



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0141123
(43) 공개일자 2020년12월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01F 5/06 (2006.01) B01J 20/04 (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01) B01J 20/30 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C01F 5/06 (2013.01)
B01J 20/041 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0067698

(22) 출원일자 2019년06월10일

심사청구일자 2019년06월10일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

김진수

경기도 성남시 분당구 수내로 206, 305동 1302호 (수내동, 푸른마을 아파트)

임경민

경기도 용인시 수지구 포은대로 298, 101동 813호 (상현동, 만현마을동보2차아파트)

김우식

서울특별시 송파구 오금로32길 10, 2동 106호 (송파동, 미성맨션)

(74) 대리인

특허법인 하나

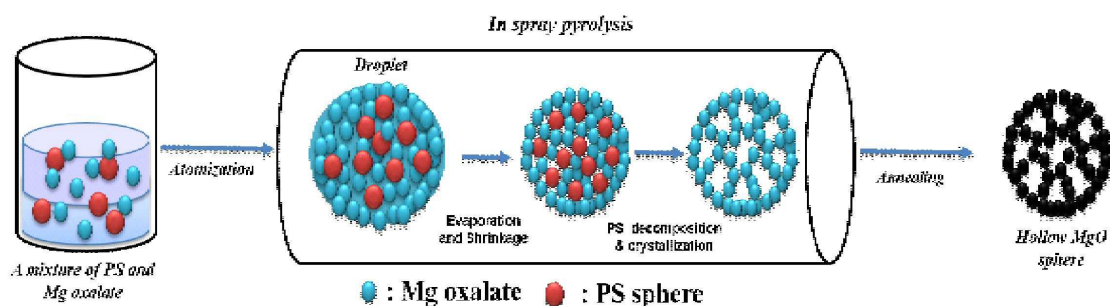
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 산화마그네슘 중공구체 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명의 일 실시예는 (a) 마그네슘염, 폴리스티렌 및 카르복시산을 용매에 용해시켜 전구체 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 전구체 용액에 초음파를 인가하여 액적을 생성하고, 상기 액적을 운반 가스를 이용하여 반응기에 분무하는 단계; 및 (c) 상기 액적을 열분해하여 산화마그네슘 중공구체를 수득하는 단계;를 포함하는, 산화마그네슘 중공구체 및 그의 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 20/28021 (2013.01)
B01J 20/28061 (2013.01)
B01J 20/28071 (2013.01)
B01J 20/3078 (2013.01)
C01P 2004/34 (2013.01)
C01P 2006/12 (2013.01)
C01P 2006/14 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2014R1A5A1009799
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	경희대학교 국제캠퍼스
연구사업명	선도연구센터지원사업
연구과제명	결정 기능화 공정기술 센터
기 여 율	1/2
과제수행기관명	경희대학교 국제캠퍼스
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2017M1A2A2086815
부처명	한국연구재단
과제관리(전문)기관명	경희대학교 국제캠퍼스
연구사업명	기후변화대응기술개발사업
연구과제명	VOCs 흡착 및 회수를 위한 유무기 복합 다공체 기반 소재 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	경희대학교 산학협력단
연구기간	2019.01.20 ~ 2020.01.19

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 마그네슘염, 폴리스티렌 및 카르복시산을 용매에 용해시켜 전구체 용액을 제조하는 단계;
- (b) 상기 전구체 용액에 초음파를 인가하여 액적을 생성하고, 상기 액적을 운반 가스를 이용하여 반응기에 분무하는 단계; 및
- (c) 상기 액적을 열분해하여 산화마그네슘 중공구체를 수득하는 단계;를 포함하는, 산화마그네슘 중공구체의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 마그네슘염은 질산마그네슘(magnesium nitrate), 아세트산마그네슘(magnesium acetate), 염화마그네슘(magnesium chloride), 황산마그네슘(magnesium sulfate), 브롬화마그네슘(magnesium bromide), 요오드화마그네슘(magnesium iodide) 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나인, 산화마그네슘 중공구체의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 폴리스티렌의 평균입도는 50~500 nm인, 산화마그네슘 중공구체의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 카르복시산은 옥살산, 숙신산, 타르타르산, 글루탐산, 아디프산, 테레프탈산, 프탈산, 말론산, 말레산, 푸마르산 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나인, 산화마그네슘 중공구체의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 용매는 메탄올, 에탄올, 프로판올, iso-프로판올, tert-부탄올, n-부탄올, 메톡시에탄올, 에톡시에탄올, 디메틸아세트아마이드, 디메틸포름아마이드, n-메틸-2-피롤리돈(NMP), 포름산, 니트로메탄, 아세트산, 물 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나인, 산화마그네슘 중공구체의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계에서 상기 열분해는 300~1,000℃에서 수행되는, 산화마그네슘 중공구체의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계 이후,

(d) 상기 산화마그네슘 중공구체를 100~500℃에서 어닐링하는 단계;를 더 포함하는, 산화마그네슘 중공구체의 제조방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 제조방법으로 제조되고,
바이모달 기공을 가지는, 산화마그네슘 중공구체.

