(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0124864
(43) 공개일자 2009년12월03일

(51) Int. Cl.
C01B 33/18 (2006.01) *C01B 33/12* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-0051313
(22) 출원일자 2008년05월31일
심사청구일자 2008년05월31일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천 남구 용현동 253 인하대학교
(72) 발명자
박상언
인천광역시 남구 학익1동 풍림아이원아파트 115동 1402호
민병훈
경기도 성남시 분당구 야탑동 장미마을동부아파트 138동 602호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인신세기

전체 청구항 수 : 총 6 항

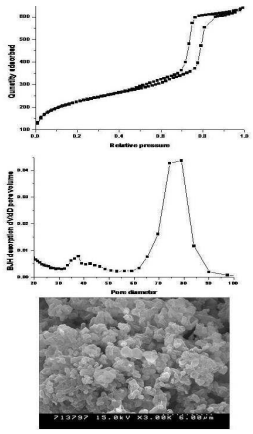
(54) 금속이 치환된 메조세공 실리카 및 그 제조방법

(57) 요 약

본 발명은 금속이 치환된 메조세공 실리카 및 그 제조방법에 관한 것으로 산성조건에서, 금속 전구체, 아민알코올, 실리카 전구체와 트리블록코폴리머 계면활성제를 혼합하고 마이크로파를 조사 한 뒤에 하소하여 얻어지는 금속이 치환된 메조세공 실리카를 제공한다.

본 발명은 실리카원으로서 소듐메타실리케이트를 사용하고 아민알코올을 추가함으로서 별도의 산도 조절을 하지 않고도 마이크로 파를 이용하여 메조세공체를 합성함과 동시에 금속을 쉽게 치환할 수 있다는 것이다. 또한, 출발물질의 몰비를 조정하여 촉매활성이 높은 플럭드 메조세공 구조를 쉽게 달성할 수도 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

한대수

인천광역시 남동구 간석1동 499-51번지 일광주택 B01호

에코아디

인천광역시 남구 용현동 87-21 문화 201-102

강남철

인천시 남구 용현동 147-72 외 필지 제1동 제102호

정은영

인천광역시 서구 석남3동 554-29호 엑스포빌라 11동 302호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	R0A-2007-000-20021-0
부처명	한국과학재단
연구사업명	도약연구지원사업(2007년 선정 구NRL, 국가지정연구실사업)
연구과제명	마이크로파 합성 나노구조촉매에 의한 그린 화학
주관기관	인하대학교 산학협력단
연구기간	2007년 07월 01일 ~ 2012년 06월 30년

특허청구의 범위

청구항 1

산성 조건에서, 금속 전구체, 아민알코올, 실리카 전구체와 트리블록코폴리머 계면활성제를 혼합하고 마이크로파를 조사 한 뒤에 하소 또는 추출로 계면활성제 주형을 제거하여 얻어지는 금속이 치환된 메조세공 실리카.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 산성조건이 진한 염산을 가하여 이루어지고, 상기 금속전구체가 알루미늄, 아연, 철, 란타늄, 주석, 티타늄, 바나듐, 지르코늄움, 티타늄과 구리로 이루어지는 군에서 선택되는 금속의 전구체이고 상기 아민알코올이 모노에탄올아민, 프로판올아민, 부탄올아민, 2-(메틸아미노)에탄올, 2-(N-부틸아미노)에탄올, 2-(tert-부틸아미노)에탄올, 다이에탄올아민, 다이-2-프로판올아민, N-메틸다이에탄올아민, 2-아미노-2-메틸프로판올 또는 6-아미노-2-메틸헵테인-2-올이고 상기 트리블록코폴리머 계면활성제가 P123, F127 또는 Brij-56이고 상기 실리카 전구체가 TEOS 또는 소듐메타실리케이트인 플럭드 메조세공 실리카.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 금속 전구체가 금속 클로라이드, 금속 에톡사이드, 금속 부톡사이드, 금속 아세토나이트레이트, 금속 수화물 또는 금속 아이소프로폭사이드이고 상기 아민알코올은 탄소수가 2개에서 8개의 탄화수소계 아민알코올인 플럭드 메조세공 실리카.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 혼합하는 온도는 0~70℃이고 마이크로파를 조사는 상온~200 ℃의 온도 범위에서 이루어지고 아민알코올과 실리카 전구체의 몰비는 0.354 ~ 7.125 : 1 인 플럭드 메조세공 실리카.

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 실리카 전구체는 소듐메타실리케이트노나하이드레이트고, 상기 혼합하는 온도는 30~40° C이며, 마이크로파를 조사는 100 ℃ 근방에서 이루어지는 플럭드 메조세공 실리카.

청구항 6

1)산성 조건에서, 금속 전구체, 아민알코올, 실리카 전구체와 트리블록코폴리머 계면활성제를 혼합하는 단계;

2)자기 조립하도록 수열합성 또는 마이크로파 조사하는 단계; 및

3) 고온에서 하소하는 단계로 이루어지는 상기 금속이 치환된 메조세공 실리카를 제조 하는 방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

<1> 본 발명은 금속이 치환된 메조세공 실리카 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 플러그화 메조세공체는 P. Van Der Voort 일행(. P. Van Der Voort,* P. I. Ravikovitch, K. P. De Jong, A. V. Neimark, A. H. Janssen, M. Benjelloun, E. Van Bavel, P. Cool, B. M. Weckhuysen and E. F. Vansant *CHEM. COMMUN., 2002, 1010-1011*)에 의해서 처음으로 발견되었다. 여기서는 많은 양의 TEOS(실리카원으로서)를 사용하고 낮은 PH하에서 이루어져야 메조세공과 마이크로세공이 같이 존재하게 되는데 이를 플럭드 메조세공체라고 명명하게 되었다. 또한 수열 안정성과 물리적 안정성이 일반적인 메조세공체보다 안정하다고 밝혀내기도 했다.

<3> Ellen Van Bavel일행(Ellen Van Bavel,* Pegie Cool, Katrien Aerts and Etienne F. Vansant *J. Phys. Chem. B 2004, 108, 5263-5268*)은 플럭드 메조세공체를 TEOS의 양과 교반 온도, 합성 온도, 그리고 교반 시간을 변화

시키면서 발생하는 변화를 관찰하였고 그에 따라 이 네 가지 조건들이 플럭드 메조세공체에 영향을 끼친다는 것을 발견하였다.

<4> J.J. Chiu일행(J.J. Chiu, D.J. Pine, S.T. Bishop and B.F. Chmelka *Journal of Catalysis 221 (2004) 400-412)*은 알루미늄이 치환된 마크로세공과 메조세공을 가진 메조세공체가 메조세공만을 가진 메조세공체보다 반응 선택성이 뛰어나다는 것을 발견하였다.

<5> 특히 최근에 *Zheng Ying Wu*일행(*Zheng Ying Wu, Hong Ji Wang, Ting Ting Zhuang, Lin Bing Sun, Yi Meng Wang* and *Jian Hua Zhu* Adv. Funct. Mater. 2008, 18, 82-94)*이 알루미늄을 치환시킨 플럭드 메조세공체를 합성하여 발표하였는데 플럭드 메조세공체에 금속을 치환시킨 첫 번째 경우로서 큰 의의가 있지만 플럭드 메조세공체를 합성하는데 있어 필요한 조건들을 벗어나진 못했다.

