

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2017년 6월 22일 (22.06.2017)



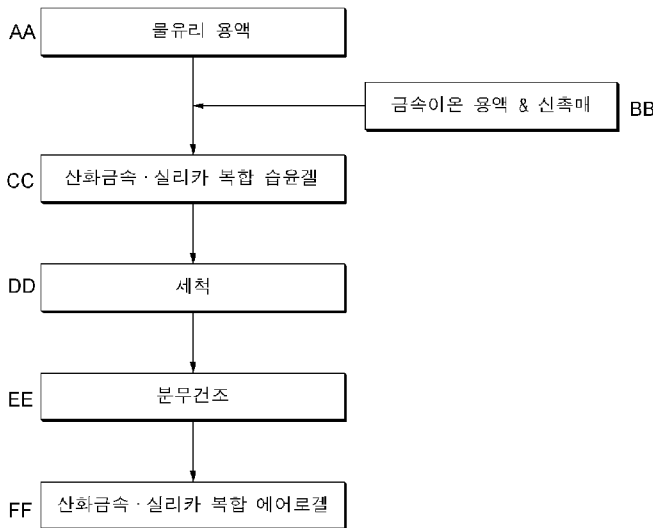
(10) 국제공개번호  
WO 2017/105065 A1

- (51) 국제특허분류: C01B 33/158 (2006.01) C01F 11/02 (2006.01)  
C01F 5/02 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/014610
- (22) 국제출원일: 2016년 12월 13일 (13.12.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2015-0179462 2015년 12월 15일 (15.12.2015) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)  
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 강대경 (KANG, Tae Gyeong); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 김중훈 (KIM, Jong Hun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 이계균 (LEE, Je Kyun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING METAL OXIDE-SILICA COMPOSITE AEROGEL, AND METAL OXIDE-SILICA COMPOSITE AEROGEL PREPARED THEREBY

(54) 발명의 명칭 : 산화금속-실리카 복합 에어로겔의 제조방법 및 이로부터 제조된 산화금속-실리카 복합 에어로겔



AA ... Water glass solution  
 BB ... Metal ion solution & acid catalyst  
 CC ... Metal oxide-silica composite hydrogel  
 DD ... Washing  
 EE ... Spray drying  
 FF ... Metal oxide-silica composite aerogel

(57) Abstract: The present invention relates to: a method for preparing a metal oxide-silica composite aerogel having a uniform particle size and excellent pore characteristics; and a metal oxide-silica composite aerogel prepared thereby. The preparation method has excellent economic feasibility by relatively reducing production costs compared with those of a conventional technique and can effectively prevent the collapse of a pore structure by suppressing a shrinkage phenomenon during drying. Therefore, a metal oxide-silica composite aerogel prepared by the preparation method exhibits a low tap density and can have a large specific surface area and excellent pore characteristics compared with those of a conventional metal oxide-silica composite aerogel prepared by oven drying.

(57) 요약서: 본 발명은 입자크기가 균일하고 기공특성이 우수한 산화금속-실리카 복합 에어로겔의 제조방법 및 이를 통하여 제조된 산화금속-실리카 복합 에어로겔에 관한 것이다. 이에 따른 제조방법은 종래 기술 대비 상대적으로 생산비용이 절감되어 경제성이 우수할 뿐만 아니라, 건조 시 수축현상이 억제되어 기공구조의 붕괴가 효과적으로 방지될 수 있다. 따라서, 상기의 제조방법으로 제조된 산화금속-실리카 복합 에어로겔은 낮은 탭 밀도를 나타내면서 오븐건조를 통해 제조된 종래의 산화금속-실리카 복합 에어로겔 대비 비표면적이 크고 기공특성이 우수할 수 있다.

WO 2017/105065 A1



TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

## 명세서

### 발명의 명칭: 산화금속-실리카 복합 에어로겔의 제조방법 및 이로부터 제조된 산화금속-실리카 복합 에어로겔

#### 기술분야

- [1] [관련출원과의 상호인용]  
 [2] 본 출원은 2015.12.15자 한국 특허 출원 제10-2015-0179462호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.  
 [3] [기술분야]  
 [4] 본 발명은 입자크기가 균일하고 기공특성이 우수한 산화금속-실리카 복합 에어로겔의 제조방법 및 이를 통하여 제조된 산화금속-실리카 복합 에어로겔에 관한 것이다.

[5]

#### 배경기술

- [6] 실리카 에어로겔(aerogel)은 90~99.9% 정도의 기공율과 1~100 nm 범위의 기공크기를 갖는 초다공성의 고비표면적 물질로서, 뛰어난 초경량/초단열/초저유전 등의 특성을 갖는 재료이기 때문에 에어로겔 소재 개발연구는 물론 투명단열재 및 환경 친화적 고온형 단열재, 고집적 소자용 극저유전 박막, 촉매 및 촉매 담체, 슈퍼 커패시터용 전극, 해수 담수화용 전극 재료로서의 응용연구도 활발히 진행되고 있다.
- [7] 실리카 에어로겔의 가장 큰 장점은 종래 스티로폼 등의 유기 단열재보다 낮은 0.300 W/m·K 이하의 열전도율을 보이는 슈퍼단열성(super-insulation)이다. 또한, 유기단열재의 치명적인 약점인 화재 취약성과 화재시 유해가스 발생을 해결할 수도 있다.
- [8] 상기와 같은 실리카 에어로겔은 건조 시 발생하는 수축현상에 의한 구조붕괴를 방지하기 위하여, 소수성의 실리카 에어로겔을 제조한 후 열분해공정을 통해 표면개질제를 제거하는 방법을 통해 제조되고 있다.
- [9] 구체적으로, 실리카 에어로겔은 TEOS(Tetra ethyl ortho silicate) 또는 물유리를 산촉매를 이용하여 가수분해시켜 실리카 졸을 제조하고 여기에 염기성 촉매를 첨가하여 축합반응시켜 친수성인 습윤겔을 제조하는 단계(제1 단계); 상기 습윤겔을 숙성시키는 단계(제2 단계); 상기 숙성된 습윤겔을 유기용매에 넣어 습윤겔 내 존재하는 물을 유기용매로 치환시키는 용매치환 단계(제3 단계); 상기 용매치환된 습윤겔에 표면개질제를 첨가하여 장시간 동안 개질반응시켜 소수성의 습윤겔을 제조하는 단계(제4 단계); 소수성의 습윤겔을 세척하고 건조하여 소수성의 실리카 에어로겔을 제조하는 단계(제5 단계); 및 상기 에어로겔을 열분해하는 단계(제6 단계)를 통해 제조되고 있다.