청구항 9

제8항에 있어서,
상기 산화마그네슘은 적어도 일부가 카르복시산으로 개질된, 산화마그네슘 중공구체.

청구항 10

제8항에 있어서,
상기 산화마그네슘 중공구체의 공경 분포는 1~10 nm의 범위에 포함되는 제1 피크; 및
10~50 nm의 범위에 포함되는 제2 피크;를 포함하는, 산화마그네슘 중공구체.

청구항 11

제8항에 있어서,
상기 산화마그네슘 중공구체의 BET 비표면적은 $160 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상인, 산화마그네슘 중공구체.

청구항 12

제8항에 있어서,
상기 산화마그네슘 중공구체의 기공 부피는 $0.30 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이상인, 산화마그네슘 중공구체.

청구항 13

제8항에 있어서,
상기 산화마그네슘 중공구체의 CO_2 흡착량은 0.150 mol/kg 이상인, 산화마그네슘 중공구체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 산화 마그네슘 중공구체 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 바이모달 기공을 가지는 산화마그네슘 중공구체 및 폴리스티렌 주형 및 옥살산을 이용한 분무열분해법으로 이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 온실가스로는 이산화탄소(CO_2), 메탄(CH_4), 아산화질소(N_2O) 등이 있는데, 이러한 가스는 인간의 산업활동과 일상생활에서 대기 중으로 배출되고 있다. 이 중에서도 이산화탄소는 주로 석탄, 석유와 같은 화석연료가 연소될 때 생성되며, 메탄은 천연가스의 주성분으로 가축의 배설물에서 발생하고, 아산화질소는 산업공정이나 비료로부터 발생한다. 6대 온실가스 중에서 이산화탄소의 지구온난화지수는 1로 가장 낮으나, 전체 온실가스 배출량 중 80% 이상을 차지하여 지구온난화에 기여도는 65%로 제일 높다.

[0003] 따라서, 이러한 이산화탄소의 저감을 위해 다양한 흡착제가 개발되었고, 그 중에서도 아민 계열의 용액을 이용하여 흡착하는 공정이 상용화되었으나 아민 계열 흡착제는 재사용 시 흡착량이 3분의 1로 감소하는 단점이 있어 주기적인 교체가 필요하여 비효율적이라는 단점이 있다.

[0004] 이론적으로 높은 이산화탄소 흡수량 및 우수한 재사용 안정성을 갖는 마그네슘 기반의 흡착제는 연도가스로부터 이산화탄소 포집하는 공정에 사용하기 적합하다. 또한, 비표면적이 크고, 균일한 기공 분포를 가지는 산화마그네슘 흡착제를 대량생산할 수 있다면 이산화탄소를 배출하는 다양한 산업분야에 응용될 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 바이모달 기공을 가지는 산화마그네슘 중공구체 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일 측면은, (a) 마그네슘염, 폴리스티렌 및 카르복시산을 용매에 용해시켜 전구체 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 전구체 용액에 초음파를 인가하여 액적을 생성하고, 상기 액적을 운반 가스를 이용하여 반응기에 분무하는 단계; 및 (c) 상기 액적을 열분해하여 산화마그네슘 중공구체를 수득하는 단계;를 포함하는, 산화마그네슘 중공구체의 제조방법을 제공한다.

[0007] 일 실시예에 있어서, 상기 마그네슘염은 질산마그네슘(magnesium nitrate), 아세트산마그네슘(magnesium acetate), 염화마그네슘(magnesium chloride), 황산마그네슘(magnesium sulfate), 브롬화마그네슘(magnesium bromide), 요오드화마그네슘(magnesium iodide) 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

[0008] 일 실시예에 있어서, 상기 폴리스티렌의 평균입도는 50~500 nm일 수 있다.

[0009] 일 실시예에 있어서, 상기 카르복시산은 옥살산, 숙신산, 타르타르산, 글루탐산, 아디프산, 테레프탈산, 프탈산, 말론산, 말레산, 푸마르산 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

[0010] 일 실시예에 있어서, 상기 용매는 메탄올, 에탄올, 프로판올, iso-프로판올, tert-부탄올, n-부탄올, 메톡시에탄올, 에톡시에탄올, 디메틸아세트아마이드, 디메틸포름아마이드, n-메틸-2-피롤리돈(NMP), 포름산, 니트로메탄, 아세트산, 물 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

[0011] 일 실시예에 있어서, 상기 (c) 단계에서 상기 열분해는 300~1,000℃에서 수행될 수 있다.

