(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년12월04일
(11) 등록번호 10-1925055
(24) 등록일자 2018년11월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/04 (2006.01) *B01D 53/02* (2006.01)
B01J 20/02 (2006.01) *B01J 20/30* (2006.01)
C08L 71/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/041 (2013.01)
B01D 53/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0072999
(22) 출원일자 2016년06월13일
심사청구일자 2016년06월13일
(65) 공개번호 10-2017-0140556
(43) 공개일자 2017년12월21일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020110047701 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
명지대학교 산학협력단
경기도 용인시 처인구 명지로 116 (남동, 명지대학교)
(72) 발명자
서정길
경기도 용인시 기흥구 동백8로 90, 2409-1001 (동백동, 백현마을모아미래도아파트)
히레마비시와나스
경기도 용인시 처인구 명지로 123, 604호
황순하
경기도 파주시 탄현면 풍덩이길 80-7
(74) 대리인
김웅, 김주형, 정진길

전체 청구항 수 : 총 9 항 심사관 : 김준일

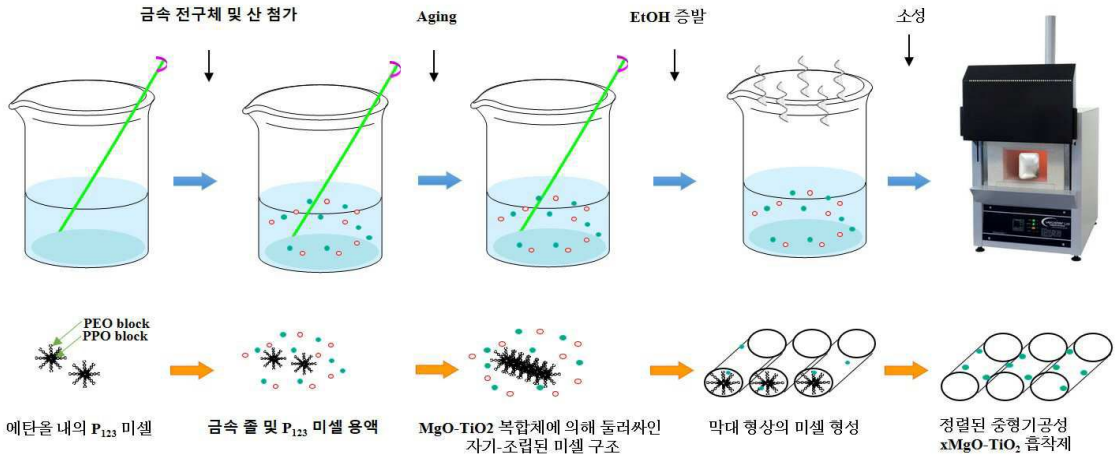
(54) 발명의 명칭 **산화마그네슘/산화타이타늄 복합체를 포함하는 이산화탄소 포집용 흡착제 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 이산화탄소 포집용 흡착제 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 넓은 표면적과 큰 기공 부피를 갖고 CO_2 흡착 성능이 우수한 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체를 포함하는 이산화탄소 포집용 흡착제 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 실온과 같은 저온에서도 안정적으로 CO_2 흡착을 할 수 있는 신규한 MgO 기반의 복합 금속 산화물이 제공된다. 본 발명에 따른 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체를 포함하는 이산화탄소 포집용 흡착제는 열안정성이 우수하고, 염기점 조절이 용이하여 다양한 분야에서 이산화탄소 포집을 위하여 사용될 수 있다. 또한, 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체의 금속 이온의 몰비를 조정하고, 모폴로지를 제어함으로써 넓은 표면적과 기공 부피를 갖고 강한 염기점을 갖는 이산화탄소 포집용 흡착제를 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 20/0211 (2013.01)
B01J 20/3042 (2013.01)
B01J 20/3057 (2013.01)
B01J 20/3078 (2013.01)
C08L 71/02 (2013.01)
B01D 2253/1124 (2013.01)
B01D 2257/504 (2013.01)
Y02C 10/08 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2015-0384
부처명 교육과학기술부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 일반연구자지원사업
연구과제명 기능성 Eutectic Mixture 함유 금손산화물을 이용한 중고온 이산화탄소 포집 기술 개발
기 여 율 1/1
주관기관 명지대학교
연구기간 2015.11.01 ~ 2016.10.31
공지예외적용 : 있음

명 세 서

청구범위

청구항 1

산화마그네슘/산화타이타늄 복합체를 포함하는 이산화탄소 포집용 흡착제로서,

상기 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체가 마그네슘 전구체 및 타이타늄 전구체를 포함하는 금속 전구체와 연성 템플릿(soft template)의 자기-조립(self-assembly)에 의해 형성된 중형기공성(mesoporous) 구조를 갖고,

상기 연성 템플릿이 폴리에틸렌글리콜-폴리프로필렌글리콜-폴리에틸렌글리콜이며,

마그네슘/타이타늄의 몰비가 3.0 내지 4.0인 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 포집용 흡착제.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 마그네슘 전구체가 질산마그네슘 6수화물 또는 초산마그네슘 4수화물이고, 타이타늄 전구체가 타이타늄 아이소프로폭사이드(titanium isopropoxide) 또는 타이타늄 테트라부톡사이드(titanium tetrabutoxide)인 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 포집용 흡착제.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체가 $MgTi_2O_4$의 결정상을 갖는 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 포집용 흡착제.

청구항 10

용매에 계면활성제를 용해시키는 단계;

상기 용매에 마그네슘 전구체 및 타이타늄 전구체를 포함하는 금속 전구체, 및 산을 첨가하고 교반하는 단계;

상기 용매를 증발시켜 상기 금속 전구체 및 계면활성제가 자기-조립(self-assembly)된 고체를 수득하는 단계; 및

상기 고체를 500℃ 이상에서 소성하여 계면활성제를 제거하는 단계

를 포함하는 이산화탄소 포집용 흡착제의 제조방법으로서,

상기 계면활성제가 폴리에틸렌글리콜-폴리프로필렌글리콜-폴리에틸렌글리콜이고,

상기 마그네슘 전구체 및 타이타늄 전구체를 마그네슘/타이타늄의 몰비가 3.0 내지 4.0가 되도록 첨가하는 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 포집용 흡착제의 제조방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 마그네슘 전구체가 질산마그네슘 6수화물 또는 초산마그네슘 4수화물이고, 타이타늄 전구체가 타이타늄 아이소프로폭사이드 또는 타이타늄 테트라부톡사이드인 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 포집용 흡착제의 제조방법.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

상기 용매가 에탄올, 메탄올, 아이소프로필 알코올 및 이들의 조합으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 포집용 흡착제의 제조방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

제 10 항에 있어서,

상기 산이 질산, 아세트산, 염산, 황산 및 이들의 조합으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 포집용 흡착제의 제조방법.

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

제 10 항에 있어서,

상기 교반을 4 내지 10시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 포집용 흡착제의 제조방법.

청구항 20

제 10 항에 있어서,

상기 소성을 4 내지 10시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 포집용 흡착제의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이산화탄소 포집용 흡착제 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 넓은 표면적과 큰 기공 부피를 갖고 CO_2 흡착 성능이 우수한 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체를 포함하는 이산화탄소 포집용 흡착제 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 화석연료의 연소(combustion) 과정에서 발생하는 이산화탄소(CO_2)는 지구 온난화의 주범인 것으로 알려져 있다. 이와 같은 이산화탄소 배출의 현실적인 대안은 이산화탄소 발생원으로부터 이산화탄소를 직접 제거할 수 있는 "이산화탄소 포집 및 저장(CO_2 capture and sequestration; CCS)" 기술로 귀결되고 있다.

