



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년11월23일
(11) 등록번호 10-0995982
(24) 등록일자 2010년11월16일

(51) Int. Cl.

B01J 21/08 (2006.01) B01J 35/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0117143

(22) 출원일자 2008년11월24일

심사청구일자 2008년11월24일

(65) 공개번호 10-2010-0058372

(43) 공개일자 2010년06월03일

(56) 선행기술조사문헌

KR100747074 B1

(73) 특허권자

서울대학교산학협력단

서울 관악구 신림동 산 56-1

(72) 발명자

장정식

서울특별시 관악구 신림동 산 56-1 서울대학교 화
학생물공학부

이경진

서울특별시 관악구 신림동 산 56-1 서울대학교 화
학생물공학부

민사훈

서울특별시 관악구 신림동 산 56-1 서울대학교 화
학생물공학부

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 변종진

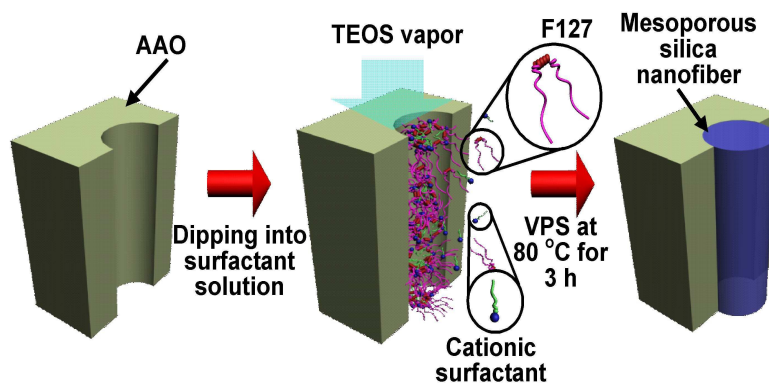
(54) 경질 주형안에서 제조된 메조 기공 실리카 나노 섬유를 이용한 촉매로의 응용 및 이의 촉매 활성도 조절

(57) 요약

본 발명은 경질 주형 안에서 제조된 메조 기공 실리카 나노 섬유의 촉매로의 응용에 관한 것으로서, 경질 주형 안에서 메조 기공 실리카 나노 섬유에 촉매 역할을 할 수 있는 관능기를 도입하고, 이를 다양한 유기 합성 반응의 고 효율 촉매로써의 응용이 가능한 메조 기공 실리카 나노 섬유를 제조하는 방법을 제공한다.

본 발명에 따르면, 제조된 메조 기공 실리카 나노 섬유에 다양한 관능기를 도입할 수 있으므로, 다양한 반응에 응용될 수 있는 이종 촉매 (heterogeneous catalyst)를 제조할 수 있으며, 촉매 회수를 통하여 재활용 할 수 있다. 또한, 높은 표면적과 기공에의 접근성이 용이 하므로, 이종 촉매 (heterogeneous catalyst)의 단점인 반응 속도 측면을 획기적으로 개선할 수 있으며, 메조 기공 실리카 나노 섬유의 메조 기공 구조를 조절함에 따라, 촉매의 활성도를 조절할 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 400-2008-0087

부처명 지식경제부

연구관리전문기관

연구사업명 차세대소재성형기술개발사업

연구과제명 센서용 고감응 고분자 복합재 트랜스듀서개발

기여율

주관기관 서울대학교

연구기간 2008년 07월 01일 ~ 2009년 06월 30일

특허청구의 범위

청구항 1

경질 주형에 이중 계면활성제 용액을 도입한 후, 실리카 전구체를 기상 증으로 도입하여 메조 기공 실리카 나노 섬유를 제조하는 단계;

제조된 메조 기공 실리카 나노 섬유를 회수하는 단계; 및,

회수된 메조 기공 실리카 나노 섬유에 실란 커플링제를 이용하여 촉매 반응점을 도입하는 단계로 구성되어 있음을 특징으로 하는 메조 기공 실리카 나노 섬유 촉매의 제조 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 경질 주형에 이중 계면활성제 용액을 도입한 후, 실리카 전구체를 기상 증으로 도입하여 메조 기공 실리카 나노 섬유를 제조하는 단계에서는 사용되는 이중의 계면 활성제 중, 양이온계 계면 활성제의 종류를 변환시켜 메조 기공 실리카 나노 섬유의 구조를 조절함을 특징으로 하는 메조 기공 실리카 나노 섬유 촉매의 제조 방법

청구항 3

제 1항에 있어서, 경질 주형에 이중 계면활성제 용액을 도입한 후, 실리카 전구체를 기상 증으로 도입하여 메조 기공 실리카 나노 섬유를 제조하는 단계에서는 사용하는 계면 활성제 용액의 농도가 각 계면활성제의 CMC 이상인 것을 특징으로 하는 메조 기공 실리카 나노 섬유 촉매의 제조 방법

청구항 4

제 1항에 있어서, 경질 주형에 이중 계면활성제 용액을 도입한 후, 실리카 전구체를 기상 증으로 도입하여 메조 기공 실리카 나노 섬유를 제조하는 단계에서는 기상 반응 온도가 섭씨 50 도에서 100 도 임을 특징으로 하는 메조 기공 실리카 나노 섬유 촉매의 제조 방법

