있다.
- [0016] 일 구체예에서, 본 발명은 “비-도핑된” 연층형 또는 연장형(elongated) 실리카 물질을 포함한다. 상기 물질들은 도 1에 개시된 바와 같이 일반적으로 복수의 분지를 가지며, 이들은 약 3nm 내지 약 120nm 범위의 외경(outer diameter)을 갖는다. 특정한 환경 하에서는, 상기 분지는 예를 들어 약 20nm 내지 약 70nm의 더 작은 외경을 가질 수 있다.
- [0017] 상기 분지는 일반적으로 어떠한 특정 방향으로 성장하지 않으며 보다 연장된 입자 또는 환형 구조로 동그랗게 말리는 식으로 형성될 수 있다. 등방성(isotropic) 집성과 같은 집성형(aggregation) 또한 가능하며 이는 반발 에너지 장벽이 최소인 플록(floc)의 말단에서 작은 실리카 입자의 선호적 결합(preferential attachment)에 기인할 수 있다. 특정 이론에 한정되는 것은 아니나, 한 가지 이론은 방향성(directional) 하전 입자는 측면보다는 입자 추가(particle addition)를 위해 전위 장벽(electrical potential barrier)에 덜 존재한다는 것이다 (I. Thomas and K. H. McCorkle “배향된 응집(Oriented Flocculation)에 관한 이론” J. Colloid Interface Sci., 36: 110 to 118, 1971을 참조할 것). 일부 구체예에 있어서, 다양한 형태를 갖는 피트와 크레비스(종종 많은 수임)는 상기 분지의 표면을 커버하고 있으며, 따라서 총 표면적을 증가시킨다. 기공들은 택일적으로 연결되어있지 않거나 상호 연결되어 있을 수 있다. 상기 반응이 어떠한 적당한 온도에서 이루어질 수 있더라도, 바람직하게는 실온에서 이루어진다. 상기 반응은 통상 발열반응이므로, 상기 반응 용기에서의 온도는 예를 들어 바람직한 온도에서 반응이 유지되도록 이중벽을 갖춘 반응기를 통한 냉각수 플러싱(flushing)을 순환시킴으로써 제어될 수 있다.
- [0018] 일 구체예에서, 첨가제는 본 발명에 따른 실리카질 물질의 합성 중에 도입되어 기공도를 형성하고, 주형(template) 또는 주형제(templating agent) 또는 구조 디렉터(structure director)와 같은 특정 구조를 형성한다. 건조 및 하소 또한, 기공 특성과 관련한 최종 입자 모폴로지에 중요한 영향을 갖는다. 그러한 첨가제는 일반적으로 무기 염기, 유기 염기, 유기산, 플로오르화 이온원(ion source), 계면활성제, 및 이들의 조합이다. 예를 들어, 연층형 실리카에서 카르복실산의 주형 효과는 도 2의 그래프에 적시되어 있다. 상기 샘플(실시예 5에서 설명되는 것)은 시트르산-암모니아 복합물을 사용하여 합성되었으며, 이는 실리카 매트릭스 내에 포함된다. 150℃에서 건조된 상기 샘플은 상기 주형이 기공 내에 여전히 존재한다는 것을 보여주는 적당한 표면적 및 기공 체적을 나타내었다. 600℃에서 2 시간 동안 하소 후, 상기 실리카 물질은 주형이 제거되었다. 하소된 물질의 표면적은 급격히 증가하고, 한편으로 기공 체적은 배가 되며, 기공 직경은 소량 감소된다.

- [0019] 도 3은 샘플(실시에 5에 설명되는 것과 같음)의 Barret-Joyner-Hallenda (BJH) 흡착 플롯을 보여준다. 상기 두 개의 고찰되는 물질에 대한 기공 직경은 질소 흡착 파라미터의 함수로 플로팅되었다. 흥미롭게도, 양 물질의 피크는 실질적으로 중첩되었다. 도 3에서의 기공도 커브가 매우 정확하게 중첩되고 건조된 샘플은 다량의 기공도를 포함하여, 기공도가 건조 및 하소 이전에 낮은 pH 조건에서 암모늄 시트레이트를 분해시킴으로써 형성될 수 있음을 나타내고 있다는 것을 볼 수 있다. 다른 시나리오도 가능하나, 이러한 과정에 대하여 가능한 시나리오는 도 4의 개략도에 개시되고 있다. 실리카는 주형을 코팅하는 암모늄 시트레이트 결정에 따라 농축된다. 상기 pH 조건이 여전히 매우 낮기 때문에, 상기 암모늄 시트레이트 복합체는 부분적으로 합성 중에 동소 추출될 수 있다 (즉, 산성 조건 하에서 기공도가 형성된 다음 보이드 공간이 남겨질 수 있다).
- [0020] 본 발명에 따른 연충형 실리카질 물질의 합성은 모두 표면적과 직접 영향을 주는 기공 직경 및 기공 체적에 관련하여 기공도를 조정하기 위해 다양한 주형을 사용하여 개질될 수 있다. 통상적으로, 비개질된 침전 실리카는 약 100nm 내지 약 200nm 범위의 기공 크기를 나타낸다. 연충형 실리카의 개발의 일부는 기공 직경, 기공 체적 및 표면적의 개질에 집중되었다. 흡착특성은 기공 크기와 함께 변화되며 따라서 기공도는 예를 들어, 준미세(submicro-), 미세, 중형, 및 거대 기공도로 분류될 수 있다. 그러한 기공도에 대한 용어는 일반적으로 직경과 관련하여 다음과 같이 정의될 수 있다: 준미세 기공은 1Å 미만; 미세 기공은 약 20Å까지; 중형 기공은 약 20 Å 내지 약 500Å의 범위; 및 거대 기공은 약 500Å를 초과한다.
- [0021] 도 5의 그래프에 예시되고 있는 바와 같이, 기공도의 범위는 기공 직경의 넓은 범위에 이르고 있다. 밝은 선은 암모늄 시트레이트로 주형화된 샘플을 나타내며, 여기서 상기 반응 조건은 더 낮은 산성 측(acidic end)으로 유지되었다. 달성된 기공도는 중형 기공 범위에서의 추가적인 기공도를 갖는 고 체적 미세 기공도였다. 굵은 선으로 표시되는 샘플은 유사한 합성 설정조건을 따랐으나, 첨가된 암모늄 시트레이트의 양은 6 배 더 컸으며 고 기공 체적의 거대 기공 물질로 기공도 범위가 이동하였다. 가장 높은 기공 체적은 점선으로 표시되는 샘플(실시에 4에서 설명되는 합성)에서 달성되었으며, 이는 암모늄 시트레이트를 포함하지 않고, 대신에 규산의 중축합 및 겔화 공정을 개질하기 위한 이온을 포함하였다. 도 5에서 볼 수 있는 바와 같이, 기공도 범위는 기공 체적의 증가와 동시에 보다 큰 중형 기공/보다 낮은 거대 기공 범위로 변한다.
- [0022] 택일적인 구체예에서, 물질의 다용성(versatility)은 이원성의, 다공성 실리카를 생성하는 데 있어 더욱 늘어날 수 있다. 도 6은 상이한 기공도 값을 갖는 세 가지의 샘플을 보여준다. 파선으로 나타낸 샘플(실시에 6에서 논의되는 합성)은 매우 낮은 pH에서 암모늄 시트레이트 주형을 사용하여 합성되었다. 상기 물질은 미세- 및 중형 기공도를 나타냈다. 실선으로 나타낸 상기 샘플에 대한 반응 조건은 낮은 pH에서 반응을 시작하고 pH 6 이상에서 겔화를 이르게 함으로써 pH 범위에 관하여 개질되었다. 점선으로 표시되는 샘플(실시에 2에서 논의되는 합성)에 대하여는, 암모늄 시트레이트가 초기 pH 1에서 시작하여 최종 pH인 pH 11로 첨가되었다.
- [0023] 추가적인 기공도 범위에 관한 유연성은 주형 또는 첨가제로 사용된 다양한 카르복실산 및 유기 물질의 부가에 의해 주어지게 되었다. 이러한 첨가제들은 원하는 크기 및/또는 구조의 기공을 형성하는 수단을 제공한다. 이온 첨가의 변화는 겔화 발생 및 형성된 기공도의 양과 관련한 반응 조건을 변화시킨다. 대표적인 첨가제는 예를 들어 NaF, LiF, KF 등과 같은 플루오르화 이온원; 비닐 플루오라이드 및 에틸렌 플루오라이드 폴리머와 같은 유기 플루오르화 이온원; 시트르산, 옥살산, 숙신산, 타르타르산, 아세트산 등과 같은 유기산; 유기산과 유기 염기의 조합; 폴리에틸렌 글리콜과 같은 폴리머; 계면활성제; 등; 및 이들의 조합을 포함한다.
- [0024] 다른 구체예에서, 본 발명에 따른 실리카질 물질은 금속으로 도핑된 실리카 입자를 포함한다. 대표적인 도핑제는 팔라듐, 은, 백금, 니켈 세륨, 코발트, 구리, 철, 몰리브덴, 크롬, 바나듐, 티타늄, 주석, 아연 및 알루미늄의 염을 함유하는 금속염을 포함하는 용액; 기타 적합한 용액; 등; 및 이들의 조합을 포함한다. 상기 실리카 원(source)을 다양한 금속원으로 도핑하는 것은 반응 조건 및 동역학/열역학을 변화시킨다. 결과적으로, 기공도가 또한 변경될 수 있을 것이고, 따라서 가변(tuning) 기공도 특성을 위한 또 다른 메커니즘을 제공하게 된다. 이하에서는, 알루미늄, 팔라듐, 티타늄, 및 아연뿐 아니라 이들의 조합과 같은 금속으로 도핑된 연충형 실리카의

