

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2024 년 11 월 28 일 (28.11.2024)



WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2024/242248 A1

(51) 국제특허분류:

B01J 20/22 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

B01J 20/28 (2006.01)

B01D 53/02 (2006.01)

B01D 53/14 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2023/017111

(22) 국제출원일:

2023 년 10 월 31 일 (31.10.2023)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2023-0067162 2023 년 5 월 24 일 (24.05.2023) KR

(71) 출원인: 창원대학교 산학협력단 (CHANGWON NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY ACADEMY COOPERATION CORPS) [KR/KR]; 51140 경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20 (퇴촌동), Gyeongsangnam-do (KR).

(72) 발명자: 한상일 (HAN, Sang Il); 48089 부산광역시 해운대구 해운대로 428, 118동 2003호 (우동), Busan (KR). 가이크와드산지트 (GAIKWAD, Sanjit); 51140 경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20 (퇴촌동), Gyeongsangnam-do (KR).

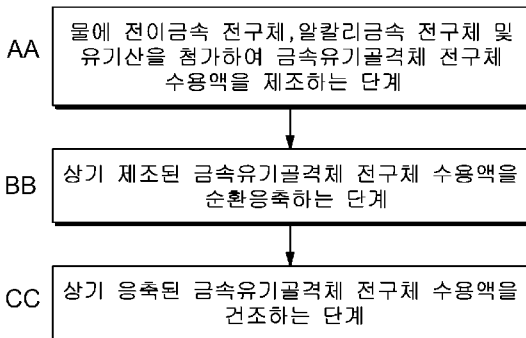
(74) 대리인: 김종선 (KIM, Jong Sun); 06242 서울특별시 강남구 역삼로3길 11, 12층 (역삼동, 광성빌딩), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: POROUS CARBON DIOXIDE CAPTURE AGENT AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 다공성 이산화탄소 포집제 및 이의 제조 방법



(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing a porous carbon dioxide capture agent and a porous carbon dioxide capture agent manufactured thereby, the method comprising the steps of: preparing a metal-organic framework precursor aqueous solution by adding a transition metal precursor, an alkali metal precursor, and an organic acid to water; circulating and condensing the prepared metal-organic framework precursor aqueous solution; and drying the condensed metal-organic framework precursor aqueous solution.

(57) 요약서: 본 발명은 물에 전이금속 전구체, 알칼리금속 전구체 및 유기산을 첨가하여 금속유기골격체 전구체 수용액을 제조하는 단계; 상기 제조된 금속유기골격체 전구체 수용액을 순환응축하는 단계; 및 상기 응축된 금속유기골격체 전구체 수용액을 건조하는 단계;를 포함하는, 다공성 이산화탄소 포집제의 제조 방법 및 이에 따라 제조된 다공성 이산화탄소 포집제에 관한 것이다.

AA ... Prepare metal-organic framework precursor aqueous solution by adding transition metal precursor, alkali metal precursor, and organic acid to water

BB ... Circulate and condense prepared metal-organic framework precursor aqueous solution

CC ... Dry condensed metal-organic framework precursor aqueous solution



공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 다공성 이산화탄소 포집제 및 이의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 다공성 이산화탄소 포집제 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로 친환경 합성법을 이용한 다공성 이산화탄소 포집제 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] CO₂는 지구 온난화 및 극한 기상을 유발한다. 환경에 존재하는 CO₂의 약 45%는 화력 발전소, 시멘트 및 철강 생산과 같은 다양한 산업에서 발생한다. 대기 CO₂ 수준은 1800년대 초 280ppm에서 2018년 400ppm 이상으로 증가했으며 최신 연구에서는 CO₂ 수준이 2050년까지 최소 550ppm, 2100년까지 950ppm에 도달할 수 있다고 예측한다. 탄소가 아닌 에너지를 사용하고, 화석 연료의 사용을 줄여 대기 CO₂ 농도를 조절하려는 전세계적인 노력이 이루어지고 있다. 그러나 화석 연료를 기반으로 하는 현재의 에너지 생성 기술은 여전히 활용되고 있다. 따라서 탄소 포집 및 저장(CCS)은 대기 중 CO₂ 농도를 제어하는 유망한 기술 중 하나이다.
- [3] 최근 몇 년 동안 물리적 흡착, 화학적 흡수, 극저온 증류 및 막 분리를 포함하여 CO₂ 포집을 위한 많은 기술이 확립되었다. 이 중 화학적 흡수가 CO₂ 포집에 일반적으로 사용되는데, 조작이 간단한 까닭으로 아민 수용액을 사용하여 이루어진다. 그러나 이 화학적 흡수 방법은 독성, 용액 손실, 장비 부식, 그리고 재생산을 위해서는 에너지가 많이 필요한 점 등의 몇가지 단점이 있다. 즉, 높은 CO₂ 용량과 선택도, 경쟁력있는 생산 비용, 그리고 환경에 크게 영향을 받지 않는 유망한 흡착제를 개발하는 것에 그 과제가 있다.
- [4] 상기와 같은 과제를 해결하기 위해, 활성탄, 제올라이트, 메조포러스 실리카, 공유 유기 골격체(covalent organic frameworks, COFs) 및 금속 유기 골격체(metal organic frameworks, MOFs)와 같은 고체 흡착제가 CO₂ 흡착제로 사용되어 왔다.
- [5] 이 중에서 금속-유기 골격체는 나노세공체로서 매우 잘 정의된 크기의 세공은 물론, 높은 표면적과 세공 부피, 단단한 구조를 가진다. 또한 적당한 유기 리간드, 즉, 두 자리 화합물을 선택하여 그 세공 크기 및 세공 내의 화학적 환경을 쉽게 조절할 수 있으며 내열성 및 내화학성이 우수한 장점이 있다. 다공성 금속-유기 골격체는 금속산화물 집합체와 유기연결기를 구성성분으로 하며 이들 금속 이온 부분과 유기 리간드로부터 형성된 배위 구조는 자기 조립을 통한 단순한 분자 형태뿐만 아니라 선형인 1차, 판상구조인 2차, 복잡한 3차원 구조에 이르기까지 다양한 골격 구조를 형성할 수 있다. 일반적인 합성법은 극성용매를 사용하여 적절한 농도로 각 구성 성분들의 전구체를 녹이고, 밀봉된 용기에 넣고 가열하여 자

체적으로 발생하는 압력에 의하여 합성이 이루어지는 용매열(solvothermal) 합성 방법이 대표적인 방법이다.

- [6] 그러나 이러한 합성 방법들은 핵형성이나 결정화 과정이 매우 느려 완전한 결정성 MOF 화합물을 얻는데 보통 며칠 이상의 반응시간이 요구되므로 에너지가 과도하게 소모되고 효율성이 매우 떨어지는 방법이다. 또한, 다공성 MOF의 기존의 비효율적인 합성방법은 제조비용의 부담을 크게 하기 때문에 산업적인 응용에 걸림돌로 지적되고 있다. 또한, 이러한 전형적인 합성 방법으로는 표면적과 흡착량이 한계가 있으며, 과도한 유기용매를 사용함에 따라 환경오염을 유발한다는 문제가 있었다. 따라서 상술한 방법은 공업적으로 이용하는데 문제가 있었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 유기용매의 사용을 줄여 제조 비용의 부담을 줄이고, 친환경적으로 제조될 수 있는 다공성 이산화탄소 포집제 및 이의 제조 방법을 제시하고자 한다.

