



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0118652
(43) 공개일자 2010년11월08일

(51) Int. Cl.

B82B 3/00 (2006.01) B01J 19/08 (2006.01)
C01B 33/18 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0037440

(22) 출원일자 2009년04월29일

심사청구일자 2009년04월29일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천 남구 용현동 253 인하대학교

(72) 발명자

박상언

인천광역시 남구 학익1동 풍림아이원아파트 115동 1402호

강남철

인천시 남구 용현동 147-72 외 필지 제1동 제102호

정승민

서울특별시 구로구 향동 1-5 그린빌라 C동 29호

(74) 대리인

특허법인신세기

전체 청구항 수 : 총 7 항

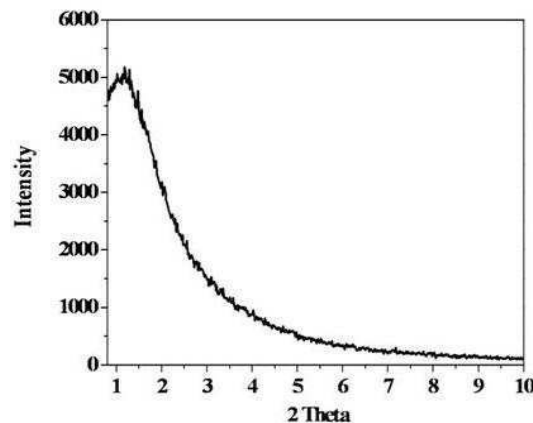
(54) 메조-나노 세공크기를 갖는 세공체를 제조하는 방법

(57) 요약

본 발명은 메조-나노 세공크기를 갖는 세공체를 제조하는 방법에 관한 것으로 계면활성제 대신 반응과정에서 올리고화 될 수 있는 트리알콜아민을 메조세공 주형으로 사용하여 세공체의 세공크기는 3-50nm이고 3차원 구조이며 세공벽은 0.5-1.5nm세공을 가지고 있는 메조-나노 세공크기를 갖는 세공체를 제조하는 방법을 제공한다.

본 발명에서는 계면활성제 대신에 트리알콜아민을 주형으로 사용하고 합성단계에서 마이크로파를 이용함으로써 건조과정을 통해 물을 제거하는 겔화 과정을 거치지 않고도 직접적으로 메조-나노 세공크기를 갖는 세공체를 합성할 수 있었다.

대표도 - 도1a



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 R0A-2007-000-20021-0

부처명 한국과학재단

연구관리전문기관

연구사업명 도약연구지원사업(2007년 선정 구NRL, 국가지정연구실사업)

연구과제명 마이크로파 합성 나노구조촉매에 의한 그린 화학

기여율

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2007년 07월 01일 ~ 2012년 06월 30년

특허청구의 범위

청구항 1

- 1) 용매에 트리알칸올아민을 용해하여 용액을 준비하는 단계;
- 2) 상기 용액에 Al, B, Ga, Ti, Zr, Mo, Co, Zn, Sn, W, Pt, Pd, V, La, Ce, Cr, Mn, Cu, Fe, Ni 및 Si로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 금속 소스를 균일하게 혼합하는 단계;
- 3) 상기 혼합물을 숙성시키는 단계;
- 4) 상기 혼합물에 TEAOH, TPAOH 또는 TBAOH를 넣어 교반하고 숙성시키는 단계;
- 5) 마이크로파 조사환경에서 가열하여 결정화하는 단계; 및
- 6) 상기 결정화된 물질을 600℃이상에서 소성시켜 주형물을 제거하는 단계로 이루어지는 메조-나노 세공크기를 갖는 세공체를 제조하는 방법

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 금속 소스가 TEOS, 실리카 나노졸와 소듐 메타 실리케이트로 이루어지는 군에서 선택되는 실리카 소스, 알콕시 금속, 금속질산염, 금속염화물 또는 금속황산염인 메조-나노 세공크기를 갖는 세공체를 제조하는 방법

