



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0101460
(43) 공개일자 2016년08월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 53/02 (2006.01) B01D 53/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 53/02 (2013.01)
B01D 53/62 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0024051
(22) 출원일자 2015년02월17일
심사청구일자 2015년02월17일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
이기봉
서울특별시 성북구 북악산로 844, 110동 1203호 (돈암동, 브라운스톤 돈암 아파트)
조현근
서울특별시 동대문구 답십리로56길 21, 109동 1101호 (답십리동, 두산아파트)
(74) 대리인
이처영, 장제환

전체 청구항 수 : 총 15 항

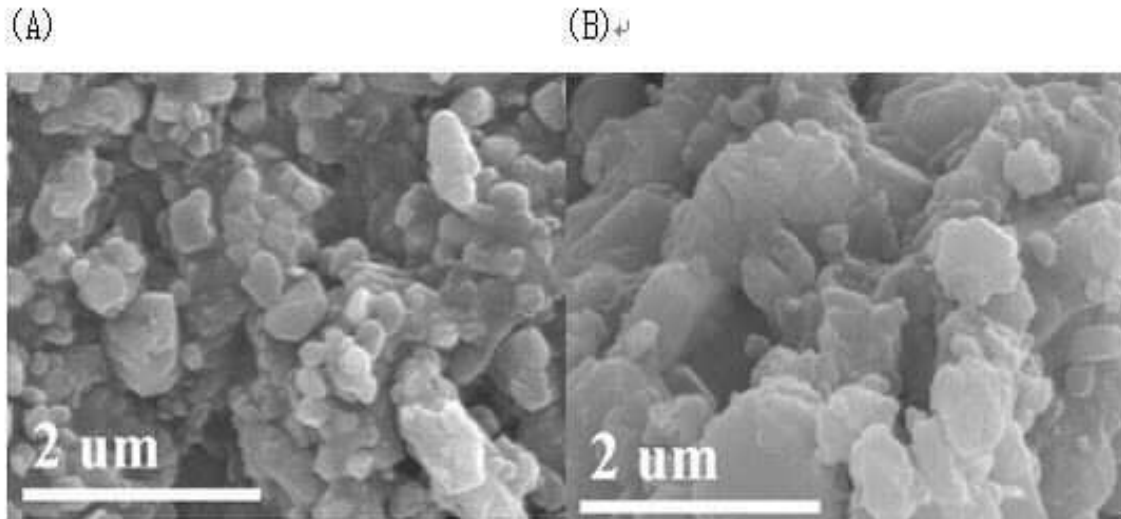
(54) 발명의 명칭 **줄-겔을 통한 이산화탄소 포집용 흡착제의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 줄-겔을 통한 이산화탄소 포집용 흡착제의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 알칼리금속 염 또는 알칼리토금속 염 및 지르코니아 염을 이용하는 금속 지르코네이트의 제조방법 및 상기 방법에 의해 제조된 금속 지르코네이트를 포함하는 고온의 이산화탄소에 대하여 흡착능이 우수한 이산화탄소 포집용 흡착제에 관한 것이다.

본 발명에 따른 금속 지르코네이트 기반 흡착제의 제조방법을 통하여 제조된 이산화탄소 포집용 흡착제는 모노클리닉(monoclinic) 결정 함량이 높아 고온에서 이산화탄소 흡착능이 우수하고 낮은 이산화탄소 분압에서도 흡착속도가 빠르고 연속 흡/탈착 성능이 우수하다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 2239/10 (2013.01)

B01D 2253/1122 (2013.01)

(72) 발명자

이찬현

서울특별시 동대문구 정릉천동로 36, 107동 1503호
(용두동, 래미안허브리즈아파트)

윤형진

서울특별시 성북구 종암로21길 127, 103동 1401호
(종암동, 현대아이파크1차아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NAP-09-01

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 기초기술연구회

연구사업명 위탁연구

연구과제명 이산화탄소 포집을 위한 흡착제 개발 및 흡착공정 설계 인자 도출

기여율 1/1

주관기관 한국과학기술연구원

연구기간 2014.01.01 ~ 2014.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

다음 단계를 포함하는, 졸-겔을 통한 금속 지르코네이트 기반 이산화탄소 포집용 흡착제의 제조방법:

- (a) 알칼리금속 염 또는 알칼리토금속 염; 지르코니아 염; 및 착화제(complexing agent) 또는 수화제(hydrolysis agent)를 물에 녹여 pH를 조절한 다음, 가열하여 겔을 형성하는 단계;
- (b) 상기 겔을 건조시키는 단계; 및
- (c) 상기 건조된 겔을 분쇄하고 소성시키는 단계.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 알칼리금속 염 또는 알칼리토금속 염 및 지르코니아 염은 각각 알칼리금속 질산염 또는 알칼리토금속 질산염 및 지르코니아 질산염인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 착화제 또는 수화제는 구연산(citric acid), 요소(urea), 카복실레이트(carboxylate) 계열 화합물 및 리간드(ligand) 형성 화합물에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 착화제 또는 수화제는 구연산 또는 요소인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 카복실레이트 계열 화합물은 아세트산인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6

