

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 12월 8일 (08.12.2016)



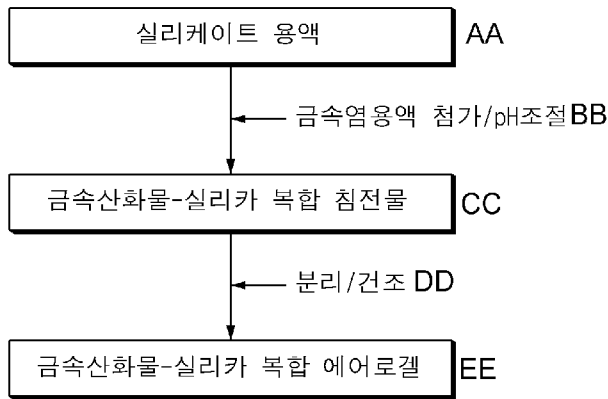
(10) 국제공개번호
WO 2016/195379 A1

- (51) 국제특허분류: C01B 33/14 (2006.01) C01F 5/06 (2006.01)
C01D 1/02 (2006.01) B01J 20/04 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/005814
- (22) 국제출원일: 2016년 6월 1일 (01.06.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2015-0077278 2015년 6월 1일 (01.06.2015) KR
10-2016-0067869 2016년 6월 1일 (01.06.2016) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김종훈 (KIM, Jong Hun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).
이제균 (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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, KN, KP, 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, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, 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),

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING METAL OXIDE-SILICA COMPOSITE AEROGEL AND METAL OXIDE-SILICA COMPOSITE AEROGEL PREPARED BY MEANS OF SAME

(54) 발명의 명칭: 금속산화물-실리카 복합 에어로겔의 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 금속산화물-실리카 복합 에어로겔



(57) Abstract: The present invention provides a method for preparing metal oxide-silica composite aerogel and metal oxide-silica composite aerogel which is prepared by means of same and has a low tap density and a high specific surface area, the method comprising the steps of: preparing a silicate solution by dissolving water glass so as to have a concentration from 0.125M to 3.0M; adding a metal salt solution, of which the metal ion concentration is from 0.125M to 3.0M, to the silicate solution, mixing same, then adjusting the pH of a mixture obtained as a result thereof to be from 3 to 9, thereby precipitating a metal oxide-silica composite precipitate; and separating the metal oxide-silica composite precipitate and drying same, wherein the metal salt solution comprises magnesium (Mg)-containing metal salts in an amount which enables a magnesium ion content to exceed 50 mol% with respect to the total mol of the metal ions in the metal salt solution.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

- AA ... Silicate solution
- BB ... Add metal salt solution/adjust pH
- CC ... Metal oxide-silica composite precipitate
- DD ... Separate/dry
- EE ... Metal oxide-silica composite aerogel

WO 2016/195379 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명에서는 물유리를 0.125M 내지 3.0M 의 농도로 용해시켜 실리케이트 용액을 준비하는 단계; 상기 실리케이트 용액에, 금속이온의 농도가 0.125M 내지 3.0M 인 금속염 용액을 첨가하여 혼합한 후, 결과로 수득되는 혼합물의 pH 를 3 내지 9 로 조절하여 금속산화물-실리카 복합 침전물을 침전시키는 단계; 및 상기 금속산화물-실리카 복합 침전물을 분리하고, 건조하는 단계를 포함하며, 상기 금속염 용액은 금속염 용액내 금속이온의 총 몰에 대하여 마그네슘 이온의 함량이 50 몰% 초과가 되도록 하는 양으로 마그네슘(Mg) 포함 금속염을 포함하는 것인 금속산화물-실리카 복합 에어로겔의 제조방법, 및 이에 따라 제조되어 낮은 탭밀도 및 높은 비표면적을 갖는 금속산화물-실리카 복합 에어로겔을 제공한다.

명세서

발명의 명칭: 금속산화물-실리카 복합 에어로겔의 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 금속산화물-실리카 복합 에어로겔 기술분야

[1] 관련출원과의 상호인용

[2] 본 출원은 2015년 6월 1일자 한국특허출원 제2015-0077278호 및 2016년 6월 1일자 한국특허출원 제2016-0067869호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국특허출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3] 기술분야

[4] 본 발명은 별도의 에이징, 용매치환 및 표면개질 단계 없이 간단한 제조공정으로 낮은 탭밀도와 높은 비표면적을 갖는 금속산화물-실리카 복합 에어로겔을 제조하는 방법 및 이를 이용하여 제조된 금속산화물-실리카 복합 에어로겔에 관한 것이다.

배경기술

[5] 최근들어 산업기술이 첨단화되면서 단열특성이 뛰어난 에어로겔(aerogel)에 대한 관심이 증대되고 있다. 지금까지 개발된 에어로겔로는 레졸시놀-포름알데하이드 또는 펠라민-포름알데하이드 에어로겔 입자 등의 유기 에어로겔과, 실리카(Silica, SiO₂), 알루미나(Alumina, Al₂O₃), 티타니아(Titania, TiO₂) 또는 탄소(Carbon, C) 에어로겔 등의 금속 산화물을 포함하는 무기 에어로겔이 있다.

[6] 이중에서도 실리카 에어로겔은 고다공성 물질로서, 높은 기공률(porosity)과 비표면적, 그리고 낮은 열전도도를 가져 우수한 단열효과를 나타낼 수 있기 때문에 단열재, 촉매, 흡음재, 반도체 회로의 층간 절연물질 등 다양한 분야에서의 응용이 기대되고 있다.

[7] 실리카 에어로겔은 다공성 구조로 인해 낮은 기계적 강도를 갖기 때문에, 통상 유리섬유, 세라믹 섬유, 또는 고분자 섬유 등의 기재와 함께 복합화하여 에어로겔 블랭킷 또는 에어로겔 시트 등과 같은 형태로 제품화되고 있다. 그러나, 실리카 에어로겔은 구조적으로 내부 기공에 공기를 90부피% 이상 함유하기 때문에, 밀도가 너무 낮아 가공시 비산이 심하고, 기재에 함침시키기 어려운 문제가 있다. 또, 일부 함침되더라도 기재와의 밀도 차이가 너무 커서 잘 섞이지 않기 때문에 외관 불량 및 물성 저하 등의 문제를 발생시킨다. 또, 부피 분율로 5 부피% 이상 섞여야 열전달을 효율적으로 차단하여 충전에 의한 단열 효과를 발휘하게 되지만, 분말 자체로는 이러한 높은 수준의 혼합 비율로 가공하는 것이 용이하지 않다.

[8] 이에 따라, 실리카 에어로겔의 가공성을 높이는 동시에, 단열성, 흡음성,

촉매활성 등의 에어로겔의 특성을 증진시키거나 또는 부가적으로 요구되는 성질을 부여하기 위해 첨가제를 에어로겔에 혼합시키는 방법이 제안되었다. 구체적으로는 실리카 에어로겔의 중합 전에 첨가제를 졸에 첨가하거나 또는 제조된 실리카 에어로겔을 첨가제를 함유하는 액상 또는 기상의 스트림과 접촉시키는 방법 등을 통해, 실리카 에어로겔 골격에 Ti, Fe 등과 같이 Si에 비해 무거운 원소들을 도입하여 구조 강화 및 밀도 증진하는 방법, 판상 구조의 무기물과 함께 복합체를 형성하는 방법 등이 제안되었다.

- [9] 그러나, 종래 방법들은 첨가제 물질들의 크기, 입자크기 분포 등의 제어가 용이하지 않고, 또 실리카 에어로겔의 제조과정에서 기공 구조의 변형 및 감소가 초래 되는 등의 문제가 있었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 본 발명의 목적은, 별도의 에이징, 용매치환 및 표면개질 단계 없이 간단한 제조공정으로 낮은 탭밀도와 높은 비표면적 등의 우수한 물성적 특징을 갖는 금속산화물-실리카 복합 에어로겔을 용이하게 제조할 수 있는 제조방법을 제공하는 것이다.
- [11] 본 발명의 또 다른 목적은, 상기 제조방법에 의해 제조된 금속산화물-실리카 복합 에어로겔을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [12] 상기의 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 물유리를 0.125M 내지 3.0M의 농도로 용해시켜 실리케이트 용액을 준비하는 단계; 상기 실리케이트 용액에, 금속이온의 농도가 0.125M 내지 3.0M인 금속염 용액을 첨가하여 혼합한 후, 산촉매를 첨가하여 결과로 수득되는 혼합물의 pH를 3 내지 9로 조절하여 금속산화물-실리카 복합 침전물을 침전시키는 단계; 및 상기 금속산화물-실리카 복합 침전물을 분리하고, 건조하는 단계를 포함하며, 상기 금속염 용액은 금속염 용액내 금속이온의 총 몰에 대하여 마그네슘 이온의 함량이 50몰% 초과가 되도록 하는 양으로 마그네슘(Mg) 포함 금속염을 포함하는 것인 금속산화물-실리카 복합 에어로겔의 제조방법을 제공한다.
- [13] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기한 제조방법에 의해 제조된 금속산화물-실리카 복합 에어로겔을 제공한다.

