(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0062620
(43) 공개일자 2013년06월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 3/00 (2006.01) *B01J 2/02* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0128988
(22) 출원일자 2011년12월05일
심사청구일자 2011년12월05일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 국제캠퍼스 내 (서천동, 경희대학교)
(72) 발명자
김동표
대전광역시 유성구 어은로 57, 131동 905호 (어은동, 한빛아파트)
박호석
경기도 수원시 영통구 봉영로1517번길 27, 벽적골 912-2006 (영통동)
(74) 대리인
특허법인 웰-엘엔케이

전체 청구항 수 : 총 11 항

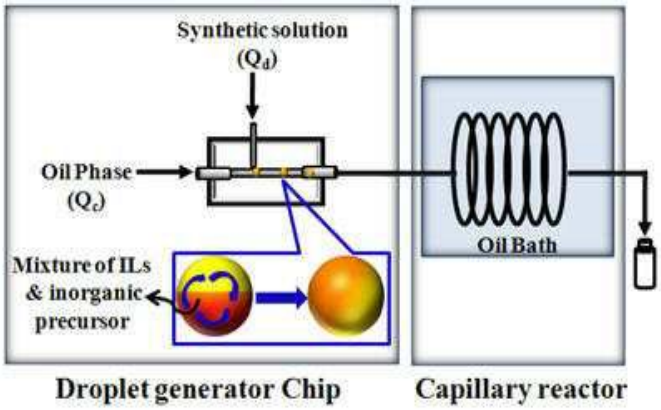
(54) 발명의 명칭 **액적 및 이온 액체 보조 미세유체 시스템을 이용한 무기 나노 물질의 초고속 및 연속 합성방법**

(57) 요 약

나노 기공 ZSM-5, γ-AlOOH 및 β-FeOOH 나노로드(nanorods) 등과 같이 합성하기 어려운 무기 나노 물질을 액적 및 이온 액체 보조 미세유체 시스템을 이용하여 초고속으로 쉽고 연속적으로 합성할 수 있는 방법에 관한 것으로, (a) 이온성 액체로 액적을 생성하는 단계, (b) 상기 (a) 단계에서 생성된 액적을 이용하여 무기 나노 물질을 합성하는 단계를 포함하는 구성을 마련한다.

상기와 같은 액적 및 이온 액체 보조 미세유체 시스템을 이용한 무기 나노 물질의 초고속 및 연속 합성방법을 이용하는 것에 의해, 다양한 무기 나노 물질을 고속 및 연속으로 합성할 수 있다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

액적 및 이온 액체 보조 미세유체 시스템을 이용하여 무기 나노 물질을 초고속으로 쉽고 연속적으로 합성하는 방법으로서,

(a) 이온성 액체로 액적을 생성하는 단계,

(b) 상기 (a) 단계에서 생성된 액적을 이용하여 무기 나노 물질을 합성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 무기 나노 물질의 합성방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

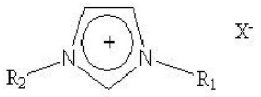
상기 (a) 단계는 T-정크션 채널의 상부에서 합성 용액이 공급되고, 일 측에서 오일 상이 공급되어 액적과 무기 전구체의 혼합이 실행되고,

상기 (b)단계는 모세관 반응기에서 에이징과 반응 단계로 실행되는 것을 특징으로 하는 무기 나노 물질의 합성방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 (a) 단계에 있어서, 이온성액체는 미세유체 내에서의 합성 과정 중에서 발생하는 증기압을 감소시키고 무기 나노 물질의 구조 유도 기능을 할 수 있는 하기 구조식의 화합물인 것을 특징으로 하는 무기 나노 물질의 합성방법.



(상기 구조식 중, R_1은 치환된 탄소 원자수가 1~2개의 알킬기, R_2는 치환된 탄소 원자수 2~16개의 알킬기 및 X-는 할로겐 원자, 테트라플루오로보레이트, 헥사플루오로포스페이트, 트리플루오로메탄설포네이트, 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드, 토실레이트 및 디시안아마이드로 이루어진 군 중에서 선택되는 것).

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 무기 전구체는 이온성 액체 내에서 용해되고, 상기 T-정크션 채널에서 나노리터(nanoliter) 액적으로 캡슐화되는 것을 특징으로 하는 무기 나노 물질의 합성방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 (b) 단계에서 상기 액적은 오일 배스 내에 침적되는 것을 특징으로 하는 무기 나노 물질의 합성방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 무기 나노 물질의 합성은 나노 기공 ZSM-5, γ-AlOOH 또는 β-FeOOH 나노로드를 20분 이내에 실행하는 것을 특징으로 하는 무기 나노 물질의 합성방법.

청구항 7

제2항에 있어서,

상기 액적의 체류 시간은 상기 모세관 반응기의 루프 길이에 의해서 제어되는 것을 특징으로 하는 무기 나노 물질의 합성방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 무기 나노 물질의 결정 크기 및 결정도는 유량 또는 루프 길이를 이용하여 반응 시간을 조작하는 것에 의해 제어되는 것을 특징으로 하는 무기 나노 물질의 합성방법.

청구항 9

제3항에 있어서,

상기 합성 용액은 소듐 알루미네이트($NaAlO_2$)를 상기 이온성액체 및 탈이온수의 혼합물의 균질 용액에 첨가하여 전구체 용액을 준비하고, 테트라프로필암모늄 클로라이드 수산화물(TPAOH) 및 포타슘 수산화물을 상기 전구체 용액에 첨가하여 교반하고, 실리카 공급원으로서의 테트라에틸 오르소실리케이트(TEOS)를 첨가하는 것에 의해 마련되고,

상기 오일은 플루오르카본 오일인 것을 특징으로 하는 무기 나노 물질의 합성방법.

청구항 10

제3항에 있어서,

상기 합성 용액은 상기 이온성액체 및 탈이온수의 혼합물에 알루미늄 클로라이드 헥사하이드레이트를 첨가하고, 보우마이트(boehmite) 합성 과정에 의해 마련되고,

상기 오일은 플루오르카본 오일인 것을 특징으로 하는 무기 나노 물질의 합성방법.

청구항 11

제3항에 있어서,

상기 합성 용액은 상기 이온성액체 및 탈이온수의 혼합물에 페릭 클로라이드 헥사하이드레이트를 첨가하고, 보우마이트(boehmite) 합성 과정에 의해 마련되고,

상기 오일은 플루오르카본 오일인 것을 특징으로 하는 무기 나노 물질의 합성방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 액적 및 이온 액체 보조 미세유체 시스템(droplet and ionic liquidassisted microfluidic : DIM)을 이용한 무기 나노 물질의 초고속 및 연속 합성방법에 관한 것으로, 특히 나노 기공 ZSM-5, γ-AlOOH 및 β-FeOOH 나노로드(nanorods) 등과 같이 합성하기 어려운 무기 나노 물질을 액적 및 이온 액체 보조 미세유체 시스템을 이용하여 초고속으로 쉽고 연속적으로 합성할 수 있는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 나노과학 및 나노기술의 중심에는 많은 분야에서 이용될 수 없는 독특한 특성 및 기능을 가지는 나노조직 무기 물질이 존재한다. 폭넓은 분야에 적용될 수 있는 나노조직 무기 물질을 효율적으로 합성하고 벌크 용액 상(phase) 내에서 균일성을 획득하기 위한 많은 노력이 있어 왔다.

[0003] 최근에, 미세유체 마이크로반응기 합성법이 주목받고 있는데, 이는 미세규모에서 높은 표면적 대 부피의 비율, 고속 질량 및 열 전달, 그리고 짧은 확산 거리와 같은 이점을 제공하기 때문이다. 비록, 가스 제거 및 막힘 현상과 관련한 문제가 있지만, 연속적 혹은 불연속적 흐름의 마이크로반응기가 단일-분산 코어-쉘 산화물(mono-

dispersed core-shell oxide), Au 또는 양자점(quantum dot) 나노입자를 효과적으로 생산한다는 것을 보여준다. 특히, 액적 기반 미세반응이 반응물의 신속한 혼합 및 고체 반응물의 용이한 취급을 가능하게 하였고 이는 고품질의 무기 및 혼합 나노제품을 가능하게 하였다.