[0004] CCS 기술 개발의 성패는 이산화탄소의 포집, 압축, 수송 및 저장 등의 세부 요소기술로부터의 성공적인 연구개발 및 실증에 달려있지만, 그 중에서도 CO_2 포집 기술이 CCS 전체 처리 비용의 약 80%를 차지하기 때문에 미국, 유럽, 일본 등의 선진국을 중심으로 CO_2 포집 기술에 대한 연구개발이 활발하게 진행되고 있다.

[0005] 수성 아민과 같은 액상 염기 매질을 이용한 CO_2 흡착은 이미 널리 사용되고 성숙한 반면, 고체 매질을 이용한 CO_2 흡착은 더욱 현실적이고 저비용의 대안으로서 미래의 CO_2 포집 기술로서 고려되고 있다.

[0006] CO_2 흡착을 위한 고체 매질로서 제올라이트, 활성 탄소, 금속 산화물, 하이드로탈사이트, 유기-무기 혼성 및 금속-유기 구조체(metal-organic framework) 등이 다양한 매질들이 고려되고 있으며, 최근에는 알칼리 금속 산화물을 기반으로 한 흡착제가 주목받고 있다. 다양한 알칼리 금속 산화물이 평가되고 있으나, 이들 중 산화마그네슘(MgO) 기반 금속 산화물이 적합한 열역학적 기준, 넓고 조정가능한 염기도 및 염기 강도, 허용가능한 온도 범위로 인하여 가장 유력한 후보로서 평가받고 있다.

[0007] 그러나, MgO 기반 흡착제는 온도 스윙(temperature-swing) 운영 하에서 안정성이 부족하고, 느린 반응속도, 벌크와 표면의 상이한 활동성, 낮은 표면적 및 다중 흡착/탈착 하에서의 활성 파괴 등의 문제점으로 인하여 다양한 용도로 활용하기에 적합하지 못하였다.

[0008] 결국, 이러한 결점들을 극복하기 위한 다양한 연구들이 진행되어 왔으며, MgO/Al_2O_3, $MgO-ZrO_2$, MgO-SBA-15, MgO-C, 층상 이중 수산화물(layered double hydroxide) 등과 같은 다양한 MgO 기반 흡착제가 연구되고 있으나, 아직까지는 MgO 기반 무기 복합체의 구조적 특징 및 CO_2 흡착과의 관련성에 대한 연구가 많이 부족한 상황이다.

[0009] 이와 같은 배경하에, 본 발명자들은 산화마그네슘과 산화타이타늄의 금속 복합 산화물을 이용하는 신규한 이산화탄소 포집용 흡착제를 개발하였으며, 상기 금속 복합 산화물의 CO_2 흡착을 위한 최적의 모폴로지(morphology) 및 결정 구조를 확인하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체를 포함하는 이산화탄소 포집용 흡착제를 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 다른 목적은 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체를 포함하는 이산화탄소 포집용 흡착제의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 양태는, 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체를 포함하는 이산화탄소 포집용 흡착제를 제공한다.

[0015] 본 발명에 있어서, 상기 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체는 중형기공성(mesoporous) 구조를 갖는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 양태는, 상기 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체가 마그네슘 전구체 및 타이타늄 전구체를 포함하는 금속 전구체와 연성 템플릿(soft template)의 자기-조립(self-assembly)에 의해 형성된 것을 특징으로 하는 이산화탄소 포집용 흡착제를 제공한다.

[0017] 본 발명에 있어서, 상기 연성 템플릿은 이중블록(diblock) 또는 삼블록(triblock) 공중합체인 것을 특징으로 할 수 있으며, 상기 삼블록 공중합체는 폴리에틸렌글리콜-폴리프로필렌글리콜-폴리에틸렌글리콜인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0018] 본 발명에 있어서, 상기 마그네슘 전구체는 질산마그네슘 6수화물 또는 초산마그네슘 4수화물일 수 있으며, 상기 타이타늄 전구체는 타이타늄 아이소프로폭사이드(titanium isopropoxide) 또는 타이타늄 테트라부톡사이드(titanium tetrabutoxide)일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 양태는, 마그네슘/타이타늄의 몰비가 2.0 초과 5.0 미만, 바람직하게는 3.0 내지 4.0인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 포집용 흡착제를 제공한다.

[0020] 본 발명의 일 양태는 또한, 상기 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체가 $MgTi_2O_4$의 결정상을 갖는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 포집용 흡착제를 제공한다.

[0021] 본 발명의 다른 양태는 용매에 계면활성제를 용해시키는 단계; 상기 용매에 마그네슘 전구체 및 타이타늄 전구체를 포함하는 금속 전구체 및 산을 첨가하고 교반하는 단계; 상기 용매를 증발시켜 상기 금속 전구체 및 계면활성제가 자기-조립(self-assembly)된 고체를 수득하는 단계; 및 상기 고체를 500℃ 이상에서 소성하여 계면활성제를 제거하는 단계를 포함하는 이산화탄소 포집용 흡착제의 제조방법을 제공한다.

[0022] 본 발명에 있어서, 상기 용매는 에탄올, 메탄올, 아이소프로필 알코올 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있으며, 상기 산은 질산, 아세트산, 염산, 황산 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다.

[0023] 본 발명은 일 양태에서, 상기 마그네슘 전구체 및 타이타늄 전구체가 마그네슘/타이타늄의 몰비가 2.0 초과 5.0 미만이 되도록 첨가하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 포집용 흡착제의 제조방법을 제공한다.

[0024] 본 발명에 있어서, 상기 교반은 4 내지 10시간 동안 수행될 수 있으며, 상기 소성은 4 내지 10시간 동안 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따르면, 실온과 같은 저온에서도 안정적으로 CO_2 흡착을 할 수 있는 신규한 MgO 기반의 복합 금속 산화물이 제공된다. 본 발명에 따른 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체를 포함하는 이산화탄소 포집용 흡착제는 열 안정성이 우수하고, 염기점 조절이 용이하여 다양한 분야에서 이산화탄소 포집을 위하여 사용될 수 있다.

[0027] 또한, 본 발명에 따른 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체의 금속 이온의 몰비를 조정하고, 모폴로지를 제어함으로써 넓은 표면적과 기공 부피를 갖고 강한 염기점을 갖는 이산화탄소 포집용 흡착제를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체를 포함하는 이산화탄소 포집용 흡착제의

제조 공정을 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1 및 실시예 2에 따른 3MgO-TiO_2 흡착제의 열중량 분석 결과이다.

도 3(a)는 본 발명의 실시예 1에 따른 xMgO-TiO_2의 N_2 흡착-탈착 등온선이다.

도 3(b)는 본 발명의 실시예 1에 따른 xMgO-TiO_2의 기공 분포 곡선이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1에 따른 xMgO-TiO_2의 X선 회절 패턴 분석 결과이다.

도 5(a) 내지 (c)는 본 발명의 실시예 1에 따른 3MgO-TiO_2의 전계방출형 투과전자현미경(FE-TEM) 이미지이다.

도 5(d)는 본 발명의 실시예 1에 따른 3MgO-TiO_2의 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM) 이미지이다.

