



등록특허 10-2164758



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년10월13일
(11) 등록번호 10-2164758
(24) 등록일자 2020년10월06일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01F 7/00 (2006.01) *B01J 21/10* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01F 7/00 (2013.01)
B01J 21/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7029910
(22) 출원일자(국제) 2017년03월15일
심사청구일자 2020년02월13일
(85) 번역문제출일자 2018년10월16일
(65) 공개번호 10-2019-0049620
(43) 공개일자 2019년05월09일
(86) 국제출원번호 PCT/US2017/022485
(87) 국제공개번호 WO 2017/160965
국제공개일자 2017년09월21일
(30) 우선권주장
62/309,645 2016년03월17일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌

Journal of Colloid and Interface Science.
2009, Vol. 340, pp. 67-73 (2009.08.21.)*

Journal of Solid State Chemistry. 2010, Vol.
183, pp. 2877-2885 (2010.10.01.)*

US20100256269 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 10 항

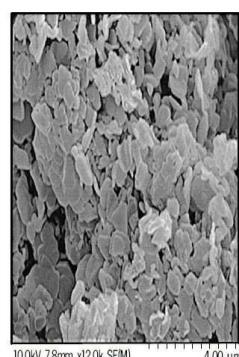
심사관 : 최문정

(54) 발명의 명칭 높은 애스펙트비의 층상 이중 수산화물 재료 및 이의 제조 방법

(57) 요약

아다만탄-삽입된 층상 이중-수산화물(LDH) 입자 (i)의 제조 방법으로서, 제1 전구체인 Al(OH)₃ 및 제2 전구체인 수산화물 M(OH)₂ 또는 산화물 MO[바람직하게는 M = Mg, Ca, Co, Ni, Cu, Zn]를 수용액에 첨가하여 초기 혼합물을 형성시키는 단계(초기 혼합물은 1 내지 5의 M/Al 몰비를 가짐), 초기 혼합물에 일정량의 아다만탄[바람직하게는 Ad-COOH]을 첨가하여 0.5 내지 2의 Al/아다만탄 몰비를 갖는 반응 혼합물을 형성시키는 단계, 및 반응 혼합물을 가열시켜 100 초과의 애스펙트비, 즉, 입자의 폭/두께를 갖는 (i)을 생성시키는 단계를 포함하는, 아다만탄-삽입된 층상 이중-수산화물(LDH) 입자 (i)[바람직하게는 Ad-COOH; Mg/Al-LDH]의 제조 방법.

대 표 도 - 도2a



(52) CPC특허분류

B01J 21/10 (2013.01)

B01J 37/04 (2013.01)

C01P 2002/08 (2013.01)

C01P 2002/22 (2013.01)

C01P 2004/54 (2013.01)

C01P 2004/61 (2013.01)

(72) 발명자

알-사라니 아브둘라 에이.

사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스

5000 사우디 아라비안 오일 컴퓨터

베라바드라파 마노하라 구디요르

영국 더럼 디에이치1 3엘리 사우쓰 로드 더럼 유니

버시티

그린웰 휴 크리스토퍼

영국 더럼 디에이치1 3엘리 사우쓰 로드 더럼 유니
버시티

휘팅 앤드류

영국 더럼 디에이치1 3엘리 사우쓰 로드 더럼 유니
버시티

명세서

청구범위

청구항 1

아다만탄-삽입된 (adamantane-intercalated) 층상 이중-수산화물 (layered double-hydroxide: LDH) 입자의 제조 방법으로서, 상기 방법이,

제1 전구체 및 제2 전구체를 수용액에 첨가하여 초기 혼합물을 형성시키되, 여기서,

상기 제1 전구체가 Al(OH)_3 또는 Al_2O_3 이고;

상기 제2 전구체가 수산화물 $M(\text{OH})_2$ 또는 산화물 $M\text{O}$ 이되, 여기서, M 이 산화 상태 +2의 금속이고;

상기 초기 혼합물이 1 내지 5의 M/Al 몰비를 갖고;

상기 초기 혼합물이, 상기 초기 혼합물의 총 중량을 기준으로 하여, 10 중량% 미만의 고체의 고체 장입량 (solid loading)을 갖는, 단계;

상기 초기 혼합물에 일정량의 아다만탄을 첨가하여 0.5 내지 2의 $\text{Al}/\text{아다만탄}$ 몰비를 갖는 반응 혼합물을 형성시키는 단계; 및

상기 반응 혼합물을 가열시켜 상기 아다만탄-삽입된 LDH 입자를 생성시키되, 여기서, 상기 아다만탄-삽입된 LDH 입자가 100 초과의 애스펙트비 (aspect ratio)를 갖고, 상기 애스펙트비가 아다만탄-삽입된 LDH 입자의 폭을 상기 아다만탄-삽입된 LDH 입자의 두께로 나눈 것으로 정의되는, 가열 단계

