(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0121679
(43) 공개일자 2019년10월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/04 (2006.01) *B01D 53/02* (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/041 (2013.01)
B01D 53/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0122931
(22) 출원일자 2018년10월16일
심사청구일자 2018년10월16일
(30) 우선권주장
1020180045213 2018년04월18일 대한민국(KR)

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(72) 발명자
황성주
서울특별시 마포구 토정로 167, 108동 1301호(창전동, 해모로아파트)
조윤경
서울특별시 서대문구 신촌로 189, 616호(대현동)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

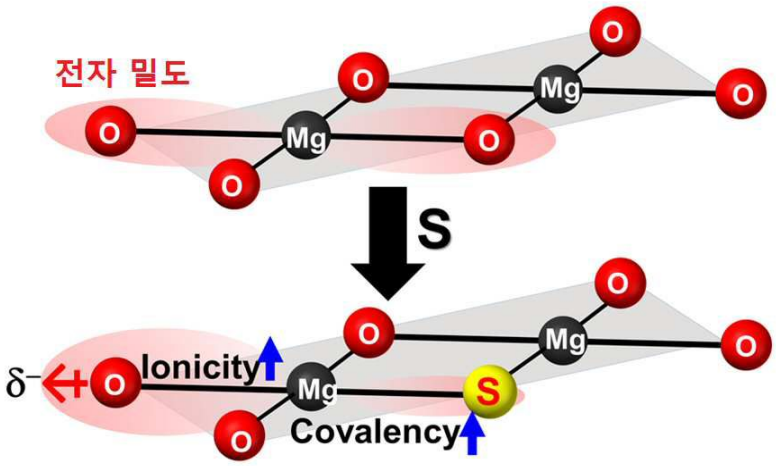
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **이산화탄소 흡착제 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

황이 도핑된 층상 이중층 산화물 나노복합체를 포함하는 이산화탄소 흡착제 및 상기 이산화탄소 흡착제의 제조 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 20/045 (2013.01)
B01J 20/28007 (2013.01)
B01D 2253/1124 (2013.01)
B01D 2253/1128 (2013.01)
B01D 2253/30 (2013.01)
B01D 2257/504 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

황이 도핑된 층상 이중층 산화물 나노복합체를 포함하는, 이산화탄소 흡착제.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 층상 이중층 산화물은 $M^{1}O/M^{1}'M^{2}_{2}O_{4}$로서 표시되는 것이고,

여기서, M^{1} 및 M^{1}'는 각각 Mg, Ca, Zn, Ni, Mn, Co, Fe, Cu, Cd, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것이고, M^{2}는 Al, Fe, Cr, Mn, Ga, Co, Ni, Sc, La, V, Sb, Y, In, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것인, 이산화탄소 흡착제.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 층상 이중층 산화물은 $MgO/MgAl_{2}O_{4}$ 복합체를 포함하는 것인, 이산화탄소 흡착제.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 이산화탄소 흡착은 상기 $M^{1}O/M^{1}'M^{2}_{2}O_{4}$로서 표시되는 층상 이중층 산화물에 포함된 $M^{1}O$ 부분에서 일어나는 것인, 이산화탄소 흡착제.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 황 도핑에 의하여 상기 나노복합체의 표면에 형성되는 상기 M^{1} 금속-황 결합을 포함하는 것인, 이산화탄소 흡착제.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 나노복합체는 마이크로동공 및 메조동공을 포함하는 것인, 이산화탄소 흡착제.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 황 도핑 양에 따라 이산화탄소 흡착 용량이 조절되는, 이산화탄소 흡착제.

청구항 8

층상 이중층 수산화물(LDH) 전구체를 황-함유 기체 분위기 하에서 열처리하여 황-도핑된 층상 이중층 산화물 나노복합체를 수득하는 것

을 포함하는, 이산화탄소 흡착제의 제조 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 층상 이중층 수산화물 전구체는 하기 화학식 1로서 표시되는 것이고,

상기 층상 이중층 산화물은 $M^1O/M^1{}'M^2{}_2O_4$로서 표시되는 것인, 이산화탄소 흡착제의 제조 방법:

[화학식 1]

$[M^1{}_{(1-x)}M^2{}_x(OH^-)_2]^{x+}[(A^{n-})_{x/n}\cdot yH_2O]^{x-}$;

상기 식에 있어서,

M^1은 +2가의 금속 양이온으로서, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것이고,

M^2는 +3가의 금속 양이온으로서, Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Ga^{3+}, Co^{3+}, Ni^{3+}, Sc^{3+}, La^{3+}, V^{3+}, Sb^{3+}, Y^{3+}, In^{3+}, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것이고,

A^{n-}는 Cl^-, Br^-, 질산 이온(NO_3^-), CO_3^{2-}, SO^{2-}, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 음이온이고,

$0<x<1$이고,

n은 1 내지 3의 정수이고,

y는 0.1 내지 15의 수임.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 층상 이중층 수산화물 전구체는 Mg-Al-LDH를 포함하는 것인, 이산화탄소 흡착제의 제조 방법.

청구항 11

제 8 항에 있어서,

상기 황-함유 기체는 CS_2인 것인, 이산화탄소 흡착제의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본원은, 황이 도핑된 층상 이중층 산화물 나노복합체를 포함하는 이산화탄소 흡착제 및 상기 이산화탄소 흡착제

의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 연료 가스의 저장과 온실 가스의 격리에 모두 적용되는 효율적인 가스 흡착제의 개발을 위한 많은 연구 활동이 있다. 흡착제를 이용한 CO_2 온실 가스의 복원(restoration)은 대기 중 이산화탄소의 수준을 조절하고 심화되는 기후 변화의 위협을 완화하는 효과적인 방법을 제공할 수 있다. 집중적인 연구 노력의 성과로서, 제올라이트계 물질들, 금속-무기 구조체(MOF) 화합물들, 및 금속 산화물 및 금속 수산화물을 포함하는 염기성 무기 고체들과 같은 몇 가지 유형의 가스 흡착제가 개발되었다. 고체 표면에서의 CO_2 흡착이 물리적 흡착 및/또는 화학 흡착을 통해 일어난다는 사실을 고려하면, 고체 흡착제의 기체 흡수율, 표면적, 동공의 크기 및 분포, 및 목표 기체 분자에 대한 반응성과 같은 몇 가지 요인이 있다. 제올라이트 물질은 명확한 미세 다공성 구조 및 넓은 표면적을 보유하지만, 이러한 물질들은 CO_2 분자에 대한 낮은 반응성 및 동공의 크기 및 분포의 제한된 제어가능성과 같은 몇 가지 단점을 가지고 있다. 제올라이트 관련 물질과 비교하여, MOF 화합물은 보다 큰 표면적 및 CO_2에 대한 보다 나은 반응성을 나타내지만 유기 부분의 존재는 상기 물질들의 열적 및 화학적 안정성을 심각하게 저하시킨다. 주로 흡착 메커니즘을 통해 CO_2 흡착제로 작용하는 미세 다공성 물질과 달리 금속 산화물 및 금속 수산화물과 같은 염기성 무기 고체는 화학 흡착 메커니즘으로서 CO_2 분자를 흡착할 수 있다. 유망한 이산화탄소 흡착성을 갖는 염기성 층상 이중층 산화물 나노복합체는 고온에서 층상 이중층 수산화물 (LDH)의 열처리에 의해 합성될 수 있다. LDH의 화학적 조성의 높은 다양성은 상기 물질이 맞춤 기능성을 갖는 금속 산화물 기반 CO_2 흡착제로서 유용한 전구체가 되도록 한다. 금속 산화물의 CO_2 흡착성을 더 향상시키기 위해, 나노구조체 형성 및 복합체 형성과 같은 많은 전략들이 연구되었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) KR 10-1808554 B

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본원은 황이 도핑된 층상 이중층 산화물 나노복합체를 포함하는 이산화탄소 흡착제 및 상기 이산화탄소 흡착제의 제조 방법을 제공하고자 한다.

[0005] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본원의 제 1 측면은, 황이 도핑된 층상 이중층 산화물 나노복합체를 포함하는, 이산화탄소 흡착제를 제공한다.

[0007] 본원의 제 2 측면은, 층상 이중층 수산화물(LDH) 전구체를 황-함유 기체 분위기 하에서 열처리하여 황-도핑된 층상 이중층 산화물 나노복합체를 수득하는 것을 포함하는, 이산화탄소 흡착제의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0008] 본원의 구현예들에 따르면, 황 도핑을 통한 결합 염기도의 미세 조정에 의해 금속 산화물의 CO_2 흡수율을 최적화하는 신규한 화학적 방법을 제공한다. 밀도 함수 이론 (density functional theory) 계산은 (금속-황) 결합(bond)의 도입(incorporation) 시 결합 염기도(bond basicity)와 CO_2에 대한 결합 에너지의 증가를 예측한다. CS_2 흐름 하에서 Mg-Al-층상 이중층 수산화물 (LDH)의 열처리에 의해 $MgO/MgAl_2O_4$ 층상 이중층 산화물(LDO)의 형성뿐만 아니라 (금속-황) 결합의 도입을 달성할 수 있다. 황 도핑은 LDO의 결정 형태와 표면적에 거의 영향을 미치지 않지만, (Mg-S) 결합의 형성을 통한 LDO 물질의 CO_2 흡착능과 표면 염기도를 현저히 향상시키며, 이것은

금속 산화물의 CO_2 흡착능에 대한 (금속-황) 결합의 유익한 효과를 강조한다. 상기 황 도핑 시 CO_2 흡착 활성의 향상은 인접한 (금속-황) 결합과의 경쟁에 기인한 (금속-황) 공유결합도(bond covalency)의 감소와 이로 인한 산소의 염기도의 증가로 이해될 수 있다. 본원의 구현예들은 황 도핑을 통한 금속 산화물 결합 특성의 미세 조정이 CO_2 흡착제로서의 금속 산화물의 기능성을 최적화하기 위한 새롭고 효율적인 방법을 제공한다는 것을 명확하게 증명한다.

[0009] CO_2의 화학 흡착은 금속 산화물의 염기성과 산소 이온의 전자 밀도에 크게 의존한다는 것을 고려하면, (금속-산소) 결합의 이온 특성의 향상은 산소에서의 전자 밀도 증가를 통해 염기성 금속 산화물의 CO_2 흡착능을 향상시킬 수 있다. 금속 산화물 매트릭스 내 (금속-황) 공유결합의 추가 도입은 결합 경쟁에 있어서 인접한 (금속-산소) 결합의 이온성을 향상시키고 따라서 금속 산화물의 CO_2 흡착성을 향상시키는데 효과적이다. 따라서, 황 도핑에 의한 (금속-산소) 결합의 화학적 특성의 미세 조정은 효율적인 금속 산화물 기반 CO_2 흡착제를 탐색하는 효과적인 방법을 제공할 수 있다. 음이온 도핑을 이용한 화학 결합의 미세 조절을 통한 CO_2 흡수율의 최적화에 대한 다른 연구는 종래에는 없었던 것으로 파악된다.

