



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0037520  
(43) 공개일자 2017년04월04일

- |   |   |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/><i>C01F 7/00</i> (2006.01) <i>B01J 20/08</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/><i>C01F 7/005</i> (2013.01)<br/><i>B01J 20/08</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-0117460</p> <p>(22) 출원일자 2016년09월12일<br/>심사청구일자 2016년09월12일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>1020150136205 2015년09월25일 대한민국(KR)</p> | <p>(71) 출원인<br/>고려대학교 산학협력단<br/>서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)</p> <p>(72) 발명자<br/>이기봉<br/>서울특별시 성북구 북악산로 844, 110동 1203호 (돈암동, 브라운스톤 돈암 아파트)</p> <p>김수지<br/>서울특별시 동작구 여의대방로 22, 6동 1301 (신대방동, 우성아파트)</p> <p>(74) 대리인<br/>이처영, 장제환</p> |
|---|---|

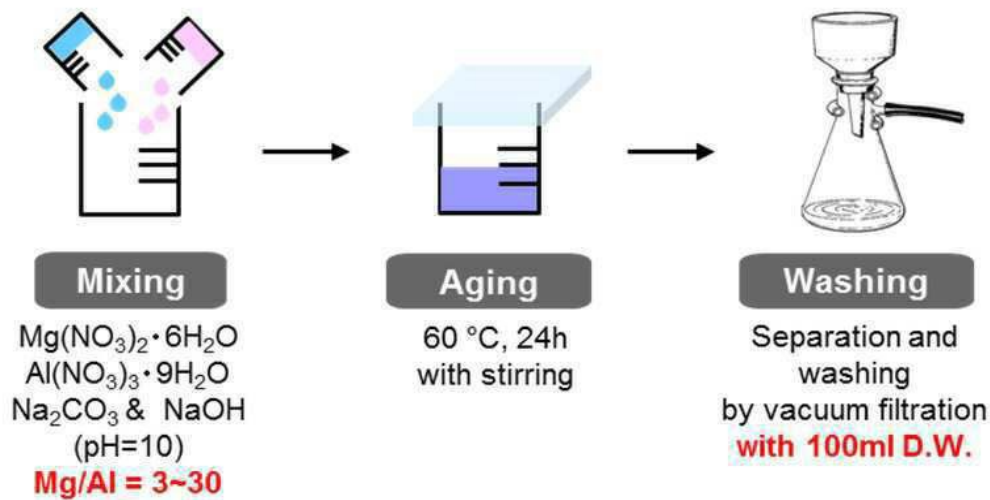
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **높은 Mg 비율을 갖는 하이드로탈사이트 및 그 제조방법**

**(57) 요약**

하이드로탈사이트의 공침법을 통한 합성과정에서 질산염 전구체에서 Al에 대한 Mg의 몰비율을 높이고, 세척 과정을 조절함으로써 제조한 알칼리금속 질산염이 공침된 하이드로탈사이트 기반의 흡착제는 탁월한 이산화탄소 흡착능을 가짐으로써 알칼리금속 질산염의 공침효과로 인해 표면적은 감소하고 이산화탄소 흡착능은 증가하는 효과를 나타낸다.

**대표도** - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업  
과제고유번호 G031247724  
부처명 산업통상자원부  
연구관리전문기관 한국에너지기술평가원  
연구사업명 에너지자원기술개발사업  
연구과제명 [RCMS]연소전 CO2 포집용 핵심소재 개발  
기여율 1/1  
주관기관 한국전력연구원  
연구기간 2014.10.01 ~ 2015.09.30

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

화학식  $[M^{2+}_{1-x}L^{3+}_x(OH)_2]^{x+}[(CO_3)_{x/2}^{2-} \cdot H_2O]^{x-} \cdot ANO_3$ 으로 표시되는, 알칼리금속(A) 질산염이 공침된 하이드로탈사이트: 여기서,  $0.03 < x < 0.1$ 이고, M은 2가금속이며, L은 3가금속임.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 M은 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 니켈, 망간, 철, 코발트, 구리, 아연, 베릴륨 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택되고, 상기 L은 알루미늄, 크롬, 망간, 철, 코발트, 란탄, 세륨, 갈륨, 인듐, 바나듐 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 하이드로탈사이트.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,  $NaNO_3$  고체가 공침되어 있으며, L에 대한 M의 몰비가 10~30이고, BET 표면적이  $15.8 \sim 43.8 m^2/g$ 이며, 240에서의 이산화탄소 흡착능이  $6.2 \sim 8.0 mol/kg$ 인 것을 특징으로 하는 하이드로탈사이트.

#### 청구항 4

다음 단계를 포함하는 제1항의 하이드로탈사이트의 제조방법:

(a) 2가금속 질산염( $M(NO_3)_2$ )과 3가금속 질산염( $L(NO_3)_3$ )을 포함하고 상기 M에 대한 L의 몰비가 10~30인 질산염 전구체와 알칼리금속 탄산염을 혼합한 다음, pH를 염기성으로 조절하여 알칼리금속 질산염이 공침되어 있는 복합 금속 수산화물을 형성하는 단계; 및

(b) 상기 형성된 복합 금속 수산화물을 분리 및 세척하는 단계.