<6> Eko Adi Prasetyanto일행(Eko Adi Prasetyanto, Seung-Cheol Lee, Sung-Min Jeong and Sang-Eon Park* *Chem. Commun., 2008, 1995-1997)*은 지금까지의 플럭드 파이프형태의 메조세공체와 달리, 디스크형태의 플럭드 메조세공체를 합성해내고, 또 유기물을 치환 시킴으로서 촉매로서의 플럭드 메조세공체의 또 다른 가능성을 보여주었다.

<7> Ying Li일행(Ying Li, Qihua Yang, Jie Yang, Can Li *J Porous Mater (2006) 13: 187-193)*은 산성조건에서 실리카와 알루미늄의 비율에 대한 메조포러스 알루미노실리케이트를 합성한 것이 주 내용이지만 이 문헌에 의해 본 발명의 플럭드 메조세공체의 표면적 분석기 자료가 메조셀뮬러 형태라는 것을 알 수 있었다.

<8> 종래의 방법에서는 플럭드 메조세공체(플럭드Hexagonal Templated Silica : PHTS)를 만들기 위해서는 1) 많은 양의 TEOS를 필요로 하고 (TEOS/P123 가 적어도 60보다 많아야 한다. 2) 높은 교반 온도에서 합성해야 하고 3) 민감한 2M 염산을 사용해야 하는 등의 몇 가지의 조건이 필요하였다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<9> 본 발명은 값싼 출발물질로부터 출발하여 경제적으로 제조가능하고 금속치환되어 촉매로 사용될 수 있는 메조세공체를 제공하기 위한 것이다.

<10> 또한, 본 발명은 금속치환되어 촉매활성이 높은 플럭드 메조세공체를 제공하기 위한 것이다.

과제 해결수단

<11> 본 발명에 의하여, 산성조건에서, 금속 전구체, 아민알코올, 실리카 전구체와 트리블록코폴리머 계면활성제를 혼합하고 마이크로파를 조사 한 뒤에 하소 또는 추출로 계면활성제 주형을 제거하여 얻어지는 금속이 치환된 메조세공 실리카가 제공된다. 본 발명의 메조세공 실리카는 바람직하게는 플럭드 메조세공 구조를 갖는다.

<12> 본 발명에서 산성 조건은 2M염산 뿐만 아니라 진한 염산을 사용하여도 무방하다. 상기 금속전구체는 바람직하게는 알루미늄, 아연, 철, 란타늄, 주석, 티타늄, 바나듐, 지르코늄움, 티타늄과 구리로 이루어지는 군에서 선택되는 금속의 전구체로서 이들의 알콕시드, 염화물 또는 수화물이고 가장 바람직하게는 금속 클로라이드, 금속 에톡사이드, 금속 부톡사이드, 금속 아세토나이트레이트, 금속 수화물 또는 금속 이소프로폭사이드이다. 상기 아민알코올은 탄화수소계 아민알코올로 바람직하게는 탄소수가 2개에서 8개의 탄소수를 갖는 탄화수소계 아민알코올, 예를 들면, 모노에탄올아민, 프로판올아민, 부탄올아민, 2-(메틸아미노)에탄올, 2-(N-부틸아미노)에탄올, 2-(tert-부틸아미노)에탄올, 다이에탄올아민, 다이-2-프로판올아민, N-메틸다이에탄올아민, 2-아미노-2-메틸프로판올 또는 6-아미노-2-메틸헵테인-2-올이다. 상기 트리블록코폴리머 계면활성제는 P123, F127 또는 Brij-56이고 상기 실리카 전구체가 TEOS 또는 소듐메타실리케이트 또는 이의 수화물이고 바람직하게는 소듐메타실리케이트9수화물이다.

<13> 또한 본 발명에 의하여, 1)산성 조건에서, 금속 전구체, 아민알코올, 실리카 전구체와 트리블록코폴리머 계면활성제를 혼합하는 단계;

<14> 2)자기 조립하도록 수열합성 또는 마이크로파 조사하는 단계; 및

<15> 3) 고온에서 하소하는 단계로 이루어지는 상기 금속이 치환된 메조세공 실리카를 제조 하는 방법이 제공된다.

<16> 본 발명에서 전구체들을 혼합하는 온도는 0~70℃이고 바람직하게는 30~40° C이며, 마이크로파 조사는 상온~200

℃의 온도 범위에서 바람직하게는 100 ℃ 근방에서 이루어지고 아민알코올과 실리카 전구체의 몰비는 바람직하게는 0.354 ~ 7.125의: 1 이다. 계면활성제 주형을 제거하기 위하여 하는 하소는 400 ℃~600 ℃의 범위에서 행한다.

<17> "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 $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$으로 표시된다.

<18> "SBA-16"이라 함은 캘리포니아 대학(university of California , Santa Babara)에서 계면활성제 F127를 이용하여 제조한 메조세공실리카로 결정학적으로 3차원 세공구조와m3m 결정구조를 가진 메조세공실리카이다. "메조세공실리카"라 함은 일반적으로2 내지 50nm의 기공크기를 갖는 실리카를 말한다. 또한 "F127"은 폴리에텔린옥사이드-폴리프로필렌옥사이드-폴리에틸렌옥사이드의 트리블록옥사이드로 "$EO_{106}PO_{70}EO_{106}$"의 화학식으로 표시되는 계면활성제이다.

<19> "플럭드"(plugged)라 함은 메조세공의 채널의 일부가 부착물질에 의하여 채널이 좁아짐을 의미한다.

효 과

<20> 본 발명은 실리카원으로서 소듐메타실리케이트를 사용하고 아민알코올을 추가함으로서 별도의 산도 조절을 하지 않고도 마이크로 파를 이용하여 메조세공체를 합성함과 동시에 금속을 쉽게 치환할 수 있다는 것이다. 또한, 출발물질의 몰비를 조정하여 촉매활성이 높은 플럭드 메조세공 구조를 쉽게 달성할 수도 있으며 마이크로파를 이용한 합성은 일반적인 수열합성에 비해 세공 볼륨과 BET 표면적이 더 효과적이다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<21> 이하의 실시예를 통하여 본 발명을 예시하여 설명한다. 합성방법, X회절분석법과 표면적 분석기를 통한 구조의 증명, 알킬화반응을 통한 금속치환의 증거를 나타내었다.

