



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년09월04일
(11) 등록번호 10-1894780
(24) 등록일자 2018년08월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/20 (2018.01) B01D 53/04 (2006.01)
B01J 20/02 (2006.01) B01J 20/28 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/205 (2013.01)
B01D 53/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0045401
(22) 출원일자 2017년04월07일
심사청구일자 2017년04월07일
(30) 우선권주장
1020170025768 2017년02월27일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
Tae-Ha Gu 외 7, Small, Vol.11, No.32,
pp.3921-3931(2015.04.30.)
Diana Iruretagoyena 외 2, Ind. Eng. Chem.
Res., Vol.54, pp.6781-6792(2015.06.09.)
KR1020160111703 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이
화여자대학교)
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
황성주
서울특별시 마포구 토정로 167, 108동 1301호 (창
전동, 해모로아파트)
하스린다 빈티 모호드 시덱
서울특별시 서대문구 연세로2다길 93, A206
120-836 (창천동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 11 항

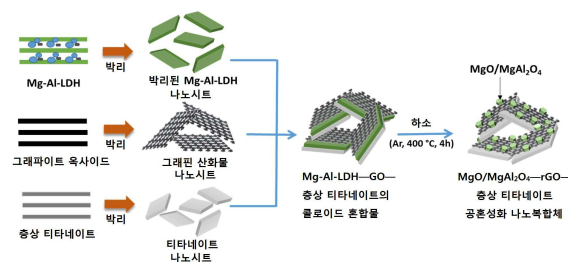
심사관 : 서대중

(54) 발명의 명칭 공혼성화 나노복합체, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 이산화탄소 흡착제

(57) 요약

향상된 CO₂ 흡착능을 가지는 신규 이산화탄소 흡착제 및 그의 제조 방법에 관한 것으로서, 구체적으로, 층상 티타네이트 나노시트 혼성효과를 이용한 그래핀 지지체 및 이중층 수산화물을 함유하는 공혼성화 나노복합체, 상기 공혼성화 나노복합체를 포함하는 이산화탄소 흡착제, 및 상기 공혼성화 나노복합체의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 20/0211 (2013.01)
B01J 20/0222 (2013.01)
B01J 20/0225 (2013.01)
B01J 20/28004 (2013.01)
B01J 20/28033 (2013.01)
B01J 20/3042 (2013.01)
B01J 20/3078 (2013.01)

(72) 발명자

장종산

대전광역시 중구 수침로 138, 103동 204호 (태평동, 유등마을아파트)

이우환

대전광역시 중구 목동로22번길 16, 107동 1505호 (목동, 더샵아파트)

황영규

대전광역시 유성구 가정로 43, 110동 1406호 (신성동, 삼성한울아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013M3A6B1078879

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 하이브리드 인터페이스 기반 미래소재 연구

연구과제명 MOF 응용 복합구조체 원천기술을 통한 고효율 흡착제, 촉매개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2016.07.01 ~ 2017.04.30

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

박리된 환원된 그래핀 산화물(rGO) 나노시트와 층상 금속 산화물 나노시트가 혼성화된 하이브리드 매트릭스; 및 상기 하이브리드 매트릭스에 함유된 이중층 산화물(layered double oxide, LDO)을 포함하는 공혼성화(co-hybridization) 나노복합체

를 포함하는, 이산화탄소 흡착제로서,

상기 공혼성화 나노복합체는 상기 환원된 그래핀 산화물 100 중량부에 대하여 상기 층상 금속 산화물 나노시트를 1 중량부 내지 5 중량부 포함하고,

상기 이산화탄소 흡착제는 이산화탄소 흡착 재생성을 가지는 것이고, 상기 층상 금속 산화물 나노시트에 의해 상기 이산화탄소 흡착제의 이산화탄소 흡착능이 향상되는 것인,

이산화탄소 흡착제.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 공혼성화 나노복합체는 카드집 형태의 3 차원 다공성 구조를 가지는 것인, 이산화탄소 흡착제.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 이중층 산화물은 상기 박리된 환원된 그래핀 산화물 및 층상 금속 산화물 나노시트의 하이브리드 매트릭스에 의하여 안정화되는 것인, 이산화탄소 흡착제.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 층상 금속 산화물 나노시트는 층상 티타늄 산화물, 층상 망간 산화물, 층상 코발트 산화물, 층상 니켈-코발트-망간 삼성분계 산화물, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 산화물을 포함하는 것인, 이산화탄소 흡착제.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