도 5(e) 내지 (h)는 본 발명의 실시예 1에 따른 3MgO-TiO_2의 EDS(energy dispersive spectroscopy)-Elemental mapping 이미지이다.

도 6(a)는 본 발명의 실시예 1에 따른 xMgO-TiO_2의 25℃에서의 CO_2 흡착 곡선을 나타낸다.

도 6(b)는 본 발명의 실시예 1 및 실시예 2에 따른 3MgO-TiO_2의 25℃에서의 CO_2 흡착 곡선을 나타낸다.

도 7은 본 발명의 실시예 1 및 실시예 2에 따른 3MgO-TiO_2의 25℃ 및 200℃에서의 CO_2 흡착 성능을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 본 발명의 구체적인 구현예에 대해서 상세히 설명한다.

[0031] 본 발명은 산화마그네슘(MgO)/산화타이타늄(TiO_2) 복합체를 포함하는 이산화탄소 포집용 흡착제에 관한 것이다.

[0032] 산화마그네슘 기반의 CO_2 포집용 금속 산화물 흡착제에 대한 연구가 개발되고 있지만, 지금까지 MgO/TiO_2 복합체를 CO_2 포집에 이용하기 위한 구조적 및 형태학적 연구는 진행된 바가 없었다. 본 발명에 따르면, MgO/TiO_2 복합체를 CO_2 포집에 이용하기 위한 가장 효율적인 구조 및 모폴로지, 및 상기 복합체를 포함하는 흡착제의 제조방법이 제공된다.

[0033] 본 발명에 따른 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체는 TiO_2 프레임에 MgO가 혼입된 복합체의 형태를 갖는데, 일반적으로 TiO_2 프레임에 MgO를 삽입하는 경우 $MgTiO_3$, $MgTi_2O_4$, Mg_2TiO_4 및 $MgTi_2O_5$와 같은 상이한 상들이 형성된다. 이 중, Mg_2TiO_4 상은 $(B^{II})^{tet}(A^{II}B^{II})^{oct}O_4$의 역스피넬(inverse spinel) 구조를 갖는데, 이와 같은 구조는 Mg-O-Ti 염기쌍을 비교적 덜 형성하기 때문에 다른 상들에 비하여 CO_2 포집 성능이 다소 부족하다.

[0034] 본 발명에서는, Mg와 Ti의 조성을 변경함으로써, $MgAl_2O_4$와 유사한 스피넬 구조인 $(A^{II})^{tet}(B^{III})_2{}^{oct}O_4$ 구조를 갖는 $MgTi_2O_4$ 상을 형성할 수 있다는 것을 발견하였다. 또한, Ti는 +2(Mg_2TiO_4), +3($MgTi_2O_4$) 및 +4($MgTiO_3$)와 같은 다양한 산화수를 갖는데, 본 발명에서는 Ti가 +3의 산화수를 갖는 경우 가장 강한 Mg-O-Ti 이온쌍을 형성함으로써 CO_2 포집에 유리하게 작용한다는 것을 확인하였다.

[0035] 구체적으로, TiO_2 프레임에 MgO를 삽입함에 있어서, Mg/Ti의 비가 0.5 내지 2.0인 경우 MgO-TiO_2는 $MgTiO_3$의 구조를 형성한다. 또한, Mg/Ti의 비가 2.0 초과 5.0 미만인 경우 MgO-TiO_2는 MgO-$MgTi_2O_4$의 구조를 형성하며, Mg/Ti의 비가 5.0 이상인 경우 MgO-TiO_2는 MgO-Mg_2TiO_4의 구조를 형성한다.

[0036] 본 발명의 일 실시예에서는, Mg/Ti의 몰비가 2.0 초과 5.0 미만인 경우, 즉, $MgTi_2O_4$의 구조를 형성하는 경우에 CO_2 흡착 성능이 가장 우수하며, 표면적 및 기공 부피가 가장 크다는 것을 확인하였으며, Mg/Ti의 몰비가 3.0 내지 4.0인 경우 특히 우수한 CO_2 흡착 성능을 나타낸다는 것을 확인하였다.

[0037] Mg/Ti 몰비에 따른 CO_2 흡착 성능의 차이는 아래와 같이 설명될 수 있다.

[0038] 본 발명의 일 실시예에 따른 XRD 패턴 분석에서 확인 가능한 바와 같이, MgO/TiO_2 복합체는 Mg/Ti가 2가 될 때까지는 $MgTiO_3$ 상을 갖는다. 이 $MgTiO_3$의 결정 상은 AO6(A=Mg) 및 BO6(B=Ti) 8면체로 구성된 타이타늄철석(ilmenite) 구조(ABO_3)를 가지며, 약한 Mg-O-Ti 이온쌍을 생성한다.

[0039] 여기에서, Mg의 양을 증가시켜 Mg/Ti가 2.0 초과 5.0 미만이 되도록 하는 경우, 예컨대, 3.0MgO-TiO_2 및 4.0MgO-TiO_2의 결정상은 $MgTi_2O_4$으로 변화한다. 이 $MgTi_2O_4$ 결정상은 8면체점에 원소 B를 갖고, 4면체점에 A를 함유하는 AB_2O_4의 스피넬 구조를 갖는다. 또한, Ti는 $MgAl_2O_4$ 스피넬 구조 내의 Al^{3+}와 같은 Ti^{3+}의 산화수를 갖는다. 이와 같은 양이온점의 산화수의 변화는 더 강한 Mg-O-Ti 이온쌍의 발생을 도움으로써, $MgTiO_3$ 결정상에 비하여 우수한 CO_2 흡착 성능을 나타내도록 한다.

[0040] 그러나, MgO의 첨가가 증가함에 따라, 벌크 MgO의 형성에 의하여 CO_2 흡착 성능은 열화되고, Mg/Ti가 5 이상인 경우 Mg_2TiO_4 결정상으로 변화한다. Mg_2TiO_4 결정상은 앞서 설명한 바와 같이, 역스피넬 구조를 갖기 때문에 스피넬 구조를 갖는 $MgTi_2O_4$에 비하여 다소 부족한 CO_2 포집 성능을 나타낸다.

[0041] 따라서, 본 발명에 있어서, Mg/Ti의 몰비를 2.0 초과 5.0 미만으로 설정함으로써 CO_2 흡착에 가장 적합한 결정구조인 $MgTi_2O_4$ 결정상을 갖는 복합 산화물 흡착제를 얻을 수 있다.

[0042] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는, Mg/Ti의 몰비가 2.0 초과 5.0 미만인 흡착제가 가장 우수한 CO_2 흡착 성능을 발휘한다는 것을 실험적으로 확인하였으며, 특히, Mg/Ti의 몰비가 3.0 내지 4.0인 경우 특히 더 우수한 CO_2 흡착 성능을 발휘한다는 것을 확인하였다.

[0043] 본 발명에 따른 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체를 포함하는 이산화탄소 포집용 흡착제는 25℃와 같은 실온에서도 우수한 CO_2 흡착 성능을 나타낼 뿐만 아니라, 200℃의 고온에서도 문헌으로 알려진 기타 MgO 기반 금속 복합체와 비교할 때 열등하지 않은 CO_2 흡착 성능을 나타내기 때문에 다양한 분야에서 CO_2 흡착을 위하여 사용될 수 있다.