제3항에 있어서, 상기 리간드 형성 화합물은 질산인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 알칼리금속 염 또는 알칼리토금속 염 : 지르코니아 염 : 착화제 또는 수화제의 몰비율은 0.5 ~ 3.5 : 0.05 ~ 1.95 : 1.5 ~ 4.5인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 알칼리금속은 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb) 및 세슘(Cs)으로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상이고, 알칼리토금속은 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr) 및 바륨(Ba)으로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 pH 조절 영역은 pH 2 ~ pH 10인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 겔 형성온도는 320K ~ 420K인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 소성온도는 773K ~ 1500K인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조되고, 5.3 m²/g ~ 7.0 m²/g 의 표면적 및 30 nm ~ 70 nm의 결정크기를 가지고, 모노클리닉(monoclinic) 결정상/헥사고날(hexagonal) 결정상의 비율이 1.00 ~ 2.00인 것을 특징으로 하는 금속 지르코네이트 기반 이산화탄소 포집용 흡착제.

청구항 13

제12항의 흡착제를 이산화탄소 함유 가스와 접촉시키는 것을 특징으로 하는 이산화탄소의 흡착방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 이산화탄소 함유 가스의 온도는 473K ~ 1073K인 것을 특징으로 하는 이산화탄소의 흡착방법.

청구항 15

제13항에 있어서, 상기 이산화탄소의 분압은 0.05 ~ 1.00bar인 것을 특징으로 하는 이산화탄소의 흡착방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 졸-겔을 통한 이산화탄소 포집용 흡착제의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 알칼리금속 염 또는 알칼리토금속 염 및 지르코니아 염을 이용하는 금속 지르코네이트의 제조방법 및 상기 방법에 의해 제조된 금속 지르코네이트를 포함하는 고온의 이산화탄소에 대하여 흡착능이 우수한 이산화탄소 포집용 흡착제에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지구온난화 현상은 이상기후 발생, 해수면 상승 등 인류의 생존과 번영을 위협하는 자연 재해로 나타나고 있다. 이러한 지구온난화 현상은 온실 가스 발생이 주된 원인으로, 특히, 온실 가스 발생량 중 80% 가량을 차지하는 이산화탄소를 저감하기 위한 연구와 노력이 전 세계적으로 이루어지고 있다.

[0003] 이산화탄소 발생량의 대부분은 화석 연료를 사용하는 발전소에서 배가스의 형태로 발생한다. 이러한 배가스는 대부분 400도 이상의 고온으로 배출되는데, 현재 상용화된 고체 흡착제는 저온에서만 이산화탄소 흡착 성능을 가지고 있고, 따라서 배가스의 냉각 공정이 추가적으로 필요하게 된다. 하지만, 고온에서 이산화탄소 흡착 성능을 가진 흡착제를 개발하여 이용한다면, 배가스의 냉각 공정이 필요하지 않아, 전체적인 공정의 효율이 증가할 것이다.

[0004] 고온에서 이산화탄소 흡착 성능을 가지는 흡착제로서, 소듐 지르코네이트(Sodium zirconate)는 높은 흡착 성능과 우수한 열적 안정성을 갖는 장점이 있다(Tiejun Zhao *et al.*, *Chem. Mater.* 19:3294-3301, 2007). 하지만, 소듐 지르코네이트는 흡착 속도가 상대적으로 느리다는 단점을 가지고 있다.

[0005] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 졸-겔법을 이용하여 입자 크기를 줄이고, 흡착에 유리한 모노클리닉(monoclinic) 결정상을 많이 함유한 소듐 지르코네이트를 합성하고, 이에 대하여 고온에서 이산화탄소 흡착 테스트를 수행하여, 기존 대비 높은 흡착성과 빠른 흡착속도 및 우수한 연속 흡/탈착 성능을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 이산화탄소 흡착성능이 향상된 금속 지르코네이트 기반 흡착제의 제조방법을 제공하는데 있다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은 고온에서 이산화탄소를 포집할 수 있는 이산화탄소 흡착성능이 탁월한 상기 흡착제를 이용한 이산화탄소의 흡착방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 알칼리금속 염 또는 알칼리토금속 염; 지르코니아 염; 및 착화제 (complexing agent) 또는 수화제(hydrolysis agent)를 물에 녹여 pH를 조절한 다음, 가열하여 겔을 형성하는 단계; (b) 상기 겔을 건조시키는 단계; 및 (c) 상기 건조된 겔을 분쇄하고 소성시키는 단계를 포함하는 졸-겔을 통한 금속 지르코네이트 기반 이산화탄소 포집용 흡착제의 제조방법을 제공한다.

[0009] 본 발명은 또한, 상기 방법에 의해 제조되고, $5.3 \text{ m}^2/\text{g} \sim 7.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적 및 30 nm ~ 70 nm의 결정크기를 가지고, 모노클리닉(monoclinic) 결정상/헥사고нал(hexagonal) 결정상의 비율이 1.00 ~ 2.00인 금속 지르코네이트 기반 이산화탄소 포집용 흡착제를 제공한다.

