(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0141410
(43) 공개일자 2016년12월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/10 (2006.01) *B01J 20/28* (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/10 (2013.01)
B01J 20/28085 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0077034
(22) 출원일자 2015년06월01일
심사청구일자 2015년06월01일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
문희리
울산광역시 울주군 언양읍 헌양길 202, 108동 804호 (서울산두산위브)
(74) 대리인
특허법인충현

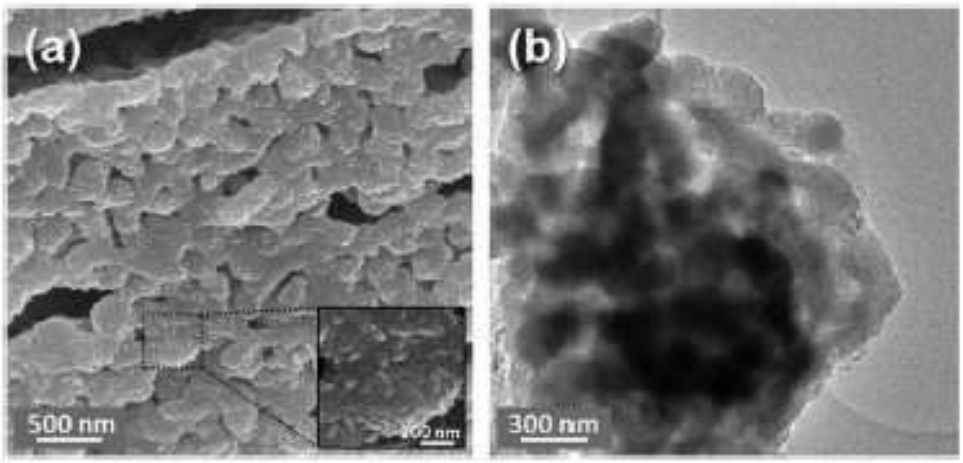
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **이산화탄소 포집용 거대기공과 산호형 모폴로지를 갖는 리튬 오르쏘실리케이트 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 리튬 및 실리콘을 함유하는 금속-유기 골격체(MOF)를 전구체로 하고, 이 전구체를 단지 열전환하면 MOF의 자기 템플릿 효과로 인하여 열전환 과정에서 생겨나는 나노다공성의 거대기공과 함께 산호형 모폴로지를 갖는 리튬 실리케이트계 소재를 제조할 수 있고, 이를 통하여 이산화탄소의 흡수속도 및 흡수량이 크게 향상된 이산화탄소 흡수제로 응용할 수 있다.

대 표 도 - 도6



(52) CPC특허분류
B01J 20/305 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711018683
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기후변화대응기술개발
연구과제명 온도 맞춤형 중고온 CO2 흡수제 개발
기 여 율 1/1
주관기관 국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단
연구기간 2014.06.01 ~ 2015.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

나노다공성의 거대기공; 및

산호형 모폴로지;를 갖는 이산화탄소 포집용 리튬 오르쏘실리케이트.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 거대기공은 그 크기가 50~500 ㎚인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 포집용 리튬 오르쏘실리케이트.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 산호형 모폴로지는 평균입경이 20~50 ㎚인 리튬 오르쏘실리케이트 1차 입자들로 구성된 균일한 2차 입자들이 연결되어 형성된 것을 특징으로 하는 이산화탄소 포집용 리튬 오르쏘실리케이트.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 균일한 2차 입자들의 평균입경은 250~350 ㎚인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 포집용 리튬 오르쏘실리케이트.

청구항 5

I) 리튬 및 실리콘 원자를 4 : 1의 비율로 함유하는 금속-유기 골격체를 합성하는 단계; 및

II) 상기 금속-유기 골격체를 열전환 하는 단계;를 포함하는 이산화탄소 포집용 리튬 오르쏘실리케이트의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 I) 단계의 금속-유기 골격체는 디메틸포름아미드 또는 디에틸포름아미드와 메탄올 또는 에탄올의 혼합액 내에서, 질산리튬과 테트라키스(4-카르복시페닐)실란의 용매열 반응에 의하여 합성되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 포집용 리튬 오르쏘실리케이트의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 II) 단계의 열전환은 a) 금속-유기 골격체를 질소분위기 하에서 1~5℃/min의 승온속도로 650~750℃까지 가열하고 3~10시간 동안 유지한 후, 상온으로 냉각하는 단계; 및

b) 상기 냉각된 금속-유기 골격체를 공기분위기 하에서 1~10℃/min의 승온속도로 650℃까지 가열하고 1~5시간 동안 유지한 후, 상온으로 냉각하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 포집용 리튬 오르쏘실리케이트의 제조방법.

청구항 8

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 리튬 오르쏘실리케이트는 나노다공성의 거대기공 및 산호형 모폴로지를 갖는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 포집용 리튬 오르쏘실리케이트의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 거대기공은 열전환을 통하여 균일한 리튬 오르쏘실리케이트 2차 입자들이 성기게 결합하는 과정에서 형성되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 포집용 리튬 오르쏘실리케이트의 제조방법.

청구항 10

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 리튬 오르쏘실리케이트를 포함하는 이산화탄소 흡수제.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이산화탄소 포집용 거대기공과 산호형 모폴로지를 갖는 리튬 오르쏘실리케이트 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 리튬 및 실리콘을 함유하는 금속-유기 골격체의 열전환에 의하여 특이한 산호형 모폴로지를 갖는 리튬 오르쏘실리케이트를 제조하고, 이를 이산화탄소 포집용 흡수제로 응용하는 기술에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 인류에 의한 이산화탄소(CO_2)배출은 지구온난화의 주요원인들 중 하나로 생각되며 환경에 심각한 위해가 되고 있다. CO_2는 주로 발전소에서 화석연료의 연소(총 CO_2배출량의 약 1/3)에 의해 발생하며 고온 가스의 형태로 배출된다. 이러한 측면에서, 대기의 CO_2 농도를 낮추기 위해 고온 상태의 CO_2를 포집 및 제거하기 위한 방법이 새로운 연구 분야로 떠오르고 있다. 다양한 CO_2 포집 물질들 중에서, Li_2ZrO_3, Li_2SiO_3, Li_8SiO_6, Li_5AlO_4, Li_4TiO_4 및 Li_4SiO_4와 같은 리튬계 세라믹 물질이 주목을 받고 있는데, 이들은 넓은 온도범위에서 화학적 흡착에 의한 CO_2 포집이 가능하고 재생률이 높기 때문이다. 특히, 흡수속도가 빠르고 흡수용량이 큰(이론적 흡착량 약 36.7 중량%) 리튬 오르쏘실리케이트(Li_4SiO_4)가 연소가스로부터 CO_2를 흡수하기 위한 유력한 후보물질로 여겨지고 있다(비특허문헌 1).