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 금속 소스가 실리카 소스를 포함하는 메조-나노 세공크기를 갖는 세공체를 제조하는 방법

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 5) 단계와 상기 6) 단계 사이에 혼합물을 50~120℃에서 건조하는 단계를 더 포함하는 메조-나노 세공크기를 갖는 세공체를 제조하는 방법

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 5) 단계에서 마이크로파의 파워는 300~1200watt이고 마이크로파 조사 시간은 30~360분이고 유지 온도는 80~180℃인 메조-나노 세공크기를 갖는 세공체를 제조하는 방법

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 3) 단계는 마이크로파를 조사환경에서 이루어지는 메조-나노 세공크기를 갖는 세공체를 제조하는 방법

청구항 7

상기 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 의하여 제조되는 메조-나노 세공크기를 가지는 세공체 물질

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 메조-나노 세공크기를 갖는 세공체를 제조하는 방법, 더 상세하게는, 계면활성제를 사용하지 않고 마이크로파에 의한 직접적 합성에 의하여 메조 세공과 나노 세공벽을 가진 메조-나노 세공체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 최근에 많이 연구되고 있는 실리카 메조 세공체(MCM-41, SBS-15)는 균일한 세공크기에 정렬된 세공구조를 가지고 있지만 열적 안정성이 낮고 세공구조가 2차원 구조를 가지고 있어 물질의 확산속도가 느리다(J. Am. Chem. Soc. (1998) 120, 6024-6036).
- [0003] 메조세공 실리카 SBA-16는 열적 안정성과 3차원 구조를 가지고 있지만 중성폴리머를 주형으로 사용하여 강한 산성조건에서 합성하고 합성조건이 어려우며 중복성이 약하고 세공벽의 기능화가 어렵다(Res. Chem. Intermed. (2008) 34, 507-517).
- [0004] 알킬아민을 주형으로 사용한 HMS 계열의 메조세공 실리카는 3차원 구조를 형성하고 중성조건에서 쉽게 합성할 수 있지만 주형물질인 아민 계면활성제의 합성이 어렵다(Science (1995) 267, 865-867).
- [0005] 이런 단점을 해결하기 위하여 종래의 주형을 대체하기 위한 연구가 많이 이루어지고 있다. 대표적인 예로 폴리머화 될 수 있는 작은 유기분자 물질을 사용하는 것이다. 루무스(Lummus)사에서는 큰 계면활성제 분자 대신 작은 유기분자를 사용하여 나노세공과 메조세공을 모두 함유한 무기나노세공물질을 합성하였지만 합성과정에 물을 증발시키는 겔화 과정을 거쳐야 한다(US 6814950).
- [0006] 최근에 본 발명자들은 3차원 메조 세공체 합성에서 마이크로파를 이용하여 직접적 방법으로 기능화하고 열적 안정성을 올려 촉매반응에 응용하였다. 마이크로파에 의한 합성은 반응시간을 줄이고 균일한 가열, 균일한 핵형성 그리고 빠른 축합과 구조의 선택성을 높여 입자의 크기와 형태의 조절을 쉽게 해준다(Catal. Surv. Asia (2004) 8, 91-110).

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0007] 본 발명은 계면활성제 대신 폴리머화 될 수 있는 유기고분자단체를 사용하여 3차원 메조-나노 세공크기를 갖는 세공체의 합성에서 기존의 전통적 수열합성법의 건조 과정을 통한 겔화과정을 거치지 않고 합성용액을 직접적으로 마이크로파를 이용하여 합성하기 위한 기술을 제공하기 위한 것이다.