조건 및 특성이 논의된다. 도핑을 위해 가능한 금속의 분류는 전이금속, 중금속, 귀금속, 희토류 금속 및 이들의 조합에 해당하는 대표적인 예로써 광범위하다는 점이 인식되어야 한다.

[0025] 본 발명의 개발 과정에서 연층형 실리카를 도핑하는 몇 가지 방법이 검토되었다. 금속염은 pH 약 3.5 이하로 유지되며 약 1.044 g/ml까지의 비중을 가지고 냉각된 규산에 첨가되었다. 일반적으로, 그러한 규산의 비중은 약 1.03 내지 약 1.05 g/ml 범위, 또는 보다 광범위하게는 약 0.8 내지 약 1.31g/ml 범위이다. STEM 및 EDS 실험이 상기 실리카 매트릭스에서의 도핑 금속의 분포를 입증하기 위해 수행되었다. 상기 실리카 매트릭스에서의 알루미늄과 같은 금속의 균일한 분포는 정확한 반응 설정 하에서 이루어질 수 있다. 팔라듐, 및 아연 등과 같은 금속은 대조적으로 상기 매트릭스 내로 불균질하게 포함되었다. 촉매의 불균질 속성은 통상적으로 표면상 및 상기 실리카 매트릭스 전체에 걸친 클러스터 형성에 기인하여 발생한다. 2차(secondary) 및 3차(tertiary) 금속은 일반적으로 금속 나노클러스터에 포함되지 않는다. 상기 클러스터는 준(sub)-나노미터 내지 50nm의 범위의 크기를 가질 수 있으며, 더 작은 클러스터가 더욱 바람직하다.

[0026] 금속은 통상 금속염으로서 첨가되며 초기 습식법(incipient wetness)이나 기타 적당한 함침(impregnation) 기구에 의해 상기 실리카 매트릭스에서 폐색된다(occluded). 수소나 기타 환원제에 의한 환원 시에, 상기 금속 이온은 사실상 금속성(metallic)이 된다. 예를 들어, 클로로플라탄산(chloroplatinic acid)은 Pt^{2+} 산화 상태에서 백금을 포함한다. 환원제에 노출됨으로써 상기 백금 이온은 Pt^{3+} 상태로 환원된다.

[0027] 금속 도핑 및 추가적인 처리 및 적용 중에 일어날 수 있는 문제는 금속(들)의 이동(migration) 및 이후의(subsequent) 소결(sintering)이다. 많은 촉매 적용에 있어, 금속 클러스터는 금속 표면적을 최대화하기 위해서 가능한 작아야 한다. 상기 금속 클러스터는 STEM을 사용하여 관측되는데, 일반적으로 1nm 이하에서 약 10nm 범위이다. 우수한 작용성을 갖는 도핑 실리카질 물질 촉매를 디자인하는 것은 작은 클러스터의 표면 이동(및 소결)을 방지하는 지지체 물질 상에 촉매 금속의 강건한 비이동성 및, 이와 동시에, 의도되는 반응을 촉진하는 활성 사이트로서의 금속의 가용성(availability) 사이의 이상적인 관계를 찾아내는 것을 수반한다.

[0028] 예를 들어, 동소 표면 이동 연구는 팔라듐 도핑된 알루미늄 실리케이트 촉매를 가지고 본 발명을 개발하는 데 있어 STEM을 사용하여 이루어졌다. Pd-클러스터가 상기 표면상에 고 대비(high-contrast) 스팟으로 나타났으며, 약 2nm 내지 약 3nm의 평균 크기를 가진다. Pd-클러스터는 실험 조건 하에서 $Al_2O_3-SiO_2$ 표면상에서 이동성(mobile)이 되었다. 표면 이동이 일어났으며, 전자빔 조사 후에, 상기 클러스터는 소결되어 더 큰 Pd 클러스터를 형성함에 따라 표면적은 감소하였다. 나아가 상기 촉매 클러스터와 지지체 물질 간의 약한 결합은 금속 촉매의 분리를 일으킬 수 있다. 결과적으로, 촉매의 활성 감소가 예상될 수 있다. 따라서 상기 금속 클러스터와 지지체 물질 간의 이상적인 결합 밸런스는 가능하게는(potentially) 균일한 금속 도핑을 통해, 금속 도핑제 및 결합된 실리카 매트릭스의 유용한 조합에 의해 조작되어야 한다.