<22> 실시 예1

<23> 10.45g의 모노에탄올아민으로 플럭드 SBA-15 합성

<24> 27.34g의 소듐메타실리케이트 노나하이드레이트를 물256g과 10g의 P123와 완전히 녹을 때까지 교반함으로서 혼합용액을 만들고, 10.45g의 모노에탄올아민을 사용함과 동시에 진한 염산(c-HCl : 37%)81g을 사용하여 1시간 동안 37도에서 교반했다. 1시간 동안 교반 후, 100도에서 마이크로파를 이용하여 2시간 동안 합성하였다. 후에 필터, 그리고 에탄올과 물로 씻은 후 60도에서 하루 동안 말린다. 그리고 하루 동안 에탄올을 통한 추출을 통해 주형을 제거했다. 결과는 SEM, XRD회절 분석법, 표면적 분석기를 통해 나타내었다. 결과적으로 XRD를 통해 P6mm의 구조를 가진다는 것을 알게 되었지만 플럭드되었다는 것을 표면적 분석기를 통해, 파이프형태와 다르다는 것을 SEM 이미지를 통해 알게 되었다. (도 1)

<25> 실시 예2

<26> 12.54g의 모노에탄올아민으로 플럭드 SBA-15 합성

<27> 27.34g의 소듐메타실리케이트 노나하이드레이트를 물256g과 10g의 P123와 완전히 녹을 때까지 교반함으로서 혼합용액을 만들고, 12.54g의 모노에탄올아민을 사용함과 동시에 진한 염산(c-HCl : 37%)81g을 사용하여 1시간 동안 37도에서 교반했다. 1시간 동안 교반 후, 100도에서 마이크로파를 이용하여 2시간 동안 합성하였다. 후에 필터, 그리고 에탄올과 물로 씻은 후 60도에서 하루 동안 말린다. 그리고 하루 동안 에탄올을 통한 추출을 통해 주형을 제거했다. 결과는 SEM, XRD회절 분석법, 표면적 분석기를 통해 나타내었다. 결과적으로 XRD를 통해 10.45g일때와 마찬가지로 P6mm의 구조를 가진다는 것과 플럭드되었다는 것을 표면적 분석기를 통해, 파이프형태와 다르다는 것을 SEM 이미지를 통해 알게 되었지만 표면적 분석기와 TEM 이미지를 통해 단순한 P6mm의 구조가 아닌, 메조셀뮬러(mesocellular) 형태를 가진다는 것을 알게 되었고 실시 예1 보다 실시 예2의 경우(12.54g)가 t-plot 마이크로포어 볼륨이 더 높다는 것 또한 표면적분석기를 통해 알게되었다. (도 2, 3)

<28>

	10.45g MEA	12.54g MEA
BET Surface Area (m2/g)	764.7	757.1
t-Plot Micropore Area (m2/g)	170.7	265.4

<29>

<30> 실시 예3

<31> 모노에탄올아민을 SBA-16에 적용:

<32> 9.42g의 소듐메타실리케이트 노나하이드레이트를 물82g과 3.2g의 F127와 완전히 녹을 때까지교반함으로서 혼합용액을 만들고, 4.32g의 모노에탄올아민을 사용함과 동시에 진한 염산(c-HCl : 37%)26g을 사용하여 1시간 동안 37도 교반 했다. 1시간 동안 교반 후, 100도에서 마이크로파를 이용하여 2시간 동안 합성하였다. 후에 필터, 그리고 에탄올과 물로 씻은 후 60도에서 하루 동안 말린다. 그리고 550도에서 10 시간 동안의 소성을 통해 주형을 제거했다. 결과는 SEM 이미지와 XRD회절 분석법, 표면적 분석기를 통해 나타내었다. 이런 분석을 통해 주형을 F127으로 사용할 경우에는 플럭드 현상이 나타나지 않는다는 것을 표면적 분석기를 통해 알게 되었지만 모노에탄올아민이 형태에는 영향을 준다는 것을 SEM 이미지를 통해 알게 되었다. (도 4)

<33> 실시 예4

<34> 12.54g의 모노에탄올아민으로 플럭드 메조세공체의 수열 합성 :

<35> 수열 합성은 27.34g의 소듐메타실리케이트 노나하이드레이트를 물256g과 10g의 P123와 완전히 녹을 때까지 교반함으로서 혼합용액을 만들고, 12.54g의 모노에탄올아민을 사용함과 동시에 진한 염산(c-HCl : 37%) 81g을 사용하여 1시간 동안 37도에서 교반 했다. 1시간 동안 교반 후, 100도까지 올려서 24시간 동안 교반 하였다. 그 후 에탄올을 통해 하루 동안의 추출을 통해 주형을 제거 했다. 수열 합성의 결과는 SEM 이미지와 XRD회절 분석법, 표면적 분석기를 통해 나타내었다. (도 5) 실시 예2)과 비교하여 보았을 때 플럭드 현상은 발견되었지만 마이크로파에 의한 합성보다 BET표면적이나 t-plot마이크로포어 면적이 적다는 것을 알 수 있다.

<36>

	10.45g 24HT수열합성
BET Surface Area (m2/g)	327.3
t-Plot Micro pore Area (m2/g)	27.9

<37> 실시 예5

<38> 알루미늄이 치환 된 SBA-15 :

<39> 10g P123, 27.34g 소듐메타실리케이트 노나하이드레이트, 256g 물의 혼합용액에 알루미늄아이소프록폭사이드 0.0942g을 사용하였다. 완전히 용해된 후, 12.54g 모노에탄올아민을 사용함과 동시에 진한 염산(c-HCl : 37%)81g을 사용하여 1시간 동안 교반 한다(교반 온도는 37도). 1시간 동안 교반 후 마이크로파를 이용하여 100도에서 합성했다. 후에 필터, 그리고 에탄올과 물로 씻은 후 60도에서 말리고 550도에서 소성을 통해 주형을 제거했다.

<40> 플럭드 알루미늄-SBA-15은 XRD, 표면적 분석기, SEM, TEM 이미지와 Fridel-Crafts 알킬화반응을 통해 검증하였다. (벤질알코올 :0.1g 톨루엔 : 16g, 알루미늄이 치환 된 SBA-15 0.1g 을 110도에서 반응) (도 7, 8, 9, 10) Fridel-Crafts 알킬화반응을 통해 알루미늄이 치환된 플럭드-SBA-15은 반응의 선택성이 100%가 나온다는 것을 확인할 수 있었다.

<41> 실시 예6

<42> 알루미늄이 치환 된 SBA-16 :

<43> 3.2g F127, 9.42g 소듐메타실리케이트 노나하이드레이트, 82g 물의 혼합용액에 알루미늄아이소프록폭사이드 0.2734g을 사용하였다. 완전히 용해된 후, 4.32g 모노에탄올아민을 사용함과 동시에 진한 염산(c-HCl : 37%)26g

을 사용하여 1시간 동안 교반 한다(교반 온도는 37도). 1시간 동안 교반 후 마이크로파를 이용하여 100도에서 합성했다. 후에 필터, 그리고 에탄올과 물로 씻은 후 60도에서 말리고 550도에서 소성을 통해 주형을 제거했다. 결과를 SEM 이미지로 나타내었다.(도 11) 실시 예3을 통해 주형이 F127인 경우에는 플럭드 현상이 나타나지 않는다는 것이 다시 확인 되었지만 실시 예3과 마찬가지로 모노에탄올아민이 첨부되지 않은 알루미늄-SBA-16보다 모노에탄올아민에 의해 형태에 영향을 끼친다는 것을 확인할 수 있다.