[0003] 종래에, Li_4SiO_4계 흡착제는 아래 반응식 (1)과 같이 실리카와 LiOH 및 Li_2CO_3와 같은 리튬염의 고체상태 반응에 의해 합성되었다. 전구체의 종류와 합성조건을 다양화하기 위한 노력의 일환으로, 함침-침전 공정과 졸-겔 합성을 통해 Li_4SiO_4가 합성되었으며 그 결과 표면특성의 변화와 표면적 증가가 이루어졌다. CO_2분자는 아래 반응식 (2)와 같이 Li_4SiO_4흡착제 내부로부터 표면으로 확산한 Li^+및 O^{2-}이온과 반응하므로, 그러한 노력들은 CO_2 포집 성능을 개선하는데 있어 효과적이다. 그러므로 새로운 전구체와 방법을 이용한 다양한 시도가 CO_2 흡착제를 개발함에 있어서 의미 있는 결실을 가져왔으나, 상기 개발된 CO_2 흡착제용 Li_4SiO_4는 일반적으로 큰 응집체 형태의 바위모양 모폴로지를 가지므로 CO_2의 흡수속도와 흡수용량에 한계가 있다(특허문헌 1, 2).

[0004] $$2Li_2CO_3 + SiO_2 \rightarrow Li_4SiO_4 + 2CO_2 \quad (1)$$

[0005] $$Li_4SiO_4 + CO_2 \rightarrow Li_2SiO_3 + Li_2CO_3 \quad (2)$$

[0006] 최근에, 본 발명자 등에 의하여 전구체인 금속-유기 골격체(metal-organic framework, MOF)의 전환반응을 이용한 새로운 합성방법이 소개되었는데, 우수한 특성의 물질을 제조할 수 있는 것으로 인정받고 있다. 이 방법은 새로운 나노구조 및/또는 다공성 구조의 물질을 제공하는데, 생성된 물질은 촉매작용, 가스저장 및 전극과 같은 다양한 응용분야에서 뛰어난 성능을 보인다. MOF는 금속이온/클러스터가 다배위성 유기 리간드와 배위결합을 하고 있는 구조이므로, 리간드가 간단한 화학적 또는 열적 분해과정에 의해 제거 또는 탄화되면 분산된 금속이온이 쉽게 금속물질로 전환된다. 합성 생성물은 MOF 격자의 희생 템플릿 효과로 인해 일반적으로 나노다공성 및/또는 나노결정성을 가진다. 이러한 특성은 흡착제 또는 촉매의 성능과 관련하여 매우 중요하다. 그러므로 MOF의 전환반응을 이용한 합성방법을 통해 새로운 특성을 갖는 무기물질을 얻을 수 있다. 특히, 고온에서 진행되는 고상 반응을 요하는 세라믹 물질의 경우 구조의 제어가 어렵기 때문에, MOF를 세라믹 물질로 전환하는 방법을 통해 다양한 흥미로운 모폴로지를 갖는 CO_2 포집용 리튬 실리케이트계 흡수제의 개발이 절실히 요구되고 있는 실정이다(비특허문헌 2).

[0007] 따라서 본 발명자는 리튬 및 실리콘을 함유하는 MOF를 전구체로 하고, 이 전구체를 단지 열전환하면 MOF의 자기 템플릿 효과로 인하여 열전환 과정에서 생겨나는 나노다공성의 거대기공과 함께 특이한 모폴로지를 갖는 리튬 실리케이트계 소재를 제조할 수 있으며, 이를 통하여 CO_2 흡수속도 및 흡수량이 크게 향상되는 CO_2 포집용 흡수제로 응용할 수 있음에 착안하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 특허문헌 1. 한국등록특허공보 제10-1008021호

(특허문헌 0002) 특허문헌 2. 일본공개특허공보 제2004-216245호

비특허문헌

[0009] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1. H, Xu. et al. Ind. Eng. Chem. Res., 52, 1886(2013)

(비특허문헌 0002) 비특허문헌 2. H, R. Moon. et al. J. Mater. Chem. A, 2, 10435(2014)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 감안하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 이산화탄소의 흡수속도 및 흡수량이 크게 향상된 이산화탄소 포집용 나노다공성의 거대기공과 산호형 모폴로지를 갖는 리튬 오르쏘실리케이트 및 그 제조방법을 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명은, 나노다공성의 거대기공; 및 산호형 모폴로지;를 갖는 이산화탄소 포집용 리튬 오르쏘실리케이트를 제공한다.

[0012] 상기 거대기공은 그 크기가 50~500 nm인 것을 특징으로 한다.

[0013] 상기 산호형 모폴로지는 평균입경이 20~50 nm인 리튬 오르쏘실리케이트 1차 입자들로 구성된 균일한 2차 입자들이 연결되어 형성된 것을 특징으로 한다.

[0014] 상기 균일한 2차 입자들의 평균입경은 250~350 nm인 것을 특징으로 한다.

[0015] 또한, 본 발명은 I) 리튬 및 실리콘 원자를 4 : 1의 비율로 함유하는 금속-유기 골격체를 합성하는 단계; 및 II) 상기 금속-유기 골격체를 열전환 하는 단계;를 포함하는 이산화탄소 포집용 리튬 오르쏘실리케이트의 제조방법을 제공한다.

[0016] 상기 I) 단계의 금속-유기 골격체는 디메틸포름아미드 또는 디에틸포름아미드와 메탄올 또는 에탄올의 혼합액 내에서, 질산리튬과 테트라키스(4-카르복시페닐)실란의 용매열 반응에 의하여 합성되는 것을 특징으로 한다.

[0017] 상기 II) 단계의 열전환은 a) 금속-유기 골격체를 질소분위기 하에서 1~5℃/min의 승온속도로 650~750℃까지 가열하고 3~10시간 동안 유지한 후, 상온으로 냉각하는 단계; 및 b) 상기 냉각된 금속-유기 골격체를 공기분위기 하에서 1~10℃/min의 승온속도로 650℃까지 가열하고 1~5시간 동안 유지한 후, 상온으로 냉각하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0018] 상기 리튬 오르쏘실리케이트는 나노다공성의 거대기공 및 산호형 모폴로지를 갖는 것을 특징으로 한다.

[0019] 상기 거대기공은 상기 II) 단계의 열전환을 통하여 균일한 리튬 오르쏘실리케이트 2차 입자들이 성기게 결합하는 과정에서 형성되는 것을 특징으로 한다.

