(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0161331
(43) 공개일자 2024년11월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/22 (2006.01) *B01D 53/02* (2006.01)
B01J 20/20 (2018.01) *B01J 20/28* (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/226 (2013.01)
B01D 53/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0058307
(22) 출원일자 2023년05월04일
심사청구일자 2023년05월04일

(71) 출원인
국립창원대학교 산학협력단
경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20(퇴촌동)
(72) 발명자
한상일
부산광역시 해운대구 해운대로 428, 118동 2003호 (우동, 동부울림픽타운)
(74) 대리인
김종선, 이형석

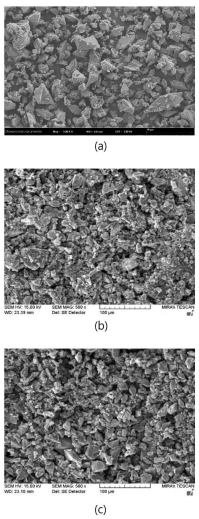
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **이산화탄소 흡착용 복합체 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 Co, Zn 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 금속을 함유하는 금속유기골격체; 및 활성탄;를 포함하는, 이산화탄소 흡착용 복합체 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 이산화탄소 흡착용 복합체는 고온 및 산성환경에서의 안정성을 확보되어 산업용으로 이용될 수 있으며, 본 발명의 이산화탄소 흡착용 복합체의 제조 방법은 제조 비용을 절감하면서 CO_2 포집 용량과 CO_2/N_2 선택도가 우수한 이산화탄소 흡착용 복합체를 제조할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 20/20 (2018.01)
B01J 20/28064 (2013.01)
B01J 20/28073 (2013.01)
B01J 20/3042 (2013.01)
B01J 20/3078 (2013.01)
B01D 2253/204 (2013.01)
B01D 2257/504 (2013.01)
Y02C 20/40 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711187701
과제번호	2021R1F1A1045789
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	미세먼지 및 이산화탄소 저감을 위한 유무기하이브리드 복합체 필터 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	창원대학교 산학협력단
연구기간	2021.06.01 ~ 2024.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

Co, Zn 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 금속을 함유하는 금속유기골격체; 및

활성탄;를 포함하는, 이산화탄소 흡착용 복합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 금속유기골격체는 UTSA-16(Co) 또는 UTSA-16(Zn)인 것인, 이산화탄소 흡착용 복합체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 금속유기골격체의 XRD 스펙트럼 피크(2Θ)는 7.4°, 11.26°, 13.61°, 15.5°, 21.19°, 25.28°, 26.22°, 27.99°, 28.8°, 35.63° 및 37.17°에서 나타나는 것을 특징으로 하는, 이산화탄소 흡착용 복합체.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 금속유기골격체와 상기 활성탄의 혼합 중량비는 1 : 1 내지 1 : 9인, 이산화탄소 흡착용 복합체.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

표면적이 650 내지 850 m^2/g인, 이산화탄소 흡착용 복합체.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

기공 용적이 0.5 내지 0.8 cm^3/g인, 이산화탄소 흡착용 복합체.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

온도 298 K에서의 CO_2/N_2 선택도가 50 내지 110인, 이산화탄소 흡착용 복합체.

청구항 8

금속유기골격체를 제조하는 단계;

상기 제조된 금속유기골격체에 결합제 및 활성탄을 첨가하여 혼합물을 제조하는 단계; 및

상기 혼합물을 가열하는 단계;를 포함하는, 이산화탄소 흡착용 복합체의 제조 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 가열 온도는 50 내지 150 ℃인 것인, 이산화탄소 흡착용 복합체의 제조 방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 가열은 6 내지 20 시간 동안 수행되는 것인, 이산화탄소 흡착용 복합체의 제조 방법.

청구항 11

제 8 항에 있어서,

상기 결합제는 폴리비닐부티랄, 폴리비닐알코올, 아크릴계수지, 메틸셀룰로오스 및 폴리비닐피롤리돈으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 물질을 포함하는 것인, 이산화탄소 흡착용 복합체의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이산화탄소 흡착용 복합체 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로 활성탄 및 금속유기골격체를 포함하는 이산화탄소 흡착용 복합체 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 화석 연료 처리과정에서 대기 중으로 이산화탄소가 지속적으로 방출되어 지구온난화 및 기후 변화와 같은 문제가 발생한다. 미국국립해양대기청은 최근 대기 중 이산화탄소의 농도가 ~415ppm(2019년 5월)까지 증가했으며, 이는 1960년 농도보다 1.34배 증가된 수치라고 보고했다.

[0003] 발전소 및 산업 플랜트에서 발생하는 이산화탄소 배출량을 줄이는 것이 필요하다. 이산화탄소 포집을 위한 고체 흡착제 중에서 MOF(Metal-Organic Frameworks, 금속유기골격체)는 화학적 및 물리적 특성의 무제한 조정 가능성으로 인해 많이 사용되고 있다.

[0004] MOF는 다양한 영역에서 사용될 수 있는 새로운 종류의 다공성 고체물질이다. MOF는 표면 변형, 균일한 기공 크기 및 높은 표면적과 같은 탁월한 특성을 포함함에 따라, 기체 흡착/저장, 분자의 선택적 분리, 촉매, 약물전달 등으로 활용될 수 있다. MOF는 금속 클러스터인 SBU(Secondary Building Unit)와 이것들을 연결해주는 연결자로 구성되는데, 1차원부터 3차원까지의 구조를 형성하게 된다. 이런 구조적 특성으로 인하여 연결자들의 길이를 조절함으로써 MOF가 지니는 공동의 크기와 표면적을 자유롭게 조절할 수 있다는 장점을 지니고 있다. 일반적으로 고압에서 대부분의 MOF는 활성탄 및 제올라이트보다 CO_2에 대한 더 높은 흡착 용량 및 선택도를 나타낸다.