[0044] 본 발명에 따른 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체는 마그네슘 전구체 및 타이타늄 전구체를 포함하는 금속 전구체와 계면활성제인 연성 템플릿(soft template)의 자기-조립(self-assembly)에 의해 형성된 것으로서, 중형기공성(mesoporous) 구조를 갖는다.

[0045] 본 발명에 있어서, "중형기공성(mesoporous)"이란 주로 2 내지 50nm의 직경을 갖는 기공을 함유하는 물질을 의미한다.

[0046] 이와 같은 관점에서, 본 발명에 따른 이산화탄소 포집용 흡착제는 용매에 계면활성제를 용해시키는 단계; 상기 용매에 마그네슘 전구체 및 타이타늄 전구체를 포함하는 금속 전구체 및 산을 첨가하고 교반하는 단계; 상기 용매를 증발시켜 상기 금속 전구체 및 계면활성제가 자기-조립(self-assembly)된 고체를 수득하는 단계; 및 상기 고체를 500℃ 이상에서 소성하여 계면활성제를 제거하는 단계에 의해 제조될 수 있다.

[0047] 본 발명에 있어서, 상기 용매는 에탄올, 메탄올, 아이소프로필 알코올 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있으며, 무수에탄올을 사용하는 것이 가장 바람직하다.

[0048] 본 발명에 있어서, 상기 계면활성제는 연성 템플릿(soft template)을 사용하는 것이 정렬된 중형기공성 복합 금속 산화물을 제조하기 위하여 바람직하다. 상기 연성 템플릿은 이중블록(diblock) 또는 삼블록(triblock) 공중합체를 사용할 수 있으며, 가장 바람직하게는, 삼블록 공중합체를 사용하는 것이 좋다. 본 발명에서 사용 가능한 삼블록 공중합체는 폴리에틸렌글리콜-폴리프로필렌글리콜-폴리에틸렌글리콜(PEG-PPG-PEG)를 들 수 있으며, 구체적으로는, $HO(CH_2CH_2O)_{20}(CH_2CH(CH_3)O)_{70}(CH_2CH_2O)_{20}H$ 또는 $HO(CH_2CH_2O)_{100}-(CH_2(CH_3)CHO)_{65}-(CH_2CH_2O)_{100}H$를 사용할 수 있다.

[0049] 이하, 도 1을 참고로 하여, 본 발명의 중형기공성 복합 금속 산화물 흡착제의 제조 공정에 대해서 상세히 설명한다.

[0050] 첫 단계로서, 계면활성제를 용매 내에 용해시킨다. PEG-PPG-PEG 삼블록 공중합체를 연성 템플릿 계면활성제로서

사용하는 경우, 용매 내에 용해되어 미셀(micelle)의 형태로 존재하게 된다. 이후, 금속 산화물 및 산을 첨가하고 교반함에 따라 PEG-PPG-PEG가 원통형의 자기-조립된 미셀 구조를 형성하게 되고, 금속 산화물이 상기 원통형 미셀의 주위에 위치하게 된다. 다음으로, 용매를 증발시키면 원통형 PEG-PPG-PEG 미셀 내부에 금속 산화물이 혼입된 고체 상이 수득되게 된다. 상기 고체를 500℃ 이상에서 소성하여 PEG-PPG-PEG를 제거하면, 템플릿의 형태를 그대로 유지한 채로 복합 금속 산화물 흡착제가 형성되는데, 이때 복합 금속 산화물 흡착제는 원통형으로 정렬된 중형기공성의 구조를 갖게 된다.

[0051] 본 발명에 있어서, 상기 마그네슘 전구체는 질산마그네슘 6수화물(magnesium nitrate hexahydrate), 초산마그네슘 4수화물(magnesium acetate tetrahydrate) 등을 사용할 수 있으며, 질산마그네슘 6수화물이 가장 바람직하다.

[0052] 본 발명에 있어서, 상기 타이타늄 전구체는 타이타늄 아이소프로폭사이드(titanium isopropoxide), 타이타늄 테트라부톡사이드(titanium tetrabutoxide) 등을 사용할 수 있으며, 타이타늄 아이소프로폭사이드를 사용하는 것이 가장 바람직하다.

[0053] 본 발명에서, 상기 금속 전구체와 연성 템플릿의 자기-조립은 산성 조건 하에서 수행하는 것이 바람직하며, 이를 위하여 금속 전구체의 첨가시 산을 함께 첨가하는 것이 바람직하다. 상기 산은 질산, 아세트산, 염산, 황산 또는 이들의 조합을 사용하는 것이 바람직하며, pH가 4.0 내지 6.0이 되도록 하는 양으로 사용하는 것이 좋다.

[0054] 본 발명에 따른 방법에 있어서, 상기 교반은 금속 전구체와 연성 템플릿이 충분히 자기-조립될 수 있도록 충분한 시간 동안 수행하는 것이 바람직하다. 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 교반은 4 내지 10시간 동안 수행하는 것이 바람직하다.

[0055] 본 발명에 있어서, 용매의 증발은 용매의 종류에 따라 적절한 공지된 방법을 사용하여 수행할 수 있다. 예를 들어, 에탄올의 경우 50 내지 70℃에서 24 내지 72시간 동안 수행하는 것이 바람직하다. 용매의 증발이 완료되면 금속 전구체와 연성 템플릿의 자기-조립된 고체 상을 수득할 수 있다.

[0056] 이와 같이 수득된 고체 상은 500℃ 이상에서 소성함으로써 계면활성제를 비롯하여 물리적/화학적으로 흡착된 수분, 휘발성 화합물 등의 불순물을 제거할 수 있다. 상기 소성은 4 내지 10시간 동안 수행하는 것이 계면활성제 및 불순물을 충분히 제거하기 위하여 바람직하다. 본 발명의 일 실시예에서는, 500℃ 이상의 조건에서 소성하는 경우 불순물이나 기타 잔여물이 남지 않은 높은 결정화도를 갖는 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체를 형성할 수 있다는 것을 확인하였다.

[0057] 이상과 같이, 금속 전구체 및 연성 템플릿의 자기-조립에 의해 형성된 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체는 특정한 모폴로지를 가지기 때문에 동일한 결정상을 갖는 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체와 비교할 때 우수한 CO_2 포집 성능을 발휘할 수 있다. 그러나, 상기 방법을 사용하지 않고 다른 방법에 의해 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체를 제조하더라도 우수한 안정성과 CO_2 흡착 성능을 갖는 이산화탄소 포집용 흡착제를 제공할 수 있으며, 그러한 구현예 또한 본 발명의 범주에 속한다 할 것이다. 또한, 그러한 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체의 Mg/Ti 몰비를 3 내지 4로 설정함으로써 최적의 CO_2 흡착 성능을 이끌어낼 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 다른 구현예에 있어서, NH_4OH와 같은 침전제를 사용하여 $MgO-TiO_2$ 나노입자를 제조할 수 있다.

[0059] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 단, 이들 실시예는 본 발명을 예시적으로 설명하기 위하여 일부 실험방법과 조성을 나타낸 것으로, 본 발명의 범위가 이러한 실시예에 제한되는 것은 아니다.