[10]

[11] 한편, 근래에는 실리카 에어로겔의 활용 범위를 더욱 확대시키기 위하여 상기 실리카 에어로겔이 본래 가지는 특성에 기계적 물성을 향상시키는 방안이 검토되고 있으며, 일례로 산화금속이 도입된 산화금속-실리카 복합 에어로겔이 개발되고 있다.

[12]

일반적으로 산화금속-실리카 복합 에어로겔은 물유리 용액에 금속이온 용액 및 산촉매를 첨가하고 반응시켜 산화금속-실리카 복합 습윤겔을 제조하는 단계(단계 1); 및 상기 습윤겔을 세척 및 오븐건조하는 단계(단계 2)를 통하여 제조되고 있다(도 1 참고). 그러나, 오븐건조를 이용한 상기의 제조방법으로 제조된 산화금속-실리카 복합 에어로겔은 오븐건조 시 열이 전도를 통해 산화금속-실리카 복합 습윤겔 표면부터 서서히 건조되어 내부로의 열 전달이 늦어지게 되고 이에 건조가 불균일하게 일어나는 문제가 있다. 이로 인하여 전체적인 건조 시간이 길어져 상기 습윤겔 내 용매의 표면장력에 의하여 기공의 수축현상이 크게 발생하게 되고 결과적으로 제조된 산화금속-실리카 복합 에어로겔의 비표면적, 기공부피 등이 현저히 저하되어 산업에 적용하기에는 부적합한 물성을 나타내는 문제가 있다. 또한, 상기의 수축현상을 억제하기 위하여 건조 전 표면장력이 비교적 낮은 유기용매로 세척하는 단계를 수행하고 있으나, 수축현상 억제 효과에 한계가 있어 고비표면적 및 고기공부피를 갖는 산화금속-실리카 복합 에어로겔 제조에는 적합하지 않으며, 다량의 유기용매가 필요하여 경제성이 저하되는 문제가 있다.

[13]

따라서, 다량의 유기용매를 필요치 않아 경제성이 우수하면서, 건조 시 수축현상을 효과적으로 억제시킬 수 있어 고비표면적, 고기공부피 특성을 갖는 산화금속-실리카 복합 에어로겔을 제조할 수 있는 방법의 개발이 필요한 실정이다.

[14]

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

[15]

본 발명은 상기의 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 종래 기술 대비 상대적으로 제조공정이 단순하고 제조시간이 짧아 경제성이 우수할 뿐 아니라 건조 시 수축현상을 억제할 수 있어 비표면적이 크고 기공특성이 우수한 산화금속-실리카 복합 에어로겔을 제조할 수 있는 산화금속-실리카 복합 에어로겔의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[16]

본 발명의 다른 목적은 상기의 제조방법으로 제조된 산화금속-실리카 복합 에어로겔을 제공하는 것이다.

[17]

### 과제 해결 수단

[18]

상기의 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 물유리 용액에 금속이온 용액 및

산촉매를 첨가하고 혼합하여 산화금속-실리카 습윤겔을 제조하는 단계(단계 1); 및 상기 산화금속-실리카 복합 습윤겔을 분무건조하는 단계(단계 2)를 포함하고, 상기 분무건조는 건조챔버에 건조가스를 주입하고 산화금속-실리카 복합 습윤겔을 분사시켜 열풍건조하여 수행하는 것이며, 상기 분사는 0.13 l/h 내지 0.195 l/h의 속도로 하는 것인 산화금속-실리카 복합 에어로겔의 제조방법을 제공한다.

[19]

[20] 또한, 본 발명은 상기의 제조방법으로부터 제조된 산화금속-실리카 복합 에어로겔을 제공한다.

[21]

### 발명의 효과

[22] 본 발명에 따른 산화금속-실리카 복합 에어로겔의 제조방법은 종래 기술 대비 상대적으로 생산비용이 절감되어 경제성이 우수할 뿐 아니라, 건조 시 수축현상이 억제되어 기공구조의 붕괴가 효과적으로 방지될 수 있다.

[23] 따라서, 상기의 제조방법으로 제조된 산화금속-실리카 복합 에어로겔은 낮은 탭 밀도를 나타내면서 오븐건조를 통해 제조된 종래의 산화금속-실리카 복합 에어로겔 대비 비표면적이 크고 기공특성이 우수할 수 있다.

[24]

### 도면의 간단한 설명

[25] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 구체적인 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니 된다.

[26] 도 1은, 종래의 일반적인 산화금속-실리카 복합 에어로겔의 제조방법의 순서도를 개략적으로 나타낸 것이다.

[27] 도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따른 산화금속-실리카 복합 에어로겔의 제조방법의 순서도를 개략적으로 나타낸 것이다.

[28]

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

[29] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[30] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[31]

[32] 본 발명은 산화금속-실리카 복합 에어로겔의 제조방법을 제공한다.