과제 해결수단

- [0008] 본 발명에 의하여,
- [0009] 1) 용매에 트리알콜아민을 용해하여 용액을 준비하는 단계;
- [0010] 2) 상기 용액에 Al, B, Ga, Ti, Zr, Mo, Co, Zn, Sn, W, Pt, Pd, V, La, Ce, Cr, Mn, Cu, Fe, Ni 및 Si로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 금속 소스를 균일하게 혼합하는 단계;
- [0011] 3) 상기 혼합물을 숙성시키는 단계;
- [0012] 4) 상기 혼합물에 TEAOH, TPAOH 또는 TBAOH를 넣어 교반하고 숙성시키는 단계;
- [0013] 5) 마이크로파 조사환경에서 가열하여 결정화하는 단계; 및
- [0014] 6) 상기 결정화된 물질을 500℃이상에서 소성시켜 주형물을 제거하는 단계로 이루어지는 메조-나노 세공크기를 갖는 세공체를 제조하는 방법이 제공된다.
- [0015] 상기 금속 소스는 알콕시실란, 실리카 나노졸 또는 소듐 메타 실리케이트와 같은 실리카 소스로 이루어지는 군에서 선택되는 실리카 소스, 알콕시 금속, 금속질산염, 금속염화물 또는 금속황산염이다. 상기 금속 소스는, 바람직하게는, 실리카 소스, 예를 들면, TEOS, 실리카 나노졸 또는 소듐 메타 실리케이트를 반드시 포함하고 필요한 경우에 기타 금속소스 (알콕시 금속, 질산염, 염화물, 황산염 등)을 같이 혼합한다. 실리콘과 금속의 몰비는 5-500, 바람직하게는 10-100이다. 상기 트리알콜아민은, 바람직하게는, 3(HO-Cn-)N로 표시되는 트리알콜아민이다(여기서 n = 2-5).
- [0016] 경우에 따라서, 상기 1) 단계에서 트리알콜아민 대신에 글루코스, 글리세롤, 글리콜과 카르복실산과 같은 탄수화물 등이 중합가능한 유기 고분자 주형으로 사용할 수 있다.
- [0017] 상기 3) 단계는 마이크로파 조사환경에서 이루어질 수 있다. 또한 상기 4) 단계에서, 바람직하게는, 60~90도에

서 1-24시간 숙성시킨다. 상기 4) 단계에서 숙성된 합성액은 건조 및 겔화 과정이 없이 직접 마이크로파 조사 하에, 바람직하게는, 160-200도에서 30분-4시간 처리한다.

[0018] 그러나 경우에 따라서, 상기 5) 단계와 상기 6) 단계 사이에 혼합물을 12시간 이상, 예를 들면, 50~120℃에서 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 6) 단계는, 바람직하게는, 대기하 500-700도에서 6시간 하소한다.

[0019] 본 발명에 의하여, 3차원 구조의 메조 세공구조와 나노 세공이 있는 벽을 가진 다단계 메조-나노 세공 체 실리카 및 금속혼합체가 합성된다. 본 발명에서의 다단계 메조-나노 세공체는 0.5-1.5nm의 나노세공벽과 3-50nm의 세공을 가진다. 본 발명에서는 이를 "메조-나노 세공크기를 갖는 세공체" 또는 더 간단히 "메조-나노 세공체"라고 칭한다.

효 과

[0020] 본 발명에서는 계면활성제 대신에 트리알콜아민을 주형으로 사용하고 합성단계에서 마이크로파를 이용함으로써 건조과정을 통해 물을 제거하는 겔화 과정을 거치지 않고도 직접적으로 메조세공을 갖는 메조-나노 세공체를 합성할 수 있었다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0021] [실시예 1]

[0022] 마이크로파 파를 이용한 Ti-TUD-1의 합성

[0023] 500ml의 비커에 TEA("트리에탄올아민") 15g과 증류수 6.2g을 넣고 강하게 1시간 300rpm 으로 교반하여 균일한 혼합물을 만든다. 이 혼합물에 20.8g의 TEOS와 0.7g의 Titanium(IV) n- butoxide(실리카와 타이타늄의 몰 비율은 50)를 교반하며 조금씩 천천히 떨어뜨리고 2시간 동안 강하게 교반시킨다. 이 균일한 혼합물에 21 g의 35 wt. % TEOH를 천천히 떨어뜨리고 24시간 동안 실온에서 교반시키며 숙성시킨다. 혼합물을 테프론 용기(Teflon vessel)에 넣고 밀폐한 후 500Watt 마이크로파를 조사하여 180℃에서 2시간 동안 유지하며 가열하였다. 고체화된 생성물을 600℃에서 10시간의 소성과정을 거쳐 TEA를 제거한다.

