(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0109793
(43) 공개일자 2024년07월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 51/00 (2006.01) *B01D 53/56* (2006.01)
B01J 20/06 (2006.01) *B01J 20/30* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01G 51/006 (2013.01)
B01D 53/56 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0001753
(22) 출원일자 2023년01월05일
심사청구일자 2023년01월05일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
이기봉
서울특별시 성북구 북악산로 844, 110동 1203호(돈암동, 브라운스톤 돈암 아파트)
최예지
서울특별시 광진구 아차산로70길 17-21, 1동 806호(광장동, 삼성아파트)
(74) 대리인
송인호, 윤형근, 최관락

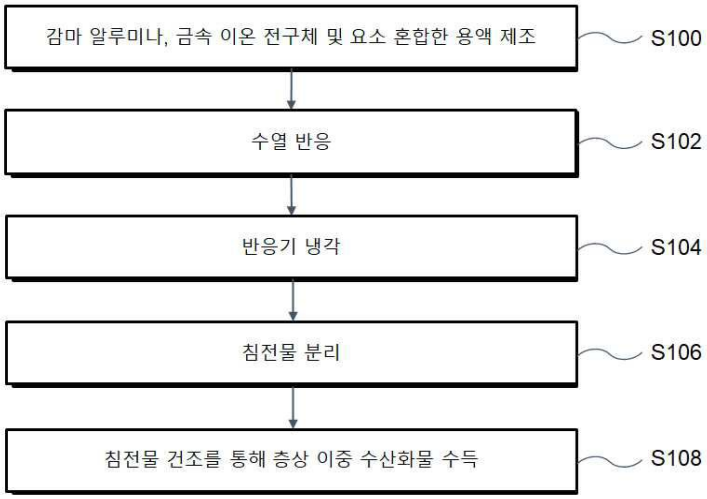
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **감마 알루미나 지지체를 이용한 층상 이중 수산화물 합성 방법, 이에 의해 제조되는 층상 이중 수산화물 및 저온 질소산화물 흡착을 위한 복합 금속 산화물**

(57) 요 약

본 발명은 감마 알루미나 지지체를 이용한 층상 이중 수산화물 합성 방법, 이에 의해 제조되는 층상 이중 수산화물 및 저온 질소산화물 흡착을 위한 복합 금속 산화물을 개시한다. 본 발명에 따르면, 감마 알루미나 분말, 미리 설정된 몰 비율을 갖는 복수의 금속 이온 전구체와 요소(Urea)를 증류수에 투입한 후 교반하여 균일한 용액을 제조하는 단계; 상기 용액을 반응기에 넣고 미리 설정된 시간 이상 동안 수열 반응시키는 단계; 상기 수열 반응 종료 후 상기 반응기를 냉각하는 단계; 상기 냉각이 완료된 후 진공 필터링을 통해 침전물을 분리하는 단계; 및 상기 분리된 침전물을 건조하는 단계를 포함하는 감마 알루미나 지지체를 이용한 층상 이중 수산화물 합성 방법이 제공된다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 20/06 (2013.01)
B01J 20/3078 (2013.01)
B01D 2253/112 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711163099
과제번호 2016R1A5A1009592
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 집단연구지원
연구과제명 ERC 초저에너지 자동차 초저배출 사업단
기 여 율 1/2
과제수행기관명 고려대학교산학협력단
연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1525013149
과제번호 202205682
부처명 해양수산부
과제관리(전문)기관명 해양수산과학기술진흥원
연구사업명 중소선박 보급형 온실가스 등 저감장치 개발
연구과제명 중소선박 보급형 온실가스 등 저감장치 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 한국기계연구원
연구기간 2022.04.01 ~ 2022.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

감마 알루미나 지지체를 이용한 층상 이중 수산화물 합성 방법으로서,

감마 알루미나 분말, 미리 설정된 몰 비율을 갖는 복수의 금속 이온 전구체와 요소(Urea)를 증류수에 투입한 후 교반하여 균일한 용액을 제조하는 단계;

상기 용액을 반응기에 넣고 미리 설정된 시간 이상 동안 수열 반응시키는 단계;

상기 수열 반응 종료 후 상기 반응기를 냉각하는 단계;

상기 냉각이 완료된 후 진공 필터링을 통해 침전물을 분리하는 단계; 및

상기 분리된 침전물을 건조하는 단계를 포함하는 감마 알루미나 지지체를 이용한 층상 이중 수산화물 합성 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 복수의 금속 이온 전구체와 상기 요소의 몰 비율은 1:1 내지 1:3.3 범위를 갖는 층상 이중 수산화물 합성 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 복수의 금속 이온 전구체와 상기 요소의 몰 비율은 1:1인 층상 이중 수산화물 합성 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 복수의 금속 이온 전구체는 Mg, Co, Cu, Ni, Zn, Fe, Mn, Ca, Be 중 적어도 하나를 2가 금속 이온 전구체 및 Al, Ga, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Ce, In, V 중 적어도 하나를 포함하는 3가 금속 이온 전구체인 층상 이중 수산화물 합성 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 복수의 금속 이온 전구체는 코발트 이온 및 마그네슘 이온을 포함하는 질산염이고,

상기 감마 알루미나 분말은 지지체이면서 동시에 3가 금속 이온인 알루미늄 이온을 제공하는 전구체가 되는 층상 이중 수산화물 합성 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 코발트 이온과 마그네슘 이온의 몰 비율이 5:1인 층상 이중 수산화물 합성 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 반응기를 냉각하는 단계는, 상기 반응기를 소정 온도 이하의 물에 넣어 급속 냉각시키는 단계를 포함하는 층상 이중 수산화물 합성 방법.

청구항 8

제1항에 따른 방법으로 합성된 층상 이중 수산화물.

청구항 9

제1항에 따른 방법으로 합성된 층상 이중 수산화물을 미리 설정된 온도에서 소성하여 제조되며, 미리 설정된 온도 이하에서 질소산화물을 저장하는 질소산화물 흡착제로 사용되는 복합 금속 산화물.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 질소산화물은 차량이 운전을 시작한 후 엔진이 가열되기까지 150° C 이하의 냉시동 구간에서 흡착되는 복합 금속 산화물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 감마 알루미나 지지체를 이용한 층상 이중 수산화물 합성 방법, 이에 의해 제조되는 층상 이중 수산화물 및 저온 질소산화물 흡착을 위한 복합 금속 산화물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 자동차의 배기가스에 포함된 질소산화물은 대기중에서 산성비와 스모그 등의 대기 오염을 유발하는 유해 물질로 배출이 제한된다.

[0003] 현재 활용되고 있는 질소산화물 저감 기술로는 삼원 촉매(Three-way catalyst)와 선택적 촉매 환원법(Selective catalytic reduction)이 있다.