- [33] 일반적으로 산화금속-실리카 복합 에어로겔은 물유리 용액에 금속이온 용액 및 산촉매를 첨가하고 반응시켜 산화금속-실리카 복합 습윤겔을 제조하는 단계(단계 1); 및 상기 습윤겔을 세척 및 오븐건조하는 단계(단계 2)를 통하여 제조되고 있다(도 1 참고). 그러나, 오븐건조를 통한 상기의 방법을 통하여 제조된 산화금속-실리카 복합 에어로겔은 건조 시 발생하는 심한 수축현상에 의하여 상기 에어로겔의 망상구조가 붕괴되어 비표면적, 기공부피 등의 기공특성이 좋지 못하여 산업에 적용하기에는 부적합한 문제가 있다. 또한, 상기의 수축현상을 억제하기 위하여 건조 전 표면장력이 비교적 낮은 유기용매로 세척하는 단계를 수행하고 있으나, 수축현상 억제 효과에 한계가 있어 고비표면적 및 고기공부피를 갖는 산화금속-실리카 복합 에어로겔 제조에는 적합하지 않으며, 다량의 유기용매가 필요하여 경제성이 저하되는 문제가 있다.
- [34] 이에, 본 발명은 건조 시 수축현상이 억제되어 기공구조의 붕괴가 효과적으로 방지될 수 있는 산화금속-실리카 복합 에어로겔의 제조방법을 제공한다.
- [35]
- [36] 이하, 도 2를 참고하여 본 발명의 일 실시예에 따른 산화금속-실리카 복합 에어로겔의 제조방법을 구체적으로 설명한다.
- [37] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 산화금속-실리카 복합 에어로겔의 제조방법의 순서도를 개략적으로 나타낸 것이다.
- [38]
- [39] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 제조방법은 물유리 용액에 금속이온 용액 및 산촉매를 첨가하고 혼합하여 산화금속-실리카 습윤겔을 제조하는 단계(단계 1); 및 상기 산화금속-실리카 복합 습윤겔을 분무건조하는 단계(단계 2)를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [40] 또한, 상기 분무건조는 건조챔버에 건조가스를 주입하고 산화금속-실리카 복합 습윤겔을 분사시켜 열풍건조하여 수행하는 것이며, 상기 분사는 0.13 l/h 내지 0.195 l/h의 속도로 하는 것을 특징으로 한다.
- [41] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 제조방법은 상기 단계 2의 건조 전 세척하는 단계를 더 포함할 수 있고, 상기 세척은 증류수 또는 알코올을 이용하여 수행할 수 있다.
- [42]
- [43] 상기 단계 1은 물유리 용액과 금속이온 용액을 반응시켜 산화금속-실리카 복합 습윤겔을 제조하기 위한 단계로, 물유리 용액에 금속이온 용액 및 산촉매를 첨가하고 혼합하여 수행할 수 있다.
- [44] 이때, 상기 금속이온 용액 및 산촉매는 동시에 물유리 용액에 첨가하거나, 순차적으로 물유리 용액에 금속이온 용액을 첨가하여 혼합한 후 산촉매를 첨가하여 혼합하는 것일 수 있다.
- [45] 상기 혼합은 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 교반을 통하여 수행할 수

있으며, 상기 교반은 마그네틱 바를 이용하여 300 rpm 내지 500 rpm으로 1시간 내지 3시간 동안 수행하는 것일 수 있다.

[46]

[47] 상기 물유리 용액은 물유리에 증류수를 첨가하고 혼합한 희석 용액인 것일 수 있으며, 상기 물유리는 이산화규소( $\text{SiO}_2$ )와 알칼리를 용해해서 얻은 규산알칼리염인 소듐 실리케이트(Sodium silicate,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )일 수 있다. 상기 물유리 용액은 용액 내 물유리의 농도가 0.025 M 내지 3.0 M인 것일 수 있다. 즉, 상기 물유리 용액은 0.025 M 내지 3.0 M로 물유리를 함유하는 것일 수 있다. 만약, 상기 물유리 농도가 0.025 M 미만인 경우에는 에어로겔의 구조가 제대로 형성되지 않을 수 있으며, 에어로겔이 형성되었다 하더라도 건조 시 발생하는 수축현상을 견디지 못하고 구조가 붕괴되어 물성이 현저히 저하되는 문제가 발생할 수 있다. 또한, 상기 물유리 농도가 3.0 M을 초과하는 경우에는 에어로겔 구조의 밀도가 높아 건조 시 발생하는 수축현상은 견딜 수 있어 구조 붕괴에 의한 문제는 완화될 수 있으나, 비표면적 특성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[48]

상기 금속이온 용액은 금속 화합물을 용매에 용해시켜 제조된 것일 수 있으며, 상기 금속이온 용액 내 금속이온의 농도가 0.0083 M 내지 1.0 M인 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 금속이온 용액은 칼슘 이온( $\text{Ca}^{2+}$ )과 마그네슘 이온( $\text{Mg}^{2+}$ )을 포함하는 이성분 금속이온 용액인 것일 수 있으며, 이때 상기 칼슘 이온( $\text{Ca}^{2+}$ )과 마그네슘 이온( $\text{Mg}^{2+}$ ) 몰비는 1:2 내지 1:10일 수 있다. 즉, 상기 금속이온 용액은 칼슘 화합물 및 마그네슘 화합물을 용매에 용해시켜 제조된 것일 수 있으며, 상기 칼슘 화합물 및 마그네슘 화합물은 각각 염화칼슘 및 염화마그네슘이거나, 또는 각각 염화칼슘의 수화물 및 염화마그네슘의 수화물일 수 있다. 구체적으로는, 상기 칼슘 화합물은 염화칼슘 2수화물( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )일 수 있고, 상기 마그네슘 화합물은 염화마그네슘 6수화물( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )일 수 있다. 또한, 상기 용매는 상기 칼슘 화합물과 마그네슘 화합물을 충분히 용해시킬 수 있는 것이면 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 증류수일 수 있다.