<44> 실시 예7

<45> 징크부톡사이드를 통해 징크가 치환 된 SBA-16

<46> 3.2g F127, 9.42g 소듐메타실리케이트 노나하이드레이트, 82g 물의 혼합용액에 징크부톡사이드 를 0.0942g을 사용하였다. 완전히 용해된 후, 4.32g 모노에탄올아민을 사용함과 동시에 진한 염산(c-HCl : 37%)26g을 사용하여 1시간 동안 교반 한다(교반 온도는 37도). 1시간 동안 교반 후 마이크로파를 이용하여 100도에서 합성했다. 후에 필터, 그리고 에탄올과 물로 씻은 후 60도에서 말리고 550도에서 소성을 통해 주형을 제거했다. 결과는 XRD, SEM 이미지로 나타내었다. SEM 이미지와 XRD에 의해 큐빅 형태의 일반적인 SBA-16의 형태가 아닌, 치환된 징크에 의해 형태에 영향을 끼쳤다는 것을 알 수 있다. (도 11)

<47> 실시 예8

<48> 징크부톡사이드를 통해 징크가 치환 된 SBA-16

<49> 3.2g F127, 9.42g 소듐메타실리케이트 노나하이드레이트, 82g 물의 혼합용액에 징크클로라이드 를 0.0942g을 사용하였다. 완전히 용해된 후, 4.32g 모노에탄올아민을 사용함과 동시에 진한 염산(c-HCl : 37%)26g을 사용하여 1시간 동안 교반 한다(교반 온도는 37도). 1시간 동안 교반 후 마이크로파를 이용하여 100도에서 합성했다. 후에 필터, 그리고 에탄올과 물로 씻은 후 60도에서 말리고 550도에서 소성을 통해 주형을 제거했다. 결과는 XRD, SEM 이미지로 나타내었다. SEM 이미지와 XRD에 의해 큐빅 형태의 일반적인 SBA-16의 형태가 아닌, 치환된 징크에 의해 형태에 영향을 끼쳤다는 것을 알 수 있다. (도 11)

<50> 실시 예9

<51> 아연이 치환 된 플럭드SBA-15

<52> 10g P123, 27.34g 소듐메타실리케이트 노나하이드레이트, 256g 물의 혼합용액에 금속 원은 징크부톡사이드를 0.2734g씩 사용하였다. 완전히 용해된 후, 12.54g 모노에탄올아민을 사용함과 동시에 진한 염산(c-HCl : 37%)81g을 사용하여 1시간 동안 교반 한다(교반 온도는 37도). 1시간 동안 교반 후 마이크로파를 이용하여 100도에서 합성했다. 후에 필터, 그리고 에탄올과 물로 씻은 후 60도에서 말리고 550도에서 소성을 통해 주형을 제거했다. 이를 XRD를 통해 나타내었다. XRD를 통해 징크부톡사이드가 더해져 형태가 일반적인 SBA-15의 구조와 다르다는 것을 알수있다. (도 12)

<53> 실시 예10

<54> 주석이 치환 된 플럭드SBA-15

<55> 시험방법은 실시 예9와 동일하고 금속 원을 틴(Ⅳ)수화물 0.2734g을 사용하였다. XRD를 통해 틴(Ⅱ)수화물이 더해져 형태가 일반적인 SBA-15의 구조와 다르다는 것을 알 수 있다. (도 12)

<56> 실시 예11

<57> 철이 치환 된 플럭드SBA-15

<58> 시험방법은 실시 예9과 동일하고 금속 원을 아이언아세틸아세토네이트 0.2734g을 사용하였다. XRD를 통해 아이언아세틸아세토네이트가 더해져 형태가 일반적인 SBA-15의 구조와 다르다는 것을 알 수 있다. (도 12)

도면의 간단한 설명

<59> 도면의 간단한 설명

<60> 도 1. 10.45g 모토에탈올아민의 양에 따른 SBA-15의 SEM image와 표면적 분석 자료

<61> 도 2. 12.54g 모토에탈올아민의 양에 따른 SBA-15의 SEM image와 표면적 분석 자료

<62> 도 3. 12.54g 모토에탈올아민의 양에 따른 SBA-15의 TEM image

<63> 도 4. 모노에탄올아민을 첨가한 SBA-16의 SEM image와 XRD, N2 흡착-탈착 자료

<64> 도 5. 수열 합성방법으로 합성한 Plugged된 메조세공체의 XRD, SEM image와 N2 흡착-탈착 자료

<65> 도 6. 알루미늄이 첨가되고 Plugged 된 메조세공체의 XRD와 N2 흡착-탈착 자료

<66> 도 7. 알루미늄이 첨가되고 Plugged 된 SBA-15의 SEM image

<67> 도 8. 알루미늄이 첨가되고 Plugged 된 SBA-15의 TEM image

<68> 도 9. Plugged 된 Al-SBA-15의 Fridel-Crafts Alkylation 반응

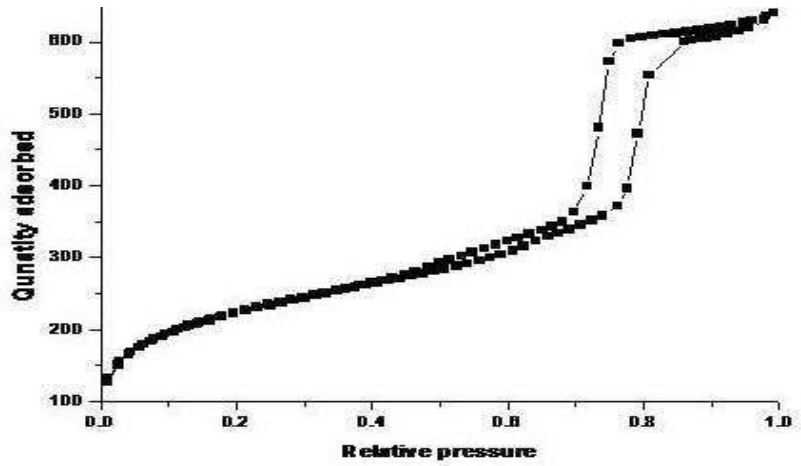
<69> 도 10. Al-SBA-16과 모노에탄올아민을 첨가한 Al-SBA-16의 SEM image

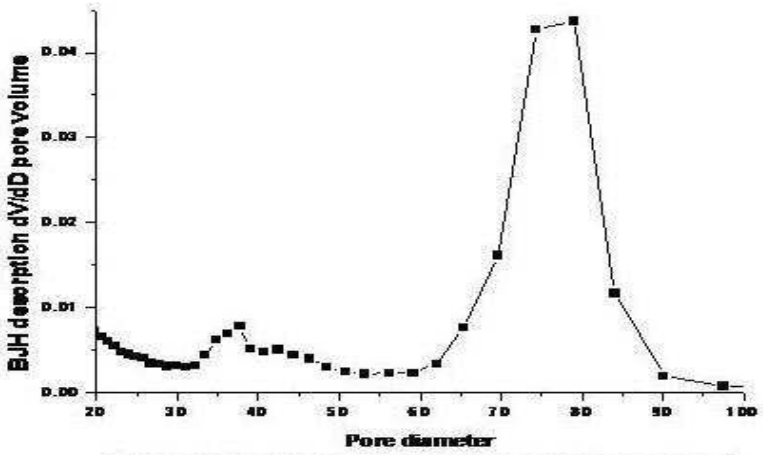
<70> 도 11. 모노에탄올아민을 첨가하고 징크부톡사이드, 징크클로라이드를 이용하여 합성한 Zn-SBA-16의 SEM image와 XRD