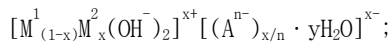
상기 이중층 산화물은 나노결정 형태인, 이산화탄소 흡착제.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 이중층 산화물은 하기 화학식 1로서 표시되는 이중층 수산화물을 열처리하여 형성되는 것인, 이산화탄소 흡착제:

[화학식 1]



상기 식에 있어서,

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

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

A^{n-} 는 수산화 이온(OH^-), 질산 이온(NO_3^-), PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 음이온이고,

$0 < x < 1$ 이고,

n 은 1 내지 3의 정수이고,

y 는 0.1 내지 15의 수임.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

그래핀 산화물(GO) 나노시트 분산액, 박리된 금속 산화물 나노시트 분산액, 및 박리된 이중층 수산화물(LDH) 분산액을 혼합하여 LDH-GO-금속 산화물 혼합물을 수득하는 단계; 및

상기 LDH-GO-금속 산화물 혼합물을 열처리하여 공혼성화 나노복합체를 합성하는 단계

를 포함하는, 이산화탄소 흡착제의 제조 방법으로서,

상기 공혼성화 나노복합체는 박리된 환원된 그래핀 산화물(rGO) 나노시트 및 층상 금속 산화물 나노시트의 하이브리드 매트릭스에 함유된 이중층 산화물(LDO)을 포함하는 것이고,

상기 공혼성화 나노복합체는 상기 환원된 그래핀 산화물 100 중량부에 대하여 상기 층상 금속 산화물 나노시트를 1 중량부 내지 5 중량부 포함하며,

상기 이산화탄소 흡착제는 이산화탄소 흡착 재생성을 가지는 것이고, 상기 박리된 금속 산화물 나노시트의 첨가에 의해 상기 이산화탄소 흡착제의 이산화탄소 흡착능이 향상되는 것인,

이산화탄소 흡착제의 제조 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 열처리에 의하여 상기 그래핀 산화물이 상기 환원된 그래핀 산화물로 환원되고, 상기 박리된 이중층 수산화물이 상기 이중층 산화물로 산화되는 것인, 이산화탄소 흡착제의 제조 방법.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

상기 열처리에 의하여 상기 박리된 환원된 그래핀 산화물(rGO) 나노시트, 층상 금속 산화물 나노시트, 및 이중층 산화물의 나노결정이 공혼성화되는 것인, 이산화탄소 흡착제의 제조 방법.

청구항 14

제 11 항에 있어서,

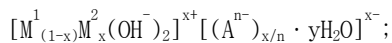
상기 층상 금속 산화물 나노시트는 층상 티타늄 산화물, 층상 망간 산화물, 층상 코발트 산화물, 층상 니켈-코발트-망간 삼성분계 산화물, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 산화물을 포함하는 것인, 이산화탄소 흡착제의 제조 방법.

청구항 15

제 11 항에 있어서,

상기 이중층 수산화물은 하기 화학식 1로서 표시되는 것인, 이산화탄소 흡착제의 제조 방법:

[화학식 1]



상기 식에 있어서,

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

M^{2+} 은 +3가의 금속 양이온으로서, Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것이고,

A^{n-} 는 수산화 이온(OH^-), 질산 이온(NO_3^-), PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 음이온이고,