[0004] 상기 기술들은 200 ° C 이상의 온도에서는 효율적으로 질소산화물을 환원시키지만 200 ° C 이하 저온에서의 활성이 저하된다는 한계가 있다. 따라서, 차량이 운전을 시작한 후 엔진이 가열되기까지의 냉시동 구간에서 다량의 질소산화물이 배출되며, 점차 강화되고 있는 질소산화물 배출 규제를 충족하기 위해서는 효율적인 저온 질소산화물 처리 시스템이 요구된다.

[0005] 수동 질소산화물 흡착제(Passive NO_x adsorber)는 질소산화물 저감 촉매 시스템의 전단에 도입되어 촉매가 활성을 갖기 전 저온의 냉시동 구간(150 ° C 이하)에서 질소산화물을 일시적으로 흡착한 후 엔진이 가열되어 삼원촉매 혹은 선택적 촉매 환원 시스템의 촉매가 활성을 갖는 온도에 도달하면(일반적으로 200 ° C 이상) 질소산화물을 탈착하는 기작을 갖는다.

[0006] 따라서 수동 질소산화물 흡착제로 활용되기 위해서는 150 ° C 이하의 온도에서 우수한 흡착 성능을 보여야 한다. 또한 엔진의 온도가 올라가면서 저장하였던 질소산화물을 탈착하며 재생되어 반복 흡/탈착 공정에서 안정적으로 성능을 유지해야 한다. 이때 질소산화물 저감 촉매가 활성을 갖는 200 ° C 이상의 온도에서 탈착되어야 하며, 또한 탈착에 필요한 온도가 너무 높으면 재생에 필요한 에너지 소모량이 많아 차량의 연비를 저하할 수 있어 일반적으로 수동 질소산화물 흡착제의 적절한 탈착 온도는 200~350 ° C 사이로 여겨진다.

[0007] 층상 이중 수산화물은 하이드로탈사이트(Hydrotalcite)계의 물질로 2가 및 3가 금속을 포함하는 금속 수산화물 이중층과 음이온 및 물분자를 포함하는 층간 공간으로 이루어진 물질이다. 층상 이중 수산화물을 열처리하면 금속 이온들이 균일하게 분산된 복합 금속 산화물을 얻을 수 있어 촉매 혹은 흡착제 제조 방법으로 활용되고 있다. 이때 층상 이중 수산화물에 포함되는 금속 이온의 종류, 조성, 층간 음이온의 종류, 합성 방법, 열처리 온도 등의 변수에 따라 복합 금속 산화물의 물성을 조절할 수 있는데 전이금속과 마그네슘, 알루미늄을 활용하였을 때 강한 염기성을 가진 복합 금속 산화물이 형성되어 질소산화물 흡착제로 이용되고 있다.

[0008] 층상 이중 수산화물은 일반적으로 두 가지 이상의 금속 이온을 염기성의 용액에서 공침(Co-precipitation)하는 방법을 이용하여 합성한다. 이는 매우 간단하지만 합성 용액의 pH를 일정하게 유지하기 어려워 크기와 모양이 균일하지 않은 입자들이 생성되는 문제가 발생한다. 또한 분말 형태의 소재를 합성하는 방법으로 제한되어 있어 실제 공정에 적용하기 위해 구조체에 코팅하거나 펠릿 형태로 사출 혹은 압출하는 등의 추가적인 성형 과정이

필요하다. 그러나, 이러한 성형 과정에서 소재의 성능이 저하되거나 성형 소재의 안정성이 떨어지는 문제가 존재한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) KR 등록특허 10-0836907

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 상기한 종래기술의 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 크기와 모양이 균일한 층상 이중 수산화물을 제공할 수 있고 저온에서의 흡탈착 성능이 우수한 감마 알루미나 지지체를 이용한 층상 이중 수산화물 합성 방법, 이에 의해 제조되는 층상 이중 수산화물 및 저온 질소산화물 흡착을 위한 복합 금속 산화물을 제안하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 감마 알루미나 지지체를 이용한 층상 이중 수산화물 합성 방법으로서, 감마 알루미나 분말, 미리 설정된 몰 비율을 갖는 복수의 금속 이온 전구체와 요소(Urea)를 증류수에 투입한 후 교반하여 균일한 용액을 제조하는 단계; 상기 용액을 반응기에 넣고 미리 설정된 시간 이상 동안 수열 반응시키는 단계; 상기 수열 반응 종료 후 상기 반응기를 냉각하는 단계; 상기 냉각이 완료된 후 진공 필터링을 통해 침전물을 분리하는 단계; 및 상기 분리된 침전물을 건조하는 단계를 포함하는 감마 알루미나 지지체를 이용한 층상 이중 수산화물 합성 방법이 제공된다.

[0012] 상기 복수의 금속 이온 전구체와 상기 요소의 몰 비율은 1:1 내지 1:3.3 범위를 가질 수 있다.

[0013] 상기 복수의 금속 이온 전구체와 상기 요소의 몰 비율은 1:1일 수 있다.

[0014] 상기 복수의 금속 이온 전구체는 Mg, Co, Cu, Ni, Zn, Fe, Mn, Ca, Be 중 적어도 하나를 2가 금속 이온 전구체 및 Al, Ga, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Ce, In, V 중 적어도 하나를 포함하는 3가 금속 이온 전구체일 수 있다.

[0015] 상기 복수의 금속 이온 전구체는 코발트 이온 및 마그네슘 이온을 포함하는 질산염이고, 상기 감마 알루미나 분말은 지지체이면서 동시에 3가 금속 이온인 알루미늄 이온을 제공하는 전구체가 될 수 있다.

[0016] 상기 코발트 이온과 마그네슘 이온의 몰 비율은 5:1일 수 있다.

[0017] 상기 반응기를 냉각하는 단계는, 상기 반응기를 소정 온도 이하의 물에 넣어 급속 냉각시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0018] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기한 방법으로 합성된 층상 이중 수산화물이 제공된다.

[0019] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기한 방법으로 합성된 층상 이중 수산화물을 미리 설정된 온도에서 소성하여 제조되며, 미리 설정된 온도 이하에서 질소산화물을 저장하는 질소산화물 흡착제로 사용되는 복합 금속 산화물이 제공된다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따르면, 요소(Urea)를 포함한 수열 반응을 통해 감마 알루미나 지지체 상에 크기와 모양이 균일한 층상 이중 수산화물을 제공할 수 있고, 이를 통해 제조된 복합 금속 산화물을 통해 저온에서 질소산화물의 흡착 성능을 높일 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 층상 이중 수산화물 합성 과정을 도시한 도면이다.

도 2는 수열 반응을 통해 생성된 물질의 구조를 X선 회절법(X-ray diffraction, XRD)과 라만 분광법(Raman spectroscopy)을 통해 분석한 결과를 나타낸 도면이다.

도 3은 합성한 물질의 형태를 전자 주사 현미경(Scanning electron microscopy, SEM)을 이용하여 관찰한 이미지를 나타낸 도면이다.

도 4는 수열 반응 시간에 따른 구조 및 형상 변화를 나타낸 도면이다.