[0004] 이온성 액체(Ionic liquids : ILs)가 용매, 촉매, 전기화학, 분리 등을 포함하는 용도에서 매우 유용하다는 것이 알려져 있다. 특히, ILs를 열적으로 안정한 비휘발성 용매 및/또는 주형(template)으로 이용함으로써 평범한 조건에서 단순 반응 장치를 이용하여 나노물질을 준비하는데 있어서 유용하였다. 예를 들어, 압력 용기를 사용한 수열반응(hydrothermal)은 압력 조절, 용매의 사후 첨가와 같은 복잡한 절차가 필요한 반면, ILs의 존재하에서 대기압 벌크 프로세스에 의해 나노기공성(nanoporous) 제오라이트 유사체(analogues) 및 무기 산화물 나노입자들이 합성되었다. 비록, ILs에서의 마이크로파 합성이 무기 물질을 신속하게 합성하기 위한 효과적인 방법이지만, 급격한 가열 및 반응물의 저하에 대한 정밀한 제어가 요구된다.

[0005] 이러한 집중적인 노력에도, 형상이 균일하고 크기 분포도가 좁은 무기 물질의 합성을 용이하게 하는데 필수적인 질량 및 열 전달을 위한 효과적인 수단이 아직 개발되지 않았다. 예를 들어, 제오라이트와 같은 결정질 무기 나노제품에서 문제가 되는 것은 긴 반응 시간이며, 그러한 반응 시간은 불연속적인 일괄(batch) 프로세스에서 15 바(bar) 이하의 높은 내생적(autogenous) 압력 및 높은 온도의 수열반응 조건 하에서도 통상적으로 1~2일이 소요된다. 그에 따라, 평범한 반응 조건하에서 연속적인 방식으로 고속 프로세스를 허용하면서도 형상이 균일하고 크기 분포도가 좁은 혁신적인 무기 물질 합성 방법이 요구되고 있다.

[0006] 또 하기 특허 문헌 1에는 액적을 이용한 나노구조화된 미세입자 제조방법으로서, 블록 공중합체를 준비하는 단계, 블록 공중합체 분산용액을 제조하는 단계, 상기 블록 공중합체 분산용액, 액적 유도용액 및 계면활성제를 교반하여 블록 공중합체 액적을 형성하는 단계 및 상기 블록 공중합체 액적의 용매를 증발시켜 미세입자를 형성하는 단계를 포함하는 기술에 대해 개시되어 있으며, 하기 특허문헌 2에는 콜로이드 입자가 분산된 광중합 가능한 레진을 연속상에 액적으로 제조하여 콜로이드 입자가 계면으로 이동하도록 하는 단계 및 제조된 액적에 자외선을 노광하여 광중합시켜 표면에 콜로이드 입자에 의해 형성된 구조를 갖는 미세입자를 제조하는 단계로 구성되는 미세입자를 제조는 방법에 대해 개시되어 있다.

[0007] 그러나, 상술한 바와 같은 종래의 기술에서는 조직이 균일하고 크기 분포도가 좁으면서, 고속이고 연속적인 방식으로 무기 물질을 합성하는 기술에 대해서는 기술되어 있지 않다.

[0008] 즉, 제어하기 어려운 질량(mass) 및 열 전달 그리고 고온 및 고압의 가혹한 실험 조건으로 인해서, 화학 연구 분야에서 무기물질의 합성은 여전히 어려운 난관이 되고 있다.

[0009]

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 공보 제2010-0032718호(2010.03.26 공개)

(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 공보 제2011-0051092호 (2011.05.17 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 상술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위해 이루어진 것으로서, 액적 및 이온 액체 보조 미세유체 시스템을 이용하여 조직이 균일하고 크기 분포도가 좁은 무기물질을 초고속이고 연속적인 방식으로 합성할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 다른 목적은 평범한 조건에서 단순 반응장치를 이용한 무기 나노 물질의 초고속이며 연속으로 합성하는 방법을 제공하는 것이다.

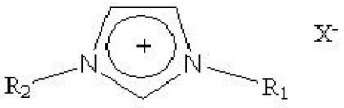
과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명에 따른 무기 나노 물질의 합성방법은 액적 및 이온 액체 보조 미세유체 시스템을 이용하여 무기 나노 물질을 초고속으로 쉽고 연속적으로 합성하는 방법으로서, (a) 이온성 액체로 액적을 생성하는 단계, (b) 상기 (a) 단계에서 생성된 액적을 이용하여 무기 나노 물질을 합성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0014] 또 본 발명에 따른 무기 나노 물질의 합성방법에 있어서, 상기 (a) 단계는 T-정크션 채널의 상부에서 합성 용액이 공급되고, 일 측에서 오일 상이 공급되어 액적과 무기 전구체의 혼합이 실행되고, 상기 (b)단계는 모세관 반응기에서 에이징과 반응 단계로 실행되는 것을 특징으로 한다.

[0015] 또 본 발명에 따른 무기 나노 물질의 합성방법에 있어서, 상기 (a) 단계에 서의 이온성액체는 미세유체 내에서의 합성 과정 중에서 발생하는 증기압을 감소시키고 무기 나노 물질의 구조 유도 기능을 할 수 있는 하기 구조식의 화합물인 것을 특징으로 한다.

[0016] [구조식]

[0017] 

[0018] (상기 구조식 중, R1은 치환된 탄소 원자수가 1~2개의 알킬기, R2는 치환된 탄소 원자수 2~16개의 알킬기 및 X-는 할로겐 원자, 테트라플루오로보레이트, 헥사플루오로포스페이트, 트리플루오로메탄설포네이트, 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드, 토실레이트 및 디시안아마이드로 이루어진 군 중에서 선택되는 것).

[0019] 또 본 발명에 따른 무기 나노 물질의 합성방법에 있어서, 상기 무기 전구체는 이온성 액체 내에서 용해되고, 상기 T-정크션 채널에서 나노리터(nanoliter) 액적으로 캡슐화되는 것을 특징으로 한다.

[0020] 또 본 발명에 따른 무기 나노 물질의 합성방법에 있어서, 상기 (b) 단계에서 상기 액적은 오일 배스 내에 침적되는 것을 특징으로 한다.

[0021] 또 본 발명에 따른 무기 나노 물질의 합성방법에 있어서, 상기 무기 나노 물질의 합성은 나노 기공 ZSM-5, γ-AlOOH 또는 β-FeOOH 나노로드를 20분 이내에 실행하는 것을 특징으로 한다.

[0022] 또 본 발명에 따른 무기 나노 물질의 합성방법에 있어서, 상기 액적의 체류 시간은 상기 모세관 반응기의 루프 길이에 의해서 제어되는 것을 특징으로 한다.

[0023] 또 본 발명에 따른 무기 나노 물질의 합성방법에 있어서, 상기 무기 나노 물질의 결정 크기 및 결정도는 유량 또는 루프 길이를 이용하여 반응 시간을 조작하는 것에 의해 제어되는 것을 특징으로 한다.

[0024] 또 본 발명에 따른 무기 나노 물질의 합성방법에 있어서, 상기 합성 용액은 소듐 알루미네이트($NaAlO_2$)를 상기 이온성액체 및 탈이온수의 혼합물의 균질 용액에 첨가하여 전구체 용액을 준비하고, 테트라프로필암모늄 클로라이드 수산화물(TPAOH) 및 포타슘 수산화물을 상기 전구체 용액에 첨가하여 교반하고, 실리카 공급원으로서의 테트라에틸 오르소실리케이트(TEOS)를 첨가하는 것에 의해 마련되고, 상기 오일은 플루오르카본 오일인 것을 특징으로 한다.

[0025] 또 본 발명에 따른 무기 나노 물질의 합성방법에 있어서, 상기 합성 용액은 상기 이온성액체 및 탈이온수의 혼합물에 알루미늄 클로라이드 헥사하이드레이트를 첨가하고, 보우마이트(boehmite) 합성 과정에 의해 마련되고, 상기 오일은 플루오르카본 오일인 것을 특징으로 한다.