청구항 5

제 1항에 있어서, 경질 주형에 이중 계면활성제 용액을 도입한 후, 실리카 전구체를 기상 증으로 도입하여 메조 기공 실리카 나노 섬유를 제조하는 단계에서는 기상 반응 시간이 1시간에서 24 시간임을 특징으로 하는 메조 기공 실리카 나노 섬유 촉매의 제조 방법

청구항 6

제 1항에 있어서, 제조된 메조 기공 실리카 나노 섬유를 회수하는 단계에서는 경질 주형을 제거하는 용액으로 1 M 에서 10 M 사이의 염산 수용액을 사용함을 특징으로 하는 메조 기공 실리카 나노 섬유 촉매의 제조 방법

청구항 7

제 1항에 있어서, 제조된 메조 기공 실리카 나노 섬유를 회수하는 단계에서는 계면활성제를 제거하기 위한 열처리 공정시 열처리 온도가 섭씨 300 도에서 600 도 임을 특징으로 하는 메조 기공 실리카 나노 섬유 촉매의 제조 방법

청구항 8

제 1항에 있어서, 제조된 메조 기공 실리카 나노 섬유를 회수하는 단계에서는 계면활성제를 제거하기 위한 열처리 공정시 열처리 시간이 1시간에서 4시간임을 특징으로 하는 메조 기공 실리카 나노 섬유 촉매의 제조 방법

청구항 9

제 1항에 있어서, 회수된 메조 기공 실리카 나노 섬유에 실란 커플링제를 이용하여 촉매 반응점을 도입하는 단계에서는 실란 커플링제 사용을 통한 염기성 촉매의 제조, HClO4 와의 반응을 통한 산성 촉매의 제조가 가능함을 특징으로 하는 메조 기공 실리카 나노 섬유 촉매의 제조 방법

청구항 10

삭제

청구항 11

제 1항에 있어서, 경질 주형에 이중 계면활성제 용액을 도입한 후, 실리카 전구체를 기상 증으로 도입하여 메조 기공 실리카 나노 섬유를 제조하는 단계에서는 메조 기공 실리카 나노 섬유의 구조를 조절함에 따라, 촉매의 산성도 혹은 염기성을 조절할 수 있음을 특징으로 하는 메조 기공 실리카 나노 섬유 촉매의 제조 방법

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 다양한 관능기를 도입한 경질 주형 안에서 제조된 메조 기공 실리카 나노 섬유를 이용하여 고효율의 이중 나노 촉매를 제조하는 방법에 관한 것으로, 제조된 메조 기공 실리카 나노 섬유에 다양한 방법을 통하여 촉매로써 작용할 수 있는 관능기를 도입하고, 메조 기공 실리카 나노 섬유의 기공 구조를 조절함에 따라, 촉매의 활성도를 조절할 수 있는 방법을 제시한다.

배경기술

[0002] 메조 기공 물질은 2 ~ 50 nm의 균일한 기공을 갖는 것으로서, 최근에 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 메조 기공 물질은 넓은 표면적과 높은 기공 부피를 갖으므로 흡착제, 이중 촉매 물질, 촉매 지지체 등에 사용 가능하고, 연료 전지, 태양 전지 등의 전극 물질 지지체로 적용되어 높은 효율을 유도할 수 있으며, 저유전체로써의 적용에도 많은 연구가 진행되고 있다.

[0003] 초기에는 계면 활성제의 종류 및 농도를 변화 시키며, 메조 기공 물질들의 구조 변화 등을 추적하고, 이를 이용하여 얻을 수 있는 효과들을 관찰하는 다소 추상적인 연구들이 진행되었으나, 최근에는 메조 기공 물질들을 이용한 실제적인 적용에 관한 연구가 진행되고 있다. 특히, 메조 기공의 외형을 나노 단위로 조절한다면, 많은 장점을 가질 수 있으므로, 이에 관한 연구가 진행되고 있다. 외형이 일정하게 유지된 메조 기공 나노 물질은 입자형태, 섬유 형태, 튜브 형태, 필름 형태 등이 보고되고 있으며, 그 중 AAO와 같이, 배향성 있는 균일한 기공을 가진 경질 주형을 이용하여, 그 안에서 메조 기공 실리카 나노 섬유를 제조하는 기술에 대한 연구가 최근 활발하게 진행중이다.

[0004] 메조 기공 나노 물질들은 높은 표면적을 가지므로, 촉매 지지체 및 촉매로의 응용에 관한 연구가 많이 진행되었다. 메조 기공 물질에 다양한 실란 커플링제를 도입하여 염기 촉매 혹은 산 촉매로의 응용을 시도 하였으며, 메조 기공 물질에 나노 단위의 금속 입자를 도입하여 이를 촉매로써 응용하고자 하는 시도가 계속되었다.