도 5는 소성 이후 생성된 복합 금속 산화물의 X선 회절 패턴을 나타낸 도면이다.

도 6은 소성 이후 생성된 복합 금속 산화물의 SEM 이미지를 나타낸 도면이다.

도 7은 감마 알루미나 표면에 복합 금속 산화물을 제조하는 과정의 메커니즘을 나타낸 도면이다.

도 8은 요소의 양에 따른 복합 금속 산화물의 질소산화물 흡착 및 탈착 성능을 나타낸 도면이다.

도 9는 복합 금속 산화물의 반복 흡착 성능을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 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.

[0023] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0024] 또한, 각 도면을 참조하여 설명하는 실시예의 구성 요소가 해당 실시예에만 제한적으로 적용되는 것은 아니며, 본 발명의 기술적 사상이 유지되는 범위 내에서 다른 실시예에 포함되도록 구현될 수 있으며, 또한 별도의 설명이 생략될지라도 복수의 실시예가 통합된 하나의 실시예로 다시 구현될 수도 있음은 당연하다.

[0025] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 도면 부호에 관계없이 동일한 구성 요소는 동일하거나 관련된 참조 부호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0027] 본 발명에서는 요소(Urea)를 포함한 수열 반응을 통해 감마 알루미나 지지체 표면에 직접 층상 이중 수산화물 입자를 성장시키는 방법을 제안한다.

[0028] 도 1은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 층상 이중 수산화물 합성 과정을 도시한 도면이다.

[0029] 도 1을 참조하면, 감마 알루미나 분말, 미리 설정된 몰 비율을 갖는 복수의 금속 이온 전구체와 요소(Urea)를 증류수에 투입한 후 교반하여 균일한 용액을 제조한다(단계 100).

[0030] 여기서, 감마 알루미나 분말은 층상 이중 수산화물을 위한 지지체의 역할뿐만 아니라, 알루미늄 이온을 제공하는 전구체 역할도 한다.

[0031] 복수의 금속 이온 전구체는 Mg, Co, Cu, Ni, Zn, Fe, Mn, Ca, Be 중 적어도 하나를 2가 금속 이온 전구체 및 Al, Ga, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Ce, In, V 중 적어도 하나를 포함하는 3가 금속 이온 전구체일 수 있다.

[0032] 복수의 금속 이온 전구체와 상기 요소의 몰 비율은 1:1 내지 1:3.3 범위를 가질 수 있고, 보다 바람직하게는 1:1일 수 있다.

[0033] 단계 100에서 제조된 용액을 반응기에 넣고 미리 설정된 시간 동안 수열 반응시킨다(단계 102).

[0034] 단계 102에서 수열 반응 온도는 100 ° C 이상일 수 있고, 수열 반응 시간은 1시간 이상이고, 바람직하게는 1시간 이상 24시간 이하일 수 있다.

[0035] 100 ° C 이상의 온도에서 수열 처리를 진행하면 요소가 가수분해되어 층상 이중 수산화물 합성에 필요한 탄산 음이온(CO_3^{2-})과 수산화 음이온(OH^-)이 제공된다.

[0036] 상기한 바와 같이, 감마 알루미나는 지지체이면서 동시에 알루미늄 이온(Al^{3+})을 제공하는 전구체로 사용되며, 수열 반응에 의해, 감마 알루미나 표면에 알루미늄을 포함하는 층상 이중 수산화물이 생성된다.

[0037] 수열 반응이 종료된 이후, 반응기를 냉각시키고(단계 104), 진공 필터링을 통해 침전물을 분리한다(단계 106).

[0038] 단계 104에서, 반응기 내부에서 추가적인 반응을 억제하기 위해 반응기를 찬물에 넣어 급속 냉각시킬 수 있다.

[0039] 이후, 분리된 침전물을 건조하여 층상 이중 수산화물을 수득한다(단계 108).

[0040] 층상 이중 수산화물 합성 시 가장 쉽고 많이 이용되는 공침법은 합성 용액의 pH를 일정하게 조절하기 힘들어 불균일한 입자가 형성될 가능성이 크다.

[0041] 그러나, 본 실시예에 따른 요소의 가수분해 반응을 이용한 수열 합성 과정은 요소의 가수분해 속도가 느리기 때문에 합성 용액의 pH를 균일하게 유지시킬 수 있다.

[0042] 실제 공정에서는 모노리스형 또는 펠릿 등으로 성형된 상태의 촉매 혹은 흡착제가 이용된다. 이를 위해 지지체에 코팅하거나 사출 혹은 압출하는 등의 추가적인 성형 과정이 필요하지만 이러한 성형 과정에서 소재의 성능이 저하되거나 성형 소재의 안정성이 떨어지는 문제가 존재한다.

[0043] 본 실시예에서는 지지체인 감마 알루미나가 층상 이중 수산화물에 포함되는 알루미늄 이온의 전구체로도 사용되어 감마 알루미나 표면에서부터 층상 이중 수산화물이 성장한다.

[0044] 이 과정에서 지지체인 감마 알루미나의 형상은 일정하게 유지되기 때문에 성형된 지지체에 활성 물질(층상 이중 수산화물)을 직접 제조하는 방법으로 활용될 수 있다. 또한 생성된 층상 이중 수산화물과 감마 알루미나 지지체 사이에 화학 결합이 형성되어 있어 소성 과정과 반복 흡/탈착 공정 등 고온의 조건에서도 지지체 표면의 층상 이중 수산화물이 입자의 뭉침(Sintering)이나 소실(Leakage) 없이 안정적으로 유지될 수 있다.

[0045] 이를 통해 감마 알루미나 지지체의 표면에 균일한 층상 이중 수산화물 입자가 형성되어 우수한 성능의 질소산화물 흡착 성능을 가지며, 지지체의 기존 형상을 유지하며 표면에 바로 활성물질을 합성할 수 있어 성형 소재의 제조에 활용될 수 있다.

[0046] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기와 같이 합성된 층상 이중 수산화물을 미리 설정된 온도에서 소성하여 복합 금속 산화물을 제조한다.

[0047] 이렇게 제조된 미리 설정된 온도 이하에서 질소산화물을 저장하는 질소산화물 흡착제로 사용된다.

[0049] **<실시예> 층상 이중 수산화물 및 복합 금속 산화물 제조**

[0050] 이하에서는, 코발트, 마그네슘, 알루미늄과 같은 2가 및 3가 금속 이온을 포함하는 층상 이중 수산화물을 감마 알루미나 지지체 표면에 직접 합성하는 과정을 설명한다.

[0051] 코발트와 마그네슘의 전구체로는 질산염을 사용했으며, 지지체로 사용한 감마 알루미나는 알루미늄 이온의 전구체로도 활용되었다.

[0052] 우선 28 mL의 증류수에 감마 알루미나 분말 1 g, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0.005 mol, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0.001 mol, 요소를 녹인 후 1시간 동안 교반하여 균일한 용액을 제조한다.