[0029] 일 구체예에서, 실리카-계 지지체상의 팔라듐 나노 클러스터의 비이동성은 졸-겔 합성 후 용액 내 팔라듐 염을 갖는 티타니아-실리카 합성물을 도핑함으로써 달성되었다. 상기 실리카 매트릭스에서의 티타니아의 균일한 분포가 관찰된 한편, 팔라듐의 나노-클러스터가 검출되었다. 두 개의 금속에 대한 분포는 기공 구조 내에, 및/또는 기공 구조 없이 있을 수 있다. EDS 성분 맵핑(elemental mapping)을 통해, 그러한 “팔라듐 섬들(islands)”이 티타니아-실리카 물질의 표면상 뿐 아니라 기공성 티타니아-실리카 매트릭스 내에서도 발견되었다. 통상, 상기 클러스터는 일반적으로 약 2 nm 내지 약 20nm까지의 크기로 다양하다. Si, O 및 Ti의 성분 맵은 상기 실리카 매트릭스 내의 티타니아의 균질한 분포를 나타내는 입자의 동일 형상과 중첩되고 유사했다. 팔라듐 나노클러스터의 존재는 STEM 이미지를 통해 확인되었으며 도 7에 도시된 바와 같은 강도 프로파일이 계산되었다. 상기 강도 프로파일은 Z-대비 이미지와 직접적으로 연관된다. A 및 D 지점에서의 팔라듐 나노클러스터가 상기 이미지에서 보이는 바와 같이, B 및 C 지점에서의 클러스터가 표면 하부 물질의 준(sub)-매트릭스에 위치되어 있으며 상기 이미지에서 뚜렷하지 않다. 팔라듐이 본 구체예에서 논의되었으나, 여기에서 기술되는 어떠한 금속이나 이들

의 조합도 적합하다는 점을 인식하여야 한다.

- [0030] 택일적인 구체예에서, 상이한 촉매 시장의 필요성이 산성 다공성 촉매를 생성하는 알루미늄으로 도핑된 실리카 질 물질을 이용하여 다루어질 수 있다. 바람직하게, 상기 금속은 이상적인 산성도 및 필요한 활성 사이트의 수를 제공하는 적절한 산성 촉매로서 작용하도록 원자 스케일에서의 실리카 네트워크 내에 매립(embedded)되어야 한다. 따라서 연충형 실리카의 합성 중에 상기 주형과 상기 금속/ 금속 산화물/ 실리케이트의 상호 작용(interaction) 방식(mode)이 중요하다.
- [0031] 다른 구체예에 따르면, 연충형 실리카의 알루미늄 도핑이 카르복실산 계 주형을 사용하지 않고 낮은 pH에서 이루어졌다. 도 9에서 보이는 바와 같이, 기공도는 합성 파라미터(즉, 반응의 pH)에 따라 변화하였다. 본 구체예에서 연구된 샘플은 실시예 8-Al₂O₃-SiO₂에 따라 합성되었다. 특정 조건하에서, 더 높은 기공 체적은 일반적으로 더 낮은 pH 조건에서 수득됨이 관찰되었다. 이러한 물질의 기공도는 약 50±10Å에서 중심이 위치한 피크를 가지고 약 30Å와 약 300Å 사이에서 관측되었다.
- [0032] 특정 조건 하에서, 연충형 실리카의 합성 전에, 예를 들어 알루미늄, 아연 및 팔라듐과 같은 하나 이상의 금속으로 규산을 도핑하는 것은 역학/열역학 및 농축 조건을 변경시키며, 통상적으로 기공도의 감소로 이어진다. 티타늄의 부가는 예외로 언급되어야 한다. 만일 티타늄이 예를 들어 티타늄 설페이트로서 규산에 낮은 pH로 첨가된다면, 티타니아 염 자체가 알칼리 pH에서 침전하여 추가적인 기공도를 생성할 것이다. 일 구체예에서, 아연은 질산 아연이 규산에 추가됨으로써 매트릭스에 도핑될 수 있다. 아연은 촉매의 활성도를 저하시키지 않고 연충형 실리카의 표면상에서 비이동성이 될 수 있으며 경제적인 재활용 가능한 촉매 또는 안티박테리아 물질을 생산할 수 있다.
- [0033] 추가적인 구체예에서, 본 발명의 실리카질 물질의 표면은 개질될 수 있다. 대표적인 표면-개질제는 실란, 실라놀, 금속 유기화합물, 금속, 금속 산화물, 폴리머, 형광 모이어티(fluorescent moieties) 등 및 이들의 조합을 포함한다. 폐수로부터의 중금속 제거는 그러한 표면 개질된 연충형 실리카질 물질의 잠재적 적용대상이다. 예를 들어, 씨올(thiol)기가 실라놀 개질을 통해 연충형 실리카의 표면에 위치되었는데, 이는 상기 연충형 실리카 반응이 완료된 이후 반응에 추가되었다. 분석된 폐수는 pH 3에서 130mg/liter의 Cu 및 140mg/liter의 Mn을 함유하였다. 도 10에서 도시된 바와 같은 샘플은 구리 제거를 위해 시험되었으며 시스템에서 상기 구리의 약 75%가 제거되었다는 것이 밝혀졌다.
- [0034] 구체예에서, 규산 제조(preparation) 공정 중에 EDTA로 개질된 실리카가 시험되었으며 구리의 약 98%가 제거됨을 보였다. 물질의 기공도를 고려하면, 예를 들어 실라놀기를 사용한 표면 개질은 샘플의 기공체적 및 표면적을 약 50%로 감소시켰다. 도 13은 다공성 실리카 입자에 대한 STEM 이미지 및 연충형 실리카의 표면 특성을 개질하기 위해 채용된 실란 화합물의 예를 보여준다.
- [0035] 더욱이, 바람직한 구체예에서, 본 발명의 실리카질 물질은 첨가제로서 계면활성제를 사용함이 없이 합성될 수 있다. 이러한 종류의 물질 합성에 있어서 계면활성제의 사용은 특정 환경에서는 경제적으로 합리적일 수 있다. 예를 들어, 계면활성제가 기공으로부터 수월하게 제거될 수 있고, 그 결과 후속 합성을 위해 재활용 및 재이용될 수 있는 경우이다.
- [0036] 전술한 내용은 후술하는 실시예를 참조함으로써 보다 수월하게 이해될 수 있을 것이며, 후술하는 실시예는 설명을 위한 의도이지 본 발명의 범위를 한정하려는 것은 아니다.
- [0037] 일반적인 합성, 제조, 및 분석