를 포함하는, 아다만탄-삽입된 LDH 입자의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 아다만탄이 카복실산으로서 첨가되는, 아다만탄-삽입된 LDH 입자의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 가열 단계가 12시간 내지 48시간의 반응 시간 동안 110°C 내지 180°C 의 반응 온도에서 일어나는, 아다만탄-삽입된 LDH 입자의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, M 이 Mg , Ca , Co , Ni , Cu 또는 Zn 으로부터 선택되는, 아다만탄-삽입된 LDH 입자의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 제2 전구체가 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 이고, 상기 제1 전구체가 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 인, 아다만탄-삽입된 LDH 입자의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 $\text{Al}/\text{아다만탄}$ 몰비가 0.8 내지 1.2인, 아다만탄-삽입된 LDH 입자의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 아다만탄-삽입된 LDH 입자가 일반식 $[\text{M}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2](\text{A})_x \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 를 갖되, 여기서, x 가 0.14 내지 0.33이고, m 이 0.33 내지 0.50이고, M 이 Mg , Ca , Co , Ni , Cu 또는 Zn 으로부터 선택되고, A 가 아다만탄 카복실레이트인, 아다만탄-삽입된 LDH 입자의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 초기 혼합물이, 상기 초기 혼합물의 총 중량을 기준으로 하여, 5 중량% 미만의 고체를 갖

는, 아다만탄-삽입된 LDH 입자의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 애스펙트비가 125 초과인, 아다만탄-삽입된 LDH 입자의 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 아다만탄-삽입된 LDH 입자가 5 내지 10 μm 의 입자 직경을 갖는, 아다만탄-삽입된 LDH 입자의 제조 방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

관련 출원에 대한 상호 참조

[0002]

본 출원은 2016년 3월 17일자로 출원된 미국 가출원 제62/309,645호에 대한 이익을 주장하며, 이 기초 출원은 그의 전문이 참고로 편입된다.

[0003]

기술분야

[0004]

본 개시내용의 실시형태는 일반적으로 층상 이중 수산화물 재료(layered double hydroxide material)에 관한 것으로, 구체적으로는 높은 애스펙트비(aspect ratio)의 층상 이중 수산화물 재료 및 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0005]

지지된 금속 또는 금속-수산화물 촉매의 합성은 불균일 촉매작용에 있어서 커다란 산업적 중요성을 지닌다. 높은 활성도, 높은 선택성 및 긴 촉매 수명이 임의의 산업적 촉매의 바람직한 특징이다. 촉매 재료는 층상 이중 수산화물(layered double-hydroxide: LDH)로부터 제조될 수 있다. 음이온성 점토로도 알려진 LDH는, 이의 구조 및 특성에 있어서 널리 사용되는 알루미노실리케이트 양이온성 점토의 역전하 유사체이다. 일반적으로 금속 산

화물 입자를 제조하기 위하여 많은 방법이 존재하지만, LDH를 분해시킴으로써 수득된 산화물은 습윤 함침/고체 상태 제제와 같은 합성 방법에 의해 수득된 산화물 입자와 비교해서 몇 가지 이점을 갖는다. 구체적으로는, LDH는 원자 수준에서 금속 이온의 균일한 분포를 달성하기 위하여 간단하면서 비용효율적이고 환경에 적합한 방식을 제공할 수 있다. 다양한 응용을 위해 LDH 층을 사용하기 위하여, 이를 층을 박리 또는 제거 가능하도록 요구된다. 탄산염 LDH는 열역학적으로 더 안정적이므로, 탄산염이 전하 균형 이온인 LDH 층을 박리시키거나 다른 이온을 위하여 교환하는 것은 곤란하다. 그 결과, 이를 재료는 제한된 용법을 갖는다. 탄산염 LDH로부터 시작하여 높은 애스펙트비의 비-탄산염 LDH를 제조하는 시도가 행해져 왔지만; 이 접근법은 다수의 단계를 지니고 번거롭다.