#### 청구항 5

제4항에 있어서, 상기 M은 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 니켈, 망간, 철, 코발트, 구리, 아연, 베릴륨 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택되고, 상기 L은 알루미늄, 크롬, 망간, 철, 코발트, 란탄, 세륨, 갈륨, 인듐, 바나듐 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 하이드로탈사이트의 제조방법.

#### 청구항 6

제4항에 있어서, 상기 (a) 단계 이후에 상기 복합 금속 수산화물을  $50 \sim 70^\circ C$ 에서 교반하는 숙성단계를 추가로 포함하는 하이드로탈사이트의 제조방법.

#### 청구항 7

제4항에 있어서, 상기 (b) 단계의 세척은 상기 복합 금속 수산화물에 대하여 1:0.3~0.5 부피 비율의 증류수를 이용하여 수행하는 것을 특징으로 하는 하이드로탈사이트의 제조방법.

**청구항 8**

제4항에 있어서, 상기 알칼리금속 탄산염은  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  또는  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 인 것을 특징으로 하는 하이드로탈사이트의 제조방법.

**청구항 9**

제4항에 있어서, 상기 pH는 9~12인 것을 특징으로 하는 하이드로탈사이트의 제조방법.

**청구항 10**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 하이드로탈사이트를 포함하는 흡착제.

**청구항 11**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 하이드로탈사이트를 이용하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소의 포집 또는 흡착 방법.

**청구항 12**

제11항에 있어서, 200~290℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소의 포집 또는 흡착 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 높은 Mg 비율을 갖는 하이드로탈사이트 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 Mg/Al 몰비율을 높이고, 적절한 세척 방법을 실시하여 합성함으로써 높은 Mg 비율을 가져 탁월한 이산화탄소 흡착능을 나타내는 하이드로탈사이트 및 그 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0003] 온실가스 발생량 증가에 의한 지구온난화가 가속화되면서 전 세계적으로 각종 자연재해가 발생하고 있다. 이에 따라 대표적인 온실가스인 이산화탄소를 저감하기 위한 기술 개발이 활발하게 이루어지고 있다. 이 중 에너지 생산공정에서 배출되는 고온의 이산화탄소를 냉각과정 없이 바로 포집하기 위한 흡착제로 층상 이중 수화물(layered double hydroxide)라고도 불리는 하이드로탈사이트(hydrotalcite)를 사용하는데, 이는 흡착 속도가 빠르고 200~500℃의 넓은 온도 범위에 걸쳐 안정적으로 이산화탄소를 흡착하는 장점이 있다.

[0004] 하이드로탈사이트를 제조하기 위한 다양한 합성방법이 존재하며, 그 중 가장 대표적으로 사용되는 공침법은 물에 잘 녹는 질산염 형태의 전구체(nitrate-form precursor)를 사용하며 합성 시 pH 조절을 위해 NaOH 용액을 첨가한다.

[0005] 기존 하이드로탈사이트 기반 이산화탄소 흡착제는 주로 공침법을 통해 제조되었으며, 그 때 전구체로 쓰이는 마그네슘 질산염(magnesium nitrate)과 알루미늄 질산염(aluminum nitrate)의 몰 비율은 2에서 3 사이였다. Mg/Al 몰 비율을 크게 높여서 이산화탄소 흡착제에 응용하였을 때 흡착능이 존재함은 확인되었지만 기존에 널리 쓰이는 Mg/Al 비율이 2에서 3 사이인 하이드로탈사이트에 비해 우수한 흡착능을 보이지 않았기에 Mg/Al 비율이 크게 달라짐에 따른 영향은 확인되지 않았다.

[0006] 또한, 기존 하이드로탈사이트 기반 흡착제를 합성할 때 공침법을 이용하게 되면 반응물로 쓰이는 질산염 전구체(nitrate-form precursor)나 NaOH 등에서 발생한 이온들을 제거해 주기 위해 증류수를 이용하여 합성된 하이드

로탈사이트의 pH가 중성이 될 때까지 완전한 세척 과정을 거쳐야 하는 문제점이 있다.

[0008] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 하이드로탈사이트의 공침법을 통한 합성과정에서 마그네슘 질산염(magnesium nitrate)와 알루미늄 질산염(aluminum nitrate)으로 구성된 질산염 전구체(nitrate-form precursor)에서 마그네슘 질산염(magnesium nitrate)의 비율을 크게 높일 경우 세척 과정만을 조절함으로써 탁월한 이산화탄소 흡착능을 가진 하이드로탈사이트 기반의 흡착제를 제조할 수 있다는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 흡착성능이 탁월한 하이드로탈사이트 기반의 흡착제 및 그 제조방법을 제공하는데 있다.

[0011] 본 발명의 다른 목적은 상기 하이드로탈사이트 기반의 흡착제를 고온 이산화탄소 흡착제로 적용하는 방법을 제공하는데 있다.

#### 과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 화학식  $[M^{2+}_{1-x}L^{3+}_x(OH)_2]^{x+}[(CO_3)_{x/2} \cdot H_2O]^{x-} \cdot ANO_3$ 으로 표시되는, 알칼리 금속(A) 질산염이 공침된 하이드로탈사이트를 제공한다.