[0053] 이때 요소의 양은 코발트와 마그네슘의 합과 같은 0.006 mol을 사용한다 ([Urea]/([Co]+[Mg]) = 1).

[0054] 또한 층상 이중 수산화물 합성에서 요소의 영향을 파악하기 위하여 제시한 요소의 양보다 적거나 ([Urea]/([Co]+[Mg]) = 0.5, 0.75) 많은 ([Urea]/([Co]+[Mg]) = 3.3) 소재와 요소를 포함하지 않은 소재도 추가로 제조하였다 ([Urea]/([Co]+[Mg]) = 0).

[0055] 합성한 용액을 40 mL 용량의 테프론 용기에 옮긴 후 스테인리스 스틸 소재의 오토클레이브 반응기에 넣어 120 °C에서 50 rpm으로 반응기를 회전시키며 24시간 동안 수열 반응을 진행한다.

[0056] 수열 반응 종료 후 추가적인 반응을 억제하기 위해 반응기를 찬물에서 빠르게 식혀준다.

[0057] 수열 반응한 용액은 진공 필터링을 통해 침전물을 분리한 후 110 °C의 오븐에서 12시간 이상 건조하여 층상 이중 수산화물을 수득한다.

[0058] 합성한 층상 이중 수산화물을 관형(Tubular) 반응기에서 질소 혹은 아르곤 등의 비활성 기체를 흘려주며 550 °C에서 3시간 동안 소성(Calcination)하여 복합 금속 산화물을 제조한다.

[0059] 제조한 감마 알루미나 기반의 복합 금속 산화물을 저온 질소산화물 흡착 반응에 적용하였다.

[0061] 수열 반응 후 수득한 침전물의 양은 사용한 감마 알루미나에 비해 증가했으나 요소를 사용하지 않은 경우 사용한 감마 알루미나의 양과 큰 차이가 없었다(표 1).

[0062] 이를 통해 요소의 가수분해를 이용한 수열 합성법으로 감마 알루미나 표면에 생성물이 형성되었다는 것을 추측할 수 있다. 요소의 양이 금속 이온보다 작은 경우 음이온이 충분히 공급되지 않아 생성되는 생성물의 양이 부족하다.

표 1

[0063]

[Urea]/([Co]+[Mg])	생성물의 양 (g)
0	0.951
0.5	1.309
0.75	1.358
1	1.538
3.3	1.560

[0064] 도 2는 수열 반응을 통해 생성된 물질의 구조를 X선 회절법(X-ray diffraction, XRD, 도 2a)과 라만 분광법(Raman spectroscopy, 도 2b)을 통해 분석한 결과를 나타낸 도면이다.

[0065] 도 2a를 참조하면, 요소를 사용하지 않았을 경우에는 감마 알루미나에 해당하는 X선 회절 패턴만 확인할 수 있으며, 이는 층상 이중 수산화물을 포함한 새로운 생성물이 존재하지 않는다는 것을 의미한다.

[0066] 합성 용액에 요소가 포함되었을 경우 모든 소재에서 층상 이중 수산화물에 해당하는 X선 회절 패턴을 관측할 수 있으며, 이를 통해 층상 이중 수산화물 합성에 요소가 반드시 필요하다는 것을 확인할 수 있다.

[0067] 요소의 양이 부족한 경우 층상 이중 수산화물과 더불어 감마 알루미나의 X선 회절 패턴도 관찰되지만, 요소가 금속 이온의 양과 같아지면 감마 알루미나의 X선 회절 패턴은 사라지고 층상 이중 수산화물의 결정성이 증가한다.

[0068] 이는 요소의 양이 증가하면서 가수분해를 통해 생성되는 음이온(CO_3^{2-}, OH^-)의 양이 많아져 감마 알루미나 표면에 생성되는 층상 이중 수산화물의 양이 많아지기 때문이다. 또한 요소의 양에 따라 $Co_2(OH)_2CO_3$ 형태의 부산물이 형성되었다.

[0069] 라만 분광법을 통해서도 비슷한 경향을 확인하였다.

[0070] 도 2b를 참조하면, 라만 스펙트럼에서 나타나는 550~520 cm^{-1}에 존재하는 피크는 층상 이중 수산화물에 존재하는 금속 이온과 수산화기의 결합으로 인해 나타나는 피크이며, 1056 cm^{-1} ("L")에 존재하는 피크는 층상 이중 수산화물의 CO_3^{2-}에 해당한다.

[0071] 이를 통해 요소가 존재하는 경우 층상 이중 수산화물이 생성된다는 것을 확인할 수 있다. 추가로 라만 분광법을 통해서는 X선 회절 패턴에서 나타나지 않았던 물질이 확인되었다. 라만 스펙트럼에서 1045 cm^{-1} 부근에서 나타나는 피크는 일반적으로 깁사이트(Gibbsite, $Al(OH)_3$)의 알루미늄과 수산화 이온의 결합에 해당한다. 해당 물질이 X선 회절법에서는 확인되지 않았던 점으로 보아 이는 깁사이트와 구조가 비슷한 형태의 비결정성의 알루미늄 하이드록사이드(Amorphous aluminum hydroxide, AOH)로 추측할 수 있다.

[0073] 도 3은 합성한 물질의 형태를 전자 주사 현미경(Scanning electron microscopy, SEM)을 이용하여 관찰한 이미지를 나타낸 도면이다.

[0074] 도 3a는 수열 반응 전 감마 알루미나의 SEM 이미지이고, 도 3b 내지 도 3e는 수열 반응을 통해 생성된 층상 이중 수산화물의 SEM 이미지이다.

[0075] 그리고, 도 3b 내지 도 3e는 각각 [Urea]/([Co]+[Mg]) 몰 비율이 0, 0.5, 1, 3.3인 경우를 나타낸다.

[0076] 도 3을 참조하면, 지지체로 사용한 순수한 감마 알루미나 파우더는 직경이 수십 마이크로미터인 구 형태의 입자였으며 수열 반응 후 구 형태를 유지하면서 표면에 나노 입자들이 생성된 것을 확인하였다.

[0077] 그러나 요소를 사용하지 않은 경우 감마 알루미나 표면에 입자가 형성되지 않았으며 이는 상기 X선 회절법과 라만 분광법의 결과와 일치한다. 생성된 층상 이중 수산화물 입자의 크기와 형태는 사용한 요소의 양에 따라 차이가 발견되었다.

[0078] 요소의 양이 부족한 경우 ([Urea]/([Co]+[Mg])=0.5; 도 3c), 불규칙한 모양의 얇은 판 형태의 입자들이 형성되어 있다. 또한 삽도에 나타나 있는 바와 같이, 구형 표면에 나노 입자가 부분적으로 성장해 있는 것을 확인할 수 있다. 이는 사용한 요소의 양이 충분하지 못해 층상 이중 수산화물이 균일하게 형성되지 못한 것으로 생각된다.