과제 해결 수단

- [8] 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로, 본 발명은 물에 전이금속 전구체, 알칼리금속 전구체 및 유기산을 첨가하여 금속유기골격체 전구체 수용액을 제조하는 단계; 상기 제조된 금속유기골격체 전구체 수용액을 순환응축하는 단계; 및 상기 응축된 금속유기골격체 전구체 수용액을 건조하는 단계;를 포함하는, 다공성 이산화탄소 포집제의 제조 방법을 제공한다.
- [9] 여기서 상기 전이금속 전구체는 디메틸 아연(dimethyl zinc), 디에틸 아연(diethyl zinc), 아세트산 아연(zinc acetate), 아연 아세틸 아세토네이트(zinc acetylacetonate), 요오드화 아연(zinc iodide), 브롬화 아연(zinc bromide), 염화 아연(zinc chloride), 불화 아연(zinc fluoride), 탄산 아연(zinc carbonate), 시안화 아연(zinc cyanide), 질산 아연(zinc nitrate), 산화 아연(zinc oxide), 과산화 아연(zinc peroxide), 과염소산 아연(zinc perchlorate), 및 황산 아연(zinc sulfate)을 포함할 수 있다.
- [10] 여기서 상기 알칼리금속 전구체는 수산화칼륨, 수산화나트륨, 산화리튬, 산화바륨, 탄산칼륨, 탄산나트륨, 탄산리튬, 탄산바륨, 나트륨페톡사이드, 나트륨에톡사이드, 칼륨에톡사이드 및 칼륨이소프로폭사이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 물질을 포함할 수 있다.
- [11] 여기서 상기 유기산은 아세트산, 포름산, 시트르산, 옥살산 및 아스코르브산으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 물질일 수 있다.
- [12] 여기서 상기 전이금속 전구체 및 상기 알칼리금속 전구체는 몰비로 1:1 내지 1:5로 포함될 수 있다.
- [13] 여기서 상기 순환응축하는 단계에서 가열온도는 80 내지 120 °C일 수 있다.

- [14] 여기서 상기 순환응축하는 단계에서 가열시간은 5 내지 10 시간일 수 있다.
- [15] 여기서 상기 건조하는 단계는 진공에서 수행될 수 있다.
- [16] 또한, 본 발명은 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로, 전이금속 전구체, 알칼리금속 전구체 및 유기산을 포함하는 조성물을 이용하여 형성된, 다공성 이산화탄소 포집제를 제공한다.
- [17] 여기서 상기 다공성 이산화탄소 포집제의 비표면적은 750 내지 1000 m²/g일 수 있다.
- [18] 여기서 상기 다공성 이산화탄소 포집제의 기공 부피는 0.6 내지 1.0 cm³/g일 수 있다.
- [19] 여기서 상기 다공성 이산화탄소 포집제의 CO₂/N₂ 선택도는 110 내지 130일 수 있다.
- [20] 여기서 상기 형성되는 다공성 이산화탄소 포집제의 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°에 나타날 수 있다.

발명의 효과

- [21] 본 발명의 다공성 이산화탄소 포집제의 제조 방법은 합성을 위한 용매로 순수한 물만을 이용하여, 환경 친화적일 수 있다.
- [22] 또한, 본 발명의 다공성 이산화탄소 포집제의 제조 방법은 간단한 제조 방법을 통하여 대량생산에 적합할 수 있다.
- [23] 또한, 본 발명의 방법에 따라 제조된 다공성 이산화탄소 포집제는 높은 CO₂/N₂ 선택도를 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [24] 도 1은 본 발명의 다공성 이산화탄소 포집제의 제조 과정을 나타내는 순서도이다.
- [25] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 다공성 이산화탄소 포집제의 결정 구조를 나타내는 모식도이다.
- [26] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 다공성 이산화탄소 포집제의 SEM 이미지이다.
- [27] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 다공성 이산화탄소 포집제의 XRD 스펙트럼이다.
- [28] 도 5는 IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry)에 따른 6가지 흡착 등온선을 나타내는 그래프이다.
- [29] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 다공성 이산화탄소 포집제의 N₂ 흡착 등온선을 나타내는 그래프이다.
- [30] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 다공성 이산화탄소 포집제의 CO₂ 및 N₂ 흡착 등온선을 나타내는 그래프이다.

[31] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 다공성 이산화탄소 포집제의 CO₂/N₂ 선택도를 나타내는 그래프이다.

[32] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 다공성 이산화탄소 포집제의 CO₂ 흡착 등온선을 나타내는 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[33] 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.

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

[35] 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.

[36] 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 기판된 사항을 기초로 하여 본 발명의 기술분야에 속하는 통상의 지식을 가진 자가 종래 기술을 이용하여 용이하게 치환 또는 변경하는 것이 자명한 부분에까지 미친다.

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

[38]

[39] <다공성 이산화탄소 포집제의 제조 방법>

[40] 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로, 본 발명은 다공성 이산화탄소 포집제의 제조 방법을 제공한다.

[41] 도 1은 본 발명의 다공성 이산화탄소 포집제의 제조 과정을 나타내는 순서도이다. 도 1을 참조하면, 본 발명의 다공성 이산화탄소 포집제는 물에 전이금속 전구체, 알칼리금속 전구체 및 유기산을 첨가하여 금속유기골격체 전구체 수용액을 제조하는 단계; 상기 제조된 금속유기골격체 전구체 수용액을 순환응축하는 단계; 및 상기 응축된 금속유기골격체 전구체 수용액을 건조하는 단계;를 포함하는 것을 확인할 수 있다.