$0 < x < 1$ 이고,

n 은 1 내지 3의 정수이고,

y 는 0.1 내지 15의 수임.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본원은 향상된 CO_2 흡착능을 가지는 신규 이산화탄소 흡착제 및 그의 제조 방법에 관한 것으로서, 구체적으로, 층상 금속 산화물 나노시트 혼성효과를 이용한 그래핀 지지체 및 이중층 수산화물을 함유하는 공혼성화 나노복합체, 상기 공혼성화 나노복합체를 포함하는 이산화탄소 흡착제, 및 상기 공혼성화 나노복합체의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 기후 변화의 심화로 인해 CO₂와 같은 온실 가스의 대기 중 농도를 완화하기 위한 다양한 기술을 개발하기 위한 많은 연구 노력이 필요하다. CO₂ 배출량을 줄이기 위한 가장 효과적인 방법 중 하나는 효율적인 가스의 흡착제 개발이다. 이중층 수산화물(LDH)의 기본 성질은 상기 물질을 유망한 CO₂ 흡착제로 만든다. 고농도 표면 염기성 부위를 갖는 이중층 산화물(LDO) 나노복합체를 형성하는 것을 유도하는 고온에서의 하소에 의하여 LDH의 CO₂ 흡착 능력을 더욱 향상시킬 수 있다. LDO 물질의 CO₂ 흡착 기능을 더욱 향상시키기 위해, 알칼리 금속 이온의 혼입, 나노구조 물질과의 혼성화, 전구체 LDH로의 유기/무기 화학 종의 층간삽입(intercalation) 등이 개발되었다. 한 예로, 정전기 자기조립 방법에 의한 박리된 LDH와 그래핀 나노시트의 하이브리드 물질은 이러한 나노시트의 카드집 스택킹 구조를 갖는 매우 다공성인 물질을 형성하는데 효과적이다 [Garcia-Gallastegui, A. et al.; Graphene Oxide as Support for Layered Double Hydroxides: Enhancing the CO₂ Adsorption Capacity; Chem. Mater. 2012, 24, 4531-4539].
- [0003] 생성된 LDH-그래핀 나노복합체는 고온에서 하소하여 효율적인 LDO-기반 CO₂ 흡착제를 합성하는 효과적인 전구체가 될 수 있다. 그러나 그래핀의 자기-응집에 대한 강한 경향성은 하소된 LDO-그래핀 나노복합체의 다공성 및 기체 흡착 기능을 최적화하는 것을 방해한다. 층상 금속 산화물 나노시트의 π 전자의 부재를 고려하면, 이러한 무기 나노시트의 혼입(intervention)은 재적층된(restacked) 그래핀 나노시트의 다공성 구조를 향상시킬 수 있다. 박리된 층상 금속 산화물 나노시트가 그래핀 산화물(GO) 나노시트와 유사한 음전하 표면 및 친수성 표면 성질을 나타내므로, 상기 두 가지 나노시트들 모두 균일한 콜로이드 혼합물을 형성할 수 있다. 이들의 공통적인 음의 표면 전하로 판단하면, 양전하를 띤 LDH 나노시트와 쉽게 혼성화될 수 있으며, 이것은 균일하게 혼합된 LDO-GO-층상 금속 산화물 나노복합체 형성을 유도한다. 상기 수득된 나노복합체의 열처리하는 LDH에서 LDO로, 그리고 GO에서 환원된 그래핀 산화물(rGO)으로의 동시 변환을 유도하여, 금속 산화물 나노시트가 혼입된 LDO-rGO 나노복합체를 형성한다.
- [0004] 그러나 본 기술 분야에서, 박리된 rGO와 금속 산화물 나노시트의 하이브리드 매트릭스에 LDO를 고정시키는 것과 상기 나노 흡착제를 이산화탄소 흡착제로 적용하는 것과 관련된 보고는 아직 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 본원은 향상된 CO₂ 흡착능을 가지는 신규 이산화탄소 흡착제 및 그의 제조 방법에 관한 것으로서, 구체적으로, 층상 금속 산화물 나노시트 혼성효과를 이용한 그래핀 지지체 및 이중층 수산화물을 함유하는 공혼성화 나노복합체, 상기 공혼성화 나노복합체를 포함하는 이산화탄소 흡착제, 및 상기 공혼성화 나노복합체의 제조 방법을 제공하고자 한다.
- [0006] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본원의 제 1 측면은, 박리된 환원된 그래핀 산화물(rGO) 나노시트와 층상 금속 산화물 나노시트가 혼성화된 하이브리드 매트릭스; 및 상기 하이브리드 매트릭스에 함유된 이중층 산화물(layered double oxide, LDO)을 포함하는, 공혼성화(co-hybridization) 나노복합체를 제공한다.
- [0008] 본원의 제 2 측면은, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 공혼성화 나노복합체를 포함하는, 이산화탄소 흡착제로서, 상기 공혼성화 나노복합체는, 박리된 환원된 그래핀 산화물(rGO) 나노시트 및 층상 금속 산화물 나노시트가 혼성화된 하이브리드 매트릭스에 함유된 이중층 산화물을 포함하는 것인, 이산화탄소 흡착제를 제공한다.
- [0009] 본원의 제 3 측면은, 그래핀 산화물(GO) 나노시트 분산액, 박리된 금속 산화물 나노시트 분산액, 및 박리된 이중층 수산화물(LDH) 분산액을 혼합하여 LDH-GO-금속 산화물 혼합물을 수득하는 단계; 및 상기 LDH-GO-금속 산화물 혼합물을 열처리하여 공혼성화 나노복합체를 합성하는 단계를 포함하는, 공혼성화 나노복합체의 제조 방법으로서, 상기 공혼성화 나노복합체는 박리된 환원된 그래핀 산화물(rGO) 나노시트 및 층상 금속 산화물 나노시트