[0024] 상기 합성된 세공체는 X선 회절분석기 (XRD) [a Rigaku X-ray diffractometer, Cu K α radiation, λ = 0.15418 nm], -196 도에서 질소흡탈착 실험 [a Micromeritics ASAP 2020, 시료는 분석전에 최소 12시간 동안 300℃와 10⁻⁶ Torr에서 탈기된다] 및 투과전자현미경으로 분석하였다. 도 1a은 생성물의 XRD 결과, 도1b 는 나노 세공분포, 1c는 메조세공분포, 도 1d는 TEM 이미지이다. 비표면적과 부피는 표 1에 표시하였다.

[0025] [실시예 2]

[0026] 마이크로파를 이용한 Ti-TUD-1의 합성

[0027] 실시예 1과 동일한 방법으로 혼합물을 합성한다. 단, 실시예 2에서는 35 wt. % TEOH 대신에 50.8g의 40 wt. % TPAOH를 사용하며 증류수는 4.2g이 사용된다. 비표면적과 부피는 표 1에 표시하였다.

[0028] [실시예 3]

[0029] 마이크로웨이브 파를 이용한 TUD-1 의 합성

[0030] 500ml의 비커에 TEA 14.9g과 증류수 6.15g을 넣고 강하게 1시간 300rpm 으로 교반하여 균일한 혼합물을 만든다. 이 혼합물을 강하게 교반시키면서 20.83g의 TEOS를 조금씩 천천히 떨어뜨리고 2시간 동안 강하게 교반시킨다. 이 균일한 혼합물에 21g 의 35 wt. % TEOH를 천천히 떨어뜨리고 24시간 동안 실온에서 교반시키며 숙성시킨다. 숙성시킨 겔 시료를 100℃ 오븐에서 24시간 건조시킨다. 그 후 이 시료를 테프론 용기(Teflon vessel)에 넣고 마이크로파를 조사하였다. 마이크로파의 조건은 500Watt에서 180℃를 유지하며 4시간 동안 가열하도록 설정하였다. 겔정화된 생성물을 600℃에서 10시간의 소성과정을 거쳐 주형으로 쓰인 TEA를 제거한다. 비표면적과 부피는 표 1에 표시하였다.

[0031] [실시예 4]

[0032] 마이크로웨이브 파를 이용한 Al-TUD-1 의 합성

[0033] 500ml의 비커에 TEA 14.9g과 증류수 6.15g을 넣고 강하게 1시간 300rpm 으로 교반하여 균일한 혼합물을 만든다.

이 혼합물에 20.8g의 TEOS와 0.8g의 알루미늄이소프로폭시드를 교반하며 조금씩 천천히 떨어뜨리고 2시간 동안 강하게 교반시킨다. 실리콘과 알루미늄의 몰 비율은 Si/Al = 25 (mol/mol) 이다. 이 균일한 혼합물에 21g의 35 wt. % TEAOH를 천천히 떨어뜨리고 24시간 동안 실온에서 교반시키며 숙성시킨다. 이 시료를 24시간 건조시킨다. 이 혼합물을 테프론 용기(Teflon vessel)에 넣고 마이크로파를 조사하였다. 마이크로파의 조건은 500Watt에서 180℃를 유지하며 2시간 동안 가열하도록 설정하였다. 결정화된 생성물을 600℃에서 10시간의 소성과정을 거쳐 주형으로 쓰인 TEA를 제거한다.

[실시예 5]

마이크로파 파를 이용한 Al-TUD-1의 합성

실시예 5과 동일한 방법으로 혼합물을 합성한다. 단, 실시예 6 에서는 35 wt. % TEAOH대신에 50.8g의 40 wt. % TPAOH를 사용하며 증류수는 4.2g이 사용된다.