[0005] MOF는 일반적으로 수 나노미터에서 수 마이크로미터에 이르는 다양한 크기의 분말로 만들어지지만 먼지, 흡착제의 손실, 충진층을 통한 유체 흐름에 따른 압력 강하등의 한계 때문에 산업용으로 적합하지 않다. 이러한 제한을 피하기 위해 MOF는 분말 형태 이외에 과립, 펠릿, 박막, 발포체, 겔, 종이 시트 및 중공 구조와 같은 다양한 형태의 MOF가 보고되고 있으나, 여전히 산업용으로 이용되기에 적합하지 않은 문제가 존재했다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 산업용으로 이용되기 적합한 이산화탄소 흡착용 복합체 및 이의 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로, 본 발명은 Co, Zn 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 금속을 함유하는 금속유기골격체; 및 활성탄;를 포함하는, 이산화탄소 흡착용 복합체를 제공한다.

[0008] 여기서 상기 금속유기골격체는 UTSA-16(Co) 또는 UTSA-16(Zn)일 수 있다.

[0009] 여기서 상기 금속유기골격체의 XRD 스펙트럼 피크(2Θ)는 7.4°, 11.26°, 13.61°, 15.5°, 21.19°, 25.28°, 26.22°, 27.99°, 28.8°, 35.63° 및 37.17°에서 나타나는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0010] 여기서 상기 금속유기골격체와 상기 활성탄의 혼합 중량비는 1 : 1 내지 1 : 9일 수 있다.

[0011] 여기서 상기 이산화탄소 흡착용 복합체는 표면적이 650 내지 850 m^2/g일 수 있다.

[0012] 여기서 상기 이산화탄소 흡착용 복합체는 기공 용적이 0.5 내지 0.8 cm^3/g일 수 있다.

[0013] 여기서 상기 이산화탄소 흡착용 복합체는 온도 298 K에서의 CO_2/N_2 선택도가 50 내지 110일 수 있다.

[0014] 또한 본 발명은 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로, 금속유기골격체를 제조하는 단계; 상기 제조된 금속유기골격체에 결합제 및 활성탄을 첨가하여 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 혼합물을 가열하는 단계;를 포함하는, 이산화탄소 흡착용 복합체의 제조 방법을 제공한다.

[0015] 여기서 상기 가열 온도는 50 내지 150 ℃일 수 있다.

[0016] 여기서 상기 가열은 6 내지 20 시간 동안 수행될 수 있다.

[0017] 여기서 상기 결합제는 폴리비닐부티랄, 폴리비닐알코올, 아크릴계수지, 메틸셀룰로오스 및 폴리비닐피롤리돈으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 물질을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0018] 본 발명의 이산화탄소 흡착용 복합체는 고온 및 산성환경에서의 안정성이 확보되어 산업적으로 이용되기에 적합할 수 있다.

[0019] 또한, 본 발명의 이산화탄소 흡착용 복합체의 제조 방법은 제조 비용을 절감하면서 CO_2 포집 용량과 CO_2/N_2 선택도가 우수한 이산화탄소 흡착용 복합체를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명의 이산화탄소 흡착용 복합체의 SEM 이미지이다.

도 2는 본 발명의 이산화탄소 흡착용 복합체의 SEM 이미지 및 EDS 원소 맵핑 이미지이다.

도 3은 본 발명의 이산화탄소 흡착용 복합체의 제조 과정을 도시한 것이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이산화탄소 흡착용 복합체의 압력에 따른 CO_2 흡착 곡선이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이산화탄소 흡착용 복합체의 압력에 따른 N_2 흡착 곡선이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이산화탄소 흡착용 복합체의 CO_2/N_2 선택도를 나타내는 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이산화탄소 흡착용 복합체의 산성 가스 노출 후의 CO_2 흡착 용량을 나타내는 그래프이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이산화탄소 흡착용 복합체의 TGA 분석을 수행한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 구체적으로 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0022] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0023] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 또한, 본원 명세서 전체에서, "~하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0024] 본 발명의 기술분야에 속하는 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 요지를 통하여 다양한 응용을 할 수

있으므로, 본 발명의 권리범위는 이하의 실시예로 한정되지 않는다. 본 발명의 권리범위는 특허청구범위에 기재된 사항을 기초로 하여 본 발명의 기술분야에 속하는 통상의 지식을 가진 자가 종래 기술을 이용하여 용이하게 치환 또는 변경하는 것이 자명한 부분에까지 미친다.

[0025] 이하, 필요한 경우에 첨부하는 도면을 참조하면서 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0027] **<이산화탄소 흡착용 복합체>**

[0028] 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로, 본 발명은 Co, Zn 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 금속을 함유하는 금속유기골격체; 및 활성탄;를 포함하는, 이산화탄소 흡착용 복합체를 제공한다.

[0029] 보다 구체적으로, 상기 금속유기골격체는 UTSA-16(Co) 또는 UTSA-16(Zn)일 수 있다.

[0030] 상기 UTSA-16(Co) 및 UTSA-16(Zn)은 열린 금속 자리(open metal site)의 존재 덕분에 기존 MOF, 제올라이트, 활성탄 소재가 보여주는 이산화탄소 흡착량과 CO_2/N_2 선택도를 2배 이상 뛰어 넘는 우수한 성능을 나타내는 소재이다. 특히 UTSA-16(Zn)은 아연 금속으로 구성되어 상대적으로 타 금속에 비해 저렴해 기존 MOF보다 생산 원가가 낮다는 장점을 가진다.

[0031] 도 1은 본 발명의 이산화탄소 흡착용 복합체의 SEM 이미지이다. 보다 구체적으로 도 1a는 종래의 금속유기골격체(예로, UTSA-16(Co))의 SEM 이미지이고, 도 1b는 금속유기골격체 및 활성탄의 혼합 중량비가 1 : 2인 이산화탄소 흡착용 복합체의 SEM 이미지이고, 도 1c는 금속유기골격체 및 활성탄의 혼합 중량비가 1 : 1인 이산화탄소 흡착용 복합체의 SEM 이미지이다. 도 1을 참조하면, 종래의 금속유기골격체는 다각형 입자로 구성되는 것을 확인할 수 있으며, 활성탄을 더 포함하는 본 발명의 이산화탄소 흡착용 복합체 역시 상기의 금속유기골격체의 다각형 입자의 구조를 유지하는 것을 확인할 수 있다.