[49]

또한, 상기 금속이온 용액은 용액 내 금속이온과 물유리 용액 내 물유리가 용이하게 반응할 수 있는 양으로 첨가하는 것일 수 있으며, 구체적으로는 상기 금속이온 용액은 물유리 용액 내 함유되어 있는 물유리와 금속이온의 몰비가 3:1 내지 10:1이 되는 양으로 첨가하는 것일 수 있다.

[50]

[51]

상기 산촉매는 물유리 용액 내 물유리와 금속이온 용액 내 금속이온이 반응하여 형성한 산화금속-실리카 복합 졸의 겔화를 촉진시켜 산화금속-실리카 복합 겔을 용이하게 형성할 수 있도록 하는 역할을 하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 단계 1은 겔화가 용이하게 이루어질 수 있도록 pH 7 내지 8의 조건 하에서 수행되는 것일 수 있으며, 상기 pH는 상기 산촉매에 의하여 조절되는 것일 수 있다. 상기 산촉매의 사용량은 특별히 제한되지 않고 상기

- 범위의 pH로 조절할 수 있는 양으로 첨가하는 것일 수 있다.
- [52] 상기 산축매는 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 염산, 질산, 아세트산, 황산 및 불산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.
- [53]
- [54] 상기 단계 2는 상기 산화금속-실리카 복합 습윤겔을 복합 겔을 건조하여 산화금속-실리카 복합 에어로겔을 제조하기 위한 건조단계이다.
- [55] 이때, 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법은 상기 산화금속-실리카 복합 습윤겔을 건조하기 전 세척하는 단계를 더 수행할 수 있다.
- [56] 상기 세척은 반응 중 발생된 불순물을 제거하여, 고순도의 산화금속-실리카 복합 에어로겔을 얻기 위한 것으로 특별히 제한되지 않고 당업계에 통상적인 방법을 통하여 수행하는 것일 수 있다.
- [57] 예컨대, 상기 세척은 산화금속-실리카 복합 습윤겔에 세척 용매를 첨가하고, 20분 내지 1시간 동안 교반하여 수행하는 것일 수 있다. 상기 세척 용매는 알코올 또는 증류수일 수 있다.
- [58]
- [59] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 건조는 분무건조를 통해 수행하는 것일 수 있다.
- [60] 상기 분무건조는 건조챔버에 건조가스를 주입하고 산화금속-실리카 복합 습윤겔을 분사시켜 열풍건조하여 수행하는 것일 수 있으며, 별도의 분쇄 공정 없이 균일한 크기를 갖는 분말을 수득할 수 있다.
- [61] 구체적으로, 상기 분무건조는 산화금속-실리카 복합 습윤겔을 정량펌프를 이용하여 노즐을 통해 건조챔버로 분사하고, 건조가스는 상기 산화금속-실리카 복합 습윤겔과 별도의 노즐 라인을 통해 건조챔버로 주입시켜 열풍건조하여 수행할 수 있다. 이때, 상기 열풍건조는 가열된 건조가스에 분사된 산화금속-실리카 복합 습윤겔이 접촉함으로써 수행되는 것일 수 있다. 또한, 상기 분사는 0.13 l/h 내지 0.195 l/h의 속도로 산화금속-실리카 복합 습윤겔이 일정하게 노즐을 통해 건조챔버 내로 주입되도록 하는 것일 수 있으며, 건조챔버 내부온도는 140°C 내지 200°C, 구체적으로는 180°C 내지 200°C로 유지되는 것일 수 있다.
- [62] 한편, 상기 건조가스는 당업계에 통상적으로 알려진 것일 수 있으며, 예컨대 압축공기 또는 질소가스일 수 있다.
- [63] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법은 종래의 통상적인 상압건조가 아닌 분무건조를 통하여 산화금속-실리카 복합 습윤겔을 건조함으로써 건조속도가 크게 향상되어 건조 중 상기 습윤겔 내 용매의 표면장력에 의한 수축현상이 억제될 수 있다.
- [64]
- [65] 또한, 본 발명은 상기의 제조방법에 의하여 제조된 산화금속-실리카 복합 에어로겔을 제공한다.

[66] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 에어로겔은 산화금속이 실리카에 도핑되어 있는 것일 수 있으며, 상기 산화금속은 산화마그네슘(MgO) 및 산화칼슘(CaO)의 조합일 수 있다. 즉, 상기 에어로겔은 산화마그네슘(MgO), 산화칼슘(CaO) 및 실리카(SiO<sub>2</sub>)를 포함하는 것일 수 있다.

[67] 여기에서, 상기 도핑(doping)은 순수한 물질에 제한된 양의 외부 물질을 첨가하는 것을 나타내는 것으로, 예컨대 실리카의 망상구조 내에 산화금속이 결합되어 있는 것을 나타내는 것일 수 있다.

[68]

[69] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 에어로겔은 비표면적이 100 m<sup>2</sup>/g 내지 450 m<sup>2</sup>/g인 것을 특징으로 한다.

[70] 또한, 상기 산화금속-실리카 복합 에어로겔은 0.08 g/ml 내지 0.13 g/ml의 탭 밀도를 갖는 것일 수 있으며, 기공 부피가 0.30 cm<sup>3</sup>/g 내지 1.0 cm<sup>3</sup>/g이고 평균입자 크기(D<sub>50</sub>)이 6 μm 내지 12 μm일 수 있다.

[71]

[72] 이하, 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 이들 만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[73] **실시예 1**

[74] 도 2에 나타낸 바와 같은 단계를 통하여 산화금속-실리카 복합 에어로겔을 제조하였다.