[0010] 본원의 구현예들에서는 황 도핑과 함께 (금속-산소) 결합의 화학적 특성의 미세 조정을 통해 금속 산화물의 CO_2 흡착성을 최적화하기 위한 새로운 화학적 방법론을 제공한다. LDO의 결합 특성과 CO_2 흡착 에너지에 미치는 황 도핑의 영향은 밀도 함수 이론(DFT) 계산을 이용하여 연구된다. 본원에 따른 황 도핑된 $MgO/MgAl_2O_4$의 LDO 나노결정은 CS_2 흐름 하에서 Mg-Al-LDH의 열처리에 의해 합성될 수 있다. 화학 결합 특성, 표면 염기도, 및 금속 산화물의 CO_2 흡착능에 대한 (금속-황) 결합의 도입 효과가 결정 구조 및 형태의 변형과 함께 체계적으로 조사된다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, 인접한 (Mg-O) 및 (Mg-S) 결합 사이의 결합 경쟁에 대한 도식 모델을 나타낸 것이다.

도 2는, 본원의 일 실시예에 있어서, MgO 및 MgO-S에 대한 CO_2 및 CO_3^{2-}의 DFT 계산 흡착 에너지를 나타낸 그래프이다.

도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, MgO 상에서 화학적 흡착된 CO_2의 계산된 최종 기하학 구조의 수퍼셀 모델의 (A) 상면도 및 (B) 측면도이다.

도 4는, 본원의 일 실시예에 있어서, 혼합된 금속 산화물 나노복합체들의 황 도핑에 대한 개략도이다.

도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, 초기 Mg-Al-LDH 및 이의 하소된 유도체들인 (a) MAOS0, (b) MAOS2, (c) MAOS4, (d) MAOS6, (e) MAOS8, 및 (f) MAOS10 나노복합체의 분말 XRD 패턴으로서, 원 및 삼각형은 각각 MgO 및 $MgAl_2O_4$ 상(phase)의 브래그 반사를 나타낸다.

도 6은, 본원의 일 실시예에 있어서, 초기 Mg-Al-LDH 및 이의 하소된 유도체들인 MAOS0, MAOS2, MAOS4, MAOS6, MAOS8, MAOS10에 대한 FE-SEM 및 TEM 이미지이다.

도 7은, 본원의 일 실시예에 있어서, 하소하는 동안 결정 형태 변화의 개략도이다.

도 8은, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) MAOS0, (b) MAOS2, (c) MAOS4, (d) MAOS6, (e) MAOS8, 및 (f) MAOS10의 마이크로 라만 스펙트럼과 기준(reference)으로서 (g) MgO, (h) Na_2SO_3, (i) $MgSO_4$, 및 (j) MgS의 마이크로 라만 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 9는, 본원의 일 실시예에 있어서, 황 도핑 시 MgO의 화학적 결합의 결과를 나타낸 것이다.

도 10은, 본원의 일 실시예에 있어서, 초기 Mg-Al-LDH 및 이의 하소된 유도체들인 (a) MAOS0, (b) MAOS2, (c) MAOS4, (d) MAOS6, (e) MAOS8, 및 (f) MAOS10, 및 기준으로서 (g) MgS에 대한 S 1s XPS 데이터이다.

도 11은, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) MAOS0, (b) MAOS2, (c) MAOS4, (d) MAOS6, (e) MAOS8, 및 (f)

MAOS10, 및 기준으로서 (g) MgO, (h) MgS, 및 (i) $MgAl_2O_4$에 대한 Mg K-엣지 XANES 스펙트럼이다.

도 12는, 본원의 일 실시예에 있어서, 도 11에 대응 확대 스펙트럼이다.

도 13은, 본원의 일 실시예에 있어서, MAOS0 및 이의 CS_2 처리된 유도체들인 MAOS2, MAOS4, MAOS6, MAOS8, 및 MAOS10에 대한 N_2 흡-탈착 등온선이다.

도 14는, 본원의 일 실시예에 있어서, MAOS0 및 이의 CS_2 처리된 유도체들인 MAOS2, MAOS4, MAOS6, MAOS8, 및 MAOS10에 대하여 BJH 법에 기초하여 도 13의 N_2 흡-탈착 등온선을 이용하여 계산된 메조동공 크기 분포를 나타낸 그래프이다.

도 15는, 본원의 일 실시예에 있어서, MAOS0 및 이의 CS_2 처리된 유도체들인 MAOS2, MAOS4, MAOS6, MAOS8, 및 MAOS10에 대해 300℃에서 측정한 CO_2 흡착 등온선이다.

도 16은, 본원의 일 실시예에 있어서, (A) MgO 및 (B) S-도핑된 MgO의 최적화된 기하학 구조를 나타낸 것이다.

도 17은, 본원의 일 실시예에 있어서, MgO 상에서 물리적 흡착된 CO_2의 계산된 최종 기하학 구조의 수퍼셀 모델의 (A) 상면도 및 (B) 측면도; 및 MgO 상에 화학적 흡착된 CO_2의 계산된 최종 기하학 구조의 수퍼셀 모델의 (C) 상면도 및 (D) 측면도이다.

도 18은, 본원의 일 실시예에 있어서, MgO-S 상에서 물리적 흡착된 CO_2의 계산된 최종 기하학 구조의 수퍼셀 모델의 (A) 상면도 및 (B) 측면도이다.

도 19는, 본원의 일 실시예에 있어서, MAOS 나노복합체들의 원소 맵(e lemental map) 이미지이다.

도 20은, 본원의 일 실시예에 있어서, 0℃에서의 MAOS6 및 MAOS0의 CO_2 흡착 등온선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0013] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0014] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0015] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0016] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[0017] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.

[0018] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0019] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.

[0020] 본원 명세서 전체에서, 약칭 "MAOS"는 마그네슘(Mg) 및 알루미늄(Al)을 포함하는 층상 이중층 산화물(layered

double oxide, LDO)인 $MgO/MgAl_2O_4$ 복합체에 황(S)이 도핑된 나노복합체를 의미한다. 단, 약칭 "MAOSO"는 황이 도핑되지 않은 Mg-Al-LDO 복합체($MgO/MgAl_2O_4$)를 의미한다.

[0022] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0024] 본원의 제 1 측면은, 황이 도핑된 층상 이중층 산화물(layered double oxide, LDO) 나노복합체를 포함하는, 이산화탄소 흡착제를 제공한다.

[0025] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 이중층 산화물은 $M^1O/M^1'M^2_2O_4$로서 표시되는 복합체를 포함하는 것이고, 여기서, M^1 및 M^1'는 각각 Mg, Ca, Zn, Ni, Mn, Co, Fe, Cu, Cd, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것이고, M^2는 Al, Fe, Cr, Mn, Ga, Co, Ni, Sc, La, V, Sb, Y, In, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0026] 예를 들어, 상기 층상 이중층 산화물은 $MgO/MgAl_2O_4$ 복합체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 이중층 산화물은 M^1O 나노결정 입자를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 M^1O 나노결정 입자는 약 3.5 nm 내지 약 5 nm의 범위의 크기를 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 M^1O 나노결정 입자의 크기는 약 3.5 nm 내지 약 5 nm, 약 3.6 nm 내지 약 4.9 nm, 약 3.7 nm 내지 약 4.8 nm, 약 3.8 nm 내지 약 4.7 nm, 약 3.9 nm 내지 약 4.6 nm, 약 4 nm 내지 약 4.5 nm, 약 4.1 nm 내지 약 4.4 nm, 또는 약 4.2 nm 내지 약 4.3 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 황 도핑 및 이산화탄소 흡착은 상기 층상 이중층 산화물 복합체의 M^1O 부분에서 일어나는 것일 수 있다. 상기 M^1O 부분은, 예를 들어, $MgO/MgAl_2O_4$ 복합체에 포함된 MgO 부분을 의미한다. 상기 $M^1O/M^1'M^2_2O_4$로서 표시되는 복합체에 있어서 (M^1 금속-산소) 결합의 이온 특성의 향상은 산소에서의 전자 밀도 증가를 통해 염기성 금속 산화물 M^1O 부분에서 CO_2 흡착능을 향상시킬 수 있다.

[0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 나노복합체는 상기 황 도핑에 의하여 상기 나노복합체의 표면에 형성되는 금속-황 결합을 포함하는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 따른 이산화탄소 흡착제는 금속-황 결합(bond)에 의해 결합 염기도(bond basicity)와 CO_2에 대한 결합 에너지가 증가될 수 있다. 금속 산화물 매트릭스 내 금속-황 공유결합의 추가 도입은 결합 경쟁에 있어서 인접한 (금속-산소) 결합의 이온성을 향상시키고, 따라서 금속 산화물의 CO_2 흡착성을 향상시킬 수 있다.

[0030] 황 도핑은 LDO의 결정 형태와 표면적에 거의 영향을 미치지 않지만, 금속-황 결합의 형성을 통해 LDO 물질의 CO_2 흡착능과 표면 염기도를 현저히 향상시킬 수 있다.

[0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 황 도핑 양에 따라 이산화탄소 흡착 용량이 조절될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 본원에 따른 이산화탄소 흡착제는 상기 황 도핑 양이 증가할수록 표면 염기도가 향상되어 이산화탄소 기체에 대한 흡착능이 향상되지만, 과량의 황이 도핑되는 경우, 상기 황-도핑된 층상 이중층 산화물 나노복합체의 표면적이 저하되어 이산화탄소 흡착능이 저하될 수 있다.

[0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 황 도핑 양은 상기 나노복합체 100 중량부에 대하여 약 5 중량부 내지 약 15 중량부일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 황 도핑 양은 상기 나노복합체 100 중량부에 대하여 약 5 중량부 내지 약 15 중량부, 약 5 중량부 내지 약 13 중량부, 약 5 중량부 내지 약 11중량부, 약 6 중량부 내지 약 10 중량부, 약 7 중량부 내지 약 9 중량부, 또는 약 7.5 중량부 내지 약 8.5 중량부일 수 있

으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 나노복합체는 마이크로동공 및/또는 메조동공을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0035] 본원의 제 2 측면은, 층상 이중층 수산화물(LDH) 전구체를 황-함유 기체 분위기 하에서 열처리하여 황-도핑된 층상 이중층 산화물 나노복합체를 수득하는 것을 포함하는, 이산화탄소 흡착제의 제조 방법을 제공한다.

[0036] 본원의 제 2 측면에 따른 이산화탄소 흡착제의 제조 방법은, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 이산화탄소 흡착제에 대하여 기술된 내용을 모두 적용할 수 있으며, 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 이중층 수산화물 전구체는 하기 화학식 1로서 표시되는 것이고, 상기 층상 이중층 산화물은 $M^1O/M^1{}'M^2{}_2O_4$로서 표시되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

[0038] [화학식 1]

[0039] $[M^1{}_{(1-x)}M^2{}_x(OH^-)_2]^{x+}[(A^{n-})_{x/n}\cdot yH_2O]^{x-}$;

[0040] 상기 식에 있어서, M^1은 +2가의 금속 양이온으로서, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것이고; M^2는 +3가의 금속 양이온으로서, Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Ga^{3+}, Co^{3+}, Ni^{3+}, Sc^{3+}, La^{3+}, V^{3+}, Sb^{3+}, Y^{3+}, In^{3+}, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것이고; A^{n-}는 Cl^-, Br^-, 질산 이온(NO_3^-), CO_3^{2-}, SO^{2-}, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 음이온이고; $0<x<1$이고, n은 1 내지 3의 정수이고, y는 0.1 내지 15의 수임.

[0041] 예를 들어, 상기 층상 이중층 수산화물 전구체는 Mg-Al-LDH를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 황-함유 기체는 CS_2일 수 있다.