[0014] 여기서,  $0.03 < x < 0.1$ 이고, M은 2가금속, L은 3가금속이다.

[0016] 본 발명은 또한, (a) 2가금속 질산염( $M(NO_3)_2$ )과 3가금속 질산염( $L(NO_3)_3$ )을 포함하고 상기 M에 대한 L의 몰비가 10~30인 질산염 전구체와 알칼리금속 탄산염을 혼합한 다음, pH를 염기성으로 조절하여 알칼리금속 질산염이 공침되어 있는 복합 금속 수산화물을 형성하는 단계; 및 (b) 상기 형성된 복합 금속 수산화물을 분리 및 세척하는 단계를 포함하는 하이드로탈사이트의 제조방법을 제공한다.

[0017] 본 발명은 또한, 상기 하이드로탈사이트를 포함하는 흡착제를 제공한다.

[0018] 본 발명은 또한, 상기 하이드로탈사이트 기반 흡착제를 이용하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소의 포집 또는 흡착 방법을 제공한다.

### 발명의 효과

[0020] 본 발명에 따른 하이드로탈사이트 기반 흡착제는 높은 Mg/Al 비율과 세척 과정 조절을 통하여  $NaNO_3$ 와 같은 알칼리금속 질산염의 공침 효과를 발생시킴으로써 하이드로탈사이트 흡착제의 흡착 성능을 향상시키고, 우수한 고온 이산화탄소 흡착제로 적용할 수 있는 효과가 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 하이드로탈사이트 기반 흡착제의 합성방법의 모식도이다.

도 2는 본 발명의 Mg/Al 비율에 따른 하이드로탈사이트 기반 흡착제의 XRD 패턴을 나타낸 그래프이다.

도 3은 Mg/Al 몰비율이 20인 본 발명의 하이드로탈사이트 기반 흡착제의 온도에 따른 이산화탄소 흡착능을 나타낸 그래프이다.

도 4는 Mg/Al 몰비율이 20인 본 발명의 하이드로탈사이트 기반 흡착제의 (a) 질소분위기 및 (b) 이산화탄소 분

위기에서의 온도에 따른 인시츄(in-situ) XRD 패턴을 도시한 그래프이다.

도 5는 본 발명의 Mg-Al 외의 다른 금속(Ca, Zn) 조합에 따른 하이드로탈사이트 기반 흡착제의 XRD 패턴을 나타낸 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0023] 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법 및 이하에 기술하는 실험 방법은 본 기술분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0025] 본 발명에서 공침법을 통한 합성 과정 중 질산염 전구체(nitrate-form precursor)나 NaOH 등의 첨가로 발생한 이온들을 제거해 주기 위해 증류수를 통한 별도의 세척 과정이 필요한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여 Mg/Al 비율을 높여 합성을 진행할 때 세척 과정을 조절함으로써 하이드로탈사이트의 흡착 성능의 증진이 가능하다는 것을 확인하였다.

[0026] 따라서, 본 발명은 일 관점에서 화학식  $[M^{2+}_{1-x}L^{3+}_x(OH)_2]^{x+}[(CO_3)_{x/2}^{2-} \cdot H_2O]^{x-} \cdot ANO_3$ 으로 표시되는, 알칼리금속(A) 질산염이 공침된 하이드로탈사이트에 관한 것이다.

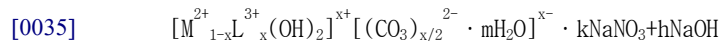
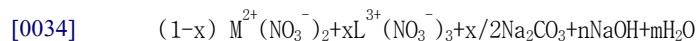
[0027] 여기서,  $0.03 < x < 0.1$ 이고, M은 2가금속이며, L은 3가금속이다.

[0028] 본 발명에 있어서, 상기 M은 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 니켈(Ni), 망간(Mn), 철(Fe(II)), 코발트(Co(II)), 구리(Cu), 아연(Zn), 베릴륨(Be) 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택될 수 있으며, 바람직하게는 마그네슘(Mg)을 사용하고, 상기 L은 알루미늄(Al), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe(III)), 코발트(Co(III)), 란탄(La), 세륨(Ce), 갈륨(Ga), 인듐(In), 바나듐(V) 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택될 수 있으며, 바람직하게는 알루미늄(Al)을 사용한다.

[0029] 상기 본 발명에 의한 알칼리금속 질산염이 공침된 하이드로탈사이트 기반 흡착제의 바람직한 실시예는  $NaNO_3$  고체가 공침되어 있으며, L에 대한 M의 몰비가 10~30이고, BET 표면적이  $15.8\sim 43.8m^2/g$ 이며,  $240^\circ C$ 에서의 이산화탄소 흡착능이  $6.2\sim 8.0mol/kg$ 일 수 있다.