- [0038] 브루너-에멧-텔러(Brunauer, Emmett, and Teller, 'BET') 샘플 제조는 약 300℃까지의 온도 범위에서 약 1 내지 4시간 동안(및 약 24시간까지의 범위에서)의 탈기(degassing) 공정을 포함한다. 그러한 탈기(및 건조) 공정은 대략 실온에서 약 300℃까지의 온도 범위에서 수행될 수 있다. 질소 물리흡착 측정법이 Auto sorb- 1C Instrument (플로리다의 보인톤 비치의 Quantachrome Instruments)을 사용하여 수행되었다. 하기 실시예에 대한 데이터는 다점(multi-point) BET 표면적, 기공체적 및 BJH 흡착 기공크기 분포를 포함한다.
- [0039] 분석 전자 현미경(AEM) 특성평가는 하소된 샘플에 대해 이루어졌다. 하소는 통상적으로 약 2시간 동안 약 300℃ 내지 약 1200℃에서 이루어졌다. 선택된 샘플은 다공(holey) 카본 필름이 코팅된 Cu TEM 그리드를 사용하여 준비되었다. 소량의 하소된 파우더는 탈이온수 또는 이소프로판올에 분산되고 샘플 분산성을 높이기 위해 초음파조(bath)에서 처리된다. 상기 샘플에서 하나에서 두 방울이 상기 TEM 그리드에 장착된 후 60℃에서 건조 단계를 거친다.
- [0040] 상기 TEM 이미지는 Schottky FEG - 원(source)을 구비한 2010F FasTEM STEM/TEM을 사용하여 취득되었다. 상기 전자 현미경은 200kV에서 작동되었다. STEM 모드에서 상기 현미경은 10,000,000 x를 초과하는 배율을 가능하게 하는 15pA 전류를 갖는 0.13nm의 프로브 크기를 생성할 수 있었다. 상기 현미경은 표준 초-고-해상도 대물렌즈 폴 피스(pole piece), JEOL 환형 암시야 검출장치(annular dark-field detector), 포스트 칼럼 가탄 이미징 필터(Gatan imaging filter, GIF), 및 드리프트 보정을 포함하는 광성분 검출기를 구비하는 Noran Vista EDX 시스템을 갖추었다. 상기 현미경에서의 렌즈 조건은 13 mrad의 수렴각(convergence angle)과 52 mrad의 수용각(collection angle)을 갖는, 0.2nm의 프로브 크기에 대하여 규정된다. 이러한 세팅을 사용하여, 40pA에서의 상기 프로브 전류(probe current)는 비간섭성(incoherent)인 Z-대비 이미지로 통계적으로 유의성을 갖는 정보를 취득하는데 충분하였으며 구조의 직접적인 이미지의 취득이 가능하게 하였다.
- [0041] STEM-XEDS는 조성물을 평가하기 위한 물질의 성분 맵을 얻는데 이용되었다. 이러한 기술을 이용한 해상도는 약 1nm로 한정되었다. 성분 맵은 샘플을 통계적으로 유의성 있는 횡수로 프로빙하고, 에너지 창 방식을 적용함으로써 취득되었다. 탐지가능성(detectability) 한계가 성분 맵핑이 소량의 성분(예를 들어 몇 원자%)에 대하여 수행되는 경우 영향을 받을 수 있기 때문에 세팅은 신중하게 선택되었다. STEM-XEDS의 특성은 실험 후 이미지 처리에 의해 수정되었다. 채도 조정, 대비 수준 분리(contrast level separation), 및 고주파수 필터링(high-pass filtering)이 이미지 품질 및 외관의 개선을 위해 숙련된 기술로 실시되었다.
- [0042] 실시예 1
- [0043] 연충형 다공성 실리카 물질이 냉각된(chilled) 규산 나트륨 3 wt% 내지 6.5wt% 용액의 양이온 교환을 통해 규산을 제조함으로써 합성되었다. 상기 양이온 교환 단계는 이온 교환 수지를 규산에 노출시키거나 접촉시키는 어떠한 수단, 예를 들어 용기 내에서 혼합시키거나 칼럼을 통한 방법으로 수행될 수 있다. 1130 ml의 규산나트륨 용액은 2,600 ml의 탈이온수로 희석되었다. 상기 희석된 규산나트륨 용액은 산성 형태의 Dowex Monosphere® 650-H 수지(미시간주 미들랜드의 Dow Chemical사를 통해 입수 가능함)로 탈 이온화 시켜서 칼럼(column)에 수지: 용액 비율을 1:2로 만들었다. 상기 칼럼에 있는 수지는 우선 탈이온수로 플러쉬(flush)하였고 이후 희석된 규산나트륨 용액을 칼럼에 통과시켰다. 용출액(effluent)이 3.5 pH에 이르게 되면(규산 졸의 존재가 두드러짐), 상기 용출액을 수집하였다. 결과로 나온 규산졸은 탈이온수 대 규산염의 비에 따라, 1.0384 g/ml 내지 1.0457 g/ml 범위의 비중을 보였다. 상기 졸이 알루미늄과 같은 금속원으로 도핑되는 경우였다면 알루미늄 클로로하이드레이트의 형태로 첨가된다. 만일 티타늄 옥사이드가 상기 졸의 바람직한 바람직한 도핑제인 경우에는, $Ti(SO_4)_2$ 15wt% 용액이 상기 졸에 첨가된다.
- [0044] 반응의 설정이 도 11에 개시되어 있다. 도시된 실험실용 반응기는 5-리터의 이중벽, 3구(3-neck) 둥근바닥 플라스크를 포함한다. 상기 플라스크 벽으로부터 잔류물이나 오염물을 제거하기 위해, 상기 반응기는 0.5 노르말 농도의 가성소다에 침지시키고, 탈이온수로 행구어 중성으로 맞추었다. 상기 플라스크는 표준 무교정점화 믹서(standard, uncalibrated lightening mixers)로 교반시켰다. 일 구(one side neck)를 통해 열전대

(thermocouple)를 통과시켰고, 맞은편 구(opposing neck)에는 추가 호스가 수용되었다. 탈이온수 및 HCl 용액이 300 rpm의 교반 속도 하에서 상기 플라스크에 첨가되어 pH를 2 미만으로 유지시킨다. 이전에 제조되었던 도핑된/비도핑된 산성 졸이 상기 플라스크에 부가되었다. 구조 개질제(structural modifier)가 이 시점에서 부가될 수 있다.