[실시예 6]

마이크로웨이브 파를 이용한 3%의 베타시드(beta seed)를 넣은 Al-TUD-1 의 합성

500ml의 비커에 TEA 14.9g과 증류수 6.15g을 넣고 강하게 1시간 300rpm 으로 교반하여 균일한 혼합물을 만든다. 이 혼합물에 20.83g의 TEOS와 0.82g의 알루미늄이소프로폭시드(실리카와 알루미늄의 몰 비율은 25이다.)를 교반 하며 조금씩 천천히 떨어뜨리며 교반한다. 이 혼합물에 0.47g의 제올라이트 베타를 시드로서 첨가한다. 15분간 잘 섞어준 후, 21.04g의 35 wt. % TEAOH를 천천히 떨어뜨리고 3시간 동안 실온에서 교반한다. 이 시료를 테프론 용기(Teflon vessel)에 넣고 마이크로파를 500Watt에서 180℃를 유지하며 4시간 동안 조사하도록 설정하였다. 결정화된 생성물을 600℃에서 10시간의 소성과정을 거쳐 주형으로 쓰인 TEA를 제거한다.

[실시예 7]

실시예 1에서 24시간 숙성한 시료를 80℃에서 24시간 건조시켜 건조 겔을 얻는다. 이를 실시예 1과 같은 방법으로 마이크로파 하에 합성하고 소성한다. 2a는 생성물의 XRD 결과, 도2b는 메조세공분포, 도 2c는 TEM 이미지이다. 비표면적과 부피는 표 1에 표시하였다. 건조과정을 거치면 세공의 크기가 다소 작아지는 경향이 있으나 세 공의 생성은 질적으로 차이가 없다.

[실시예 8]

실시예 2의 방법에서 단지 숙성한 시료를 24시간 건조시킨다. 비표면적과 부피는 표 1에 표시하였다.

[실시예 9]

실시예 3에서 숙성된 시료를 100℃에서 36시간 건조시킨다. 비표면적과 부피는 표 1에 표시하였다.

[실시예 10]

마이크로파를 이용한 TUD-1 의 합성

실시예 1과 동일한 방법으로 혼합물을 합성한다. 24시간 동안 숙성시킨 겔 시료를 100℃오븐에서 24시간의 건조 과정을 거쳐 테프론 용기(Teflon vessel)에 넣고 마이크로파를 500Watt에서 180℃를 유지하며 2시간 동안 가 열하였다. 비표면적과 부피는 표 1에 표시하였다.

[실시예 11]

실시예 5의 혼합물을 숙성 후 24시간 건조시킨다.

[실시예 12]

실시예 6의 혼합물을 숙성 후 24시간 건조시킨다.

표 1

예	S _{BET}	V _{meso}	Pore size
실시예 1	493	1.18	12.1
실시예 2	659	0.99	4.3

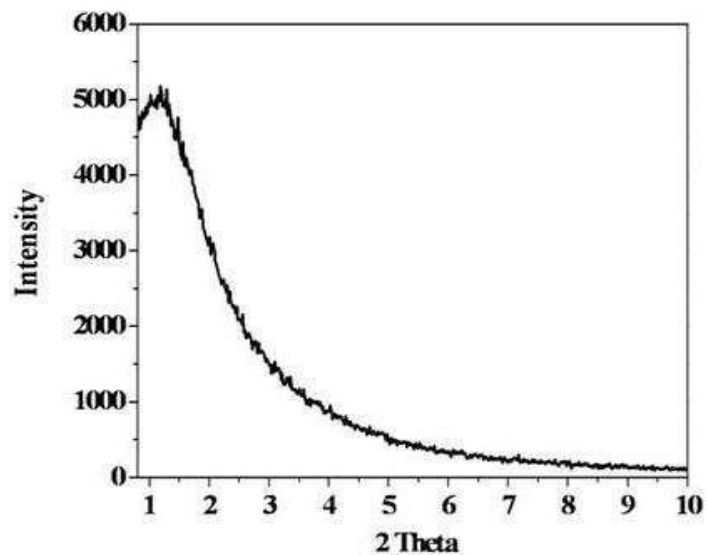
실시예 3	607	1.07	8.3
실시예 4	532	1.16	6.0
실시예 5	642	1.29	5.7
실시예 6	538	1.04	7.8
실시예 7	961	0.84	3.3
실시예 8	701	0.92	3.8
실시예 9	588	1.00	6.9
실시예 10	544	1.12	10.2
실시예 11	687	0.55	2.1
실시예 12	683	0.71	2.8