발명의 내용

- [0006] 앞서 제시된 배경기술에 따라서, 높은 애스펙트비를 갖는 LDH 재료에 대해서 계속적인 요구가 있다.
- [0007] 본 개시내용의 실시형태는, 높은 애스펙트비의 관상의 성장을 매개하는, 높은 대칭성 아다만탄 이온으로 제조된 LDH에 관한 것이다. 더욱이, 아다만탄은, 이의 친유기성 속성으로 인해, 유기 용매 중에서 박리될 수 있다. 따라서, 이를 LDH층은 앞서 언급된 바와 같은 각종 응용 분야에서 사용될 수 있다. 본 개시내용의 실시형태는 단지 1당량의 음이온염을 사용하는, 높은 애스펙트비의 비-탄산화된 LDH에 관한 것이다. 또한, 이러한 LDH는, "단일 용기"(one pot) 합성을 가능하게 하고 출발 재료로서의 금속 수산화물과 단지 1당량의 음이온의 사용으로 인해 반응의 말기에 덜 세척(세척을 포함하지 않음)을 가능하게 한다는 점에서 공정 개선을 제공한다. 형성된 재료는 또한 일단 하소되면 바람직한 특성을 갖는다.
- [0008] 일 실시형태에 따르면, 아다만탄-삽입된(adamantane-intercalated) 층상 이중-수산화물(LDH) 입자의 제조 방법이 제공된다. 상기 방법은 제1 전구체 및 제2 전구체를 수용액에 첨가하여 초기 혼합물을 형성시키는 단계를 포함하되, 여기서 제1 전구체는 Al(OH)_3 또는 Al_2O_3 이고, 제2 전구체는 수산화물 $M(\text{OH})_2$ 또는 산화물 MO 이며, M 은 산화 상태 +2의 금속이다. 초기 혼합물은 1 내지 5의 M/Al 몰비, 또는 초기 용액의 총 중량을 기준으로 10 중량 % 미만의 고체의 고체 장입량(solid loading)을 갖는다. 상기 방법은 초기 혼합물에 일정량의 아다만탄을 첨가하여 0.5 내지 2의 $\text{Al}/\text{아다만탄}$ 몰비를 갖는 반응 혼합물을 형성시키는 단계, 및 반응 혼합물을 가열시켜 아다만탄-삽입된 LDH 입자를 생성시키는 가열 단계를 더 포함하되, 여기서 아다만탄-삽입된 LDH 입자는 100 초파의 애스펙트비를 갖는다. 애스펙트비는 아다만탄-삽입된 LDH 입자의 폭을 아다만탄-삽입된 LDH 입자의 두께로 나눈 것으로 정의된다.
- [0009] 다른 실시형태에 따르면, 아다만탄-삽입된 층상 이중-수산화물(LDH) 입자의 형태인 아다만탄-삽입된 LDH 재료가 제공된다. 아다만탄-삽입된 LDH 입자는 $[\text{M}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2](\text{A})_{x\text{mH}_2\text{O}}$ 로 정의된 일반식을 포함하되, 식 중, x 는 0.14 내지 0.33이고, m 은 0.33 내지 0.50이며, M 은 Mg, Ca, Co, Ni, Cu 또는 Zn으로부터 선택되고, 그리고 A는 아다만탄 카복실레이트이다. 아다만탄-삽입된 LDH 입자는 100 초파의 애스펙트비를 더 포함한다. 애스펙트비는 아다만탄-삽입된 LDH 입자의 폭을 상기 아다만탄-삽입된 LDH 입자의 두께로 나눈 것으로 정의된다.
- [0010] 기재된 실시형태의 추가의 특징 및 이점은 이하의 상세한 설명에 제시될 것이고, 부분적으로는 그 설명으로부터 당업자에게 용이하게 명백해질 것이거나 또는 후속하는 상세한 설명, 청구범위뿐만 아니라 첨부된 도면을 비롯하여 기재된 실시형태를 실행함으로써 인식될 것이다.
- 도면의 간단한 설명**
- [0011] 도 1a는 음이온 교환을 통해서 생성된 $\text{Mg}/\text{Al}-\text{CO}_3$ LDH의 주사 전자 현미경(SEM) 화상;
- 도 1b는 공동-침전을 통해서 생성된 $\text{Mg}/\text{Al}-\text{CO}_3$ LDH의 SEM 화상;
- 도 2a 및 도 2b는 본 개시내용의 하나 이상의 실시형태에 따라서 생성된 $\text{Mg}/\text{Al}-\text{아다만타노에이트}$ LDH의 상이한 배율의 SEM 화상;
- 도 3은 본 개시내용의 하나 이상의 실시형태에 따른 $\text{Mg}/\text{Al}-\text{아다만타노에이트}$ LDH의 분말 X-선 회절(PXRD) 그래프;
- 도 4는 본 개시내용의 하나 이상의 실시형태에 따른 $\text{Mg}/\text{Al}-\text{아다만타노에이트}$ LDH의 적외선(IR) 분광 그래프;
- 도 5는 본 개시내용의 하나 이상의 실시형태에 따른 $\text{Mg}/\text{Al}-\text{아다만타노에이트}$ LDH의 ^1H 고체-상태 핵자기공명

(NMR) 스펙트럼의 그래프; 및

도 6은 본 개시내용의 하나 이상의 실시형태에 따른 Mg/Al-아다만타노에이트 LDH의 ^{13}C 고체-상태 NMR 스펙트럼의 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012]

