

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0087044

(43) 공개일자 2025년06월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 20/22 (2006.01) *B01D 53/02* (2006.01)*B01D 53/62* (2006.01) *B01J 20/30* (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 20/226 (2013.01)*B01D 53/02* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0176413

(22) 출원일자 2023년12월07일

심사청구일자 2023년12월07일

(71) 출원인

경상국립대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

김덕중

경남 진주시 가호로 26

가이크워드 란지트 구라브라오

경상남도 창원시 의창구 용지로289번길 21

(74) 대리인

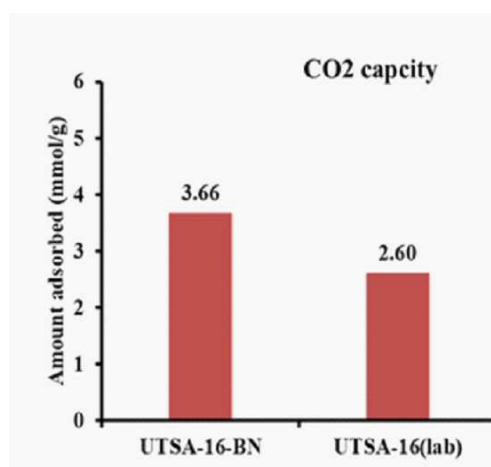
김종석

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 질화붕소가 도핑된 MOF 기반의 이산화탄소 흡착제 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 질화붕소가 도핑된 MOF 기반의 이산화탄소 흡착제 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 이산화탄소 흡착 용량 및 이산화탄소/질소 선택도가 향상된 질화붕소가 도핑된 MOF 기반의 이산화탄소 흡착제 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1

(52) CPC특허분류

B01D 53/62 (2013.01)
B01J 20/3071 (2013.01)
B01J 20/3078 (2013.01)
B01D 2257/504 (2013.01)
Y02C 20/40 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415186615
과제번호	20212050100010
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지수요관리핵심기술개발(에특)
연구과제명	전기화학적 압축기를 이용한 화학흡착식 히트펌프 시스템 개발
기 여 율	25/100
과제수행기관명	한국기계연구원
연구기간	2023.03.01 ~ 2023.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711187007
과제번호	2021R1A2C2004207
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	고열전도성/고강도 테셀레이션 (Tessellation) 소재 연구
기 여 율	25/100
과제수행기관명	경상국립대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415187372
과제번호	20025741
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술기획평가원
연구사업명	산업기술알키미스트프로젝트사업
연구과제명	인공 광합성 기반 건물 통합형 저농도 CO2 포집 및 활용 시스템
기 여 율	50/100
과제수행기관명	한국세라믹기술원
연구기간	2023.04.01 ~ 2023.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

UTSA-16 구조를 가진 금속 유기 구조체(MOF)에 질화붕소가 도핑된 것을 특징으로 하는, 질화붕소가 도핑된 MOF 기반의 이산화탄소 흡착제

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 이산화탄소 흡착제는 질화붕소가 도핑되지 않은 MOF 기반의 이산화탄소 흡착제 대비 15 내지 54% 향상된 이산화탄소 포집 용량을 가지는, 질화붕소가 도핑된 MOF 기반의 이산화탄소 흡착제

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 이산화탄소 흡착제는, 기체 제거 물질, 기체 저장 물질, 센서, 멤브레인, 기능성 박막, 약물전달물질, 촉매 및 촉매 담체에 사용되는 것을 특징으로 하는, 질화붕소가 도핑된 MOF 기반의 이산화탄소 흡착제

청구항 4

아세트산코발트(II)(Cobalt(II)acetate), 시트르산(citric acid) 및 수산화칼륨(KOH)을 혼합하여 용매에 용해시키는 단계;

상기 용해된 용액에 질화붕소를 첨가하는 단계;

상기 첨가된 생성물을 교반하는 단계;

상기 교반된 생성물을 밀봉하여 가열하는 단계;

상기 가열된 생성물을 냉각하는 단계;

상기 냉각된 생성물을 용매로 세척하는 단계; 및

상기 용매를 진공 하에서 건조 및 가열하여 과잉 용매를 제거하는 단계를 포함하는, 질화붕소가 도핑된 MOF 기반의 이산화탄소 흡착제의 제조방법

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 용해시키는 단계는, 용매를 물과 에탄올 1:1 내지 1:3 으로 혼합하여 사용하는 것을 특징으로 하는, 질화붕소가 도핑된 MOF 기반의 이산화탄소 흡착제의 제조방법

청구항 6

제 4항에 있어서,

상기 질화붕소를 첨가하는 단계는,

상기 아세트산코발트(II) 7 mmol에 대하여 질화붕소 0.5 내지 2.5 mmol인 것을 특징으로 하는, 질화붕소가 도핑된 MOF 기반의 이산화탄소 흡착제의 제조방법