[0079] 요소와 코발트/마그네슘의 양이 동일한 경우([Urea]/([Co]+[Mg])=1; 도 3d) 구 표면에 균일하게 육각형의 판형 입자가 형성되었다. 층상 이중 수산화물은 육각형 입자의 면 방향(*ab* direction)으로 성장하려는 성질이 강하기 때문에 얇고 넓은 육각형 입자가 만들어졌다. 생성된 층상 이중 수산화물 입자들은 감마 알루미나 표면에서 입자의 뭉침 없이 균일하게 수직 방향으로 성장하며 배열되어 있다.

[0080] 반면 요소가 많아지면([Urea]/([Co]+[Mg])=3.3; 도 3e) 작은 크기의 입자들이 알루미나 지지체 표면에서 뭉쳐 있는 상태(Agglomeration)로 존재한다.

[0081] 층상 이중 수산화물 합성 과정에서는 작은 크기의 층상 이중 수산화물 입자가 생성되는 단계(Nucleation)와 생성된 입자들이 주변의 음이온과 금속 이온과 반응하며 점점 성장하는 단계(Crystal growth)가 존재한다.

[0082] 요소가 과도하게 사용되면 합성 용액 내 음이온의 양이 증가하면서 입자의 성장보다는 새로운 입자가 만들어지는 과정이 촉진된다. 따라서 동시에 생겨나는 작은 크기의 입자들이 서로 뭉치게 된다. 촉매 혹은 흡착 공정에 이용하기 위한 소재는 입자들이 균일하게 분산되어 활성 물질들이 노출되고 표면적이 넓어야 하기 때문에 요소가 금속 이온과 비슷한 양이 사용되거나, 금속 이온과 요소의 몰 비율이 1:3.3 이하로 사용되는 합성 조건이 적합하다고 판단된다.

[0083] 감마 알루미나 지지체 표면에 생성된 층상 이중 수산화물의 금속 조성(몰 %)을 에너지 분산 X선 분광법(Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX)을 이용하여 분석하였다(표 2).

표 2

[0084]

[Urea]/([Co]+[Mg])	코발트	마그네슘	알루미늄
0	0.34	0.41	30.21
0.5	5.70	0.20	24.89
1	8.10	0.70	21.38
3.3	5.99	1.49	18.71

[0085] 수열 반응 전 합성 용액에 포함된 코발트와 마그네슘의 몰 비율은 5:1로 모두 동일하였으나, 수열 반응을 통해 합성된 생성물의 금속 조성은 요소의 양에 따라 차이가 있다.

[0086] 요소가 사용되지 않은 경우, 층상 이중 수산화물이 생성되지 않아 구형 입자의 표면에 코발트와 마그네슘이 거의 존재하지 않는다. 요소를 이용하여 수열 반응을 한 경우에도 합성 용액에 비해 생성된 층상 이중 수산화물 내 코발트의 비중이 높으며, 요소가 과도하게 사용된 경우 마그네슘의 양이 증가하였다.

[0087] 층상 이중 수산화물의 입자가 생성되는 과정을 자세히 분석하기 위해 수열 반응 시간에 따른 생성물의 구조와 형상을 XRD, Raman 및 SEM 이미지를 통해 확인하였다.

[0088] 도 4는 수열 반응 시간에 따른 구조 및 형상 변화를 나타낸 도면이다.

[0089] 도 4a는 X선 회절 패턴, 도 4b는 라만 스펙트럼, 도 4c는 SEM 이미지를 나타낸다.

[0090] 상기 결과를 통해 요소의 양은 금속 이온의 합과 동일하게 사용하였고 ([Urea]/([Co]+[Mg]) = 1) 수열 반응 시

간을 1시간, 6시간, 12시간으로 조절하였으며, 수열 처리를 하지 않은 소재도 합성하였다.

[0091] 도 4를 참조하면, X선 회절 패턴을 통해 수열 반응 전(0 h)에는 감마 알루미나만 존재하지만 수열 반응이 시작된 후 감마 알루미나의 회절 패턴이 점차 사라지면서 층상 이중 수산화물과 $Co_2(OH)_2CO_3$가 생성되는 것을 확인하였다. 이후 수열 반응이 진행되면서 $Co_2(OH)_2CO_3$가 사라지고 높은 결정성의 층상 이중 수산화물이 생성되었다.

[0092] 이는 라만 스펙트럼에서도 동일한 결과를 확인할 수 있다. 그러나 라만 스펙트럼에서는 알루미늄 하이드록사이드 상태가 지속적으로 존재하는 것으로 나타난다. 즉 비결정성의 알루미늄 하이드록사이드는 반응의 중간체로 생성되지만 수열 반응이 충분히 진행되어도 일부분은 반응하지 않고 남아있는 것으로 추측할 수 있다.

[0093] 수열 반응 시간에 따른 SEM 이미지를 통해 입자 형성 과정을 확인하였다. 수열 반응 전에는 뚜렷한 형태의 입자가 형성되지 않았으며, 수열 반응 1시간 후 감마 알루미나 표면에 입자가 형성되기 시작하였다. 그러나 생성된 입자는 특정한 모양을 갖추지 않고 있다. 수열 반응이 진행될수록 생성된 입자는 점차 성장하며 얇은 육각형의 판 모양을 갖추어 나갔으며 이는 층상 이중 수산화물의 입자에 해당한다.

[0094] 도 5는 소성 이후 생성된 복합 금속 산화물의 X선 회절 패턴을 나타낸 도면이다.

[0095] 도 5를 참조하면, 상기 합성한 층상 이중 수산화물을 550 ° C에서 소성하면 고온의 열처리 과정에서 층상 구조는 무너지고 스피넬(Spinel) 및 마그네슘 산화물(Magnesium oxide, MgO)을 포함하는 복합 금속 산화물이 제조되는 것을 X선 회절 분석법을 통해 확인할 수 있다.

[0096] 또한 소성 이전에는 요소의 양이 부족한 경우에만 확인되었던 감마 알루미나의 X선 회절 패턴이 요소의 양과 상관없이 모든 소재에서 관찰되었다. 이는 층상 이중 수산화물 합성 과정에서 중간체로 생성되었던 비결정성의 알루미늄 하이드록사이드가 고온에서 감마 알루미나 상태로 열분해되기 때문이다.

[0097] 도 6은 소성 이후 생성된 복합 금속 산화물의 SEM 이미지를 나타낸 도면이다.

[0098] 도 6a 내지 6d는 각각 [Urea]/([Co]+[Mg])가 0, 0.5, 1, 3.3인 경우를 나타낸 것이다.

[0099] 도 6을 참조하면, 소성 이후에도 감마 알루미나 표면의 입자들은 뭉치지 않고 이전의 형상을 유지하는 것을 SEM 이미지를 통해 확인할 수 있다. 이는 층상 이중 수산화물이 감마 알루미나와 화학적인 결합을 형성하며 표면에서 곧바로 성장하여 지지체에 안정적으로 고정되어 있기 때문이다.

[0100] 상기 제조 과정의 분석 결과들을 바탕으로 감마 알루미나 표면에 복합 금속 산화물을 제조하는 과정의 메커니즘을 도 7과 같이 제시한다.