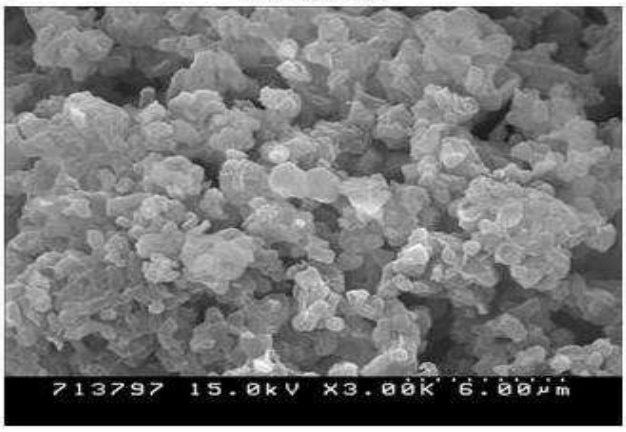
<71> 도 12. 모노에탄올아민을 통해 여러 금속이 치환 된 Plugged 메조세공체의 XRD

도면

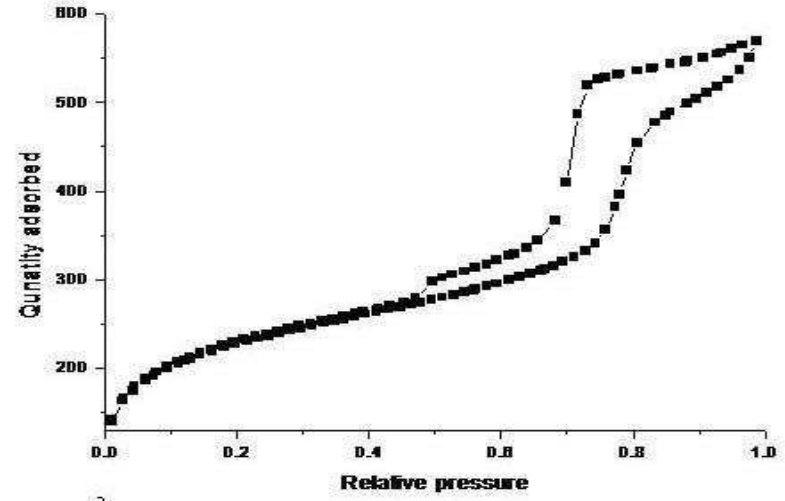
도면1

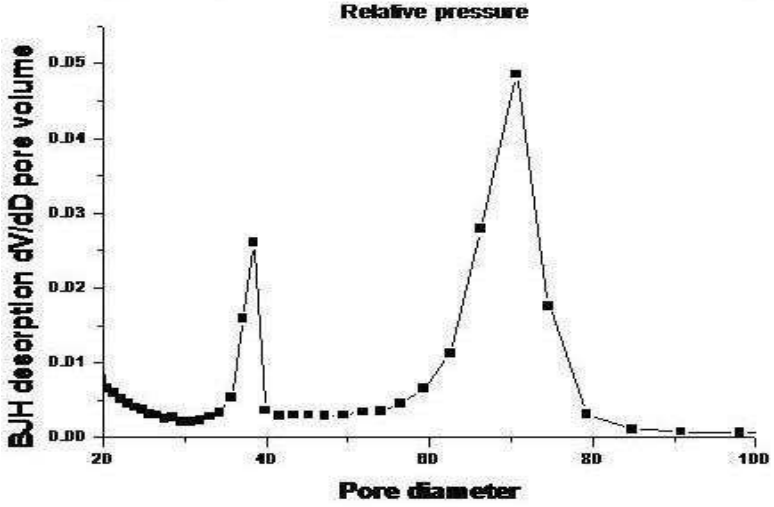

Qunatity adsorbed
600
500
400
300
200
100
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Relative pressure

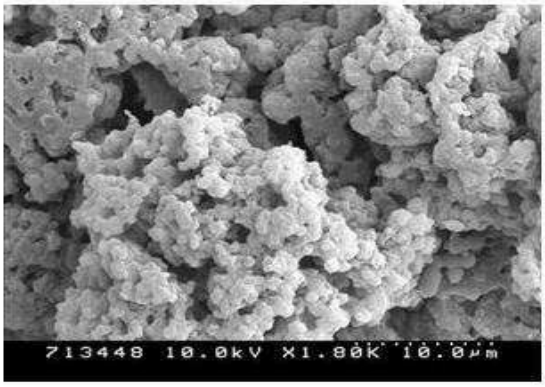

BJH desorption dV/dD pore volume
0.04
0.03
0.02
0.01
0.00
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Pore diameter


713797 15.0kV X3.00K 6.00µm

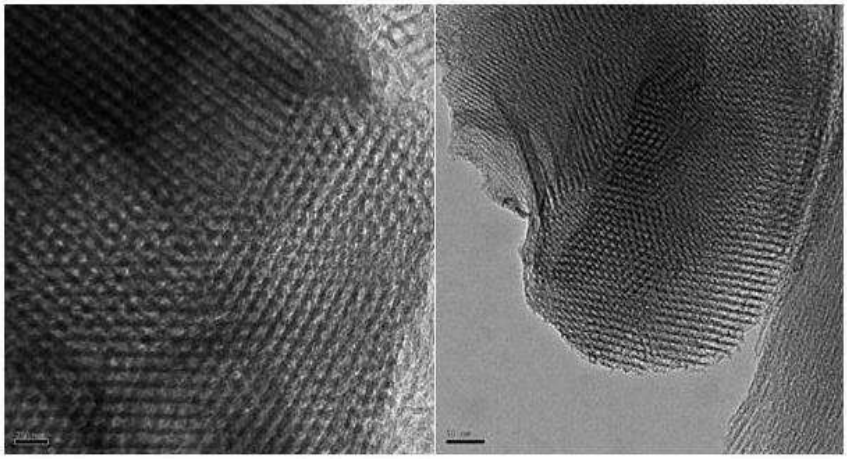
도면2


Qunatity adsorbed
600
500
400
300
200
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Relative pressure

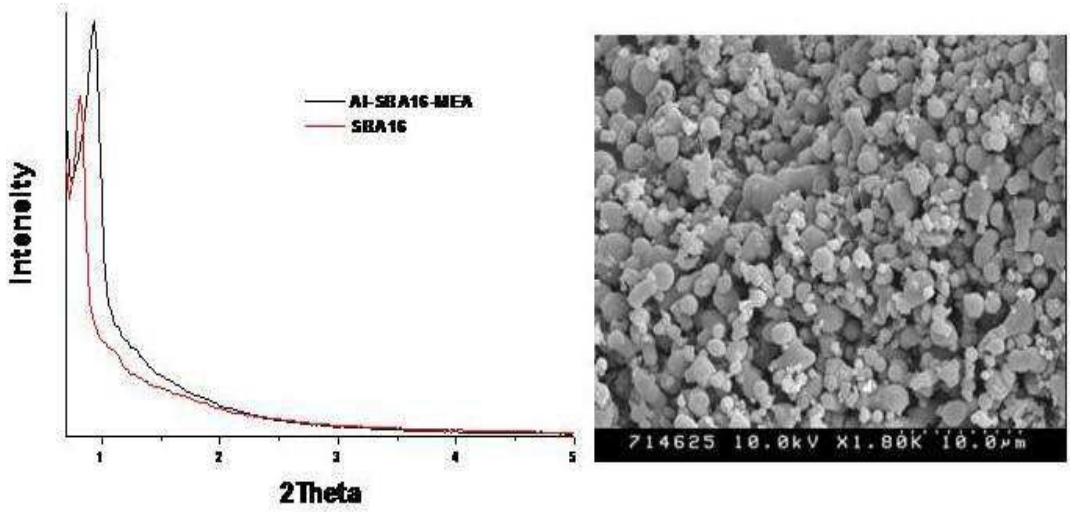

BJH desorption dV/dD pore volume
0.05
0.04
0.03
0.02
0.01
0.00
20
40
60
80
100
Pore diameter