발명의 효과

- [14] 본 발명에 따른 금속산화물-실리카 복합 에어로겔의 제조방법은 별도의 에이징, 용매치환 및 표면개질 단계 없이, 간단한 제조공정을 통해, 우수한 기공 특성과 함께 낮은 탭밀도와 높은 비표면적 등의 우수한 물성적 특징을 갖는 금속산화물-실리카 복합 에어로겔을 제조할 수 있다. 이에 따라 상기 제조방법에 의해 제조된 금속산화물-실리카 복합 에어로겔은 상기한 기공적, 물성적 특성으로 인해 촉매 또는 단열재 등의 다양한 산업 분야에 적용 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [15] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 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.
- [16] 도 1은 종래 금속산화물-실리카 복합 에어로겔의 제조공정을 순서대로 나타낸 공정도이다.
- [17] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속산화물-실리카 복합 에어로겔의 제조공정을 순서대로 나타낸 공정도이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [18] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [19] 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.
- [20] 도 1은 종래 금속산화물-실리카 복합 에어로겔의 제조공정을 순서대로 나타낸 공정도이다. 도 1에 나타난 바와 같이, 종래의 경우 물유리를 물과 혼합하여 제조한 실리케이트 용액에 산촉매를 첨가하여 졸화하고, 이후 다시 겔화시키고, 이에 대해 에이징, 용매치환, 표면개질, 세척 및 건조 공정을 수행하여 금속산화물-실리카 복합 에어로겔을 제조하였다. 이와 같이 종래의 실리카 에어로겔의 제조방법은 제조공정이 복잡하고, 용매치환 시 유기용매 사용에 따른 다량의 폐수 발생, 그리고 표면개질단계에서의 표면개질제의 과량 소비의 문제점이 있었다.
- [21] 이에 대해 본 발명은 물유리를 이용한 금속산화물-실리카 복합 에어로겔의 제조시, 반응물의 농도가 제어된 실리케이트 용액에 마그네슘 이온의 함량이 제어된 금속염 용액을 첨가하고, 이와 함께 산촉매를 이용하여 실리케이트 용액과 금속염 용액의 혼합액의 pH를 제어함으로써 금속산화물-실리카 복합 침전물을 합성하고, 이를 건조하는 간단한 방법으로, 에이징, 용매치환, 및 표면개질 단계없이도 낮은 탭밀도 및 높은 비표면적과 기공부비를 갖는 금속산화물-실리카 에어로겔을 제조할 수 있다.
- [22] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 금속산화물-실리카 복합 에어로겔(이하 간단히 '복합 에어로겔'이라 함)의 제조방법은, 물유리를 0.125M 내지 3.0M의 농도로 용해시켜 실리케이트 용액을 준비하는 단계(단계 1); 상기 실리케이트 용액에, 금속이온의 농도가 0.125M 내지 3.0M인 금속염 용액을 첨가하여 혼합한 후, 산촉매를 첨가하여 결과로 수득되는 혼합물의 pH를 3 내지 9로 조절하여 금속산화물-실리카 복합 침전물을 침전시키는 단계(단계 2); 및

상기 금속산화물-실리카 복합 침전물을 분리하고, 건조하는 단계(단계 3)를 포함하며, 이때 상기 금속염 용액은 금속염 용액내 금속이온의 총 몰에 대하여 마그네슘 이온의 함량이 50몰% 초과가 되도록 하는 양으로 마그네슘(Mg) 포함 금속염을 포함한다.

[23] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 에어로겔의 제조공정을 순서대로 나타낸 공정도이다. 도 2는 본 발명을 설명하기 위한 일 예일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다. 이하 도 2를 참조하여 각 단계별로 상세히 설명한다.

[24] 단계 1

[25] 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 에어로겔의 제조방법에 있어서, 단계 1은 물유리(Na_2SiO_3)를 0.125M 내지 3.0M의 농도로 포함하는 실리케이트 용액을 준비하는 단계이다.

[26] 상기 실리케이트 용액은 물유리(Na_2SiO_3)를 0.125M 내지 3.0M의 농도로 용매, 구체적으로는 물 중에 용해시킴으로써 제조될 수 있다. 상기 농도 범위의 실리케이트 용액을 사용할 경우, 감소된 탭밀도 및 증가된 비표면적, 구체적으로는 0.41g/ml 이하의 탭밀도와 200m²/g 이상의 비표면적을 갖는 금속산화물-실리카 복합 에어로겔의 제조가 가능하다. 만약 상기 물유리의 농도가 0.125M 미만이면 최종 제조되는 복합 에어로겔에서의 실리카 함량이 낮고, 또 3.0M을 초과할 경우, 반응용액 내에서 보다 치밀한 구조로 복합 에어로겔이 형성됨에 따라 탭밀도 증가 및 비표면적 감소의 우려가 있다. 보다 구체적으로, 0.15g/ml 이하로 더욱 감소된 탭 밀도 및 300m²/g 이상으로 더욱 증가된 비표면적과 더불어 0.5cm³/g 이상의 기공부피 증가 및 그에 따른 열전도도 감소 효과를 고려할 때, 상기 실리케이트 용액은 보다 구체적으로는 1.5M 내지 2.5M의 농도로, 보다 더 구체적으로는 0.1g/ml 이하로 더욱 감소된 탭 밀도 및 450m²/g 이상으로 더욱 증가된 비표면적과 0.8cm³/g 이상의 기공부피 증가 및 그에 따른 열전도도 현저한 감소 효과를 고려할 때 2M의 농도로 물유리를 포함할 수 있다. 이때, 상기 물유리는 특별히 한정되는 것은 아니나, 물유리 총 중량에 대하여 28중량% 내지 35중량%, 보다 구체적으로는 28중량% 내지 30중량%의 실리카(SiO_2)를 함유하는 것일 수 있다.

[27] 또, 상기 실리케이트 용액은 물유리내 포함된 실리카(SiO_2)를 기준으로 할 때, 실리카 0.04M 내지 6.0M을 포함하도록 하는 양으로 상기 물유리(Na_2SiO_3)를 포함하는 것일 수 있다.

[28] 단계 2

[29] 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 에어로겔의 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1에서 제조한 실리케이트 용액을 금속염 용액과 반응시켜 금속산화물-실리카 복합 침전물을 형성하는 단계이다.

[30] 구체적으로, 상기 금속산화물-실리카 복합 침전물은 상기 단계 1에서 제조한 실리케이트 용액에, 금속이온의 농도가 0.125M 내지 3.0M인 금속염 용액을 첨가하여 혼합한 후, 결과로 수득되는 혼합물의 pH를 산촉매를 첨가하여 3 내지

9의 조건으로 조절함으로써 형성될 수 있다.