[0020] 또한, 본 발명은 상기 리튬 오르쏘실리케이트를 포함하는 이산화탄소 흡수제를 제공한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따르면, 리튬 및 실리콘 원자를 함유하는 금속-유기 골격체를 전구체로 이용하여, 이를 단지 열전환함으로써 나노다공성의 거대기공 및 산호형 모폴로지를 갖는 이산화탄소 포집용 리튬 오르쏘실리케이트를 제조할 수 있고, 이를 통하여 이산화탄소의 흡수속도 및 흡수량이 크게 향상된 이산화탄소 흡수제로 응용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 합성예에 따른 LiTCS의 단결정 X-선 구조 : (a) Li-COO 사슬의 2차 결합단위(SBU), (b) TCS^{4-} 리간드의 카르복실레이트의 배위 모드, (c) c축 및 (d) b축 방향에서 본, SBU와 유기 리간드에 의해 형성된 3차원 골격체, (d)에서는 배위 DEF 분자와 Li1을 생략[색 표시 : 회색(탄소), 적색(산소), 청색(질소), 주황색(실리콘), 자주색(리튬)].

도 2는 본 발명의 합성예에 따른 LiTCS의 X-선 분말 회절 특성 : (a) 합성된 것, (b) 단결정 X-선 회절 데이터로부터 모사된 것.

도 3은 본 발명의 합성예에 따른 LiTCS의 열중량분석(TGA) 결과[질소분위기 하에서 5℃/min 승온속도로 측정].

도 4는 본 발명의 실시예로부터 제조된 Li_4SiO_4의 X-선 분말 회절 특성 : 공기 분위기 하에서 650℃로 열분해 전 (a) 및 (후).

도 5는 본 발명의 실시예로부터 제조된 Li_4SiO_4의 열중량분석(TGA) 결과[산소분위기 하에서 3℃/min 승온속도로 측정].

도 6은 본 발명의 실시예로부터 제조된 Li_4SiO_4의 산호형 모폴로지를 촬영한 이미지[(a) 주사전자현미경(SEM) (b) 투과전자현미경(TEM)].

도 7은 본 발명의 합성예에 따른 (a) LiTCS 및 실시예로부터 제조된 (b) Li_4SiO_4의 주사전자현미경(SEM) 이미지[열전환 과정에서 LiTCS의 모폴로지 변화를 관찰하기 위하여 어떠한 그라인딩도 수행하지 않고 합성 및 측정된 것].

도 8은 본 발명의 실시예로부터 제조된 Li_4SiO_4의 주사전자현미경(SEM) 이미지.

도 9는 본 발명의 비교예로부터 제조된 Li_4SiO_4의 바위형 모폴로지를 촬영한 이미지[(a) 주사전자현미경(SEM) (b) 투과전자현미경(TEM)].

도 10은 (a) 15% 이산화탄소를 포함하는 질소 분위기 하에서 5℃/min 승온속도로 얻은 Li_4SiO_4의 열중량 곡선, (b) 15%(v/v) 이산화탄소를 포함하는 질소 분위기 하에서 여러 온도에서 측정한 시간에 따른 Li_4SiO_4의 이산화탄소 흡수량 변화, (c) 흡수제의 가스 사이클 시험 결과.

도 11은 25회의 흡수-탈착 사이클 후 Li_4SiO_4 흡수제의 주사전자현미경(SEM) 이미지.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하에서는 본 발명에 따른 이산화탄소 포집용 거대기공과 산호형 모폴로지를 갖는 리튬 오르쏘실리케이트 및 그 제조방법에 관하여 상세히 설명하기로 한다.

[0024] 본 발명에는 종래 리튬 오르쏘실리케이트(Li_4SiO_4)계 이산화탄소 흡수제를 제조하기 위하여 실리카와 LIOH 및 Li_2CO_3와 같은 리튬염의 고상 반응에 의하여 함침-침전 공정 또는 졸-겔 공정을 수행하던 것과는 달리, 리튬 및 실리콘 원자를 4 : 1의 비율로 함유하는 금속-유기 골격체(MOF)를 전구체로서 합성한 후, 이 전구체를 단지 열전환함으로써 특이한 모폴로지를 갖는 리튬 오르쏘실리케이트(Li_4SiO_4)계 이산화탄소 흡수제를 양산할 수 있음을 발견한 기술적 사상이 내재되어 있다.

[0025] 먼저, 본 발명은 나노다공성의 거대기공; 및 산호형 모폴로지;를 갖는 이산화탄소 포집용 리튬 오르쏘실리케이트를 제공한다.

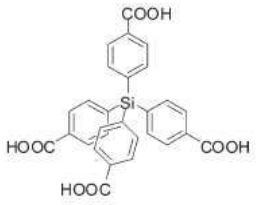
[0026] 상기 산호형 모폴로지는 전구체인 금속-유기 골격체(MOF)의 열전환을 통하여 평균입경이 20~50 nm인 리튬 오르쏘실리케이트(Li_4SiO_4) 1차 입자들로 구성된 평균입경 250~350 nm인 균일한 2차 입자들이 연결되어 형성되는데, 이때 2차 입자들이 성기게 결합하는 과정에서 공극이 생겨 기공의 크기가 50~500 nm인 나노다공성의 거대기공이 만들어지며, 이러한 거대기공이 이산화탄소를 포집함에 있어서 기체의 물질이동을 돕기 때문에 흡수속도와 흡수량이 크게 향상된다.

[0027] 따라서 본 발명에서는 상기 리튬 오르쏘실리케이트를 포함하는 이산화탄소 흡수제를 제공할 수 있다.

[0028] 이를 위하여, 본 발명에서는 I) 리튬 및 실리콘 원자를 4 : 1의 비율로 함유하는 금속-유기 골격체를 합성하는 단계; 및 II) 상기 금속-유기 골격체를 열전환 하는 단계;를 포함하는 이산화탄소 포집용 리튬 오르쏘실리케이트의 제조방법을 제공한다.

[0029] 상기 I) 단계의 금속-유기 골격체(MOF)를 합성함에 있어서는 적절한 유기 골격 물질을 도입하는 것이 중요한바, 테트라키스(4-카르복시페닐)실란(H_4TCS)이 리간드로서 적합하다. 이 리간드는 아래 <화학식 1>에 나타낸 것처럼 실리콘(Si)을 중심원자로 하는 테트라카르복실산 리간드로서, 이 테트라카르복실레이트의 전하가 리튬 이온(LI^+) 4개의 전하와 평형을 이룬다.

[0030] <화학식 1>

[0031] 

[0032] 즉, 상기 I) 단계의 금속-유기 골격체(MOF)는 디메틸포름아미드(DMF) 또는 디에틸포름아미드(DEF)와 메탄올(MeOH) 또는 에탄올(EtOH)의 혼합액 내에서, 질산리튬($LiNO_3$)과 테트라키스(4-카르복시페닐)실란(H_4TCS)의 용매열 반응에 의하여 합성되어 황색의 블록형 결정으로 얻어지는 것을 특징으로 한다.