[0005] 하지만 메조 기공 물질에 다양한 촉매를 도입한다고 해도, 반응 물질의 접근성과 생성 물질의 탈착 속도가 유지되지 않으면 촉매의 활성도가 급감하게 되는 단점을 갖는다. 따라서, 최근에는 이러한 단점을 극복하고자 메조 기공 물질의 외형이 나노 단위로 유지되는 물질들을 개발하여 이를 촉매로써 응용하고자 하는 시도들이 계속되고 있다. 메조 기공 나노 플레이트, 메조 기공 마이크로 입자 등을 이용한 촉매로써의 응용이 보고 되었으며, 이는 기존의 메조 기공 물질들에 비하여 높은 촉매 효율을 갖는다. 이처럼 메조 기공 나노 물질의 외형을 나노 및 마이크로 단위로 조절한다면, 반응물의 접근성과 생성물의 탈착 속도를 높일 수 있으므로 고효율의 이중 촉매를 제조할 수 있다.

[0006] 메조 기공에 도입되는 촉매 활성점의 밀도를 조절하여, 촉매의 염기성이나 산성을 조절하는 시도도 보고되고 있다. 예를들면, 일반적으로 Knoevenagel condensation 이나 Micheal addition과 같은 유기 합성 반응은 강염기의 촉매가 유리한 반면, Henry reaction과 같은 반응은 약염기 촉매가 선택성 측면에서 유리하다. 따라서, 메조 기공에 도입된 실란 커플링제의 종류 및 농도 등을 조절하여 목적 특이성을 갖는 메조 기공 나노 촉매의 개발이 시도된 바 있다.

[0007] 이와 같이 메조 기공 나노 물질의 촉매로써의 응용이 활발하게 진행되고 있는 반면에, 메조 기공 나노 섬유를 이용한 촉매로써의 응용에 관한 연구는 상대적으로 미흡한 실정이다. 일반적으로 나노 섬유는, 나노 플레이트나 나노 입자에 비해 외형의 표면적이 상대적으로 낮으므로, 이를 이용하여 제조된 나노 촉매는 그 활성도가

기준에 것에 비하여 낮을 것으로 생각된다. 하지만, 나노 섬유 안에서의 메조 기공 구조를 효과적으로 조절한다면, 반응물의 접근성과 생성물의 탈착 속도를 증가시킬 수 있어, 기존에 보고된 촉매 활성도에 비하여 높은 활성도를 얻을 수 있다.

- [0008] 또한 메조 기공 촉매 물질의 활성도 (산성, 염기성)를 조절하고자 함에 있어, 기존의 방법은 복잡할 뿐 아니라, 다양한 화학 반응이 동반되어야 하는 단점이 있다. 하지만, 메조 기공 나노 섬유를 사용한다면, 비교적 간단한 방법으로 메조 기공 물질의 메조 기공 구조를 조절함에 따라, 촉매의 활성도 (염기성, 산성)를 조절할 수 있는 장점을 갖는다.
- [0009] 따라서, 메조 기공 나노 섬유를 이용한 촉매로서의 응용에 관한 연구 및 이를 이용한 촉매 활성도의 조절에 대한 개발이 강력히 요구되고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0010] 본 발명의 목적은 지금까지 보고된 바 없는 메조 기공 나노 섬유의 촉매로서의 응용에 관한 방법을 제공하는 데 있다.
- [0011] 본 발명의 목적은 또한, 상기 메조 기공 나노 섬유를 고효율 촉매로의 응용 및 이의 촉매 활성도 조절을 위한 메조 기공 나노 섬유의 메조 기공 구조를 조절하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0012] 본 발명자들은 수많은 실험과 심도있는 연구를 거듭한 끝에, 메조 기공 나노 물질의 촉매로서의 응용에 이제껏 사용되었던 마이크로 입자 및 나노 플레이트와는 다르게, 메조 기공 나노 섬유 내부의 메조 기공 구조를 효과적으로 조절하면 촉매 활성도가 조절 가능한 새로운 개념의 메조 기공 나노 촉매를 개발할 수 있음을 확인하고 본 발명에 이르게 된다.

과제 해결수단

- [0013] 본 발명은 10 나노미터에서 500 나노미터의 실린더 형태의 기공을 가지는 경질 주형에 두 종류의 계면활성제를 도입한 후, 실리카 전구체인 테트라에틸오르소실리케이트를 기상으로 도입하여 경질 주형 기공 안쪽에 메조 기공 실리카 나노 섬유를 제조하고, 이후 관능기 도입을 통하여 메조 기공 실리카 나노 섬유 촉매를 제조함을 내용으로 한다.
- [0014] 본 발명에 따른 기상 반응을 통한 메조 기공 실리카 나노 섬유 촉매의 제조 방법은,
- [0015] (A) 경질 주형에 이중 계면활성제 용액을 도입한 후, 실리카 전구체를 기상 중으로 도입하여 메조 기공 실리카 나노 섬유를 제조하는 단계;
- [0016] (B) 제조된 메조 기공 실리카 나노 섬유를 회수하는 단계; 및,
- [0017] (C) 회수된 메조 기공 실리카 나노 섬유에 촉매 반응점을 도입하는 단계; 및,
- [0018] (D) 메조 기공 나노 섬유 촉매를 이용하여 유기 합성 반응의 촉매로 응용하는 단계로 구성되어 있다.