[0010] 본 발명은 또한, 상기 흡착제를 이산화탄소 함유 gas와 접촉시키는 이산화탄소의 흡착방법을 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따른 금속 지르코네이트 기반 흡착제의 제조방법을 통하여 제조된 이산화탄소 포집용 흡착제는 모노클리닉(monoclinic) 결정 함량이 높아 고온에서 이산화탄소 흡착능이 우수하고 낮은 이산화탄소 분압에서도 흡착속도가 빠르고 연속 흡/탈착 성능이 우수하다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 소듐 지르코네이트의 형상을 SEM 분석을 통해 확인한 이미지이다. (A) 졸-겔법으로 합성한 소듐 지르코네이트 (B) 고상법으로 합성한 소듐 지르코네이트

도 2는 소성 온도에 따른 소듐 지르코네이트의 결정상을 XRD 분석을 통해 확인한 결과이다. (A) 졸-겔법으로 합성한 소듐 지르코네이트 (B) 고상법으로 합성한 소듐 지르코네이트

도 3은 pH에 따른 소듐 지르코네이트의 결정상을 비교한 이미지이다. (A) pH에 따른 흡착 속도 비교 (B) pH에 따른 결정상 비교

도 4는 졸-겔 방법을 통해 합성한 소듐 지르코네이트를 823K에서 다양한 이산화탄소 분압에 따라 이산화탄소 흡착 성능을 TGA 분석을 통해 확인한 그래프이다.

도 5는 소듐 지르코네이트의 흡착 성능을 비교한 그래프이다. (A) 졸-겔법과 고상법의 흡착성능 비교 (B) 졸-겔법과 고상법의 연속 흡/탈착 공정 비교

도 6은 TGA를 통해 졸-겔 방법에서 이용되는 요소와 구연산의 역할을 비교한 그래프이다. (A) 요소와 구연산의 유무에 따른 소듐 지르코네이트의 온도에 따른 붕괴율 비교 (B) 요소 유무에 따른 소듐 지르코네이트의 에너지 비교 (C) 요소 유무에 따른 구연산을 함유한 소듐 지르코네이트의 에너지 비교

도 7은 졸-겔 방법에서 이용되는 구연산의 효과를 비교한 그래프이다. (A) 구연산의 농도에 따라 형성되는 소듐 지르코네이트의 결정상 비교 (B) 구연산의 농도에 따른 흡착 속도 비교

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 본 발명에서는 고온에서 이산화탄소 흡착 성능을 가지는 흡착제를 개발하기 위해, 고상법을 통해 합성되는 기존의 흡착제의 합성방법과는 달리 졸-겔법을 통해 알칼리금속 염 및 지르코니아 염을 혼합하여 금속 지르코네이트를 합성하였고, 이를 기반으로 하는 이산화탄소 포집용 흡착제를 제작하였다. 합성된 흡착제를 이산화탄소와 반응한 결과, 기존의 흡착제와 달리 고온에서도 이산화탄소 흡착능이 뛰어난 것을 확인할 수 있었다.
- [0014] 따라서, 본 발명은 일 관점에서, (a) 알칼리금속 염 또는 알칼리토금속 염; 지르코니아 염; 및 착화제 (complexing agent) 또는 수화제(hydrolysis agent)를 물에 녹여 pH를 조절한 다음, 가열하여 겔을 형성하는 단계; (b) 상기 겔을 건조시키는 단계; 및 (c) 상기 건조된 겔을 분쇄하고 소성시키는 단계를 포함하는 졸-겔을 통한 금속 지르코네이트 기반 이산화탄소 포집용 흡착제의 제조방법에 관한 것이다.
- [0015] 본 발명에 있어서, 상기 알칼리금속 염 또는 알칼리토금속 염 및 지르코니아 염은 각각 알칼리금속 질산염 또는 알칼리토금속 질산염 및 지르코니아 질산염인 것을 특징으로 할 수 있지만, 이에 국한되는 것은 아니다.
- [0016] 본 발명에 있어서, 상기 착화제 또는 수화제는 구연산(citric acid), 요소(urea), 카복실레이트(carboxylate) 계열 화합물 및 리간드(ligand) 형성 화합물에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 할 수 있지만, 이에 국한되는 것은 아니다.
- [0017] 본 발명에 있어서, 상기 착화제 또는 수화제는 구연산 또는 요소인 것이 바람직하다.
- [0018] 본 발명에 있어서, 상기 카복실레이트 계열 화합물은 아세트산인 것을 특징으로 할 수 있지만, 이에 국한되는 것은 아니다.
- [0019] 본 발명에 있어서, 상기 리간드 형성 화합물은 질산인 것을 특징으로 할 수 있지만, 이에 국한되는 것은 아니다.
- [0020] 본 발명에서, 졸-겔법은 알콕시드 등을 가수분해하여 얻어지는 졸에서 겔을 거쳐 유리나 무기 산화물 분체를 조제하는 방법을 의미한다. 졸을 탈수·탈용매한 후, 용기에 넣고, 기판에 도포하여 섬유상으로 방사하는 등의 방법으로 건조 겔로 하여 이것을 소결한다. 졸-겔법의 장점은 종래 법으로는 얻을 수 없는 화학조성이 얻어지고, 원자의 오더로 균질한 고체가 얻어지며, 고순도의 것이 얻어진다. 졸-겔법은 입자 형태를 제어할 수 있는(초미립자의 작성), 비교적 저온의 공정이다.
- [0021] 본 발명에서, 착화제(complexing agent)는 금속 이온과 결합하여 착화합물을 형성하는 물질을 의미한다. 착화제는 배위능(配位能)을 지닌 원자(예를 들면 질소, 산소, 황, 플루오르 등)를 적어도 하나 이상 포함하여야 하며, 일반적으로 시안화칼륨 등과 같이 한자리 리간드를 갖는 것과, EDTA 등과 같이 여러자리 리간드를 갖는 킬레이트 시약으로 나누어진다.
- [0022] 본 발명에서, 구연산(citric acid, C₆H₈O₇)은 분자량이 192인 물질로, 하이드록시기(-OH)를 가지는 다염기 카복실산의 하나로 덜 익은 귤, 레몬에 특히 많고, 사탕무, 많은 꽃이나 식물의 종자, 과즙 중에 유리된 상태로 포함된다. 본 발명에서 구연산은 착화제로서 작용하여, 금속 지르코네이트에 착화물 구조를 증가시켜 이산화탄소 흡수 성능 향상에 도움을 주는 역할을 한다. 또한, 구연산을 사용함으로써, 흡착제의 구조를 형성하는 온도가