청구항 7

제 4항에 있어서,

상기 가열하는 단계는,

150 내지 220℃의 온도에서 1 내지 6 시간 동안 가열하는 것을 특징으로 하는, 질화붕소가 도핑된 MOF 기반의 이산화탄소 흡착제의 제조방법

청구항 8

제 4항에 있어서,

상기 가열하는 단계는, 마이크로파(Microwave) 방법으로 800 내지 1,000W로 가열하는 것을 특징으로 하는, 질화붕소가 도핑된 MOF 기반의 이산화탄소 흡착제의 제조방법

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 질화붕소가 도핑된 MOF 기반의 이산화탄소 흡착제 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 이산화탄소 흡착 용량 및 이산화탄소/질소 선택도가 향상된 질화붕소가 도핑된 MOF 기반의 이산화탄소 흡착제 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근의 급격한 기후 변화에 대한 대책의 일환으로 전 세계적으로 이산화탄소를 회수하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 제올라이트계 물질들, 금속-무기 구조체(Metal Organic Framework, MOF) 화합물들을 포함한 여러 종류의 흡착제가 개발되었다. 이 중 MOF 화합물은 일반적으로 '다공성 배위고분자(Porous coordination polymers)' 또는 '다공성 유무기 혼성체'라고도 하며, 나노 크기의 기공을 가지고 있어 넓은 표면적을 제공한다는 장점을 가지고 있다. 이를 통해 물질을 흡착시켜 제거할 뿐만 아니라, 기체 저장 물질, 센서, 멤브레인, 기능성 박막, 약물전달물질, 촉매 및 촉매 담체 등에 적용할 수 있기 때문에 활발히 연구되고 있다.

[0003] 그러나 지금까지의 기술로는 산업상 방출되는 이산화탄소를 충분히 제거하기에 흡착제로서 MOF의 성능은 부족한 실정이다. 이에 부피당 더 많은 이산화탄소를 결합할 수 있는 흡착 성능을 향상시키기 위한 소재로의 기술 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 공개특허공보 10-2019-0121679 “이산화탄소 흡착제 및 이의 제조 방법”
(특허문헌 0002) 공개특허공보 10-2021-0001745 “수분안정성이 향상된 MOF의 제조방법, 이에 따라 제조된 MOF 및 이의 용도”

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 이산화탄소 흡착 용량 및 이산화탄소/질소 선택도가 향상된 질화붕소가 도핑된 MOF 기반의 이산화탄소 흡착제 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 다른 목적은 열적 안정성이 우수하여 이산화탄소 흡-탈착 사이클 동안 물질 열화를 방지할 수 있는 질화붕소가 도핑된 MOF 기반의 이산화탄소 흡착제 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0007] 발명이 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 본 발명의 기재로부터 당해 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 질화붕소가 도핑된 MOF 기반의 이산화탄소 흡착제를 제공하는 것

을 과제의 해결 수단으로 한다.

- [0009] 본 발명의 실시예에 있어서 상기 MOF는 아세트산코발트(II)(Cobalt(II)acetate) 금속을 포함하는 UTSA-16 구조일 수 있다.
- [0010] 본 발명의 실시예에 있어서 상기 이산화탄소 흡착제는 질화붕소가 도핑되지 않은 MOF 기반의 이산화탄소 흡착제 대비 15 내지 54% 향상된 이산화탄소 포집 용량을 가지는 것일 수 있다.
- [0011] 본 발명의 실시예에 따른 질화붕소가 도핑된 MOF 기반의 이산화탄소 흡착제의 제조방법은 아세트산코발트(II)(Cobalt(II)acetate), 시트르산(citric acid) 및 수산화칼륨(KOH)을 혼합하여 용매에 용해시키는 단계; 상기 용해된 용액에 질화붕소를 첨가하는 단계; 상기 첨가된 생성물을 교반하는 단계; 상기 교반된 생성물을 밀봉하여 가열하는 단계; 상기 가열된 생성물을 냉각하는 단계; 상기 냉각된 생성물을 용매로 세척하는 단계; 및 상기 용매를 진공 하에서 건조 및 가열하여 과잉 용매를 제거하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0012] 본 발명의 실시예에 있어서 상기 용매는 물과 에탄올 1:1 내지 1:3 으로 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0013] 본 발명의 실시예에 있어서 상기 질화붕소를 첨가하는 단계는, 상기 금속 7 mmol에 대하여 질화붕소 0.5 내지 2.5 mmol일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 실시예에 있어서 상기 가열하는 단계는, 150 내지 220℃의 온도에서 1 내지 6 시간 동안 가열하는 것일 수 있다. 상기 가열하는 단계는, 마이크로파(Microwave) 방법으로 800 내지 1,000W로 가열하는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0015] 본 발명의 효과는 이산화탄소 흡착 용량 및 이산화탄소/질소 선택도가 향상된 질화붕소가 도핑된 MOF 기반의 이산화탄소 흡착제 및 이의 제조방법을 제공함에 있다.
- [0016] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 청구범위의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0017] [도 1] 은 이산화탄소에 대한 흡착 실험 결과를 나타낸 것이다.
- [도 2] 는 이산화탄소 흡착에 대한 선택도 실험 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 본 명세서에서 사용되는 용어는 본 발명에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 당 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 판례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 발명의 설명 부분에서 상세히 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 본 발명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 발명의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.
- [0019] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0020] 수치 범위는 상기 범위에 정의된 수치를 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최대의 수치 제한은 낮은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼 모든 더 낮은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최소의 수치 제한은 더 높은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼 모든 더 높은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 수치 제한은 더 좁은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼, 더 넓은 수치 범위 내의 더 좋은 모든 수치 범위를 포함할 것이다.
- [0021] 이하, 질화붕소가 도핑된 MOF 기반의 이산화탄소 흡착제에 대하여 설명한다.
- [0022] 본 발명의 실시예에 있어서 상기 MOF는 아세트산코발트(II)(Cobalt(II)acetate) 금속을 포함하는 UTSA-16 구조