[0101] 도 7을 참조하면, 수열 반응이 시작하면 감마 알루미나 표면에 비결정성의 알루미늄 하이드록사이드 층이 생성된다. 이에 용액에 존재하는 금속 이온들(코발트 및 마그네슘)이 알루미늄 하이드록사이드 층으로 침투하여 코발트, 마그네슘, 알루미늄 금속을 포함하는 층상 이중 수산화물 입자가 생성된다.

[0102] 반응 초기에는 뚜렷한 형태를 갖추지 못한 작은 크기의 입자가 생성된 후 반응이 진행될수록 입자의 면 방향으로 균일하게 성장하여 얇고 넓은 육각형의 판형의 층상 이중 수산화물 입자가 생성된다.

[0103] 생성된 층상 이중 수산화물 입자는 뭉치지 않고 감마 알루미나 표면에 수직 방향으로 배열되어 기체 확산에 유리한 구조를 지닌다.

[0104] 또한 감마 알루미나 표면에서 화학 반응을 통해 직접 성장했기 때문에 알루미나 지지체와 화학 결합을 이루고 있어 표면에 강하게 고정되어 있다.

[0105] 이를 500 ° C 이상의 고온에서 소성하면 감마 알루미나 표면의 층상 이중 수산화물은 복합 금속 산화물 상태로 변한다. 또한 감마 알루미나 표면에 존재하던 알루미늄 하이드록사이드는 분해되어 다시 감마 알루미나 형태로 돌아간다. 층상 이중 수산화물은 감마 알루미나 표면에서 화학 결합을 형성하며 성장하였기 때문에 고온의 소성 과정에서도 입자의 뭉침이나 소실 없이 안정적으로 유지된다.

[0106] 도 8은 요소의 양에 따른 복합 금속 산화물의 질소산화물 흡착 및 탈착 성능을 나타낸 도면이다.

[0107] 합성한 층상 이중 수산화물을 550 ° C에서 3시간동안 열처리하여 금속 산화물을 생성한 후 질소산화물 흡착 및 탈착 반응에 적용하였다. 흡착은 150 ° C에서 진행하였으며, 흡착 반응 후 질소 분위기에서 5 ° C/min의 속도로 승온하며 온도에 따른 탈착 거동을 확인하였다.

[0108] 도 8a는 10분 동안의 저장 효율이고, 도 8b는 온도에 따른 질소산화물 탈착 거동을 나타낸다.

[0109] 질소산화물 흡착은 150 ° C에서 400 ppm NO, 10% O_2 (balance N_2)를 포함하는 기체를 흘려주며 1시간 동안 진행하였으며 이때 10분 동안의 질소산화물 저장 효율(NO_x storage efficiency, NSE)을 수학식 1을 통해 계산하였다.

수학식 1

[0110]
$$NSE\ (\%) = \left[1 - \frac{\int_0^{t_{ads}} [NO]_{out}\, dt}{\int_0^{t_{ads}} [NO]_{in}\, dt}\right] \times 100$$

[0111] 흡착 단계 이후 N_2 기체를 흘려주며 600 ° C까지 5 ° C/min으로 승온하며 탈착 거동을 평가하였다.

[0112] 질소산화물의 흡착 효율은 층상 이중 수산화물 합성에 사용한 요소의 양에 따라 크게 달라진다. 요소를 사용하지 않았을 때는 층상 이중 수산화물이 생성되지 않아 질소산화물 저장의 활성 물질로 작용하는 복합 금속 산화물이 존재하지 않기 때문에 다른 소재들에 비해 매우 낮은 저장 효율을 보였다.

[0113] 요소의 양이 부족한 경우에도 생성되는 층상 이중 수산화물의 양이 충분하지 않아 질소산화물 저장 효율이 높지 않았다.

[0114] 도 8을 통해, [Urea]/([Co]+[Mg])의 비율이 1 내지 3.3인 경우가 최적의 합성 조건인 것으로 판단된다.

[0115] 반면 요소가 과도하게 사용된 경우 복합 금속 산화물 입자가 감마 알루미나 지지체 표면에 뭉쳐 있기 때문에 활성점 노출이 억제되어 질소산화물 저장 효율이 낮게 나타날 수 있다.

[0116] 수동 질소산화물 흡착 시스템에 적용되기 위해서는 흡착한 질소산화물이 200~350 ° C 범위의 온도에서 충분히 탈착되며 효율적으로 재생되어야 한다. 합성한 복합 금속 산화물들은 요소의 양에 따라 탈착 거동이 달라지지만 모든 소재가 400 ° C 이하의 온도에서 탈착이 완료되어 수동 질소산화물 흡착제로 활용될 가능성이 충분하다고 판단할 수 있다.

[0117] 상기 합성한 흡착제 중 요소를 금속 이온의 양과 동일하게 사용하였을 때 ([Urea]/([Co]+[Mg]) = 1)에서 가장 우수한 질소산화물 저장 효율을 보였다.

[0118] 실제 공정 적용 가능성을 판단하기 위해 승온을 통한 수동 재생 공정에서의 반복 흡착 성능을 측정하였다. 150 ° C에서 1시간 동안 400 ppm NO, 10% O_2 (balance N_2)를 포함하는 기체를 흘려주며 1시간 동안 흡착 후 N_2 분위기에서 350 ° C로 승온한 후 30분 동안 온도를 유지하며 흡착제를 재생하였다. 그 후 다시 150 ° C로 온도를 내려 다음 흡착 단계를 진행하였다.

[0119] 본 실험에서는 총 5번의 반복 공정을 진행하며 각 단계에서의 질소산화물 저장량과 저장 효율을 계산하였다.

[0120] 도 9는 복합 금속 산화물의 반복 흡착 성능을 나타낸 도면이다.

[0121] 도 9a는 반복 공정에서의 각 단계의 총 흡착량이고, 도 9b는 초기 10분간의 저장 효율이며, 도 9c 및 도 9d는 첫 번째 흡착 및 재생 이후의 SEM 이미지이다.

[0122] 본 실시예에서 제조한 흡착제는 흡/탈착 연속공정 동안 흡착 성능이 약간 증가한 후 안정적으로 성능을 유지하였다.