[0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열처리는 약 400℃ 내지 약 500℃의 범위의 온도에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 열처리 온도는 약 400℃ 내지 약 500℃, 약 400℃ 내지 약 480℃, 약 400℃ 내지 약 460℃, 약 400℃ 내지 약 440℃, 약 400℃ 내지 약 420℃, 약 410℃ 내지 약 500℃, 약 430℃ 내지 약 500℃, 약 450℃ 내지 약 500℃, 약 470℃ 내지 약 500℃, 또는 약 490℃ 내지 약 500℃일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 황-함유 기체의 공급량에 따라 상기 나노복합체의 황 도핑 양이 조절되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 황 도핑 양은 상기 나노복합체 100 중량부에 대하여 약 5.6 중량부 내지 약 11.0 중량부일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 황 도핑 양은 상기 나노복합체 100 중량부에 대하여 약 5.6 중량부 내지 약 11 중량부, 약 6 중량부 내지 약 10 중량부, 약 7 중량부 내지 약 9 중량부, 또는 약 7.5 중량부 내지 약 8.5 중량부일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 황 도핑은 LDO의 결정 형태와 표면적에 거의 영향을 미치지 않지만, 금속-황 결합의 형성을 통해 LDO 물질의 CO_2 흡착능과 표면 염기도를 현저히 향상시킬 수 있다.

[0048] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0050] **[실시예]**

[0051] **1. 이산화탄소 흡착제의 제조**

[0052] Mg-Al-LDH 전구체는 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.02 M), $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (0.01 M), 및 헥사메틸렌테트라아민(hexamethylenetetramine; 0.026M)의 전구체 수용액을 사용하여 140℃에서 24 시간 동안 수열 반응에 의해 수득되어 제조되었다. 상기 생성물을 원심 분리하고, 탈이온수를 이용하여 철저히 세척하여 과량의 이온을 제거하였고, 50℃에서 12 시간 동안 건조시켰다. 황 도핑된 MAOS 나노복합체들은 CS_2의 흐름 하에서 450℃에서 1 시간 동안 상기 전구체 Mg-Al-LDH를 반응시킴으로써 합성되었다. 상기 CS_2 흐름은 CS_2 용액 내로 Ar 캐리어 가스를 버블링시킴으로써 생성되었다. 상기 Ar 캐리어 가스의 유속은 6 mL min^{-1}이었다.

[0054] **DFT 계산**

[0055] 평면파 DFT(Plane-wave density functional theory) 계산은 Material Studio에서 CASTEP 모듈을 사용하여 하나의 S 원자에 의해 부분적인 도핑되거나 도핑되지 않은 MgO를 모델링하는데 사용되었다. 격자 파라미터 α = β = γ = 90° 의 초기 구조를 기반으로, 5×5×5 수퍼셀이 MgO에 대하여 채택되었다. 격자 파라미터 a, b 및 c는 실험 데이터로부터 수득되었다. CO_2 흡착의 계산을 위해, MgO의 {100} 표면은 15 Å의 진공 폭을 이용하여 모델링되었다. PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 함수를 이용하여 일반화된 GGA (generalized gradient approximation)가 DFT 교환 상관성 에너지에 사용되었으며, 490 eV의 컷오프가 평면파 기본 세트로서 지정되었다. SCF (self-consistent field) 허용 오차(tolerance)는 2×10^{-6} eV였다. 브릴루앙 구역(Brillouin zone)은 2×2×1 k-포인트에 의해 샘플링되었다. 코어 전자(core electron)는 초연성 슈도-포텐셜(ultrasoft pseudo-potential)을 이용하여 대체되었다.

[0057] **황 도핑된 MAOS 나노복합체 샘플 제조**

[0058] 상기 DFT 계산에 기초하여, 상기 황 도핑은 염기성 LDO 나노 결정에 대하여 CO_2 분자에 대한 흡착 용량을 향상시키기 위해 수행되었다. 도 4 및 도 5에 나타낸 바와 같이, CS_2는 고온에서 금속 산화물과 반응하여 황-도핑된 금속 산화물뿐만 아니라 CO_2를 생성할 수 있기 때문에, 상기 황-도핑된 $MgO/MgAl_2O_4$ 나노복합체는 CS_2 흐름 하에서 상기 전구체 Mg-Al-LDH의 열처리에 의해 합성되었다. 무기 고체들의 황화에 널리 사용되는 H_2S 유해 가스와 비교하면, 본원에서 사용된 CS_2 분자는 독성이 현저히 낮아서 상기 분자가 금속 산화물에 대하여 유망한 황화제가 될 수 있다. 황 도핑의 정도를 조절하기 위해, 여러 황-도핑 $MgO/MgAl_2O_4$ 나노복합체의 합성에 대하여 0 mL, 0.2 mL, 0.4 mL, 0.6 mL, 0.8 mL, 및 1.0 mL의 여러 CS_2 부피들이 200 mg의 전구체 Mg-Al-LDH에 적용되었다. 이후, 상기 생성 물질은 MAOS0(=황 미도핑 LDO), MAOS2, MAOS4, MAOS6, MAOS8, 및 MAOS10으로서 표시된다. Ar 분위기에서 제조된 LDO는 백색인 반면, CS_2 흐름의 로딩은 황색으로의 색 변화를 야기하였고, 상기 로딩된 CS_2 양의 증가는 MAOS 나노복합체들의 황색을 강화시켰다. 이 관찰은 CS_2 흐름 하에서의 상기 열처리 후에 LDO의 상기 황 도핑을 강력하게 시사한다.

[0060] **샘플 특성분석**

[0061] 상기 나노복합체들의 결정 구조는 분말 XRD 분석 (Rigaku, Cu Kα, γ = 1.5418 Å, 25℃)에 의해 측정되었다. 상기 나노복합체들의 화학적 조성은 ICP 분광법 (Shimazu ICPS-5000) 및 EDS 분석 (에너지 분광 X-선 분광계가 장착된 JEOL JSM-6700F 현미경)을 수행하여 평가되었다. 본 실시예의 샘플들의 결정 형태는 JEOL JSM-6700F 현미경을 사용하여 FE-SEM에 의해 조사되었다. 상기 나노복합체들의 더 구체적인 형태는 JEOL JEM-2100F 현미경을 이용하여 200 kV의 가속 전압에서 HR-TEM 측정을 수행함으로써 조사되었다. 본 실시예의 FT-IR 스펙트럼은 400 cm^{-1} 내지 4000 cm^{-1}의 주파수 범위에서 Jasco FT/IR-6100 FT 분광기를 사용하여 측정되었다. 마이크로-라만 스펙트럼은 JY LabRam HR 분광계를 사용하여 수집되었으며, 여기서 785 nm의 파장을 갖는 Ar 레이저가 여기

소스로서 활용되었다. XPS 데이터는 트윈 소스의 X-선 빔을 사용하는 K-알파 (Thermo Scientific Inc., 영국) 분광계를 이용하여 기록하여 충전 효과를 최소화하였다. 본 실시예의 XPS 데이터는 고전도성 구리 호일 상에 로딩된 상기 샘플의 얇은 층으로부터 측정하여 전하 축적을 억제하였다. XPS 스펙트럼은 285 eV에서의 내재된 C 1s 피크를 기준으로 하였다. XANES 분광 분석 실험은 Australian Synchrotron의 연질 X-선 빔라인(Soft X-ray beamline)에 설치된 EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) 설비를 이용하여 Mg K-엣지에서 수행되었다. 상기 빔라인에는 전체 전자 수율과 부분 전자 수율을 동시에 측정하기 위하여 반구형 전자 분석기 및 마이크로채널 플레이트 검출기가 장착되어 있다. 가공되지 않은 XANES 데이터는, Au 그리드 상에서 측정된 광자 빔의 광전자 전류에 대해 이중-정규화되었다. 모든 본 실시예의 스펙트럼들은 Mg 포일을 동시에 측정함으로써 보정되었다. 본 실시예의 나노복합체들의 표면적 및 동공 구조는 ASAP 2020 흡착 분석기를 이용하여 196 ℃에서 N_2 흡-탈착 등온선을 측정하여 조사되었다. CO_2 기체의 흡착 실험은 동일한 흡착 분석기를 사용하여 각각 0℃ 및 300℃에서 수행되었다. 상기 흡착 측정 전에, 모든 본 실시예의 물질들을 150℃에서 5 시간 동안 진공 하에서 탈기시켰다. 본 실시예의 물질들의 표면 염기도는 벤조산 적정법을 사용하여 측정되었고, 여기서 3 mL의 페놀프탈레인 지시약 용액 (20 mg mL^{-1})에 10 mg의 상기 물질을 현탁시킨 후, 벤조산의 0.01 M 톨루엔 용액을 이용하여 적정하였다.

[0063] **2. 특성 분석 결과**

[0064] **DET 계산**

[0065] 도 1 내지 3에 나타낸 바와 같이, LDO 물질의 황 도핑은 인접한 (금속-황) 공유결합과의 경쟁으로 인해 (금속-산소) 결합의 이온성(ionicity)을 증가시키는 것으로 예측된다. 결과적으로 (금속-산소) 결합 이온성의 증가는 산소의 전자 밀도의 증가로 이어지고, 이는 LDO의 CO_2 흡착능을 향상시키는데 유익하다. 상기 추측을 확인하기 위해, DFT 계산을 통해 황 도핑이 LDO의 결합 특성 및 CO_2 반응성에 미치는 영향을 조사하였다. 도 16의 A 및 B에 나타낸 바와 같이, Mg-O 결합은 MgO에서 2.108 Å의 거리를 제공하는 반면, MgO 결정에 대한 상기 황 도핑은 최적화된 (Mg-O) 결합의 일부를 2.113 Å까지 신장시키고, 이는 인접한 (Mg-O) 결합의 공유결합도의 약화를 반영한다. 공유결합도의 감소는 전자 밀도 및 산소 염기도의 향상을 동반한 (Mg-O) 결합 이온성의 증가를 의미하며, 이는 MgO의 CO_2 흡착능을 향상시키는데 유리하다. CO_2 환원 반응은 일반적으로 MgO의 표면에서 일어난다는 것을 주목해야 한다. 가능한 두 종류의 흡착 모드는, Mg 사이트 (도 17의 A 및 B)에 흡착된 CO_2의 O를 통하여 물리 흡착된 CO_2, 및 MgO의 O 사이트(도 17의 C 및 D)에 탄소 원자를 통하여 수직 흡착된 탄산염 CO_3^{2-}과 같은 MgO 지지체들의 다른 사이트 상에서 고려된다. 도 2에 도시된 바와 같이, 상기 MgO는 0.087 eV의 물리 흡착된 CO_2, 및 0.154eV의 탄산염 CO_3^{2-}에 대한 흡착 에너지(절대 데이터)를 보유한다. 더욱 흥미롭게도, MgO 표면에 S를 도핑하였을 때(MgO-S로 표기), 상기 CO_2와 탄산염 CO_3^{2-}의 흡착 에너지는 각각 0.104 eV 및 0.594 eV로 증가하였다 (도 1 내지 3, 및 도 18). 상기 데이터는 상기 MgO 상의 CO_2 및 탄산염 CO_3^{2-}의 흡착 에너지가 MgO로의 S 도핑과 함께 점진적으로 증가하고, 상기 반응물과의 상호 작용을 용이하게 하여 흡착 효율을 향상시킴으로써 CO_2 성능을 더욱 향상시킬 수 있음을 나타낸다.