[0026] 또 본 발명에 따른 무기 나노 물질의 합성방법에 있어서, 상기 합성 용액은 상기 이온성액체 및 탈이온수의 혼합물에 페릭 클로라이드 헥사하이드레이트를 첨가하고, 보우마이트(boehmite) 합성 과정에 의해 마련되고, 상기 오일은 플루오르카본 오일인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0027] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 무기 나노 물질의 초고속 및 연속 합성방법에 의하면, 이온 액체 및 액적 미세유체 프로세스의 시너지적인 조합으로 인해서, 다양한 무기 나노 물질을 고속 및 연속으로 합성할 수 있으며,

유용성 및 다양성을 크게 확장할 수 있다는 효과가 얻어진다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명에 따라 다양한 무기 나노 물질의 합성을 위한 액적 및 이온 액체 보조 미세유체(DIM) 시스템의 구성도,

도 2는 도 1에 도시된 미세유체 채널의 광학 이미지,

도 3은 도 1의 DIM 시스템을 구체화한 도면,

도 4는 ZSM-5의 SEM, TEM, HRTEM 이미지 및 XRD 패턴을 나타내는 도면,

도 5는 DIM 프로세스에서 얻어진 ZSM-5 제오라이트의 XRD 패턴과 JCPDS 카드 no 44-0002의 ZSM-5의 표준 XRD 패턴을 나타내는 도면,

도 6은 DIM 프로세스에서 얻어진 ZSM-5 제오라이트의 이미지 및 흡착/탈착 등온선 및 기공 크기 분포를 나타내는 도면,

도 7은 DIM 프로세스에서 얻어진 ZSM-5 제오라이트의 XRD 패턴, 액적이 없고 연속인 모세관 마이크로반응기에서의 XRD 패턴, 24시간 반응에서의 벌크 합성의 XRD 패턴을 나타내는 도면,

도 8은 DIM 프로세스에서 얻어진 ZSM-5 제오라이트의 SEM 이미지, 액적이 없고 연속인 모세관 마이크로반응기에서의 SEM 이미지 및 벌크 합성의 SEM 이미지를 나타내는 도면.

도 9는 DIM 프로세스에서의 ZSM-5 제오라이트의 입자 크기 분포 및 연속 모세관 마이크로반응기에서 얻어진 ZSM-5 제오라이트의 입자 크기 분포를 나타내는 도면,

도 10은 에이징 시간을 다르게 하여 얻어진 다양한 ZSM-5 제오라이트의 XRD 패턴을 나타내는 도면,

도 11은 DIM 프로세스에서 얻어진 γ-AlOOH의 이미지를 나타내는 도면,

도 12는 체류 시간 15분의 DIM 프로세스에서 얻어진 β-FeOOH 나노결정의 TEM 이미지를 나타내는 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 본 발명의 상기 및 그 밖의 목적과 새로운 특징은 본 명세서의 기술 및 첨부 도면에 의해 더욱 명확하게 될 것이다.

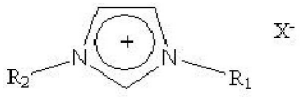
[0030] 먼저 본 발명의 개념에 대해 설명한다.

[0031] 본 발명에 따른 액적 및 이온 액체 보조 미세유체 합성 방법은 무기 물질을 초고속으로 쉽고 연속적으로 합성하기 위해서 이온성 액체(ILs) 및 액적 보조 미세반응 시스템 모두의 전체적인 이점을 취하는 것이며, 이는 일반적으로 합성에 소요되는 몇 일의 기간이 아니라 단 몇 십분만 소요된다. 특히, 단순 기구인 액적 보조 미세반응 시스템을 이용하여 나노 기공 ZSM-5, γ-AlOOH 및 β-FeOOH 나노로드(nanorods) 등과 같이 생성하기 어려운 무기 나노 물질을 단지 "20분"의 반응 시간 동안 합성한다. 또 본 발명에서 설명되는 DIM 방법은 무기 물질을 쉽고 연속적인 방식으로 합성하기 위한 혁신적인 합성 방식을 제공한다.

[0032] 즉, 본 발명은 ILs 및 미세유체 액적 합성 모두에 의해서 제공되는 이점들을 모두 취하는 것으로서, 이러한 합성은 아직까지 ILs 또는 미세유체 프로세스에 의해서 시도되지 않았던 실리케이트계 제오라이트와 같이 합성하기가 어려운 무기 나노 물질을 고속으로 다양하게 합성할 수 있다.

[0033] 또, 상술한 이온성액체는 미세유체 내에서의 합성 과정 중에서 발생하는 증기압을 감소시키고 무기 나노 물질의 구조 유도 기능을 할 수 있는 하기 구조식의 화합물이다.

[0034] [구조식]

[0035] 

[0036] 상기 구조식 중, R1은 치환된 탄소 원자수가 1~2개의 알킬기, R2는 치환된 탄소 원자수 2~16개의 알킬기 및 X-는 할로겐 원자, 테트라플루오로보레이트, 헥사플루오로포스페이트, 트리플루오로메탄설포네이트, 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드, 토실레이트 및 디시안아마이드로 이루어진 군 중에서 선택되는 것으로 나타낸다.

[0037] 이하의 설명에서는 초고속으로 쉽고 연속적으로 무기 나노 물질을 합성하는 방법으로서, 합성이 종래의 기술과 같이, 몇 일이 아니라 단지 몇십 분만에 실행되는 합성에 대해서 설명한다. 본 발명은 미세 유체 합성과 관련한 문제를 해결하기 위해 열적으로 안정한 비휘발성 용매 및 나노조직을 구축하기 위한 주형으로서의 ILs와 균일한 무기 나노 물질의 고속 합성을 위해 액적 기반 마이크로반응기를 사용한다.

[0038] 또한 본 발명은 나노기공성 제오라이트 및 알루미늄과 철 수산화물 나노입자를 타깃 무기 물질로서 선택하였다. 이는 짧은 반응 시간에 형태가 균일하고 크기 분포도가 좁은 나노조직을 종래 기술이 제공할 수 없기 때문이며, 이러한 것은 결국 무기 물질 화학분야에서 혁신이 된다. 또한 아세탈 형성 반응을 위해 마련된 제오라이트의 촉매 활성도를 테스트하는 것에 의해, 합성된 물질의 우수한 품질을 일 예로서 ZSM-5 제오라이트로 설명한다.

[0039] 이하, 본 발명의 구체적인 실시 예를 도면에 따라 설명한다.

[0040] 도 1은 본 발명에 따라 다양한 무기 나노 물질의 합성을 위한 액적 및 이온 액체 보조 미세유체(DIM) 시스템의 구성도이고, 도 2는 도 1에 도시된 미세유체 채널의 광학 이미지이다.

[0041] 본 발명에서는 도 1에 도시된 DIM 시스템을 이용하여 무기 나노 물질을 합성 하였다. 즉, 저렴한 단일 방법을 이용하여, 다양한 크기의 채널을 가지는 플루오로폴리머 LOC(Lab-on-a-chip)을 제조하였다.

[0042] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명에 적용되는 DIM 시스템은 액적 생성 칩(LOC)과 상기 액적 생성칩에 연결된 모세관 반응기로 이루어진다. 상기 액적 생성 칩은 T-정크션에서 액적을 생성하기 위한 것으로서 용매에 대해서 내성을 가지고 열적으로 안정한 플루오로 폴리머(FP) LOC 부분으로 이루어지며, 상기 모세관 반응기는 고온에서의 반응을 위한 모세관 퍼플로오로알콕시알칸 튜브(PFA, 60-180㎝, 내경 508 ㎛)로 이루어진다.

[0043] 즉, 상기 액적 생성 칩은 T-정크션으로서 도 1에 도시된 바와 같이, 상부에서 합성 용액이 공급되고, 일 측에서 오일 상이 공급되어 액적과 무기 전구체의 혼합이 실행되고, 모세관 반응기에서 에이징과 반응 단계가 실행된다.

[0044] 또 도 2에서 왼쪽 삽입부는 LOC 부분에서 액적 발생을 나타내고, 오른쪽 삽입부는 배압 및 막힘없이 PFA 모세관을 따라 액적이 이동하는 것을 나타내며, 도 2의 스케일 바는 500㎛ 이다.