- [31] 상기 금속염 용액은, 최종 제조되는 복합 에어로겔에 있어서 금속산화물을 형성하도록 하는 원료물질인 금속염을, 용매 중에 용해시켜 제조된 것으로, 구체적으로는 마그네슘(Mg) 포함 금속염을 금속염 용액 내 금속이온의 총 몰에 대하여 마그네슘 이온의 함량이 50몰% 초과가 되도록 하는 양으로 포함하는 것이다. 금속염 용액중 마그네슘 이온의 함량이 50몰% 이하이면, 탭밀도의 증가 및 비표면적과 기공부피의 급격한 저하로 열전도도가 저하될 우려가 있다.
- [32] 보다 구체적으로, 상기 금속염은 마그네슘 포함 금속염 단독으로 포함하거나, 또는 상기 마그네슘 포함 금속염과 함께, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 란탄족, 악티늄족, 전이 금속 및 제13족(IIIA)의 금속으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 금속을 포함하는 염일 수 있으며, 보다 구체적으로는 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 구리(Cu), 아연(Zn), 망간(Mn), 카드뮴(Cd), 납(Pb), 니켈(Ni), 크롬(Cr), 은(Ag), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 코발트(Co), 몰리브덴(Mo), 주석(Sn), 안티모니(Sb), 스트로튬(Sr), 바륨(Ba), 및 텅스텐(W)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 금속원소를 포함하는 할로겐화물, 보다 구체적으로는 염화물일 수 있다. 또 상기한 금속들 중에서도 복합 에어로겔의 용도에 따라 적절히 선택될 수 있는데, 일례로 복합 에어로겔에 대해 단일 효과가 요구되는 용도로의 적용을 고려할 경우, 상기 금속염은 마그네슘, 칼슘 또는 이들의 혼합 금속을 포함하는 염화물일 수 있으며, 제조되는 복합 에어로겔의 탭밀도 감소, 비표면적 및 기공 부피 증가, 그리고 이에 따른 열전도도 감소 효과를 고려할 때, 상기 금속염은 염화마그네슘 단독이거나; 또는 염화마그네슘과 염화칼슘의 혼합물일 수 있다.
- [33] 또, 상기 금속염이 2종의 금속염을 포함하는 경우, 최종 제조되는 복합 에어로겔내 금속산화물에서의 금속 원소의 비를 충족하도록 각각의 금속이온의 농도비를 조절하여 첨가하는 것이 바람직하다. 일례로, 우수한 단일 성능을 갖도록 요구되는 복합 에어로겔의 경우, 금속산화물로서 MgO 및 CaO를 포함할 수 있으며, 이 경우 상기 금속염은 금속염 용액내 Mg^{2+} 이온의 농도 범위를 충족하는 조건하에서 Mg 함유 금속염과 Ca 함유 금속염을 각각의 금속 이온의 함량비($Mg^{2+}:Ca^{2+}$)가 2.5:1 내지 1.5:1의 몰비가 되도록 하는 함량으로 포함할 수 있다. 이 같은 혼합비로 포함할 경우, 0.41g/ml 이하의 탭밀도와 200m²/g 이상의 비표면적을 갖는 금속산화물-실리카 복합 에어로겔의 제조가 가능하다. 더 나아가 0.15g/ml 이하로 더욱 감소된 탭 밀도 및 300m²/g 이상으로 더욱 증가된 비표면적과 더불어 0.5cm³/g 이상의 기공부피 증가 및 그에 따른 열전도도 감소 효과를 고려할 때 금속염 용액내 Mg^{2+} 이온의 농도 범위를 충족하는 조건하에서 Mg 함유 금속염과 Ca 함유 금속염이 $Mg^{2+}:Ca^{2+}$ 가 2.1:1 내지 1.95:1의 몰비가 되도록 하는 함량으로 포함될 수 있다. 보다 더 구체적으로는 0.1g/ml 이하로 더욱 감소된 탭 밀도 및 450m²/g 이상으로 더욱 증가된 비표면적과 0.8cm³/g 이상의 기공부피 증가 및 그에 따른 열전도도 현저한 감소 효과를 고려할 때 Mg

함유 금속염, 구체적으로 $MgCl_2$ 와 Ca 함유 금속염, 구체적으로 $CaCl_2$ 가 $Mg^{2+}:Ca^{2+}$ 가 2:1의 몰비가 되도록 하는 함량으로 포함될 수 있다.

- [34] 또, 상기 금속염은 금속염 용액 중 금속염으로부터 유래되는 금속 이온의 농도가 0.125M 내지 3.0M이 되도록 하는 양으로 사용될 수 있다. 상기 농도 범위의 실리케이트 용액을 사용할 경우, 감소된 탭 밀도 및 증가된 비표면적, 구체적으로는 0.41g/ml 이하의 탭 밀도와 200m²/g 이상의 비표면적을 갖는 금속산화물-실리카 복합 에어로겔의 제조가 가능하다. 만약 금속 이온의 농도가 0.125M 미만이면 복합 에어로겔에 형성되는 금속산화물의 양이 적어, 금속산화물 형성에 따른 개선효과가 미미하고, 3.0M을 초과하면 과량의 금속산화물 형성으로 탭 밀도를 비롯한 복합 에어로겔의 물성적 특성이 오히려 저하될 우려가 있다. 구체적으로 0.15g/ml 이하로 더욱 감소된 탭 밀도 및 300m²/g 이상으로 더욱 증가된 비표면적과 더불어 0.5cm³/g 이상의 기공부피 증가 및 그에 따른 열전도도 감소 효과를 고려할 때, 상기 금속염은 금속염 용액 중 금속이온의 농도가 0.4M 내지 2.0M, 보다 더 구체적으로는 보다 더 구체적으로는 0.1g/ml 이하로 더욱 감소된 탭 밀도 및 450m²/g 이상으로 더욱 증가된 비표면적과 0.8cm³/g 이상의 기공부피 증가 및 그에 따른 열전도도 현저한 감소 효과를 고려할 때 0.5M 내지 0.8M로 사용될 수 있다.
- [35] 또, 상기 금속염은 상기한 농도 범위내에서 실리케이트 용액 중의 물유리의 농도와 비교하여, 물유리:금속이온의 몰비가 1:1 내지 5:1이 되도록 하는 양으로 사용될 수 있다. 상기 농도 범위의 실리케이트 용액을 사용할 경우, 감소된 탭 밀도 및 증가된 비표면적, 구체적으로는 0.41g/ml 이하의 탭 밀도와 200m²/g 이상의 비표면적을 갖는 금속산화물-실리카 복합 에어로겔의 제조가 가능하다. 만약 상기 몰비 범위를 벗어날 경우, 최종 제조되는 복합 에어로겔의 탭 밀도가 증가할 우려가 있다. 보다 구체적으로는 0.15g/ml 이하로 더욱 감소된 탭 밀도 및 300m²/g 이상으로 더욱 증가된 비표면적과 더불어 0.5cm³/g 이상의 기공부피 증가 및 그에 따른 열전도도 감소 효과를 고려할 때, 물유리:금속이온의 몰비가 3:1 내지 5:1, 보다 더 구체적으로는 0.1g/ml 이하로 더욱 감소된 탭 밀도 및 450m²/g 이상으로 더욱 증가된 비표면적과 0.8cm³/g 이상의 기공부피 증가 및 그에 따른 열전도도 현저한 감소 효과를 고려할 때 3:1의 몰비로 사용될 수 있다.
- [36] 또, 상기 금속염 용액의 형성을 위해 사용되는 용매는 상기한 금속염을 용해시킬 수 있는 것이라면 특별한 제한없이 사용가능하다. 구체적으로는 물 또는 친수성의 극성 유기용매를 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 이중에서도 친수성의 극성 유기용매는, 상기한 실리케이트 용액과의 혼화성이 우수하여, 이후 겔화시 겔 내에 균일하게 존재할 수 있다. 그 결과, 이후 복합 실리카겔의 제조시 용매 치환 단계를 생략할 수 있다.
- [37] 상기 친수성의 극성 유기용매는 구체적으로 알코올계 용매일 수 있다. 또, 상기 알코올계 용매는 구체적으로 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올 등과 같은

1가 알코올; 또는 글리세롤, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 및 솔비톨 등과 같은 다가 알코올일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 이중에서도 물과의 혼화성 및 실리카겔내 균일 분산성을 고려할 때, 상기 알코올계 화합물은 탄소수 1 내지 8의 알코올일 수 있다. 또 상기한 효과와 더불어 이후 실리카 표면에 대한 개질 반응의 효율을 고려할 때, 상기 알코올계 화합물은 메탄올, 에탄올, 프로판올, 또는 n-부탄올과 같은 탄소수 1 내지 4의 직쇄상 알코올일 수 있으며, 이들 중 1종 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 보다 더 구체적으로 상기 알코올계 화합물은 메탄올, 에탄올 또는 이의 혼합물일 수 있다.

[38] 상기 실리케이트 용액에 대한 금속염 용액의 첨가 및 혼합은 통상의 방법에 따라 수행될 수 있다.

[39] 이후 상기 혼합 공정의 결과로 수득되는 혼합물에 대해 산촉매를 이용하여 pH를 3 내지 9로 조절한다. 혼합액의 pH가 상기 범위 내일 때, 감소된 탭밀도 및 증가된 비표면적, 구체적으로는 0.41g/ml 이하의 탭밀도와 200m²/g 이상의 비표면적을 갖는 금속산화물-실리카 복합 에어로겔의 제조가 가능하다. 만약 혼합액의 pH가 상기 범위를 벗어날 경우, 탭밀도가 증가하고, 비표면적 및 기공부피가 크게 감소할 우려가 있다. 상기 혼합물의 pH가 7 이상의 중성 또는 염기성 조건일 경우, 실리카의 가수분해 및 축합반응 중 축합반응이 발생할 수 있는데, pH가 9를 초과할 경우 금속이온의 산화금속으로의 환원반응에서 과도한 OH⁻ 농도에 의해 금속 수산화물 형태로 이루어지게 된다, 그 결과 입자 내 산화금속-실리카의 복합 에어로겔 형성 외의 실리카의 축합반응 및 금속 수산화물의 형성이 발생하여 입자 내의 불균일성이 증가하고, 탭밀도 증가 및 비표면적의 감소가 초래될 우려가 있다. 또 pH가 5 미만의 산성 조건이면 금속이온의 환원반응에 필요한 OH⁻의 농도가 낮아져 환원반응이 감소될 수 있는데, pH가 3 미만일 경우, OH⁻의 농도가 지나치게 낮아 환원반응이 억제되어 실리카 형성 반응이 발생하게 되고, 구조체 내부에서 입자의 구조 지지 역할을 하는 산화금속의 함량이 감소하여 건조시 수축현상이 심화되고, 그 결과 탭밀도의 증가 및 비표면적의 감소가 발생할 우려가 있다. 그 결과 최종 제조되는 복합 에어로겔의 탭밀도가 증가하고, 비표면적 및 기공특성이 저하될 수 있다.