[0045] 실리카 침전을 유도하기 위해, 다양한 공급속도로, 도핑되거나 도핑되지 않은 암모니아 용액을 부가하여 실리카 힐(heel)에 대한 한정된 pH 변화를 부여한다. 암모니아의 도핑은 또한 하이드록실-카르복실산을 포함할 수 있다. 플라스크에서 일어나는 상기 반응은 발열반응이므로, 상기 플라스크는 반응 온도를 실온으로 유지시키기 위해 상기 플라스크의 이중벽을 통해 흐르는 수돗물을 이용하여 냉각시킨다. 암모니아 용액이 부가되는 중에, pH는 pH 4를 넘을 수 있으며, 원하는 경우 HCl이 상기 pH를 낮추기 위해 상기 반응에 도입될 수 있다. 후속의 금속 도핑은 예를 들어, 저장기로부터 소정(predefined)의 속도로 액체 이송펌프를 사용하여 소듐 테트라클로로팔라테이트 및 탈이온수의 혼합물을 부가함으로써 수행되었다. 일부 반응에서, 상기 pH는 점차적으로 더 높은 pH 값까지, 최종 pH가 10.5에 이를 때까지 변화하였다. 최종 제품을 얻기 위해, 상기 샘플은 65℃에서 150℃의 온도 범위에서 밤새 건조되었으며, 이후 500℃내지 600℃에서 2시간 동안 하소되었다.

[0046] 다음의 실시예는 합성된 “연충형” 실리카질 물질의 선택을 설명하며, 이는 다양한 플로오르화 이온과 유기산을 이용한 실리카 매트릭스의 개질을 포함한다. 또한, 이들 실시예는 상기 실리카 매트릭스로 금속 산화물을 도핑하는 것뿐 아니라 초기 습식법에 의해 금속 산화물이 도핑된 실리카의 금속 도핑에 대하여 기술한다.

[0047]

[0048] 실시예 2

[0049] 규산은 규산나트륨(sodium silicate) 용액 600 ml를 4리터의 탈이온수로 희석하여 제조된, 냉각된 규산나트륨 약 6.5 wt% 용액을 양이온 교환시킴으로써 제조되었다. 상기 희석된 규산나트륨 용액은 산성 형태의 Dowex Monosphere® 650-H 수지(미시간주 미들랜드의 Dow Chemical사를 통해 입수 가능함)로 탈 이온화시켜서 칼럼에 수지: 용액 비율을 1:2로 만들었다. 상기 칼럼에 있는 수지는 우선 탈이온수로 플러쉬하였고 이후 희석된 규산나트륨 용액을 칼럼에 통과시켰다. 용출액이 산성이 되면서, 규산의 존재가 두드러지면, 상기 용출액을 수집하였다.

[0050] 탈이온수 6ml가 실온에서 반응 플라스크에 부가되었으며, 2ml의 HCl이 상기 힐(heel)에 부가되었다. 또한 상기 힐은 18.8g의 산성 졸(비중:1.0443)이 투입(charged)되었고 300rpm으로 연속 교반되었다. 암모니아 용액은 용해된 시트르산 일수화물(citric acid monohydrate) 0.54g이 포함된 28%의 NH_4OH 용액 36g을 포함하여 제조되었다. 실리카 침전을 유도하기 위하여, 상기 암모니아 용액은 0.12ml/min의 공급 속도로 상기 힐에 부가되었다. 800rpm으로 교반속도를 높이는 것이 원치 않는 겔화(gelation)를 차단하였다. 최종 샘플은 pH 11.5 상태로 2시간 동안 환류상태로 유지하였다. 물리흡착 데이터는 186 m^2/g 의 표면적, 1.65cc/g의 기공체적, 및 353.8Å의 기공 직경을 나타내었다.

[0051] 실시예 3

[0052] 탈이온수 6ml가 실온에서 반응 플라스크에 부가되었으며, 2ml의 HCl이 상기 힐에 부가되었다. 또한 상기 힐은 18.8g의 산성 졸(비중:1.0445)이 투입되었고 0.01 mol의 NaF가 첨가되었다. 상기 힐은 300rpm으로 교반이 유지되었다. 암모니아 용액은 28%의 NH_4OH 용액 9g 및 용해된 시트르산 일수화물 0.1g을 포함하여 제조되었다. 실리카 침전을 유도하기 위하여, 상기 암모니아 용액은 13.8ml/2hrs의 공급 속도로 상기 힐에 부가되었다. 최종 샘플은 pH 5에서 겔이었다. 물리흡착 데이터는 128.8 m^2/g 의 표면적, 1.73cc/g의 기공체적, 및 536.3Å의 기공 직경을 나타내었다.