의 하이브리드 매트릭스에 함유된 이중층 산화물(LDO)을 포함하는 것인, 공혼성화 나노복합체의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0010]

본원의 구현예들에 따르면, 환원된 그래핀 산화물(rGO) 및 층상 금속 산화물 나노시트의 하이브리드 매트릭스를 이용한 이중층 산화물(layered double oxide, LDO)의 안정화에 의해 효율적인 CO₂ 흡착제를 제공할 수 있다. 양이온성 Mg-Al-이중층 수산화물(LDH) 나노시트와 음이온성 그래핀 산화물(GO) 및 층상 금속 산화물 나노시트 사이의 정전기적으로 유도된 자기조립 후 고온에서 열처리하는, LDO (MgO/MgAl₂O₄) 나노결정과 박리된 rGO 및 층상 금속 산화물 나노시트의 공혼성화(co-hybridization)를 유도한다. rGO 및 층상 금속 산화물 나노시트의 하이브리드 매트릭스에 LDO를 혼입하는 것은 메조포러스 스택킹 구조의 형성을 통해 표면적을 증가시키는데 매우 효과적이다. 본원의 구현예들에 따르면, 상기 층상 금속 산화물 나노시트의 매우 낮은 농도의 첨가는 LDO-rGO 나노복합체의 현저한 표면적 확장을 유도한다. 이 결과는 층상 금속 산화물 나노시트의 혼입으로 인해 rGO 나노시트의 자기-응집이 억제되었기 때문이다. 본원의 일 구현예에 따른 LDO-rGO-층상 금속 산화물 나노복합체는 저온에서, LDO의 이산화탄소 흡착능 및 LDO-rGO 나노복합체의 이산화탄소 흡착능보다 현저히 향상된 우수한 이산화탄소 흡착능을 나타내며, 이는 층상 금속 산화물의 첨가에 의해 LDO의 CO₂ 흡착능을 향상시킬 수 있다는 것을 나타낸다. 본원은, 고성능 가스 흡착제를 위한 rGO 나노시트와 층상 금속 산화물 나노시트가 재적층된 조립체(restacked assembly)의 효율적인 하이브리드 매트릭스를 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0011]

도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, 박리된 rGO 및 층상 티타네이트 나노시트의 하이브리드 매트릭스에서 LDO 결정의 안정화에 대한 개략도이다.

도 2a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 박리된 층상 티타네이트 나노시트 콜로이드 분산액의 제타 전위 프로파일이다.

도 2b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 그래핀 산화물(GO) 나노시트 콜로이드 분산액의 제타 전위 프로파일이다.

도 2c는, 본원의 일 실시예에 있어서, 박리된 층상 티타네이트 및 GO 나노시트의 혼합물의 콜로이드 분산액의 제타 전위 프로파일이다.

도 3a는, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) Mg-Al-LDH; 및 (b) 0 wt%, (c) 0.1 wt%, (d) 0.3 wt%, 및 (e) 0.5 wt%의 티타네이트 함량을 갖는 Mg-Al-LDH/GO/층상 티타네이트 나노복합체(하소 전)의 분말 XRD 패턴이다.