- [42] 금속유기골격체(metal-organic framework, MOF)는 금속 이온이나 금속을 포함한 망치가 유기 리간드로 연결된 다공성 물질로 배위 고분자의 일종이다. 상기 MOF는 3차원 구조를 형성하여 다공성을 가지면서도 강한 결합을 유지하고, 가스 저장, 촉매, 약물 전달, 화학 센서 등 다양한 기능을 할 수 있다.
- [43] 상기 순환응축은 다른 말로, 환류 응축이라고도 하며, 상기 환류는 가열에 의해 발생한 증기를 응축시켜 액체상으로 하고 다시 원래대로 되돌리는 조작을 말한다. 가열을 계속하는 동안에 휘발성 물질이나 용매가 증기가 되어 휘산하지 않도록, 반응 용기 상부에 냉각기를 붙여서 기화한 물질을 응축시켜 액체로 바꾸어 원래의 반응 용기 속으로 되돌리도록 한다. 이 목적에 사용되는 냉각기를 환류 냉각기(reflux condensor)라고 하며, 이 조작에 의해서 용액을 끓이면서 반응을 추진할 수 있다. 환류 냉각기는 가열된 용매에서 방출되는 증기를 직선, 나선형 순환 냉각 방법을 통해 물리적 상태를 다시 액체로 바꾸는 데 사용된다. 용매 손실을 줄임으로써 혼합물을 장시간 가열할 수 있는 장점이 있다.
- [44] 나아가 본 발명의 다공성 이산화탄소 포집제는 용매로서 순수한 물만을 이용하므로, 친환경적인 제조 방법을 통해 제조될 수 있다.
- [45] 여기서 상기 전이금속 전구체는 디메틸 아연(dimethyl zinc), 디에틸 아연(diethyl zinc), 아세트산 아연(zinc acetate), 아연 아세틸 아세토네이트(zinc acetylacetonate), 요오드화 아연(zinc iodide), 브롬화 아연(zinc bromide), 염화 아연(zinc chloride), 불화 아연(zinc fluoride), 탄산 아연(zinc carbonate), 시안화 아연(zinc cyanide), 질산 아연(zinc nitrate), 산화 아연(zinc oxide), 과산화 아연(zinc peroxide), 과염소산 아연(zinc perchlorate), 및 황산 아연(zinc sulfate)을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [46] 여기서 상기 알칼리금속 전구체는 수산화칼륨, 수산화나트륨, 산화리튬, 산화바륨, 탄산칼륨, 탄산나트륨, 탄산리튬, 탄산바륨, 나트륨페톡사이드, 나트륨에톡사이드, 칼륨에톡사이드 및 칼륨이소프로폭사이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 물질을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [47] 여기서 상기 유기산은 아세트산, 포름산, 시트르산, 옥살산 및 아스코르브산으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 물질일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [48] 여기서 상기 전이금속 전구체 및 상기 알칼리금속 전구체는 몰비로 1:1 내지 1:5로 포함될 수 있다. 상기 전이금속 전구체 및 상기 알칼리금속 전구체의 몰비가 상술한 범위를 벗어나는 경우(구체적인 예로 전이금속 전구체 : 알칼리 금속 전구체의 몰비가 1:0.5 또는 1:7인 경우), 목표로 하는 금속유기골격체의 결정 구조가 형성되기 어려운 문제가 발생할 수 있다. 나아가 잉여의 전이금속 전구체 및 알칼리금속 전구체를 여과 또는 제거하는 공정이 추가로 필요하게 되므로, 공정이 복잡화하는 문제가 발생할 수 있다. 따라서 본 발명에 있어서 상기 전이금속 전구체 및 상기 알칼리금속 전구체는 몰비로 1:1 내지 1:5로 포함되는 것이 바람직하다.

- [49] 여기서 상기 순환응축하는 단계에서 가열온도는 80 내지 120 °C일 수 있다. 상기 가열온도가 80 °C 미만인 경우, 금속유기골격체의 결정 구조가 충분히 형성되지 못하는 문제가 발생할 수 있다. 반면에 상기 가열온도가 120 °C를 초과하는 경우, 상기 가열온도를 80 내지 120 °C로 수행했을 때와 대비하여, 개선된 효과를 나타내지 못하므로 경제적이지 못하다. 이에 따라 본 발명에 있어서 상기 가열온도는 80 내지 120 °C인 것이 바람직하다.
- [50] 여기서 상기 순환응축하는 단계에서 가열시간은 5 내지 10 시간일 수 있다. 상기 가열시간이 5 시간 미만인 경우, 마찬가지로 금속유기골격체의 결정 구조가 충분히 형성되지 못하는 문제가 발생할 수 있다. 반면에 상기 가열시간이 10 시간을 초과하는 경우, 금속유기골격체의 결정 구조의 변화가 발생할 수 있으며, 이에 따라 CO₂ 흡착 용량 및 CO₂/N₂ 선택도가 저하되는 문제가 발생할 수 있다. 이에 따라 상기 가열시간은 5 내지 10 시간인 것이 바람직하다.
- [51] 여기서 상기 건조하는 단계는 진공에서 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [52]
- [53] <다공성 이산화탄소 포집제>
- [54] 또한, 본 발명은 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로, 전이금속 전구체, 알칼리금속 전구체 및 유기산을 포함하는 조성물을 이용하여 형성된, 다공성 이산화탄소 포집제를 제공한다.
- [55] 상기 전이금속 전구체의 종류, 알칼리금속 전구체의 종류 및 유기산의 종류는 상술한 바와 동일하다.
- [56] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 다공성 이산화탄소 포집제의 결정 구조를 나타내는 모식도이다. 도 2를 참조하면, 알칼리금속 양이온은 크림색의 구, 전이금속 양이온은 보라색의 구로 나타나며, 유기산의 경우, 각각 수소는 흰색 와이어, 탄소는 검은색 와이어, 산소는 빨간색 와이어로 나타나는 것을 확인할 수 있다. 나아가 본 발명의 다공성 이산화탄소 포집제의 상기 골격으로 형성됨에 따라 기공이 분포되는 것을 확인할 수 있다.
- [57] 본 발명의 다공성 이산화탄소 포집제는 상기 전이금속 전구체, 상기 알칼리금속 전구체 및 유기산을 포함하는 조성물을 이용하여, 금속유기골격체를 형성함에 따라, 다공성의 결정구조를 가지며, 이로 인해 넓은 비표면적 및 기공 부피를 특징으로 할 수 있다.
- [58] 보다 구체적으로, 여기서 상기 다공성 이산화탄소 포집제의 비표면적은 750 내지 1000 m²/g일 수 있다.
- [59] 또한, 여기서 상기 다공성 이산화탄소 포집제의 기공 부피는 0.6 내지 1.0 cm³/g일 수 있다.
- [60] 본 발명의 다공성 이산화탄소 포집제의 비표면적 및 기공 부피와 관련한 구체거인 내용은 하단의 {실시예 및 평가} 단락에서 보다 상세히 설명하도록 한다.

- [61] 또한 이산화탄소 포집제에 있어서, 이산화탄소 흡착능이 우수하다고 평가되기 위해서는, 높은 CO_2/N_2 선택도, 즉 CO_2 에 대한 흡착능이 우수함과 동시에, N_2 에 대해서는 낮은 흡착능을 나타내는 것이 바람직하다. 여기서 상기 다공성 이산화탄소 포집제의 CO_2/N_2 선택도는 110 내지 130일 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.
- [62] 또한, 본 발명의 다공성 이산화탄소 포집제는 상기의 금속유기골격체를 포함함에 따라 특정한 결정성을 가지는 XRD 스펙트럼 피크를 나타낼 수 있다. 구체적인 상기 다공성 이산화탄소 포집제의 XRD 스펙트럼 피크(2 θ)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.
- [63] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 다공성 이산화탄소 포집제의 SEM 이미지이다. 도 3을 참조하면, 본 발명의 다공성 이산화탄소 포집제는 다각형의 입자로 구성되는 것을 확인할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [64] 이하, 첨부한 도면 및 실시예들을 참조하여 본 명세서가 청구하는 바에 대하여 더욱 상세히 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 기판사항은 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 실제 보다 과장되거나 축소되어 도시될 수 있다.
- [65]
- [66] {실시예 및 평가}
- [67] <실시예>
- [68] 1. 가열시간에 따른 비교
- [69] 실시예 1-1
- [70] $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4.6 g)와 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4.4 g)를 100 mL 물에 녹인 후 동일한 용액에 KOH (3.51 g)를 첨가했다. 용액을 5분 동안 교반한 후 250mL의 둥근 바닥 플라스크로 옮겼다. 응축기의 수온은 5~10°C였다. 물 콘텐서는 5~10°C의 온도를 유지하도록 설정되었다. 순환응축은 100 °C와 70rpm에서 7시간 동안 수행되었다. 반응이 완료되면 반응 혼합물을 상온으로 냉각하여 백색 침전물의 형성을 확인하였다. 침전물은 에틸에테르(2회)와 메탄올(3회)로 세척하였다. 메탄올 용매 교환은 3일간 하루 3회 실시하여 불순물을 제거하였다. 최종 생성물은 2시간 동안 가열하지 않고 진공 하에서 건조한 다음, 100°C에서 6시간 동안 진공 하에서 가열하여 원하는 생성물을 얻었다.