도면의 간단한 설명

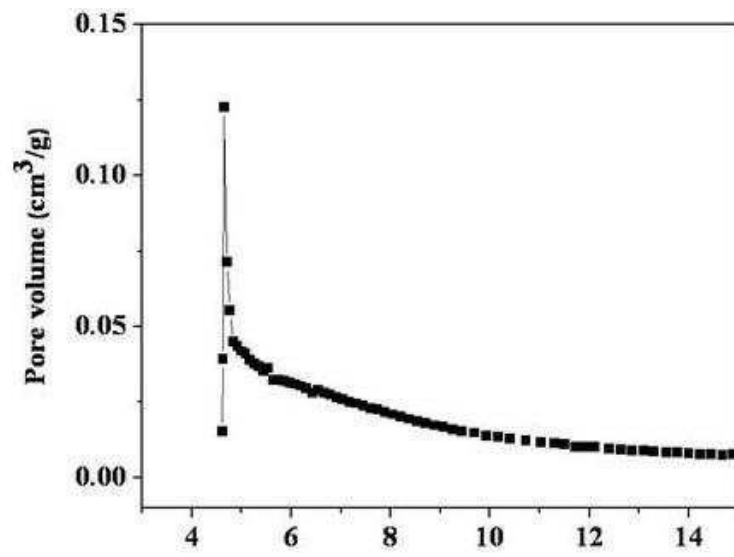
- [0055] 도면의 간단한 설명
- [0056] 도 1a은 실시예1 생성물의 XRD 분석 그래프이고
- [0057] 도 1b 는 실시예1 생성물의 나노세공분포 그래프이고
- [0058] 도 1c는 실시예1 생성물의 메조세공분포 , 그래프이고
- [0059] 도 1d는 T 실시예1 생성물의 TEM 이미지이다.
- [0060] 도 2a은 실시예7 생성물의 XRD 분석 그래프이고,
- [0061] 도 2b는 실시예7 생성물의 메조세공분포 그래프이고,
- [0062] 도 2c은 실시예7 생성물의 TEM 이미지이다.