[0045] 무기 전구체는 ILs 내에서 용해되고, 이어서 이들을 T-정크션에서 나노리터(nanoliter) 액적으로 캡슐화되었다.

[0046] 그 후, 액적은 원하는 온도(130~150℃)까지 가열된 모세관 반응기인 실리콘 오일 배스 내에 침적된 마이크로반응기의 PFA 튜브(내경 508㎛)를 통과하였다. 액적의 체류 시간은 PFA 튜브의 루프 길이(60~180㎝)에 의해서 제어되었다.

[0047] 본 발명에서는 종래의 기술과 달리 압력 조정기 및 고압 펌프와 같은 기구가 없는 상태에서도 미세유체 시스템에서 배압 및 막힘이 발생하지 않았는데, 이는 ILs의 열적 안정성 및 무시할 수 있는 증기압 때문이다. 또한, 고온(≒ 150 ℃)에서 조차도 안정적인 작동을 달성할 수 있었다.

[0048] 따라서, 상술한 바와 같은 시스템에 의해 본 발명의 DIM 합성 방법은 무기 나노물질을 간단하고, 안전하며, 고속이고 제어가능하게 제조할 수 있었다.

[0049] 다음에 DIM 방법의 구체적인 일 예를 설명한다.

[0050] [실리케이트계 ZSM-5 제오라이트의 DIM 합성]

[0051] 본 발명의 일 실시 예로서 ZSM-5 제오라이트 입자를 DIM 방법으로 합성하는 것에 대해 도 3에 따라 설명한다.

[0052] 도 3은 도 1의 DIM 시스템을 구체화한 도면으로서 상온에서 20분 에이징과 20분 반응의 연속단계를 위한 DIM 시스템의 구성도이다. 즉 도 3에서는 DIM 시스템을 모세관 반응기가 에이징 단계과 반응단계를 실행하는 것을 구

체화하여 나타냈다.

[0053] 먼저, 소듐 알루미네이트($NaAlO_2$)를 1-부틸-3-메틸이미다조리움 클로라이드(methylimidazolium chloride : C_4MimCl) 및 탈이온수의 혼합물의 균질 용액에 첨가함으로써 제오라이트 전구체 용액을 준비하였다. 테트라프로필암모늄 클로라이드 수산화물(TPAOH, 25% 수성 용액) 및 포타슘 수산화물을 전구체 용액에 첨가하였다. 이러한 용액이 완전히 용해될 때까지 1시간 동안 교반하였다. 이어서, 실리카 공급원으로서의 테트라에틸 오르소실리케이트(TEOS)를 전술한 알루미늄 전구체 용액에 첨가하여 조성의 몰비가 $TEOS/TPAOH/NaAlO_2/KOH/H_2O/C_4MimCl$ = 8:1.05:0.1:0.85:64:20 인 용액을 준비하였다. 상온에서 교반함으로써 몇 시간(0-15 시간) 동안의 에이징(aging) 후에 합성 용액이 얻어졌고, 제오라이트 합성의 전구체 용액으로서 이용하였다. 제오라이트 전구체 용액을 채널의 T-정크션에서 Q_d $\mu\ell$ min^{-1} (유량 2-8 $\mu\ell$ min^{-1})의 유량으로 연속적인 상으로 강제하여(forced into) 분산 상을 형성하였다. 연속적인 상, 즉 플루오르카본 오일(FC oil, 3M, St. Paul, MN)을 수평 유입구로부터 Q_c $\mu\ell$ min^{-1} (유량 12~48 $\mu\ell$ min^{-1})의 유량으로 도입하였다. 주사기 펌프(syringe pump)(PHD 2000, Harvard Instruments, Holliston, MA)를 이용하여, 분산된 상 및 연속적인 상 모두를 미세유체 장치로 주입하였다. 이어서, 각각의 액적 반응기가 퍼플로오로알콕시알칸(PFA) 튜브(내경 508㎛) 내로 유동되었고, 150 ℃의 실리콘 오일 배스(bath) 내에 침지되었으며, PFA 튜브의 지연 루프 길이가 서로 상이하였다. Q_d:Q_c=1:6의 일정한 비율의 분산된 상(Q_d) 및 연속적인 상(Q_c)의 다양한 유량에서 실험을 하였다. 5~20 분의 반응 후에, 추가적인 결정화를 피하기 위해서 냉각된 유리병을 이용하여 합성된 제품을 PFA 튜브의 배출구에서 수집하였다. 이어서, 낮은(lower) FC 오일 상(연속적인 상)이 분리되었고, 합성된 제품은 원심력(11,000 rpm, 15 min)에 의해 수집되었다. 수집된 샘플을 아세톤니트릴 및 탈이온수로 3차례 반복 세척하여 과다 이온성 액체를 제거한 후에, SEM(scanning electron microscopy), TEM(transmission electron microscopy) 및 DLS(dynamic light scattering)에 의한 샘플의 분석을 위해서 몇 시간 동안 100 ℃에서 건조하였다. 반응의 급냉을 위한 미세유체 시스템의 신속한 열 방출로 인해서, 수집된 샘플은 화학적 조성과 관련하여 겔 유사 상태가 아니라 콜로이드 상태였다. 마지막으로, 얻어진 제품을 60 ℃의 NH_4NO_3 1M 용액으로 3번 처리하고, 이어서 탈이온수로 세척하고, 100 ℃에서 건조시키고, 550 ℃에서 4시간 동안 하소(calcination)함으로써 이온 교환에 의해 H-폼으로 변환하였다.

[0054] 에이징 단계에서 DIM 프로세스의 효율을 검사하기 위해서, T-정크션에서 액적 생성을 위한 LOC(lab-on-a-chip) 부분과 상온에서의 에이징 단계 및 고온에서의 반응 단계를 위한 PFA 모세관 튜브의 두 부분을 조립함으로써, PFA 모세관 튜브 내에서의 연속적인 에이징 및 반응 단계를 위한 DIM 시스템을 제조하였다. 에이징 단계 없이 전술한 과정과 유사하게 합성 용액을 준비하였다.

[0055]

[0056] [알루미늄 수산화물의 DIM 합성(γ-AlOOH)]

[0057] 다음에 본 발명의 다른 실시 예로서 알루미늄 수산화물의 DIM 합성을 설명한다.

[0058] C_4MimCl (1.4 g)을 0.1 M HCl의 수성 용액의 3 mL와 혼합하였다. 그 후에, 1.96g의 알루미늄 클로라이드 헥사하이드레이트를 상기 용액에 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 60℃에서 2시간 동안 교반하였고, 이어서 60℃에서 몇 시간 동안 에이징 처리하였다. 결정화를 완료하고 보우마이트(boehmite) 조직의 형성을 유도하기 위해, 온도가 130℃로 설정된다는 점을 제외하고, ZSM-5와 동일한 과정으로, DIM 프로세스를 통해서 혼합물을 대기압에서 합성하였다. 합성된 제품을 PFA 튜브의 배출구에서 수집하고, 원심력을 이용하여 정제하고, 아세톤니트릴 및 탈이온수로 세척하였다. 획득된 γ-AlOOH 제품은 3시간 동안 공기 중의 550℃에서 γ-Al_2O_3 로 변환되었다.

[0059] [철 수산화물의 DIM 합성(β-FeOOH)]

[0060] 다음에 본 발명의 또 다른 실시 예로서 철 수산화물의 DIM 합성을 설명한다.

[0061] 1.222g의 C_4MimCl를 1 mL의 탈이온수와 혼합하였다. 1.89g의 페릭 클로라이드 헥사하이드레이트(ferric chloride hexahydrate)를 몰랄비가 1 대 1인 $FeCl_3$-$6H_2O$ 대 C_4MimCl의 혼합물에 첨가한 후에, 3 ml의 0.1 M HCl을 얻어진 혼합물에 방울로 첨가하여 pH 3으로 제어하였다. 얻어진 혼합물을 상온에서 2시간 동안 교반하여 균

질한 용액을 획득하였다. 청정 이온열 처리(green ionothermal process)를 통해서 나노로드 철 수산화물의 형성을 유도하기 위해서, 액적에서의 보우마이트 합성에서와 같은 과정을 따름으로써 DIM 프로세스를 통해서 대기압에서 혼합물을 합성하였다. 합성된 제품을 PFA 튜브의 배출구에서 수집하였고, 원심력으로 정제하였으며, 아세톤니트릴 및 탈이온수로 세척하였다.