[0061] **실시예 1: $xMgO-TiO_2$ 흡착제의 제조**

[0062] 연성 템플릿 삼블록 공중합체로서 $HO(CH_2CH_2O)_{20}(CH_2CH(CH_3)O)_{70}(CH_2CH_2O)_{20}H$ (Pluronic P_{123}, SigmaAldrich) 2.3g을 무수에탄올(94.5%, 삼천 화학) 50ml에 첨가하여 4시간 동안 용해하였다. 그리고 나서, 5g의 타이타늄 아이소프로폭사이드(titanium isopropoxide; $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$)(≥97%, SigmaAldrich)를 용해시키고, 질산(70%)을 5ml 첨가하였다. 일정시간 교반하여 투명한 용액이 형성되면, 질산마그네슘 6수화물($Mg(NO_3)_2 6H_2O$)(99%, ACS reagent)을 Mg/Ti의 비가 각각 0, 1, 2, 3, 4 및 5가 되도록 첨가하고, 5시간 동안 교반하였다. 상기 용액을 60℃에서 48시간 동안 증발시킴으로써 금속 전구체의 자기조립을 유도하였다. 용매가 증발되고 난 후 얻어진 고체를 550℃에서 5시간 동안 소성하여 정렬된 중형기공성 흡착제 $xMgO-TiO_2$(x=0, 1, 2, 3, 4 및 5)를 수득하였다.

[0064] **실시예 2: NH_4OH 침전제를 이용한 $3MgO-TiO_2$ 제조**

[0065] NH_4OH를 침전제로서 사용하여 $3MgO-TiO_2$ 복합 금속 산화물을 제조하였다.

[0066] 50ml의 에탄올 용액에 5g의 타이타늄 아이소프로폭사이드(≥97%, SigmaAldrich)을 첨가하고, 질산마그네슘 6수화물(99%, ACS reagent)을 Mg/Ti의 몰비가 3:1이 되도록 첨가하였다. 이후, 물을 첨가하여 가수분해를 완료한 다음, NH_4OH를 침전제로서 첨가하였다. 이때, 에탄올:물:NH_4OH의 몰비가 85:5:0.04가 되도록 물과 NH_4OH를 첨가하였다. 그 다음, 5시간 동안 교반 후 60℃에서 48시간 동안 용매를 증발시킴으로써 얻어진 고체를 550℃에서 5시간 동안 소성하여 최종적으로 흡착제인 $3MgO-TiO_2$ 나노입자를 제조하였다.

[0068] **열 안정성 분석**

[0069] 실시예 1 및 실시예 2에서 각각 제조된 $3MgO-TiO_2$를 대기 중에서 가열하여 열중량 분석(thermo-gravimetric analysis; TGA)을 수행한 결과를 도 2에 나타내었다. 도 2에서 알 수 있는 바와 같이, 두 샘플의 열분해는 모두 500℃ 근처에서 완료되었다. 열분석은 5℃/min의 가열속도에서 수행하였다.

[0070] 실시예 1에서 제조된 $3MgO-TiO_2$는 상이한 온도 범위에서 3가지 주요한 질량손실 구역을 나타내었다. 첫 번째 질량 손실 구역은 25-150℃에서 관측되었는데, 이는 물리적으로 흡착된 수분과 휘발성 화합물들과 같은 표면 흡착종들의 제거로 인한 것에 해당한다. 두 번째 주요 질량 손실 구역은 150-250℃에서 관측되었으며, 계면활성제인 P_{123}의 PEG 단위의 분해로 인한 것이다. 세 번째 단계는 400-500℃ 범위에서의 질량 손실인데, 이는 M(Mg, Ti)-수산화물과 화학적으로 흡착된 물의 다이하이드록실화(dihydroxylation)와 최종 상으로의 완전한 전환에 의한 것이다.

[0071] 이와 같은 열중량 분석으로, 본 발명에 따른 산화마그네슘/산화타이타늄 복합체는 상대적으로 낮은 온도 범위인 550℃ 미만에서 복합체 구조가 완전히 형성될 수 있으며, 적절한 소성 온도를 설정함으로써 높은 결정화도를 갖는 $xMgO-TiO_2$를 성장시킬 수 있다는 것을 알 수 있다.

[0072] 실시예 2에 의해 제조된 $3MgO-TiO_2$ 나노입자의 경우, 질량 손실은 물, 구조적 수산화기 및 유기 잔유물 제거에 의해 단계적으로 발생하였으며, 역시 500℃ 근처에서 안정화되었다.

[0074] **표면 특성 분석**

[0075] 실시예 1에서 합성한 $xMgO-TiO_2$(x=0, 1, 2, 3, 4 및 5)를 298K에서 BELSORP-mini(BEL JAPAN INC.)를 사용하여 N_2 흡착-탈착 분석으로 분석한 결과를 도 3에 나타내었다. 도 3(a)는 N_2 흡착-탈착 등온선을 나타내고, 도 3(b)는 기공 분포 곡선(pore size distribution; PSD)을 나타낸다.

[0076] 도 3(a)에 있어서, 모든 샘플은 IV-유형의 흡착 등온선 및 H1-유형의 히스테리시스 루프(hysteresis loop)를 나타내었는데, 이로부터 샘플들이 중형기공성 구조를 갖는다는 것을 확인할 수 있다.

[0077] 샘플들의 조직 특성을 비표면적, 기공 부피 및 기공 직경에 대하여 분석하여 그 결과를 아래의 표 1에 나타내었다. 비표면적은 BET 분석 방법으로 계산하였고, 기공 부피는 도 3(a)에서 0.99의 상대압력(p/p_0)에서 얻었으며, 평균 기공 직경은 BJH 방법에 의해 N_2 등온선의 흡착 가지로부터 계산하였다. 또한, 실시예 2에서 합성한 샘플에 대해서도 동일한 방법으로 비표면적, 기공 부피 및 기공 직경을 분석하여 표 1에 함께 나타내었다.

표 1

$xMgO-TiO_2$	비표면적(m^2/g)	기공 직경(nm)	기공 부피(cm^3/g)
$0MgO-TiO_2$	41.0	17.16	0.17
$1MgO-TiO_2$	80.6	26.52	0.53
$2MgO-TiO_2$	113.3	21.98	0.62
$3MgO-TiO_2$	111.4	16.44	0.45
$4MgO-TiO_2$	100.6	14.52	0.36
$5MgO-TiO_2$	79.9	13.63	0.27
$3MgO-TiO_2(NH_4OH)$	63.4	8.65	0.13

[0079]

[0081] 상기 표 1에서 확인 가능한 바와 같이, Mg/Ti의 몰비가 증가함에 따라 비표면적, 기공 직경 및 기공 부피가 증가하지만, Mg/Ti의 몰비가 2를 초과하는 경우 다시 비표면적, 기공 직경 및 기공 부피가 감소한다는 것을 알 수 있으며, $MgO-MgTi_2O_4$의 결정구조를 갖는 흡착제 중에서는 $3MgO-TiO_2$가 가장 높은 비표면적, 기공 직경 및 기공 부피를 나타낸다는 것을 알 수 있다.

[0082] 또한, NH_4OH를 침전제로 사용하여 제조한 $3MgO-TiO_2$의 경우, 연성 템플릿을 이용한 중형기공성 구조를 갖는 $3MgO-TiO_2$ 흡착제와의 동일한 조성과 결정상을 갖지만, 그 구조적 차이로 인하여 비교적 낮은 비표면적, 기공 직경 및 부피를 갖는다는 것을 확인할 수 있었다.