효과

- [0019] 본 발명에 따른 메조 기공 실리카 나노 섬유의 촉매로서의 응용 및 그 메조 기공의 구조를 조절하여 촉매 활성도를 조절하는 방법은 여지껏 보고된 바 없는 전혀 새로운 방법으로서, 계면활성제 조절을 통한 메조 기공 나노 섬유의 구조 조절을 통해 고효율 촉매 및 활성도 조절 가능한 촉매를 제조하는 방법을 제공한다. 특히 본 발명은 경질 주형 안에서 제조된 메조 기공 실리카 나노 섬유의 응용에 새로운 가능성을 제시한다. 플루로닉 계열과 양이온 계열의 2종 계면 활성제를 사용하고, 양이온 계열의 계면활성제의 체인 길이를 조절함에 따라 메조 기공 구조를 용이하게 조절할 수 있다는 장점이 있다. 메조 기공 구조를 나노 섬유의 축방향에 대하여 수직으로 정렬함으로써 반응물의 접근성 및 생성물의 탈착 속도를 극대화 하여 고효율의 강염기 이중 촉매를 제조할 수 있으며, 셀룰러 메조 폼 형태의 나노 섬유를 촉매로 응용함으로써, Henry reaction과 같은 약염기 촉매를 필요로 하는 유기 반응에 이용할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0020] 단계 (A)에서 사용되는 이중 계면활성제의 경우, 플루로닉 계열의 F series와 양이온 계면활성제를 사용하며, 양이온 계면활성제의 경우 ODTAB (octadecyl trimethylammonium bromide), CTAB (hexadecyl trimethylammonium bromide), TTAB (tetradecyl trimethylammonium bromide), DTAB (dodecyltrimethylammonium bromide), DeTAB (decyltrimethylammonium bromide), OTAB (octadecyl trimethylammonium bromide) 등이 사용 가능하다.
- [0021] 상기 용액의 농도 및 다중 계면활성제의 함량에는 크게 제약이 있는 것은 아니며, 용액을 제조하였을 때, 젤이 아닌 액상의 형태로 남아 있으면 모두 적용 가능하고, 바람직하게는 각 계면활성제의 CMC 농도 이상을 충족시켜 주는 것이 바람직하다.
- [0022] 기상 반응을 유도할 때의 반응 온도에는 특별히 제한이 있는 것은 아니며, 실리카 전구체가 기상으로 증발 할 수 있을 정도의 온도를 사용할 수 있다. 본 발명에서는 섭씨 50도에서 100도까지가 바람직하다.
- [0023] 기상 반응의 시간에 특별히 제한이 있는 것은 아니며, 본 발명에서는 1 시간에서 24시간이 바람직하다.
- [0024] 단계 (B)에서 경질 주형을 제거하는 방법에 특별히 제한이 있는 것은 아니며, 본 발명에서는 염산 등의 산이나 수산화나트륨 등의 염기 용액이 바람직하다. 이러한 산, 염기 농도에는 특별히 제한이 있는 것은 아니며, 본 발명에서는 1 M에서 10 M 까지가 바람직하다.
- [0025] 계면활성제를 제거하고자 할 때, 사용되는 열처리 방법에 크게 제약이 있는 것은 아니나, 메조 기공 실리카의 구조가 유지되고, 계면활성제 만을 선택적으로 제거할 수 있는 공기 중에서의 섭씨 300도에서 600도 하 1시간에서 4시간 열처리가 바람직하다.
- [0026] 단계 (C)에서 도입되는 촉매의 종류에 크게 제약이 있는 것은 아니며, 관능기를 함유하는 실란 커플링제의 도입, HClO₄와의 반응을 통한 관능기 도입, 금속 촉매 도입을 통한 반응점 도입 등이 바람직하다.
- [0027] 실란 커플링제 도입시 실란 커플링제 종류에 크게 제약이 있는 것은 아니나, 촉매로써의 역할을 할 수 있는 관능기를 포함하고 있어야 하며, 본 발명에서는 아민 관능기 등 질소 관능기를 갖는 실란 커플링제가 바람직하다.
- [0028] 단계 (D)에서 이용되는 유기 합성 반응의 경우 특별히 제약이 있는 것은 아니며, 제조된 촉매의 종류에 따라 다양한 반응이 적용 가능하다. 또한, 유기 반응의 종류 따라 메조 기공 나노 섬유 구조의 메조 기공 구조에 최적 조건이 존재함을 알 수 있었다.
- [0029] 본 발명에서는 또한 메조 기공 나노 섬유의 메조 기공 구조를 조절함에 따라 그 촉매의 활성화도 조절에 관한 것이다. 나노 섬유의 축방향에 수직으로 메조 기공을 정렬함으로써 반응물의 흡착 및 생성물의 탈착이 매우 용이한 얇은 기공을 제조하여 고 효율의 촉매로써의 역할을 할 수 있고, 셀룰러 메조 폼 형태의 메조 기공을 제조함에 따라 약염기성의 메조 기공 나노 섬유 촉매를 제조할 수 있다. 메조 기공 나노 섬유를 제조할 때 사용된 계면활성제의 종류를 바꾸는 단순한 작업으로, 기존에 복잡한 화학반응을 통하여 조절하였던 산도 및 염기도를 쉽게 조절할 수 있는 공정상의 장점을 제공한다.
- [0030] [실시예]
- [0031] 이하 실시예를 참조하여 본 발명의 구체적인 예를 설명하지만, 본 발명의 범주가 그것에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0032] [실시예1]
- [0033] 경질 주형을 F127 4 g CTAB 2.73 g, 염산 0.3 g, 물 17.5 g, 에탄올 2.3 g으로 구성된 계면활성제 용액에 넣어 기공 직경 약 150 나노미터, 두께 60 마이크로미터, 13 밀리미터 크기의 AAO 경질 주형 안에 계면활성제의 자가 조립을 유도한다. 도 1에서 제시된 바와 같이 상기 경질 주형을 닫힌 계에 넣고 0.1 g의 실리카 전구체를 도입하여 섭씨 80도의 항온기에 넣어 기상 반응을 실행한다. 2 시간 반 정도의 반응 시간 후에 상기 닫힌 계에서 경질 주형을 수거한 후, 이를 3 M 농도의 염산 용액에 넣어 경질 주형을 제거한다. 이 후 자연 침전 과정을 거치고 남은 용액을 수거하면 가루 형태의 메조 기공 실리카 나노 섬유를 얻을 수 있다. 수거된 메조 기공 실리카 나노 섬유는 계면활성제의 제거를 위해 열처리를 수행하며 공기 분위기, 섭씨 400도에서 2시간 동안 열처리 수행한다. 도 2에 제시된 투과전자현미경 사진과 같이 나노 섬유의 직경은 경질 주형 기공 직경과 유사한 150 나노 미터인 것이 관찰 되었으며, 길이는 경질 주형의 두께와 같은 60 마이크로 이고, 내부에 메조 기공이 형성되어 있음을 알 수 있다. 또한 메조 기공의 배향성은 나노 섬유의 축 방향과 수직으로 이루어져 있음을 도 3에 제시된 그림을 통하여 알 수 있다. 상기 조건에서 제조된 메조 기공 나노 섬유의 질소 흡/탈착 등온선과 기공