안정적인 지지체 상에 활성 저감된 금속 또는 금속-수산화물 입자의 분산은 복잡하고 힘든 공정이다. 이를 달성하기 위하여, 합성 조건, 지지체의 속성 및 지지체 상에 활성 촉매를 분산/분배하는 적절한 방식과 같은 각종 인자를 고려하는 것이 필요하다. 금속/금속 산화물 지지된 촉매 중에서, 각종 지지체(알루미나, 실리카 및 탄소) 상에 지지된 $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 시스템 및 금속/금속 산화물(Pt, Pd, Rh 및 Au) 시스템은 커다란 산업적 중요성을 갖는다. 이들 합성 시스템은, 예를 들어, 메탄올의 합성, 물 기체 이동 반응, 석유 스트림의 탈황화, 물의 광화학/전기화학 스플리팅, 및 이산화탄소의 유용한 화합물로의 광화학/전기화학적 환원과 같은 산업적으로 중요한 반응을 촉매하기 위한 잠재성을 갖는 것으로 알려져 있다.

[0013]

이제, 높은 애스펙트비를 갖는 아다만탄-삽입된 층상 이중-수산화물(LDH) 입자, 및 이를 제조하는 방법의 실시 예에 대해서 상세히 언급될 것이다. 구체적으로, 아다만탄-삽입된 LDH 입자는 100 초파의 애스펙트비를 갖는다. 정의된 바와 같이, 애스펙트비는 LDH 입자의 폭을 LDH 입자의 두께로 나눈 것으로 정의된다. 정의된 바와 같이, 10 미만의 애스펙트비는 낮은 애스펙트비로 간주되며, 100 미만의 애스펙트비는 중간 애스펙트비로 간주되고, 100 이상의 애스펙트비는 높은 애스펙트비인 것으로 간주된다. LDH 입자는 SEM 화상으로부터 계산될 수 있다. 예를 들어, 도 2b의 실시형태를 참조하면, 층상 입자는 커다란 표면적을 갖지만, 두께를 결여하며, 따라서 높은 애스펙트비를 초래하는 것은 명백하다. 또한, 원자력 현미경(Atomic Force Microscopy: AFM)은 LDH 입자의 폭과 두께를 측정하고 애스펙트비를 결정하는데 사용될 수 있다.

[0014]

아다만탄-삽입된 LDH 입자를 제조하는 방법은 제1 전구체 및 제2 전구체를 수용액에 첨가하여 초기 혼합물을 생성시키는 단계를 포함할 수 있다. 일 실시형태에 있어서, 수용액은 본질적으로 물로 이루어질 수 있다. 제1 전구체는 Al(OH)_3 또는 Al_2O_3 를 포함할 수 있다. 제2 전구체는, 금속 함유 화합물, 예를 들어, 수산화물 M(OH)_2 또는 산화물 MO 를 포함할 수 있으며, 여기서 M 은 +2의 산화 상태의 금속이다. 각종 기타 금속이 또한 상정되지만, M 은 Mg, Ca, Co, Ni, Cu, Zn, 또는 이들의 조합물로부터 선택될 수 있다. 하나 이상의 실시형태에 있어서, 제2 전구체는 Mg(OH)_2 , Ca(OH)_2 , Co(OH)_2 , Ni(OH)_2 , Cu(OH)_2 , Zn(OH)_2 , 또는 이들의 조합물을 포함할 수 있다. 추가의 실시형태에 있어서, 제2 전구체는 Mg(OH)_2 또는 MgO 이다. 일례에서, 제2 전구체는 Mg(OH)_2 이고, 제1 전구체는 Al(OH)_3 이다.

[0015]

또한, 추가의 실시형태에 있어서, 초기 혼합물은 1 내지 5, 또는 1 내지 3의 M/Al 몰비를 가질 수 있다. 게다가, 초기 혼합물은 초기 혼합물의 총 중량을 기준으로 10 중량% 미만의 고체의 고체 장입량, 또는 5 중량% 미만의 고체의 고체 장입량을 가질 수 있다.

[0016]

이어서, 상기 방법은 초기 혼합물에 일정량의 아다만탄을 첨가하여 0.5 내지 2의 $\text{Al}/\text{아다만탄}$ 몰비를 갖는 반응 혼합물을 형성시키는 단계를 포함한다. 하나 이상의 추가의 실시형태에 있어서, $\text{Al}/\text{아다만탄}$ 몰비는 0.8 내지 1.2일 수 있거나, 또는 1 대 1일 수 있다. 각종 아다만탄 공급원이 상정된다. 일 실시형태에 있어서, 아다만탄은 카복실산의 형태로 첨가될 수 있다. 임의로, 반응물은 교반될 수 있다.