[0033] 또한, 상기 II) 단계의 열전환은 a) 금속-유기 골격체를 질소분위기 하에서 1~5℃/min의 승온속도로 650~750℃까지 가열하고 3~10시간 동안 유지한 후, 상온으로 냉각하는 단계; 및 b) 상기 냉각된 금속-유기 골격체를 공기분위기 하에서 1~10℃/min의 승온속도로 650℃까지 가열하고 1~5시간 동안 유지한 후, 상온으로 냉각하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0034] 본 발명에서는 상기 II) 단계의 열전환을 통하여, 리튬 오르쏘실리케이트(Li_4SiO_4) 1차 입자들로 구성된 균일한 리튬 오르쏘실리케이트 2차 입자들이 성기게 결합하는 과정에서 생겨나는 공극으로 인하여 나노다공성의 거대기공이 형성되고, 금속-유기 골격체(MOF)의 자기 템플릿 효과로 인하여 이러한 2차 입자들이 상호 연결됨으로써 산호형 모폴로지를 갖는 리튬 오르쏘실리케이트(Li_4SiO_4)를 얻을 수 있다.

[0035] 이하 구체적인 실시예 및 비교예를 첨부된 도면과 함께 상세히 설명한다.

[0036] **(합성예) 금속-유기 골격체의 합성[Li_4(TCS)·2DEF·1EtOH]·0.25EtOH·1H_2O**

[0037] TCS(40 mg, 0.078 mmol)를 DEF(4 mL)에 용해시키고, 이를 $LiNO_3 \cdot 6H_2O$(25 mg, 0.31 mmol)의 EtOH(2 mL) 용액에 첨가하였다. 상기 혼합물을 오토클레이브의 테플론(Teflon) 용기에 놓고 120℃에서 24시간 동안 유지하였다. 얻어진 용액을 상온으로 냉각하여 형성된 담황색의 결정을 여과 및 세척함으로써 69% 수율의 금속-유기 골격체를 합성하였으며, 이를 LiTCS라 명명하였다. 적외선분광광도(FTIR) 스펙트럼 및 원소분석(EA)으로 LiTCS의 합성을 확인하였다. FTIR (KBr, cm^{-1}): 3449(O-H, coordinated EtOH), 3059(Ar-H), 2976(C-H, DEF), 2880(C-H, aldehyde in DEF), 1660(C=O amide in DEF), 1611(asymmetric O-C=O, carboxylate), 1414(symmetric O-C=O, carboxylate), 1100, 730(Si??Ph). Anal. Calcd for $C_{40.5}H_{47.5}Li_4N_2O_{12.25}Si_1$: C, 59.75; H, 5.88; N, 3.44. Found: C, 59.10; H, 5.13; N, 3.41.

[0038] **(실시예) LiTCS의 열전환에 의한 리튬 오르쏘실리케이트(Li_4SiO_4)의 제조**

[0039] 상기 합성예로부터 합성된 LiTCS 결정을 250 mL/min 질소분위기 하에서 5℃/min의 승온속도로 700℃까지 가열하고 6시간 동안 유지한 후, 상온으로 냉각하였다. 이어서 얻어진 흑색 분말을 공기분위기 하에서 10℃/min의 승온속도로 650℃까지 가열하고 2시간 동안 유지한 후, 상온으로 냉각하여 백색 고체를 수득함으로써 리튬 오르쏘실리케이트(Li_4SiO_4)를 제조하였다.

[0040] **(비교예) 종래 통상의 방법에 따른 리튬 오르쏘실리케이트(Li_4SiO_4)의 제조**

[0041] 수산화리튬 일수화물(lithium hydroxide monohydrate)과 흄드 실리카(Li/Si 몰비는 4.1 : 1) 혼합물을 물에서 교반하면서 70℃로 가열, 용해시켜 전구체 용액을 얻었다. 상기 전구체 용액을 105℃로 가열하여 물을 증발시키고, 얻어진 분말을 튜브로(tube furnace, 500 mL/min 질소분위기 하) 내 700℃에서 4시간 동안 소성하여 리튬 오르쏘실리케이트(Li_4SiO_4)를 제조하였다.

[0042] 도 1에는 본 발명의 합성예에 따른 LiTCS의 단결정 X-선 구조 : (a) Li-COO 사슬의 2차 결합단위(SBU), (b) TCS4- 리간드의 카르복실레이트의 배위 모드, (c) c축 및 (d) b축 방향에서 본, SBU와 유기 리간드에 의해 형성된 3차원 골격체[(d)에서는 배위 DEF 분자와 Li1을 생략, 색 표시 : 회색(탄소), 적색(산소), 청색(질소), 주황색(실리콘), 자주색(리튬)]를 나타내었다. 단결정 X-선 회절 분석 결과, LiTCS는 비대칭 단위 하나 당 하나의 TCS 리간드와, 4개의 리튬 이온, 2개의 배위 DEF 분자 및 하나의 배위 EtOH 분자로 구성되는 구조를 가지는 것으로 확인되었다. Li^+이온은 모두 왜곡된 4면체 구조를 가지고 있었다[도 1(a) 참조]. Li3과 Li4는 4개의 다른 TCS^{4-}부위의 카르복실레이트의 산소 원자와 결합하고 있었다. Li1은 2개의 카르복실레이트 및 2개의 DEF 분자와 배위결합하고 있었다. Li2는 3개의 카르복실레이트와 하나의 EtOH 분자에 배위결합하고 있었다. 또한, 도 1(b)에서 보듯이, 카르복실레이트 리간드의 여러 가교모드 중에서, Ph1 및 Ph4에 속하는 카르복실레이트는 μ_4-η^2:η^2 모드를, Ph2의 카르복실레이트는 μ_3-η^1:η^2 모드를, Ph3의 카르복실레이트는 μ_2-η^1:η^1 모드를 보인다. 이들 모드의 무한배위로 인해 b 축을 따라 1차원의 [Li-COO] 사슬이 2차 결합단위로서 형성된다[도 1(c) 참조]. TCS 리간드의 중심 Si 원자는 4면체 구조를 가지므로, TCS 리간드는 4면체 노드로 작용할 것으로 예상된다. 그러나 본 발명에서 합성된 MOF는 TCS 리간드의 (Ph1과 Ph4에 속하는) 두 카르복실레이트가 사슬 내의 Li 이온과 배위결합을 하고 있으므로, 다른 두 카르복실레이트는 두 개의 이웃하는 [Li-COO] 사슬 쪽으로 연장된다[도 1(d) 참조]. 따라서 이 리간드는 3차원 네트워크를 형성하는 분기점으로 작용한다. 배위결합된 두 DEF 분자에 의한 기공 막힘으로 인해, 합성된 3D MOF는 1D 채널을 갖게 된다[도 1(c) 및 (d) 참조].