[0067] **분말 XRD 분석**

[0068] MAOS 나노복합체의 결정 구조는 분말 X-선 회절 (XRD) 분석으로 검사하였다. 도 5에 나타낸 바와 같이, CS_2의 양에 상관없이, 모든 본 실시예들의 MAOS 나노복합체들은 암염(rocksalt) 구조의 MgO의 전형적인 브래그(Bragg) 반사와 스피넬 구조 $MgAl_2O_4$의 매우 약한 피크를 나타내고, 이는 상기 하소 시 혼합된 LDO 상의 형성을 나타내는 것이다. Mg-Al-LDH 전구체가 먼저 Al^{3+}로 도핑된 비정질 MgO 핵으로 변환된 다음 가열 온도의 상승은 시트형 2차 결정들에서 나노결정 MgO 및 $MgAl_2O_4$ 영역(domain)의 형성을 유도한다. 상기 $MgAl_2H_4$의 공동-형성(co-formation)은 MgO 결정체의 효과적인 성장을 방해하기 때문에, 상기 Mg-Al-LDH의 하소는 표면적이 큰 MgO 나노입자들을 제조하는데 매우 효과적이다. (Mg-O) 결합의 이온성이 강하기 때문에 MgO가 $MgAl_2O_4$보다 훨씬 더 염기

성이므로, 상기 MgO 성분은 주로 LDO ($MgO/MgAl_2O_4$)의 효율적인 CO_2 흡착능을 담당한다. CS_2 대기에서의 열처리 후에 별개의 색 변화에도 불구하고, 금속 황화물 영역의 명확한 브래그 반사는 본 실시예들의 나노복합체에서 식별 가능하며 금속 황화물 영역의 상 분리가 없다는 것을 강력히 시사한다. 최소 제곱 피팅 분석(least squares fitting analysis)에 따르면, CS_2 분위기의 적용은 MgO (a = 4.176 Å)의 단위 셀 매개 변수를 크게 변경시키지 않는다. O^{2-} 및 S^{2-}의 이온 크기의 상당한 차이를 고려하면, 격자 파라미터의 무시 가능한 변경이 LDO 상(phase)의 격자 산소에 대한 황의 현저한 대체를 나타내는 것은 아니다. 대신에, 본원의 결과는 CS_2 분위기에서 하소 후에 결정 입계 및/또는 LDO의 표면 상에 (금속-황)의 응축 결합이 형성됨을 강력히 시사한다. 도 5에서 명확하게 확인할 수 있는 바와 같이, 상기 황 도핑은 LDO-관련 피크들의 점진적 억제 및 확장을 야기하며, 결정 크기의 감소를 시사한다. 상기 MgO 물질의 입자 크기는 MgO 상(phase)의 브래그 반사로부터 Scherrer 식을 사용하여 계산된다. 본 실시예의 MAOS 나노복합체들에 있어서 상기 MgO의 1 차(primary) 입자는 각각 MAOS0에서 4.63 nm, MAOS2에서 4.54 nm, MAOS4에서 4.43 nm, MAOS6에서 4.38 nm, MAOS8에서 4.00 nm, 및 MAOS10에서 3.97 nm로 추정된다. 상기 결과는 인접한 $MgAl_2O_4$ 영역의 존재뿐만 아니라 MgO의 결정 입계에서의 댕글링(dangling) (금속-황) 결합의 형성에 의한 MgO의 결정 성장의 제한을 나타낸다.

[0070] **FE-SEM, TEM, 및 원소 분석**

[0071] 상기 MAOS 나노복합체들의 결정 형태는 전계 방출-주사 전자 현미경 (field emission-scanning electron microscopy, FE-SEM) 및 투과 전자 현미경 (transmission electron microscopy, TEM)을 이용하여 조사되었다. 도 6에 나타낸 바와 같이, 상기 전구체 Mg-Al-LDH는 약 5 μm 내지 7 μm의 큰 측면 길이를 갖는 명확한 헥사고날(hexagonal) 2D 나노플레이트를 나타내었다. 상기 Mg-Al-LDH 전구체의 전체 2D 형태는 CS_2 흐름 하에서 상기 열처리 시 거의 변하지 않았고, 이는 LDH의 원 결정 형태의 유지를 나타낸다. 상기 1 차(primary) LDO 입자들은 훨씬 작은 1 차 입자 크기 (약 3.97 nm 내지 4.63 nm)를 가지고 있기 때문에, 도 7에 도시된 바와 같이, 상기 MAOS 나노복합체들의 관찰된 플레이트 형상(plate-like) 결정들은 매우 작은 1 차 LDO 입자의 2D 어셈블리(assembly)에 의하여 형성된 2 차 입자들에 해당한다. 상기 MAOS 나노복합체들의 이방성(anisotropic) 플레이트 형상 결정 구조들을 TEM 분석에 의해 확인되었다. 상기 LDH 전구체의 플레이트 형상 형태는 하소 후 거의 변하지 않았다. 더 정밀한 검사는 CS_2 흐름 하의 하소가 상기 LDH 전구체의 표면 거칠기를 증가시킨다는 것을 나타낸다. 상기 관찰은 표면 댕글링(dangling) (금속-황) 결합의 형성과 관련이 있다.

[0072] 도 19에서 명확하게 확인할 수 있듯이, 에너지 분산형 분광분석법 (energy dispersive spectrometry, EDS)-원소 맵(map)은 모든 상기 황-도핑된 MAOS 나노복합체들에 대한 황, 마그네슘, 알루미늄, 및 산소의 균질한 분포를 명확하게 입증하여, 상기 LDO 매트릭스 내에서 (금속-황) 결합의 균일한 도입을 강조한다. 본 실시예의 MAOS 나노복합체들 내에서 상기 S, Mg, 및 Al 원소의 농도는 유도결합 플라즈마-분광분석법 (inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, ICP-OES) 및 EDS를 수행함으로써 측정된다(하기 표 1 참조). 상기 MAOS 나노복합체들은, MAOS2에 대해 0.095, MAOS4에 대해 0.137, MAOS6에 대해 0.166, MAOS8에 대해 0.179, MAOS10에 대해 0.187의 S/(Mg+Al) 비를 나타내어, 이것은 본 실시예의 나노복합체들 내에서 (금속-황) 결합이 포함됨을 확인한다. CS_2 양의 증가는 본 실시예의 나노복합체들의 황 함량을 점진적으로 증가시키고, 이는 LDO의 화학적 조성이 제어 가능함을 나타낸다.

[0073] 하기 표 1은 본 실시예의 MAOS 나노복합체들 및 Mg-Al-LDH의 화학적 조성을 정리한 것이다.

표 1

[0074]

샘플	ICP S/(Mg+Al)	ICP S/Mg	ICP Mg/Al	EDS S : Mg : Al
Mg-Al-LDH		-	-	0 : 2.52 : 1
MAOS0 (=LDO)	-	-	1.65	0 : 2.81 : 1
MAOS2	0.095	0.15	1.63	0.21 : 2.57 : 1
MAOS4	0.137	0.22	1.66	0.26 : 2.10 : 1
MAOS6	0.166	0.27	1.68	0.25 : 2.25 : 1
MAOS8	0.179	0.29	1.67	0.35 : 2.07 : 1

MAOS10	0.187	0.30	1.73	0.38 : 2.10 : 1

[0076] **마이크로-라만 분광 분석**

[0077] 본 실시예의 나노복합체들에서의 (금속-황) 결합의 형성뿐만 아니라 이의 화학적 결합 특성(chemical bonding nature)은 마이크로-라만 분광법(micro-Raman spectroscopy)을 이용하여 조사하였다. 도 8에 플롯된 바와 같이, MgO의 중심대칭적(centrosymmetric) 구조로 인해 기준(reference) MgO에 대한 라만 피크가 식별 불가능한 반면, 기준 MgS는 약 420 cm^{-1} 내지 520 cm^{-1}의 파수 범위에서 강한 라만 피크 A를 나타내며, 이것은 (Mg-S)의 진동 모드에 해당한다. 유사하게, 상기 황-도핑된 MAOS 나노복합체들은 약 350 cm^{-1} 내지 520 cm^{-1}의 영역에서 두 개의 분리된 라만 특성 A 및 B를 나타내고, 이는 상기 영역에서 무시 가능한 스펙트럼 비율만을 나타내는 무황(sulfur-free) MAOS0와는 현저한 대조를 이룬다. 상기 관찰은 CS_2 분위기 하에서 Mg-Al-LDH의 상기 열처리 시 상기 LDO 매트릭스 내에 (Mg-S) 결합이 도입되었다는 확실한 증거를 제공한다. 단일 라만 피크를 나타내는 기준 MgS 스펙트럼과는 대조적으로, 상기 황-도핑된 MAOS 나노복합체들에 대한 두 개의 분리된 (Mg-S) 관련 포논(phonon) 선들의 관찰은 인접한 (Mg-O) 결합과의 결합 경쟁에 의해 야기된 (Mg-S) 결합들의 다양화 및 약화의 결과로서 이해될 수 있다(도 9 참조). 본 결과는 MgO 도메인(domain)에 대한 댕글링(dangling) (Mg-S) 결합의 부분적 형성에 대한 확실한 증거로서 간주될 수 있다. 게다가, 본 실시예의 MAOS 나노복합체들에서 설파이트(SO_3^{2-}) 및 설페이트(SO_4^{2-})와 같은 산소화된 종(oxygenated species)의 존재 가능성 또한 Na_2SO_3 및 $MgSO_4$의 기준 스펙트럼과 비교함으로써 확인되었는데, 이것은 티오우레아와 같은 많은 다른 황화 반응들이 상기 산소화된 종의 형성을 유도한다고 보고되었기 때문이다. 도 8에 나타낸 바와 같이, 상기 기준 화합물들은 945 cm^{-1} 및 498/988 cm^{-1}에서의 SO_3^{2-}와 451/478 cm^{-1} 및 1023/1053 cm^{-1}에서의 SO_4^{2-}의 비대칭 및 대칭 진동에 대응하는 강한 포논 선들을 나타낸다. 이러한 스펙트럼 특성은 상기 MAOS 나노복합체들의 라만 스펙트럼에 대해 식별할 수 없으며, 이것은 CS_2 흐름 하에서의 열처리에 의한 산소화된 그룹의 형성은 무시할 수 있음을 명확하게 나타낸다. 본 결과는 (Mg-S) 결합의 도입을 통해 LDO의 상기 화학적 결합 특성을 제어하는 본 실시예의 CS_2 경로의 유용성을 강조한다.

[0079] **XPS 및 XANES 분광 분석**

[0080] 상기 MAOS 나노복합체들에서 황 종(species)의 산화 상태는 S 1s X-선 광전자 분광법(XPS)을 이용하여 조사하였다. 도 10에 플롯된 바와 같이, 본 실시예의 모든 나노복합체들은 약 162.5 eV에서 중심을 갖는 강하지만 넓은 피크를 나타내며, 이는 설파이드 이온 (S^{2-})으로서 명명된다. 상기 설파이드 관련 피크는, 마이크로-라만 결과에서 증명된 바와 같이, 상기 (Mg-S) 결합의 형성에 기인한다. 또한, 모든 본 실시예의 나노복합체들은 약 169.0 eV에서 추가 XPS 피크를 나타내며, 이는 6가 설페이트 (SO_4^{2-}) 이온에 대응한다. 이러한 설페이트 관련 XPS 피크는 다른 황화제들을 사용하여 제조된 많은 황-도핑된 금속 산화물들에 대하여 종래에 보고된 바 있다. 그러나, 설페이트/설파이트 관련 진동 피크들이 상기 라만 스펙트럼에서 관찰되지 않기 때문에(도 8 내지 도 10), 표면-민감(surface-sensitive) XPS 데이터에 있어서 상기 설페이트 관련 특징의 관찰은 상기 나노복합체들의 표면 상의 고도로 산화된 종들의 부분적 형성에 기인한다.