[0012] 일 실시예에 있어서, 상기 (c) 단계 이후, (d) 상기 산화마그네슘 중공구체를 100~500℃에서 어닐링하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0013] 본 발명의 다른 일 측면은, 전술한 제조방법으로 제조되고, 바이모달 기공을 가지는, 산화마그네슘 중공구체를 제공한다.

[0014] 일 실시예에 있어서, 상기 산화마그네슘은 적어도 일부가 카르복시산으로 개질될 수 있다.

[0015] 일 실시예에 있어서, 상기 산화마그네슘 중공구체의 공경 분포는 1~10 nm의 범위에 포함되는 제1 피크; 및 10~50 nm의 범위에 포함되는 제2 피크;를 포함할 수 있다.

[0016] 일 실시예에 있어서, 상기 산화마그네슘 중공구체의 BET 비표면적은 $160 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상일 수 있다.

[0017] 일 실시예에 있어서, 상기 산화마그네슘 중공구체의 기공 부피는 $0.30 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이상일 수 있다.

[0018] 일 실시예에 있어서, 상기 산화마그네슘 중공구체의 CO_2 흡착량은 0.150 mol/kg 이상일 수 있다.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 일 측면에 따르면, 바이모달 기공을 가지는 산화마그네슘 중공구체 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.

[0020] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 바이모달 MgO 중공구체의 제조방법을 간략하게 도시한 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에서 제조된 MgO 중공구체와 비교예에서 제조된 MgO의 모폴로지를 분석한 결과를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에서 제조된 MgO 중공구체와 비교예에서 제조된 MgO의 결정구조 및 공극 분포를 분

석한 결과를 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에서 제조된 MgO 중공구체와 비교예에서 제조된 MgO의 CO₂ 흡착량을 측정하여 기공 분포에 따른 차이를 분석한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0023] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0024] 본 명세서에서 수치적 값의 범위가 기재되었을 때, 이의 구체적인 범위가 달리 기술되지 않는 한 그 값은 유효 숫자에 대한 화학에서의 표준규칙에 따라 제공된 유효 숫자의 정밀도를 갖는다. 예를 들어, 10은 5.0 내지 14.9의 범위를 포함하며, 숫자 10.0은 9.50 내지 10.49의 범위를 포함한다.
- [0025] 본 명세서에서, "중공구체(hollow sphere)"란 내부에 공동이 형성된 구형 입자를 의미할 수 있다.
- [0026] 본 명세서에서, "메조기공(mesoporous)"이란 공경 2 내지 50 nm의 기공을 의미할 수 있고, "마이크로기공(microporous)"이란 공경 50 nm 이상의 기공을 의미할 수 있다.
- [0027] 본 명세서에서, "바이모달(bimodal)"이란 특정 물성의 분포가 두 개의 피크를 가지는 것을 의미할 수 있다.
- [0028] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0029] 산화마그네슘 중공구체의 제조방법
- [0030] 본 발명의 일 측면에 따른 산화마그네슘 중공구체의 제조방법은, (a) 마그네슘염, 폴리스티렌 및 카르복시산을 용매에 용해시켜 전구체 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 전구체 용액에 초음파를 인가하여 액적을 생성하고, 상기 액적을 운반 가스를 이용하여 반응기에 분무하는 단계; 및 (c) 상기 액적을 열분해하여 산화마그네슘 중공구체를 수득하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0031] 상기 (a) 단계에서, 상기 마그네슘염은 질산마그네슘(magnesium nitrate), 아세트산마그네슘(magnesium acetate), 염화마그네슘(magnesium chloride), 황산마그네슘(magnesium sulfate), 브롬화마그네슘(magnesium bromide), 요오드화마그네슘(magnesium iodide) 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는, 아세트산마그네슘, 더 바람직하게는, 아세트산마그네슘 수화물(magnesium acetate tetrahydrate, (CH₃COO)₂Mg · 4H₂O)일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0032] 상기 폴리스티렌의 평균입도는 50 nm 이상, 75 nm 이상, 100 nm 이상, 125 nm 이상 또는 150 nm 이상일 수 있고, 500 nm 이하, 450 nm 이하, 400 nm 이하, 350 nm 이하, 300 nm 이하, 250 nm 이하, 225 nm 이하 또는 200 nm 이하일 수 있다. 상기 폴리스티렌의 평균입도가 상기 범위를 만족하면 제조된 산화마그네슘 중공구체의 비 표면적 및 CO₂ 흡착량이 우수할 수 있다.
- [0033] 상기 폴리스티렌은 상기 산화마그네슘 중공구체를 제조하는 주형(template) 물질로 기능할 수 있다. 따라서, 상기 폴리스티렌의 평균입도를 조절하여 상기 산화마그네슘 중공구체의 크기 및 공경 분포를 제어할 수 있다.
- [0034] 상기 카르복시산은 옥살산, 숙신산, 타르타르산, 글루탐산, 아디프산, 테레프탈산, 프탈산, 말론산, 말레산, 푸마르산 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는, 옥살산일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0035] 마그네슘염 및 폴리스티렌은 용이하게 상호 분리되므로 일반적으로 폴리스티렌 주형을 이용하여 산화마그네슘 구조체를 제조하면 조성이 불균일해지는 편석(segregation) 현상이 발생할 수 있고, 이러한 편석 현상이 발생하면 제조된 산화마그네슘 구조체의 형상, 크기 및 기공 분포가 불균일해지는 문제점이 발생할 수 있다. 그러나, 본 발명에서는 상기 마그네슘염을 상기 카르복시산으로 처리하여 상기 폴리스티렌과 강하게 결합하게 할 수 있