[0062] [촉매 반응]

[0063] 다음에 본 발명의 또 다른 실시 예로서 촉매반응에 대해 설명한다.

[0064] N_2 분위기하에서 환류 응축기(reflux condenser)를 구비한 3-네크형 플라스크에서 촉매 반응을 실행하였다. 에틸렌 글리콜과 1-부탄올에 대한 벤잘데하이드(benzaldehyde)의 몰비가 각각 1:2 및 1:4였다. 특히, 벤잘데하이드(1.06g, 0.05 mol), 에틸렌 글리콜(1.24g, 0.1 mol) 또는 n-부틸 알콜(2.96 g, 0.2 mol) 및 하소처리된 ZSM-5 촉매(0.05g)를 연속적으로 교반하면서 혼합하였다. 혼합물을 80 ℃의 반응 온도에서 몇 시간 동안 교반하면서 유지하였다. 글리콜 또는 n-부틸 알콜을 이용한 벤잘데하이드의 아세탈 형성 반응에서, 평형을 이룰 때까지 반응을 계속하였다. NMR을 이용하여 샘플을 분석하여 반응물들의 변환을 계산하였다.

[0065] [DIM 시스템에서 초고속 및 연속적인 ZSM-5 제오라이트의 합성]

[0066] 다음에 본 발명의 또 다른 실시 예로서 DIM 시스템에서 초고속 및 연속적인 ZSM-5 제오라이트의 합성에 대해 도 4 내지 도 10에 따라 설명한다.

[0067] 먼저 실리케이트계 ZSM-5 제오라이트의 합성에 적용하여 DIM 방법을 설명한다. 분말 및 필름 형태의 ILs를 이용한 알루미노포스페이트(aluminophosphate) 제오라이트 유사물의 성공적인 벌크 합성에 대한 중요 리포트가 있었지만, 알루노실리케이트 또는 실리케이트계 제오라이트 합성에 대한 예는 거의 없는데, 이는 일반적인 ILs에서의 실리카 전구체(TEOS)의 제한된 용해도 때문이다.

[0068] 반응 매체 내의 이온 수산화물의 존재와 공동 용매로서 물을 이용하는 것에 기여할 수 있는 TEOS의 증대된 용해도로 인해서, DIM 프로세스에서의 용액 결정화를 통해서 균일한 ZSM-5 제품을 합성할 수 있었다. 친수성 C_4MimCl IL를 공동 용매와 물의 증기 압력 억제제로서 이용하였다. 또한, 액적 내의 합성 용액의 구획화(compartmentalization)는 제한 효과(confinement effect)로 인해서 물 증발의 방지에 기여하였다. 단지 15 분의 반응 시간 내에 DIM 방법으로 ZSM-5를 성공적으로 합성하였으며, 이는 종래에 보고된 몇 시간의 벌크 반응보다 상당히 빠른 것이다. 초고속 합성과 함께, 도 4에 도시된 바와 같이, ZSM-5는 380±20㎚의 직경을 가지는 좁은 크기 분포 및 균질한 형태를 나타냈다. 도 4에서, (A)는 ZSM-5의 SEM(2㎛ bar) 이미지, (B)는 20분의 체류 시간의 DIM 프로세스에 의해서 획득된 ZSM-5의 TEM(200㎚ bar) 이미지, (C)는 HRTEM(20㎚ bar) 이미지이고, (D)는 (a) 5, (b) 10, (c) 15 및 (d) 20 분의 4가지 서로 다른 체류 시간에 대한 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸다.

[0069] 또한, 도 5에 도시된 바와 같이, ZSM-5의 높은 결정화도(crystallinity) 및 순도를 XRD 패턴으로 확인하였고, 사방정계 구조(JCPDS 44-0002)으로 확인되었다. 도 5는 20분 반응의 DIM 프로세스에서 얻어진 ZSM-5 제오라이트의 XRD 패턴(흑색)과 JCPDS 카드 no 44-0002의 ZSM-5의 표준 XRD 패턴(적색)을 나타낸다.

[0070] ZSM-5의 결정 구조가 HR TEM 이미지에서 확인되었으며, 그 이미지는 (501) 평면에 상응하는 3.838Å의 평면간 간격을 나타냈다. Scherrer의 방정식으로 계산된 386㎚의 결정 크기는 SEM 이미지에서 관찰되는 평균 입자 크기와 합리적으로 일치되는 것이다. ZSM-5의 결정 크기 및 결정도는 유량 또는 루프 길이를 이용하여 반응 시간을 조작함으로써 제어되었다. 조직(textural) 특성과 관련하여, BET(Brunauer-Emmertt-Teller) 분석으로 결정된 바에 따르면, 도 6에 도시된 바와 같이, 550℃의 공기 중에서 하소처리된 ZSM-5가 0.46㎤·g^{-1}의 기공 부피, 408㎡·g^{-1}의 표면적, 그리고 약 3㎚의 기공 크기를 가졌다. 도 6에서 (A)는 20분 반응의 DIM 프로세스에서 얻어진 ZSM-5 제오라이트의 SEM(500㎚ bar) 이미지, (B)는 TEM 이미지, (C)는 550℃에서 6시간 하소 후, 20분 동안 반응의 DIM 프로세스에서 얻어진 메조기공 ZSM-5 제오라이트의 흡착/탈착 등온선 및 기공 크기 분포를 나타낸다.

[0071] 친수성 ILs이 수소 결합-co-π-π 적층(stacking)을 통해서 일차 알루미노실리케이트 결정과 상호작용하고, 그

러한 상호작용은 메조세공(mesoporous) 제오라이트 결정으로의 응집 및 구성화(organization)를 초래하는 것으로 판단된다. 결국, 균일한 크기, 높은 결정도, 및 큰 표면적을 가지는 ZSM-5가 DIM 합성을 통해서 매우 신속하고 용이하게 합성되었다.

[0072] 또한 본 발명에서는 DIM 방법에 의해서 제공된 이점들을 평가하기 위해서, 3개의 제어 실험, 즉 ILs 없이 DIM 시스템을 이용한 실험, 모세관 반응기만을 구비한 동일한 실험, 그리고 플라스크 또는 벌크 상 합성을 이용한 실험을 하였다. ILs에 의해서 실행되는 공동 용매의 역할에 더하여, 증기압을 억제함으로써 높은 온도에서 충분한 양의 물을 유지할 수 있다. ILs의 부재 상태에서, DIM 장치가 작동하지 않는데, 이는 높은 배압 및 막힘의 발생 때문이다. 이들 발견은 나노기공형 ZSM-5 합성에서 미세유체 시스템의 작동 문제를 극복하기 위해서 ILs의 이용이 중요하다는 것을 나타낸다. 비교를 위해서, DIM 방법을 통해서 준비된 ZSM-5에서와 동일한 화학적 조성 및 반응 온도하에서, 모세관 연속 마이크로반응기 및 벌크 상 반응에 의해서 ZSM-5를 합성하였다. 액적 발생기가 없는 연속 마이크로반응기 시스템의 경우에, ZSM-5는 불규칙한 형상, 넓은 크기 분포 및 낮은 결정도를 나타냈다. 또, 상기 ZSM-5의 결정도는 24시간이 소요되고, 보다 균일도가 높은 벌크 반응을 통해서 마련된 ZSM-5의 결정도에 필적되었다(도 7 내지 도 9 참조).

[0073] 도 7에서, (a)는 20분 반응의 DIM 프로세스에서 얻어진 ZSM-5 제오라이트의 XRD 패턴, (b)는 동일한 화학적 조성 및 온도하에서, 20분 반응으로 액적이 없고 연속인 모세관 마이크로반응기에서의 XRD 패턴, (c)는 동일한 화학적 조성 및 온도하에서, 24시간 반응에서의 벌크 합성의 XRD 패턴을 나타낸다.