[0032] 도 2는 본 발명의 이산화탄소 흡착용 복합체의 SEM 이미지 및 EDS 원소 맵핑 이미지이다. 보다 구체적으로, 도 2a는 본 발명의 이산화탄소 흡착용 복합체(예로, UTSA-16(Co))의 SEM 이미지이고, 도 2b는 전체 원소, 도 2c는 C, 도 2d는 O, 도 2e는 K, 도 2f는 Co 원소를 각각 맵핑한 이미지이다. 도 2를 참조하면, 본 발명의 이산화탄소 흡착용 복합체는 Co, Zn 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 금속을 함유하는 금속유기골격체 및 활성탄을 포함함에 따라, 탄소 및 코발트 금속이 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다.

[0033] 또한, 본 발명의 이산화탄소 흡착용 복합체는 상기의 금속유기골격체를 포함함에 따라 특정한 결정성을 가지는 XRD 스펙트럼 피크를 나타낼 수 있는데, 구체적인 상기 금속유기골격체의 XRD 스펙트럼 피크(2Θ)는 7.4°, 11.26°, 13.61°, 15.5°, 21.19°, 25.28°, 26.22°, 27.99°, 28.8°, 35.63° 및 37.17°에서 나타날 수 있다.

[0034] 여기서 상기 금속유기골격체와 상기 활성탄의 혼합 중량비는 1 : 1 내지 1 : 9일 수 있다. 중량%로 환산하면, 상기 금속유기골격체는 상기 금속유기골격체와 상기 활성탄의 혼합물에 대하여 10 내지 50 중량%로 포함될 수 있다. 상기 금속유기골격체가 10 중량% 미만으로 포함되는 경우, 본 발명의 이산화탄소 흡착용 복합체에 있어서, 목표로 하는 CO_2 흡착 용량과 CO_2/N_2 선택도를 유도하기 어려운 문제가 발생한다. 반면에 상기 금속유기골격체가 50 중량%를 초과하여 포함되는 경우, 이산화탄소 흡착용 복합체 제조를 위한 생산단가가 높아지고, 산업용으로 이용되기 적합한 산성환경 및 고온에서의 안정성을 확보하기 어려운 문제가 발생할 수 있다. 이에 따라, 본 발명의 이산화탄소 흡착용 복합체는 상기 금속유기골격체와 상기 활성탄을 혼합 중량비 1 : 1 내지 1 : 9로 포함함으로써, 생산단가의 저감을 달성함과 동시에, 우수한 CO_2 흡착 용량과 CO_2/N_2 선택도를 가지는 효과를 기대할 수 있다.

[0035] 상기 활성탄 및 유기금속골격체(예로, UTSA-16(Co) 및 UTSA-16(Zn))의 구체적인 표면적과 기공 용적을 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0036]

구분	표면적(m^2/g)	기공 용적(cm^3/g)
활성탄	1088	1.05
UTSA-16(Co)	621	0.34
UTSA-16(Zn)	592	0.37

[0037] 상기 표 1을 참조하면, 표면적은 활성탄, UTSA-16(Co) 및 UTSA-16(Zn) 각각에서 1088 m^2/g, 621 m^2/g 및 592 m^2/g인 것을 확인할 수 있고, 기공 용적은 활성탄, UTSA-16(Co) 및 UTSA-16(Zn) 각각에서 1.05 cm^3/g, 0.34 cm^3/g 및 0.37 cm^3/g인 것을 확인할 수 있다. 본 발명의 이산화탄소 흡착용 복합체는 활성탄 및 유기금속골격체를 포함함에 따라, 활성탄보다는 낮고, 유기금속골격체 보다는 높은 표면적 및 기공 용적을 나타낼 수 있다. 본 발명의 이산화탄소 흡착용 복합체의 보다 구체적인 표면적은 650 내지 850 m^2/g일 수 있다.

[0038] 또한 본 발명의 이산화탄소 흡착용 복합체의 보다 구체적인 기공 용적이 0.5 내지 0.8 cm^3/g일 수 있다.

[0039] 본 발명의 이산화탄소 흡착용 복합체의 표면적 및 기공 용적과 관련한 구체적인 내용은 하단의 {실시예 및 평가} 단락에서 보다 상세히 설명하도록 한다.

[0040] 이산화탄소 흡착용 복합체에 있어서, 이산화탄소 흡착능이 우수하다고 평가되기 위해서는, 높은 CO_2/N_2 선택도, 즉 CO_2에 대한 흡착능이 우수함과 동시에, N_2에 대해서는 낮은 흡착능을 나타내는 것이 바람직하다. 본 발명의 이산화탄소 흡착용 복합체는 온도 298 K에서의 CO_2/N_2 선택도가 50 내지 110일 수 있다. 본 발명의 이산화탄소 흡착용 복합체의 CO_2/N_2 선택도에 관한 구체적인 내용 또한, 하단의 {실시예 및 평가} 단락에서 보다 상세히 설명하도록 한다.

[0042] **<이산화탄소 흡착용 복합체의 제조 방법>**

[0043] 또한 본 발명은 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로, 이산화탄소 흡착용 복합체의 제조 방법을 제공한다.

[0044] 도 3은 본 발명의 이산화탄소 흡착용 복합체의 제조 과정을 도시한 것이다. 도 3을 참조하면, 본 발명의 이산화탄소 흡착용 복합체의 제조 방법은 금속유기골격체를 제조하는 단계; 상기 제조된 금속유기골격체에 결합제 및 활성탄을 첨가하여 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 혼합물을 가열하는 단계;를 포함하는 것을 확인할 수 있다.

[0045] 상기 금속유기골격체의 종류 및 상기 활성탄과 상기 금속유기골격체의 혼합 중량비는 상술한 바와 동일하다.

[0046] 상기 금속유기골격체를 제조하는 방법은 공지된 기술을 이용할 수 있으며, 어느 하나의 방법에 제한되는 것은 아니다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 금속유기골격체는 금속유기골격체 전구체 물질을 용매에 녹인 다음 마이크로웨이브 처리를 통하여 제조될 수 있다.