고, 이에 따라 균일한 산화마그네슘 중공구체를 제조할 수 있다.

- [0036] 본 발명의 제조방법에 따르면, 카르복시산 처리된 마그네슘의 표면전하와 폴리스티렌의 표면전하의 차이로 인하여 폴리스티렌이 입자 내부에 위치한 상태에서 분해되어 표면이 매끄러운 중공입자를 형성할 수 있다.
- [0037] 상기 용매는 메탄올, 에탄올, 프로판올, iso-프로판올, tert-부탄올, n-부탄올, 메톡시에탄올, 에톡시에탄올, 디메틸아세트아마이드, 디메틸포름아마이드, n-메틸-2-피롤리돈(NMP), 포름산, 니트로메탄, 아세트산, 물 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는, 물 및 에탄올의 혼합 용매일 수 있고, 더 바람직하게는, 물 및 에탄올이 각각 1 : 0.5~1.5의 부피비로 혼합된 것일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0038] 상기 (b) 단계 및 (c) 단계의 분무열분해법으로 전구체 용액을 입자화하면 내부에 공동을 갖는 구형 입자가 제조될 수 있다.
- [0039] 상기 전구체 용액의 분무에 사용되는 상기 운반 가스는 공기, 질소, 산소, 헬륨, 아르곤 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는, 질소일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 운반 가스의 유속에 따라 반응물의 반응기 내 체류 시간이 결정되므로, 생산성을 고려하여 상기 체류 시간이 약 2초가 되도록 상기 운반 가스의 유속을 조절할 수 있다.
- [0040] 상기 운반 가스의 유속은 6.5 L/min 이상, 7.0 L/min 이상 또는 7.5 L/min 이상일 수 있고, 9.5 L/min 이하, 9.0 L/min 이하, 8.5 L/min 이하 또는 8.0 L/min 이하일 수 있다. 상기 운반 가스의 유속이 6.5 L/min 미만이면 생산성이 저하될 수 있고, 9.5 L/min 초과이면 반응 시간 또는 체류 시간이 짧아 상기 산화마그네슘 중공구체의 결정성 및 입도 분포의 균일성이 현저히 저하될 수 있다.
- [0041] 상기 (c) 단계에서, 상기 열분해는 300℃ 이상, 350℃ 이상, 400℃ 이상, 450℃ 이상, 500℃ 이상 또는 550℃ 이상에서 수행될 수 있고, 1,000℃ 이하, 950℃ 이하, 900℃ 이하, 850℃ 이하, 800℃ 이하, 750℃ 이하, 700℃ 이하 또는 650℃ 이하에서 수행될 수 있다.
- [0042] 상기 (c) 단계 이후, (d) 상기 산화마그네슘 중공구체를 100~500℃에서 어닐링하는 단계;를 더 포함할 수 있다. 상기 어닐링은 100℃ 이상, 150℃ 이상, 200℃ 이상 또는 250℃ 이상에서 수행될 수 있고, 500℃ 이하, 450℃ 이하, 400℃ 이하 또는 350℃ 이하에서 수행될 수 있다. 상기 (d) 단계를 수행하면 상기 산화마그네슘 중공구체의 결정성이 향상될 수 있다.
- [0043] 상기 산화마그네슘 중공구체의 제조방법은 배치식 공정이 수행되는 종래의 제조방법과 달리 연속식 공정으로 수행할 수 있으며, 이에 따라 생산성이 현저히 우수할 수 있다. 구체적으로, 이러한 연속식 공정은 상기 전구체 용액을 제조하는 제1 반응기 및 상기 전구체 용액을 분무열분해 반응시키는 제2 반응기로 분리하여 수행될 수 있다.
- [0044] 산화마그네슘 중공구체
- [0045] 본 발명의 일 측면에 따른 산화마그네슘 중공구체는, 전술한 제조방법으로 제조되고, 바이모달 기공을 가질 수 있다.
- [0046] 상기 산화마그네슘 중공구체의 공경 분포는 2~50 nm의 범위에서 적어도 하나의 피크를 가질 수 있다. 즉, 상기 산화마그네슘 중공구체는 적어도 하나의 메조기공 피크를 가질 수 있다. 전술한 분무열분해법으로 산화마그네슘 중공구체를 제조하면
- [0047] 상기 산화마그네슘은 적어도 일부가 카르복시산으로 개질될 수 있다. 이러한 카르복시산의 종류 및 효과에 대하여는 전술한 바와 동일하다.
- [0048] 상기 산화마그네슘 중공구체의 공경 분포는 1 nm 이상, 1.5 nm 이상, 2 nm 이상 또는 2.5 nm 이상이고, 10 nm 이하, 9.0 nm 이하, 8.0 nm 이하, 7.0 nm 이하, 6.0 nm 이하, 5.0 nm 이하 또는 4.0 nm 이하의 범위에 포함되는 제1 피크; 및 10 nm 이상, 11 nm 이상, 12 nm 이상, 13 nm 이상, 14 nm 이상이고, 50 nm 이하, 45 nm 이하, 40 nm 이하, 35 nm 이하, 30 nm 이하, 25 nm 이하, 20 nm 이하, 19 nm 이하, 18 nm 이하, 17 nm 이하, 16 nm 이하 또는 15 nm 이하의 범위에 포함되는 제2 피크;를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이러한 산화마그네슘 중공구체의 공경 분포는 용도에 따라 제조방법을 달리하여 적절히 제어할 수 있다.
- [0049] 상기 산화마그네슘 중공구체의 BET 비표면적은 $160 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, $180 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상 또는 $220 \text{ m}^2/\text{g}$ 이