크기 분포도는 도 4에 제시되어 있는 바와 같으며, BET 표면적은 $651 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 측정 되었고 기공 크기는 약 9 나노미터로 측정되었다. 위의 메조 기공 실리카 나노 섬유에 촉매 반응점을 도입하고자 메조 기공 실리카 나노 섬유 50 mg에 0.1 g의 3-아미노프로필트리메톡시실란을 25 ml의 톨루엔에 같이 도입하고 섭씨 110 도에서 6시간 동안 반응한다. 이를 에탄올을 통하여 회석하고 건조하여 가루 형태의 염기성 메조 기공 나노 섬유 촉매를 얻을 수 있고, 이를 적외선 분광법을 통하여 분석하면, 도 5와 같이 아민 관능기가 성공적으로 도입 되었음을 알 수 있다. 또한 이러한 반응을 통하여 메조 기공 구조 및 나노 섬유의 외형에는 변화가 없음을 SAXS 및 투과 전자 현미경을 통하여 확인할 수 있었다. 이의 염기성 촉매로써의 촉매 활성도를 확인하고자, 4 mmol의 벤조알데히드와 에틸 시아노아세테이트 및 2 ml의 톨루엔이 함유된 용액에 5 mg 의 아미노 메조 기공 실리카 나노 섬유 촉매를 넣고 상온에서 반응하여 Knoevenagel 축합 반응의 반응 활성도를 추적하였다. 그 결과는 도 6과 같으며, 20분 이내에 85 % 정도의 반응물이 반응하였으며, 이는 기존에 같은 종류의 반응에 대하여 보고된 메조 기공 물질의 촉매 활성도에 비교하였을 때, 가장 높은 촉매 활성도를 보이고 있다. 최종 변환율은 약 99 % 정도 되었으며, 선택성 또한 100 % 인 것으로 측정되었다. 촉매 수명은 120 시간까지 유지 되었으며, 재활용 실험을 수행하였을 때, 10 번 정도 까지 촉매 수명이 유지되는 것을 알 수 있었다.

[0034] [실시예2]

[0035] 실시예 1과 마찬가지로 방법으로 하되, 양이온 계면활성제를 CTAB이 아닌 DTAB 을 2.31 g 첨가 하면, 도 7에 제시된 바와 같이 셀룰러 메조 폼 형태의 메조 기공 실리카 나노 섬유를 얻을 수 있었다. 표면적은 $736 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 측정 되었고, 기공 크기는 약 7.5 nm 정도로 관찰되었다. 이를 실시예 1과 같은 촉매 관능기 도입과정을 거쳐 실시예 1과 동일한 유기 반응에 대한 촉매 활성도를 추적하면 약 절반 정도의 촉매 활성도 (20분 반응시 40 % 변환율)를 보이고 있음을 알 수 있다. (도 6)

[0036] [실시예3]

[0037] 실시예 1과 마찬가지로 방법으로 하되 CTAB을 대체하여 양이온계 계면활성제인 ODTAB 을 1.3 g 첨가한 계면활성제 용액을 사용하면, 실시예 1과 비슷한 모양의 메조 기공 구조를 갖는 메조 기공 실리카 나노 섬유가 제조 되었으며, 기공 크기는 약 12 nm 정도 되었다. 이를 실시예 1과 같은 방법으로 촉매 관능기를 도입하고, 실시예 1과 동일한 유기 반응에 대한 촉매 활성도를 추적하면, 20분 반응시 약 70 % 의 반응율을 얻을 수 있었다.