[0047] 여기서 상기 가열 온도는 50 내지 150 ℃인 것이 바람직하다. 상기 가열 온도가 50 ℃미만일 경우, 용매가 완벽하게 건조되지 않아, 잔존용매로 인한 이산화탄소 흡착용 복합체 구조의 형성이 어려운 문제가 발생할 수 있다. 반면에, 상기 가열온도가 150 ℃를 초과하는 경우, 첨가되는 결합제의 구조적 변형을 유발하여, 목표로 하는 이산화탄소 흡착용 복합체를 제조하기 어려운 문제가 발생할 수 있다. 이에 따라 상기 가열 온도는 50 내지 150 ℃인 것이 바람직하다.

[0048] 여기서 상기 가열은 6 내지 20 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다. 상기 가열이 6 시간 미만으로 수행되는 경우, 마찬가지로, 용매가 완벽하게 건조되지 않아, 잔존용매로 인한 이산화탄소 흡착용 복합체 구조의 형성이 어려운 문제가 발생할 수 있다. 반면에, 상기 가열이 20 시간을 초과하여 수행하는 경우, 상기 가열을 6 내지 20 시간 동안 수행했을 때와 비교하여, 더 나은 효과를 기대하기 어려우므로 경제적이지 못하다. 이에 따라, 상기 가열은 6 내지 20 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.

[0049] 여기서 상기 결합제는 폴리비닐부티랄, 폴리비닐알코올, 아크릴계수지, 메틸셀룰로오스 및 폴리비닐피롤리돈으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 물질을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 결합제의 역할은 활성탄과 금속유기골격체 사이에 결합을 형성하는 것이다. 따라서 상기 결합제는 상술한 활성탄 및 상기 금속유기골격체 사이에 결합을 형성할 수 있으며, 이산화탄소 흡착능에 저하를 유발하지 것이라면 그 어떠한 것이어도 무방하다.

[0050] 이하, 첨부한 도면 및 실시예들을 참조하여 본 명세서가 청구하는 바에 대하여 더욱 자세히 설명한다. 다만, 본 명세서에서 제시하고 있는 도면 내지 실시예 등은 통상의 기술자에 의하여 다양한 방식으로 변형되어 여러 가지

형태를 가질 수 있는 바, 본 발명에서의 기재사항은 본 발명을 특정 개시 형태에 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 균등물 내지 대체물을 포함하고 있는 것으로 보아야 한다. 또한, 첨부된 도면은 본 발명을 통상의 기술자로 하여금 더욱 정확하게 이해할 수 있도록 돕기 위하여 제시되는 것으로서 실제보다 과장되거나 축소되어 도시될 수 있다.

[0052] **{실시예 및 평가}**

[0053] **<실시예>**

[0054] 실시예 1

[0055] 1. 금속유기골격체의 제조

[0056] $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (1.245 g, 5 mmol) 와 $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ (1.050 g, 5 mmol)를 혼합 용매(H_2O : C_2H_5OH = 1 : 1 (v/v)) 30mL에 녹였다. 그리고 KOH(0.840 g, 15 mmol)를 동일한 용액에 첨가하였다. 용액을 5 분 동안 교반하고 밀봉된 유리 바이알로 옮겼다. 마이크로웨이브 오븐(Discover SP, CEM, USA)에서 90 ° C로 4 시간 동안 가열한 후 보라색 침전물이 형성하였고, 이를 원심분리 하여 수집하였다. 형성된 침전물을 에틸에테르 및 메탄올로 세척하였다. 메탄올 용매 교환은 3 일 동안 1 일 3 회 수행하였다. 최종 생성물을 2 시간 동안 건조시킨 후 진공 하에 90 ℃에서 6 시간 동안 가열하여 MOF(이하 "UTSA-16(Co)"라 함)를 제조하였다.

[0057] 2. 이산화탄소 흡착용 복합체의 제조

[0058] PVB 0.8g을 에탄올 20mL에 용해시켜 8% PVB/에탄올 용액을 제조하였다. 상기 제조된 UTSA-16(Co)와 활성탄을 중량비 1 : 9로 혼합한 것에 결합제로 8% PVB/에탄올 용액 0.4mL를 첨가하여 이산화탄소 흡착용 혼합물을 제조하였다. 제조된 혼합물을 펠릿타이저를 사용하여 원통형 구조로 만든 다음 100° C에서 12시간 동안 가열하여 과량의 에탄올을 제거하여 이산화탄소 흡착용 복합체를 제조하였다(이하 "실시예 2"이라 함).

[0060] 실시예 2

[0061] 상기 제조된 UTSA-16(Co)와 활성탄을 중량비 1 : 4로 혼합한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 하여 이산화탄소 흡착용 복합체를 제조하였다(이하 "실시예 2"라 함).

[0063] 실시예 3

[0064] 상기 제조된 UTSA-16(Co)와 활성탄을 중량비 1 : 2로 혼합한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 하여 이산화탄소 흡착용 복합체를 제조하였다(이하 "실시예 3"이라 함).

[0066] 실시예 4

[0067] 상기 제조된 UTSA-16(Co)와 활성탄을 중량비 1 : 1로 혼합한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 하여 이산화탄소 흡착용 복합체를 제조하였다(이하 "실시예 4"라 함).

[0069] 실시예 5

[0070] $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ 대신에 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$(1.5365 g)를 사용하여 MOF(이하 "UTSA-16(Zn)"이라 함)을 제조한 것을 제외하고 실시예 3과 동일하게 하여, 이산화탄소 흡착용 복합체를 제조하였다(이하 "실시예 5"라 함).

[0072] 비교예 1

[0073] 순수 활성탄 분말을 펠릿화하여 이산화탄소 흡착용 복합체를 제조하였다(이하 "비교예 1"이라 함).