[0017]

일반적으로, 혼합된 금속 산화물 촉매로의 전환을 위한 LDH는 무기 게스트 음이온으로 제조되며, 이것은 열 처리 하에 용이하게 제거될 수 있다. 카복실산 작용화된 아다만탄과 같은 유기 음이온을 사용할 경우, LDH에 대한 개선된 특성이 달성될 수 있다. 아다만탄은 높은 대칭성(T_d)을 특징으로 하는 구조를 갖고, 분자내 변형이 없으며, 그 결과, 극도로 열역학적으로 안정적이다. 동시에, 아다만탄은 화학적으로 작용화될 수 있다. 아다만탄은 270°C의 융점을 갖고, 이것은 실온에서도 느리게 승화된다. 아다만탄은 물에 난용성이지만, 탄수화물에 용이하게 가용성이다.

[0018]

이론에 의해 얹매이는 일 없이, 열적으로 안정적인 아다만탄은 구조 유도제(structure directing agent)로서 사용되며, 이것은 c 결정학적 축에 비해서 a 및 b 결정학적 방향에서 LDH의 우선적인 성장을 허용한다. 이 결과 높은 애스펙트비의 입자가 관찰된다. 게다가, 수열 합성 및 금속 수산화물 전구체의 사용은 pH 및 반응속도론의 관점에서 성장 조건을 주의해서 제어한다.

[0019] 다음에, 상기 방법은 반응 혼합물을 가열하여 아다만탄-삽입된 LDH 입자를 생성시키는 가열 단계를 포함하되, 여기서 아다만탄-삽입된 LDH 입자는 100 초과의 애스펙트비를 갖는다. 정의된 바와 같이, 아다만탄-삽입된 LDH 입자는 아다만탄이 LDH 입자 매트릭스에 삽입된 것을 의미한다. 추가의 실시형태에 있어서, 아다만탄-삽입된 LDH 입자의 애스펙트비는 125 초과, 또는 150 초과, 또는 200 초과이다. 더욱이, 아다만탄-삽입된 LDH 입자는 2 내지 12 μm , 또는 5 내지 10 μm 의 입자 직경을 갖는다. 가열 단계는 12시간 내지 48시간의 반응 시간 동안 110°C 내지 180°C, 또는 20시간 내지 30시간의 반응 시간 동안 130°C 내지 170°C의 반응 온도에서 일어날 수 있다.

[0020] LDH 계열의 재료의 가장 큰 그룹은 조성 $[\text{M}_{1-x}^{\text{II}} \text{M}_x^{\text{III}} (\text{OH})_2]^{x+}$ 또는 $[\text{M}_x^{\text{I}} \text{M}_{1-x}^{\text{III}} (\text{OH})_2]^{x+} (\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}; \text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}; \text{M}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}; 0.14 \leq x \leq 0.33)$ 를 갖는 양으로 하전된 금속 수산화물층을 포함한다. 이러한 층상의 양전하는 층간에 존재하는 음이온에 의해 균형을 이룬다. 음이온은 음이온성 점토란 명칭이 생기게 한다. 음이온성 점토의 한 그룹은 일반식 $[\text{M}_{1-x}^{\text{II}} \text{M}_x^{\text{III}} (\text{OH})_2](\text{A}^{\text{n}-})_{x/n} \cdot \text{mH}_2\text{O}$ 또는 $[\text{M}_x^{\text{I}} \text{M}_{1-x}^{\text{III}} (\text{OH})_2]^{x+} (\text{A}^{\text{n}-})_{x/n} \cdot \text{mH}_2\text{O} (\text{m} = 0.33-0.50)$ 를 갖는 재료를 포함하되, 여기서 A는 질산염 또는 할로겐과 같은 음이온이다.

[0021] 아다만탄-삽입된 LDH 입자는 일반식 $[\text{M}_{1-x}^{\text{II}} \text{Al}_x^{\text{III}} (\text{OH})_2](\text{A})_x \cdot \text{mH}_2\text{O}$ 를 가질 수 있으며, 식 중, x는 0.14 내지 0.33이고, m은 0.33 내지 0.50이며, M은 Mg, Ca, Co, Ni, Cu 또는 Zn으로부터 선택되고, 그리고 A는 아다만탄 카복실레이트이다.

[0022] 높은 애스펙트비를 갖는 LDH는, 무엇보다도, 나노복합체 재료 중의 층전제로서 그리고 난연제로서 패키징 내에서 산소 장벽의 발달에 역할을 한다. 이를 응용분야 모두에 대해서, 중합체 매트릭스에 신속하게 분산될 수 있는 높은 애스펙트비의 판상이 바람직하지만, 용이하게 달성 가능하지 않다. 음이온(음이온의 대칭 및 전하)은 LDH 결정의 핵화 및 성장에 결정적인 역할을 한다. 속성상 아주 흔한 탄산염 이온은 LDH의 층간 대칭과 잘 정합하는 $\text{D}_{3\text{h}}$ 대칭을 갖고, 또한 다른 음이온에 비해서 더 높은 전하 밀도를 갖는다. 그 결과, LDH는 다른 이온에 비해서 탄산염 이온을 선호하고, 이것은 층의 규칙적인 적층을 매개한다. 도 1a 및 도 1b의 SEM은 각각 음이온 교환 및 공동-침전을 통해서 생성된 Mg/Al-탄산염 LDH를 나타낸다.