[75] 구체적으로, 물유리 용액(물유리 농도 1.0 M)에 금속이온 용액(금속이온 농도 0.33 M, Mg<sup>2+</sup>:Ca<sup>2+</sup>=2:1 몰비)을 첨가하고 pH 7이 되도록 염산을 첨가한 후 60분 동안 교반하여 산화금속-실리카 복합 습윤겔을 제조하였다. 이때, 상기 금속이온 용액은 물유리 용액 내 물유리(1 몰) 대비 금속이온 용액 내 금속이온이 1/3 몰이 되는 양으로 첨가하였다. 제조된 습윤겔을 증류수로 3회 세척하고, 분무건조하여 분말 상태의 산화금속-실리카 복합 에어로겔을 제조하였다. 이때, 상기 분무건조는 분무건조기 B-290(BuChi社)을 이용하여 건조챔버 내부온도를 180°C로 유지시키면서 산화금속-실리카 복합 습윤겔을 0.13 l/h로 분사시켜 수행하였으며, 건조가스로는 압축공기를 상기 건조챔버 내부로 주입시켰다.

[76]

[77] **실시예 2**

[78] 분무건조 시 산화금속-실리카 복합 습윤겔을 0.195 l/h로 분사시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 통하여 분말 상태의 산화금속-실리카 복합 에어로겔을 제조하였다.

[79]

[80] **실시예 3**

[81] 물유리 용액으로 물유리 농도 2.0 M인 것을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 통하여 분말 상태의 산화금속-실리카 복합

에어로겔을 제조하였다.

[82]

[83] **비교예 1**

[84] 도 1에 나타낸 바와 같은 단계를 통하여 산화금속-실리카 복합 에어로겔을 제조하였다.

[85] 구체적으로, 물유리 용액(물유리 농도 1.0 M)에 금속이온 용액(금속이온 농도 0.33 M,  $Mg^{2+}:Ca^{2+}=2:1$  몰비)을 첨가하고 pH 7이 되도록 염산을 첨가한 후 60분 동안 교반하여 산화금속-실리카 복합 습윤겔을 제조하였다. 이때, 상기 금속이온 용액은 물유리 용액 내 물유리(1 몰) 대비 금속이온 용액 내 금속이온이 1/3 몰이 되는 양으로 첨가하였다. 제조된 습윤겔을 증류수로 3회 세척하고, 150°C의 오븐에서 2시간 동안 상압건조하여 분말 상태의 산화금속-실리카 복합 에어로겔을 제조하였다.

[86]

[87] **비교예 2**

[88] 물유리 용액으로 물유리 농도 2.0 M인 것을 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법을 통하여 분말 상태의 산화금속-실리카 복합 에어로겔을 제조하였다.

[89]

[90] **비교예 3**

[91] 분무건조 시 산화금속-실리카 복합 습윤겔을 0.1 l/h로 분사시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 통하여 분말 상태의 산화금속-실리카 복합 에어로겔을 제조하였다.

[92]

[93] **비교예 4**

[94] 분무건조 시 산화금속-실리카 복합 습윤겔을 0.23 l/h로 분사시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법을 통하여 분말 상태의 산화금속-실리카 복합 에어로겔을 제조하였다.

[95]

[96] **실험예**

[97] 상기 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1 내지 비교예 4에서 제조한 각 산화금속-실리카 복합 에어로겔의 물성 비교 분석을 위하여, 각 에어로겔의 탭 밀도(tap density, g/ml), 비표면적(BET,  $m^2/g$ ), 입자크기 및 기공특성(기공부피 및 기공크기)를 측정하였다. 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[98] 1) 탭 밀도(tap density, g/ml)

[99] 탭 밀도는 탭 밀도 측정기(STAV II, J. Engelsmann AG)를 이용하여 측정하였다.

[100]

[101] 2) 비표면적(BET,  $m^2/g$ ) 및 기공특성

[102] 비표면적은 3 FLEX 장치(Micrometrics 社)를 이용하여 부분압( $0.11 < p/p_0 < 1$ )에

따른 질소의 흡/탈착량으로 분석하였다.

[103]

[104] 3) 입자크기

[105] 입자크기는 S3500 장치(Microtrac 社)를 이용하여 건식으로 측정하였다.

[106] [표1]

구분	탭 밀도(g/ml)	비표면적(m <sup>2</sup> / g)	기공부피(cm <sup>3</sup> /g)	기공크기(n m)	입자크기(D <sub>50</sub> , μm)
실시예 1	0.11	350	0.45	13.2	6.45
실시예 2	0.12	330	0.41	13.1	6.78
실시예 3	0.08	250	0.32	9.9	6.89
비교예 1	0.24	200	0.30	10.1	13.02
비교예 2	0.20	150	0.21	7.3	17.49
비교예 3	0.18	210	0.31	18.1	8.01
비교예 4	0.25	180	0.23	9.1	9.89

[107]

[108] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 1 내지 실시예 3의 산화금속-실리카 복합 에어로겔이 비교예 1 내지 비교예 4의 산화금속-실리카 복합 에어로겔 대비 전반적으로 감소된 탭 밀도를 보이면서 입자크기가 균일하고 기공특성 및 비표면적이 우수한 것을 확인하였다.