[0075] 비교예 2

[0076] $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (1.245 g, 5 mmol) 와 $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ (1.050 g, 5 mmol)를 혼합 용매(H_2O : C_2H_5OH = 1 : 1 (v/v)) 30mL에 녹였다. 그리고 KOH(0.840 g, 15 mmol)를 동일한 용액에 첨가하였다. 용액을 5 분 동안 교반하고 밀봉된 유리 바이알로 옮겼다. 마이크로웨이브 오븐(Discover SP, CEM, USA)에서 90 ° C로 4 시간 동안 가열한 후 보라색 침전물이 형성하였고, 이를 원심분리 하여 수집하였다. 형성된 침전물을 에틸에테르 및 메탄올로 세척하였다. 메탄올 용매 교환은 3 일 동안 1 일 3 회 수행하였다. 최종 생성물을 2 시간 동안 건조시킨 후 진공 하에 90 ℃에서 6 시간 동안 가열하여 MOF(이하 "UTSA-16(Co)"라 함)를 제조하였다(이하 "비교예 2"라 함).

[0078] 비교예 3

[0079] $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ 대신에 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$(1.5365 g)를 사용한 것을 제외하고 비교예 2와 동일하게 하여, MOF(이하 "UTSA-16(Zn)"이라 함)를 제조하였다(이하 "비교예 3"이라 함)

[0081] **<평가>**

[0082] **1. 표면적 및 기공 용적 평가**

[0083] 상기 실시예 및 비교예의 표면적 및 기공 용적을 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0084]

구분	표면적(m^2/g)	기공 용적(cm^3/g)
실시예 1	832	0.77
실시예 2	713	0.61
실시예 3	719	0.57
실시예 4	767	0.56
실시예 5	685	0.54
비교예 1	1088	1.05
비교예 2	621	0.34
비교예 3	685	0.37

[0085] 상기 표 2를 참조하면, 순수 활성탄인 비교예 1에서 가장 높은 표면적과 기공 용적을 나타내는 것을 확인할 수 있고, 순수 MOF인 비교예 2 및 비교예 3에서 가장 낮은 표면적과 기공 용적을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 또한 실시예 1 내지 5는 활성탄에 표면적과 기공 용적이 작은 MOF의 로딩량이 증가함에 따라 표면적과 기공용적이 감소하는 추세를 확인할 수 있다. 실시예 1 내지 5의 구체적인 값으로는 표면적이 약 685 내지 770 m^2/g, 기공 용적이 약 0.5 내지 0.6 cm^3/g으로서, 상술한대로 실시예 1 내지 5의 표면적과 기공 용적은 비교예 1 보다는 낮고 비교예 2 및 3 보다는 높은 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0087] **2. 이산화탄소 흡착능 평가**

[0088] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이산화탄소 흡착용 복합체의 압력에 따른 CO_2 흡착 곡선이다. 도 4를 참조하면, 순수 금속유기골격체인 비교예 2 및 4에서 가장 높은 CO_2 흡착능을 나타내고, 순수 활성탄인 비교예 1에서 가장 낮은 CO_2 흡착능을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 실시예 1 내지 5는 비교예 2 및 3에 비해 감소된 CO_2 흡착능을 나타내긴 하나, 각각의 혼합 중량비(MOF : 활성탄 = 1 : 1 ~ 1 : 9)를 고려하였을 때, 고가의 금속유기골격체를 적게 사용하면서, 순수 활성탄에 비해 우수한 CO_2 흡착능을 유도할 수 있다는 관점에서 경제적인 효과를 기대할 수 있는 결과이다.

[0089] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이산화탄소 흡착용 복합체의 압력에 따른 N_2 흡착 곡선이다. 도 5를 참조하면, 순수 활성탄인 비교예 1에서 가장 높은 N_2 흡착능을 나타내고, 금속유기골격체로서 UTSA-16(Co) 포함

하는 실시예 1 내지 4 및 비교예 2에서 유사한 N_2 흡착능을 나타내며, 금속유기골격체로서 UTSA-16(Zn) 포함하는 실시예 5 및 비교예 3에서 유사한 N_2 흡착능을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 즉 본 발명의 이산화탄소 흡착용 복합체는 활성탄을 더 포함한다 하더라도, 순수 금속유기골격체와 거의 유사한 N_2 흡착능을 나타내고 있으므로, 보다 경제적으로 이산화탄소 흡착용 복합체를 제조하는 효과를 확인할 수 있다.

[0090] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이산화탄소 흡착용 복합체의 CO_2/N_2 선택도를 나타내는 그래프이다. 도 6을 참조하면, CO_2/N_2 선택도는 비교예 2, 실시예 4, 실시예 3, 실시예 2, 실시예 1, 비교예 1의 순서로 높은 값을 나타내는 것을 알 수 있다. 또한 CO_2/N_2 선택도는 UTSA-16(Co)가 활성탄에 50%까지 로딩되면서 6.3에서 65.4로 크게 증가하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 UTSA-16(Co)의 높은 CO_2/N_2 선택도에 기인하는 결과이다. 즉 본 발명의 이산화탄소 흡착용 복합체는 금속유기골격체를 더 많이 포함할수록 더 높은 CO_2/N_2 선택도를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 다만, 고가의 금속유기골격체를 더 많이 포함하게 될수록 제작단가가 높아지는 문제가 발생할 수 있으므로, 상기 금속유기골격체와 상기 활성탄의 혼합 중량비는 1 : 1 내지 1 : 9 범위 내인 것이 바람직할 것이다.

[0092] **3. 안정성 평가**

[0093] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이산화탄소 흡착용 복합체의 산성 가스 노출 후의 CO_2 흡착 용량을 나타내는 그래프이다. 도 7을 참조하면, 실시예 3 및 실시예 5 모두에서 NO_2 노출 후 CO_2 흡착 용량은 무시할 정도로 감소한 반면 SO_2 노출 후 실시예 3의 경우 CO_2 흡착 용량이 23% 감소되는 것을 확인할 수 있다. 반면에, 실시예 5의 경우, SO_2 노출 후 CO_2 흡착 용량이 11% 감소하여 실시예 3보다 산성 가스에 대해 더 나은 안정성을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 나아가, 본 발명의 이산화탄소 흡착용 복합체는 NO_2 및 SO_2 가스에 노출된 이후에도 2 mmol/g 이상의 이산화탄소 흡착 용량을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0094] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이산화탄소 흡착용 복합체의 TGA 분석을 수행한 그래프이다. 도 8을 참조하면, 순수 MOF인 비교예 2 및 비교예 3는 약 350 ℃ 이후에 큰 중량감소 비율을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 나아가 전체 비교예 및 실시예에 있어서 MOF 비율이 증가함에 따라 온도가 증가할수록 중량 감소 비율이 증가하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 MOF의 유기 링커가 열분해되어 그 결합이 끊어지는 것에 기인하는 결과로 유추할 수 있다. 즉 본 발명의 이산화탄소 흡착용 복합체는 순수 MOF에 비해 CO_2 흡착 용량 및 CO_2/N_2 선택도에 있어 일부 저하는 있을 수 있으나, 상기 MOF와 활성탄이 혼합됨에 따라, 고온에서의 안정성을 확보할 수 있어, 산업용으로의 이용이 적합할 수 있다.