도 3b는, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) LDO; (b) MAGT0; (c) MAGT1, (d) MAGT3, 및 (e) MAGT5의 분말 XRD 패턴이다.

도 4는, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 레피도크로사이트형 층상 티타네이트, (b) MAGT0, (c) MAGT1, (d) MAGT3, (e) MAGT5, (f) GO, 및 (g) rGO의 마이크로 라만 스펙트럼이다.

도 5a는, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 0 wt% 및 (b) 0.5 wt%의 티타네이트 함량을 갖는 Mg-Al-LDH/GO/층상 티타네이트 나노복합체, 이들의 하소된 유도체인 (c) MAGT0 및 (d) MAGT5, 및 기준으로서 (e) GO 및 (f) rGO의 C 1s XPS 스펙트럼이다.

도 5b는, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 아나타아제 TiO₂, (b) 레피도크로사이트형 층상 티타네이트, (c) 루타일 TiO₂, (d) Mg-Al-LDH/GO/층상 티타네이트(0.5 wt%) 나노복합체, 및 (e) MAGT5 나노복합체의 Ti K-엣지 XANES 스펙트럼이다.

도 6a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 673 K에서 하소된 층상 티타네이트 나노시트의 분말 X-선 회절(XRD) 패턴이다.

도 6b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 673 K에서 하소된 층상 티타네이트 나노시트의 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM) 이미지이다.

도 7a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 이중층 산화물(LDO)의 FE-SEM 이미지이다.

도 7b는, 본원의 일 실시예에 있어서, MAGT0 나노복합체의 FE-SEM 이미지이다.

도 7c는, 본원의 일 실시예에 있어서, MAGT1 공혼성화 나노복합체의 FE-SEM 이미지이다.

도 7d 는, 본원의 일 실시예에 있어서, MAGT3 공혼성화 나노복합체의 FE-SEM 이미지이다.

도 7e는, 본원의 일 실시예에 있어서, MAGT5 공혼성화 나노복합체의 FE-SEM 이미지이다.

도 8의 (a) 내지 (e)는, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) LDO, (b) MAGT0, (c) MAGT1, (d) MAGT3, 및 (e) MAGT5의 TEM 이미지이고, 도 8의 (f) 내지 (h)는, 본원의 일 실시예에 있어서, MAGT5 공혼성화 나노복합체의 HR-TEM 이미지로서, 도 8의 (h)의 삽입도는 각각 (1) LDO, (2) rGO, 및 (3) 층상 티타네이트의 FFT 데이터이다.

도 9a는, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) LDO, (b) MAGT0, (c) MAGT1, (d) MAGT3, 및 (e) MAGT5의 N₂ 흡탈착 등온선이다.

도 9b는, 본원의 일 실시예에 있어서, BJH 법에 의해 측정된 (a) LDO, (b) MAGT0, (c) MAGT1, (d) MAGT3, 및 (e) MAGT5의 동공 크기 분포 곡선이다.

도 10a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 273 K에서 LDO(십자형), MAGT0(원형), MAGT1(삼각형), MAGT3(사각형), 및 MAGT5(다이아몬드형)의 CO₂ 흡착 등온선이다.

도 10b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 573 K에서 LDO(십자형), MAGT0(원형), 및 MAGT3(사각형)의 고온 CO₂ 흡착 등온선이다.

도 11은, 본원의 일 실시예에 있어서, MAGT3 공혼성화 나노복합체에 대한 4 회 연속 CO₂ 흡착 실험 결과로서, (a) 제 1 사이클, (b) 제 2 사이클, (c) 제 3 사이클, 및 (d) 제 4 사이클의 결과를 나타내는 그래프이다.

도 12는, 본원의 일 실시예에 있어서, CO₂ 흡착 시험 전후의 MAGT3 나노복합체에 대한 분말 XRD 패턴이다.

도 13은, 본원의 일 실시예에 있어서, CO₂ 흡착 시험 전후의 MAGT3 나노복합체에 대한 FE-SEM 이미지이다.