[71]

[72] 실시예 1-2

[73] 상기 순환응축을 100 °C와 70rpm에서 8시간 동안 수행한 것을 제외하고, 상기 실시예 1-1과 동일하게 하여, 다공성 이산화탄소 포집제를 제조하였다(이하 "실시예 1-2"라 함).

[74]

[75] 실시예 1-3

[76] 상기 순환응축을 100 °C와 70rpm에서 9시간 동안 수행한 것을 제외하고, 상기 실시예 1-1과 동일하게 하여, 다공성 이산화탄소 포집제를 제조하였다(이하 "실시예 1-3"이라 함).

[77]

[78] 비교예 1-1

[79] 상기 순환응축을 100 °C와 70rpm에서 3시간 동안 수행한 것을 제외하고, 상기 실시예 1-1과 동일하게 하여, 다공성 이산화탄소 포집제를 제조하였다(이하 "비교예 1-1"이라 함).

[80]

[81] 비교예 1-2

[82] 상기 순환응축을 100 °C와 70rpm에서 5시간 동안 수행한 것을 제외하고, 상기 실시예 1-1과 동일하게 하여, 다공성 이산화탄소 포집제를 제조하였다(이하 "비교예 1-2"라 함).

[83]

[84] **2. 가열온도에 따른 비교**

[85] 실시예 2-1

[86] 상기 순환응축을 100 °C와 70rpm에서 8시간 동안 수행한 것을 제외하고, 상기 실시예 1-1과 동일하게 하여, 다공성 이산화탄소 포집제를 제조하였다(이하 "실시예 2-1"이라 함).

[87]

[88] 실시예 2-2

[89] 상기 순환응축을 120 °C와 70rpm에서 8시간 동안 수행한 것을 제외하고, 상기 실시예 1-1과 동일하게 하여, 다공성 이산화탄소 포집제를 제조하였다(이하 "실시예 2-2"라 함).

[90]

[91] 비교예 2-1

[92] 상기 순환응축을 60 °C와 70rpm에서 8시간 동안 수행한 것을 제외하고, 상기 실시예 1-1과 동일하게 하여, 다공성 이산화탄소 포집제를 제조하였다(이하 "비교예 2-1"이라 함).

[93]

[94] 상술한 실시예 및 비교예의 내용을 하기 표 1에 나타내었다.

[95] [표1]

구분	가열온도(°C)	가열시간(hours)
실시예 1-1	100	7
실시예 1-2	100	8
실시예 1-3	100	9
비교예 1-1	100	3
비교예 1-2	100	5
실시예 2-1	100	8
실시예 2-2	120	8
비교예 2-1	60	8

[96] 또한, 종래의 금속유기골격체를 공지된 기술에 따라 제조하였다.

[97]

[98] 비교예 3(Zeolite 13X)

[99] [S. Cavenati, C.A. Grande, A.E. Rodrigues, Adsorption equilibrium of methane, carbon dioxide, and nitrogen on zeolite 13X at high pressures, Journal of Chemical & Engineering Data 49(4) (2004) 1095-1101]에 기재된 제조 방법을 바탕으로 금속유기골격체를 제조하였다(이하 "비교예 3"이라 함).

[100]

[101] 비교예 4(활성탄)

[102] [R.P. Ribeiro, T.P. Sauer, F.V. Lopes, R.F. Moreira, C.A. Grande, A.E. Rodrigues, Adsorption of CO₂, CH₄, and N₂ in activated carbon honeycomb monolith, Journal of Chemical & Engineering Data 53(10) (2008) 2311-2317]에 기재된 활성탄을 이용하였다(이하 "비교예 4"라 함).

[103]

[104] 비교예 5(MOF-177)

[105] [D. Saha, Z. Bao, F. Jia, S. Deng, Adsorption of CO₂, CH₄, N₂O, and N₂ on MOF-5, MOF-177, and zeolite 5A, Environmental science & technology 44(5) (2010) 1820-1826]에 기재된 제조방법을 바탕으로 금속유기골격체를 제조하였다(이하 "비교예 5"라 함).

[106]

[107] 비교예 6(MIL-96(Al)-Ca₄)

[108] [H.R. Abid, Z.H. Rada, Y. Li, H.A. Mohammed, Y. Wang, S. Wang, H. Arandiyani, X. Tan, S. Liu, Boosting CO₂ adsorption and selectivity in metal-organic frameworks of MIL-96 (Al) via second metal Ca coordination, RSC Advances 10(14) (2020)

8130-8139]에 기재된 제조방법을 바탕으로 금속유기골격체를 제조하였다(이하 "비교예 6"이라 함).

[109]

[110] <평가>

[111] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 다공성 이산화탄소 포집제의 XRD 스펙트럼이다. 상기 도 4에 나타난 주요 피크 및 각 피크의 강도를 하기 표 2에 나타내었다.

[112] [표2]

Angle(2 θ)	강도
7.4	203064
13.61	65589
27.99	26271
28.8	21105
11.26	20451
21.19	19358
35.63	15280
26.22	15089
15.5	14906
37.17	11906
25.28	11828

[113] 도 4 및 표 2를 참조하면, XRD 회절 패턴은 7.4°, 13.61°, 27.99°, 28.8°, 11.26°, 21.19° 및 35.63°에서 주요 피크를 보이는 것을 확인할 수 있다.

[114] 도 5는 IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry)에 따른 6가지 흡착 등온선을 나타내는 그래프이다. 도 5를 참조하면, Type I은 미세공극(micropore)을 주로 가질 때, Type II는 미세공극이 거의 없을 때, Type III은 흡착질(adsorbate)이 약할 때, Type IV은 중공극(mesopore)을 주로 가지며 모세관응축(capillary condensation)이 나타날 때, Type V는 흡착질이 약하며 모세관응축이 나타날 때, Type VI은 흡착된 가스 표면에 다시 가스가 흡착되는 계층화(layering)될 때의 흡착등온선을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[115] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 다공성 이산화탄소 포집제의 N₂ 흡착 등온선을 나타내는 그래프이다. 도 6을 참조하면, 다양한 반응 시간에 대해 합성된 본 발명의 다공성 이산화탄소 포집제의 N₂ 흡착 등온선은 IUPAC 분류에 따라 Type I 등온선을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이는 본 발명의 다공성 이산화탄소 포집제에 미세 다공성 구조가 존재하는 것을 시사하는 결과이다. 나아가,

실시에 1-1에서 가장 높은 N₂ 흡착 용량을 나타내는 것을 확인할 수 있으며, 이러한 결과로 실시예 1-1에서 가장 높은 기공 부피를 가지는 것을 유추할 수 있다.

[116] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 다공성 이산화탄소 포집제의 CO₂ 및 N₂ 흡착 등온선을 나타내는 그래프이다. 반응 시간이 CO₂ 포집 성능에 미치는 영향을 조사하기 위해 CO₂와 N₂ 흡착 용량을 288 K에서 0 내지 1 bar의 압력 범위에서 부피 측정법을 사용하여 별도로 측정했다. 보다 구체적으로 도 7a는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 다공성 이산화탄소 포집제의 CO₂ 흡착 등온선을 나타내는 그래프이고, 도 7b는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 다공성 이산화탄소 포집제의 N₂ 흡착 등온선을 나타내는 그래프이다.