일 수 있다.

- [0023] 본 발명의 실시예에 있어서 상기 이산화탄소 흡착제는 질화붕소가 도핑되지 않은 MOF 기반의 이산화탄소 흡착제 대비 15 내지 54% 향상된 이산화탄소 포집 용량을 가지는 것일 수 있다.
- [0024] 상기 질화붕소의 붕소와 질소 원자에 부분적인 양전하와 음전하를 가지는 화학적 특성으로 인하여, 극성 이산화탄소 분자에 강한 인력을 발생시켜 MOF의 이산화탄소 흡착 성능을 향상시킬 수 있다. 즉, Lewis' s acid 사이트가 생성되어 이산화탄소와 강한 인력을 형성하기 때문이다.
- [0025] 또한, 상기 이산화탄소 흡착제는 이산화탄소/질소 선택도가 질화붕소가 도핑되지 않은 MOF 기반의 이산화탄소 흡착제 대비 7 내지 10% 향상된 선택도를 가지는 것일 수 있다. 즉 질화붕소의 도핑은 MOF 내에 선택적 결합 부위를 도입하여 혼합물에 존재하는 다른 가스보다 우선적인 이산화탄소 흡착을 유도할 수 있다.
- [0026] 또한, 상기 이산화탄소 흡착제는 열적 안정성이 우수하여 이산화탄소 흡-탈착 사이클 동안 물질 열화를 방지할 수 있다. 즉 질화붕소는 우수한 열전도도 특성을 가지고 있는데, 이를 MOF에 도핑하면 전반적인 열전도도가 향상될 수 있다. 따라서 질화붕소가 도핑된 이산화탄소 흡착제는 열을 더 효율적으로 방출하여 흡착열에 의한 흡착제의 과열 문제를 방지할 수 있다.
- [0027] 이하, 질화붕소가 도핑된 MOF 기반의 이산화탄소 흡착제의 제조방법에 대하여 설명한다.
- [0028] 본 발명의 실시예에 따른 질화붕소가 도핑된 MOF 기반의 이산화탄소 흡착제의 제조방법은 아세트산코발트(II)(Cobalt(II)acetate), 시트르산(citric acid) 및 수산화칼륨(KOH)을 혼합하여 용매에 용해시키는 단계; 상기 용해된 용액에 질화붕소를 첨가하는 단계; 상기 첨가된 생성물을 교반하는 단계; 상기 교반된 생성물을 밀봉하여 가열하는 단계; 상기 가열된 생성물을 냉각하는 단계; 상기 냉각된 생성물을 용매로 세척하는 단계; 및 상기 용매를 진공 하에서 건조 및 가열하여 과잉 용매를 제거하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0029] 본 발명의 실시예에 있어서 상기 용매는 물과 에탄올 1:1 내지 1:3 으로 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0030] 또한, 본 발명의 실시예에 있어서 상기 질화붕소를 첨가하는 단계는, 상기 금속 7 mmol에 대하여 질화붕소 0.5 내지 2.5 mmol일 수 있다.
- [0031] 상기 교반하는 단계는, 1 내지 35° C에서 10 내지 30분간 교반하는 것일 수 있다.
- [0032] 또한, 본 발명의 실시예에 있어서 상기 가열하는 단계는, 150 내지 220℃의 온도에서 1 내지 6 시간 동안 가열하는 것일 수 있다. 상기 가열하는 단계는, 마이크로파(Microwave) 방법으로 800 내지 1,000W로 가열하는 것일 수 있다.
- [0033] 상기 냉각하는 단계는, 1 내지 35° C에서 냉각하는 것일 수 있다.
- [0034] 상기 세척하는 단계는, 디에틸 에테르(Diethyl ether), 무수 메탄올(Methanol)을 사용하여 세척하는 것일 수 있다.
- [0035] 상기 과잉 용매를 제거하는 단계는, 진공 하에서 60 내지 80° C에서 3 내지 5시간 건조하고, 건조한 이후 진공 하에서 100 내지 120° C에서 10 내지 14시간 가열하는 것일 수 있다.
- [0036] 이하, 본 발명에 따른 질화붕소가 도핑된 MOF 기반의 이산화탄소 흡착제 및 이의 제조방법을 하기의 실시 예를 통해 구체적으로 설명하면 다음과 같으며, 본 발명은 하기의 실시 예에 의해서만 반드시 한정되는 것이 아니다.
- [0037] **(실시예 1)**
- [0038] 아세트산코발트(II) 7mmol, 시트르산 7mmol 및 수산화칼륨 21mmol을 혼합하여 1:1 v/v 물:에탄올 용매 30mL에 용해시켰다. 상기 용해된 용액에 질화붕소 0.5mmol를 첨가하여 15° C에서 10분 간 교반하였다. 상기 용액을 유리 바이알에 붓고 테프론 캡으로 밀봉한 다음, 전자레인지를 사용한 마이크로파(Microwave) 방법으로 220℃의 온도에서 4시간 동안 900W로 가열하였다. 상기 가열된 생성물을 8° C에서 식히도록 하였다. 그런 다음, 디에틸 에테르로 2회, 무수 메탄올로 3회씩 세척하였다. 이때, 메탄올 용매 세척은 3일 간 하루에 3회씩 실시하였다. 마지막으로 70℃에서 4시간 동안 진공 건조하고, 110℃에서 12시간 동안 진공 가열하여 과량의 용매를 제거함으로써 질화붕소가 도핑된 MOF 기반의 이산화탄소 흡착제를 제조하였다. 진공 하에서 60 내지 80° C에서 3 내지 5시간 건조하고, 건조한 이후 진공 하에서 100 내지 120° C에서 10 내지 14시간 가열하는 것일 수 있다.
- [0039] **(비교예 1)**