[0081] 상기 MAOS 나노복합체들 내의 Mg 이온의 전자 구조와 국부 원자 배열은 Mg K-엣지 X-선 흡수 근단 구조 (X-ray absorption near-edge structure, XANES) 분석을 이용하여 조사되었다. 도 11에 나타낸 바와 같이, MgO 및 $MgAl_2O_4$의 Mg K-엣지 XANES 스펙트럼 사이에는 상당한 차이가 있으며, 이는 상기 물질들, 예를 들어, MgO에 대한 MgO_6 정팔면체 및 $MgAl_2O_4$에 대한 MgO_4 정사면체 내에서 Mg 이온의 상이한 국부 대칭성에 기인한 것이다. 상기 무황(sulfur-free) MAOS0 나노복합체는 약 1312 eV, 약 1318 eV, 및 약 1321 eV에서 각각 몇 개의 강한 피크 a, b, 및 c를 나타낸다. 상기 피크 a 및 c는 최외각 배위 쉘로부터 다중 산란으로서 명명되는 반면, 상기 피크 b는 코어 1s 상태에서 비어있는 3p 상태로의 쌍극자 허용 전이의 기여를 포함한다. MAOS0의 스펙트럼 특성은 MgO 및 $MgAl_2O_4$의 스펙트럼의 합과 상당히 유사하며, 이는 상승된 온도에서 열처리 시 Mg-Al-LDH의 Mg-Al-

LDO ($MgO/MgAl_2O_4$)로의 상 변화를 확인하는 것이다. 더 자세한 조사는 모든 피크 a, b 및 c가 상기 MgO 및 $MgAl_2O_4$의 기준 스펙트럼보다 상기 MAOS 나노복합체들에 대해 더 넓고 확산성이 있음을 나타내며, 이것은 이들 간의 밀접한 접촉으로 인한 MgO 및 $MgAl_2O_4$ 도메인의 국부적 환경의 약화(혼란)를 나타낸다. 도 12로부터 명확하게 확인할 수 있는 바와 같이, 황-도핑된 MAOS 나노복합체들의 전체 스펙트럼 특징들이 상기 MAOS0의 것과 유사하더라도, 상기 황-도핑은 상기 피크 a와 b 사이의 스펙트럼 비율의 현저한 향상을 유도한다. 본 관찰은 신규하게 형성된 (Mg-S) 결합의 상기 피크 b로부터의 부분적인 기여의 결과로 해석될 수 있다.

[0083] **N_2 흡-탈착 등온선 측정**

[0084] 상기 MAOS 나노복합체들의 동공 구조 및 기체 흡착 특성은 N_2 흡-탈착 등온선 분석을 통해 조사되었다. 도 13에 플롯된 바와 같이, 모든 상기 MAOS 나노복합체들은 일반적으로 pp_0^{-1} < 0.1의 저압 영역에서 N_2의 현저한 흡착을 나타내며, 이는 이러한 물질들 내에 마이크로동공(micropores)이 존재함을 나타낸다. 본 결과는 상기 열처리 동안 마이크로동공이 생성됨을 강력하게 시사한다. pp_0^{-1} > 0.4의 고압 영역에서, 뚜렷한 히스테리시스(hysteresis)는 일반적으로 모든 상기 MAOS 나노복합체에 대해 발생하며, 이는 메조동공(mesopores)이 존재함을 나타낸다. 본 실시예의 나노복합체들의 관찰된 등온선은 Brunauer-Deming-Deming-Teller (BDDT) IV 형 등온선 및 IUPAC 분류에서 H3-형 히스테리시스 루프에 의해 분류된다. 이러한 유형의 등온선과 히스테리 시스는 더 작은 폭을 가지는 원뿔형 및 원통형 메조동공의 존재를 반영하며, 이는 플레이트 형상 입자들의 비강성(non-rigid) 응집체에 의해 생성된다. Brunauer-Emmett-Teller (BET) 방정식에 따르면, 하기 표 2에 요약되어 있는 바와 같이, 본 실시예의 나노복합체들의 표면적은 각각 MAOS0에 대하여 145 m^2g^{-1}, MAOS2에 대하여 124 m^2g^{-1}, MAOS4에 대하여 117 m^2g^{-1}, MAOS6에 대하여 94 m^2g^{-1}, MAOS8에 대하여 81 m^2g^{-1}, MAOS10에 대하여 71 m^2g^{-1}로서 측정되었다. 상기 결과는 열처리를 위해 CS_2 분위기를 사용하는 것이 하소된 나노복합체의 상기 표면적을 더욱 현저하게 감소시킨다는 것을 나타내며, 이는 LDO의 표면적에 대한 황 도핑의 유해한 영향을 시사한다. 이것은 CS_2와의 반응 동안 산소 손실에 의해 야기되는 LDO 결정의 부분적 파괴로 인한 마이크로동공 또는 메조동공의 파괴에 의한 결과라고 간주된다. 본 해석은 황 도핑시 저압 영역에서 초기 N_2 흡착의 현저한 감소로서 뒷받침되며, 이는 마이크로동공 부피가 감소함을 나타낸다. 또한, 상기 메조동공 부피의 동시 감소는 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 방법에 기초한 메조동공 부피 계산에 의해서도 입증된다. 도 14에 나타낸 바와 같이, 모든 본 실시예의 나노복합체들은 일반적으로 약 5 nm의 평균 크기를 가지는 메조동공을 보유하며, 이는 LDO 나노플레이트의 메조동공 스태킹 구조에 의해 형성된다. 상기 무황 MAOS0 나노복합체와 비교하면, 상기 황-도핑된 MAOS 나노복합체들은 더 작은 메조동공 부피를 나타낸다.

[0085] 하기 표 2는 본 실시예의 MAOS 나노복합체들의 비표면적, 공극 부피, 및 중량 및 면적 CO_2 흡착 용량을 정리한 것이다.

표 2

[0086]

샘플	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	공극 부피 ($cm^3 g^{-1}$)	중량 CO_2 흡착능 ($mmol\ g^{-1}$)	면적 CO_2 흡착능 ($\times 10^{-3}\ mmol\ m^{-2}$)
MAOS0	145	0.176	0.345	2.38
MAOS2	124	0.169	0.541	4.36
MAOS4	117	0.160	0.641	5.48
MAOS6	94	0.158	0.779	8.29
MAOS8	81	0.158	0.683	8.43
MAOS10	71	0.153	0.672	9.46

[0088] **표면 염기도 측정**

[0089] 본 실시예의 MAOS 나노복합체들의 표면 염기도에 대한 황 도핑의 효과는 벤조산 적정 방법을 이용하여 시험하였고, 이때 하메트(Hammett) 지시약으로서 페놀프탈레인이 사용되었다. 상기 하메트 지시약은 고체 물질들의 산-염기 강도 측정에 널리 사용된다. 상기 산-염기 강도는 산 및 지시 지시약(Ind, 약 염기)의 반응에 의해 기술되며, 하메트 산도 함수 (H0), 식 (1)로서 표시된다:

[0090] $H_0 \equiv pK_a + \log(c_{Ind}/c_{IndH+}) = -\log a_{H+} + \log(\gamma_{IndH+}/\gamma_{Ind})$ (1).

[0091] 여기서, c 및 γ는 각각 지시약의 농도 및 활성 계수를 나타낸다. 하메트 지시약들은 발색단(chromophores)이기 때문에, 지시약들과 표면 산성 또는 염기성 사이트(site) 간의 반응은 용액의 색상 변화를 유발한다. 상기 촉매의 염기성 부위의 밀도는 식 (2)를 이용하여 계산할 수 있다:

[0092] 염기 밀도 (mmol g^{-1}) = ([벤조산] X $V_{적정용\ 벤조산}$) / 촉매량 (2).

[0093] 하기 표 3에 요약된 바와 같이, 상기 황-도핑된 MAOS 나노복합체들은 상기 무황 MAOS0보다 더 큰 밀도의 염기성 사이트를 나타내며, 이것은 (금속-황) 결합의 도입 시 LDO의 염기도가 현저히 향상되었음을 강조한다. 이것은 DFT 계산과 상당히 일치한다(도 1 내지 도 3). 상기 황 함량의 증가는 MAOS10을 제외한 MAOS 나노복합체들의 염기 밀도를 점진적으로 향상시켰지만, 상기 가장 많이 황-도핑된 MAOS10 나노복합체는 더 낮은 황 함량을 갖는 MAOS6 및 MAOS8 나노복합체보다 낮은 염기 밀도를 나타내었다. 이러한 관찰은 다량의 황 도핑 시 표면적의 현저한 저하로 인한 것이다. 본 실시예의 결과들은 (금속-황) 결합의 도입이 LDO 물질의 표면 염기도를 증가시키는데 상당히 효과적임을 명확하게 증명한다.

[0094] 하기 표 3은 본 실시예의 MAOS 나노복합체들의 염기 밀도를 정리한 것이다.

표 3

[0095]

샘플	염기 밀도 (mmol g^{-1})
MAOS0	0.15
MAOS2	0.25
MAOS4	0.32
MAOS6	0.41
MAOS8	0.42
MAOS10	0.38

[0097] **이산화탄소에 대한 흡착 실험**

[0098] LDO의 CO_2 흡착 용량에 대한 황 도핑의 영향은 300℃에서 MAOS 나노복합체들의 CO_2 기체 흡착능을 측정함으로써 조사하였다. 도 15에 플롯된 바와 같이, 모든 상기 황-도핑된 MAOS 나노복합체들은 기준 MgO보다 CO_2 흡착제로서 훨씬 우수한 기능성을 나타낸다. 황 도핑 시 표면적 및 동공 부피의 감소에도 불구하고, CS_2 분위기의 적용은 LDO의 CO_2 흡착 능력을 현저히 향상시키며, 이것은 금속 산화물의 CO_2 흡착능을 향상시키는데 있어서 도입된 (금속-황) 결합의 중요한 역할을 강조한다. 상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 300℃에서 가장 높은 중량 (gravimetric) CO_2 흡착율은 최적으로 황-도핑된 MAOS6 (0.779 mmol g^{-1})에서 발생하였고, 이는 MAOS0 (0.345 mmol g-1)의 것보다 현저히 우수한 것이다. 최적의 황 함량을 초과하면, 본 실시예의 나노복합체들의 상기 중량 CO_2 흡착력이 저하되었고, 이는 표면적의 현저한 감소에 따른 것이다. 상기 중량 CO_2 흡착능과는 대조적으로, 상기 MAOS 나노복합체의 표면적-정규화 면적 CO_2 흡착능은 상기 황 함량이 증가함에 따라 점진적인 향상을 나타낸다(표 2 참조).