낮아진다.

- [0023] 본 발명에서, 요소(urea, $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$)는 분자량이 60.1인 물질로, 아미노산의 탈아미노에 의해 형성된 암모니아와 이산화탄소로부터 간에서 합성되는 성분이다. 본 발명에서 요소는 보다 큰 에너지를 발산하고, 낮은 에너지 상태에서 금속 지르코네이트의 형성을 보다 쉽게 만들어준다. 이외에도, 요소는 금속 지르코네이트의 입자를 균일하게 만들어준다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에서는, 졸-겔법을 이용하여 소듐 지르코네이트를 합성하기 위해 소듐 질산염, 지르코늄 질산염 수화물, 구연산, 요소를 분말 상태로 준비하였다. 각각의 몰 비율은 2 : 1 : 3 : 5로 맞춰 위의 분말들을 탈이온수에 녹였다.
- [0025] 본 발명에 있어서, 상기 알칼리금속 염 또는 알칼리토금속 염 : 지르코니아 염 : 착화제 또는 수화제의 몰비율은 0.5 ~ 3.5 : 0.05 ~ 1.95 : 1.5 ~ 4.5인 것을 특징으로 할 수 있지만, 이에 국한되는 것은 아니다.
- [0026] 본 발명에 있어서, 상기 알칼리금속은 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb) 및 세슘(Cs)으로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상이고, 알칼리토금속은 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr) 및 바륨(Ba)으로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 할 수 있으며, 바람직하게는 리튬 또는 나트륨을 사용하고, 더욱 바람직하게는 나트륨을 사용한다.
- [0027] 본 발명에서, 알칼리금속은 주기율표 1족에 속하는 원소로 은백색의 무른 금속이며 공기 중에서는 광택을 잃어버린다. 비중, 녹는점, 끓는점이 낮고 불꽃반응을 나타내며, 산소, 할로젠과 잘 화합한다.
- [0028] 본 발명에서, 알칼리토금속은 주기율표 2족에 속하는 원소로 은백색 또는 회색을 보이며 공기 중에서는 광택을 잃어버린다. 녹는점, 끓는점은 모두 알칼리금속보다 높고 비중도 크다. 2가의 양이온으로서의 화합물을 만들기 쉽고 이온화 경향이 크며, 화학적 성질이 활발하다. 수소, 질소, 산소, 염소 등과 직접 화합한다. 본 발명에서는 알칼리금속 염 또는 알칼리토금속 염의 상태로 지르코니아 염과 함께 합성하여 금속 지르코네이트를 형성하며, 더욱 바람직하게는 알칼리금속 질산염 또는 알칼리토금속 질산염 및 지르코니아 질산염의 형태로 사용된다.
- [0029] 본 발명의 다른 실시예에서는, 소듐 지르코네이트의 흡착 성능에 도움이 되는 모노클리닉 결정상을 더 많이 합성하기 위해, 소듐 질산염과 지르코니아 질산염 분말을 탈이온수에 녹여 혼합하는 과정에서 pH를 조절하였다. 그 결과, pH가 낮은 영역에서 합성된 소듐 지르코네이트일수록 보다 많은 모노클리닉 결정상을 확인할 수 있었다(도 3).
- [0030] 본 발명에 있어서, 상기 pH 조절 영역은 pH 2 ~ pH 10인 것을 특징으로 할 수 있으며, 바람직하게는 pH 2 ~ pH 7에서 합성될 수 있고, 더욱 바람직하게는 pH 2에서 합성될 수 있다.
- [0031] 본 발명의 또 다른 실시예에서는, 전구체들이 용해되어 있는 탈이온수 용액을 373K로 가열하여 겔을 형성하였고, 형성된 겔을 오븐에서 건조하였고, 건조된 겔을 1073K에서 분해하고 소성하였다.
- [0032] 본 발명에 있어서, 상기 겔 형성온도는 320K ~ 420K인 것을 특징으로 할 수 있으며, 바람직하게는 343K ~ 373K에서 겔을 형성할 수 있다.
- [0033] 본 발명에 있어서, 상기 소성온도는 773K ~ 1500K인 것을 특징으로 할 수 있으며, 바람직하게는 973K ~ 1073K에서 금속 지르코네이트를 소성할 수 있다.
- [0034] 본 발명의 또 다른 실시예에서는, 졸-겔 방법을 통해 소듐 지르코네이트를 합성하고, 소듐 지르코네이트의 BET 표면적, 결정 크기를 측정하고 모노클리닉(monoclinic)과 헥사고날(hexagonal) 결정상들의 비율을 계산해 보았다. 그 결과, 표면적은 $5.36 \text{ m}^2/\text{g}$, 결정크기는 51 nm, 모노클리닉 결정상/헥사고날 결정상은 1.11의 비율인 것을 확인할 수 있었다(표 1).
- [0035] 본 발명은 다른 관점에서, 상기 방법에 의해 제조되고, $5.3 \text{ m}^2/\text{g} \sim 7.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적 및 30 nm ~ 70 nm의 결정크기를 가지고, 모노클리닉(monoclinic) 결정상/헥사고날(hexagonal) 결정상의 비율이 1.00 ~ 2.00인 금속 지르코네이트 기반 이산화탄소 포집용 흡착제에 관한 것이다.
- [0036] 본 발명에서, 모노클리닉(monoclinic) 결정상은 단사결정(單斜結晶)이라고도 불리며, 7개의 결정계 중, 1축 방향으로만 2회 축을 갖거나 1축에 수직인 거울면이 있는 결정계를 의미한다.
- [0037] 본 발명에서, 헥사고날(hexagonal) 결정상은 육방정계(六方晶系)라고도 불리며, 한 평면상에서 서로 60° 로 교