[117] 상기 도 7에 나타난 결과로부터, 각 실시예 및 비교예의 비표면적과 기공부피를 계산하여 하기 표 3에 나타내었다.

[118] [표3]

구분	비표면적(m ² /g)	기공부피(cm ³ /g)
실시예1-1	834	0.76
실시예1-2	950	0.86
실시예1-3	895	0.81
비교예1-1	753	0.68
비교예1-2	792	0.72

[119] 도 7 및 표 3을 참조하면, 비교예 1-1은 낮은 결정 구조로 인해 가장 낮은 CO₂ 용량을 보이는 것을 확인할 수 있다. 이는 상기 표 3에 기재된 비교예 1-1의 낮은 표면적과 일치하는 것을 확인할 수 있다. 비교예 1-1의 CO₂ 용량(3.44mmol/g)이 실시예 1-2(5.1mmol/g)보다 훨씬 낮은 결과를 나타내는 것을 확인할 수 있으며, 이는 이산화탄소 포집 성능에 있어서, 가열 시간을 최적화하는 것이 중요함을 나타내는 결과이다. 또한, 최대 CO₂ 용량은 실시예 1-2(가열시간 8시간)에서 확인할 수 있는데, 이는 금속유기골격체의 완전한 결정 구조가 제공하는 가장 큰 표면적과 기공 부피에 해당되는 결과이다. 그러나 상기 가열시간이 8시간을 초과하면 실시예 1-2에 비해 CO₂ 용량이 10% 감소하는 것을 확인(실시예 1-3)할 수 있다. 또한, 반응 시간이 증가함에 따라 N₂ 흡착은 증가 추세가 나타나지 않는 것을 확인할 수 있다. 상술한 결과를 바탕으로 본 발명의 다공성 이산화탄소 포집제의 제조 방법에 있어서, 가열시간이 최대 8시간까지 증가함에 따라 CO₂/N₂ 흡착 선택성이 향상될 수 있음을 유추할 수 있다.

[120] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 다공성 이산화탄소 포집제의 CO₂/N₂ 선택도를 나타내는 그래프이다. 도 8을 참조하면, CO₂/N₂ 선택도는 비교예 1-1, 비교예1-2, 실시예1-1, 실시예 1-2의 순서로 점차 증가하다가 실시예 1-3에서는 다소 감소한 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 또한, 가열시간이 8시간인 실시예 1-2에서 가장 높은 CO₂/N₂ 선택도인 129를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[121] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 다공성 이산화탄소 포집제의 CO₂ 흡착 등온선을 나타내는 그래프이다. 도 9를 참조하면, 실시예 2-1은 4 mmol/g의 CO₂ 흡착 용량을 나타내고, 실시예 2-2는 4.1 mmol/g으로 약간 더 높은 용량을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 다만, 실시예 2-2는 가열온도가 120°C인 점, 즉 다공성 이산화탄소 포집제를 합성하는 데 더 많은 에너지가 필요하다는 점으로부터, 상기 실시예 2-2는 실시예 2-1 대비 비경제적일 수 있다.

[122]

[123] 상기 제조된 실시예 1-2, 비교예 3 내지 6의 CO₂/N₂ 선택도를 하기 표 4에 나타내었다.

[124] [표4]

구분	CO ₂ /N ₂ 선택도
실시예 1-2	129
비교예 3	7
비교예 4	6.5
비교예 5	17
비교예 6	60.3

[125] 표 4를 참조하면, 본 발명의 다공성 이산화탄소 포집제는 물을 이용한 친환경적이고 대량 생산이 가능한 간단한 제조 방법을 통해 제조되었음에도 불구하고, 공지의 금속유기골격체 대비, 우수한 CO₂/N₂ 선택도를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[126] 본 발명의 다공성 이산화탄소 포집제의 제조 방법은 합성을 위한 용매로 순수한 물만을 이용하여, 환경 친화적일 수 있다.

[127] 또한, 본 발명의 다공성 이산화탄소 포집제의 제조 방법은 간단한 제조 방법을 통하여 대량생산에 적합할 수 있다.

[128] 또한, 본 발명의 방법에 따라 제조된 다공성 이산화탄소 포집제는 높은 CO₂/N₂ 선택도를 나타낼 수 있다.

[129] 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.

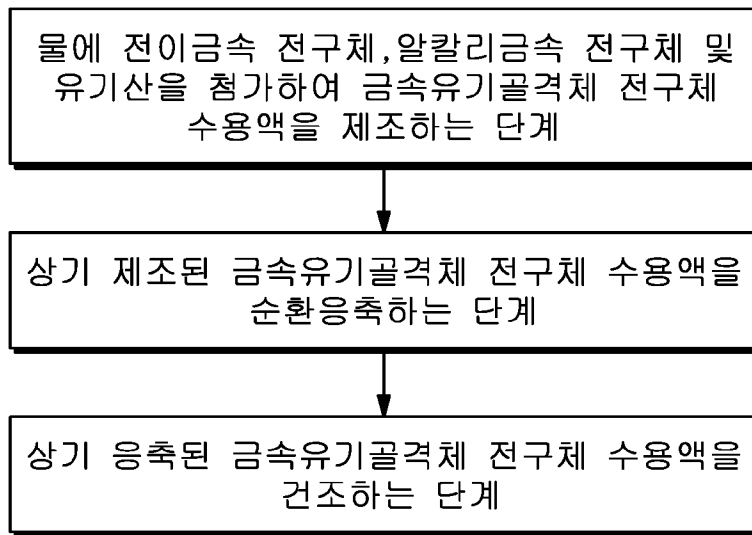
[130] 따라서, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