도면

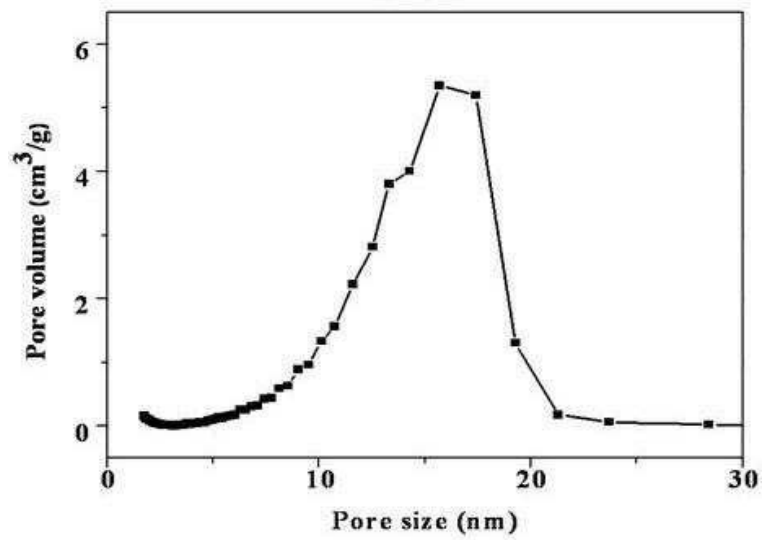
도면1a



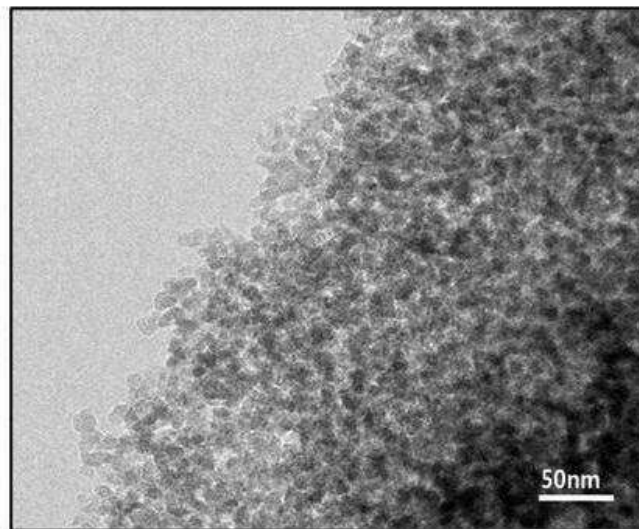
도면1b



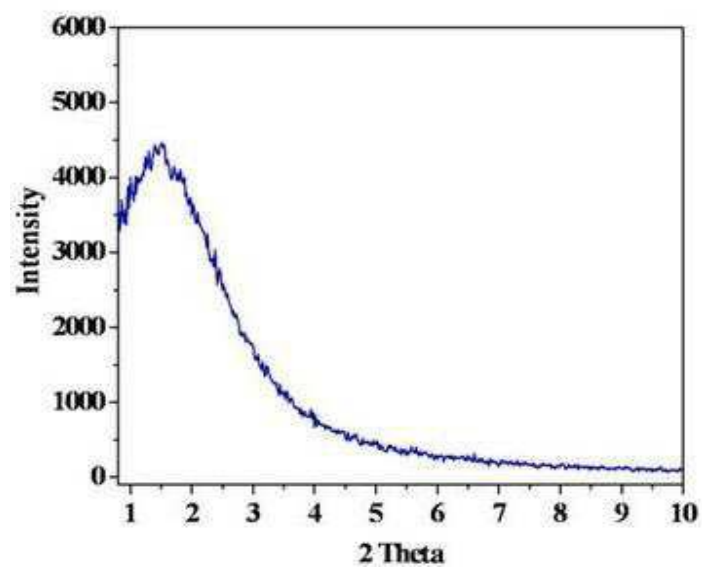
도면1c



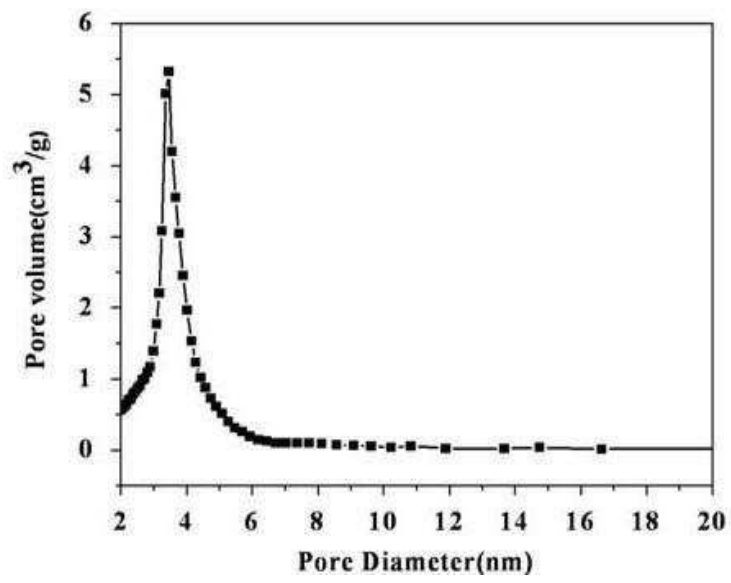
도면1d



도면2a



도면2b



도면2c