[0099] 본 결과는 (금속-황) 결합의 도입이 면적 염기도의 증가를 통해 단위 표면적 당 CO_2 흡착 효율을 향상시키는데 상당히 효과적이라는 것을 강조한다. 300℃에서 측정된 등온선 데이터와 마찬가지로, 상기 황-도핑된 MAOS 나노복합체들은 0℃의 낮은 온도에서 CO_2 기체에 대한 흡착력이 크게 향상되었으며(도 20), 이것은 넓은 온도 범

위에서 CO_2 흡착제로서 우수한 성능을 나타내었다. 도 15에 나타낸 바와 같이, 상기 황-도핑된 MAOS 나노복합체들의 CO_2 흡착 등온선은 100 mmHg 이하의 압력에서 초기의 가파른 기울기를 나타내고, 이어서 고압 영역에서는 상기 흡착된 CO_2의 양이 완만하게 증가하였다. 상기 초기의 가파른 기울기는 상기 흡착제 표면 상에서 CO_2와 작용기에 함유된 산소 간의 강한 화학적 상호작용의 결과로 간주되는 반면, 이후의 상기 CO_2 흡착의 점진적 증가는 CO_2 분자의 물리흡착(physisorption)에 따른 것이다. 가장 중요한 점은 상기 CO_2 흡착 등온선의 초기 기울기가 상기 무황 MAOS0보다 상기 황-도핑된 나노복합체에서 현저히 가파르며, 이것은 상기 표면 염기도의 증가로 인한 CO_2 화학흡착의 향상을 강조한다는 것이다. 상기 DFT 계산 및 벤조산 적정에 의해 입증된 바와 같이, 금속 산화물의 CO_2 흡착 용량에 대한 황 도핑의 유익한 영향은 (Mg-S) 결합의 도입 시 화학적 결합성 및 표면 염기도의 미세-조절의 관점에서 해석될 수 있다. (Mg-S) 결합은 (Mg-O) 결합보다 더 공유 결합이기 때문에, (Mg-S) 결합의 도입은 인접한 (Mg-O) 결합의 공유 결합의 약화를 초래하여, 산소 이온의 전자 밀도 및 MgO 성분의 표면 염기도를 증가시킨다. 상기 CO_2 분자의 흡착은 3 종류의 상이한 CO_2 흡착 부위에서 발생할 수 있다: (i) 낮은 배위 O^{2-} 음이온 (강 염기도), (ii) Mg^{2+}-O^{2-} 쌍 내의 산소 (중 염기도), 및 (iii) OH^-기 (약 염기도). 상기 (Mg-S) 결합의 도입시 산소 염기도의 증가는 상기 염기성 산소 부위에서 상기 CO_2 분자의 화학흡착을 강화하기 때문에, 저압에서 CO_2의 흡수를 촉진시킨다. 100 mmHg 이상의 고압 영역에서, 상기 다량 황-도핑된 나노복합체들(MAOS6, MAOS8, 및 MAOS10)은 일반적으로 상기 무황 MAOS0와 상기 소량 황-도핑된 MAOS2 및 MAOS4 나노복합체보다 가파른 기울기의 CO_2 흡착 등온선을 나타내며, 산소를 황으로 치환할 때 CO_2 물리흡착의 동시 향상을 나타내었다. 상기 관찰된 물리적 흡착의 증가는 표면 거칠기의 증가에 따른 것일 수 있다 (도 7). 상기 황 도핑에 의한 증가된 결합 염기도와 표면적 감소 간의 절충의 결과로서, 상기 MAOS6 나노복합체가 CO_2 흡착제로서 최적의 성능을 나타낸다. 최적의 황-도핑 수준을 초과하여, 황 함량의 추가 증가는 CO_2 흡착성의 감소를 나타내며, 이것은 CO_2 분자들의 접근성에 표면적, 동공 부피, 및 활성 부위의 수가 상당히 기여함을 시사한다. 본 실시예의 MAOS 나노복합체들의 CO_2 흡착성을 종래에 보고된 Mg-Al-LDO-관련 물질들의 값과 비교하여 보아도, 임의의 다른 CO_2 흡착제와의 조합 없이, 본 실시예의 MAOS6 물질은 소량의 황 도펀트(dopant) 로딩에도 고온에서 현저히 우수한 CO_2 흡착 용량을 나타내었다. 본 실시예의 결과는 (금속-황) 결합의 도입을 통한 금속 산화물의 공유결합 및 염기도의 미세-조절이 산성 CO_2 기체 분자들에 대한 금속 산화물의 흡착능을 최적화하는데 상당히 효과적임을 명확하게 입증하였다.

[0101] 본원에서는, (금속-황) 결합의 도입을 통한 결합 특성의 미세-조정을 이용하여 효율적인 금속 산화물-기반 CO_2 흡착제들을 탐색하는 신규한 효율적 방법이 개발되었다. 상기 DFT 계산 및 벤조산 적정 측정은 금속 산화물로의 (금속-황) 결합의 도입이 이의 결합 염기도 및 CO_2 분자에 대한 결합 에너지를 향상시킨다는 것을 명확하게 증명하였다. 상기 염기 금속 산화물로의 (금속-황) 결합의 도입은 CS_2 흐름 하에서 LDH 전구체의 열처리에 의해 용이하게 달성될 수 있다. $MgO/MgAl_2O_4$ 매트릭스에 (Mg-S) 공유결합의 추가 도입은 (Mg-O) 결합의 공유결합을 약화시켜, 산소의 염기도를 향상시킨다. 결과적으로 표면 염기도의 증가는 산성 CO_2 분자에 대한 금속 산화물의 흡착력을 향상시키는 강력한 방법을 제공할 수 있다. 상기 황 도핑은 하소된 LDO 물질들의 표면적 및 동공 부피를 감소시키지만, 상기 황-도핑된 MAOS 나노복합체들은 현저히 향상된 CO_2 흡착 용량을 나타내어, 금속 산화물의 CO_2 흡착 용량을 최적화에 있어서 결합 특성 제어의 중요성을 강조한다. 금속 수산화물류 및 금속 옥소염류(oxosalts)와 같은 다양한 금속 화합물들이 CS_2 흐름 하에서 열처리를 통해 황-도핑된 금속 산화물로 변형될 수 있다는 사실을 고려하면, 다양한 금속 화합물 전구체들로부터 고효율의 CO_2 흡착제를 탐색할 수 있는 폭넓은 여지가 있다. 또한, 그래핀, 층상 티타네이트, 및 K_2CO_3와 같은 다른 종들을 이용한 LDO 하이브리드화는 CO_2 흡착성을 향상시키는 데에도 효과적이기 때문에, 상기 LDO-기반 나노복합체들에 대한 본원의 황 도핑 전략의 적용은 임의의 다른 LDO-기반 물질들보다 우수한 고효율 CO_2 흡착제들을 생산할 수 있다. 본원은 종래에 보고된 효율적인 CO_2 흡착 LDO-기반 나노복합체 뿐만 아니라 본원에서 적용된 Mg-Al-LDH 외에 다양한 유형의 염기성

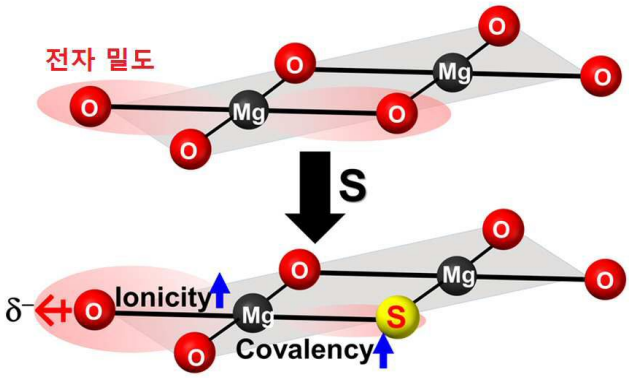
의 금속 수산화물 및 금속염에 대하여 본원의 합성 전략을 적용하고자 한다.

[0103] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 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 수도 있다.

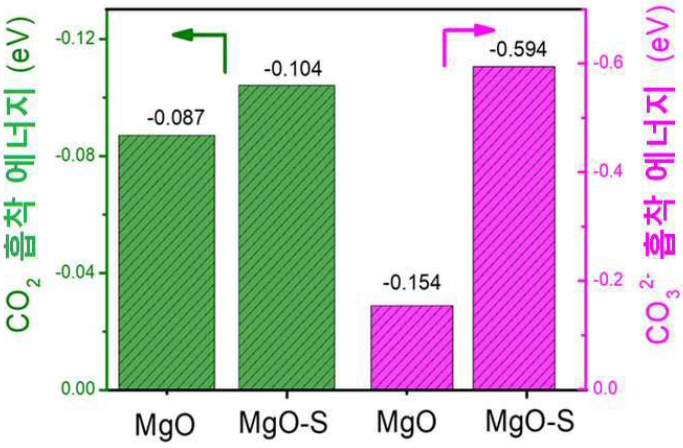
[0104] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