[0043] 또한, 도 2에 나타낸 본 발명의 합성예에 따른 LiTCS의 X-선 분말 회절 특성 [(a) 합성된 것, (b) 단결정 X-선 회절 데이터로부터 모사된 것]으로부터 알 수 있듯이, 합성된 LiTCS의 X-선 분말 회절 특성이 단결정 X-선 회절 데이터를 바탕으로 모사한 결과와 일치하므로, 벌크와 단결정이 동일한 물질로 구성됨을 알 수 있다.

[0044] 또한, 도 3에는 본 발명의 합성예에 따른 LiTCS의 열중량분석(TGA) 결과[질소분위기 하에서 5℃/min 승온속도로 측정]를 나타내었다. 도 3에서 보는 바와 같이, LiTCS는 약 550℃에서 열분해되는 것을 알 수 있다. 종래의 Li_4SiO_4 합성은 통상 600~900℃에서 수행되므로, 분말 형태의 담황색 LiTCS 결정을 700℃의 튜브로 내 250 mL/min 질소분위기 하에서 6시간 동안 가열하였다.

[0045] 한편, 도 4에 나타낸 본 발명의 실시예로부터 제조된 Li_4SiO_4의 X-선 분말 회절 특성[공기 분위기 하에서 650℃로 열분해 전(a) 및 (후)]으로부터 알 수 있듯이, 얻어진 흑색 분말의 X-선 분말 회절 데이터는 Li_4SiO_4에서 측정된 것과 일치하는 넓은 피크들을 보였다(JCPDS no. 76-1085 참조).

[0046] 아울러 도 5에 나타낸 본 발명의 실시예로부터 제조된 Li_4SiO_4의 열중량분석(TGA) 결과[산소분위기 하에서 3℃/min 승온속도로 측정]에서 보듯이, 결정도가 비교적 낮은 것은 반응이 불완전하게 진행되어 탄소 잔류물의 양이 많았기(원소분석 결과 49 중량%) 때문으로 생각된다. 650℃에서 2시간 동안 더 열처리함으로써 고결정성의 백색 생성물이 얻어졌으며, Li_4SiO_4(미량의 Li_2SiO_3가 존재)의 예리한 X-선 분말 회절 패턴이 나타났다[도 4(b) 참조]. 즉, 열처리 온도가 높았음에도 불구하고, 소량의 탄소(~1.3 중량%)가 여전히 검출되었는데, 이것은 고체 내부의 연소되지 않은 탄소 및/또는 표면의 탄산리튬에 의한 것으로 생각된다.

[0047] 또한, 본 발명의 실시예로부터 제조된 Li_4SiO_4의 모폴로지를 주사전자현미경(SEM)과 투과전자현미경(TEM) 분석을 통하여 조사하였다. 이와 관련하여, 도 6에는 본 발명의 실시예로부터 제조된 Li_4SiO_4의 산호형 모폴로지를 촬영한 이미지[(a) 주사전자현미경(SEM) (b) 투과전자현미경(TEM)]를, 도 7에는 본 발명의 합성예에 따른 (a) LiTCS 및 실시예로부터 제조된 (b) Li_4SiO_4의 주사전자현미경(SEM) 이미지[열전환 과정에서 LiTCS의 모폴로지 변화를 관찰하기 위하여 어떠한 그라인딩도 수행하지 않고 합성 및 측정된 것]를, 및 도 8에는 본 발명의 실시예로부터 제조된 Li_4SiO_4의 주사전자현미경(SEM) 이미지를 각각 나타내었다.

[0048] 도 6 내지 8의 주사전자현미경(SEM) 이미지로부터 원래의 LiTCS 구조가 사라지고 고체 내부에 큰 균열이 발생한 것을 알 수 있는데, 이것은 LiTCS가 Li_4SiO_4로 전환되는 과정에서 부피가 수축하고(하나의 Si를 포함하는 단위 기준으로 1057.9 Å에서 82.4 Å으로 감소) 열전환 과정에서 유기성분이 유리되기 때문으로 생각된다. 흥미롭게도, 제조된 Li_4SiO_4고체는 비교적 균일한 크기(약 300 nm)의 2차 입자들이 연결되어 형성된 산호형 모폴로지를 갖는데, 이러한 2차 입자들이 성기게 결합하는 과정에서 공극이 발생하여 나노다공성의 거대기공이 형성된다. 따라서 질소 흡탈착 실험 결과 표면적은 낮은 것으로 나타났지만(BET 표면적 8 m^2g^{-1}), 거대기공이 CO_2 포집 과정에서 기체의 물질이동을 돕기 때문에 흡수속도와 흡수량은 증가하게 된다. 보다 자세한 관찰을 위해 고배율 SEM 및 TEM 이미지를 확인한 결과, 각각의 2차 입자는 크기 20~50 nm인 1차 입자들로 구성되어 있었다[도 4(a)의 삽입 이미지 및 (b) 참조].

[0049] 즉, 본 발명의 실시예로부터 제조된 Li_4SiO_4는 종래의 합성방법으로는 얻을 수 없는 특이한 모폴로지를 가지고 있었는바, 도 9에 나타낸 본 발명의 비교예로부터 제조된 Li_4SiO_4의 바위형 모폴로지를 촬영한 이미지[(a) 주사전자현미경(SEM) (b) 투과전자현미경(TEM)]에서 보듯이, 종래의 Li_4SiO_4는 일반적으로 큰 응집체의 형태로서 바위처럼 생긴 커다란 고체를 형성하고 있는데 비하여, 본 발명의 실시예로부터 제조된 Li_4SiO_4는 MOF의 자기 템플릿 효과로 인하여 산호형(coral-like) 모폴로지를 갖는다. 본 발명자 등은 이미 MOF의 열분해 과정에서 생성된 유기물질이 속박되어 템플릿으로 작용할 수 있음을 연구한바 있는데, 이것이 나노기공으로 전환되는 것이다. 따라서 MOF의 전환반응을 이용하면 흥미로운 구조의 금속 산화물을 용이하게 제조할 수 있으며, 특히 높은 반응온도를 요하는 세라믹 물질의 경우에는 더욱 그러하다.