[0040] 상기 질화붕소를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 과정으로 진행하였다.

[0041] **(실험예 1) 이산화탄소에 대한 흡착 실험**

[0042] 이산화탄소의 흡착 효율을 측정하기 위해, 가스흡탈착측정장비를 사용하여 1기압 298K 조건에서 상기 실시예 1 및 비교예 1의 이산화탄소 흡착량을 측정하였다.

[0043] 그 결과, 도 1과 같이, 실시예 1의 이산화탄소 흡착량은 3.66mmol/g, 비교예 1의 이산화탄소 흡착량은 2.60mmol/g으로, 실시예 1의 흡착량이 비교예 1 대비 41% 향상된 것을 확인하였다.

[0044] **(실험예 2) 이산화탄소 흡착에 대한 선택도**

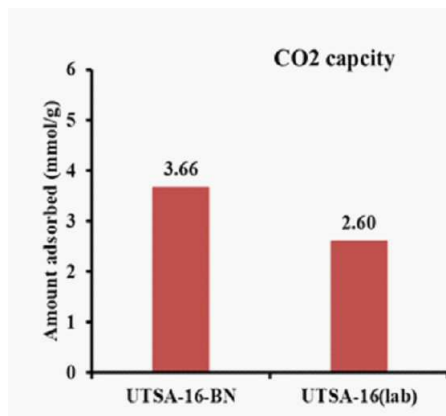
[0045] 2-성분 가스 혼합물의 흡착 거동을 예상하고자, 이산화탄소 및 질소 흡착 용량을 각각 구한 다음, 이산화탄소 단일 흡착 용량을 질소 단일 흡착 용량으로 나눠 이산화탄소/질소 선택도를 계산하였다.

[0046] 그 결과, 도 2와 같이, 실시예 1은 가스 혼합물로부터 이산화탄소를 분리하는데 비교예 1보다 10% 향상된 것을 확인하였다.

[0047] 이상 설명으로부터, 본 발명에 속하는 기술 분야의 당업자는 본 발명의 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 이와 관련하여, 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며, 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해해야만 한다.

도면

도면1



도면2