[0074] 또 도 8에서, (A)는 20분 반응의 DIM 프로세스에서 얻어진 ZSM-5 제오라이트의 SEM 이미지, (B)는 동일한 화학적 조성 및 온도하에서, 20분 반응으로 액적이 없고 연속인 모세관 마이크로반응기에서의 SEM 이미지, (C)는 동일한 화학적 조성 및 온도하에서, 24시간 반응에서의 벌크 합성의 SEM 이미지를 나타내고, 스케일 바는 1㎛이다.

[0075] 도 9에서, (A)는 20분 반응의 DIM 프로세스에서 얻어진 ZSM-5 제오라이트의 입자 크기 분포(직경 nm)를 나타내고, (B)는 20분 반응의 연속 모세관 마이크로반응기에서 얻어진 ZSM-5 제오라이트의 입자 크기 분포(직경 nm)를 나타낸다.

[0076] ILs 및 액적 미세유체가 통합된 DIM 프로세스가 단순 기구사용으로 그들의 성장을 효과적으로 조정함으로써 높은 결정의 제오라이트 나노입자 및 균일도를 유도한다는 것은 의미가 없다.

[0077] 상온에서 합성 용액을 에이징 처리하는 단계가 결정화 시간을 줄이는데 있어서 효과적이라는 것이 보고되었다. 에이징 단계가 없는 24 시간 동안의 벌크 반응이 넓은 XRD 피크를 가지는 거의 비정질의 ZSM-5를 제조하였다(도 10(a) 참조). 이어서, 벌크 상에서의 다양한 에이징 시간과 비교할 때, PFA 모세관 튜브(도 3 참조)에서 연속적인 에이징 및 반응 단계를 실시함으로써 에이징 단계에서의 DIM 프로세스의 효율을 시험하였다. 도 10(b) 및 도 10(c)의 비교되는 XRD(X-ray diffraction) 스펙트럼에서, 액적에서의 20분의 에이징 처리가 벌크 상에서의 5시간의 에이징 처리에 상당한다는 것을 볼 수 있다. 이는, 액적이 에이징 단계 중에 핵생성을 촉진하는데 있어서 효과적일 뿐만 아니라 제오라이트 나노입자의 성장에 있어서도 효과적이라는 것을 나타낸다. 도 10은 에이징 시간을 다르게 하여 얻어진 다양한 ZSM-5 제오라이트의 XRD 패턴으로서, (a)는 에이징 단계 없이 24시간 반응의 벌크 합성, (b)는 실온에서 20분 에이징과 20분 반응의 연속 DIM 처리, (c)는 벌크 상에서 5시간 에이징과 20분 반응의 DIM 처리, (d)는 벌크 상에서 10시간 에이징과 20분 반응의 DIM 처리의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

[0078] 채널을 따라 이동하는 나노리터 규모의 분리된 액적들 내에서 구속된 반응 혼합물은 혼합 정도를 크게 개선하는 액적 내의 혼돈 이류(chaotic advection) 및 효율적인 열 전달을 통해서 화학적 조성 및 온도에서 신속하게 균질화 된다. 또한, 액적의 부피비에 대한 큰 표면적은 결정화 중의 빠른 열 및 질량 전달을 초래한다. 액적에서 결정화가 몇 분의 짧은 체류 시간 내에 매우 신속하게 이루어지고, 이러한 빠른 결정화가 높은 결정도를 가지는 좁은 입자 크기 분포를 초래한다는 것이 분명하다. DIM에 의한 합성에 15분이 소요되는 반면, 벌크 상 반응에서는 1일 또는 24시간이 소요된다는 점에서, 고품질 ZSM-5의 합성이 초고속으로 이루어진다. 결정화 프로세스가 핵 생성 및 성장 단계에서의 운동(kinetics)에 의해서 강하게 영향을 받는다는 것이 잘 알려져 있다. 무기 나노입자의 이러한 합성에 이용되는 전구체의 고속 반응 속도로 인해서 결정화가 반응 제어형 시스템보다 확산 제어형 시스템이라는 점을 고려할 때, 나노리터 규모의 액적 내에서의 결정화는 짧은 확산 거리를 가지는 강화된 질량 전달에 의해서 촉진되었다. 다시 말해서, 액적 유동 내의 혼돈 이류는 용질 분자가 이미 존재하는 결정과 접

촉하게 될 가능성을 효과적으로 높일 것이다. 또한, DIM 시스템 내의 고속 열 전달이 핵 생성 및 격자 결함이 없는 상태에서의 후속하는 결정 성장을 위한 빠른 열 에너지의 공급을 가능하게 한다.

[0079] [DIM 시스템에서의 무기 물질의 다양한 합성]

[0080] 다음에 DIM 시스템에서의 무기 물질의 다양한 합성에 대해 도 11 및 도 12를 참조하여 설명한다.

[0081] 무기 물질의 합성을 위한 이러한 해결책의 다양성을 검증하기 위해, γ-Al_2O_3의 전구체로서 보우마이트(γ-AlOOH) 및 철계 물질의 전구체로서의 철 수산화물(γ-FeOOH)을 DIM 프로세스로 합성하였다. 우수한 촉매 및 조직적 특성으로 인해서 γ-AlOOH가 진보된 물질로서 간주하지만, 가혹한 합성 조건 및 전구체들의 빠른 반응 속도 때문에 나노조직을 형성하기가 매우 어려웠다. ZSM-5의 합성을 포함하는 경우와 같이, 균일한 나노구조를 가지는 γ-AlOOH가 단 17 분만에 빠르게 합성되었으며, 이는 이제까지 보고된 것 중에서 가장 빠른 합성 시간이다. 도 11에 도시된 바와 같이, γ-AlOOH는 직경이 1~3㎚이고 길이가 120~188㎚인 나노섬유로 이루어지고 양호하게 정렬된 묶음으로 조립되었다. γ-AlOOH의 결정 구조는 통상적으로 사방정계 보우마이트 상인 것으로 식별되었다(JCPDS 21-1307). HR-TEM(high-resolution transmission electron microscopy). 도 3(D)에 도시된 바와 같이, γ-AlOOH의 넓은 XRD 패턴은 나노결정 도메인의 작은 크기에 기인한다. (200) 평면의 일정한 간격에 상응하는 약 1.85Å의 일정한 간격을 나타내는 γ-AlOOH의 격자 해상도 프린지(lattice resolved fringes)의 관찰 결과, 특정 결정 평면들의 우선 배향 및 결정 프레임워크(framework)의 존재가 확인되었다. 나노섬유 다발의 배향은, 이전에 보고된 바와 같이, 개별적인 나노섬유들의 표면에 대한 역할 중의 상호작용으로부터 유도되었다. 벌크 상에서의 IL-주형 시스템(IL-templated system)과 유사한 방식에서, γ-AlOOH 나노조직의 구성을 위해서 마이크로반응기에서의 열적 처리 중에 공동 용매 및 주형제(templating agent)의 역할을 ILs가 수행하였다. 또한, γ-AlOOH로부터 γ-Al_2O_3로의 토포화학적(topochemical) 변형이 550℃에서의 디옥소하이드레이션(deoxohydration) 및 탈수 중에 이루어지는 것으로 확인되었다.

[0082] 도 11에서. (A)는 17분의 체류 시간의 DIM 프로세스에서 얻어진 γ-AlOOH의 SEM 이미지 (500㎚ 바아), (B)는 100㎚의 스케일 바아의 γ-AlOOH의 TEM 이미지, (C)는 20㎚의 스케일 바아의 γ-AlOOH의 TEM 이미지(삽입도는 γ-AlOOH의 XRD 패턴이다), (D)는 스케일 바아가 2㎚인 HR-TEM 이미지를 나타낸다.

[0083] 또한 본 발명에서는 β-FeOOH 나노결정의 다른 나노 물질 역시 C_4MimCl IL를 이용하는 DIM 방법에 의해서 합성하였다. β-FeOOH의 조직 및 결정상들은 도 12에 도시된 TEM 이미지 및 XRD 패턴에서 알 수 있다.