차하는 3개의 수평축, 그리고 이들과 직교하면서 길이가 다른 수직축을 가진 결정계를 의미한다.

[0038] 본 발명의 또 다른 실시예에서는, 합성한 소듐 지르코네이트의 이산화탄소 흡착 성능을 확인하기 위해 823K에서 다양한 이산화탄소 분압에 따른 흡착 성능을 분석하였다. 그 결과, 0.05bar의 매우 낮은 이산화탄소 분압에서도 높은 이산화탄소 흡착능이 유지되는 것을 확인할 수 있었다(도 4).

[0039] 따라서, 본 발명은 또 다른 관점에서, 상기 흡착제를 이산화탄소 함유 가스와 접촉시키는 것을 특징으로 하는 이산화탄소의 흡착방법에 관한 것이다.

[0040] 본 발명에 있어서, 상기 이산화탄소 함유 가스의 온도는 473K ~ 1073K인 것을 특징으로 할 수 있지만, 이에 국한되는 것은 아니다.

[0041] 본 발명에 있어서, 상기 이산화탄소의 분압은 0.05bar ~ 1.00bar인 것을 특징으로 할 수 있지만, 이에 국한되는 것은 아니다.

[0042] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0043] **실시예 1 : 소듐 지르코네이트($\text{Na}_2\text{ZrO}_3\text{-C}$)의 합성**

[0044] 졸-겔 방법을 이용하여 소듐 지르코네이트를 합성하기 위한 전구체로서 소듐 질산염, 지르코늄 질산염 수화물, 구연산, 요소를 분말 상태로 준비하였다. 각각의 몰 비율은 2 : 1 : 3 : 5로 위의 분말들을 탈이온수에 녹여 pH를 2로 조절하였다. 전구체들이 충분히 섞일 수 있도록 343K에서 3시간 동안 가열하였다. 그 후에, 373K에서 수용액을 가열하여 겔 형태가 될 때까지 물을 증발시켰다. 겔이 형성되면 오븐에 넣어 393K에서 하루 동안 건조시켰다. 마지막으로, 건조된 분말을 곱게 갈아, 1073K에서 6시간 동안 공기 조성에서 소성시켰다.

[0045] **비교예 1 : 고상법을 통한 소듐 지르코네이트($\text{Na}_2\text{ZrO}_3\text{-S}$)의 합성**

[0046] 졸-겔방법을 통해 합성된 소듐 지르코네이트의 특성과 비교분석하기 위해 고상법으로 소듐 지르코네이트를 추가 합성하였다. 이를 위해 소듐 탄산염, 지르코니아를 분말 상태로 준비하였다. 각각의 몰 비율은 2 : 1로 분말들을 섞은 후, 1073K에서 6시간 동안 공기 조성에서 소성시켰다.

[0047] **실시예 2-1 : 소듐 지르코네이트의 결정 분석**

[0048] 실시예 1에서 합성한 소듐 지르코네이트의 BET 표면적, 결정 크기를 측정하고 모노클리닉(monoclinic)과 육사고각(hexagonal) 결정상들의 비율을 계산하였다. BET 표면적은 77K에서 질소 흡착 분석을 통하여 계산하였고, 결정 크기는 XRD(X-Ray Diffraction) 분석 후 셰러(Scherrer) 방정식을 이용하여 계산하였다. 모노클리닉 결정상은 XRD에서 38.8° 의 특성 피크(peak)를 갖고, 육사고각 결정상은 16.3° 의 특성 피크를 가지므로, 이 두 피크의 비율을 확인하는 것을 통해 합성한 소듐 지르코네이트의 결정상을 확인할 수 있다. 분석 결과에 따르면 졸-겔 방법을 통해 합성한 소듐 지르코네이트의 경우, 고상법을 통해 합성한 소듐 지르코네이트보다 모노클리닉 결정상을 더 많이 포함하고 있는 것을 확인할 수 있었다(표 1).