[0031] 본 발명은 다른 관점에서 (a) 2가 금속 질산염( $M(NO_3)_2$ )과 3가 금속 질산염( $L(NO_3)_3$ )을 포함하고 상기 M에 대한 L의 몰비가 10~30인 질산염 전구체와 알칼리금속 탄산염을 혼합한 다음, pH를 염기성으로 조절하여 알칼리금속 질산염이 공침되어 있는 복합 금속 수산화물을 형성하는 단계; 및 (b) 상기 형성된 복합 금속 수산화물을 분리 및 세척하는 단계를 포함하는 하이드로탈사이트의 제조방법에 관한 것이다.

[0033] 본 발명에 의한  $NaNO_3$ 가 공침된 하이드로탈사이트 합성 반응식은 다음과 같다:



[0036] 여기서, x의 범위는  $0.03 < x < 0.1$ 이고, M은 2가금속이며, L은 3가금속이다. n, m, k 및 h은 반응 조건에 따라 변하는 값이다.

[0038] 본 발명에서는 합성 과정 중에 Mg/Al 몰비율을 30까지 높여 하이드로탈사이트를 합성하고 적절한 세척 방법을 선정하여 하이드로탈사이트 기반 이산화탄소 흡착제의 흡착 성능을 증진하는 것을 특징으로 한다. 즉, Mg/Al 몰비율과 세척 과정 조절을 통하여  $NaNO_3$  공침 효과가 발생함에 따라서 하이드로탈사이트 기반 흡착제의 흡착 성능이 향상된다.

- [0039] 기존 하이드로탈사이트 기반 흡착제를 합성할 때 공침법을 이용하게 되면 반응물로 쓰이는 질산염 전구체(nitrate-form precursor)나 NaOH 등에서 발생한 이온들을 제거하기 위해 증류수를 이용해 합성된 하이드로탈사이트의 pH가 중성이 될 때까지 완전한 세척 과정을 거치는데, Mg/Al 비율을 크게 증가시켜 주면 과도하게 넣어준 마그네슘 질산염(magnesium nitrate) 반응물의 질산염 이온(nitrate ion)과 pH 조절을 위해 넣어준 NaOH의 Na 이온(ion)이 결합해  $\text{NaNO}_3$ 가 발생하게 된다. 이 때 세척 과정을 완전히 진행하지 않으면 일부의  $\text{NaNO}_3$ 가 합성된 하이드로탈사이트에 남아있게 되어 합성과 동시에 공침효과가 발생하기 때문에 별도의 흡수능 증진물질의 합침 과정을 거치지 않아도 되어 전체 제조과정이 간단하다.
- [0040] 본 발명에 의한 하이드로탈사이트 기반 흡착제의 제조방법은 하기와 같은 단계로 구성되는 것을 특징으로 한다.
- [0041] (a) 2가 금속 질산염과 3가 금속 질산염을 포함하고 상기 3가 금속에 대한 2가 금속의 몰 비가 10~30인 질산염 전구체와 알칼리금속 탄산염을 혼합한 다음, pH를 염기성으로 조절하여 알칼리금속 질산염이 공침되어 있는 복합 금속 수산화물을 형성하고, (b) 상기 형성된 복합 금속 수산화물을 분리 및 세척한다.
- [0042] 본 발명에 있어서, 상기 2가 금속은 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 니켈(Ni), 망간(Mn), 철(Fe(II)), 코발트(Co(II)), 구리(Cu), 아연(Zn), 베릴륨(Be) 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택될 수 있으며, 바람직하게는 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca) 또는 아연(Zn)을 사용하고, 상기 3가 금속은 알루미늄(Al), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe(III)), 코발트(Co(III)), 란탄(La), 세륨(Ce), 갈륨(Ga), 인듐(In), 바나듐(V) 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택될 수 있으며, 바람직하게는 알루미늄(Al)을 사용한다.
- [0043] 질산염 전구체(nitrate from precursor)는 2가 금속(M) 질산염과 3가 금속(L) 질산염을 포함하고, 상기에서 3가 금속(M)에 대한 2가 금속(L)의 몰 비가 10~30, 바람직하게는 12~30일 수 있다.
- [0044] 상기 알칼리금속 탄산염은  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  또는  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 일 수 있으며, 바람직하게는  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 을 사용하고 NaOH 등과 같은 염기성 용액을 이용하여 pH를 9~12으로 조절한다.
- [0045] 상기 (a) 단계 이후에 상기 복합 금속 수산화물을 50~70°C에서 20~30시간 교반하는 숙성단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0046] 상기 (b) 단계의 세척은 상기 복합 금속 수산화물에 대하여 1:0.3~0.5 부피 비율의 증류수로 진공 펌프(vacuum filtration) 등을 이용하여 수행할 수 있다.
- [0048] 본 발명은 또한, 상기 합성한 하이드로탈사이트를 고온에서 흡착제로 적용하고 그 성능을 파악한다.
- [0049] 따라서, 본 발명의 또 다른 관점에서 상기 하이드로탈사이트를 포함하는 흡착제에 관한 것이다.
- [0050] 또한, 본 발명의 또 다른 관점에서 하이드로탈사이트를 이용하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소의 포집 또는 흡착 방법에 관한 것이다.
- [0051] 이산화탄소의 포집 또는 흡착 방법은 200~290°C에서 수행될 수 있다. 300°C 이상에서 흡착능이 급격히 감소하는데 이는  $\text{NaNO}_3$ 의 녹는점이 308°C인 것을 감안할 때 흡착온도가 올라감에 따라  $\text{NaNO}_3$  상태변화 때문일 것이라 추측된다. 대략 300°C 부근에서  $\text{NaNO}_3$  피크 강도(peak intensity)가 급격히 감소함을 통해  $\text{NaNO}_3$ 가 녹는점에 다다르면서 액체 상태로 변하는 것을 볼 수 있고, 이는 흡착능이 300°C 이상에서 급격히 감소하는 것과 밀접한 관련이 있다. 즉,  $\text{NaNO}_3$ 가 하이드로탈사이트 구조 내에 고체 상태로 존재할 때 흡착제의 성능을 증진시키며, 액체 상태로 변함에 따라 급격한 흡착능 감소를 일으킨다고 할 수 있다.
- [0053] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.
- [0055] [실시예]
- [0056] 실시예 1