[0095] 본 발명의 이산화탄소 흡착용 복합체는 고온 및 산성환경에서의 안정성을 확보되어 산업용으로 이용될 수 있다.

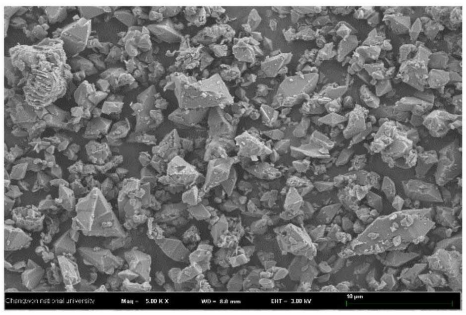
[0096] 또한, 본 발명의 이산화탄소 흡착용 복합체의 제조 방법은 제조 비용을 절감하면서 CO_2 포집 용량과 CO_2/N_2 선택도가 우수한 이산화탄소 흡착용 복합체를 제조할 수 있다.

[0098] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다.

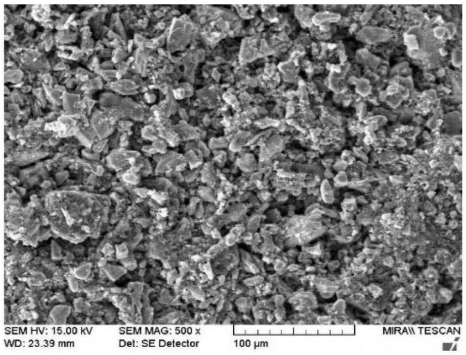
[0099] 따라서, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

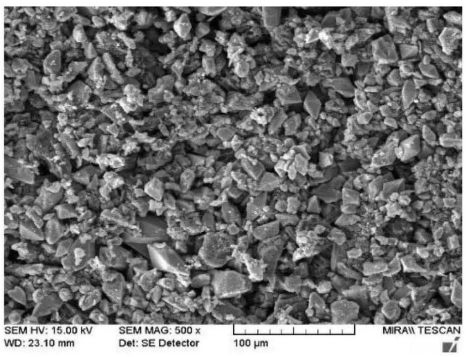
도면1



(a)