[40] pH 조절에 따른 탭밀도 및 비표면적과 기공특성의 발란스 좋은 개선 효과를 얻기 위해서는 산촉매 투입을 통해 혼합액의 pH를 5 이상 7 미만의 약산성 조건으로, 보다 더 구체적으로는 pH를 5 내지 6으로 조절할 수 있다.

[41] 한편, 상기 산촉매는 복합 침전물의 형성시, 실리케이트 용액과 금속염 용액의 반응을 촉진시켜 복합 침전물의 생성율을 높이는 역할을 한을 하는 것으로, 상기 산촉매로는 구체적으로 염산, 황산, 인산 또는 질산과 같은 무기산; 또는 아세트산 또는 구연산과 같은 유기산을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 이중에서도 상기 산촉매는 무기산, 보다

구체적으로는 염산일 수 있다. 염산 사용시, 실리카의 겔화 반응에 주로 참여하는 H⁺ 이온과 더불어 Cl⁻가 발생하는데, 이때 금속이온에서 발생하는 염(Cl⁻)과 동일 염이 포함된 산촉매를 반응물질로 사용함으로써 염에 의한 부반응을 최소화하여 복합 에어로겔의 물성을 더욱 향상시킬 수 있고, 또 제조완료 후 폐수 내 염을 통일함으로써 폐수 처리가 유리할 수 있다.

[42] 상기 실리케이트 용액과 금속염 용액의 혼합물에 대해 산촉매를 투입하여 pH를 5 이상 7 미만으로 조절하면, 금속산화물-실리카 복합 침전물이 형성, 침전된다. 일례로, 상기 금속염으로서 MgCl₂ 및 CaCl₂를 사용한 경우, 하기 반응식 1에서와 같은 반응에 의해 MgO-CaO-SiO₂의 복합 침전물이 침전된다.

[43] [반응식 1]

[44] $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2(\text{l}) + 1/2\text{Mg}^{2+} + 1/2\text{Ca}^{2+} \rightarrow (\text{Mg, Ca})\text{O} \cdot n\text{SiO}_2(\text{s}) + 2\text{Na}^+$

[45] 단계 3

[46] 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 에어로겔의 제조방법에 있어서, 단계 3은 상기 단계 2에서 침전된 금속산화물-실리카 복합 침전물을 분리한 후 건조하여 금속산화물-실리카 복합 에어로겔을 제조하는 단계이다.

[47] 단계 3에 있어서, 침전된 금속산화물-실리카 복합 침전물의 분리 공정은 통상의 방법에 따라 수행될 수 있으며, 구체적으로는 진공 필터 등을 이용하여 용매와 분리함으로써 수행될 수 있다.

[48] 상기 금속산화물-실리카 복합 침전물의 분리 후 건조 공정의 실시예 앞서, 침전물에 잔류하는 미반응된 반응물(예를 들면 Si⁴⁺, Mg²⁺ 또는 Ca²⁺)과 부가 이온(Na⁺ 또는 Cl⁻ 등)의 제거를 위한 세척 공정이 선택적으로 더 수행될 수 있다. 이 경우, 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 에어로겔의 제조방법은 금속산화물-실리카 복합 침전물의 형성 후, 세척공정을 더 포함할 수 있다.

[49] 상기 세척 공정은 통상의 방법에 따라 수행될 수 있다. 다만, 상기 세척 공정시 반응용매인 수용액상과의 혼화성이 우수하여 실리카겔 입자 내부의 기공까지 침투가 용이하고, 후속의 건조 공정과의 조합시 건조 효과 및 그에 따른 기공의 수축 및 변형 우려가 낮은 세척용매를 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 구체적으로는 물; 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 또는 프로판올 등의 알코올계 화합물; 헥산, 옥탄, n-데칸, n-헵탄, n-운데칸, 사이클로헥산 또는 톨루엔 등의 탄화수소계 화합물; 또는 메틸에틸케톤 또는 아세톤 등의 케톤계 화합물 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 이중에서도 물과의 보다 우수한 친화성, 그리고 건조 공정시 기공의 수축 및 변형 최소화 효과를 고려할 때 알코올계 화합물, 보다 구체적으로는 에탄올이 사용될 수 있다.

[50] 상기 세척 공정은 1회 또는 2회 이상, 구체적으로는 3회 내지 5회 반복 수행될 수 있다. 또, 상기 세척 공정이 2회 이상 수행될 경우, 동일한 세척용매를 이용하여 수행될 수도 있고, 서로 다른 이종의 세척용매를 이용하여 수행될 수도 있다.

- [51] 상기 금속산화물-실리카 복합 침전물의 분리 또는 세척 공정 후에는, 건조 공정이 수행된다.
- [52] 상기 건조 공정은 가열처리 또는 열풍 주입 등의 방법으로 수행될 수 있다. 또 상기 건조 공정시 구체적인 온도 조건은 세척 용매에 따라 적절히 조절될 수 있으며, 구체적으로는 90°C 내지 200°C의 온도에서 수행될 수 있다.
- [53] 상기 건조 공정 후 최종 수득되는 금속산화물-실리카 복합 에어로겔은 평균입경(D_{50})이 7 μm 내지 15 μm 이나, 이 같은 범위를 벗어나 입자 크기가 지나치게 클 경우, 적절한 입자 크기를 갖도록 하기 위한 분쇄공정이 선택적으로 더 수행될 수 있다.
- [54] 상기 분쇄 공정은 통상의 방법에 따라 수행될 수 있으며, 금속산화물-실리카 복합 에어로겔의 평균입경(D_{50})이 7 μm 내지 15 μm 이 되도록 하는 조건 하에서 수행될 수 있다.
- [55] 본 발명에 있어서, 금속산화물-실리카 복합 에어로겔의 평균입경(D_{50})은 입경 분포의 50% 기준에서의 입경으로 정의할 수 있으며, 이때 금속산화물-실리카 복합 에어로겔의 평균입경은 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수도 있고, 또는 건식분석 모델로서, 입도측정기(Macrotrac Particle Size Analyzer S3500)를 이용하여 측정 장치에 있어서의 입경 분포의 50% 기준에서의 평균 입경(D_{50})을 산출할 수 있다.
- [56] 상기와 같이 실리케이트 용액과 금속염 용액의 반응에 의한 복합 에어로겔의 제조시 반응물질의 농도 및 pH 제어를 통해, 종래 금속산화물-실리카 복합 에어로겔의 제조시 필수적으로 요구되는 에이징, 용매치환 및 표면개질 단계를 수행하지 않고도, 앞서 설명한 바와 같은 낮은 탭밀도, 높은 비표면적과 기공율, 그리고 낮은 열전도도를 갖는 금속산화물-실리카 복합 에어로겔을 제조할 수 있다. 구체적으로, 상기한 제조방법에 의해 제조되는 금속산화물-실리카 복합 에어로겔은 평균입경(D_{50})이 7 μm 내지 15 μm 이고, 탭 밀도가 0.41g/ml 이하, BET 비표면적이 200m²/g 이상인 것일 수 있으며, 보다 구체적으로는 평균입경(D_{50})이 7 μm 내지 15 μm 이고, 탭 밀도가 0.038g/ml 내지 0.2g/ml, BET 비표면적이 300m²/g 내지 600m²/g인 것일 수 있다.
- [57] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 금속산화물-실리카 복합 에어로겔의 제조방법은, 실리케이트 용액 내 물유리의 농도, 금속이온의 농도, 혼합물의 pH 범위, 물유리와 금속이온의 몰비, 그리고 금속염 중 마그네슘 이온과 칼슘이온의 몰비를 조합하여 보다 최적화함으로써 최종 제조되는 금속산화물-실리카 복합 에어로겔의 탭밀도 및 BET 비표면적과 함께 기공부피를 제어함으로써 보다 우수한 열전도도를 나타낼 수 있다. 구체적으로, 상기 금속산화물-실리카 복합 에어로겔의 제조방법은, 물유리를 0.125M 내지 3.0M, 보다 구체적으로는 1.25M 내지 3.0M의 농도로 용해시켜 실리케이트 용액을 준비하는 단계; 상기 실리케이트 용액에, 금속이온의 농도가 0.125M 내지 3.0M, 보다 구체적으로는 0.4M 내지 2.0M인 금속염 용액을 첨가하여 혼합한 후, 산촉매를 첨가하여