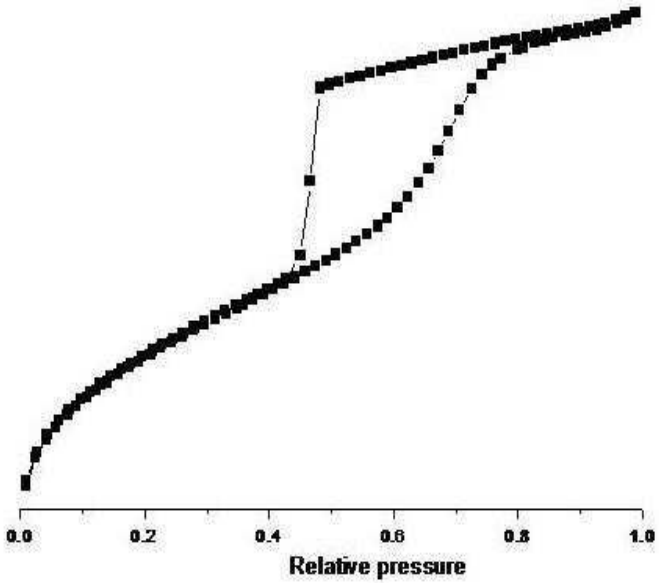

713448 10.0kV X1.80K 10.0µm

도면3

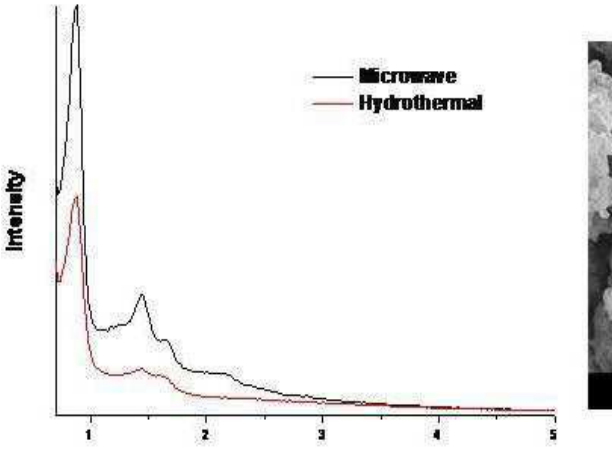


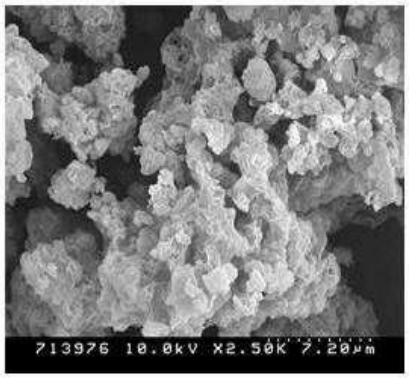
도면4

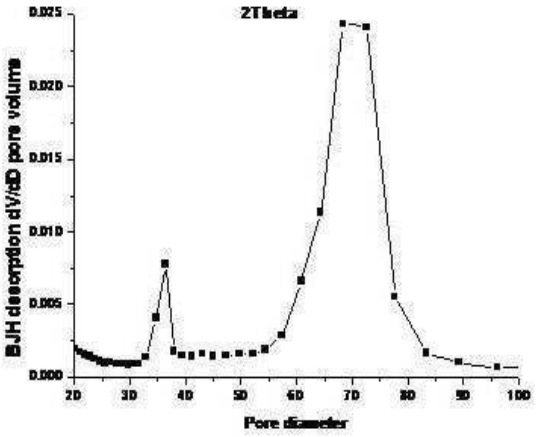

Al-SBA16-MEA
SBA16
Intensity
2Theta
1
2
3
4
5
714625 10.0kV X1.80K 10.0μm

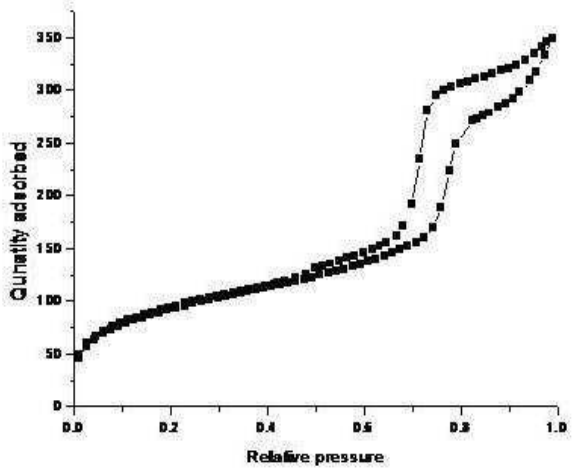

0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Relative pressure

도면5

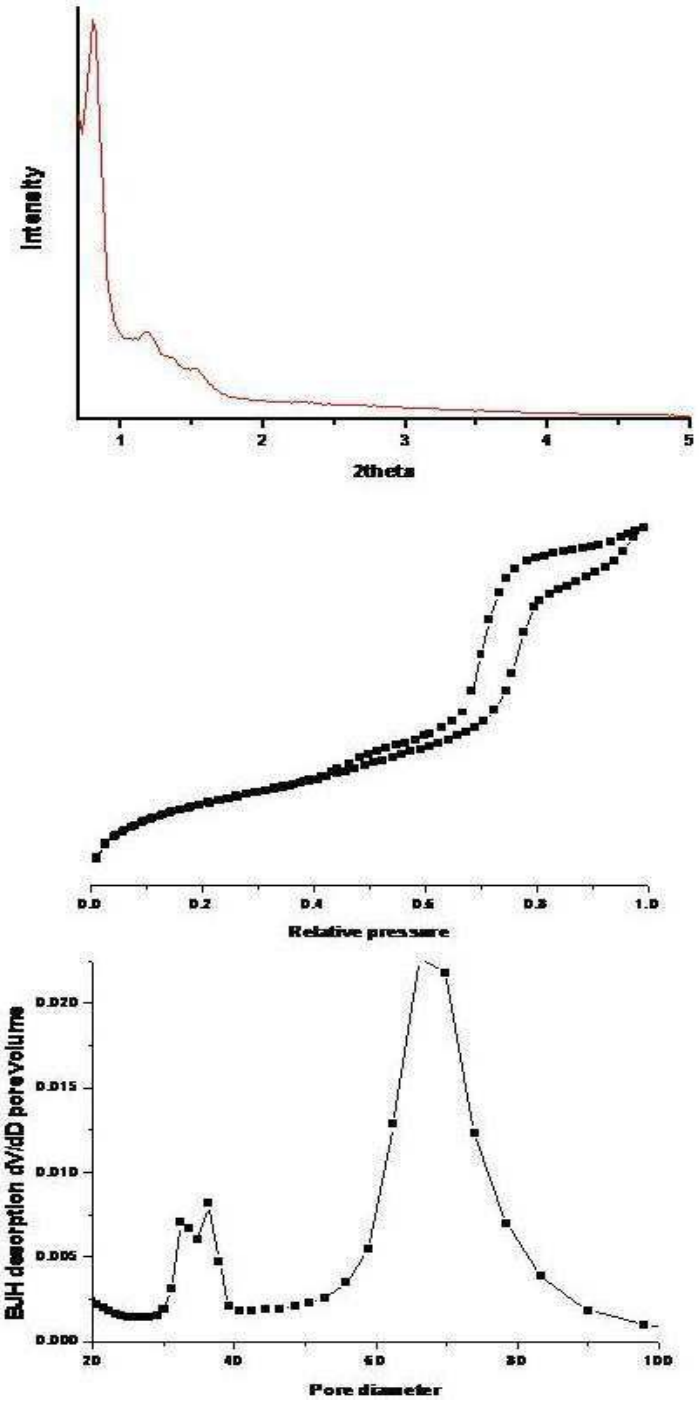

Microwave
Hydrothermal
Intensity
2Theta


713976 10.0kV X2.50K 7.20µm