청구범위

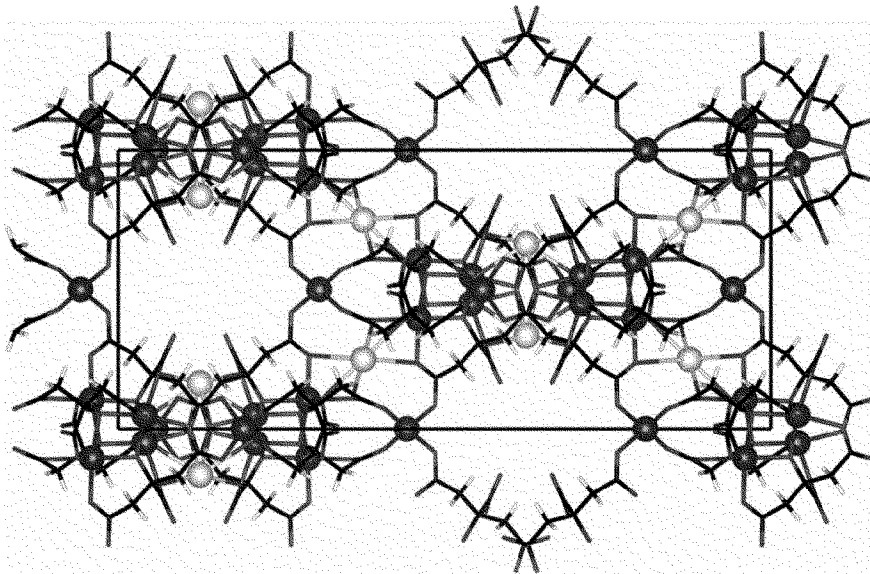
- [청구항 1] 물에 전이금속 전구체, 알칼리금속 전구체 및 유기산을 첨가하여 금속유기골격체 전구체 수용액을 제조하는 단계;
상기 제조된 금속유기골격체 전구체 수용액을 순환응축하는 단계; 및
상기 응축된 금속유기골격체 전구체 수용액을 건조하는 단계;를 포함하는, 다공성 이산화탄소 포집제의 제조 방법.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 전이금속 전구체는 디메틸 아연(dimethyl zinc), 디에틸 아연(diethyl zinc), 아세트산 아연(zinc acetate), 아연 아세틸 아세토네이트(zinc acetylacetonate), 요오드화 아연(zinc iodide), 브롬화 아연(zinc bromide), 염화 아연(zinc chloride), 불화 아연(zinc fluoride), 탄산 아연(zinc carbonate), 시안화 아연(zinc cyanide), 질산 아연(zinc nitrate), 산화 아연(zinc oxide), 과산화 아연(zinc peroxide), 과염소산 아연(zinc perchlorate), 및 황산 아연(zinc sulfate)을 포함하는 것인, 다공성 이산화탄소 포집제의 제조 방법.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 알칼리금속 전구체는 수산화칼륨, 수산화나트륨, 산화리튬, 산화바륨, 탄산칼륨, 탄산나트륨, 탄산리튬, 탄산바륨, 나트륨페톡사이드, 나트륨에톡사이드, 칼륨에톡사이드 및 칼륨이소프로폭사이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 물질을 포함하는 것인, 다공성 이산화탄소 포집제의 제조 방법.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 유기산은 아세트산, 포름산, 시트르산, 옥살산 및 아스코르브산으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 물질인, 다공성 이산화탄소 포집제의 제조 방법.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,
상기 전이금속 전구체 및 상기 알칼리금속 전구체는 몰비로 1 : 1 내지 1 : 5로 포함되는 것인, 다공성 이산화탄소 포집제의 제조 방법.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서,
상기 순환응축하는 단계에서 가열온도는 80 내지 120 °C인, 다공성 이산화탄소 포집제의 제조 방법.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서,
상기 순환응축하는 단계에서 가열시간은 5 내지 10 시간인, 다공성 이산화탄소 포집제의 제조 방법.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서,
상기 건조하는 단계는 진공에서 수행되는 것인, 다공성 이산화탄소 포집제의 제조 방법.

- [청구항 9] 전이금속 전구체, 알칼리금속 전구체 및 유기산을 포함하는 조성물을 이용하여 형성된, 다공성 이산화탄소 포집제.
- [청구항 10] 제 9 항에 있어서,
비표면적이 750 내지 1000 m²/g 인, 다공성 이산화탄소 포집제.
- [청구항 11] 제 9 항에 있어서,
기공 부피가 0.6 내지 1.0 cm³/g인, 다공성 이산화탄소 포집제.
- [청구항 12] 제 9 항에 있어서,
CO₂/N₂ 선택도가 110 내지 130인, 다공성 이산화탄소 포집제.
- [청구항 13] 제 9 항에 있어서,
상기 형성되는 다공성 이산화탄소 포집제의 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, 다공성 이산화탄소 포집제.

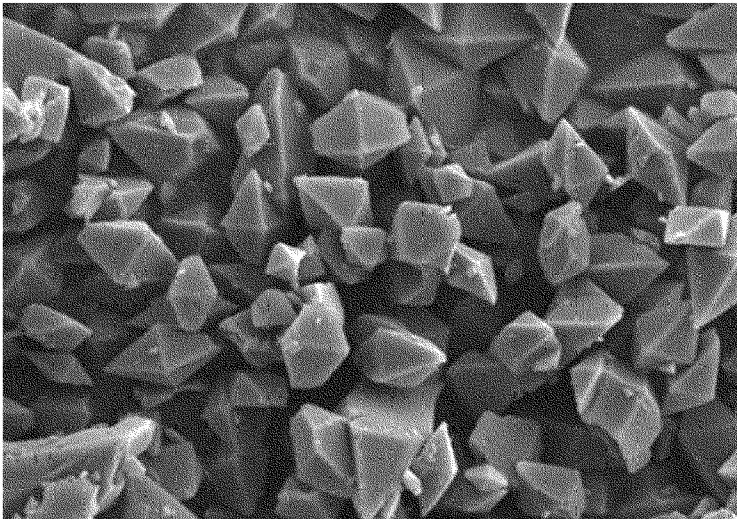
[도1]



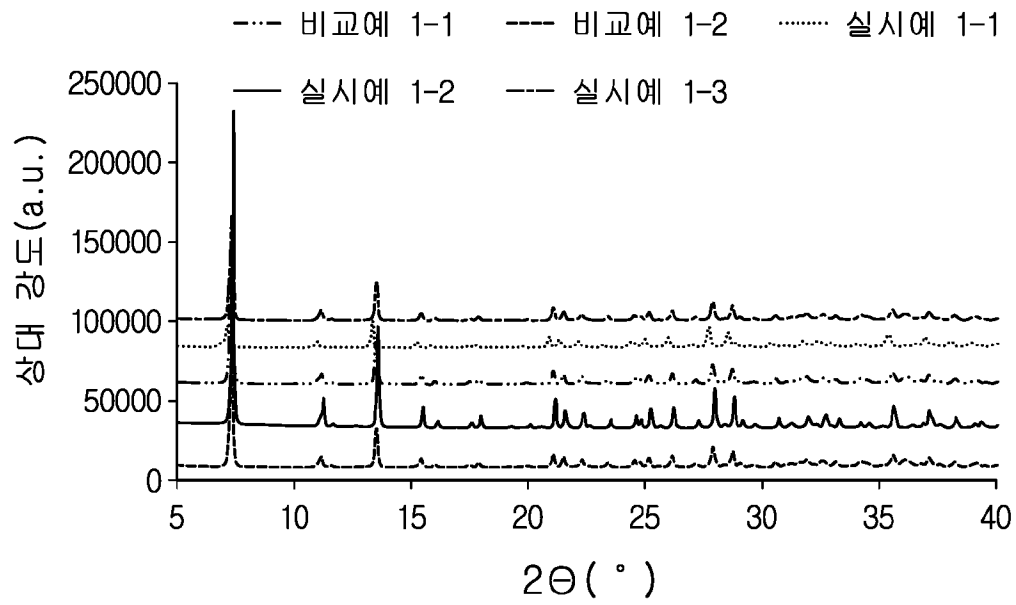
[도2]



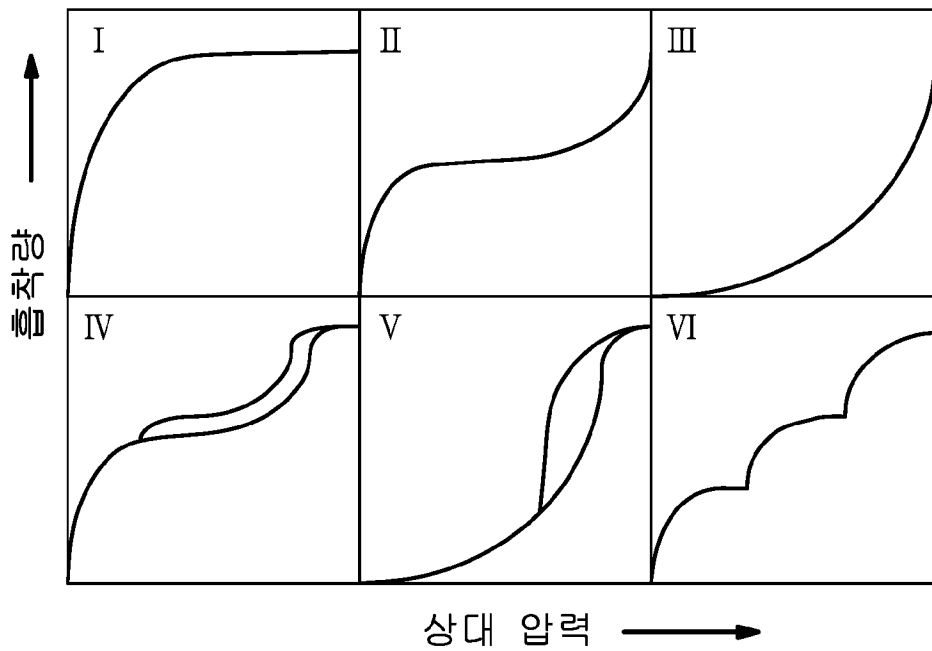
[도3]