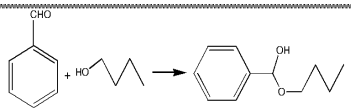
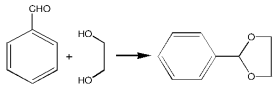
[0084] 도 12는 체류 시간 15분의 DIM 프로세스에서 얻어진 β-FeOOH 나노결정의 TEM 이미지로서, (A)는 200㎚의 스케일 바아, (B)는 50㎚의 스케일 바아, (C)는 60㎚의 스케일 바아(삽입도는 β-FeOOH 나노결정의 XRD 패턴), (D)는 스케일 바아가 5㎚인 HRTEM 이미지를 나타낸다.

[0085] 직경이 40±5㎚이고, 길이가 400±20㎚인 β-FeOOH의 나노로드가 단 15분의 반응 시간으로 형성되었다. β-FeOOH 나노로드의 XRD 피크가 정방정계 결정상(JCPDS 34-1266)으로 결정되었다. TEM 및 XRD 결과에 의해서 확인되는 바와 같이, 일정 간격이 2.60Å인 β-FeOOH 나노로드의 격자 해상도 프린지는 (400) 평면에 상응하였으며, 이는 β-FeOOH 나노로드가 최소 표면 에너지를 가지는 Z 축선의 특정 방향을 따라 우선적으로 성장되었다는 것을 의미한다. 이러한 발견은 액적 기반 마이크로반응기에서의 나노조직 형성에 미치는 ILs의 용매 및 주형 효과를 입증한다. 이러한 결과로부터 DIM 방법이 나노조직의 무기 산화물을 합성하기 위한 혁신적인 루트가 된다는 것을 확인할 수 있었다

[0086] 상술한 바와 같은 ZSM-5는 유기 합성 및 오일 정제 프로세스에서 가장 중요한 촉매 중 하나인데, 이는 큰 표면적, 형상 선택도(shape selectivity) 및 강한 산도 때문이다. 그에 따라, DIM에 의해서 합성된 ZSM-5 제오라이트 촉매의 품질을 테스트하기 위해서 아세탈 형성 반응이 선택되었다. 하기 표 1에서 알 수 있는 바와 같이, 제조된 상태 그대로의 ZSM-5는 1-부탄올 및 글리콜과 각각 반응되었을 때 53.6% 및 71.8%의 벤잘데하이드 변환 수율을 나타냈으며, 이는 종래의 ZSM-5에 의해서 달성되는 30.4% 및 52.9% 높은 값이다.

표 1

[0087]

Conversion of Benzaldehyde[a] (%)			
		Conventional ZSM-5	As-synthesized ZSM-5[b]
Benzaldehyde+ 1-Butanol		30.4	53.6
Benzaldehyde+ Glycol		52.9	71.8

[0088] [a]는 ^{1}H-NMR에 의해 측정된 변환

[0089] [b]는 20분 반응 동안 DIM 프로세스에 의한 합성

[0090] DIM으로부터 획득된 제오라이트의 개선된 촉매 성능은 벤잘데하이드와 같은 큰 크기의 반응물 분자를 이용하여 아세탈을 형성하는데 있어서 중요한 인자인 메조세공의 존재 및 큰 표면에서의 많은 수의 활성 위치에 기인하는 것이다.

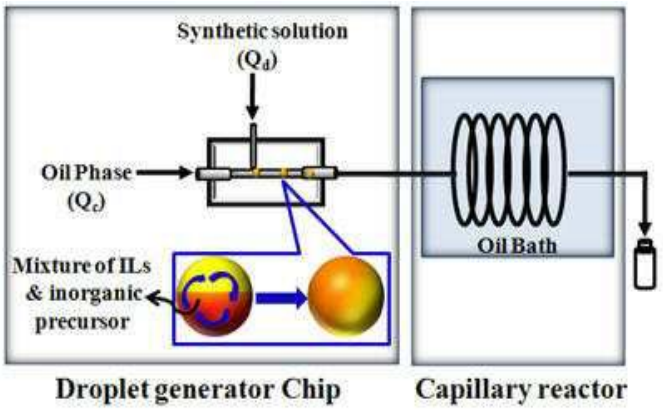
[0091] 이상 본 발명자에 의해서 이루어진 발명을 상기 실시 예에 따라 구체적으로 설명하였지만, 본 발명은 상기 실시 예에 한정되는 것은 아니고 그 요지를 이탈하지 않는 범위에서 여러 가지로 변경 가능한 것은 물론이다.

산업상 이용가능성

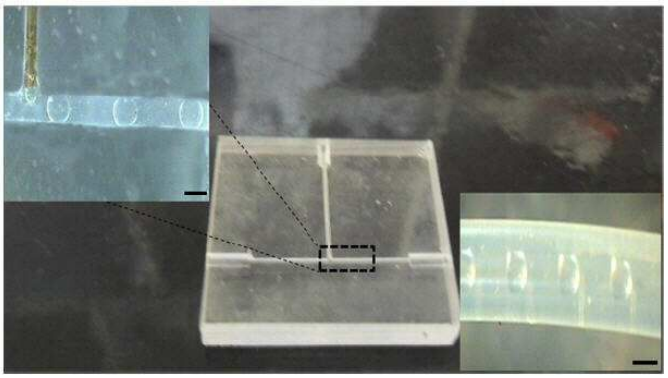
[0092] 본 발명에 따른 액적 및 이온 액체 보조 미세유체 시스템을 이용한 무기 나노 물질의 초고속 및 연속 합성방법은 다양한 무기 나노물질을 고속 및 연속으로 합성하는 기술에 적용된다.

도면

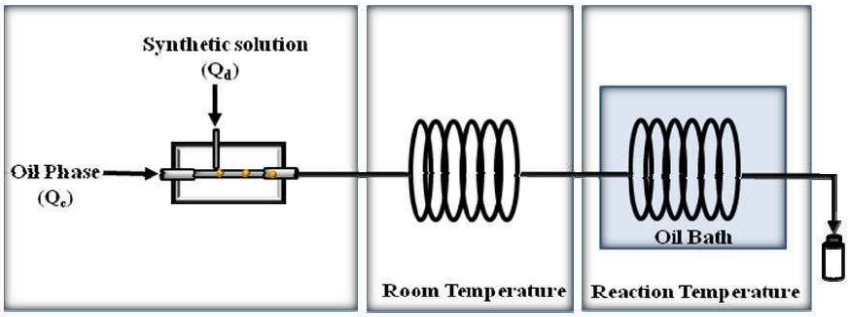
도면1



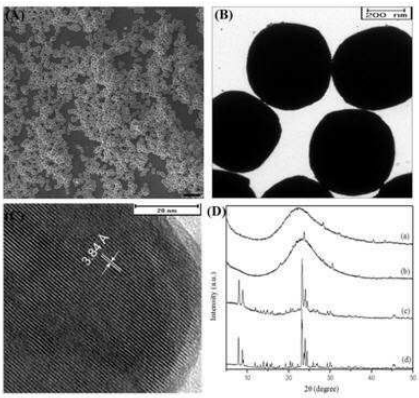
도면2



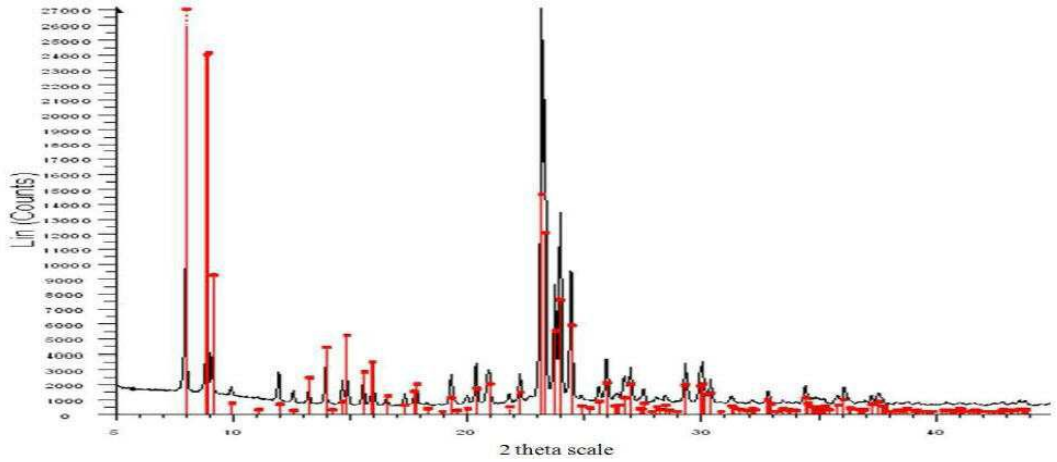
도면3


Synthetic solution
(Qd)
Oil Phase
(Qc)
Room Temperature
Oil Bath
Reaction Temperature