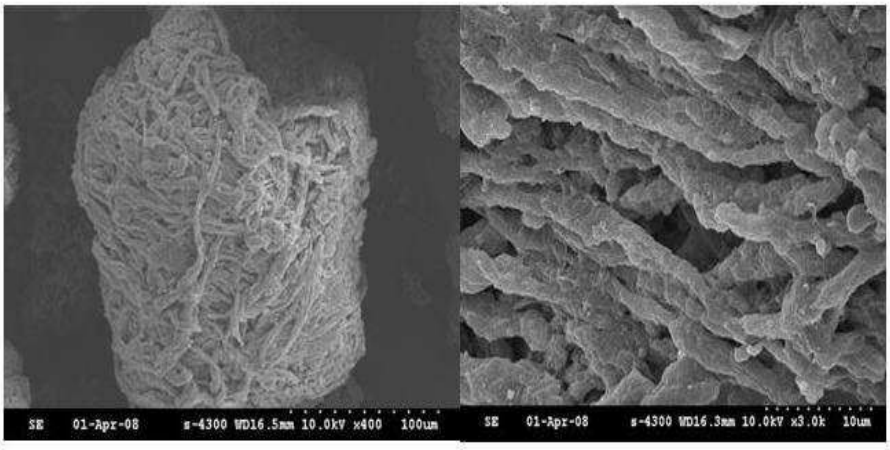

BJH desorption dV/dD pore volume
Pore diameter


Quantity adsorbed
Relative pressure

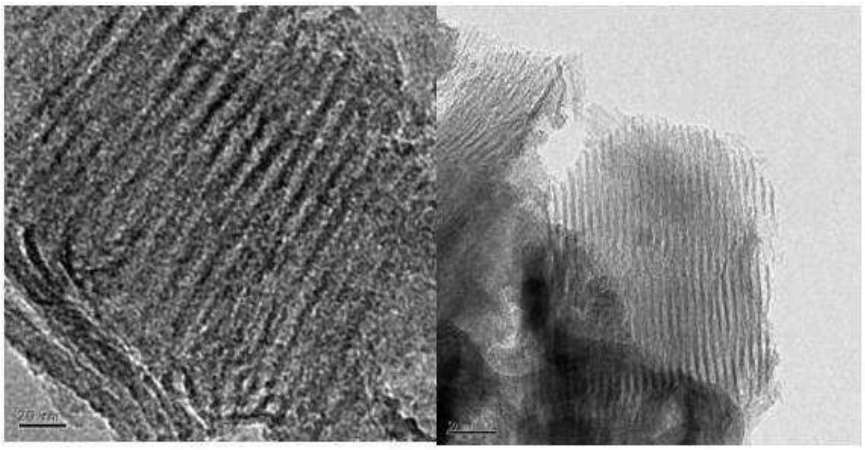
도면6


Intensity
1
2
3
4
5
2theta
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Relative pressure
BJH desorption dV/dD pore volume
0.020
0.015
0.010
0.005
0.000
20
40
60
80
100
Pore diameter

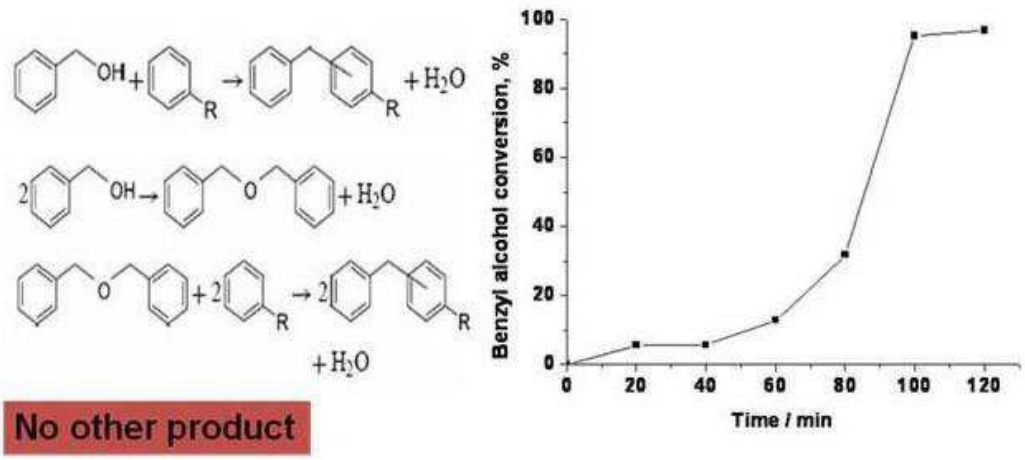
도면7


SE 01-Apr-08 s-4300 WD16.5mm 10.0kV x400 100um
SE 01-Apr-08 s-4300 WD16.3mm 10.0kV x3.0k 10um