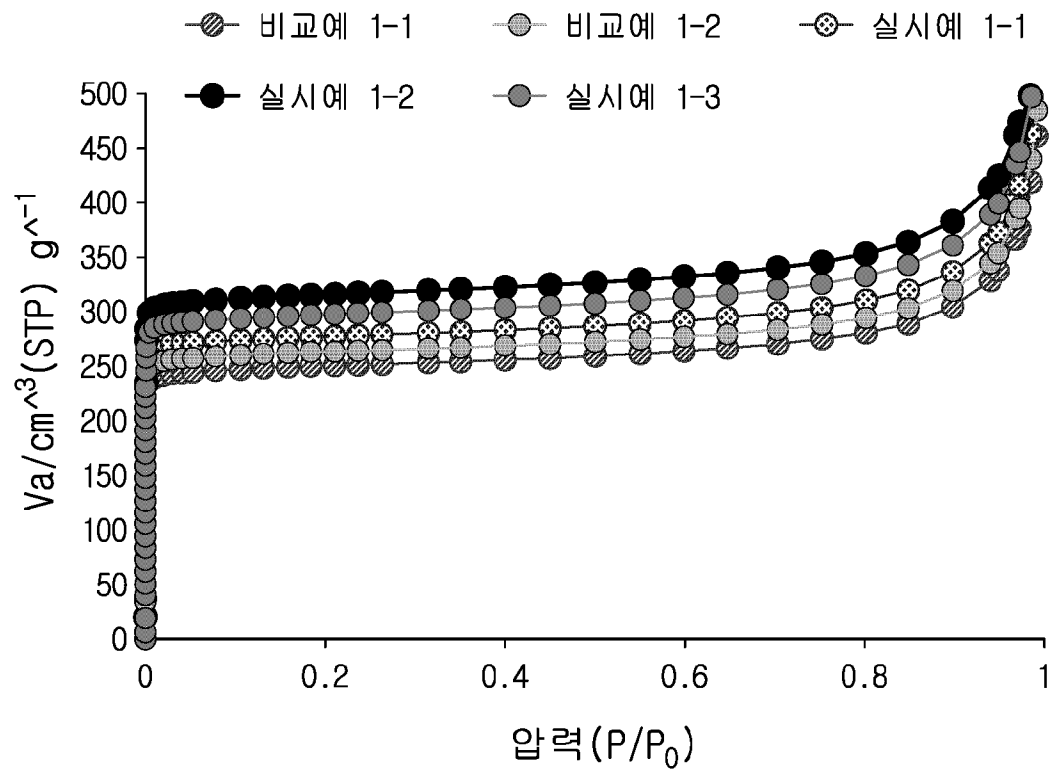
[도4]



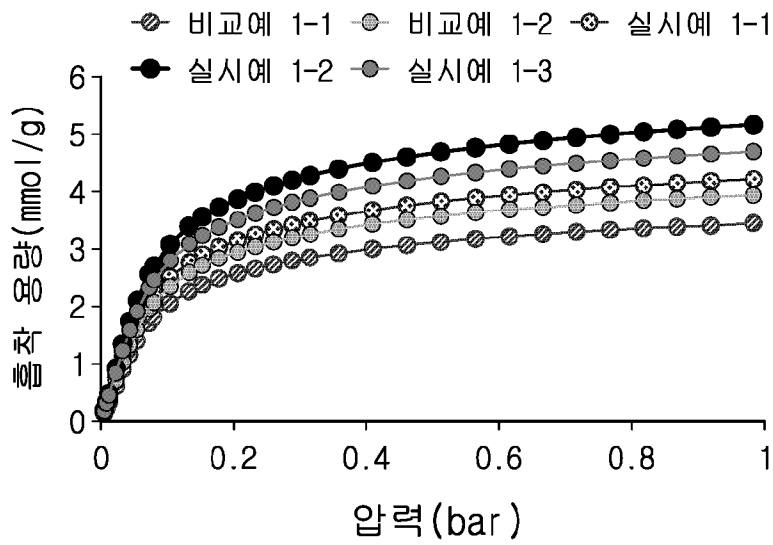
[도5]



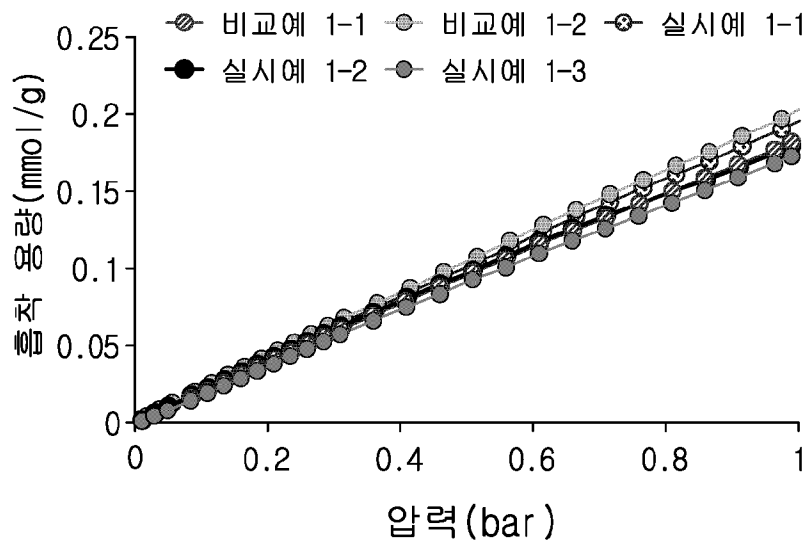
[도6]



[도7]

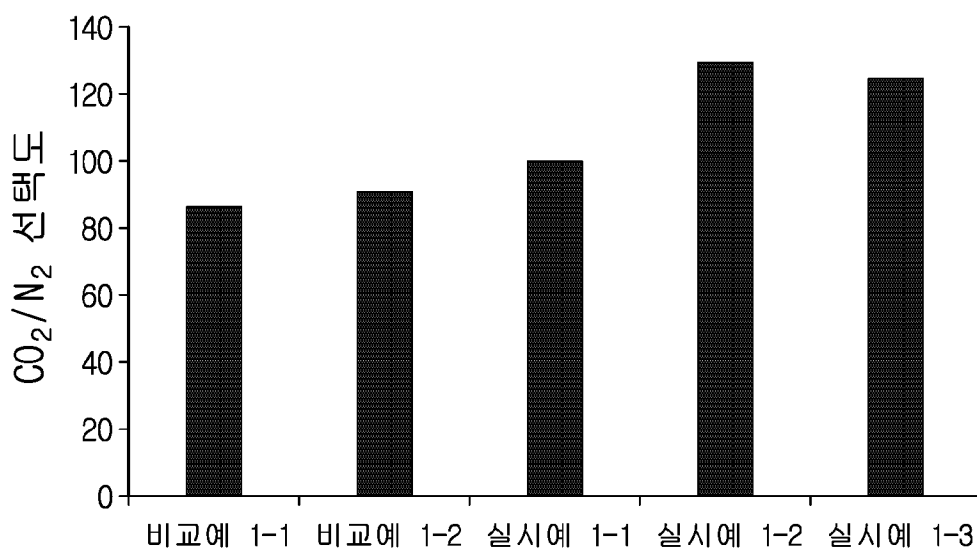


(a)