[0053] 실시예 4

- [0054] 2ml의 HCl이 6ml의 탈이온수를 포함하는 반응 플라스크에 실온에서 첨가되었다. 상기 헐은 18.8 g의 산성 줄(비중 1.0426)이 투입되었고 0.01 mol의 NaF가 부가되었다. 상기 헐은 500rpm으로 교반이 유지되었다. 암모니아 용액은 28%의 NH_4OH 용액 9 g을 포함하여 제조되었다. 실리카 침전을 유도하기 위하여, 상기 암모니아 용액은 13.8ml/2hrs의 공급 속도로 상기 헐에 부가되었다. 최종 샘플은 pH 5에서 겔이었다. 물리흡착 데이터는 119.5 m^2/g 의 표면적, 1.1 ml/g 의 기공체적, 및 368.4 Å의 기공직경을 나타내었다.
- [0055] 실시예 5
- [0056] 222.2 ml의 HCl이 666.6 ml의 탈이온수를 포함하는 반응 플라스크에 실온에서 첨가되었다. 상기 헐은 2,000 g의 산성 줄(비중 1.0457)이 투입되었고, 450rpm으로 교반이 유지되었다. 암모니아 용액은 28%의 NH_4OH 용액 295.6 g 및 4.4 g의 시트르산 일수화물을 포함하여 제조되었다. 실리카 침전을 유도하기 위하여, 상기 암모니아 용액은 240 ml/hr에서 240ml와 960 ml/hr에서 60ml인 다양한 공급 속도로 상기 헐에 부가되었다. pH는 상기 반응 동안에 모니터링되었으며, pH 7에 이른 후 100ml의 HCl로 pH 1로 재조정되었다. 최종 산물은 3.5시간 동안 150℃에서 오븐 건조되었고(도 2의 “건조(dried)” 곡선), 이어서 밀링공정 및 파우더에 대한 하소공정이 600℃에서 2시간 동안 이루어졌다(도 2의 “하소(cal)” 곡선). 물리흡착 데이터는 344.2 m^2/g 의 표면적, 1.24 ml/g 의 기공체적, 및 143.5 Å의 기공직경을 나타내었다.
- [0057] 실시예 6
- [0058] 111 ml의 HCl이 333 ml의 탈이온수를 포함하는 반응 플라스크에 실온에서 첨가되었다. 상기 헐은 1,000 g의 산성 줄(비중 1.0392)이 투입되었다. 상기 헐은 230rpm으로 교반이 유지되었다. 암모니아 용액은 28%의 NH_4OH 용액 147.8 g 및 2.2 g의 시트르산 일수화물을 포함하여 제조되었다. 실리카 침전을 유도하기 위하여, 상기 암모니아 용액은 120 ml/hr에서 120ml와 960 ml/hr에서 30ml인 다양한 공급 속도로 상기 헐에 부가되었다. pH는 상기 반응이 이루어지는 동안에 모니터링되었으며, 암모니아 용액의 3/4가 공급된 이후에 25 ml의 HCl을 사용하여 pH 2에서 pH 1로 조정되었다. 최종 샘플의 pH는 1이었다. 겔화(gelling)는 본 반응 중에 감소되었다. 산물은 2시간 동안 150℃에서 오븐 건조되었고, 이어서 밀링공정 및 파우더에 대한 하소공정이 600℃에서 2시간 동안 이루어졌다. 물리흡착 데이터는 636.8 m^2/g 의 표면적, 0.643 ml/g 의 기공체적, 및 40.39 Å의 기공직경을 나타내었다.
- [0059] 실시예 7
- [0060] 111.1 ml의 HCl이 333.3 ml의 탈이온수를 포함하는 반응 플라스크에 실온에서 첨가되었다. 상기 헐은 1,000 g의 산성 줄(비중 1.0396)이 투입되었다. 상기 헐은 330rpm으로 교반이 유지되었다. 암모니아 용액은 28%의 NH_4OH 용액 147.8 g 및 6.6 g의 시트르산 일수화물을 포함하여 제조되었다. 실리카 침전을 유도하기 위하여, 상기 암모니아 용액은 200 ml/hr의 공급 속도로 상기 헐에 부가되었다. pH는 상기 반응이 이루어지는 동안에 모니터링되었으며, 암모니아 용액의 3/4가 공급된 이후에 25 ml의 HCl을 사용하여 pH 2에서 pH 1로 조정되었다. 최종 샘플의 pH는 1이었다. 겔화(gelling)는 본 반응 중에 감소되었다. 최종 산물은 2시간 동안 150℃에서 오븐 건조되었고, 이어서 밀링공정 및 파우더에 대한 하소공정이 600℃에서 2시간 동안 이루어졌다. 물리흡착 데이터는 307.1 m^2/g 의 표면적, 0.977 ml/g 의 기공체적, 및 127.3 Å의 기공직경을 나타내었다.
- [0061] 실시예 8
- [0062] 111.1 ml의 H_2SO_4 가 333.3 ml의 탈이온수를 포함하는 반응 플라스크에 실온에서 첨가되었다. 117.92g의 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 가 117.9 ml의 탈이온수에 용해되었고, 1,000 g의 산성 줄(비중 1.0263)에 첨가되었으며, 다음으로 상기 헐에 투입되었다. 상기 헐은 230rpm으로 교반이 유지되었다. 암모니아 용액은 28%의 NH_4OH 용액 150 g 및 8.8 g의 시트르산 일수화물을 포함하여 제조되었다. 실리카 침전을 유도하기 위하여, 상기 암모니아 용액은 120 ml/hr의 공급 속도로 상기 헐에 부가되었다. 겔화(gelling) 감소가 본 반응 중에 관측되었다. 산물은 2시간 동안 150℃에서 오븐 건조되었고, 이어서 밀링공정 및 파우더에 대한 하소공정이 600℃에서 2시간 동안 이루어졌다. 물리

흡착 데이터는 476.4 m²/g의 표면적, 0.546 ml/g의 기공체적, 및 45.86 Å의 기공직경을 나타내었다.

[0063] 실시예 9

[0064] 253 g의 HCl이 763.25 ml의 탈이온수를 포함하는 반응 플라스크에 실온에서 첨가되었다. 7.51 g의 Al₂(OH)Cl₅가 210.75 g의 산성졸(비중 1.0384g/ml)을 포함하는 70ml의 탈이온수에 용해되었다. 상기 용액은 2,000 g의 산성 졸(비중 1.0384g/ml)에 첨가되었고, 상기 헐로 투입되었다. 상기 헐은 450rpm으로 교반이 유지되었다. 암모니아 용액은 28%의 NH₄OH 용액 710 g 및 43.5g의 시트르산 일수화물을 포함하여 제조되었다. 실리카 침전을 유도하기 위하여, 상기 암모니아 용액은 320 ml/hr의 공급 속도로 상기 헐에 첨가되었다. 겔화(gelling) 증가가 본 반응 중에 관측되었으며, 이는 700rpm으로 교반속도를 높임으로써 저해(disturbed)되었다. 본 산물은 Pd-용액(58 ml의 탈이온수에 희석된 5.8g의 Na₂PdCl₄)로 도핑되었는데, 30분의 환류 이후 침전된 겔에 상기 Pd-용액을 첨가함으로써 이루어졌다. 상기 산물은 3시간 동안 150℃에서 오븐 건조되고, 이어서 밀링공정 및 파우더에 대한 하소공정이 600℃에서 2시간 동안 수행하여 수득되었다. 물리흡착 데이터는 286.1 m²/g의 표면적, 0.952 ml/g의 기공체적, 및 133.1 Å의 기공직경을 나타내었다.

[0065] 실시예 10

[0066] 131.3 g의 HCl이 333.3 ml의 탈이온수를 포함하는 반응 플라스크에 실온에서 첨가되었다. 17 ml의 탈이온수에 용해된 0.7 g의 KF가 1000 g의 산성졸(비중 1.0384g/ml)에 첨가되었으며, 이는 상기 헐에 투입되었다. 상기 헐은 450rpm으로 교반이 유지되었다. 암모니아 용액은 28%의 NH₄OH 용액 210.6 g 및 13.2g의 DL-타르타르산을 포함하여 제조되었다. 실리카 침전을 유도하기 위하여, 상기 암모니아 용액은 320 ml/hr의 공급 속도로 상기 헐에 첨가되었다. 최종 산물은 최종 pH가 10을 나타내는 보다 낮은 점도의 겔이었고, 3시간 동안 150℃에서 오븐 건조되고, 이어서 밀링공정 및 파우더에 대한 하소공정이 600℃에서 2시간 동안 수행하여 수득되었다. 물리흡착 데이터는 181.5 m²/g의 표면적, 1.58 cc/g의 기공체적, 및 348.6 Å의 기공직경을 나타내었다.