[0084] **XRD 패턴 분석**

[0085] 실시예 1에서 합성한 $xMgO-TiO_2$ 샘플들의 XRD 패턴을 분석하기 위하여, 20 내지 80의 2Θ값에 대해서 XRD(D-Max2500-PC, Rigaku)를 사용하여 XRD 패턴을 측정하였다. 측정한 결과를 도 4에 나타내었다.

[0086] 도 4에서, Mg가 혼입되지 않은 TiO_2는 ICDD file no. 01-078-2468로 식별되는 순수한 아나타제(anatase) 상을 나타낸다. 또한, TiO_2 격자에 MgO를 추가함에 따라, 상의 전환은 아래의 표에 나타낸 바와 같이 변화하였다.

표 2

Mg/Ti	ICDD file no.	상
0	01-0787-2468	아나타제
1	01-079-0831	$MgTiO_3$
2	01-079-0831	$MgTiO_3$
3	01-074-2258	$MgTi_2O_4$
4	01-074-2258	$MgTi_2O_4$
5	01-079-0829	Mg_2TiO_4

[0088]

[0090] 상기 표에서 나타난 바와 같이, Mg/Ti의 몰비가 복합체의 결정 구조에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있으며, Mg/Ti의 몰비가 증가함에 따라, $MgTiO_3$ -> $MgO-MgTi_2O_4$ -> $MgO-Mg_2TiO_4$ 로 결정상이 전환되었다는 것을 알 수 있다.

[0092] **FE-TEM/FE-SEM 이미지 분석**

[0093] 실시예 1에서 제조된 $3MgO-TiO_2$ 샘플에 대한 전계 방출형 주사전자현미경(FE-SEM) 이미지들을 15kV의 가속전압을 사용한 Helios 650 주사전자현미경을 통하여 얻었다. 이미지를 얻기 이전에, 샘플들을 백금 코팅으로 스퍼터

-코팅하였다. 또한, 전계 방출형 투과전자현미경(FE-TEM)(Tecnai F20, FEI) 측정을 수행하여 샘플의 중형기공(mesopore) 특성을 측정하였다. 동시에, EDS(energy dispersion spectroscopy)-Elemental mapping을 수행하여 복합체 전체의 Mg, Ti 및 O의 분배와 원소 조성을 확인하였다.

[0094] 도 5(a) 내지 5(c)에서 확인 가능한 바와 같이, 샘플들의 TEM 이미지는 샘플 전체에 분산된 10nm 이하의 평균 직경을 갖는 균일하게 분배된 구형 나노입자이 무작위 쌓여 있는 모폴로지를 나타내었다. 도 5(c)로부터, 중형기공들이 고르게 분산되어 있다는 것을 알 수 있다. 또한, 도 5(d)의 FE-SEM 이미지는 불규칙한 방식으로 쌓여진 균일하게 분산된 입자들을 나타낸다. 도 5(e) 내지 5(h)는 EDS-Elemental mapping 결과를 나타내며, 활성 금속 종들(Mg, Ti, O)이 균일하게 분산되어 있다는 것을 나타내었다.

[0096] **CO_2 흡착 성능 실험**

[0097] CO_2 흡착-탈착 실험을 열중량 분석기(thermo-gravimetric analyzer, SCINCO, TGA N-1000)를 사용하여 물리적 흡착과 화학적 흡착된 CO_2 모두에 대하여 수행하였다.

[0098] 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 흡착제들을 20mg을 백금 팬에 위치시키고, 200℃에서 30분간 60ml/min로 N_2를 흘려보내 전처리하였다. 흡착 온도(25℃)까지 냉각시킨 다음, 순수한 CO_2를 100ml/min의 유속으로 도입하였다. 흡착에 따른 중량 변화를 mmol/g의 단위로 계산하였다. 얻어진 결과를 도 6에 나타내었다.

[0099] 도 6(a)에서 확인 가능한 바와 같이, 샘플들의 CO_2 흡착 성능은 Mg/Ti의 몰비가 증가함에 따라 증가하여 Mg/Ti=3에서 가장 우수한 CO_2 흡착 성능을 나타내었으며, 이후 Mg/Ti 몰비가 추가로 증가함에 따라 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 또한, 동일하게 Mg/Ti의 몰비가 3인 3MgO-TiO_2 결정에 대해서도, NH_4OH 침전제를 사용하여 제조된 흡착제는 연성 템플릿의 자기-조립에 의해 형성된 흡착제에 비하여 절반 정도의 CO_2 흡착 성능을 나타낸다는 것을 확인할 수 있었다.

[0100] 또한, 샘플의 온도에 따른 영향을 확인하기 위하여, 실시예 1의 3MgO-TiO_2 및 실시예 2의 3MgO-TiO_2에 대하여 200℃에서의 CO_2 흡착 성능을 측정하였으며, 그 결과를 25℃에서 측정한 결과와 비교하여 도 7에 나타내었다. 200℃에서 CO_2 흡착 성능을 측정한 결과는 25℃에서 측정하였을 때에 비하여 실시예 1 및 실시예 2의 샘플 모두에 대하여 절반 정도의 CO_2 흡착 성능을 나타낸다는 것을 확인할 수 있었다.

[0101] 도 6 및 7의 결과를 아래의 표 3에서 정리하여 나타내었다.

표 3

[0103]

xMgO-TiO_2	CO_2 흡착 성능 (25℃, wt.%)	CO_2 흡착 성능 (200℃, wt.%)
1MgO-TiO_2	1.5	--
2MgO-TiO_2	1.5	--
3MgO-TiO_2	4.39	2.07
4MgO-TiO_2	2.6	--
5MgO-TiO_2	2.1	--
3MgO-TiO_2(NH_4OH)	2.05	1.16

[0105] 구체적으로, 실시예 1에 따른 3.0MgO-TiO_2는 4.39중량%(약 1mmol/g)에 해당하는 CO_2 흡착 성능을 나타내어 다른 Mg/Ti 몰비의 흡착제에 비하여 가장 우수한 성능을 나타내었다. 이는 넓은 표면적(111.4m^2/g) 및 기공 부피(0.45cm^3/g)뿐만 아니라 결정 구조로 인하여 강한 Mg-O-Ti의 염기점이 생성되었기 때문이다. 비록 다른 몰비를 갖는 흡착제들은 3MgO-TiO_2에 비하여 낮은 CO_2 흡착 성능을 나타내었지만, 이들로부터 얻어진 수치 역시 지금까지 문헌상으로 보고된 기타 MgO 기반 복합 산화물 흡착제의 CO_2 흡착 성능보다는 더 우수한 것이라는 점이 주목된다.

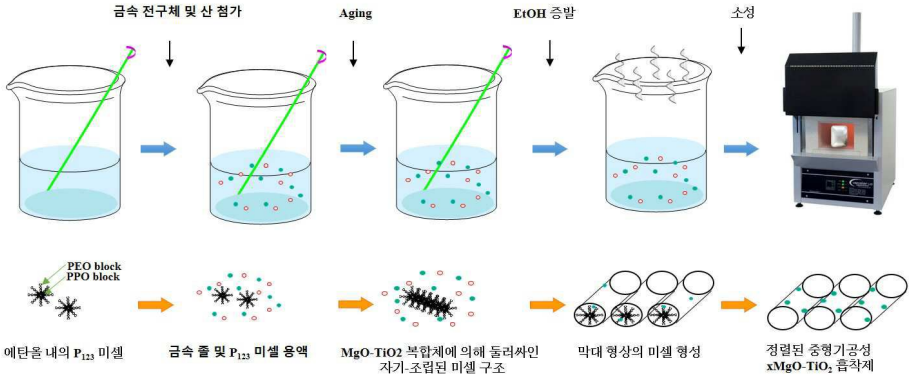
[0106] 또한, 실시예 1에 따른 3.0MgO-TiO_2는 실시예 2에 따른 NH_4OH 침전제를 사용하여 제조된 흡착제에 비하여 2배 가량 우수한 CO_2 흡착 성능을 나타내었다. 이는 연성 템플릿과 금속 전구체의 자기-조립에 의해 형성된 중형기공성 구조를 갖는 흡착제가 NH_4OH 침전제를 사용한 흡착제보다 더 넓은 표면적, 높은 활성점의 노출, 정렬된 중형기공 구조를 갖기 때문이다.