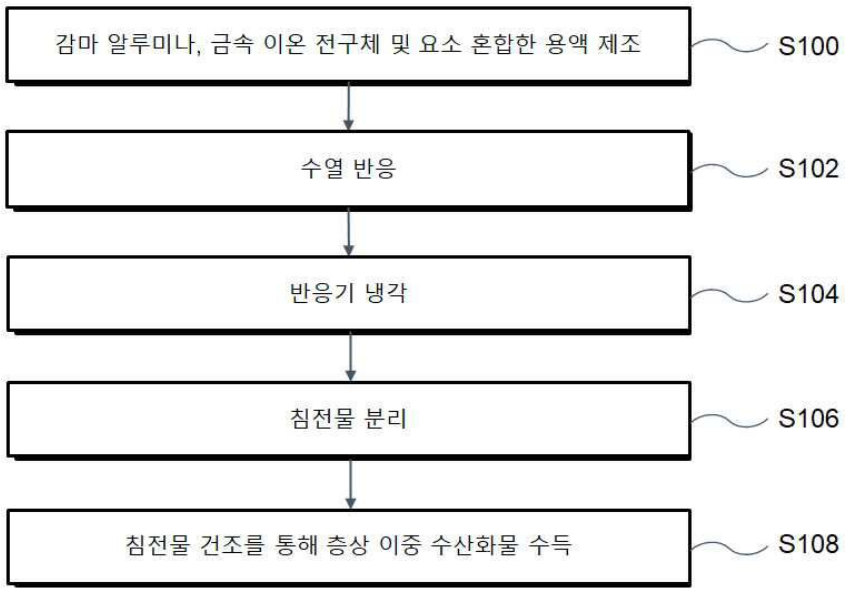
[0123] 반복 공정 동안 흡착 성능이 안정적으로 유지되는 이유는 탈착 거동 분석에서 확인했듯이 흡착제가 350 ° C의 온도에서 대부분의 흡착질을 탈착하기 때문에 상대적으로 높지 않은 온도에서도 흡착제가 효율적으로 재생되었기 때문으로 생각된다. 또한 첫 번째 흡착 공정에서 흡착 반응 후 (도 9c) 및 재생 후 (도 9d)의 소재를 회수하여 SEM 이미지를 분석한 결과, 반응 과정에서 감마 알루미나 표면에 존재하는 육각형의 얇은 판 입자가 뭉치거나 소실되는 현상이 관측되지 않았다. 이로 인해 상기 발명한 흡착제는 장기 공정에서도 안정적으로 성능을 유지할 수 있는 것으로 판단된다.

[0124] 상기한 본 발명의 실시예는 예시의 목적을 위해 개시된 것이고, 본 발명에 대한 통상의 지식을 가지는 당업자라

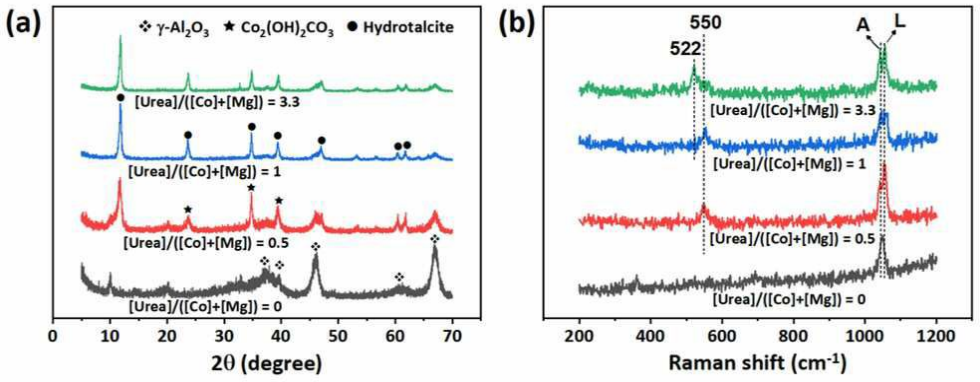
면 본 발명의 사상과 범위 안에서 다양한 수정, 변경, 부가가 가능할 것이며, 이러한 수정, 변경 및 부가는 하기의 특허청구범위에 속하는 것으로 보아야 할 것이다.