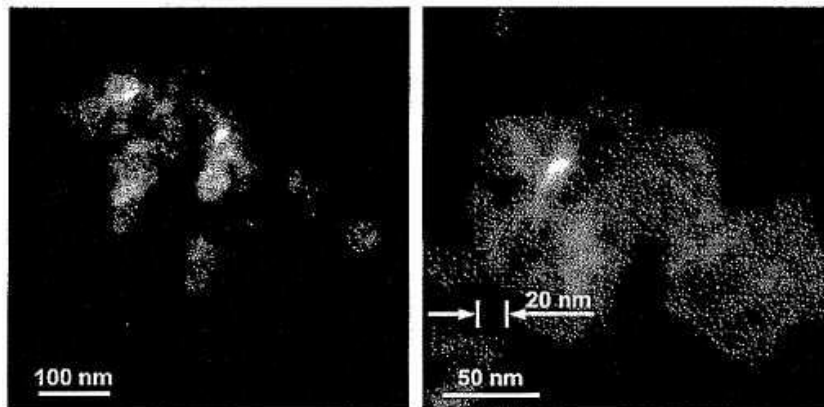
[0067] 실시예 11

[0068] 393.9 g의 HCl이 1000 ml의 탈이온수를 포함하는 반응 플라스크에 실온에서 첨가되었다. 30 ml의 탈이온수에 용해된 2.1 g의 KF가 3000 g의 산성졸(비중 1.0414g/ml)에 첨가되었다. TiO₂ 도핑은 실리카 기준으로 5 wt%의 Ti(SO₄)₂, 2.9g의 HCl, 및 23.4ml의 탈이온수를 상기 산성 졸에 첨가함으로써 이루어졌다. 상기 용액은 상기 헐에 도입되었으며 10분간 450rpm으로 교반이 유지되었다. 암모니아 용액은 28%의 NH₄OH 용액 221.2 g 및 26.4g의 DL-타르타르산을 포함하여 제조되었다. 실리카 침전을 유도하기 위하여, 상기 암모니아 용액은 320 ml/hr의 공급 속도로 상기 헐에 첨가되었다. 상기 반응은 315 rpm으로 교반속도가 유지되었다. 본 산물은 Pd-용액(100 ml의 탈이온수에 희석된 0.78g의 Na₂PdCl₄)로 도핑되었는데, 160 ml/hr의 공급속도로 30분간 환류시킨 이후 침전된 겔에 상기 Pd-용액을 첨가함으로써 이루어졌다. 상기 반응은 400 rpm에서 2시간 동안 교반이 유지었고 pH는 1이었다. 최종 산물은 3시간 동안 150℃에서 오븐 건조되고, 이어서 밀링공정 및 파우더에 대한 하소공정이 600℃에서 2시간 동안 수행하여 수득되었다. 물리흡착 데이터는 587.5 m²/g의 표면적, 0.56 ml/g의 기공체적, 및 38.07 Å의 기공직경을 나타내었다.

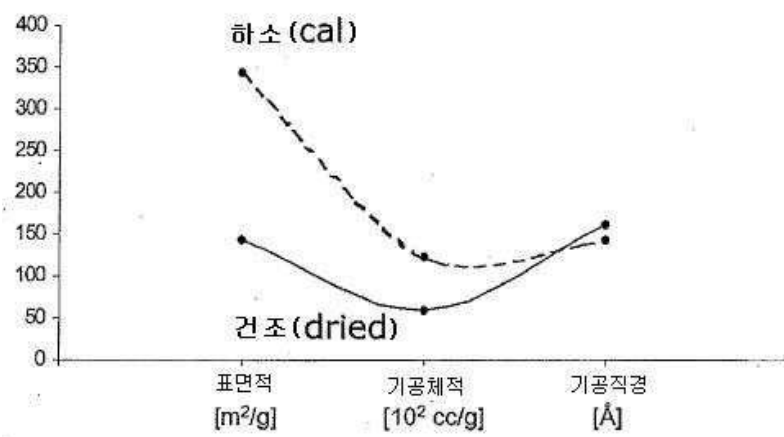
[0069] 본 명세서에 기술된 현재의 바람직한 구체예에 대한 다양한 변경이나 수정이 당업자에게 명백할 것이라는 점을 이해하여야 한다. 그러한 변경이나 수정은 본 발명의 사상 및 범위로 부터 벗어나지 않고, 본 발명에서 의도되는 이점의 감소 없이 이루어질 수 있다. 따라서 그러한 변경이나 수정은 첨부되는 청구범위에 포함되는 것으로 의도된다.