[109] 구체적으로, 건조조건을 상이하게 한 것을 제외하고는 동일한 조건에서 제조된 실시예 1의 산화금속-실리카 복합 에어로겔과 비교예 1의 산화금속-실리카 복합 에어로겔 및 실시예 3의 산화금속-실리카 복합 에어로겔과 비교예 2의 산화금속-실리카 복합 에어로겔을 각각 비교한 결과, 실시예 1 및 실시예 3의 산화금속-실리카 복합 에어로겔이 각각 비교예 1 및 비교예 2의 산화금속-실리카 복합 에어로겔 대비 탭 밀도는 각각 약 46% 및 약 44% 수준으로 감소되고 비표면적은 각각 175% 및 167% 수준으로 향상되는 것을 확인하였다. 이는, 본 발명의 제조방법에 따른 분무건조를 통하여 건조할 경우 건조 시 기공의 수축현상이 억제될 수 있으며 이에 기공구조의 붕괴가 효과적으로 방지되는 것임을 의미하는 결과이다.

[110] 또한, 분무건조시 조건(분사속도)을 상이하게 한 것을 제외하고는 동일한 방법에 의하여 제조된 실시예 1의 산화금속-실리카 복합 에어로겔과 비교예 3의 산화금속-실리카 복합 에어로겔 및 실시예 2의 산화금속-실리카 복합 에어로겔과 비교예 4의 산화금속-실리카 복합 에어로겔을 각각 비교한 결과, 실시예 1과 실시예 2의 산화금속-실리카 복합 에어로겔이 비교예 3 및 비교예 4의 산화금속 실리카 복합 에어로겔 대비 각각 탭 밀도는 약 61% 및 48%

수준으로 감소하면서 비표면적은 약 167% 및 약 183% 수준으로 현저히 증가하는 것을 확인하였다. 이는, 분무건조 시의 조건, 예컨대 건조하고자 하는 산화금속-실리카 복합 습윤 겔의 분사속도가 기공의 수축현상 억제에 영향을 미칠 수 있는 것을 나타내는 것이며, 본 발명에 따른 분사속도 조건이 목적하는 물성을 갖는 산화금속-실리카 복합 에어로겔 제조에 효과적일 수 있음을 나타내는 결과이다.

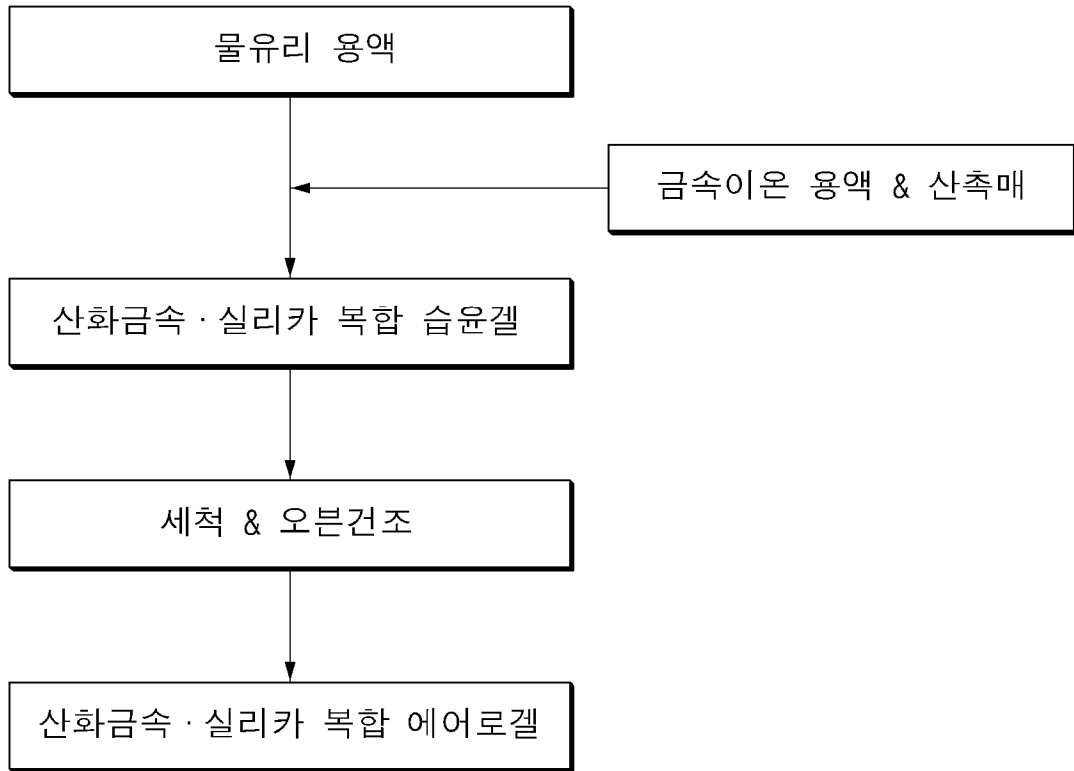
## 청구범위

- [청구항 1] 1) 물유리 용액에 금속이온 용액 및 산촉매를 첨가하고 혼합하여 산화금속-실리카 복합 습윤겔을 제조하는 단계; 및  
2) 상기 산화금속-실리카 복합 습윤겔을 분무건조하는 단계를 포함하고, 상기 분무건조는 건조챔버에 건조가스를 주입하고 산화금속-실리카 복합 습윤겔을 분사시켜 열풍건조하여 수행하는 것이며, 상기 분사는 0.13 l/h 내지 0.195 l/h의 속도로 하는 것인 산화금속-실리카 복합 에어로겔의 제조방법.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,  
상기 물유리 용액 내 물유리의 농도는 0.025 M 내지 3.0 M인 것인 산화금속-실리카 복합 에어로겔의 제조방법.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,  
상기 금속이온 용액 내 금속이온의 농도는 0.0083 M 내지 1.0 M인 것인 산화금속-실리카 복합 에어로겔의 제조방법.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,  
상기 금속이온 용액은 칼슘 이온( $\text{Ca}^{2+}$ )과 마그네슘 이온( $\text{Mg}^{2+}$ )을 포함하는 이성분 금속이온 용액인 것인 산화금속-실리카 복합 에어로겔의 제조방법.
- [청구항 5] 청구항 4에 있어서,  
상기 금속이온 용액 내 칼슘 이온( $\text{Ca}^{2+}$ )과 마그네슘 이온( $\text{Mg}^{2+}$ )의 몰비는 1:2 내지 1:10인 것인 산화금속-실리카 복합 에어로겔의 제조방법.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,  
상기 금속이온 용액은 물유리 용액 내 물유리 대 금속이온의 몰비가 3:1 내지 10:1이 되는 양으로 첨가하는 것인 산화금속-실리카 복합 에어로겔의 제조방법.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,  
상기 단계 1)은 pH 7 내지 8인 조건하에서 수행되는 것인 산화금속-실리카 복합 에어로겔의 제조방법.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서,  
상기 산촉매는 염산, 질산, 아세트산, 황산 및 불산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것인 산화금속-실리카 복합 에어로겔의 제조방법.
- [청구항 9] 청구항 1에 있어서,  
상기 단계 2)의 건조 전 세척하는 단계를 더 포함하는 것인 산화금속-실리카 복합 에어로겔의 제조방법.
- [청구항 10] 청구항 1에 있어서,  
상기 건조챔버 내부온도는 140°C 내지 200°C인 것인 산화금속-실리카