- [0057] 반응물로 질산염 용액과 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액을 혼합해 주고 NaOH 용액을 주입하면서 pH를 조절하였다. 60℃에서 하루 동안 숙성과정을 거친 용액을 진공펌프를 이용해 분리 및 세척 과정을 진행하였다.
- [0058] 기존 하이드로탈사이트 기반 흡착제 제조 시 증류수를 이용해 합성된 하이드로탈사이트의 pH가 중성이 될 때까지 완전한 세척을 해주는 과정 대신 도 1에서와 같이 100ml 증류수만을 이용해 세척을 진행하였다.
- [0059] 표 1에서와 같이 Mg/Al 비율을 3, 9, 12, 20, 25 및 30으로 하여 합성을 진행하였고, 증류수 100ml 만을 이용하여 세척하였다.

표 1

Mg/Al 비율에 따른 하이드로탈사이트 기반 흡착제의 상대적인 NaNO<sub>3</sub> 비율, BET 표면적 및 이산화탄소 흡착능

Mg/Al 비율	$\frac{I_{\text{NaNO}_3}}{I_{\text{hydrotalcite}}}$ <sup>a</sup>	BET 표면적 (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	이산화탄소흡착능 (mol·kg <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>
3	~ 0	256.4	0.830
9	0.29	93.0	1.22
12	1.28	43.8	6.52
20	2.36	32.5	7.84
25	3.89	16.6	6.56
30	5.71	15.8	6.23

<sup>a</sup>  $I_{\text{NaNO}_3}/I_{\text{hydrotalcite}}$ 는 XRD 패턴 결과에서 각각 대략 2θ ≈ 29°와 11°에서 나타나는 NaNO<sub>3</sub>와 하이드로탈사이트의 특징 피크(hydrotalcite characteristic peak)의 크기 비율이며 하이드로탈사이트 구조 내에서 상대적인 NaNO<sub>3</sub> 양을 나타냄.

<sup>b</sup> 이산화탄소 흡착능은 240°C, ~1atm 이산화탄소 분위기에서 TGA (thermogravimetric analysis)를 이용해 측정함.

- [0060]
- [0062] 표 1은 Mg/Al 비율을 달리하여 합성한 하이드로탈사이트의 BET 표면적과 이산화탄소 흡착능 결과를 나타낸 것이다. Mg/Al 비율이 3에서 20까지 높아짐에 따라 NaNO<sub>3</sub> 공침효과로 인해 BET 표면적은 감소하고 이산화탄소 흡착능은 증가하여, Mg/Al 비율이 20일 때 7.84mol·kg<sup>-1</sup>로 아주 높은 흡착능을 보였다.
- [0063] 도 2는 질산염 전구체(nitrate-form precursor)에서 Mg/Al 비율을 달리하여 합성한 하이드로탈사이트의 XRD 분석 결과이다(Mg/Al 비율: (a) 3, (b) 9, (c) 12, (d) 20, (e) 25, (f) 30. 왼쪽: 소성 전, 오른쪽: 500℃에서 소성 후, : Hydrotalcite, : Mg(OH)<sub>2</sub>, : NaNO<sub>3</sub>, : Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, : MgO)



[0064] 100ml의 증류수만을 사용하여 세척을 진행한 결과 완전한 세척이 일어나지 않았고, 그 결과 하이드로탈사이트 구조 내에  $\text{NaNO}_3$ 가 공침됨을 확인할 수 있었다.  $\text{NaNO}_3$ 의 상대적인 양은 하이드로탈사이트의 Mg/Al 비율이 커질수록 증가하며 이는 표 1에서도 확인할 수 있다. 또한 하이드로탈사이트 구조는 500℃에서 소성 후 모두 혼합된 산화물(mixed oxide) 형태로 변했음을 도 2(오른쪽)를 통해 알 수 있다. 소성 전에 나타나던  $\text{NaNO}_3$  구조는 소성 후에도 혼합된 산화물(mixed oxide) 형태를 가지는 구조에 그대로 공침되어 있다.