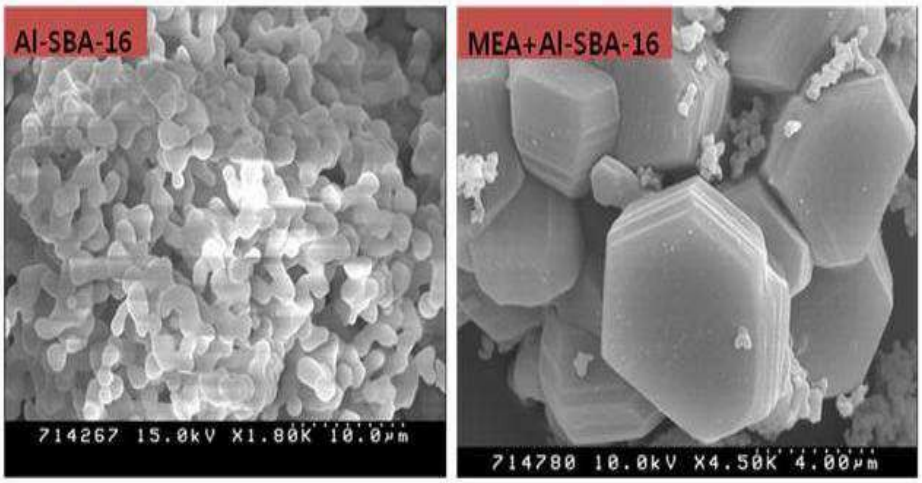
도면8



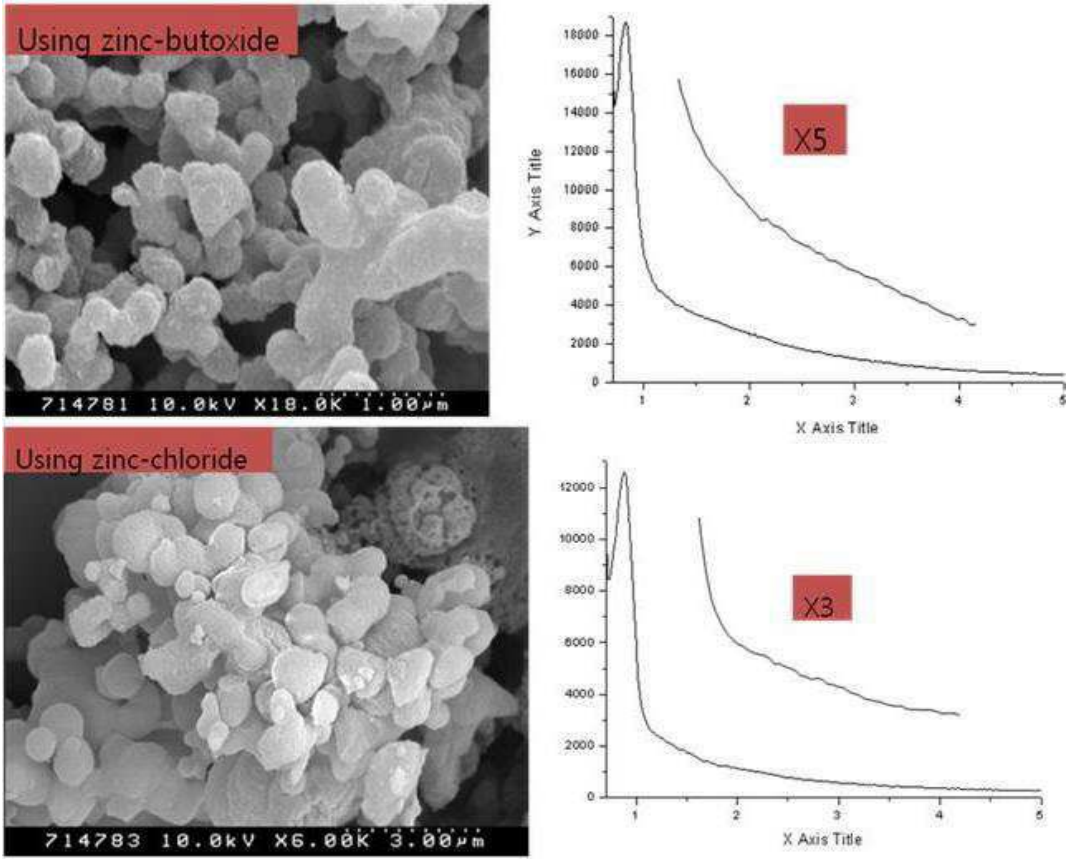
도면9


OH
R
+H2O
2
OH
O
+H2O
O
+2
R
2
R
+H2O
No other product
Benzyl alcohol conversion, %
100
80
60
40
20
0
0
20
40
60
80
100
120
Time / min

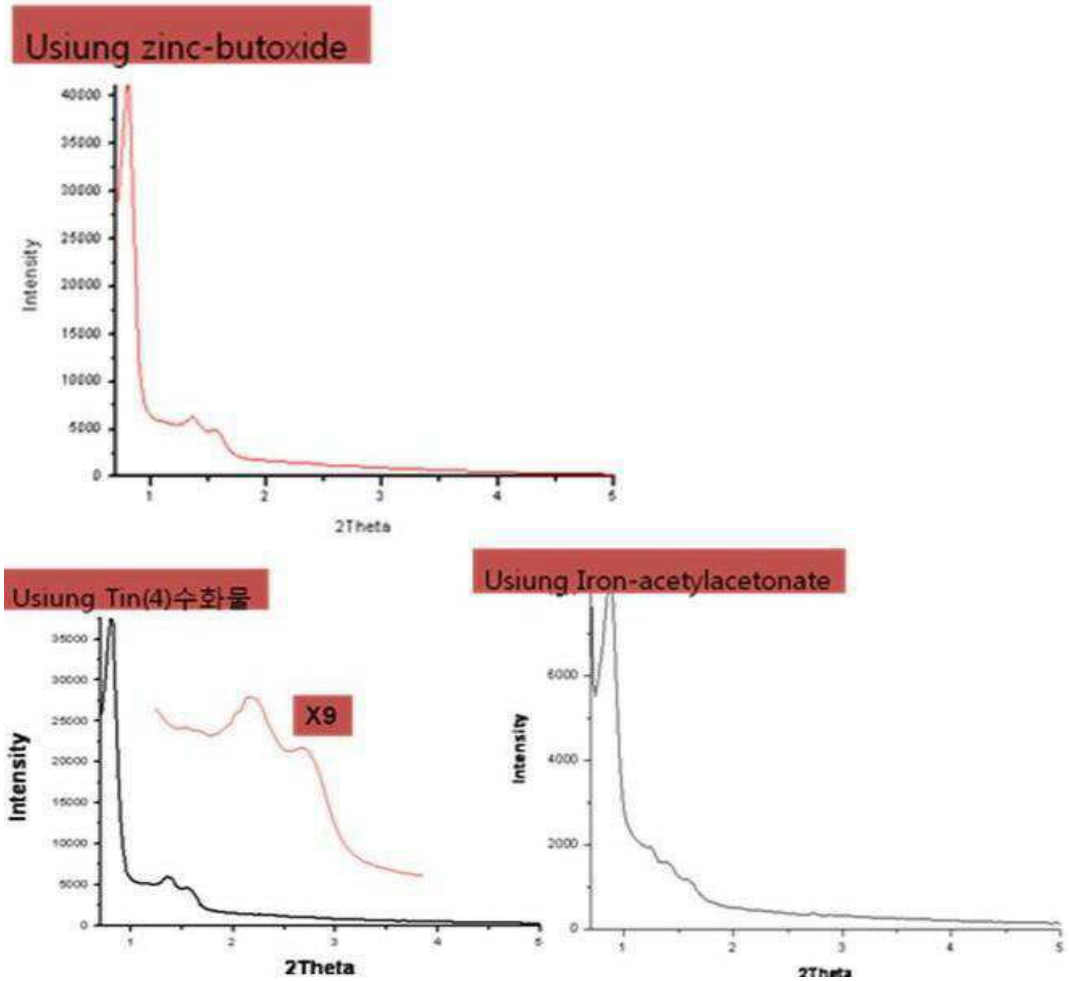
도면10


Al-SBA-16
714267 15.0kV X1.80K 10.0μm
MEA+Al-SBA-16
714780 10.0kV X4.50K 4.00μm

도면11


Using zinc-butoxide
714781 10.0kV X18.0K 1.00μm
X5
Y Axis Title
X Axis Title
Using zinc-chloride
714783 10.0kV X6.00K 3.00μm
X3
X Axis Title

도면12


Usiung zinc-butoxide
Intensity
2Theta
Usiung Tin(4)수화물
X9
Intensity
2Theta
Usiung Iron-acetylacetonate
Intensity
2Theta