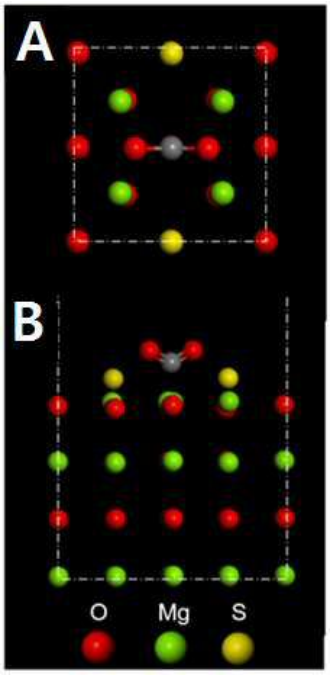
도면1



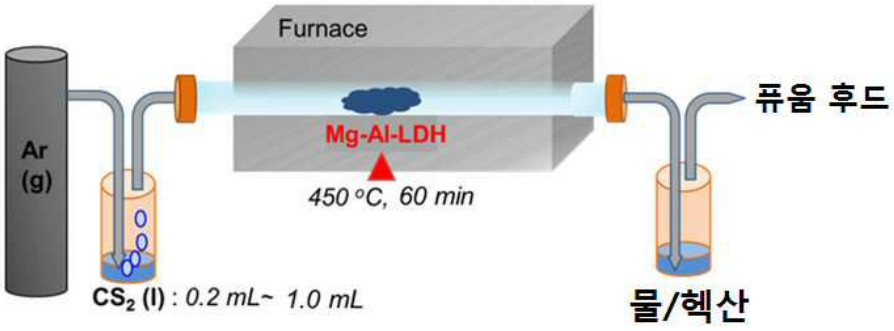
도면2



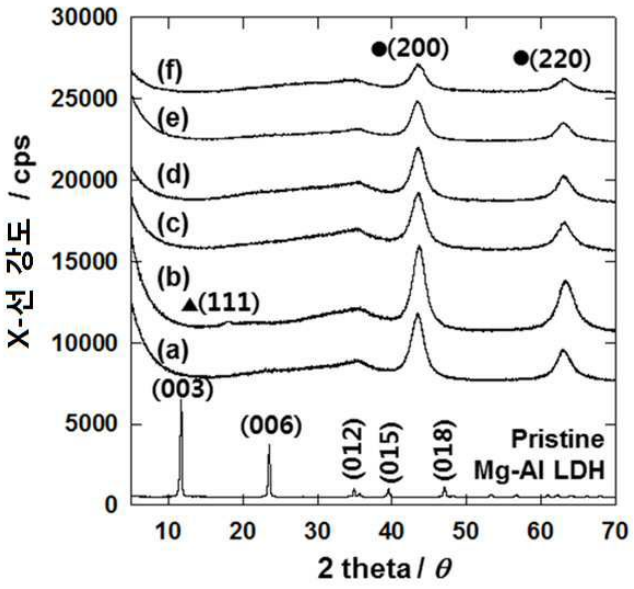
도면3


A
B
O
Mg
S

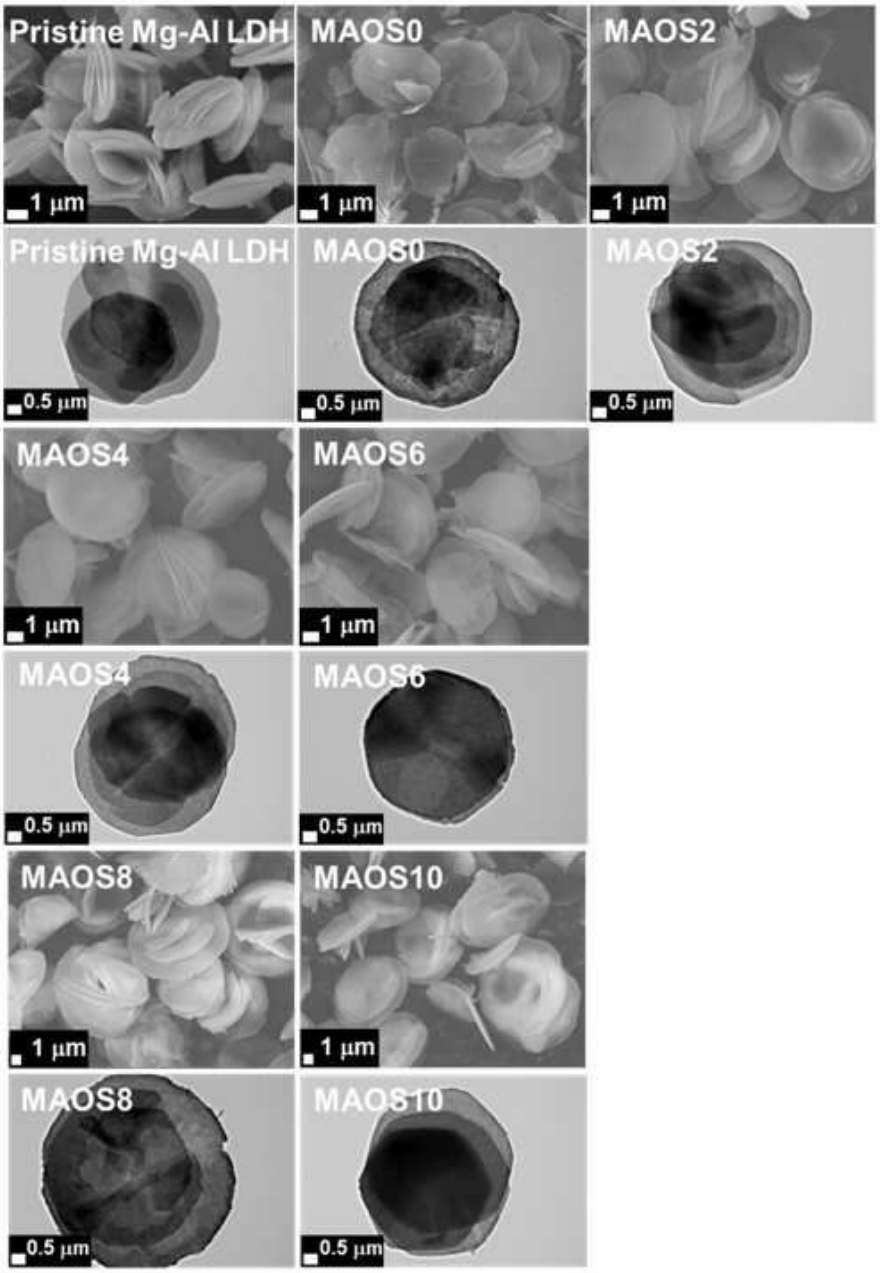
도면4


Furnace
Ar
(g)
Mg-Al-LDH
450 °C, 60 min
퓨움 후드
CS2 (l) : 0.2 mL~ 1.0 mL
물/헥산

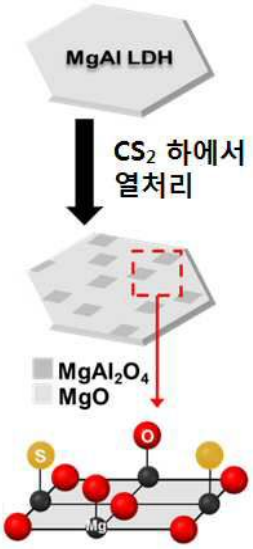
도면5


30000
25000
20000
15000
10000
5000
0
X-선 강도 / cps
(f)
(e)
(d)
(c)
(b)
(a)
●(200)
●(220)
▲(111)
(003)
(006)
(012)
(015)
(018)
Pristine
Mg-Al LDH
10
20
30
40
50
60
70
2 theta / θ

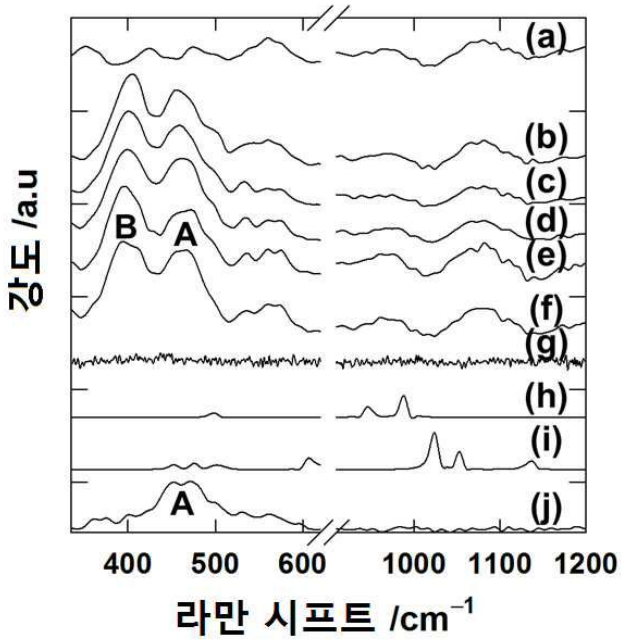
도면6


Pristine Mg-Al LDH
MAOS0
MAOS2
1 μm
1 μm
1 μm
Pristine Mg-Al LDH
MAOS0
MAOS2
0.5 μm
0.5 μm
0.5 μm
MAOS4
MAOS6
1 μm
1 μm
MAOS4
MAOS6
0.5 μm
0.5 μm
MAOS8
MAOS10
1 μm
1 μm
MAOS8
MAOS10
0.5 μm
0.5 μm

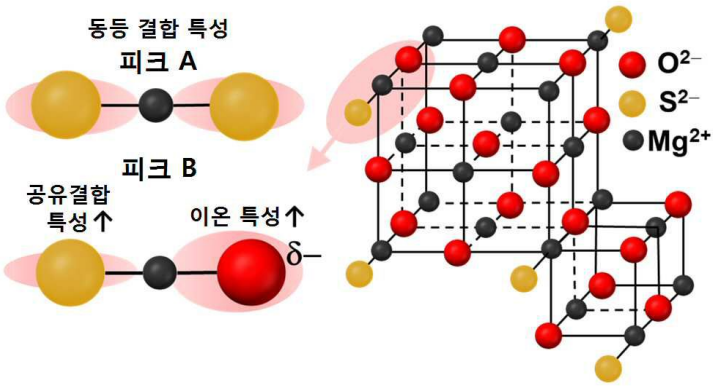
도면7


MgAl LDH
CS_2 하에서
열처리
$MgAl_2O_4$
MgO
O
S
Mg

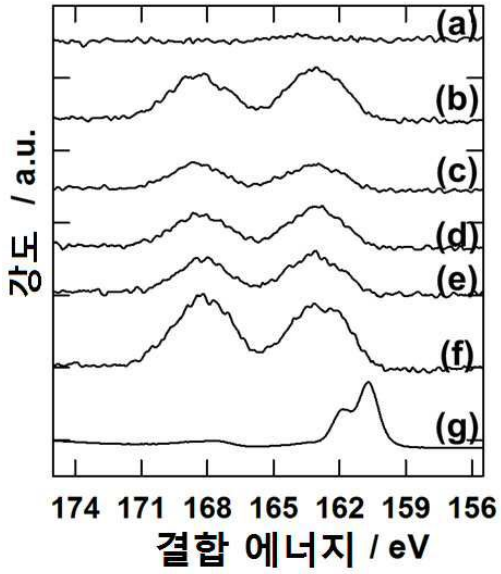
도면8


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
(g)
(h)
(i)
(j)
B
A
A
강도 /a.u
400
500
600
1000
1100
1200
라만 시프트 /cm^{-1}

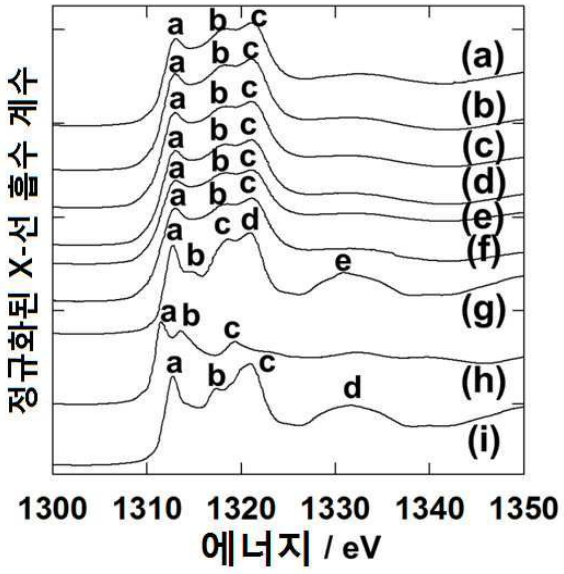
도면9



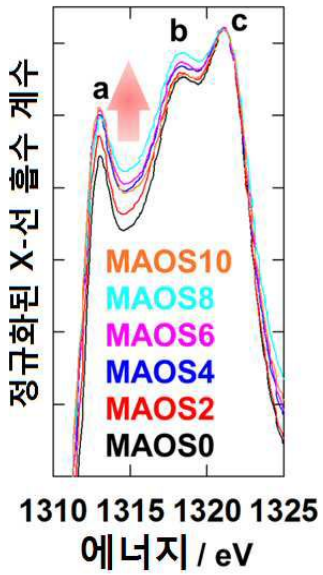
도면10



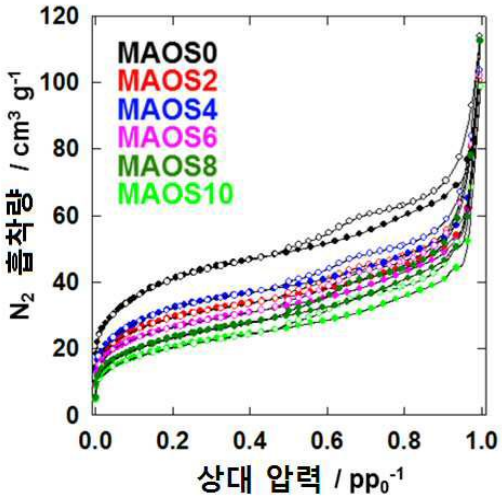
도면11



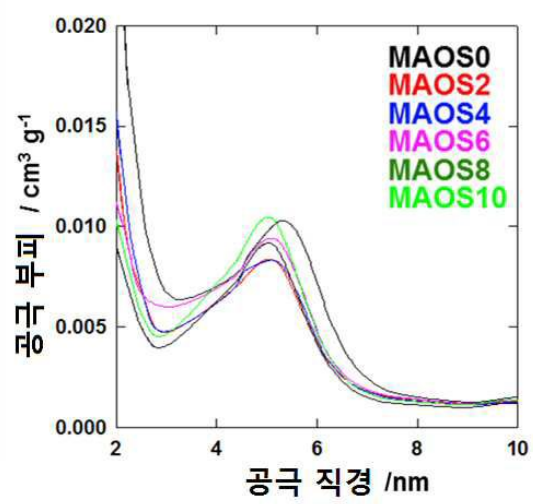
도면12


a
b
c
MAOS10
MAOS8
MAOS6
MAOS4
MAOS2
MAOS0
정규화된 X-선 흡수 계수
1310 1315 1320 1325
에너지 / eV