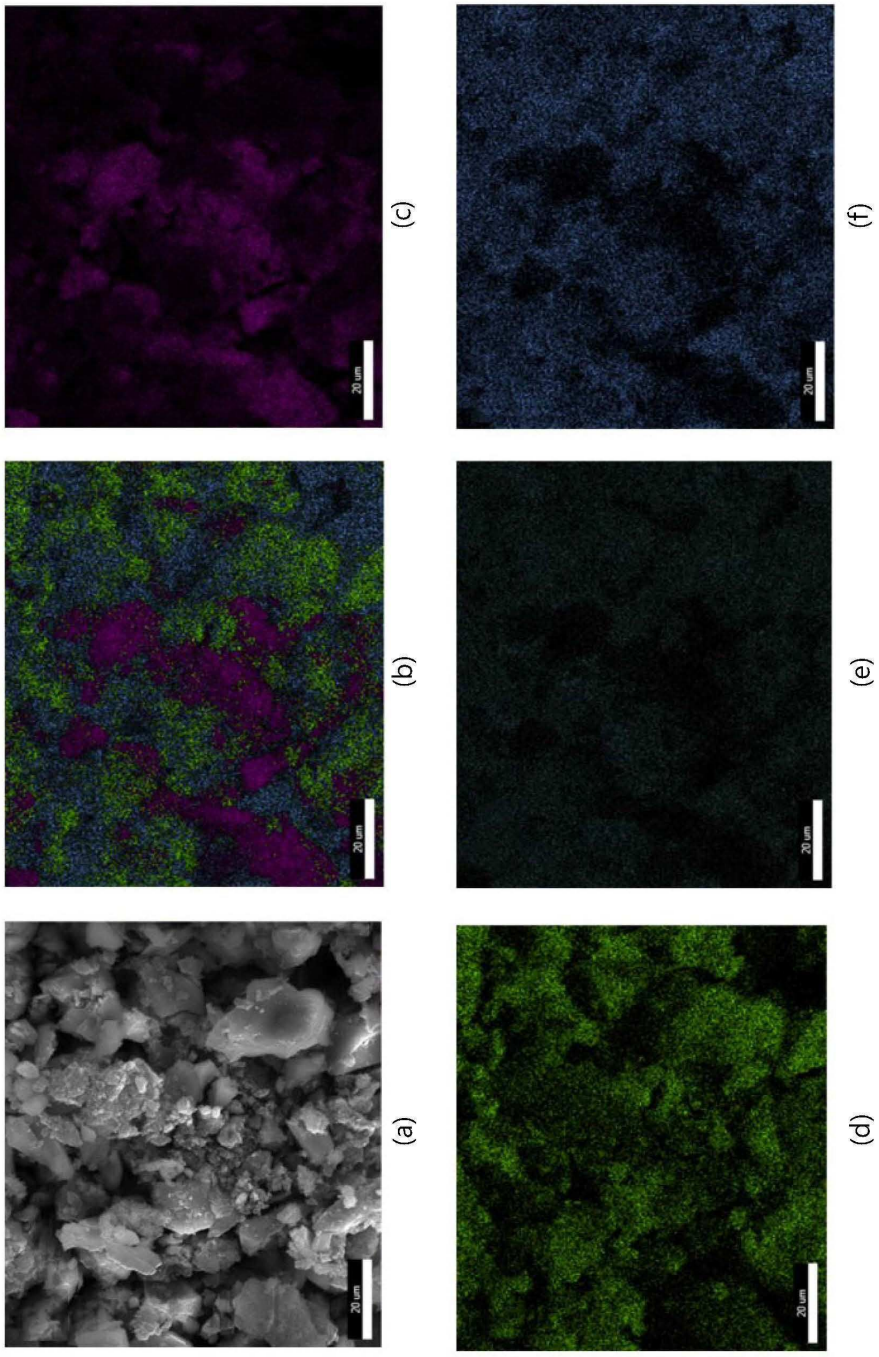

SEM HV: 15.00 kV
WD: 23.39 mm
SEM MAG: 500 x
Det: SE Detector
100 µm
MIRA\\ TESCAN

(b)

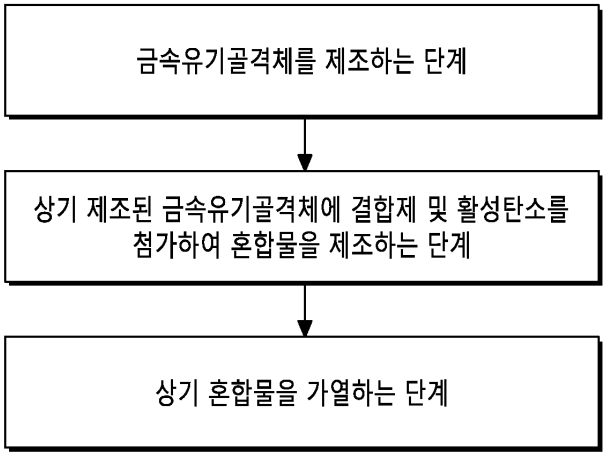

SEM HV: 15.00 kV
WD: 23.10 mm
SEM MAG: 500 x
Det: SE Detector
100 µm
MIRA\\ TESCAN

(c)