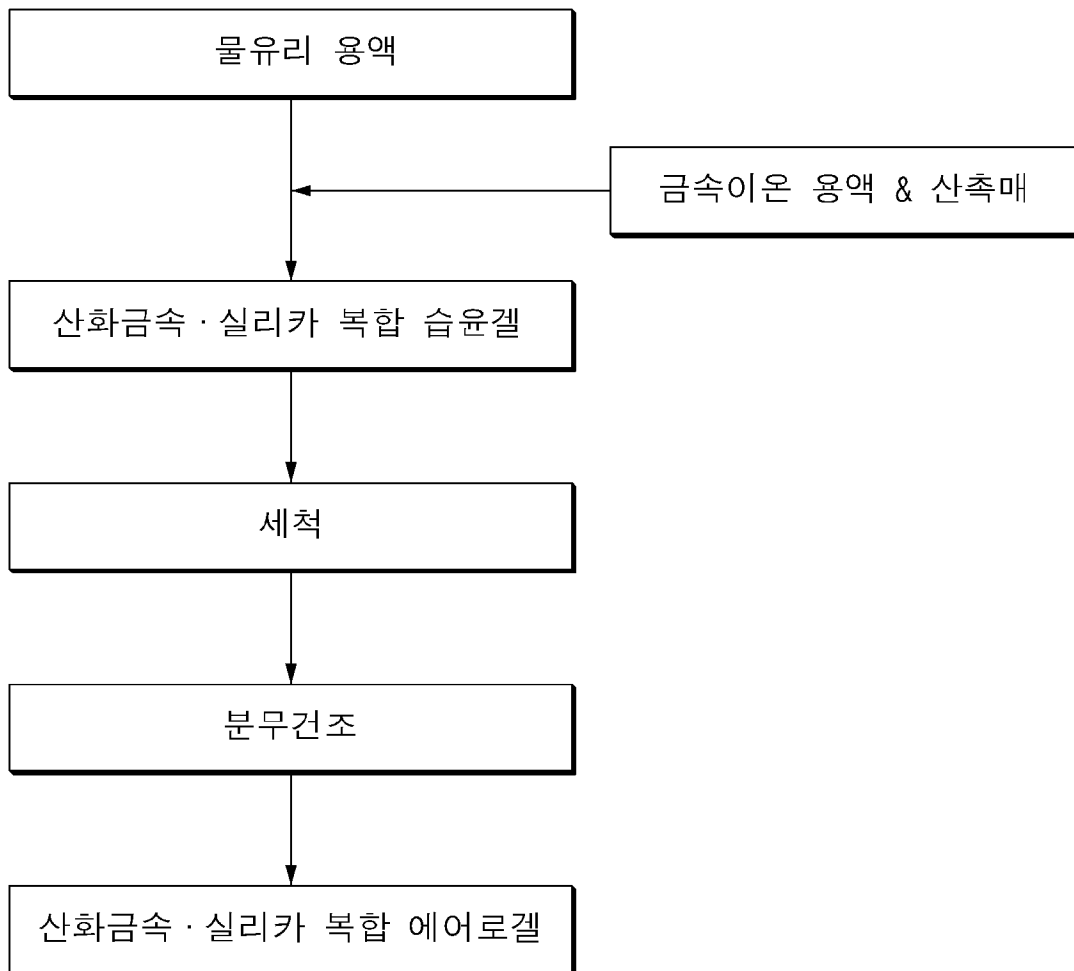
복합 에어로겔의 제조방법.

- [청구항 11] 청구항 1에 있어서,  
상기 열풍건조는 가열된 건조가스에 분사된 산화금속-실리카 복합  
습윤겔이 접촉함으로써 수행되는 것인 산화금속-실리카 복합 에어로겔의  
제조방법.
- [청구항 12] 청구항 1의 제조방법에 의하여 제조된 산화금속-실리카 복합 에어로겔.
- [청구항 13] 청구항 12에 있어서,  
상기 에어로겔은 비표면적이  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  내지  $450 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것인  
산화금속-실리카 복합 에어로겔.
- [청구항 14] 청구항 12에 있어서,  
상기 에어로겔은  $0.08 \text{ g/ml}$  내지  $0.13 \text{ g/ml}$ 의 탭 밀도를 갖는 것인  
산화금속-실리카 복합 에어로겔.