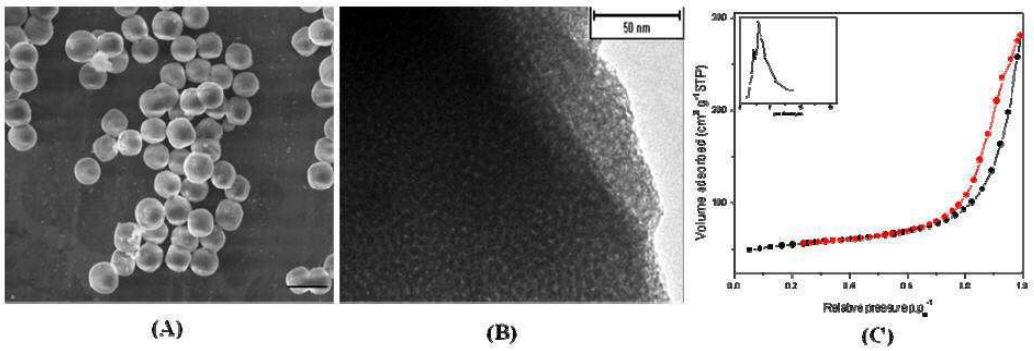
도면4


(A)
(B)
200 nm
(C)
3.84 Å
(D)

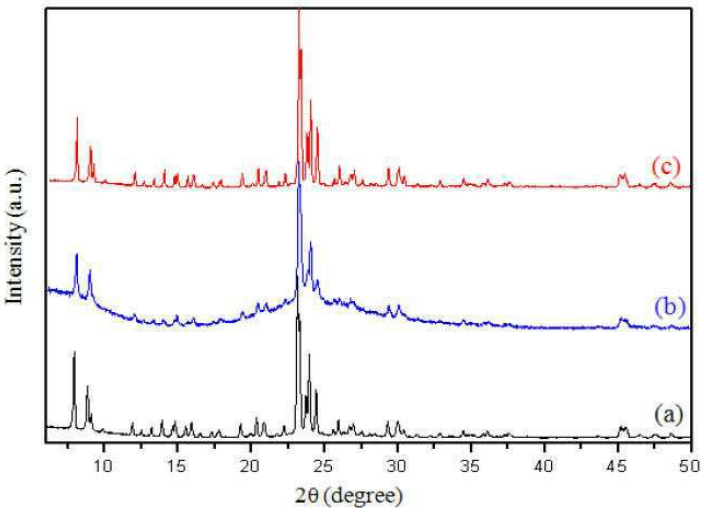
도면5


Lin (Counts)
2 theta scale

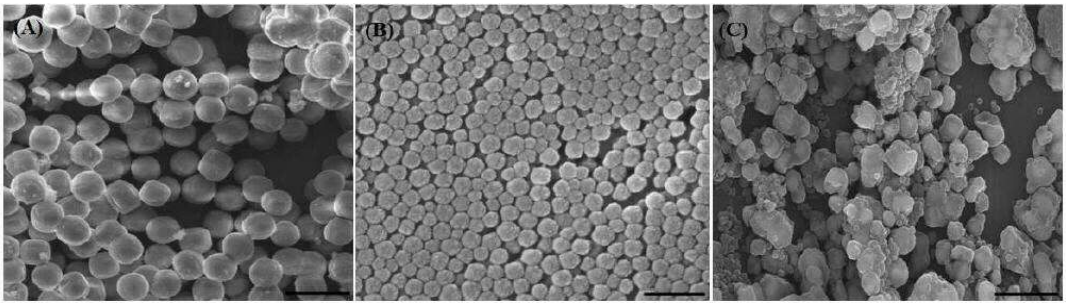
도면6


50 nm
(A)
(B)
(C)

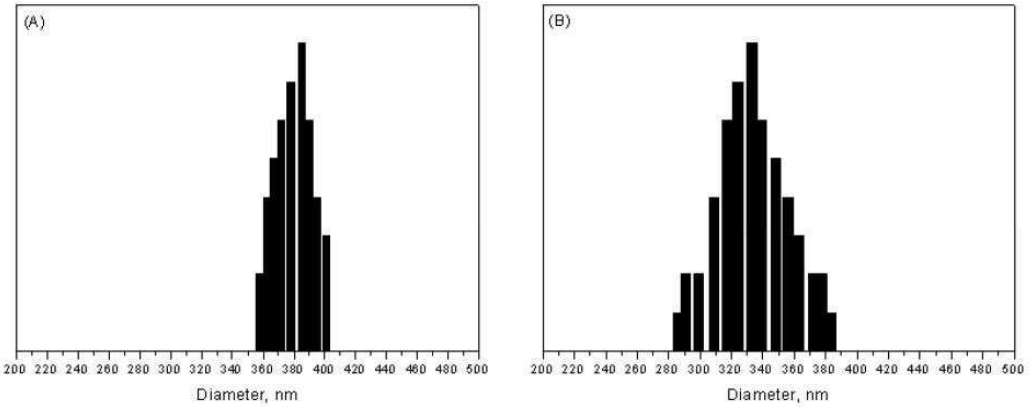
도면7


Intensity (a.u.)
(c)
(b)
(a)
10
15
20
25
30
35
40
45
50
2θ (degree)

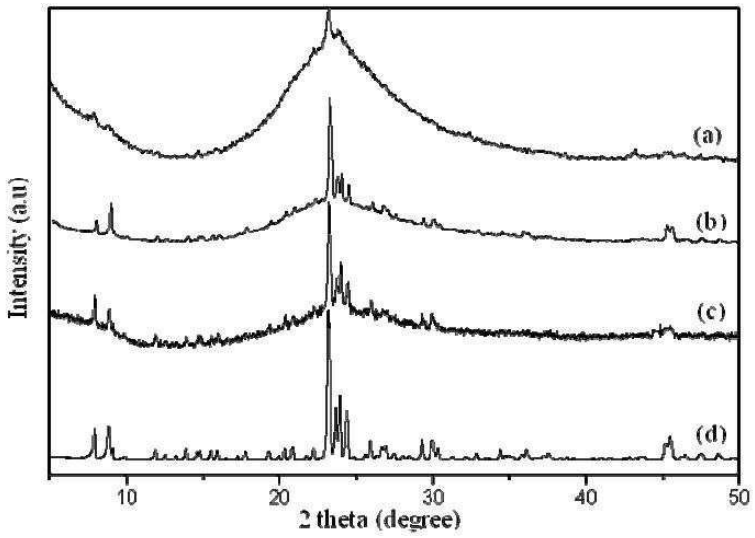
도면8


(A)
(B)
(C)

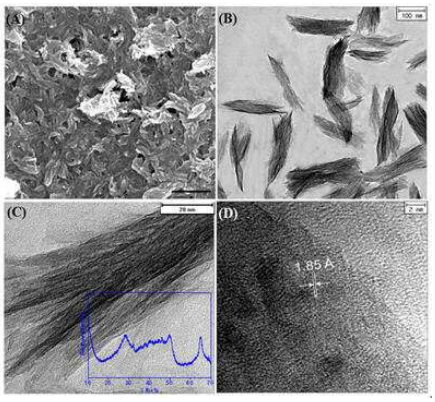
도면9


(A)
200 220 240 260 280 300 320 340 360 380 400 420 440 460 480 500
Diameter, nm
(B)
200 220 240 260 280 300 320 340 360 380 400 420 440 460 480 500
Diameter, nm

도면10


Intensity (a.u)
(a)
(b)
(c)
(d)
10
20
30
40
50
2 theta (degree)

도면11



도면12