[0066] 이를 통해 세척 과정 조절을 통해  $\text{NaNO}_3$  공침효과가 일어나고 이 현상이 하이드로탈사이트 흡착제의 이산화탄소 흡착능 증가에 도움이 되었음을 알 수 있다. 또한 Mg/Al 비율이 25 또는 30으로 증가할 때 Mg/Al 비율이 20인 하이드로탈사이트에 비해 BET 표면적의 급격한 감소로 인한 흡착 사이트(site)가 줄어들기 때문에 이산화탄소 흡착능이 감소하였다.

[0067] 이산화탄소 흡착능이 가장 높았던 Mg/Al 비율이 20인 하이드로탈사이트에 대해 온도별로 흡착능을 ~1atm 및 이산화탄소분위기에서 TGA를 이용해 측정하여 표 2 및 도 3에 나타내었다. 300℃ 이상에서 흡착능이 급격히 감소하는데 이는  $\text{NaNO}_3$ 의 녹는점이 308℃인 것을 감안할 때 흡착온도가 올라감에 따라  $\text{NaNO}_3$  상태변화 때문일 것이라 추측된다.

표 2

흡착온도(℃)	흡착능( $\text{molkg}^{-1}$ )
200	4.18
220	6.01
240	7.84
270	9.18
280	9.66
290	7.48
300	2.85
330	0.44

[0070] 이산화탄소 흡착능이 가장 높았던 Mg/Al 비율이 20인 하이드로탈사이트 흡착제에 대해서 각각 질소와 이산화탄소 분위기에서 상온부터 500℃까지 온도를 올리면서 구조 변화를 살펴본 인시츄(in-situ) XRD 결과를 도 4에 나타내었다. 도 4는 본 발명의 Mg/Al 비율이 20인 하이드로탈사이트 기반 흡착제의 (a) 질소분위기 및 (b) 이산화탄소 분위기에서 온도에 따른 인시츄(in-situ) XRD 패턴을 도시한 그래프이다(:  $\text{MgO}$ , :  $\text{MgCO}_3$ , :  $\text{NaNO}_3$ , :  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )

[0072] 하이드로탈사이트 구조 내의  $\text{NaNO}_3$ 의 상태변화가 흡착제의 이산화탄소 흡착능에 영향을 주는 것을 확인할 수 있었다. 대략 300℃ 부근에서  $\text{NaNO}_3$  피크 강도(peak intensity)가 급격히 감소함을 통해  $\text{NaNO}_3$ 가 녹는점에 다다르면서 액체 상태로 변하는 것을 볼 수 있고, 이는 온도별 흡착능 결과(도 3)에서 흡착능이 300℃ 이상에서 급격히 감소한 것과 밀접한 관련이 있다고 판단할 수 있다. 즉,  $\text{NaNO}_3$ 가 하이드로탈사이트 구조 내에 고체 상태로 존재할 때 흡착제의 성능을 증진시키며, 액체상태로 변함에 따라 급격한 흡착능 감소를 일으킨다고 판단할 수 있다.

[0073] 또한 이산화탄소 분위기에서 측정하였을 때만 대략 240℃ 부근에서  $\text{MgCO}_3$  구조가 형성된 것으로 보아  $\text{NaNO}_3$ 가 공침된 하이드로탈사이트는  $\text{MgCO}_3$  형태로 이산화탄소를 흡착함을 알 수 있다.

[0075] 실시예 2: Mg-Al 외의 다른 금속 조합을 통한 하이드로탈사이트의 합성

[0076] 실시예 1에서 Mg 대신에 Ca 또는 Zn를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0077] 하이드로탈사이트도 양이온의 비율이 2-3인 소재가 주로 개발되어왔지만 본 발명에서 제시한 합성방법을 통해서 소재가 합성됨을 보이기 위해 동일한 방법으로 합성을 진행한 후 XRD 분석을 진행하였다. 이 때 양이온의 비율은 12 (Ca/Al, Zn/Al, Mg/Al = 12)로 고정하고 합성을 진행하였다. 그 결과 도 5에 나타난 바와 같이 모두 하이드로탈사이트 구조가 잘 합성된 것을 확인할 수 있으며 양이온 종류에 따라 합성된 소재에 공침되어 있는 NaNO<sub>3</sub>의 상대적인 양의 차이가 존재하지만 소재 내에 동일하게 NaNO<sub>3</sub>가 포함되어 있음을 확인할 수 있다.

[0079] 실시예 3: ICP 분석을 통한 NaNO<sub>3</sub>/하이드로탈사이트 비율 분석

[0080] 유도결합형 플라즈마(Inductively Coupled Plasma, ICP) 분석을 통해 합성 시 Mg/Al 비율이 달라짐에 따라 제조된 소재에 실제로 포함되어 있는 Mg/Al 비율 또는 Na/Mg 비율을 확인하였다. 분석한 샘플은 각각 합성 시 Mg/Al 비율이 9, 20, 30인 하이드로탈사이트이다.