상일 수 있고, $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, $280 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, $260 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하 또는 $240 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이러한 산화마그네슘 중공구체의 BET 비표면적은 용도에 따라 제조방법을 달리하여 적절히 제어할 수 있다.

[0050] 상기 산화마그네슘 중공구체의 기공 부피는 $0.30 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이상, $0.35 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이상, $0.40 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이상, $0.45 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이상 또는 $0.50 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이상일 수 있고, $0.75 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이하, $0.70 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이하, $0.65 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이하, $0.60 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이하 또는 $0.55 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이하일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이러한 산화마그네슘 중공구체의 기공 부피는 용도에 따라 제조방법을 달리하여 적절히 제어할 수 있다.

[0051] 상기 산화마그네슘 중공구체의 CO_2 흡착량은 0.150 mol/kg 이상, 0.200 mol/kg 이상, 0.250 mol/kg 이상, 0.300 mol/kg 이상, 0.350 mol/kg 이상, 0.400 mol/kg 이상 또는 0.450 mol/kg 이상일 수 있고, 0.800 mol/kg 이하, 0.750 mol/kg 이하, 0.700 mol/kg 이하, 0.650 mol/kg 이하, 0.600 mol/kg 이하, 0.550 mol/kg 이하 또는 0.500 mol/kg 이하일 수 있다.

[0052] 상기 산화마그네슘 중공구체는 이산화탄소 흡착제로 사용할 수 있다. 상기 산화마그네슘 중공구체는 재생이 용이하며, 고온안정성이 우수하여 각종 플랜트, 발전소 등의 고온 연도가스의 이산화탄소 흡착제로 활용될 수 있다.

[0053] 이하, 본 발명의 실시예에 관하여 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이하의 실험 결과는 상기 실시예 중 대표적인 실험 결과만을 기재한 것이며, 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 아래에서 명시적으로 제시하지 않은 본 발명의 여러 구현예의 각각의 효과는 해당 부분에서 구체적으로 기재하도록 한다.