[0023] 본 실시형태와 대조적으로, LDH는 공동-침전 수법에 의해 통상 제조되며, 이때 금속염의 균질한 혼합 용액이 혼입될 과량의 게스트 음이온 및 수산화나트륨을 함유하는 다른 용액에 첨가된다. 이 방법으로부터 수득된 LDH는 항상 신속한 다중의 핵화 및 결정화 이벤트로 인해 서브마이크론 크기를 가진 결정자를 나타낸다. 공동-침전된 결정이 대략 1 내지 10 이하의 애스펙트비를 가질 수 있다. 이것은 결정이 좁은 전폭(breadth)을 갖고 c 축을 따라 우선적으로 성장하는 것을 나타낸다. 이것은 음이온과 양이온 둘 다의 높은 파포화 및 반응기 내 혼합 구역에서의 많은 결정의 신속한 핵화의 반영이다.

[0024] 예시를 위하여, 공동-침전 및 음이온 교환 방법에 의해 제조된 Mg/Al-CO₃ LDH 샘플의 SEM 화상이 도 1a 및 도 1b에 제공된다. 도시된 바와 같이, 이를 입자는 불규칙한 두꺼운 응집체이다. 이 두께의 결과로서, 애스펙트비는 Mg/Al-CO₃ LDH 샘플에 대해서 낮다. 이와 대조적으로, 도 2a 및 도 2b에 도시된 바와 같이 생성된 Mg/Al-아다만타노에이트 LDH의 SEM 현미경 사진은 Mg/Al-CO₃보다 훨씬 적은 두께를 갖는 시트 형상 층을 묘사한다. 이를 줄여든 두께에 비추어, 이를 Mg/Al-아다만타노에이트 LDH 입자는 높은 애스펙트비를 갖는다.

실시예

[0026] 기재된 실시형태는 이하의 실시예에 의해 더욱 명확해질 것이다.

실시예 1

층상 이중 수산화물의 제조

[0029] 하나의 전형적인 제조에 있어서, 95g의 탈이온수 중 5 그램(g)의 Mg(OH)₂를 용해시킴으로써 Mg(OH)₂의 5 중량% 용액을 제조하였다. 이것에 3.36g의 Al(OH)₃를 첨가하여 2의 Mg/Al 몰비를 부여하였다. 이어서, 동일 용액(Al/아다만탄 몰비 = 1)에 9.31g의 아다만탄 카복실산을 첨가하고, 얻어진 반응 혼합물을 실온에서 1시간 동안 격렬하게 교반하였다. 그 후, 용액을 텤플론(Teflon) 라이닝된 오토클레이브에 옮기고, 24시간(h) 동안 150°C에서 가열하였다. 초기 반응 혼합물 및 최종 여과액의 pH를 측정하여 각각 9.5 및 8.6임을 확인하였다. 또 다른 세트의 실험에서, 5의 Mg/Al 몰비를 취함으로써 상기 절차를 반복하였다. 반응이 끝난 후에, 생성물을 물로 철저하게 세척하고 65°C에서 건조시켰다.

[0030] 비교를 위하여, Mg/Al-NO₃ LDH(Mg/Al 몰비= 2)를 금속 질산염으로부터 시작하는 더욱 통상인 암모니아 석출 방법에 의해 합성하였다.

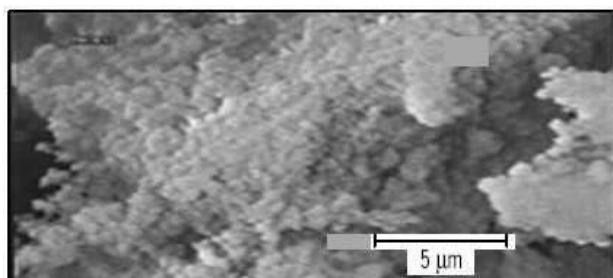
[0031] 합성된 그대로의 LDH의 PXRD 패턴이 도 3에 부여되고, 20.84Å에서의 기저 반사(001)가 충간 내에서 아마만탄 이온의 이중층 배열에 대응하는 것을 나타낸다. (001)의 서브다중약수는 더 높은 2θ에서 보인다. 아다만토산의 삽입은 도 4에 도시된 바와 같이 IR 스펙트럼으로 더욱 특성규명되었다. 1517 cm⁻¹ 및 1395 cm⁻¹에서의 진동은 COO⁻기의 반대칭(anti-symmetric) 및 대칭 신축 진동에 상당한다. 2901 cm⁻¹ 및 2847 cm⁻¹에서의 진동은 C-H 진동에 대한 것이다. 4302 cm⁻¹ 진동은 충간 내에서 삽입된 물 분자를 갖는 층 금속 수산화물의 수소 결합에 기인한 것이다.