도면

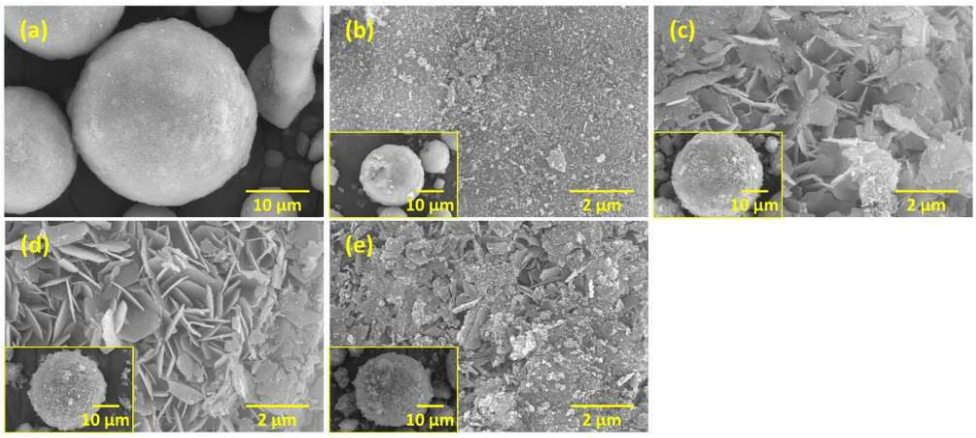
도면1



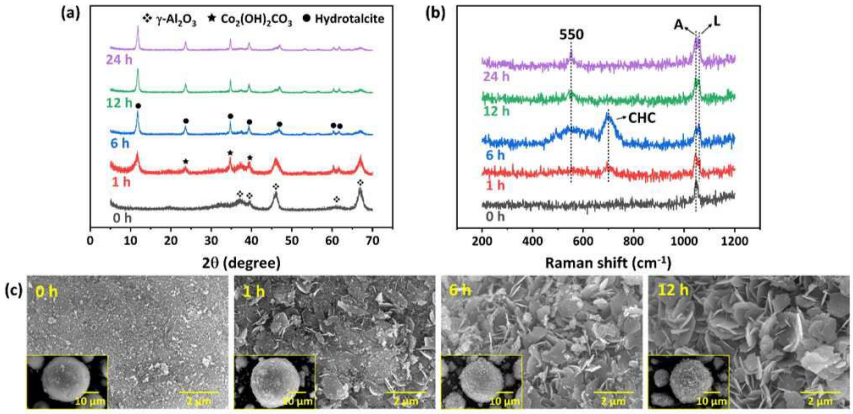
도면2



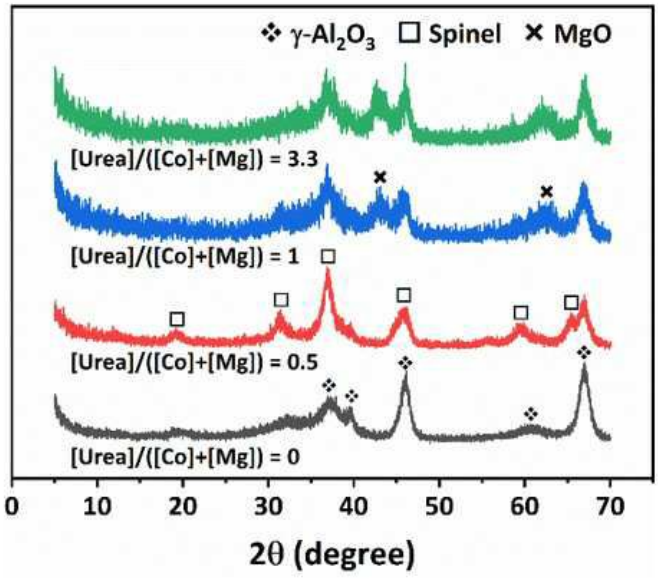
도면3


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
10 μm
2 μm

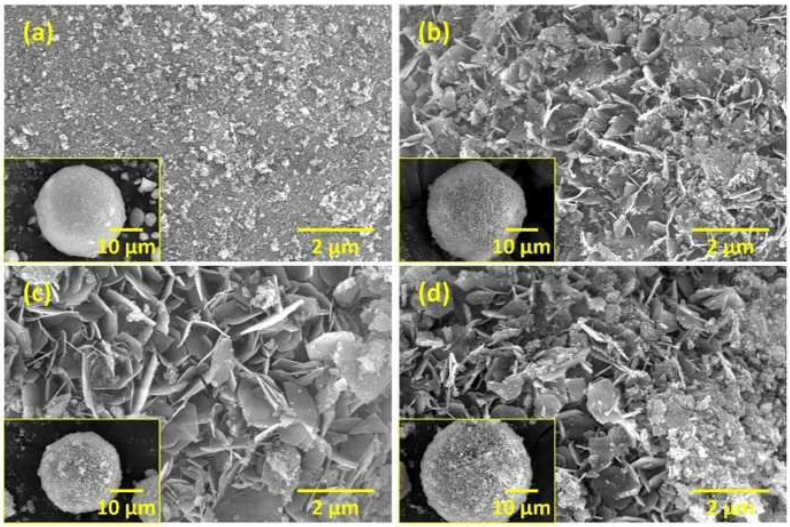
도면4


(a)
γ-Al2O3
Co2(OH)2CO3
Hydrotalcite
24 h
12 h
6 h
1 h
0 h
2θ (degree)
(b)
550
A
L
CHC
Raman shift (cm-1)
(c)
0 h
1 h
6 h
12 h

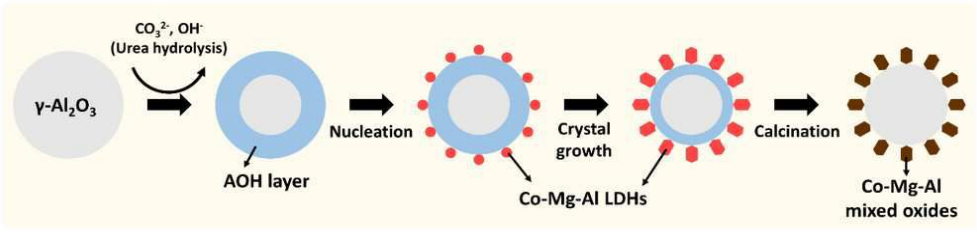
도면5


γ-Al2O3
Spinel
MgO
[Urea]/([Co]+[Mg]) = 3.3
[Urea]/([Co]+[Mg]) = 1
[Urea]/([Co]+[Mg]) = 0.5
[Urea]/([Co]+[Mg]) = 0
2θ (degree)

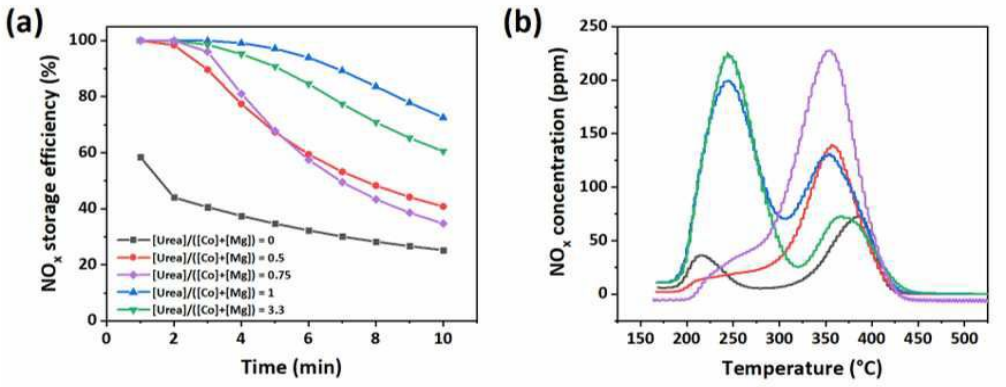
도면6


(a)
(b)
(c)
(d)
10 μm
2 μm

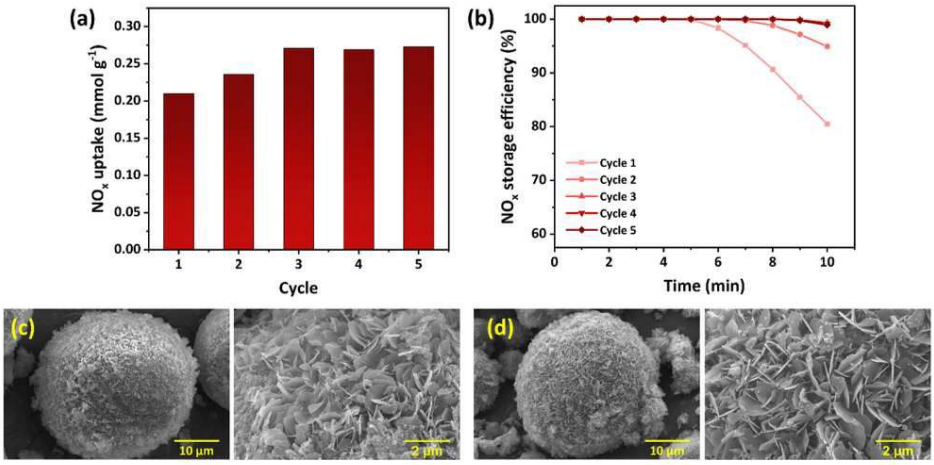
도면7


CO_3^{2-}, OH^-
(Urea hydrolysis)
γ-Al_2O_3
AOH layer
Nucleation
Crystal growth
Co-Mg-Al LDHs
Calcination
Co-Mg-Al mixed oxides

도면8


(a)
NO_x storage efficiency (%)
Time (min)
[Urea]/([Co]+[Mg]) = 0
[Urea]/([Co]+[Mg]) = 0.5
[Urea]/([Co]+[Mg]) = 0.75
[Urea]/([Co]+[Mg]) = 1
[Urea]/([Co]+[Mg]) = 3.3
(b)
NO_x concentration (ppm)
Temperature (°C)

도면9


(a)
NOx uptake (mmol g-1)
0.30
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
1
2
3
4
5
Cycle
(b)
NOx storage efficiency (%)
100
90
80
70
60
0
2
4
6
8
10
Time (min)
Cycle 1
Cycle 2
Cycle 3
Cycle 4
Cycle 5
(c)
10 μm
2 μm
(d)
10 μm
2 μm