[0050] 또한, Li_4SiO_4의 특이한 모폴로지가 CO_2 포집에 미치는 긍정적인 영향을 평가하고자 열중량분석기(TGA)를 사용하여 CO_2 흡수실험을 수행하였다. 도 10에는 (a) 15% 이산화탄소(CO_2)를 포함하는 질소(N_2) 분위기 하에서 5℃/min 승온속도로 얻은 Li_4SiO_4의 열중량 곡선, (b) 15%(v/v) 이산화탄소(CO_2)를 포함하는 질소(N_2) 분위기 하에서 여러 온도에서 측정한 시간에 따른 Li_4SiO_4의 이산화탄소(CO_2) 흡수량 변화 및 (c) 흡수제의 가스 사이클 시험 결과를 나타내었다.

[0051] 도 10(a)에서 보는 바와 같이, 약 500℃근처에서 CO_2의 화학흡착이 관찰되고 300℃이하에서 작은 흡착피크가 나타나는데(2.6 중량%; 도 10(a)의 청색 화살표), 이것은 Li_2SiO_3와 CO_2의 반응에 의한 것이다. Li_4SiO_4에 의한 CO_2의 화학흡착 과정은 455℃에서 시작되고 620℃에서 최대 18.7 중량%에 도달한 후 흡수와 탈착이 평형을 이루게 된다. 온도가 더 증가하면, Li_4SiO_4에 흡수된 CO_2 분자가 유리되어 27.7 중량%가 손실된다. 앞서 언급한 바와 같이, 잔류 탄소종의 분해와 합성된 Li_4SiO_4 내부에 존재하던 Li_2CO_3로부터 CO_2의 해리로 인해 초기중량(약 9 중량%)에 비해 질량이 더 감소하게 된다. Li_4SiO_4 흡수제의 온도에 따른 CO_2 흡수거동을 조사하기 위하여, 모의 배연가스의 흐름 하에 500℃, 550℃및 600℃의 일정한 온도 하에 6시간 동안 모니터링을 수행하였다[도 10(b) 참조]. 500℃의 경우, Li_4SiO_4에 의한 흡수는 29.4 중량%까지 비교적 느린 포화를 보였다. 550℃와 600℃의 경우, 최종 CO_2 흡수량은 32.4 중량%로 비슷하였는데, 이것은 Li_4SiO_4의 이론적 흡수용량의 88%에 해당한다. 그러나 550℃와 600℃에서 초기 흡수속도는 상당한 차이를 보였다. 550℃의 경우 최초 5분 동안의 흡수량이 12.0 중량%인 반면, 600℃에서는 3.5 중량%에 불과하였다.

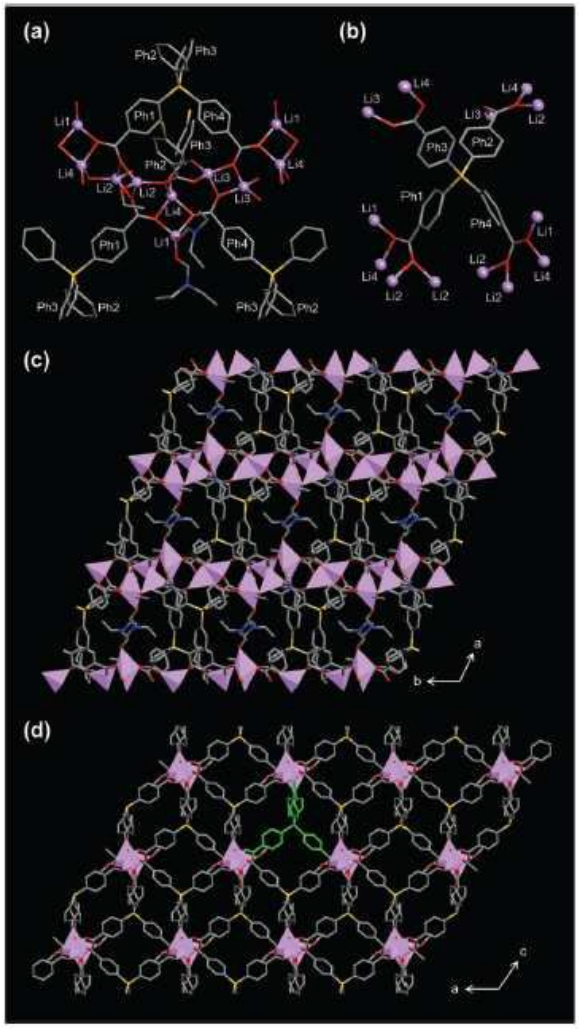
[0052] 즉, 본 발명의 실시예로부터 제조된 Li_4SiO_4의 CO_2 흡착거동은 비교예에 따라 종래의 고상 합성법에 의해 제조된 Li_4SiO_4계 흡착제(550℃에서 최대 흡수량 7.8 중량%; 550℃에서 5분 후의 흡수량 3.3 중량%; 도 10(b)의 점선 참조)에 비해 우수하였다. 또한, 본 발명의 실시예로부터 제조된 산호형 모폴로지를 갖는 Li_4SiO_4의 안정성을 흡수/탈착 사이클 실험을 통해 시험하였다. 흡수는 550℃에서 15% CO_2를 포함하는 N_2를 사용하여 수행하였으며, 탈착은 650℃에서 순수한 N_2를 사용하여 수행하였다. 실험 결과, 흡수량이 최초 4 사이클 동안 크게 감소하는 것으로 확인되었다(22.4 중량%에서 11.4 중량%로 감소). 25회 사이클이 진행된 후에는, CO_2 흡수량이 최초 사이클의 1/3 수준인 7.7 중량%로 수렴하였다.

[0053] 실험 종료시점에서, 도 11에 나타낸바와 같이 본 발명의 실시예로부터 제조된 Li_4SiO_4 흡수제의 주사전자현미경(SEM) 이미지를 확인한 결과, 다공성 산호형 모폴로지가 거의 붕괴된 것을 알 수 있다. 이러한 결과로부터, CO_2 포집 성능의 감소는 물질의 모폴로지 붕괴와 직접적인 관련이 있음을 알 수 있다. 이에 비하여, 본 발명의 비교예로부터 제조된 모폴로지에 거의 특징이 없는 바위형 Li_4SiO_4를 사용하여 동일한 사이클 시험을 수행한 결과, 25회 사이클 동안 흡수용량이 6.5 중량%에서 2.2 중량%로 점차적으로 감소하였다[도 10(c)의 적색 점선 참조]. 이러한 결과는 모폴로지의 변화 외에도 CO_2 흡수과정의 가역성에 악영향을 미치는 다른 요인이 있을 수 있음을 의미한다. 그러나 본 발명의 실시예로부터 제조된 산호형 Li_4SiO_4 흡수제의 흡수용량 감소가 훨씬 컸으므로 개선된 CO_2 흡수성능은 MOF 전환 과정에서 형성되는, 흡수속도 및 흡수용량에 상당한 영향을 미치는 산호형 구조에 기인하는 것임을 알 수 있다.