표 1

[0049] 졸-겔 방법($\text{Na}_2\text{ZrO}_3\text{-C}$)과 고상법($\text{Na}_2\text{ZrO}_3\text{-S}$)을 통해 합성한 소듐 지르코네이트의 BET 표면적, 결정 크기 및 결정상을 결정하는 특성 peak 비율

Sample	Textural property		I (38.8°) / I (16.3°)
	Surface area (m ² /g)	Crystallite size (nm)	Calcination temperature
			1073 K
Na ₂ ZrO ₃ -C	5.36	51	1.11
Na ₂ ZrO ₃ -S	1.51	89	0.94

[0050] **실시예 2-2 : 소성 온도에 따른 소듐 지르코네이트 결정상 확인**

[0051] 소듐 지르코네이트의 결정상을 각각 다른 소성 온도에서 XRD 분석을 통해 확인하였다. 그 결과, 소성 온도에 따라 확연히 다른 결정상이 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 873K에서 소성하였을 때, 지르코니아의 결정상은 확인되나, 소듐 지르코네이트의 결정상은 발견되지 않았다. 973K 이상의 온도에서 소성하였을 때, 소듐 지르코네이트의 결정상이 발견되며, 이는 소듐 지르코네이트를 합성하기 위해서는 973K 이상의 온도를 필요로 하는 것을 의미한다. 또한, 1073K의 온도에서 소성하였을 때, 가장 순수한 소듐 지르코네이트 결정을 얻을 수 있었다. 또한 피크 인텐시티(peak intensity)의 비율(ratio)을 비교해본 결과, 졸-겔법으로 만든 소듐 지르코네이트가 고상법으로 만든 소듐 지르코네이트보다 모노클리닉 결정상을 더 많이 포함하는 것을 확인할 수 있었다(도 2).

[0052] **실시예 2-3 : 소듐 지르코네이트의 결정상 조절 방법**

[0053] 소듐 지르코네이트의 흡착 성능에 도움이 되는 모노클리닉 결정상을 더 많이 합성하기 위해, 소듐 질산염과 지르코니아 질산염 분말을 탈이온수에 녹여 혼합하는 과정에서 pH를 조절하여 소듐 지르코네이트의 결정상을 확인하였다. 그 결과, pH가 낮은 영역에서 합성된 소듐 지르코네이트에서 보다 많은 모노클리닉 결정상을 확인할 수 있었고, 그에 따라 이산화탄소의 흡착 성능이 향상되는 것을 확인하였다(도 3). 이는 소듐 지르코네이트가 모노클리닉 결정상을 많이 포함할수록 이산화탄소의 흡착 성능이 향상되는 것을 의미한다.

[0054] **실시예 3-1 : 이산화탄소 분압별 흡착 성능 확인**

[0055] 소듐 지르코네이트의 이산화탄소 흡착 성능을 확인하기 위해, 각기 다른 이산화탄소 분압에서 이산화탄소의 흡착 성능을 TGA(thermogravimetric analysis) 분석을 통해 확인하였다. 그 결과, 이산화탄소 분압이 감소함에 따라 이산화탄소 흡착 속도 및 흡착능이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 0.25bar까지 비교적 빠른 이산화탄소 흡착 속도 및 높은 이산화탄소 흡착능이 유지되는 것을 확인할 수 있었고, 0.05bar의 매우 낮은 이산화탄소 분압에서도 높은 이산화탄소 흡착능이 유지되는 것을 확인할 수 있었다(도 4).

[0056] **실시예 3-2 : 이산화탄소의 연속 흡/탈착 성능 확인**

[0057] 소듐 지르코네이트의 연속 흡착 안정성을 확인하기 위해, 823K, 1bar의 이산화탄소 분위기에서 이산화탄소를 흡착하고, 1053K, 1bar의 질소 분위기에서 이산화탄소를 탈착하는 조건으로 10회의 연속 흡/탈착 과정을 수행하였다. 그 결과, 졸-겔 방법으로 합성된 소듐 지르코네이트는 고상법으로 합성된 소듐 지르코네이트에 비해 흡착 성능이 크게 향상되었고(최대 흡착능 20wt%), 흡착속도 또한 증대됨을 확인할 수 있었다. 또한, 연속적인 흡/탈착 공정에서 졸-겔 방법을 통해 합성한 소듐 지르코네이트는 고상법으로 합성된 소듐 지르코네이트에 비해 빠른 연속 흡/탈착 속도를 보였고 이는 재생이 쉽다는 장점을 가진다고 할 수 있다(도 5).