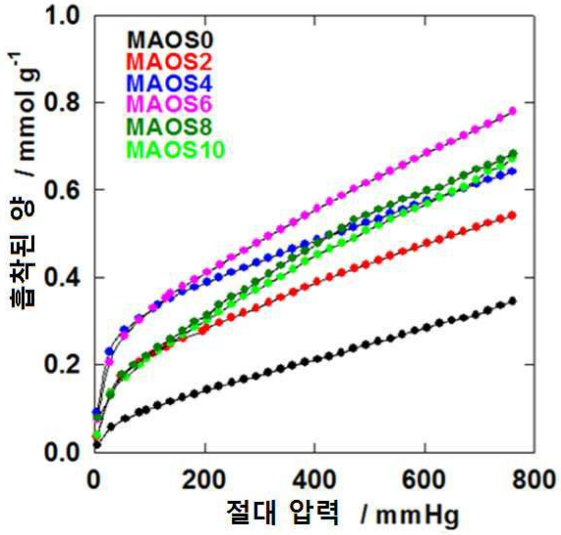
도면13


MAOS0
MAOS2
MAOS4
MAOS6
MAOS8
MAOS10
N2 흡착량 / cm3 g-1
0
20
40
60
80
100
120
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
상대 압력 / pp0-1

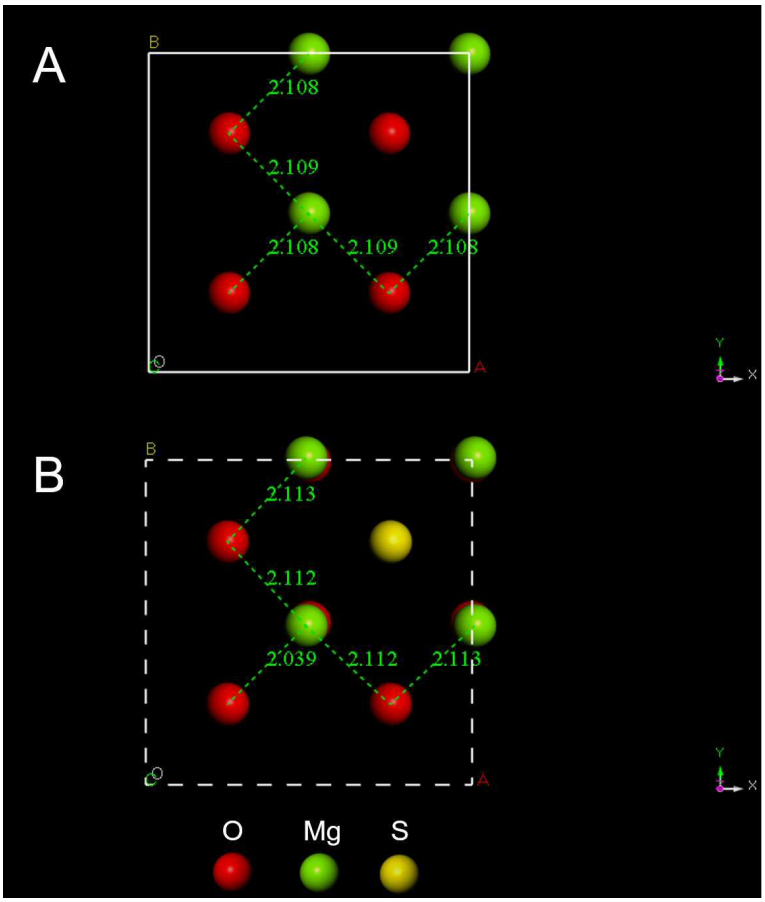
도면14


MAOS0
MAOS2
MAOS4
MAOS6
MAOS8
MAOS10
공극 부피 / cm³ g⁻¹
0.020
0.015
0.010
0.005
0.000
2
4
6
8
10
공극 직경 /nm

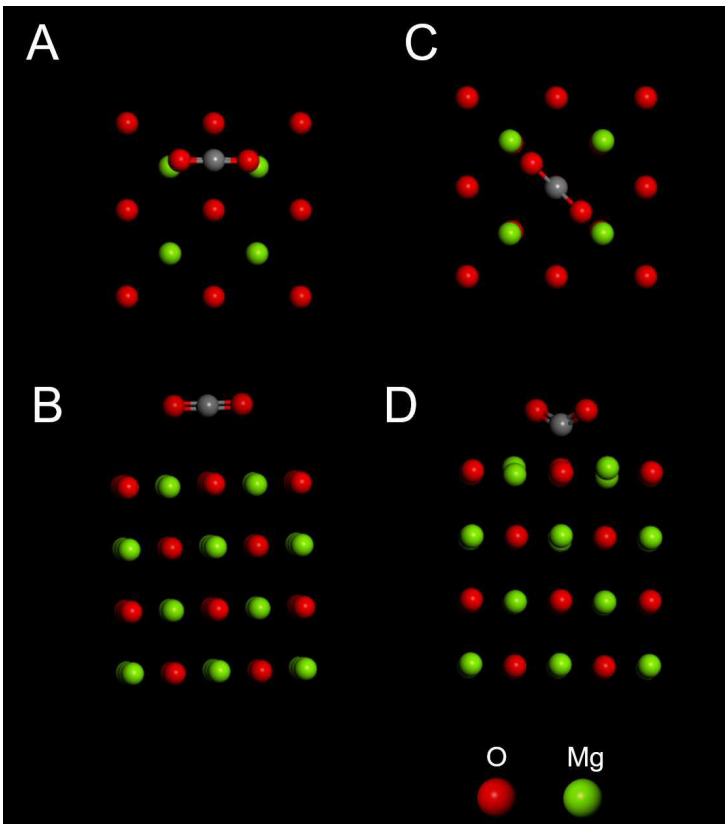
도면15


MAOS0
MAOS2
MAOS4
MAOS6
MAOS8
MAOS10
흡착된 양 / mmol g⁻¹
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0
200
400
600
800
절대 압력 / mmHg

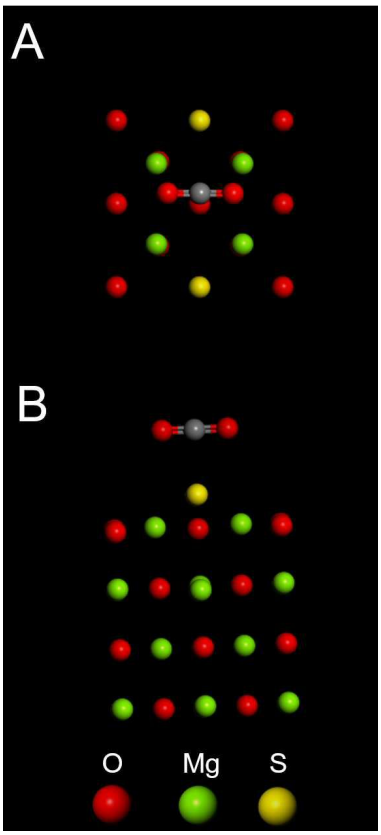
도면16


A
B
2.108
2.109
2.108
2.109
2.108
B
A
Y
X
B
2.113
2.112
2.039
2.112
2.113
O
A
Y
X
O
Mg
S

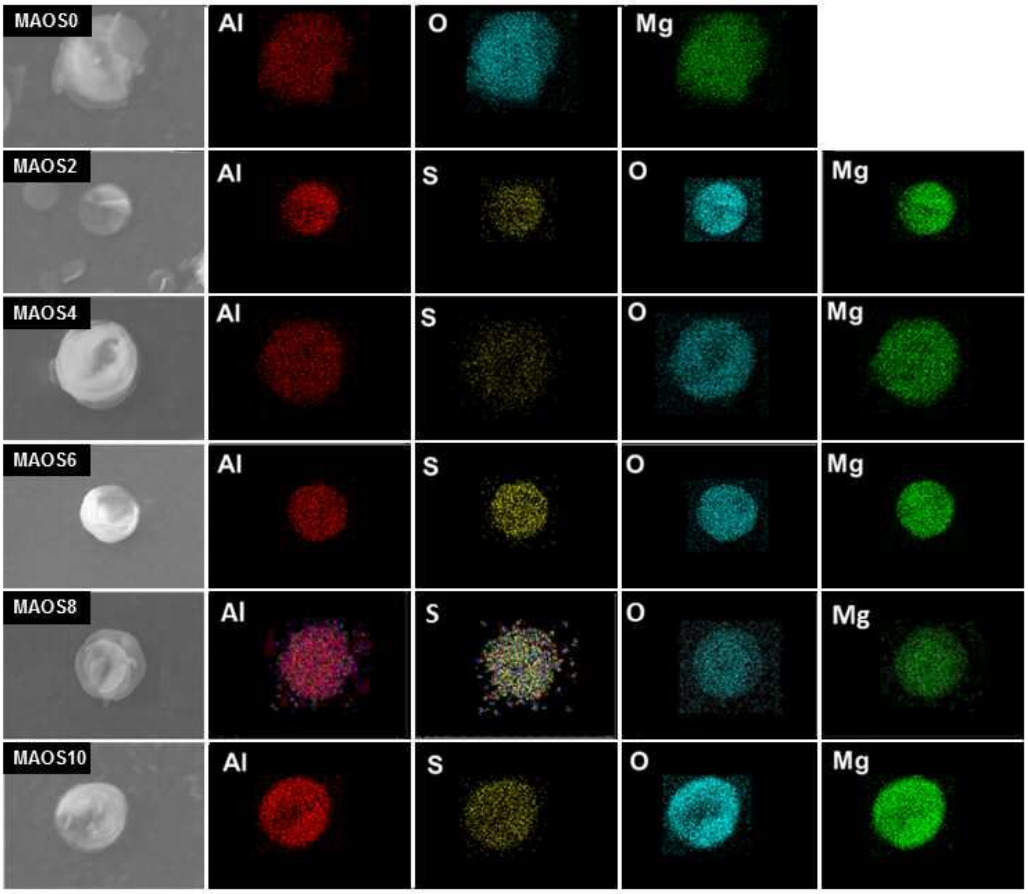
도면17


A
C
B
D
O
Mg

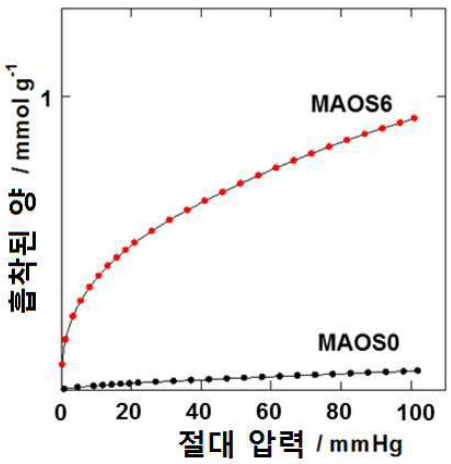
도면18



도면19


MAOS0
Al
O
Mg
MAOS2
Al
S
O
Mg
MAOS4
Al
S
O
Mg
MAOS6
Al
S
O
Mg
MAOS8
Al
S
O
Mg
MAOS10
Al
S
O
Mg

도면20


흡착된 양 / mmol g-1
1
MAOS6
MAOS0
0
20
40
60
80
100
절대 압력 / mmHg