[0107] 한편, 실시예 1과 실시예 2의 흡착제 모두 25℃에서 실험하였을 때 200℃에서 실험한 경우보다 더 우수한 CO_2 흡착 성능을 나타내어, 저온 CO_2 흡착 분야에서 유용하게 적용될 수 있다는 것일 확인할 수 있다.

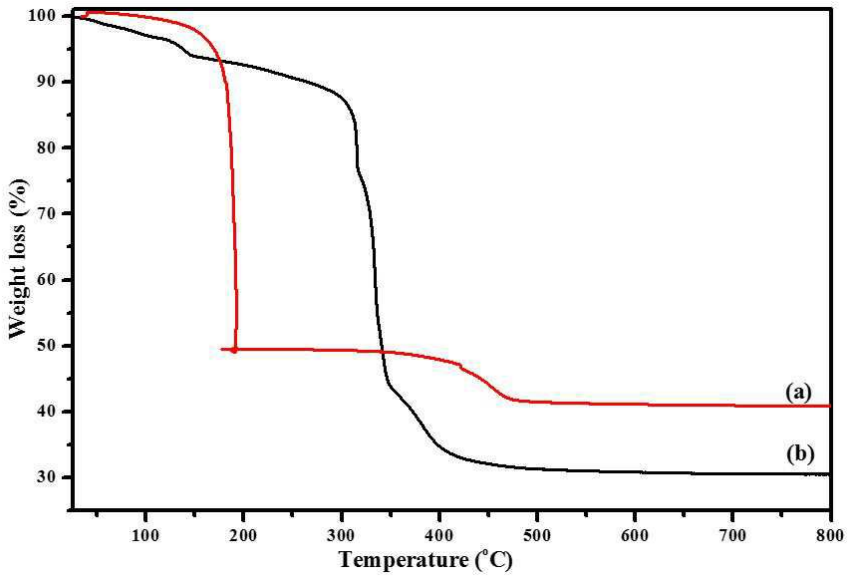
[0109] 이상의 설명으로부터, 본 발명이 속하는 기술분야의 당업자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 이와 관련하여, 이상에서 기술한 실시 예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