[0058] **실시예 4 : 졸-겔 합성방법에서 이용하는 요소(urea)와 구연산(citric acid)의 효과 확인**

[0059] 졸-겔 방법으로 소듐 지르코네이트를 합성할 때 이용한 요소와 구연산의 효과를 살펴보기 위해, TGA 분석을 수행하였다. 그 결과, 졸-겔 방법에 요소를 이용할 경우, 보다 큰 에너지를 발산하여, 낮은 에너지 상태에서 소듐 지르코네이트의 형성을 보다 쉽게 만들어주는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 구연산을 이용할 경우, 소듐 지르코네이트를 기존의 고상법보다 낮은 온도에서 합성할 수 있었다(도 6). 추가로 각기 다른 농도의 구연산을 이용하여 소듐 지르코네이트를 합성하고 흡착 성능을 비교해보았다. 그 결과, 구연산의 농도가 높아질수록 소듐 지르코네이트의 흡착 성능이 향상되고, 흡착 속도도 빨라지는 것을 확인할 수 있었다(도 7). 이는 겔을 형성하는

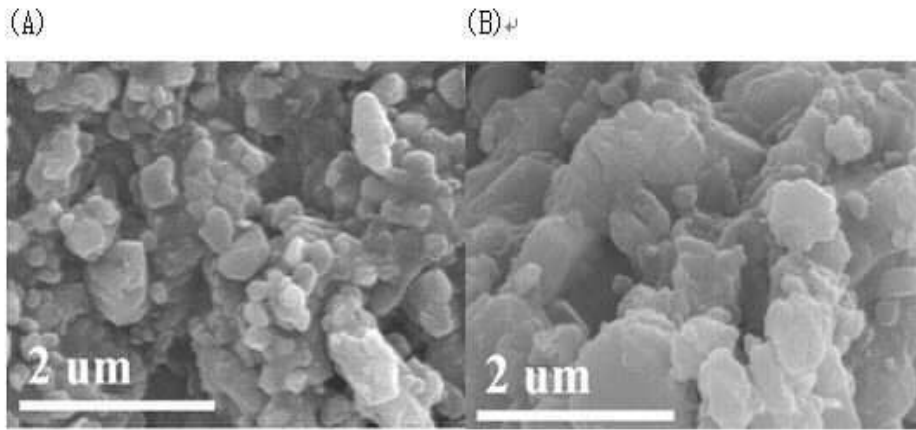
데 있어 구연산이 착화제(complex agent)로써 작용하는데, 착화물 구조가 증가할수록 이산화탄소의 흡착 성능이 향상한다는 점을 의미한다.

[0060]

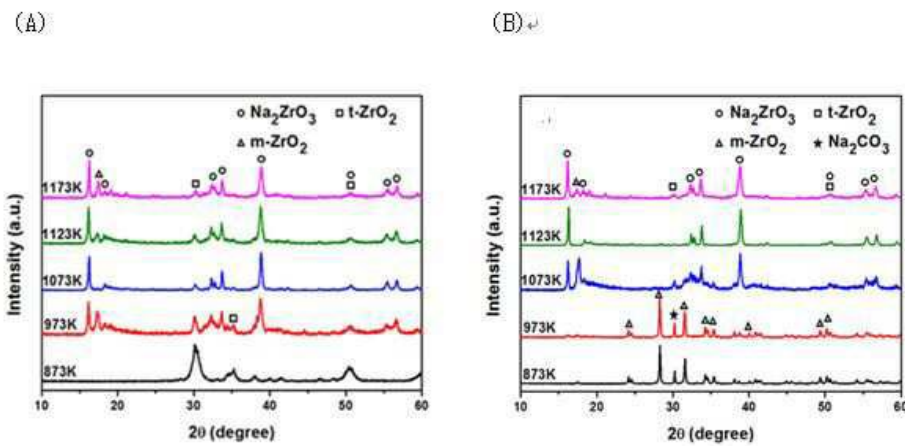
이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태 일뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

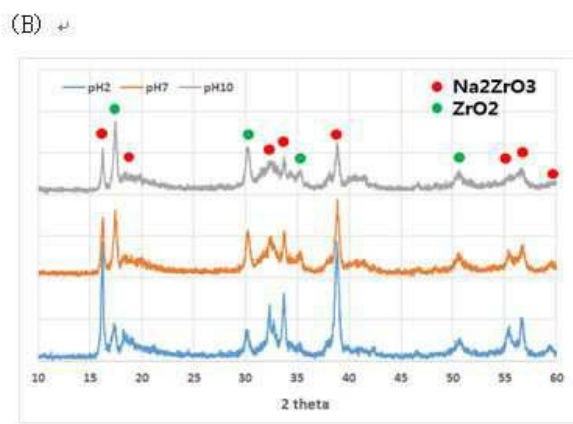
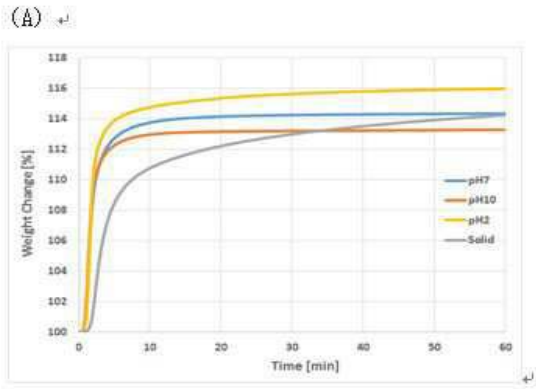
도면1