결과로 수득되는 혼합물의 pH를 3 내지 9, 보다 구체적으로는 5 이상 7 미만의 약산성 조건으로 조절하여 금속산화물-실리카 복합 침전물을 침전시키는 단계; 상기 금속산화물-실리카 복합 침전물을 분리한 후, 세척하고 건조하는 단계를 포함하고, 상기 실리케이트 용액과 금속염 용액은 물유리:금속이온의 몰비가 5:1 내지 1:1, 보다 구체적으로는 5:1 내지 3:1이 되도록 하는 양으로 사용되고, 상기 금속염은 마그네슘과 칼슘의 몰비가 2.5:1 내지 1.5:1, 보다 구체적으로는 2.1:1 내지 1.95:1이 되도록 하는 함량으로 $MgCl_2$ 및 $CaCl_2$ 을 포함하되, 금속염 용액중에 포함된 금속이온의 총 몰 중 마그네슘 이온의 몰비가 50몰% 이상인 것일 수 있다. 상기와 같은 최적 조합 단계에 의해 수행시 0.038g/ml 내지 0.15g/ml, 보다 구체적으로는 0.038g/ml 내지 0.1g/ml로 더욱 감소된 탭 밀도, 300m²/g 이상, 보다 구체적으로는 450m²/g 내지 600m²/g으로 더욱 증가된 비표면적, 그리고 0.5cm³/g 이상, 보다 구체적으로는 0.8 cm³/g 내지 1.0 cm³/g 의 기공부피를 갖는 금속산화물-실리카 복합 에어로겔을 제조할 수 있다.

- [58] 상기와 같이 실리케이트 용액과 금속염 용액의 반응에 의한 복합 에어로겔의 제조시 반응물질의 농도 및 pH 제어를 통해, 종래 금속산화물-실리카 복합 에어로겔의 제조시 필수적으로 요구되는 에이징, 용매치환 및 표면개질 단계를 수행하지 않고도, 앞서 설명한 바와 같은 낮은 탭밀도, 높은 비표면적과 기공율, 그리고 낮은 열전도도를 갖는 금속산화물-실리카 복합 에어로겔을 제조할 수 있다.
- [59] 이에 따라 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면 상기한 제조방법에 의해 제조된 금속산화물-실리카 복합 에어로겔이 제공된다.
- [60] 상기 금속산화물-실리카 복합 에어로겔은 복합 에어로겔 구조체 내에 실리카 에어로겔과 금속산화물이 혼재되어 있는 복합체로서, 그 제조과정에서의 조건 제어를 통해 낮은 탭밀도, 높은 비표면적과 기공율, 그리고 낮은 열전도도를 갖는다.
- [61] 구체적으로 상기 금속산화물-실리카 복합 에어로겔은 0.41g/ml 이하 혹은 0.038g/ml 내지 0.41g/ml, 보다 구체적으로는 0.038g/ml 내지 0.15g/ml, 보다 더 구체적으로는 0.038g/ml 내지 0.1g/ml의 탭밀도를 갖는다. 이때 상기 금속산화물-실리카 복합 에어로겔의 탭 밀도는 탭 밀도 측정기(TAP-2S, Logan Instruments co.)를 이용하여 측정할 수 있다.
- [62] 또, 상기 금속산화물-실리카 복합 에어로겔은 상기한 탭밀도와 함께, BET 비표면적(specific surface area)이 200m²/g 이상, 혹은 200m²/g 내지 600m²/g, 보다 구체적으로는 300m²/g 내지 600 m²/g, 보다 더 구체적으로 450m²/g 내지 600m²/g인 것일 수 있다. 본 발명에 있어서, 금속산화물-실리카 복합 에어로겔의 비표면적은 Micrometrics의 ASAP 2010 기기를 이용하여 부분압(0.11<p/p₀<1)에 따른 질소의 흡/탈착량으로 측정할 수 있다.
- [63] 또, 상기 금속산화물-실리카 복합 에어로겔은 평균입경(D₅₀)이 7μm 내지 15μm, 보다 구체적으로는 8μm 내지 15μm인 것일 수 있다. 본 발명에 있어서,

금속산화물-실리카 복합 에어로겔의 평균입경(D_{50})은 입경 분포의 50% 기준에서의 입경으로 정의할 수 있으며, 이때 금속산화물-실리카 복합 에어로겔의 평균입경은 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수도 있고, 또는 건식분석 모델로서, 입도측정기(Macrotrac Particle Size Analyzer S3500)를 이용하여 측정 장치에 있어서의 입경 분포의 50% 기준에서의 평균 입경(D_{50})을 산출할 수 있다.

- [64] 또, 상기 금속산화물-실리카 복합 에어로겔은 기공부피 $0.4\text{cm}^3/\text{g}$ 내지 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$, 보다 구체적으로는 $0.5\text{cm}^3/\text{g}$ 내지 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$, 보다 더 구체적으로는 $0.8\text{cm}^3/\text{g}$ 내지 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$ 를 갖는 것일 수 있다. 이때, 상기 금속산화물-실리카 복합 에어로겔에 있어서의 기공부피는 수은 침투법(Mercury porosimeter) 분석을 통해 측정된 기공으로의 수은의 침입량으로부터 결정할 수 있다.
- [65] 또, 상기 금속산화물-실리카 복합 에어로겔은 기공률이 80부피% 이상, 혹은 90부피% 내지 98부피%이고, 평균기공직경이 20nm 이하, 혹은 5nm 내지 15nm인 미세기공을 포함할 수 있다. 이때, 상기 금속산화물-실리카 복합 에어로겔에 있어서의 평균기공직경 및 기공률은 Micrometrics의 ASAP 2010 기기를 이용하여 부분압($0.11 < p/p_0 < 1$)에 따른 질소의 흡/탈착량으로 측정할 수 있다.
- [66] 또, 상기한 탭밀도, 비표면적, 입자크기 및 기공크기 범위 내에서는 기공이 차지하는 부피로 인하여 낮은 열전도도 및 향상된 단열효과를 나타낼 수 있다. 구체적으로 상기 금속산화물-실리카 복합 에어로겔은 $30\text{mW}/\text{mK}$ 이하의 열전도도를 나타낼 수 있다. 이때 상기 열전도도는 열전도도 측정기(NETZSCH, HFM436 Lambda)를 이용하여 25에서 측정할 수 있다.
- [67] 한편, 상기 금속산화물-실리카 복합 에어로겔에 있어서, 상기 실리카 에어로겔은 복수개의 미세기공을 포함하는 입자상의 다공성 구조체로서, 나노사이즈의 1차 입자들, 구체적으로는 평균입경(D_{50})이 100nm 이하, 혹은 1nm 내지 50nm의 1차 입자들이 결합되어 그물망 형태의 클러스터(cluster)를 형성하는 미세구조, 즉 3차원 망목 구조를 포함할 수 있다.
- [68] 또, 상기 실리카 에어로겔 표면에 존재하는 실라놀기에 의해 금속산화물이 고정되기 때문에, 실리카 에어로겔 표면의 음의 하전과 금속산화물의 양의 하전 사이에서 고정화 효율을 높게 하기 위해서는 실리카 표면에 존재하는 실라놀기의 밀도를 적절히 제어하는 것이 바람직하다. 구체적으로, 상기 실리카의 표면에 존재하는 실라놀기의 밀도가 $10\text{개}/\text{nm}^2$ 이하, 혹은 $5\text{개}/\text{nm}^2$ 내지 $7\text{개}/\text{nm}^2$ 일 수 있다.
- [69] 이에 따라, 상기 실리카 에어로겔은 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 표면적이 $50\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $700\text{m}^2/\text{g}$ 이고, 평균입경(D_{50})이 $10\mu\text{m}$ 내지 $150\mu\text{m}$ 이며, 기공율이 $0.5\text{cm}^3/\text{g}$ 내지 $2.4\text{cm}^3/\text{g}$ 이고, 상기 실리카 에어로겔 내 포함되는 기공의 평균기공직경이 0.5nm 내지 40nm인 것일 수 있다. 실리카 에어로겔의 BET 비표면적, 평균입경, 기공율 또는 평균기공직경이 상기한 범위를 벗어날 경우, 일례로 평균기공직경이 0.5nm 미만이면 실라놀기의 밀도가 상대적으로 증가하여 음의

하전의 절대값이 크게 되고 그 결과 양의 하전을 띤 금속산화물과의 고정화 효율은 높아지지만 친수성 또한 높아지게 되어 금속산화물-실리카 복합 에어로겔의 분산성이 저하되게 된다. 또, 평균기공직경이 40nm를 초과하면 실라놀기 밀도가 상대적으로 낮아져 금속산화물-실리카 복합 에어로겔의 분산성 저하 우려는 없지만, 음의 하전의 절대값이 낮아서 고정화 효율이 낮아질 수 있다.