[도1]



[도2]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2016/014610**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*C01B 33/158(2006.01)i, C01F 5/02(2006.01)i, C01F 11/02(2006.01)i*

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B 33/158; B01J 20/06; C08G 59/00; C01B 33/14; C01B 33/142; C01B 33/16; B01J 20/10; F16L 59/06; C01F 5/02; C01F 11/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: metal oxide-silica complex aerogel, water glass solution, metal ion solution, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, acid catalyst, wet gel, spray drying, spray speed, dry chamber, dry gas, spray, hot air drying, washing, specific surface area, tap density

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2011-0000370 A1 (NORBERG, Sven-Peter et al.) 06 January 2011 See claims 1-8.	1-14
A	SARAWADE, Pradip B. et al., "Preparation of Hydrophobic Mesoporous Silica Powder with a High Specific Surface Area by Surface Modification of a Wet-gel Slurry and Spray-drying", Powder Technology, 2010, vol. 197, no. 3, pages 288-294 See abstract; and page 289.	1-14
A	KR 10-2015-0093123 A (LG CHEM. LTD.) 17 August 2015 See claims 1-28; and tables 1, 2.	1-14
A	JP 2014-051643 A (PANASONIC CORPORATION) 20 March 2014 See claims 1-5; and paragraph [0033].	1-14
A	KR 10-2010-0090989 A (YOUNG IL ENG. CO., LTD.) 18 August 2010 See claims 1-5; and figure 1.	1-14

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 MARCH 2017 (10.03.2017)

Date of mailing of the international search report

**10 MARCH 2017 (10.03.2017)**

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office  
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,  
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2016/014610**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date		
US 2011-0000370 A1	06/01/2011	CA 2592619 A1	06/07/2006		
		CA 2592619 C	30/09/2014		
		CN 101132856 A	27/02/2008		
		CN 101132856 B	01/02/2012		
		EP 1838435 A1	03/10/2007		
		EP 1838435 A4	27/07/2011		
		EP 1838435 B1	25/01/2017		
		NO 20073922 A	26/07/2007		
		US 2008-0034968 A1	14/02/2008		
		US 7736611 B2	15/06/2010		
		WO 2006-071183 A1	06/07/2006		
		KR 10-2015-0093123 A	17/08/2015	CN 105377758 A	02/03/2016
				EP 2930147 A1	14/10/2015
US 2016-0264427 A1	15/09/2016				
WO 2015-119430 A1	13/08/2015				
JP 2014-051643 A	20/03/2014	CN 104520630 A	15/04/2015		
		CN 104520630 B	29/06/2016		
		EP 2884149 A1	17/06/2015		
		EP 2884149 A4	02/12/2015		
		JP 5906425 B2	20/04/2016		
		US 2015-0225630 A1	13/08/2015		
WO 2014-024482 A1	13/02/2014				
KR 10-2010-0090989 A	18/08/2010	KR 10-0997410 B1	30/11/2010		

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**  
C01B 33/158(2006.01)i, C01F 5/02(2006.01)i, C01F 11/02(2006.01)i

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)  
C01B 33/158; B01J 20/06; C08G 59/00; C01B 33/14; C01B 33/142; C01B 33/16; B01J 20/10; F16L 59/06; C01F 5/02; C01F 11/02

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌  
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC  
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))  
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 산화금속-실리카 복합 에어로겔, 물유리 용액, 금속이온 용액, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, 산촉매, 습윤겔, 분무건조, 분사속도, 건조챔버, 건조가스, 분사, 열풍건조, 세척, 비표면적, 탭 밀도


**C. 관련 문헌**

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	US 2011-0000370 A1 (NORBERG, SVEN-PETER 등) 2011.01.06 청구항 1-8 참조.	1-14
A	SARAWADE, PRADIP B. 등, "Preparation of hydrophobic mesoporous silica powder with a high specific surface area by surface modification of a wet-gel slurry and spray-drying," Powder Technology, 2010년, 197권, 3호, 페이지 288-294 요약; 및 페이지 289 참조.	1-14
A	KR 10-2015-0093123 A (주식회사 엘지화학) 2015.08.17 청구항 1-28; 및 표 1, 2 참조.	1-14
A	JP 2014-051643 A (PANASONIC CORPORATION) 2014.03.20 청구항 1-5; 및 단락 [0033] 참조.	1-14
A	KR 10-2010-0090989 A (주식회사 영일이엔지) 2010.08.18 청구항 1-5; 및 도면 1 참조.	1-14

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.  대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

\* 인용된 문헌의 특별 카테고리:  
 "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌  
 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.  
 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.  
 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "Z" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌  
 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일 2017년 03월 10일 (10.03.2017)	국제조사보고서 발송일 2017년 03월 10일 (10.03.2017)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 김승범 전화번호 +82-42-481-3371	
---	------------------------------------	---

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2011-0000370 A1	2011/01/06	CA 2592619 A1 CA 2592619 C CN 101132856 A CN 101132856 B EP 1838435 A1 EP 1838435 A4 EP 1838435 B1 NO 20073922 A US 2008-0034968 A1 US 7736611 B2 WO 2006-071183 A1	2006/07/06 2014/09/30 2008/02/27 2012/02/01 2007/10/03 2011/07/27 2017/01/25 2007/07/26 2008/02/14 2010/06/15 2006/07/06
KR 10-2015-0093123 A	2015/08/17	CN 105377758 A EP 2930147 A1 US 2016-0264427 A1 WO 2015-119430 A1	2016/03/02 2015/10/14 2016/09/15 2015/08/13
JP 2014-051643 A	2014/03/20	CN 104520630 A CN 104520630 B EP 2884149 A1 EP 2884149 A4 JP 5906425 B2 US 2015-0225630 A1 WO 2014-024482 A1	2015/04/15 2016/06/29 2015/06/17 2015/12/02 2016/04/20 2015/08/13 2014/02/13
KR 10-2010-0090989 A	2010/08/18	KR 10-0997410 B1	2010/11/30