[0054] 시료

[0055] 아세트산마그네슘 테트라하이드레이트(Magnesium acetate tetrahydrate, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 98%), 옥살산(oxalic acid, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 98%), 4-스티렌술폰산 나트륨염 수화물(4-styrenesulfonic acid sodium salt hydrate, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 및 포타슘퍼설페이트(potassium persulfate, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 99%)는 시그마-알드리치社에서 구매하였고, 에탄올(ethanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99.5%)는 대정社에서 구매하였으며, 탈이온수는 영린社의 Aqua Max Ultra 360을 이용하여 제조하였다.

[0056] 상기 시료는 별도의 정제 없이 사용하였다.

[0057] 제조예: 폴리스티렌 비드의 제조

[0058] 먼저, 4-스티렌술폰산 나트륨염 수화물 0.083 g , 탄산수소나트륨 0.14 g 을 250 g 의 탈이온수에 투입하여 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물을 오일 베스에 위치시킨 후 350 rpm 의 조건으로 10분간 교반하였다. 교반을 지속하며 스티렌 단량체 33 g 을 상기 혼합물에 투입하고, 1시간 동안 추가로 교반하였다. 이후, 포타슘퍼설페이트 0.14 g 을 투입한 후 20시간 동안 에이징하여 폴리스티렌 비드를 제조하였다.

[0059] 실시예: MgO 중공구체의 제조

[0060] MgO 중공구체는 초음파분무열분해법(ultrasonic spray pyrolysis process)으로 제조되었다.

[0061] H_2O 및 에탄올의 부피비가 1:1인 혼합용매에 아세트산마그네슘을 용액이 투명해질 때까지 용해시켜 전구체 용액을 제조하였다. 평균입도가 180 nm 인 폴리스티렌 비드를 포함하는 용액을 상기 전구체 용액에 투입하였다. 에탄올 10 ml 및 옥살산 3 g 을 포함하는 옥살산 용액을 상기 전구체 용액에 투입하고 20분간 혼합 및 침지시켜 아세트산마그네슘을 침전시켰다.

[0062] 오일 베스에서 상기 전구체 용액을 10분간 115°C 로 가열한 후, 분무열분해에 사용하기 위한 초음파분무기(ultrasonic nebulizer)에 주입하였다. 상기 전구체 용액에 초음파를 인가하여 액적을 생성시키고, 상기 액적을 비활성 기체로 600°C 의 전기노에 이송시켰다. 셀룰로오스 텀블 필터를 이용하여 MgO 를 수득한 후, 300°C 의 아르곤 분위기 하에서 어닐링하였다.

[0063] 도 1은 바이모달 기공을 가지는 MgO 중공구체의 합성방법을 간략하게 도시한 것이다. 도 1을 참고하면, 본 발명은 폴리스티렌 비드를 이용한 분무열분해법으로 바이모달 기공을 가지는 MgO 중공구체를 합성할 수 있다. 또

한, 상기 분무열분해법을 이용하면 연속공정으로 고순도의 MgO 중공구체를 제조할 수 있다. 이러한 연속공정을 수행할 때, 고순도 물질을 제조하기 위한 용액을 준비하는 것은 매우 중요하다.

[0064] 본 발명에서는 주로 질산염 또는 염화물인 금속염의 저용융점에 기인한 폴리스티렌의 편석(segregation)을 방지하기 위하여, 아세트산마그네슘 및 옥살산을 이용하여 마그네슘옥살레이트 침전물을 제조한 후 상기 침전물에 폴리스티렌 용액을 첨가하였다. 합성된 마그네슘옥살레이트 용액은 액적(droplet) 형태로 분무되고, 즉시 고온로(high temperature furnace)에서 폴리스티렌과 감압되어 바이모달 기공을 가지는 MgO 중공구체를 형성하였다. 상기 MgO 중공구체는 상기 고온노를 약 2초의 단시간 동안 통과하여 제조되므로, 300℃의 아르곤 분위기 하에서 어닐링하여 결정성을 증가시켰다.

[0065] 비교예

[0066] H₂O 및 에탄올의 부피비가 1:1인 혼합용매에 아세트산마그네슘을 용액이 투명해질 때까지 용해시켜 전구체 용액을 제조하였다.

[0067] 오일 베스에서 상기 전구체 용액을 10분간 115℃로 가열한 후, 분무열분해에 사용하기 위한 초음파분무기에 투입하였다. 상기 전구체 용액에 초음파를 인가하여 액적을 생성시키고, 상기 액적을 비활성 기체로 600℃의 전기노에 이송시켰다. 셀룰로오스 텀블 필터를 이용하여 MgO를 수득한 후, 300℃의 아르곤 분위기 하에서 어닐링하였다.