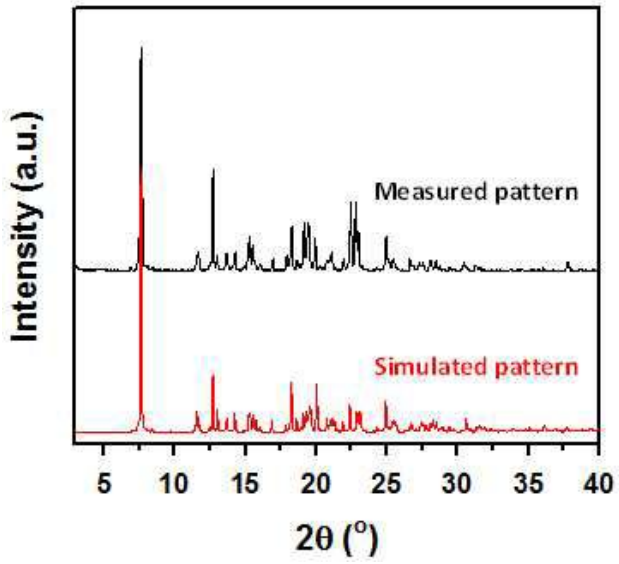
[0054] 그러므로 본 발명에 따르면, 리튬 및 실리콘 원자를 함유하는 금속-유기 골격체를 전구체로 이용하여, 이를 단지 열전환함으로써 나노다공성의 거대기공 및 산호형 모폴로지를 갖는 이산화탄소 포집용 리튬 오르쏘실리케이트를 제조할 수 있고, 이를 통하여 이산화탄소의 흡수속도 및 흡수량이 크게 향상된 이산화탄소 흡수제로 응용할 수 있다.

도면

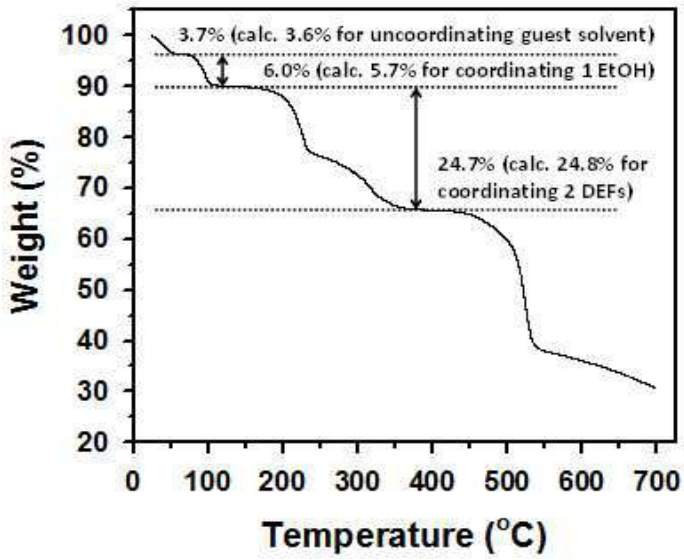
도면1



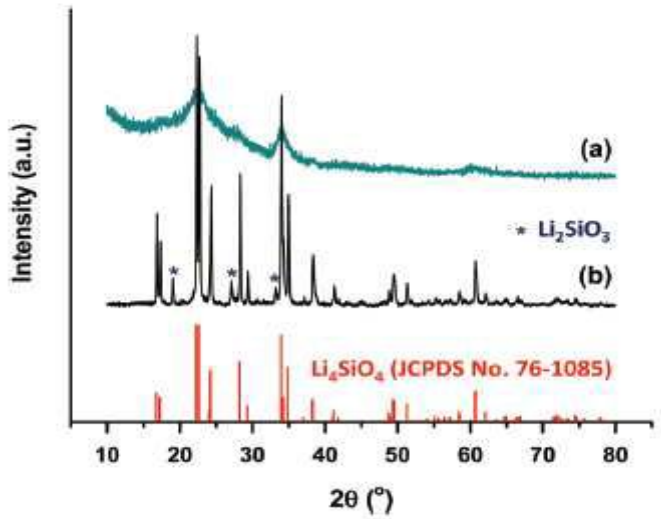
도면2


Intensity (a.u.)
Measured pattern
Simulated pattern
5
10
15
20
25
30
35
40
2θ (°)

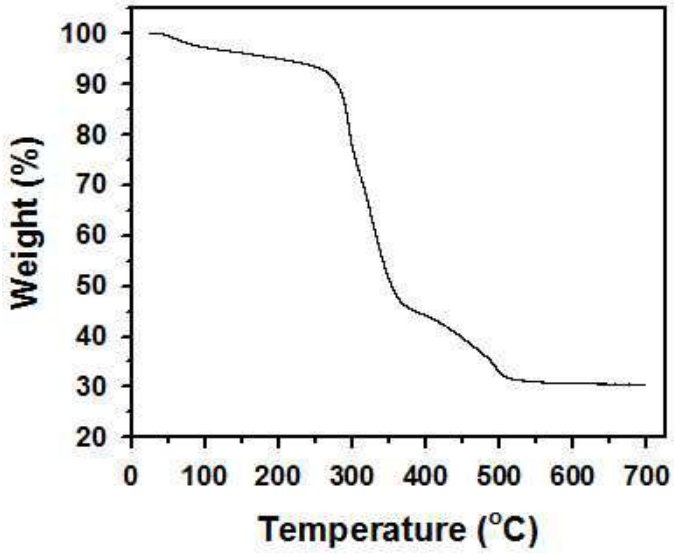
도면3


Weight (%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
3.7% (calc. 3.6% for uncoordinating guest solvent)
6.0% (calc. 5.7% for coordinating 1 EtOH)
24.7% (calc. 24.8% for coordinating 2 DEFs)
0
100
200
300
400
500
600
700
Temperature (°C)

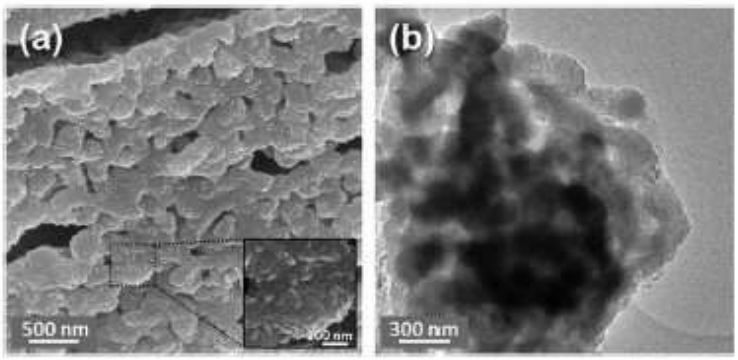
도면4


Intensity (a.u.)
(a)
* Li_2SiO_3
(b)
Li_4SiO_4 (JCPDS No. 76-1085)
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ (°)