- [70] 상기 금속산화물-실리카 복합 에어로겔에 있어서, 금속산화물은 실리카 에어로겔 표면의 실라놀기에 의해 고정되어 복합 에어로겔을 형성하는데 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 금속산화물은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 란탄족, 악티늄족, 전이 금속 및 제13족(IIIA)의 금속으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 금속을 포함하는 산화물일 수 있으며, 보다 구체적으로는 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 구리(Cu), 아연(Zn), 망간(Mn), 카드뮴(Cd), 납(Pb), 니켈(Ni), 크롬(Cr), 은(Ag), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 코발트(Co), 몰리브덴(Mo), 주석(Sn), 안티모니(Sb), 스트로튬(Sr), 바륨(Ba), 및 텅스텐(W)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 금속원소를 포함하는 산화물일 수 있고, 보다 더 구체적으로는 산화마그네슘, 산화칼슘 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [71] 상기 금속산화물은 실리카 에어로겔의 표면에 존재하는 실라놀기에 기인되는 음의 하전과 상대적으로 양의 하전을 띤 금속산화물 사이에서 일어나는 전기적 인력에 의해 실리카의 표면에 불연속적으로 물리적으로 고정화된다. 이에 따라 실리카 표면에 용이하게 그리고 우수한 효율로 고정되는 동시에 금속산화물에 의한 충분한 효과를 나타내기 위해서는, 상기 금속산화물은 적절한 입자크기 및 비표면적을 갖는 것이 바람직하다. 구체적으로 상기 금속산화물은 비표면적이 $20\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $100\text{m}^2/\text{g}$ 이고, 평균입경이 5nm 내지 300nm일 수 있다.
- [72] 또, 상기 금속산화물은 금속산화물-실리카 복합 에어로겔의 용도에 따라 복합 에어로겔내 포함되는 금속산화물의 함량이 조절될 수 있으나, 구체적으로, 상기 금속산화물은 복합 에어로겔 총 중량에 대하여 5중량% 내지 80중량%로 포함될 수 있다. 또, 상기 금속산화물은 금속산화물-실리카 복합 에어로겔 내에 포함된 실리콘(Si)과 금속산화물내 포함된 금속(Me)이 1:1 내지 3:1의 몰비(Si/Me의 몰비), 보다 구체적으로는 1.5:1 내지 3:1, 보다 더 구체적으로는 3:1을 충족하도록 하는 양으로 포함될 수 있다.
- [73] 보다 구체적으로, 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 탭 밀도가 0.41g/ml 이하, 보다 구체적으로는 0.038g/ml 내지 0.15g/ml이고, 비표면적이 $200\text{m}^2/\text{g}$ 이상, 보다 구체적으로는 $300\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $600\text{m}^2/\text{g}$ 인 금속산화물-실리카 복합 에어로겔이 제공된다.
- [74] 또 보다 구체적으로, 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 실리케이트 용액내 물유리의 농도, 금속이온의 농도, 혼합물의 pH 범위, 물유리와 금속이온의 몰비, 그리고 금속염 중 마그네슘 이온과 칼슘이온의 몰비를 보다 최적 조합하여

구성한 제조 공정을 통해, 실리카 에어로겔 및 금속산화물을 포함하고, 상기 금속산화물은 마그네슘과 칼슘의 몰비가 2.5:1 내지 1.5:1이 되도록 하는 함량으로 산화마그네슘과 산화칼슘을 포함하며, 평균입경(D₅₀)이 7 μ m 내지 15 μ m이고, 탭 밀도가 0.038g/ml 내지 0.1g/ml이고, 비표면적이 450m²/g 내지 600m²/g이며, 기공부피가 0.8cm³/g 내지 1.0cm³/g인 금속산화물-실리카 복합 에어로겔이 제공된다.

[75] 상기한 바와 같이, 본 발명에 따른 제조방법에 의해 제조된 금속산화물-실리카 복합 에어로겔은 낮은 탭밀도와 높은 비표면적 등의 우수한 물성적 특성을 가짐으로써, 촉매, 또는 각종 산업용 설비의 배관이나 공업용 로와 같은 보온보냉용 플랜트 시설은 물론, 항공기, 선박, 자동차, 건축 구조물 등의 단열재, 보온재, 또는 불연재로서 유용하다.

[76] 이하, 하기 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이들 실시예 및 실험예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[77] 실시예 1-1

[78] 물유리(Na₂SiO₃)에 증류수를 첨가하고 혼합하여 실리케이트 용액을 제조하였다. 별도로 MgCl₂ 및 CaCl₂를 증류수에 용해시켜 금속염 용액을 제조한 후, 상기 실리케이트 용액에 첨가하고, 혼합하였다. 결과의 혼합물에 HCl 산촉매를 혼합물의 pH가 하기 표 1에 기재된 것과 같이 될 때까지 첨가하였다. 상기 금속염 용액과 실리케이트 용액의 반응 즉시 백색의 침전물이 발생하였다. 침전물을 자연 침전시킨 후 상층에 뜬 투명한 용매를 분리 제거하였다. 탈이온수로 침전물을 3회 반복 세척한 후, 진공필터하고, 생성된 케익(cake)을 오븐 내에 위치시킨 후 105°C의 온도에서 건조하여 금속산화물-실리카 복합 에어로겔을 제조하였다. 이때 각 화합물의 사용량은 하기 표 1에 기재된 대로 사용하였다.

[79]

[80] 실시예 1-2 내지 1-5, 및 비교예 1-1

[81] 하기 표 1에 기재된 함량으로 각 반응물질을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1-1에서와 동일한 방법으로 수행하여 금속산화물-실리카 복합 에어로겔을 제조하였다.

[82]

[83] 실험예 1

[84] 상기 실시예 1-1 내지 1-5 및 비교예 1-1에서 제조한 복합 에어로겔을 이용하여, 산촉매 첨가에 따른 금속산화물-실리카 복합 에어로겔의 탭밀도 변화를 탭 밀도 측정기(TAP-2S, Logan Instruments co.)를 이용하여 측정 및 평가하였다.

[85] 또, BET 비표면적은 기공분포 측정기(Porosimetry analyzer; Bell Japan Inc, Belsorp-II mini)를 사용하여 질소 가스 흡착 유통법에 의해 BET 6 점법으로 측정하였다.

[86] 또, 기공부피는 수은 침투법(Mercury porosimeter) 분석을 통해 기공으로의 수은의 침입량을 측정하고, 이로부터 기공부피를 결정하였다.

[87] 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[88] [표1]

	금속염 용액		실리케이 트 용액	혼합액 pH	탭밀도 (g/ml)	비표면 적(m ² /g)	기공부 피(cm ³ /g)	열전도 도(mW/ mK)
	MgCl ₂ 농도 (M)	CaCl ₂ 농도 (M)	Na ₂ SiO ₃ 농도 (M)					
비교예 1-1	0.44	0.22	2	9.5	0.175	150	0.31	30.4
실시예 1-1	0.44	0.22	2	8.2	0.153	260	0.55	29.4
실시예 1-2	0.44	0.22	2	7.1	0.131	330	0.68	28.8
실시예 1-3	0.44	0.22	2	5.9	0.098	450	0.88	28.0
실시예 1-4	0.44	0.22	2	4.5	0.112	380	0.75	28.4
실시예 1-5	0.44	0.22	2	3.0	0.148	280	0.53	29.6

[89]

[90] 실험결과, 혼합액의 pH 3 내지 9의 범위에서 제조되는 복합 에어로겔은 0.16 g/ml이하의 탭밀도, 250m²/g 이상의 비표면적, 그리고 0.5 cm³/g 이상의 기공부피를 가져, 30mW/mK 이하의 열전도도를 나타내었으며, 특히 pH 약 5 이상 7 미만의 범위내에서 제조되는 실시예 1-3의 복합 에어로겔은 0.1200 g/ml 이하의 낮은 탭밀도를 나타내었다. 이에 반해 pH가 9를 초과하는 비교예 1-1의 경우, 보다 높은 탭밀도와 낮은 비표면적 및 기공부피로 인해 증가된 열전도도를 나타내었다.

[91]

또, pH가 3에서 5.9로 증가함에 따라 복합 에어로겔의 탭밀도가 감소하였으나, pH 5.9를 초과하여 증가함에 따라서는 오히려 탭밀도가 증가하였다. 이로부터 복합 에어로겔의 탭밀도를 최소화할 수 있는 pH 최적 범위가 존재함을 확인할 수 있다. 구체적으로 상기 표 1로부터 판단했을 때, 금속염 용액 내 MgCl₂ 및 CaCl₂의 농도비가 2:1이고, 또 상기 금속염과 물유리의 농도비가 1:3일 때, 0.15 g/ml 이하의 보다 낮은 탭밀도를 갖는 복합 에어로겔 제조를 위해서는 금속염 용액과

실리케이트 용액의 혼합액의 pH가 3 내지 9이고, 0.100 g/ml 이하의 보다 더 낮은 탭밀도를 갖는 복합 에어로겔 제조를 위해서는 혼합액의 pH가 5 이상 7 미만의 약산성 조건, 구체적으로는 pH가 5 내지 6임을 알 수 있다.