표 3

합성 시 Mg/Al 몰 비율 (소성여부) <sup>o</sup>	Na <sup>o</sup>	Al <sup>o</sup>	Mg <sup>o</sup>	실제 Mg/Al 비율 <sup>o</sup>	실제 Na/Mg 비율 <sup>o</sup>
	최종농도 <sup>o</sup>	최종농도 <sup>o</sup>	최종농도 <sup>o</sup>		
9 (소성 전) <sup>o</sup>	21616 <sup>o</sup>	36408 <sup>o</sup>	237476 <sup>o</sup>	7 <sup>o</sup>	0.09 <sup>o</sup>
9 (소성 후) <sup>o</sup>	27520 <sup>o</sup>	47751 <sup>o</sup>	293149 <sup>o</sup>	6 <sup>o</sup>	0.09 <sup>o</sup>
20 (소성 전) <sup>o</sup>	43508 <sup>o</sup>	16375 <sup>o</sup>	255253 <sup>o</sup>	16 <sup>o</sup>	0.17 <sup>o</sup>
20 (소성 후) <sup>o</sup>	64761 <sup>o</sup>	22410 <sup>o</sup>	341217 <sup>o</sup>	15 <sup>o</sup>	0.19 <sup>o</sup>
30 (소성 전) <sup>o</sup>	62654 <sup>o</sup>	10048 <sup>o</sup>	250980 <sup>o</sup>	25 <sup>o</sup>	0.25 <sup>o</sup>
30 (소성 후) <sup>o</sup>	88138 <sup>o</sup>	13706 <sup>o</sup>	320679 <sup>o</sup>	23 <sup>o</sup>	0.27 <sup>o</sup>

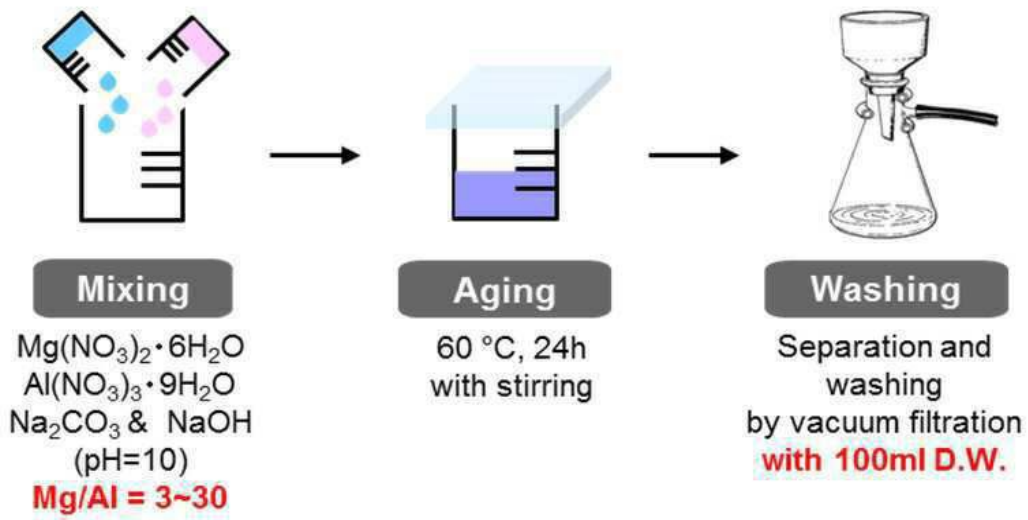
[0081]

[0082] 실제 소재에 포함된 Mg/Al 비율을 살펴보면 합성 시 넣어준 Mg/Al 비율보다 다소 감소한 비율을 가지며, 소성 후 그 값이 소폭 감소하였다. 더불어 Na/Mg 비율을 통해 소재 내에 포함된 상대적인 NaNO<sub>3</sub> 양을 추정해 볼 수 있는데, Mg/Al 비율이 증가함에 따라 그 값도 증가하며, Na/Mg 비율은 소성 후에 소폭 증가하였다.

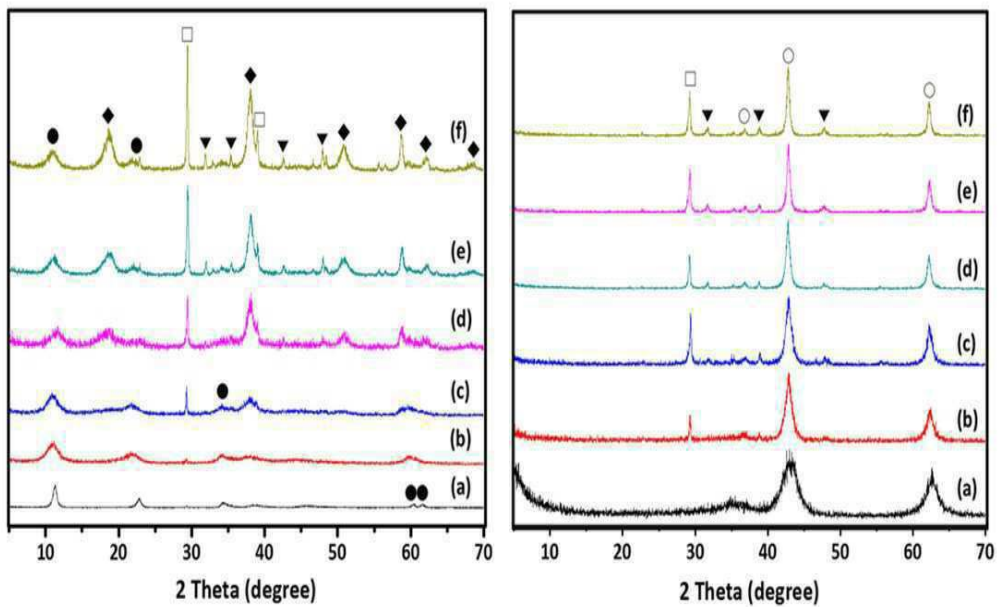
[0084] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