[0038] [실시예4]

[0039] 실시예 1과 마찬가지로 방법으로 하되 CTAB을 대체하여 양이온계 계면활성제인 DeTAB을 2.1 g 첨가한 계면활성제 용액을 사용하여 메조 기공 실리카 나노 섬유를 제조하면 실시예 2와 유사한 셀룰러 메조 폼 형태의 내부 구조를 갖는 메조 기공 실리카 나노 섬유를 얻을 수 있다. 실시예 2와 비교 하였을 때, 표면적은 크게 변하지 않았으나, 기공 크기는 약간 줄어든 7 nm 로 관찰되었다. 이를 이용하여 실시예 1과 동일한 실란 커플링제 처리를 하고, 실시예 1에서 사용된 유기 반응 촉매로 사용하면 실시예 2와 비슷한 변환율을 얻을 수 있었다.

[0040] [실시예5]

[0041] 실시예 1과 마찬가지로 방법으로 하되, 계면활성제 용액 제조시 CTAB의 양을 2.0 g으로 해도, 실시예 1에서 얻어진 메조 기공 실리카 나노 섬유와 같은 표면적, 기공 크기, 메조 기공의 배향성을 갖는 메조 기공 실리카 나노 섬유가 얻어졌다. 또한 이를 이용하여, 실시예 1에서 제시된 실란 커플링제 도입 및 유기 합성 반응에서의 촉매 활성도 실험시, 실시예 1과 큰 차이가 없음을 알 수 있었다.

[0042] [실시예6]

[0043] 실시예 1과 동일한 방법으로 실험하되, 기상 반응을 섭씨 90도에서 실시하면, 실시예 1과 동일한 형태의 메조 기공 실리카 나노 섬유를 얻을 수 있다. 또한 이를 이용하여 실시예 1에서 제시된 실란 커플링제 처리를 시행하고, 실시예 1과 동일한 촉매 반응을 진행하면, 20분 반응시 약 85 %의 변환율을 갖는 것을 확인하였다.

[0044] [실시예7]

[0045] 실시예 1과 동일한 방법으로 실험하되, 기상 반응을 섭씨 70도에서 실시하면, 실시예 1과 동일한 형태의 메조 기공 실리카 나노 섬유를 얻을 수 있다. 또한 이를 이용하여 실시예 1에서 제시된 실란 커플링제 처리를 시행하고, 실시예 1과 동일한 촉매 반응을 진행하면, 실시예 1과 유사한 촉매 활성도를 얻을 수 있었다.

[0046] [실시예8]

- [0047] 실시예 1과 동일한 방법으로 실험하되, 기상 반응을 6시간 동안 진행하면, 실시예 1과 동일한 형태와 동일한 촉매 활성도를 갖는 메조 기공 실리카 나노 섬유를 제조할 수 있었다.
- [0048] [실시예9]
- [0049] 실시예 1과 동일한 방법으로 실험하되, 경질 주형 제거시 6 M 농도의 염산 용액을 사용하여 얻은 메조 기공 실리카 나노 섬유도 실시예 1과 동일한 형태 및 동일한 촉매 활성도를 갖는 것이 관찰 되었다.
- [0050] [실시예10]
- [0051] 실시예 1과 동일한 방법으로 실험하되, 계면활성제 제거를 위한 열처리 공정시, 섭씨 500도, 공기 분위기 하에서 2시간 동안 열처리를 수행하여도, 실시예 1과 동일한 형태의 메조 기공 실리카 나노 섬유를 얻을 수 있었다. 또한, 실시예 1과 동일한 공정으로 실란 커플링제를 처리하고, 같은 Knoevenage 축합 반응을 진행하였을 때, 실시예 1과 유사한 촉매 활성도를 관찰하였다.
- [0052] [실시예11]
- [0053] 실시예 1과 동일한 방법으로 실험하되, 계면활성제 제거를 위한 열처리 공정시, 섭씨 400도, 공기 분위기 하에서 5시간 동안 열처리를 수행하여도, 실시예 1과 동일한 형태의 메조 기공 실리카 나노 섬유를 얻을 수 있었다. 또한, 실시예 1과 동일한 공정으로 실란 커플링제를 처리하고, 같은 Knoevenage 축합 반응을 진행하였을 때, 실시예 1과 유사한 촉매 활성도를 관찰하였다.
- [0054] [실시예12]
- [0055] 실시예 1과 동일한 방법으로 실험하되, 메조 기공 실리카 나노 섬유에 촉매 반응점 도입 시, 실란 커플링제를 사용하지 않고 HClO4를 사용한다. 50 mg의 열처리된 메조 기공 실리카 나노 섬유에, 5 mg의 HClO4 70 % 수용액을 10 ml의 디에틸에테르에 넣고 섭씨 100도에서 24 시간 동안 반응하면 HClO4가 도입된 메조 기공 실리카 나노 섬유 촉매를 얻을 수 있다. 이 또한 적외선 분광법으로 성공적으로 도입되었음을 확인하였으며, 질소 흡착 거동, SAXS, 투과 전자 현미경 등으로 촉매 도입 전 후에도 나노 구조에는 크게 변화가 없음을 알 수 있었다. 제조된 HClO4가 첨가된 메조 기공 실리카 나노 촉매는 산 촉매로서의 역할을 하며, 알콜 계열의 아세틸레이션 반응의 효과적인 촉매로 사용될 수 있다. 벤질 알코올 10 mmol을 20 ml의 아세틸에시드에 넣고 10 mg의 촉매를 넣어 섭씨 110도에서 반응 시키면 약 10분 안에 90 % 이상의 변환율을 얻을 수 있었다. 이 또한 재활용이 5 번 이상 가능성이 확인되었고, 촉매 지속 시간은 120 시간 이상 유지되었다.
- [0056] [실시예13]
- [0057] 실시예 1과 2에서 사용된 촉매를 사용하되, 10 mmol의 아세틸알데히드와 20 mmol의 메틸렌디부틸레이트에 10 mg의 촉매를 넣어 반응을 진행하면, 실시예 1에서 사용된 촉매의 경우 20분 안에 80 % 이상의 변환율과, 90 % 이상의 최종 변환율을 보이는 반면, 실시예 2에서 사용된 촉매는 20분 안에 40 %의 변환율이 관찰되었다. 두 경우에서 모두 120 시간 이상의 촉매 유지시간, 10 번 이상의 재활용이 가능성이 확인되었다.
- [0058] [실시예14]
- [0059] 실시예 1과 2에서 사용된 촉매를 사용하되, 10 mmol의 벤조알데히드를 10 ml의 니트로메탄에 넣고 10 mg의 촉매를 도입하여, 90 도에서 반응을 진행 시키면 두 경우에서 모두 1시간 이후 90 % 이상의 변환율을 관찰할 수 있었다. 하지만, 생성물의 선택도를 확인하면, 실시예 2에서 사용된 촉매의 경우 90 % 이상의 선택도를 보이는 반면, 실시예 1에서 사용된 촉매는 약 70 % 정도의 선택도를 관찰하였다.