[0068] 실험예 1: 물리적 특성 분석

[0069] 고해상도 전계방사 주사전자현미경(high-resolution field emission scanning electron microscope, HR FE-SEM, Merlin, Carl Zeiss 社) 및 투과전자현미경을 사용하여 상기 실시예에서 제조된 MgO 중공구체와 비교예의 MgO 모폴로지를 분석한 결과를 도 2에 나타내었다. 도 2의 (a)는 실시예의 MgO 중공구체 저배율 SEM 이미지이고, 도 2의 (b)는 실시예의 MgO 중공구체 고배율 SEM 이미지이며, 도 2의 (c)는 실시예의 MgO 중공구체 저배율 TEM 이미지이고, 도 2의 (d)는 실시예의 MgO 중공구체 고배율 TEM 이미지이며, 도 2의 (e)는 비교예의 MgO 저배율 TEM 이미지이고, 도 2의 (f)는 비교예의 MgO 고배율 TEM 이미지이다.

[0070] 도 2의 (a), (b)에 나타난 실시예의 SEM 이미지를 참고하면, 상기 실시예의 생성물은 초음파분무열분해법으로 제조되어 일부 크기의 차이가 있으나, 대다수가 구체(sphere)인 것을 알 수 있다. 이는 옥살산과 폴리스티렌 간의 상호작용에 의해 구 형상을 유지할 수 있는 것이라 판단된다.

[0071] 도 2의 (c), (d)에 나타난 실시예의 TEM 이미지를 참고하면, 상기 실시예의 생성물은 다공성(porous)이고, 내부가 비어있는 중공구체(hollow sphere)임을 확인할 수 있다. 이는 마그네슘 및 폴리스티렌이 분무열분해 공정 중 분리되지 않고, 옥살산에 용해되었기 때문이다.

[0072] 도 2의 (e), (f)에 나타난 비교예의 TEM 이미지를 참고하면, 폴리스티렌 및 옥살산을 첨가하지 않은 MgO 또한 중공구조가 형성되어 150 m²/g의 비표면적을 가지나, 아세트산마그네슘의 낮은 녹는점으로 인하여 구형을 유지하지 못하고 찌그러진 형태를 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0073] Cu-K α (λ =1.54 Å) 방사선을 사용하여 5~45°의 2 θ 범위에서 X선 회절분석(X-ray diffraction, XRD, Miniflex 600, Rigaku 社)하여 상기 실시예에서 제조된 MgO 중공구체의 결정구조를 분석한 결과를 도 3의 (a)에 나타내었다.

[0074] N₂ 공극률 측정기(N₂ porosimeter, BELSORP-max, MicrotracBEL 社)를 사용하여 BET 표면적, 흡탈착 등온식 및 BJH 기공 분포를 분석하여 도 3의 (b), (c) 및 하기 표 1에 나타내었다. 재료의 탈기는 150℃에서 12시간 동안 수행되었다.

[0075] 도 3의 (a)를 참고하면, 실시예의 MgO 중공구체의 XRD 패턴은 비교예의 MgO XRD 패턴과 전부 일치함을 확인할 수 있다.

[0076] 도 3의 (b)를 참고하면, 실시예의 MgO 및 비교예의 MgO 모두 히스테레시스(hysteresis)를 나타낸다는 점에서 메조기공(mesopore)이 형성되었음을 알 수 있다.

표 1

구분	BET 비표면적 (m^2/g)	기공 부피 (cm^3/g)	평균 공경 (nm)
실시예	221.75	0.541	8.28
비교예	150.39	0.260	5.23

상기 표 1을 참고하면, 실시예의 MgO 중공구체는 비교예의 MgO 대비 넓은 비표면적과 큰 기공 부피를 가진다. 이러한 차이점은 실시예의 MgO 중공구체는 폴리스티렌에 의해 기공이 추가 형성되었기 때문이다.

도 3의 (c)에 도시된 기공 분포 곡선을 참고하면, 비교예의 MgO와 달리 공경 3.8 nm의 기공 외에도 공경 14.5 nm의 기공이 더 형성되었음을 확인할 수 있다.

실시예의 MgO 중공구체 및 비교예의 MgO를 25℃에서 CO₂ 흡착시험하여 기공에 따른 차이를 추가 분석하여 도 4에 나타내었다.