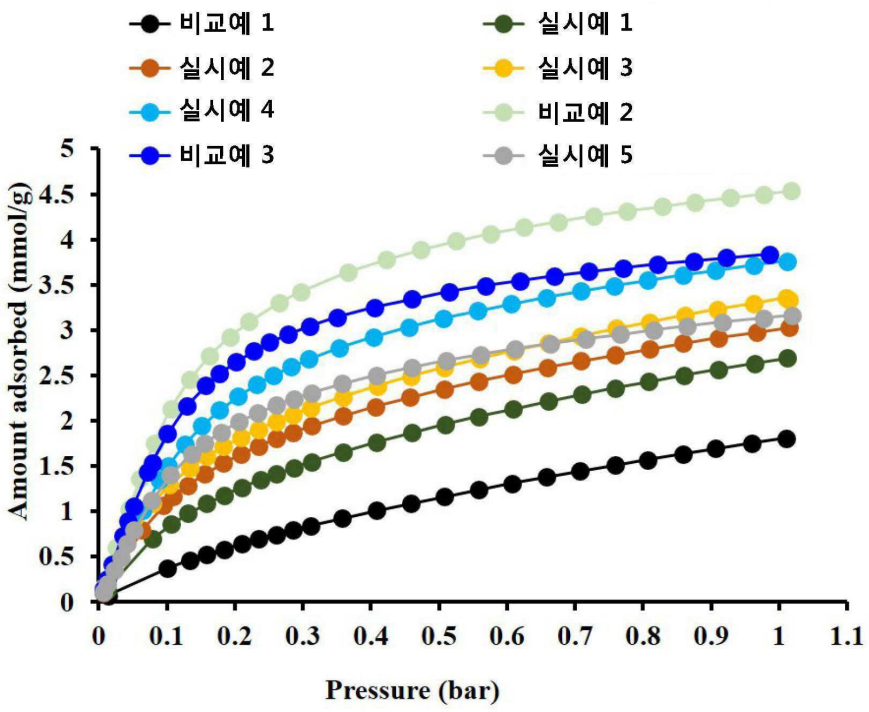
도면2



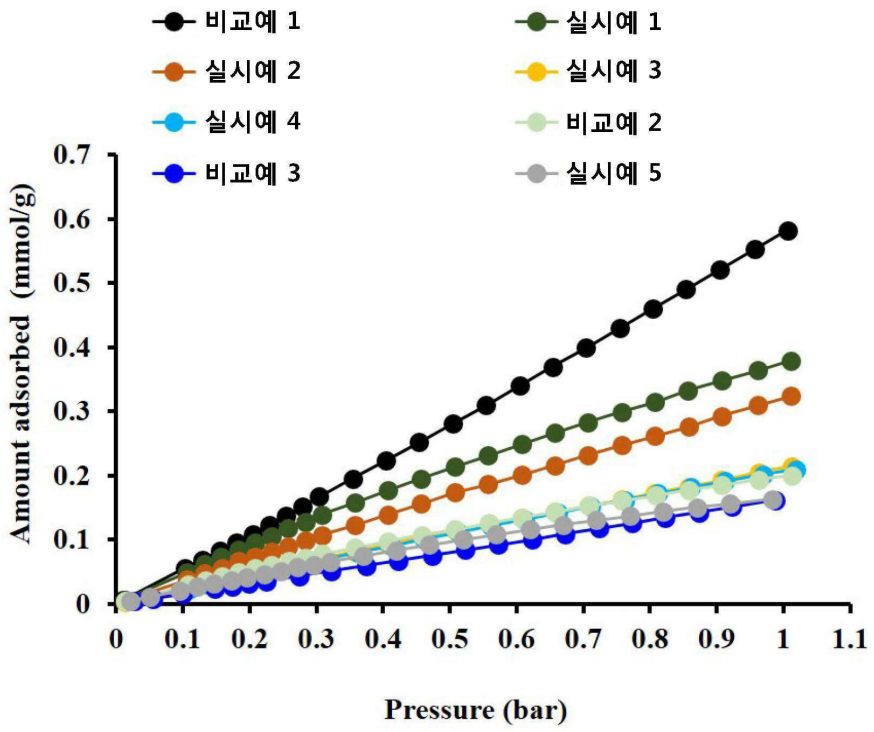
도면3


금속유기골격체를 제조하는 단계
상기 제조된 금속유기골격체에 결합제 및 활성탄소를 첨가하여 혼합물을 제조하는 단계
상기 혼합물을 가열하는 단계

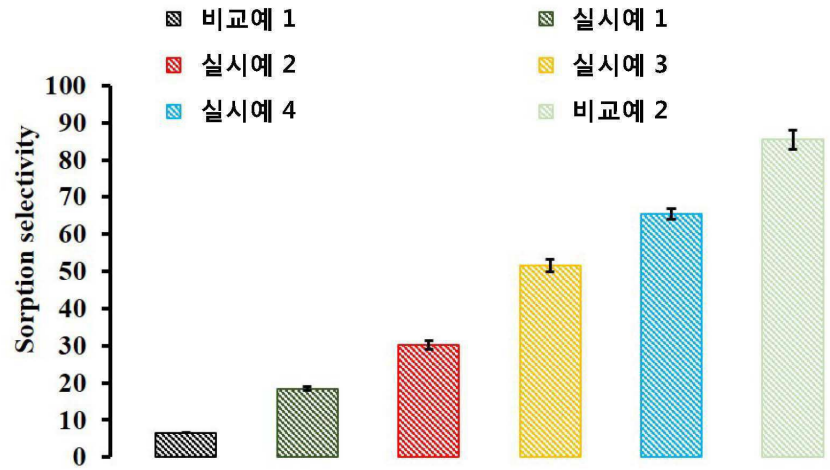
도면4


비교예 1
실시예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4
비교예 2
비교예 3
실시예 5
Amount adsorbed (mmol/g)
Pressure (bar)
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
4.5
5
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.1

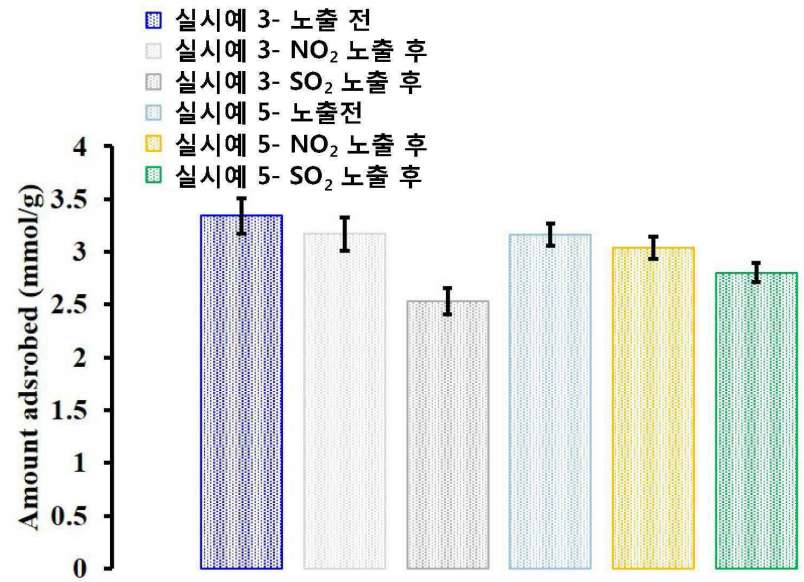
도면5


비교예 1
실시예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4
비교예 2
비교예 3
실시예 5
Amount adsorbed (mmol/g)
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
1.1
Pressure (bar)

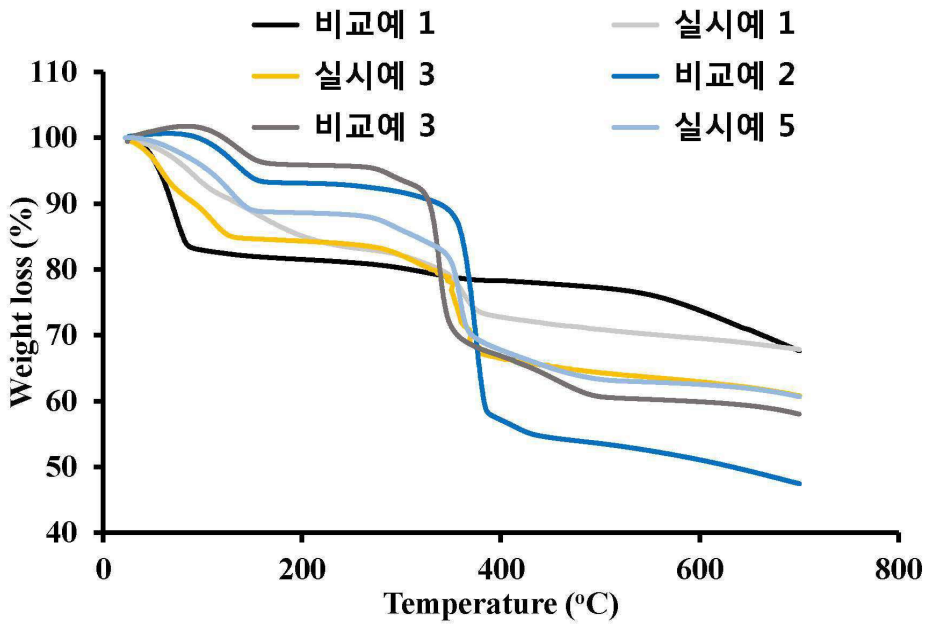
도면6


비교예 1
실시예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4
비교예 2
Sorption selectivity
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100

도면7


실시예 3- 노출 전
실시예 3- NO_2 노출 후
실시예 3- SO_2 노출 후
실시예 5- 노출전
실시예 5- NO_2 노출 후
실시예 5- SO_2 노출 후
Amount adsrobed (mmol/g)
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4

도면8


비교예 1
실시예 3
비교예 3
실시예 1
비교예 2
실시예 5
Weight loss (%)
110
100
90
80
70
60
50
40
0
200
400
600
800
Temperature (°C)