[92]

[93] **실험예 2**

[94] 금속이온의 농도비에 따른 금속산화물-실리카 복합 에어로겔의 탭밀도 및 비표면적을 측정, 평가하였다.

[95] 상세하게는 하기 표 2에 기재된 농도 및 pH로 수행하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1-1에서와 동일한 방법으로 실시하여 금속산화물-실리카 복합 에어로겔을 제조하였다. 제조한 복합 에어로겔에 대해 상기 실험예 1에서와 동일한 방법으로 탭밀도를 측정하였다. 또, Micrometrics의 ASAP 2010 기기를 이용하여 부분압($0.11 < p/p_0 < 1$)에 따른 질소의 흡/탈착량을 측정하고, 이로부터 복합 에어로겔의 BET 비표면적을 측정하였다. 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[96] [표2]

	금속염 용액		실리케이 트 용액	혼합액 pH	탭밀도 (g/ml)	비표면 적(m ² /g)	기공부 피(cm ³ /g)	열전도 도(mW/ mK)
	MgCl ₂ 농도 (M)	CaCl ₂ 농도 (M)						
실시예 2-1	1.33	0.67	2	6.2	0.113	340	0.55	29.4
실시예 2-2	0.44	0.22	2	5.9	0.098	450	0.88	28.0
비교예 2-1	0.22	0.44	2	6.4	0.151	120	0.38	30.1
실시예 2-3	0.67	0.00	2	5.8	0.146	440	0.67	29.8
비교예 2-2	0.00	0.67	2	6.1	0.184	30	0.13	30.5
실시예 2-4	0.27	0.13	2	6	0.118	360	0.61	29.9

[97]

[98] pH 5 이상 7 미만의 조건에서, 금속염의 종류 및 혼합비에 따른 복합 에어로겔의 탭밀도, 비표면적 및 기공부피를 확인한 결과, 금속염 내에 Mg²⁺

이온을 전체 금속 이온 총 몰에 대하여 50몰% 초과로 포함하는 실시예 2-1 내지 2-4는, Mg^{2+} 이온을 포함하지 않는 비교예 2-2 및 Mg^{2+} 이온을 포함하되 그 함량이 50몰% 이하인 비교예 2-1에 비해 더욱 감소된 탭밀도와 증가된 비표면적 및 기공부피를 나타내었으며, 특히 $MgCl_2$ 단독으로 사용하는 것에 비해, 상기 Mg^{2+} 이온의 몰 농도 범위를 충족하는 조건하에서 $MgCl_2$ 와 $CaCl_2$ 를 혼합하여 사용할 경우, 복합 에어로겔의 탭밀도, 비표면적 및 기공부피 개선효과가 더욱 현저하였다.

[99] 또, 실시예 2-2와 같이 금속염 용액내 금속이온의 농도와 실리케이트 용액내 물유리의 몰비가 1:3의 조건을 충족하는 경우가 1:1 또는 1:5인 경우에 비해 보다 개선된 효과를 나타내었다.

[100]

[101] **실험예 3**

[102] 실리케이트 농도에 따른 금속산화물-실리카 복합 에어로겔의 탭밀도 변화를 평가하였다.

[103] 상세하게는 하기 표 3에 기재된 농도 및 pH로 수행하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1-1에서와 동일한 방법으로 실시하여 금속산화물-실리카 복합 에어로겔을 제조하였다. 제조한 복합 에어로겔에 대해 탭밀도를 측정하고, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[104] [표3]

	금속염 용액		실리케이 트 용액	혼합액 pH	탭밀도 (g/ml)	비표면 적(m ² /g)	기공부 피(cm ³ /g)	열전도 도(mW/ mK)
	MgCl ₂ 농도 (M)	CaCl ₂ 농도 (M)						
실시예 3-1	0.22	0.11	1.00	5.8	0.204	280	0.49	30.9
실시예 3-2	0.28	0.14	1.25	5.9	0.168	340	0.54	30.4
실시예 3-3	0.33	0.17	1.50	6.2	0.134	390	0.68	29.4
실시예 3-4	0.39	0.19	1.75	5.9	0.118	420	0.64	28.8
실시예 3-5	0.44	0.22	2.00	6.0	0.098	450	0.88	28.0
실시예 3-6	0.56	0.28	2.50	5.7	0.145	410	0.58	29.1
실시예 3-7	0.67	0.33	3.00	6.3	0.198	320	0.55	30.0
비교예 3-1	0.22	0.11	1.00	9.3	0.402	90	0.18	34.2
비교예 3-2	0.44	0.22	2.00	9.5	0.175	150	0.31	30.4
비교예 3-3	0.67	0.33	3.00	9.5	0.311	100	0.21	33.4

[105]

[106]

상기 표 3에서의 실시예 3-1 내지 3-7에서와 같이, Mg염과 Ca 염의 혼합 금속염을 2:1의 혼합비로 사용하고, 금속염의 농도와 물유리의 농도비가 약 1:3이며, 혼합액의 pH가 5 이상 7 미만 조건에서 복합 에어로겔의 제조시, 실리케이트 용액 중에 포함되는 물유리의 농도가 1.0M에서 3.0M로 다양하게 변화시켜도 0.41g/ml 이하의 낮은 탭밀도, 200m²/g 이상의 비표면적, 그리고 약 0.5cm³/g 이상의 기공부피를 갖는 복합 에어로겔이 제조되었다. 그 중에서도 실리케이트 용액 중에 포함되는 물유리의 농도가 1.5M 내지 2.5M일 때 0.15g/ml

이하의 보다 낮은 탭밀도, $350\text{m}^2/\text{g}$ 이상의 비표면적, 그리고 약 $0.5\text{cm}^3/\text{g}$ 이상의 기공부피를 갖는 복합 에어로겔이 제조되었으며, 특히 물유리의 농도가 2.0M일 때 0.10g/ml 이하의 가장 낮은 탭밀도와 함께, $450\text{m}^2/\text{g}$ 이상의 비표면적, 그리고 약 $0.8\text{cm}^3/\text{g}$ 이상의 기공부피를 갖는 복합 에어로겔이 제조되었다. 이 같은 결과로부터 보다 낮은 탭밀도를 갖는 복합 에어로겔 제조를 위해서는 실리케이트 용액내 포함되는 물유리의 농도가 1.5M 내지 2.5M, 보다 구체적으로는 2.0M임을 알 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 물유리를 0.125M 내지 3.0M의 농도로 용해시켜 실리케이트 용액을 준비하는 단계;
 상기 실리케이트 용액에, 금속이온의 농도가 0.125M 내지 3.0M인 금속염 용액을 첨가하여 혼합한 후, 산촉매를 첨가하여 결과로 수득되는 혼합물의 pH를 3 내지 9로 조절하여 금속산화물-실리카 복합 침전물을 침전시키는 단계; 및
 상기 금속산화물-실리카 복합 침전물을 분리하고, 건조하는 단계를 포함하며,
 상기 금속염 용액은 금속염 용액내 금속이온의 총 몰에 대하여 마그네슘 이온의 함량이 50몰% 초과가 되도록 하는 양으로 마그네슘(Mg) 포함 금속염을 포함하는 것인 금속산화물-실리카 복합 에어로겔의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 실리케이트 용액과 금속염 용액은 물유리:금속이온의 몰비가 1:1 내지 5:1이 되도록 하는 양으로 사용되는 것인 금속산화물-실리카 복합 에어로겔의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 pH 조절은 산촉매를 첨가하여 결과로 수득되는 혼합물의 pH를 5 이상 7 미만으로 조절함으로써 수행되는 것인 금속산화물-실리카 복합 에어로겔의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 산촉매는 무기산인 것인 금속산화물-실리카 복합 에어로겔의 제조방법.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
 상기 산촉매는 염산을 포함하는 것인 금속산화물-실리카 복합 에어로겔의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
 상기 금속염은 염화마그네슘; 또는 염화마그네슘 및 알칼리 금속, 알칼리 토금속(마그네슘 제외), 란탄족, 악티늄족, 전이 금속 및 제13족(IIIA)의 금속으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 금속을 포함하는 염화물의 혼합물을 포함하는 것인 금속산화물-실리카 복합 에어로겔의 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
 상기 금속염은 마그네슘 이온과 칼슘 이온의 몰비가 2.5:1 내지 1.5:1이 되도록 하는 함량으로 $MgCl_2$ 및 $CaCl_2$ 을 포함하는 것인 금속산화물-실리카 복합 에어로겔의 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,

상기 건조 공정은 90°C 내지 200°C에서 수행되는 것인 금속산화물-실리카 복합 에어로겔의 제조방법.