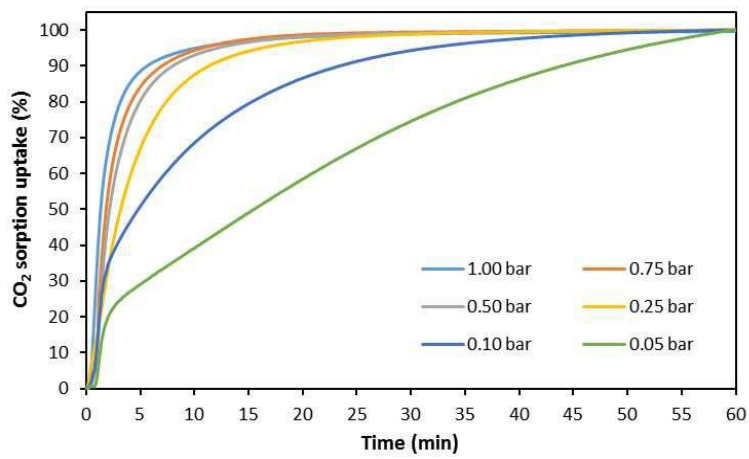
도면2



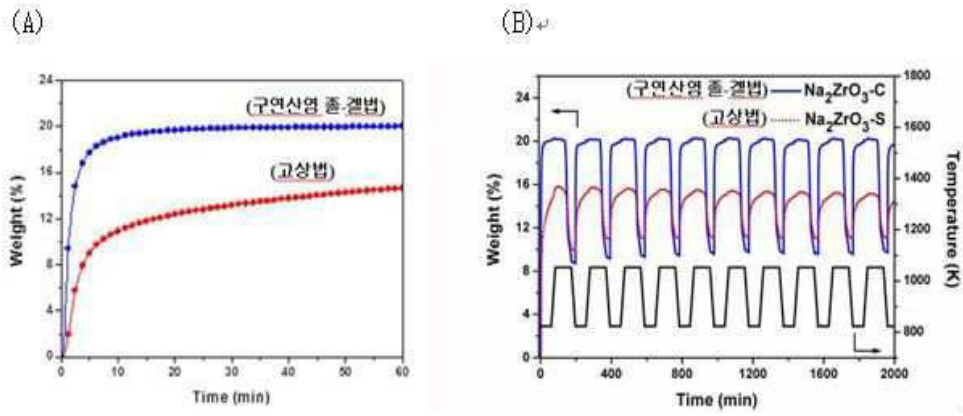
도면3



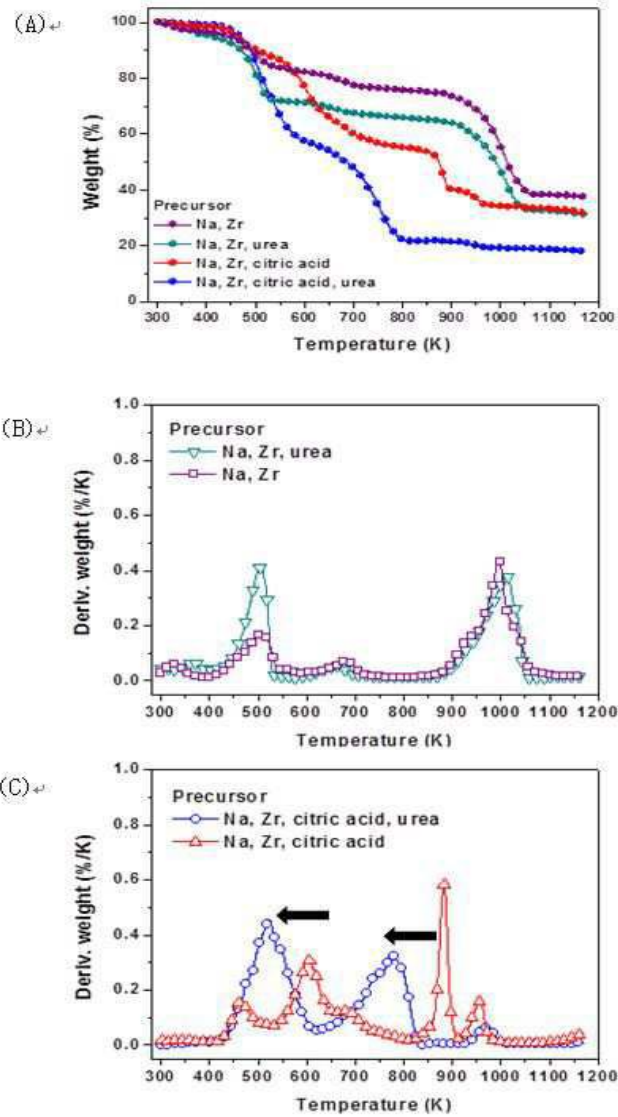
도면4



도면5

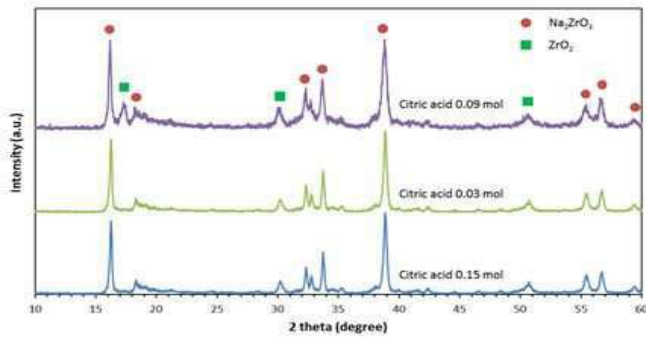


도면6



도면7

(A)



(B)