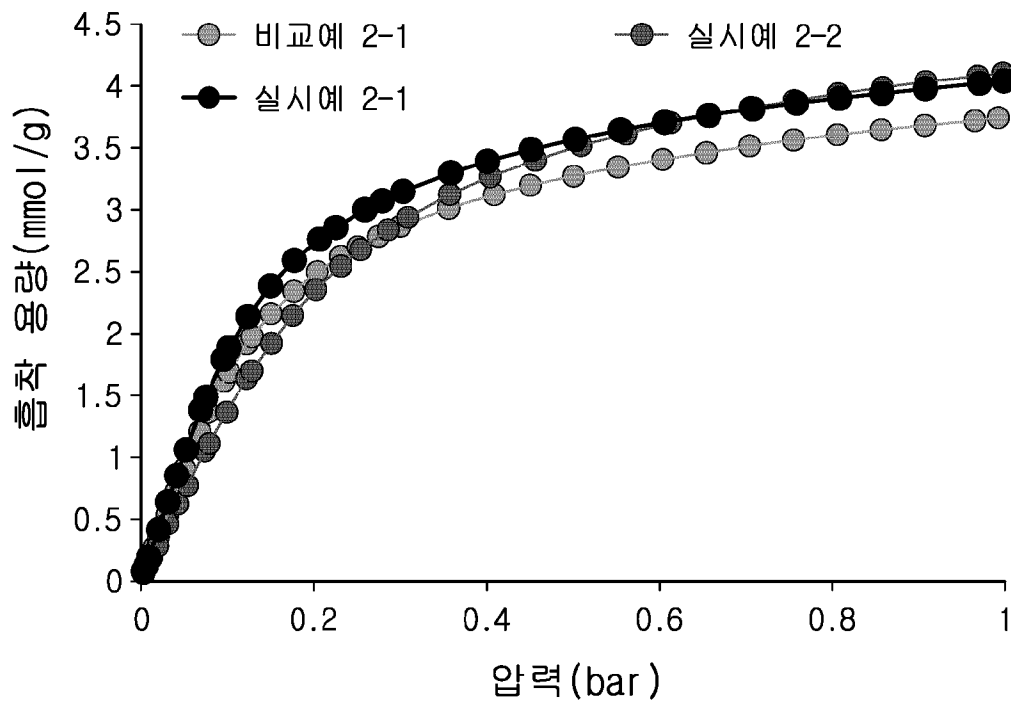


(b)

[도8]



[도9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/017111

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**B01J 20/22**(2006.01)i; **B01J 20/30**(2006.01)i; **B01J 20/28**(2006.01)i; **B01D 53/02**(2006.01)i; **B01D 53/14**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 20/22(2006.01); B01D 39/14(2006.01); B01D 53/02(2006.01); B01D 53/62(2006.01); B01J 20/30(2006.01);
C07F 7/00(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 이산화탄소(carbon dioxide), 흡착(adsorption), 금속 유기 골격체(metal-organic framework, MOF), 순환응축(circular condensation), 전이금속 전구체(transition metal precursor), 알칼리금속 전구체(alkali metal precursor), 유기산(organic acid)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2021-0054745 A (CHANGWON NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY ACADEMY COOPERATION CORPS) 14 May 2021 (2021-05-14) See claims 1-10; paragraphs [0004]-[0122]; example 3; table 1; and figures 7-10.	9-13
Y		1-8
Y	KR 10-2019-0136809 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 10 December 2019 (2019-12-10) See claims 12-13; and paragraphs [0040]-[0041].	1-8
A	KR 10-2021-0026173 A (CHANGWON NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY ACADEMY COOPERATION CORPS et al.) 10 March 2021 (2021-03-10) See entire document.	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 February 2024

Date of mailing of the international search report

20 February 2024

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/017111

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2022-0095820 A (CHANGWON NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY ACADEMY COOPERATION CORPS) 07 July 2022 (2022-07-07) See entire document.	1-13
A	KR 10-2018-0043536 A (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 30 April 2018 (2018-04-30) See entire document.	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/017111

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2021-0054745	A	14 May 2021	None			
KR	10-2019-0136809	A	10 December 2019	EP	3805238	A1	14 April 2021
				EP	3805238	A4	22 June 2022
				KR	10-2056816	B1	17 December 2019
				WO	2019-231297	A1	05 December 2019
KR	10-2021-0026173	A	10 March 2021	KR	10-2304623	B1	24 September 2021
KR	10-2022-0095820	A	07 July 2022	None			
KR	10-2018-0043536	A	30 April 2018	KR	10-1944000	B1	30 January 2019

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) B01J 20/22(2006.01)i; B01J 20/30(2006.01)i; B01J 20/28(2006.01)i; B01D 53/02(2006.01)i; B01D 53/14(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) B01J 20/22(2006.01); B01D 39/14(2006.01); B01D 53/02(2006.01); B01D 53/62(2006.01); B01J 20/30(2006.01); C07F 7/00(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 이산화탄소(carbon dioxide), 흡착(adsorption), 금속 유기 골격체(metal-organic framework, MOF), 순환응축(circular condensation), 전이금속 전구체(transition metal precursor), 알칼리금속 전구체(alkali metal precursor), 유기산(organic acid)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2021-0054745 A (창원대학교 산학협력단) 2021.05.14 청구항 1-10; 단락 [0004]-[0122]; 실시예 3; 표 1; 도면 7-10	9-13
Y		1-8
Y	KR 10-2019-0136809 A (한국화학연구원) 2019.12.10 청구항 12-13; 단락 [0040]-[0041]	1-8
A	KR 10-2021-0026173 A (창원대학교 산학협력단 등) 2021.03.10 전문	1-13
A	KR 10-2022-0095820 A (창원대학교 산학협력단) 2022.07.07 전문	1-13
A	KR 10-2018-0043536 A (한국에너지기술연구원) 2018.04.30 전문	1-13
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2024년02월20일 (20.02.2024)	국제조사보고서 발송일 2024년02월20일 (20.02.2024)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2021-0054745 A	2021/05/14	없음	
KR 10-2019-0136809 A	2019/12/10	EP 3805238 A1	2021/04/14
		EP 3805238 A4	2022/06/22
		KR 10-2056816 B1	2019/12/17
		WO 2019-231297 A1	2019/12/05
KR 10-2021-0026173 A	2021/03/10	KR 10-2304623 B1	2021/09/24
KR 10-2022-0095820 A	2022/07/07	없음	
KR 10-2018-0043536 A	2018/04/30	KR 10-1944000 B1	2019/01/30