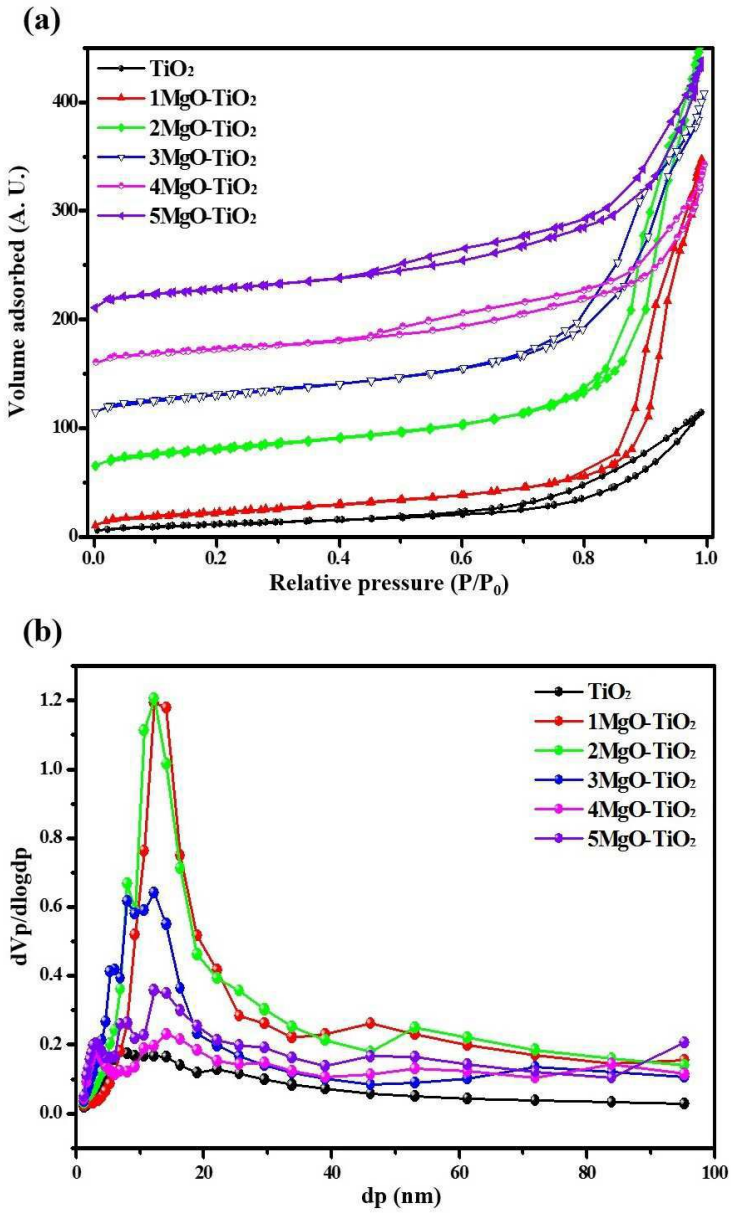
도면1



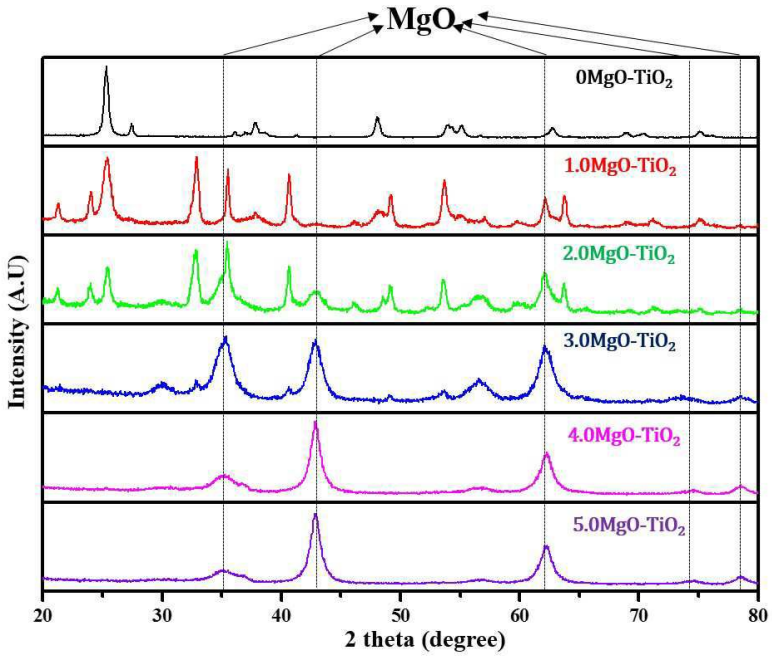
도면2



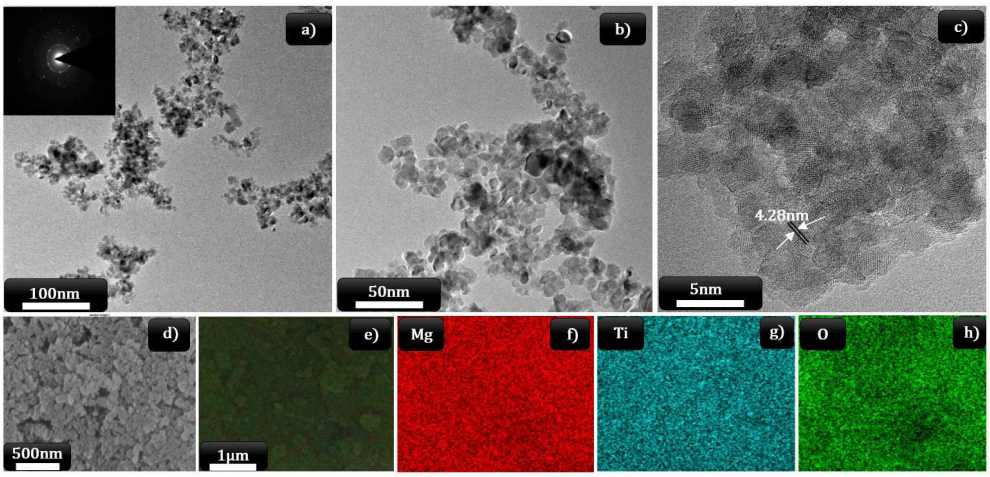
도면3


(a)
TiO2
1MgO-TiO2
2MgO-TiO2
3MgO-TiO2
4MgO-TiO2
5MgO-TiO2
Volume adsorbed (A. U.)
Relative pressure (P/P0)
(b)
dVp/dlogdp
dp (nm)

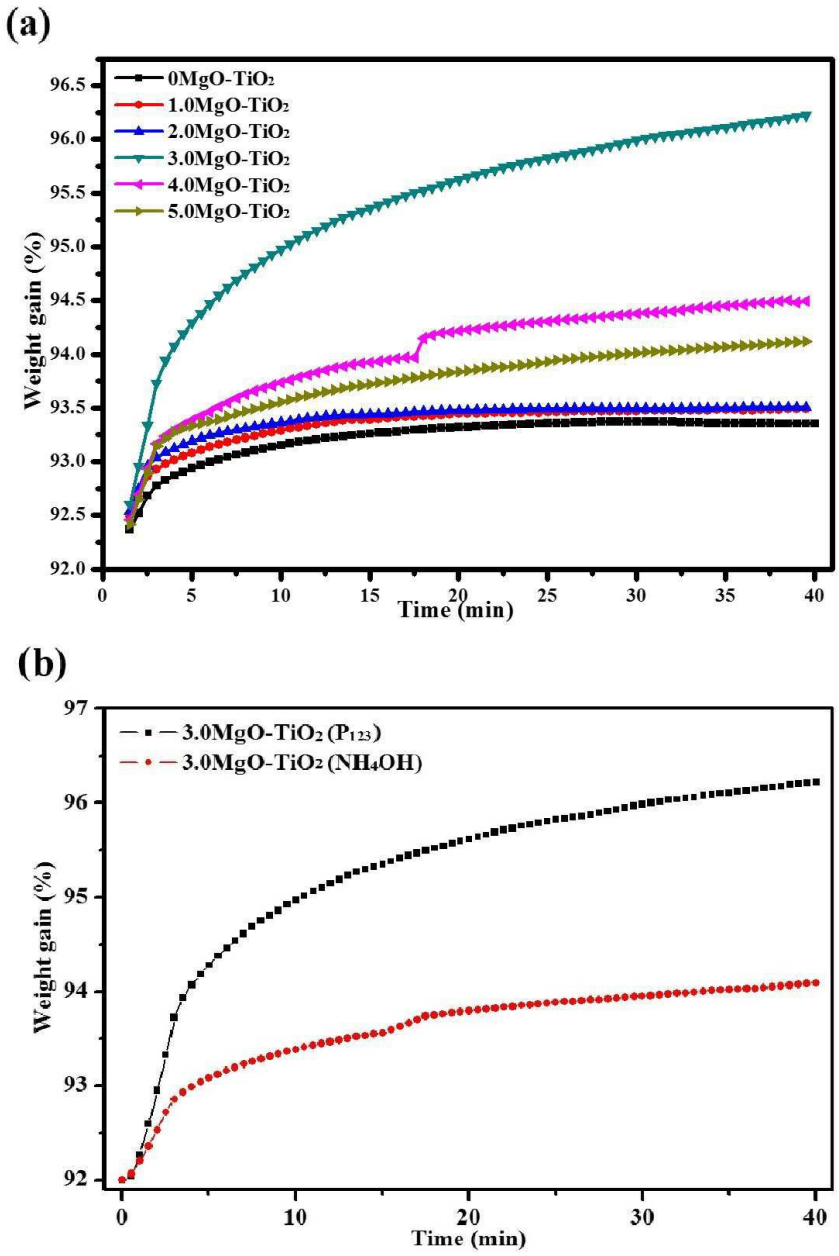
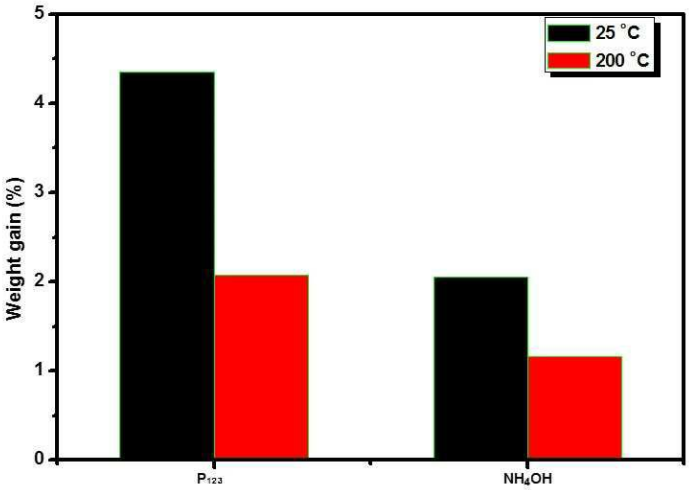
도면4


MgO
0MgO-TiO2
1.0MgO-TiO2
2.0MgO-TiO2
3.0MgO-TiO2
4.0MgO-TiO2
5.0MgO-TiO2
Intensity (A.U)
20
30
40
50
60
70
80
2 theta (degree)

도면5


a)
100nm
b)
50nm
c)
4.28nm
5nm
d)
500nm
e)
1μm
Mg
f)
Ti
g)
O
h)

도면6


(a)
0MgO-TiO2
1.0MgO-TiO2
2.0MgO-TiO2
3.0MgO-TiO2
4.0MgO-TiO2
5.0MgO-TiO2
Weight gain (%)
Time (min)
(b)
3.0MgO-TiO2 (P123)
3.0MgO-TiO2 (NH4OH)
Weight gain (%)
Time (min)

도면7