도면의 간단한 설명

- [0060] 도 1은 본 발명의 실시예 1에서 제시된 기상 반응을 통한 경질 주형 안에서의 메조 기공 실리카 나노 섬유를 제조하는 제조 공정에 대한 모식도이고;
- [0061] 도 2는 본 발명의 실시예 1을 통하여 제조된 메조 기공 실리카 나노 섬유의 투과 전자 현미경 사진이며;
- [0062] 도 3은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 메조 기공 실리카 나노 섬유의 구조를 나타내는 투과 전자 현미경 사진 및 모식도이고;
- [0063] 도 4는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 메조 기공 실리카 나노 섬유의 질소 흡/탈착 등온선 및 기공 크기 분포

도에 대한 그래프이고;

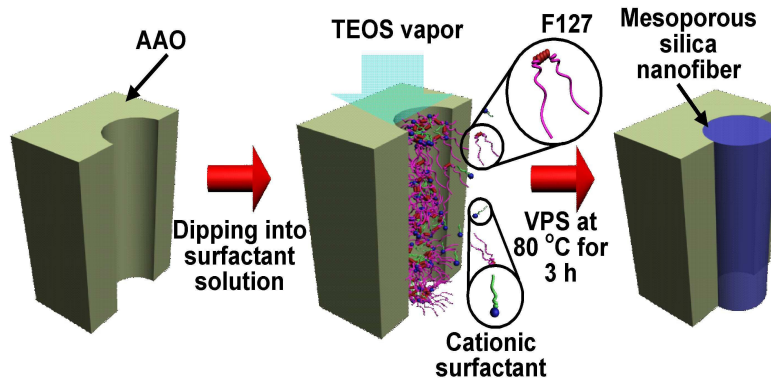
[0064] 도 5는 본 발명의 실시예 1에서 준비된 메조 기공 실리카 나노 섬유 및 열처리 후 메조 기공 실리카 나노 섬유, 실란 커플링제 도입 후의 메조 기공 실리카 나노 섬유의 적외선 분광 분석 그래프 이고;

[0065] 도 6은 본 발명의 실시예 1과 2에서 실험된 Knoevenagel 축합 반응의 시간에 따른 변환율에 관한 그래프 이며;

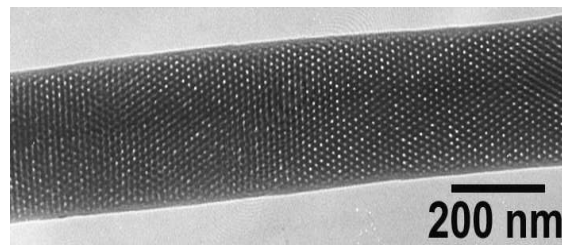
[0066] 도 7은 본 발명의 실시예 2에서 제조된 메조 기공 실리카 나노 섬유의 투과 전자 현미경 사진이다.