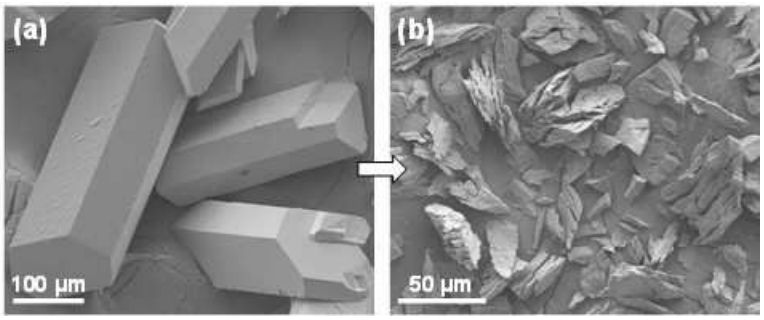
도면5


Weight (%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
0
100
200
300
400
500
600
700
Temperature (°C)

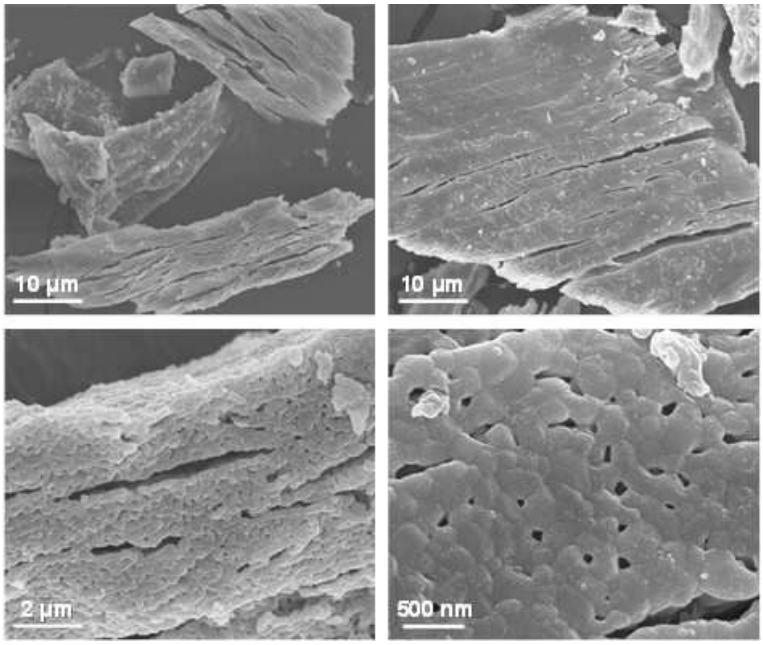
도면6


(a)
500 nm
(b)
300 nm

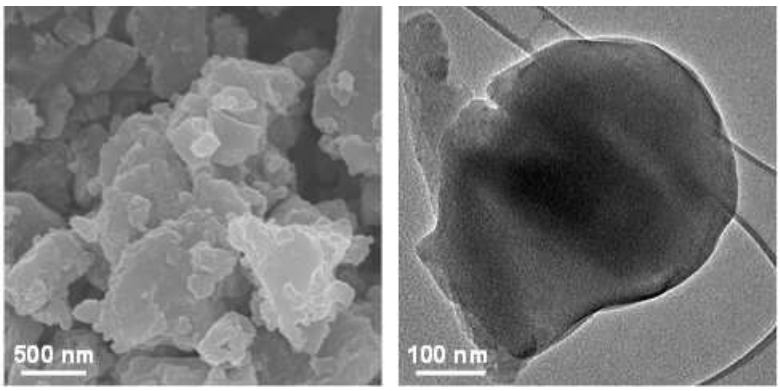
도면7



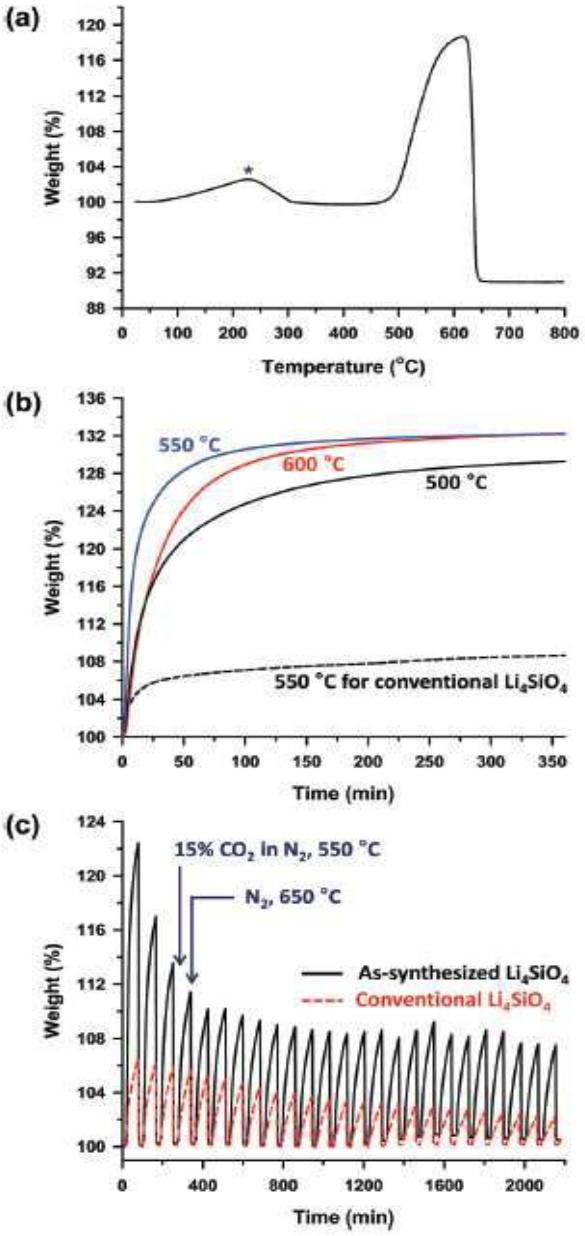
도면8



도면9



도면10


(a)
Weight (%)
Temperature (°C)
(b)
550 °C
600 °C
500 °C
550 °C for conventional Li4SiO4
Weight (%)
Time (min)
(c)
15% CO2 in N2, 550 °C
N2, 650 °C
As-synthesized Li4SiO4
Conventional Li4SiO4
Weight (%)
Time (min)

도면11