[0032] Mg/Al-아다만타노에이트 LDH의 ¹H 및 ¹³C 고체-상태 NMR 스펙트럼이 기록되었고, 각각 도 5 및 도 6에 부여된다. 더 낮은 ppm 값에서 도 5의 ¹H 스펙트럼에서의 4개의 첨예한 피크는 아다만탄 고리에 존재하는 수소에 기인한 것이다. 3.8 ppm 및 4.8 ppm에서의 피크는 각각 삽입된 물과 금속 수산화물의 수소에 기인한 것이다. 도 6을 참조하면, Mg/Al-아다만타노에이트의 ¹³C NMR 스펙트럼은 29.5 ppm, 37.3 ppm, 40.6 ppm 및 42.8 ppm에서의 4개 피크를 나타내며, 이들은 아다만탄 분자에 존재하는 4개의 상이한 탄소에 기인한 것이다. 186.98 ppm에서의 피크는 카복실레이트기의 탄소에 기인한 것이다. 합성된 그대로의 LDH의 주사 전자 현미경(SEM) 화상은 층상 재료의 전형적인 판상 형태를 보인다(도 2a 및 도 2b).

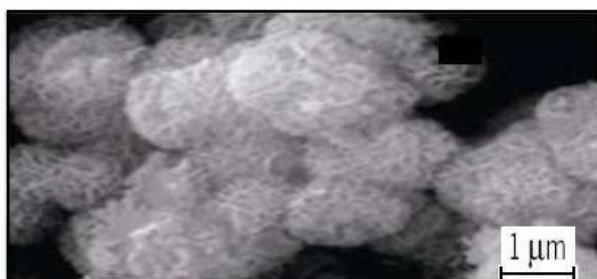
[0033] 청구된 주제의 정신과 범위로부터 벗어나는 일 없이 각종 변형 및 변경이 본 명세서에 기재된 실시형태에 대해서 이루어질 수 있음은 당업자에게 명백할 것이다. 따라서, 본 명세서는, 그러한 변형 및 변경이 첨부된 청구범위 및 그 등가물의 범위 내에 있는 한, 본 명세서에 기술된 다양한 실시형태의 변형 및 변경을 포함하는 것으로 의도된다.

도면

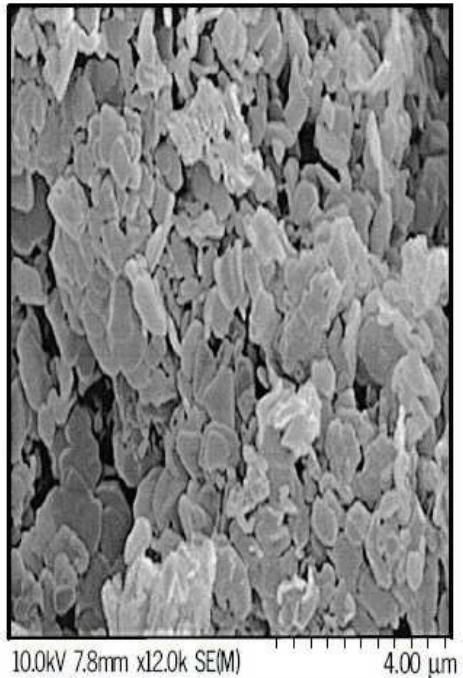
도면 1a



도면 1b



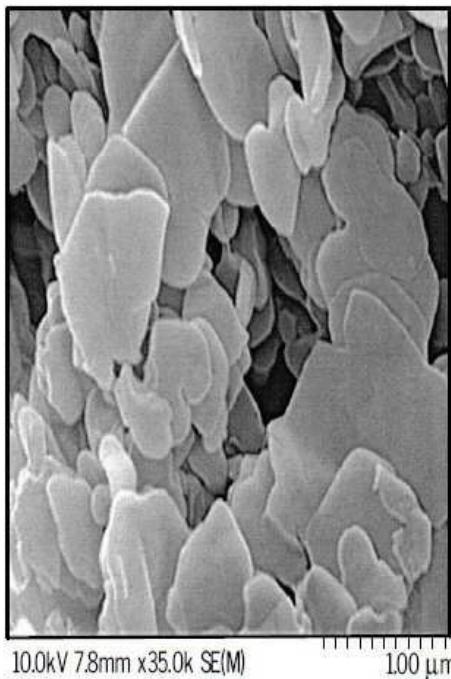
도면2a



10.0kV 7.8mm x12.0k SE(M)