도면

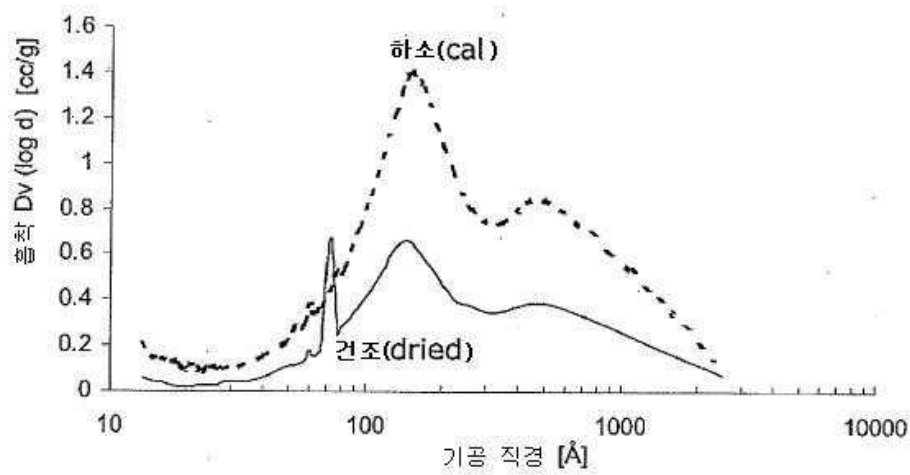
도면1



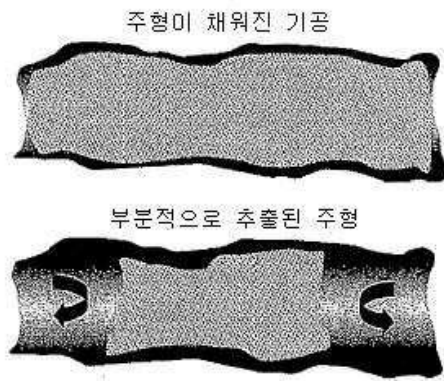
도면2



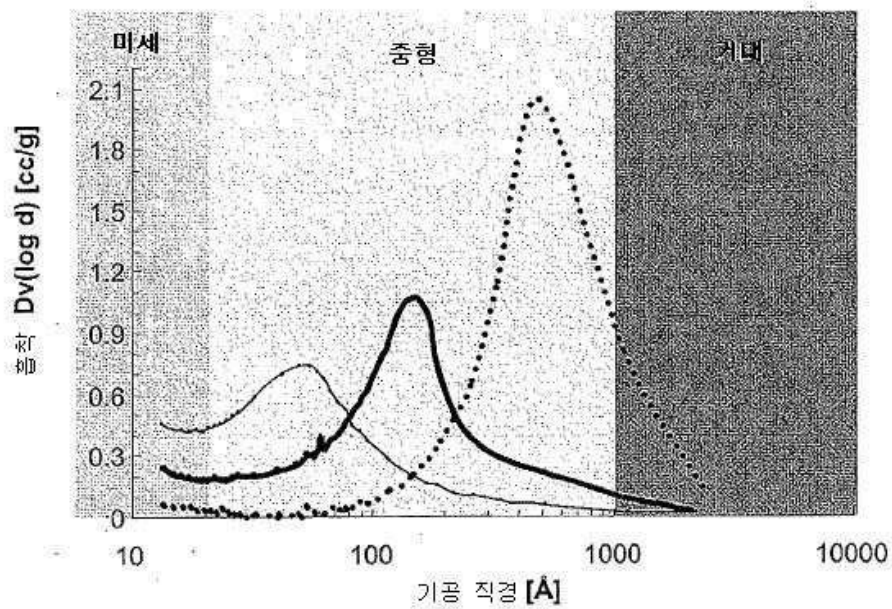
도면3



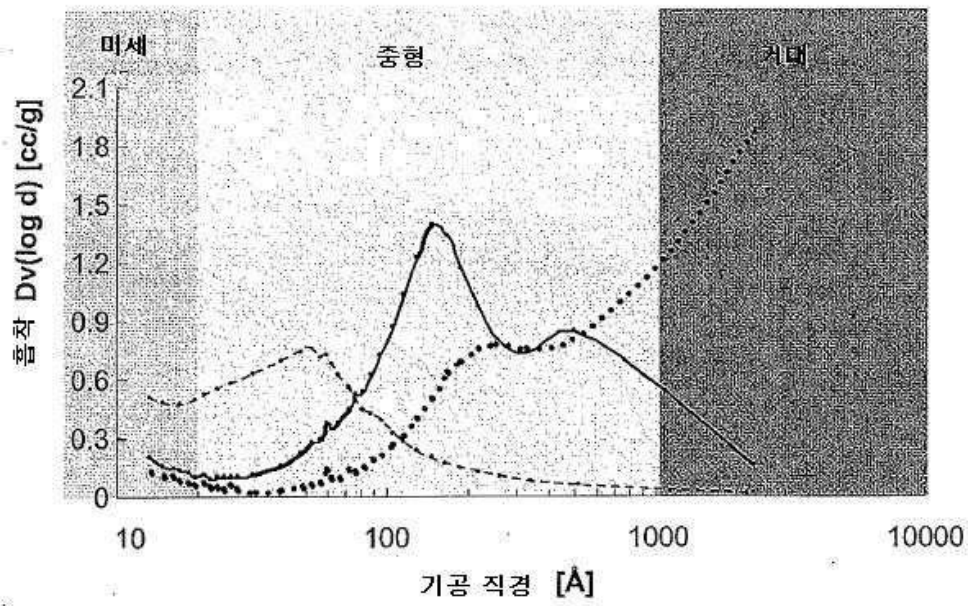
도면4



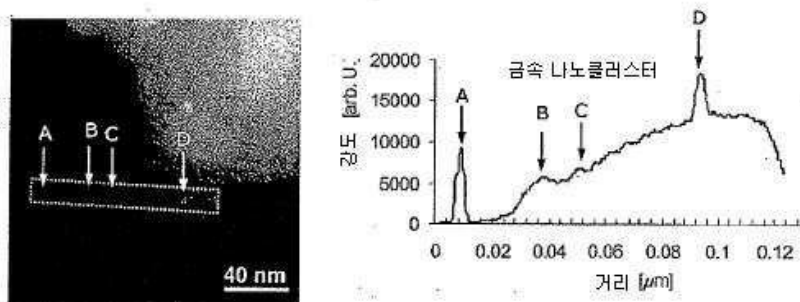
도면5



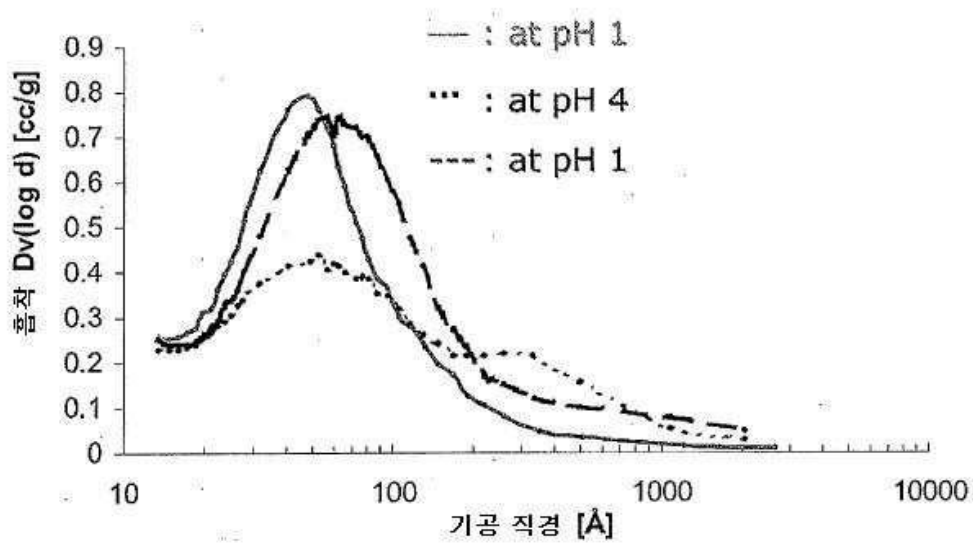
도면6



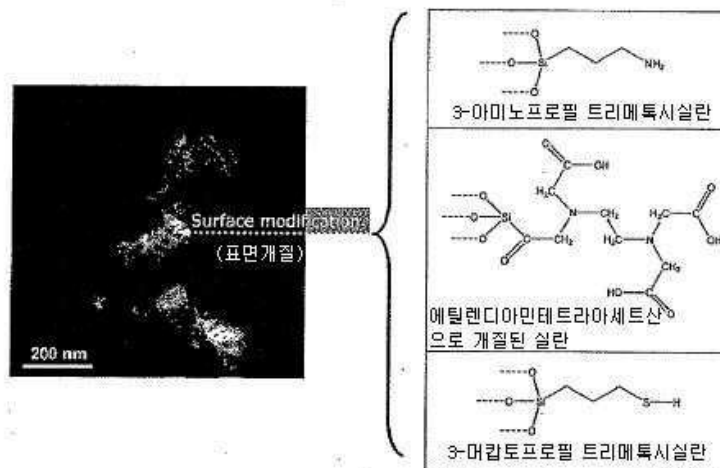
도면7



도면8



도면9



도면10