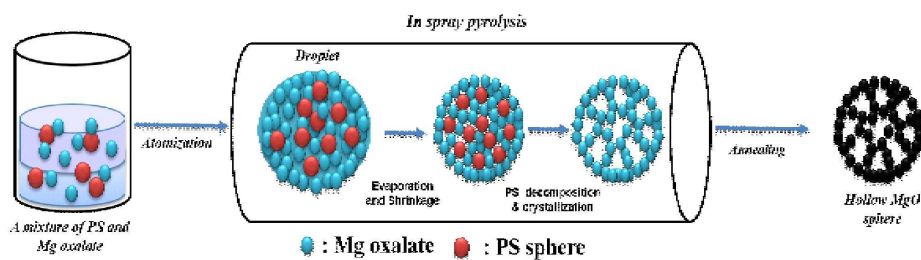
도 4를 참고하면, 실시예의 MgO 중공구체 및 비교예의 MgO는 각각 0.470 mol/kg, 0.125 mol/kg의 흡착량을 나타내었다. 이러한 결과로부터 폴리스티렌 및 옥살산에 의해 생성된 기공이 CO₂ 흡착량을 증가시켰음을 알 수 있다.

전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

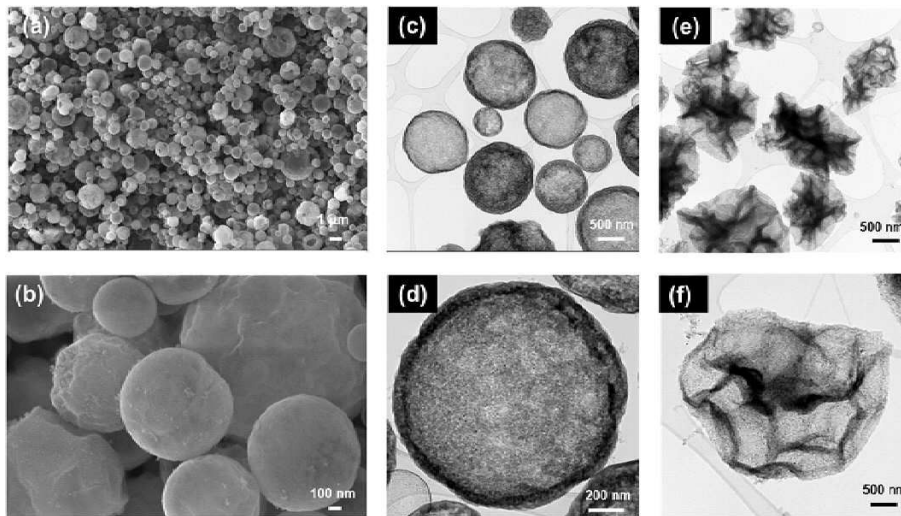
본 발명의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

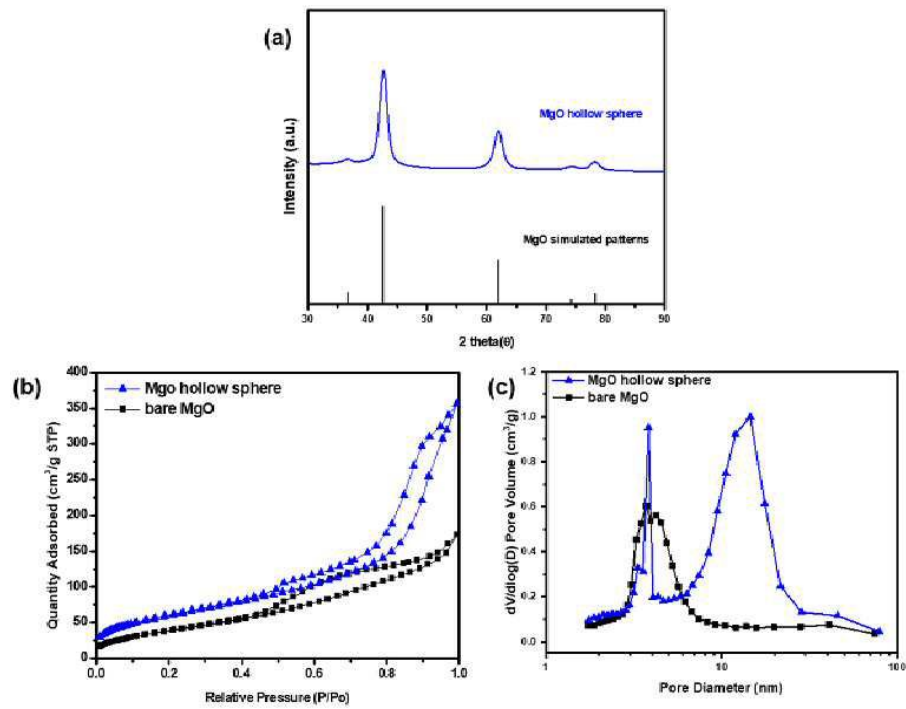
도면1



도면2



도면3



도면4