도면

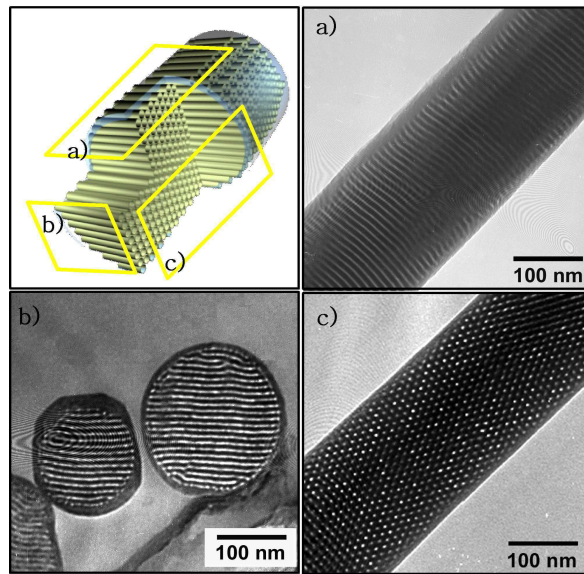
도면1



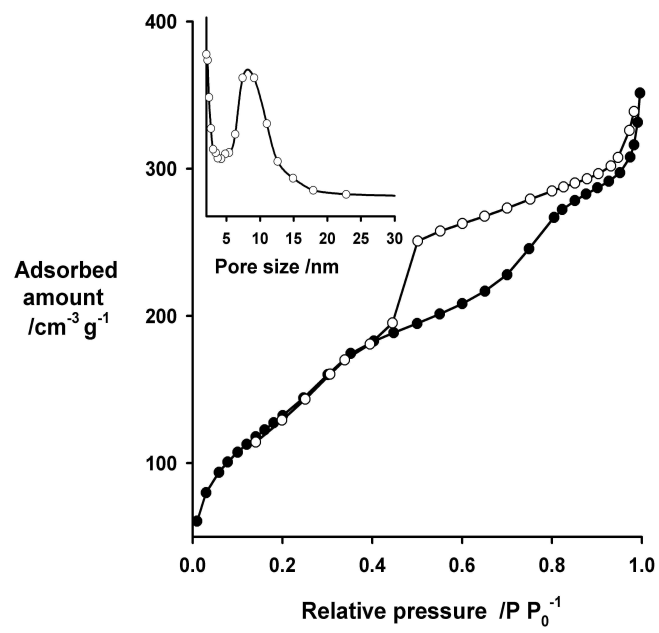
도면2



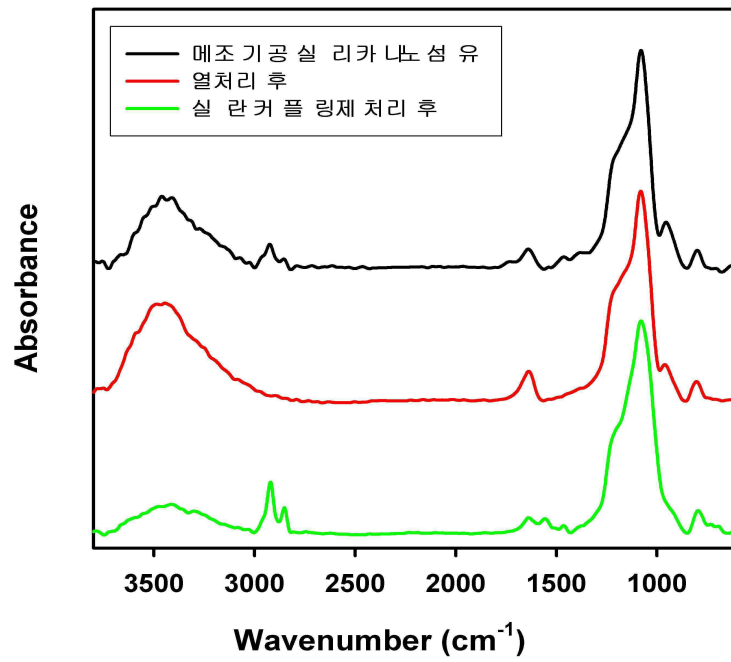
도면3



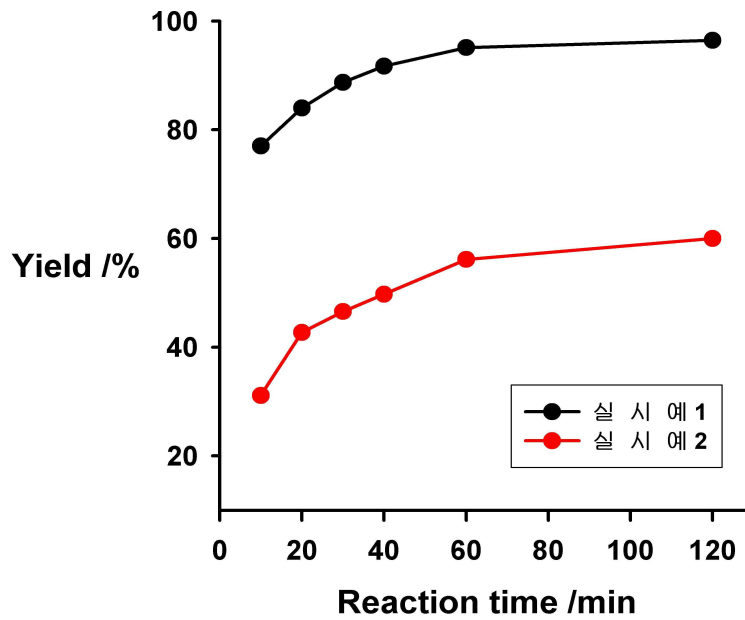
도면4



도면5



도면6



도면7