4.00 μm

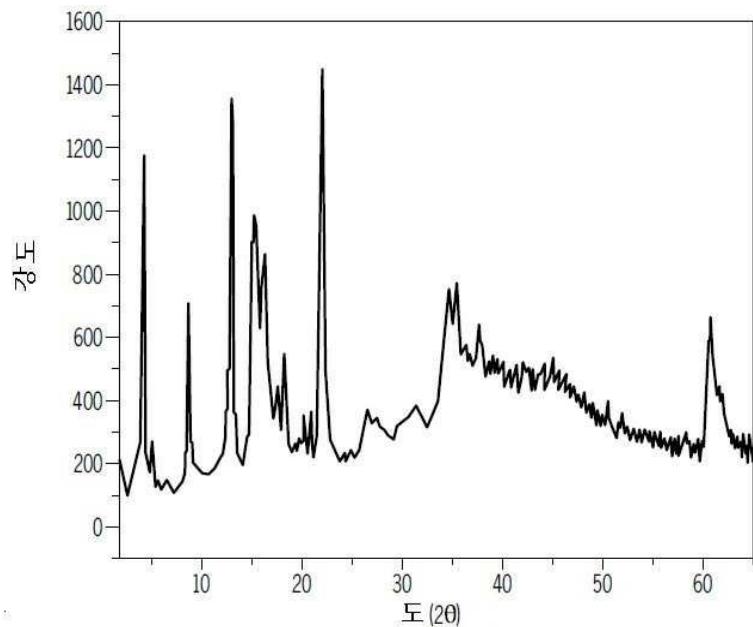
도면2b



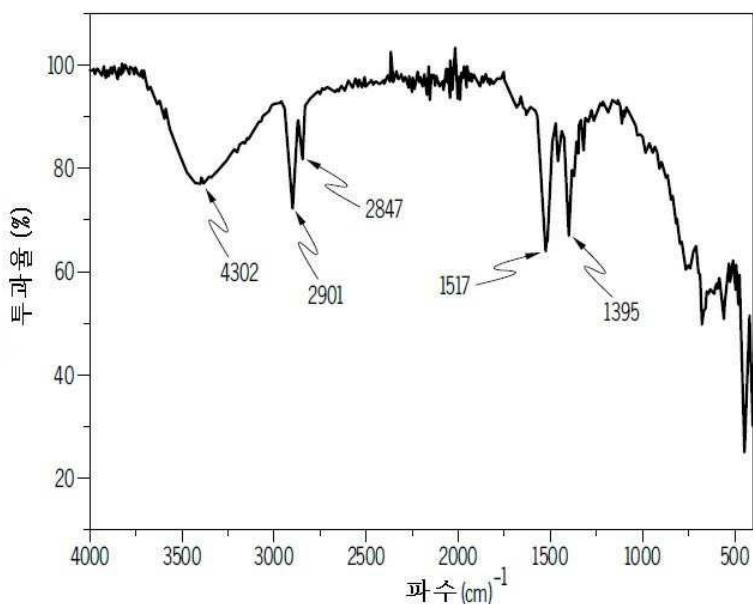
10.0kV 7.8mm x35.0k SE(M)

100 μm

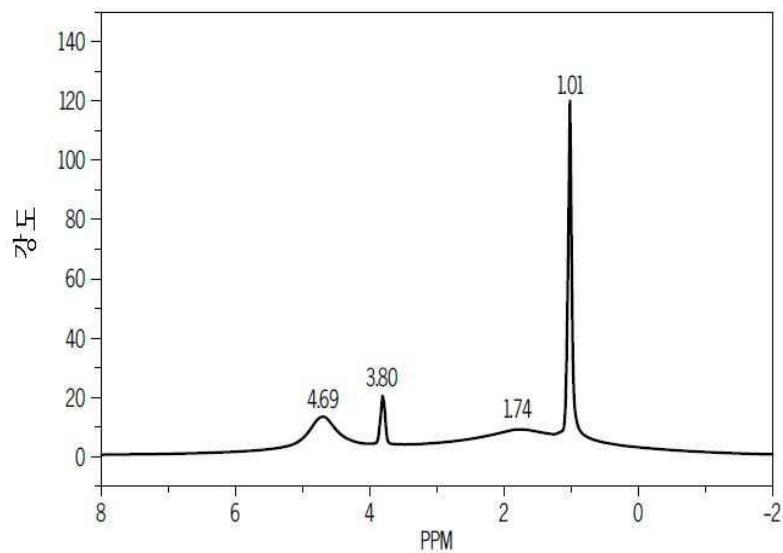
도면3



도면4



도면5



도면6