[청구항 9]

제1항에 있어서,

물유리를 0.125M 내지 3.0M의 농도로 용해시켜 실리케이트 용액을 준비하는 단계;

상기 실리케이트 용액에, 금속이온의 농도가 0.125M 내지 3.0M인 금속염 용액을 첨가하여 혼합한 후, 산촉매를 첨가하여 결과로 수득되는 혼합물의 pH를 5 이상 7 미만으로 조절하여 금속산화물-실리카 복합 침전물을 침전시키는 단계; 및

상기 금속산화물-실리카 복합 침전물을 분리한 후, 세척하고, 90°C 내지 200°C에서 건조하는 단계를 포함하고,

상기 실리케이트 용액과 금속염 용액은 물유리:금속이온의 몰비가 5:1 내지 1:1이 되도록 하는 양으로 사용되고,

상기 금속염은 금속염 용액내 금속이온의 총 몰에 대하여 마그네슘 이온의 함량이 50몰% 초과가 되도록 하는 양으로 마그네슘(Mg) 포함 금속염을 포함하는 것인 마그네슘 이온과 칼슘 이온의 몰비가 2.5:1 내지 1.5:1이 되도록 하는 함량으로 $MgCl_2$ 및 $CaCl_2$ 을 포함하는 것인 금속산화물-실리카 복합 에어로겔의 제조방법.

[청구항 10]

제1항의 제조방법에 의해 제조된 금속산화물-실리카 복합 에어로겔.

[청구항 11]

제10항에 있어서,

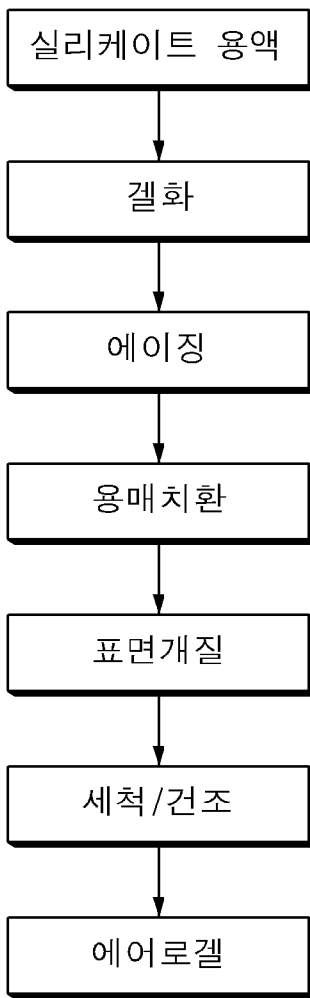
탭 밀도가 0.41g/ml 이하이고, BET 비표면적이 200m²/g 이상인 금속산화물-실리카 복합 에어로겔.

[청구항 12]

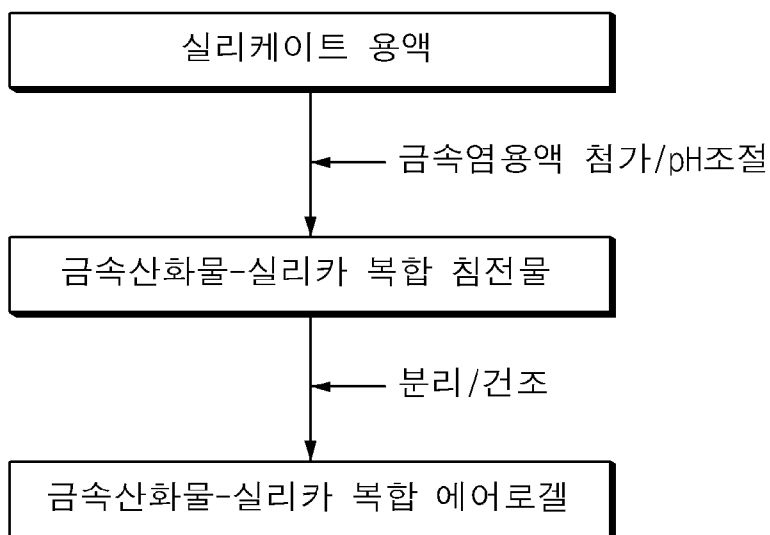
제11항에 있어서,

기공부피가 0.4cm³/g 내지 1.0cm³/g인 금속산화물-실리카 복합 에어로겔.

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/005814

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 33/14(2006.01)i, C01D 1/02(2006.01)i, C01F 5/06(2006.01)i, B01J 20/04(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 33/14; B01J 20/06; C01F 17/00; C01B 33/38; C01B 33/142; B01J 14/00; C01F 7/02; C04B 35/632; C04B 35/624; B01J 20/10; C01D 1/02; C01F 5/06; B01J 20/04

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: silicate, water glass, aerogel, magnesium chloride, CaCl₂, calcium chloride, metal salt, pH, acid catalyst, hydrochloric acid

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2011-0000370 A1 (NORBERG, Sven - Peter et al.) 06 January 2011 See abstract; paragraphs [0060]-[0067]; claims 1-8; and table 4.	1-12
Y	KR 10-2010-0090989 A (YOUNG IL ENF CO., LTD.) 18 August 2010 See abstract; paragraphs [0003]-[0018]; and claims 1-5.	1-12
A	KR 10-2009-0115714 A (DI MONTE, Roberta et al.) 05 November 2009 See abstract; paragraphs [0035]-[0073]; and claims 1-9.	1-12
A	KR 10-2010-0065692 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 17 June 2010 See abstract; paragraphs [0013]-[0037]; and claims 1-14.	1-12
A	KR 10-1323303 B1 (PHOTO & ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY CO. et al.) 30 October 2013 See abstract; paragraphs [0013]-[0042]; and claims 1-20.	1-12

 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

"I" 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 SEPTEMBER 2016 (06.09.2016)

Date of mailing of the international search report

06 SEPTEMBER 2016 (06.09.2016)

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/KR2016/005814

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
		US 2008-0034968 A1	14/02/2008
		US 7736611 B2	15/06/2010
		WO 2006-071183 A1	06/07/2006
		KR 10-2010-0090989 A	18/08/2010
KR 10-2009-0115714 A	05/11/2009	EP 2104643 A1	30/09/2009
		US 2009-0317619 A1	24/12/2009
		WO 2008-077876 A1	03/07/2008
KR 10-2010-0065692 A	17/06/2010	KR 10-1127944 B1	12/03/2012
KR 10-1323303 B1	30/10/2013	KR 10-2013-0091482 A	19/08/2013
		WO 2013-118940 A1	15/08/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C01B 33/14(2006.01)I, C01D 1/02(2006.01)I, C01F 5/06(2006.01)I, B01J 20/04(2006.01)I		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C01B 33/14; B01J 20/06; C01F 17/00; C01B 33/38; C01B 33/142; B01J 14/00; C01F 7/02; C04B 35/632; C04B 35/624; B01J 20/10; C01D 1/02; C01F 5/06; B01J 20/04 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: 실리케이트, 물유리, 에어로겔, 염화마그네슘, CaCl ₂ , 염화칼슘, 금속염, pH, 산축매, 염산		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	US 2011-0000370 A1 (NORBERG, SVEN-PETER 등) 2011.01.06 요약; 단락 [0060]-[0067]; 청구항 1-8; 및 표 4 참조.	1-12
Y	KR 10-2010-0090989 A (주식회사 영일이엔지) 2010.08.18 요약; 단락 [0003]-[0018]; 및 청구항 1-5 참조.	1-12
A	KR 10-2009-0115714 A (디 몬테, 로베르타 등) 2009.11.05 요약; 단락 [0035]-[0073]; 및 청구항 1-9 참조.	1-12
A	KR 10-2010-0065692 A (제일모직주식회사) 2010.06.17 요약; 단락 [0013]-[0037]; 및 청구항 1-14 참조.	1-12
A	KR 10-1323303 B1 ((주) 빛과환경 등) 2013.10.30 요약; 단락 [0013]-[0042]; 및 청구항 1-20 참조.	1-12
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2016년 09월 06일 (06.09.2016)	국제조사보고서 발송일 2016년 09월 06일 (06.09.2016)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 조한솔 전화번호 +82-42-481-5580	

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 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 2008/02/14 2010/06/15 2006/07/06
KR 10-2010-0090989 A	2010/08/18	KR 10-0997410 B1	2010/11/24
KR 10-2009-0115714 A	2009/11/05	EP 2104643 A1 US 2009-0317619 A1 WO 2008-077876 A1	2009/09/30 2009/12/24 2008/07/03
KR 10-2010-0065692 A	2010/06/17	KR 10-1127944 B1	2012/03/12
KR 10-1323303 B1	2013/10/30	KR 10-2013-0091482 A WO 2013-118940 A1	2013/08/19 2013/08/15