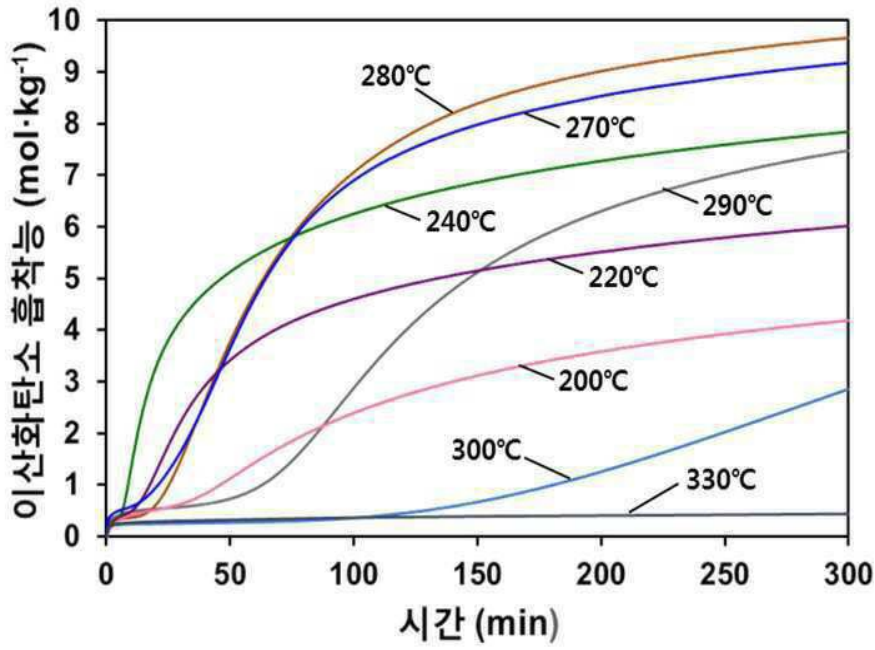
도면1



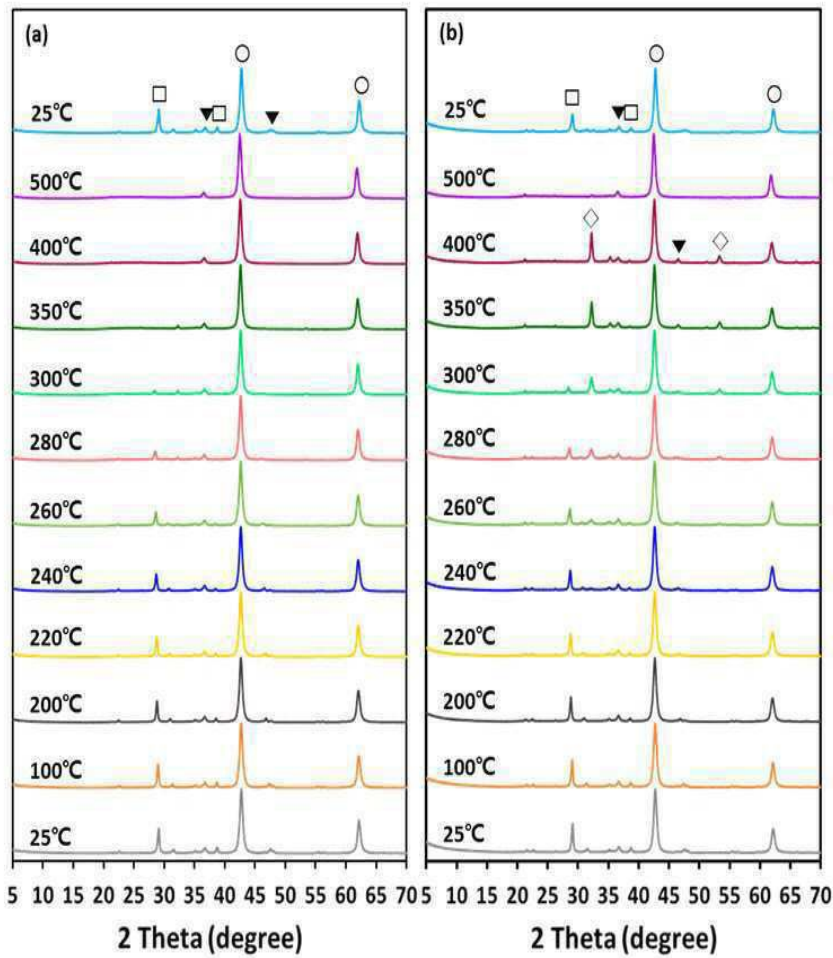
도면2



도면3



도면4



도면5