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, "그래핀"이라는 용어는 복수개의 탄소 원자들이 서로 공유 결합으로 연결되어 폴리시클릭 방향족 분자를 형성한 것을 의미하는 것으로서, 상기 공유 결합으로 연결된 탄소 원자들은 기본 반복 단위로써 6 원환을 형성하나, 5 원환 및/또는 7 원환을 더 포함하는 것도 가능하다. 따라서, 상기 그래핀이 형성하는 시트는 서로 공유 결합된 탄소 원자들의 단일층으로서 보일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 그래핀이 형성하는 시트는 다양한 구조를 가질 수 있으며, 이와 같은 구조는 그래핀 내에 포함될 수 있는 5 원환 및/또는 7 원환의 함량에 따라 달라질 수 있다. 또한, 상기 그래핀이 형성하는 시트가 단일층으로 이루어진 경우, 이들이 서로 적층되어 복수층을 형성할 수 있으며, 상기 그래핀 시트의 측면 말단부는 수소 원자로 포화될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0021] 본원 명세서 전체에서, "그래핀 산화물"이라는 용어는 그래핀 옥사이드 (graphene oxide)라고도 불리우고, "GO"로 약칭될 수 있다. 단일층 그래핀 상에 카르복실기, 히드록시기, 또는 에폭시기 등의 산소를 함유하는 작용기가 결합된 구조를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0022] 본원 명세서 전체에서, "환원된 그래핀 산화물(reduced graphene oxide)"이라는 용어는 환원 과정을 거쳐 산소 비율이 줄어든 그래핀 산화물을 의미하는 것으로서, "rGO"로 약칭될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0023] 본원에서 "나노시트"의 표현은 층상구조를 가지는 이중층 수산화물, 적층된 구조를 가지는 그래핀 산화물, 환원된 그래핀 산화물, 금속, 금속 수산화물, 또는 금속 산화물의 각 층(layer)이 낱장 상태로 용매에 분산된 상태를 의미한다.
- [0024] 본원 명세서 전체에서, 약칭 "MAGT"는 마그네슘(Mg) 및 알루미늄(Al)의 이중층 산화물(layered double oxide, LDO), 환원된 그래핀 산화물, 및 층상 티타늄 산화물(티타네이트)을 포함하는 공혼성화 나노복합체를 의미한다.
- [0025] 본원에서 "카드집 형태(house-of-card form)"의 용어는 점토 등에서 볼 수 있는 것과 같이 층상 구조물이 쌓여 평균 약 0.1 nm 내지 약 1,000 nm 범위, 약 0.1 nm 내지 약 500 nm 범위, 약 1 nm 내지 약 100 nm 범위, 또는 약 2 nm 내지 약 50 nm 범위의 메조공동을 포함하는 구조를 가지는 3 차원 구조체를 의미한다.
- [0027] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0029] 본원의 제 1 측면은, 박리된 환원된 그래핀 산화물(rGO) 나노시트와 층상 금속 산화물 나노시트가 혼성화된 하이브리드 매트릭스; 및 상기 하이브리드 매트릭스에 함유된 이중층 산화물(layered double oxide, LDO)을 포함하는, 공혼성화(co-hybridization) 나노복합체를 제공한다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 따른 공혼성화 나노복합체는 박리된 환원된 그래핀 산화물(rGO) 나노시트와 층상 금속 산화물 나노시트가 혼성화된 하이브리드 매트릭스를 포함한다.
- [0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 환원된 그래핀 산화물은 음이온성(표면 음전하를 갖는) 그래핀 산화물이 환원된 것일 수 있고, 상기 층상 금속 산화물 나노시트 또한 음이온성을 나타내는 것일 수 있다.
- [0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 그래핀 산화물 나노시트는 상대적으로 유연한 2차원 나노시트이고, 상기 층상 금속 산화물 나노시트는 상대적으로 딱딱한(rigid) 2차원 나노시트일 수 있다.
- [0033] 본원의 일 구현예에 따른 공혼성화 나노복합체는 상기 하이브리드 매트릭스에 양이온성(표면 양전하를 갖는) 이중층 수산화물 나노시트가 산화되어 상전이 되어 형성된 이중층 산화물 나노입자를 포함한다.
- [0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이중층 산화물은 상기 박리된 환원된 그래핀 산화물(rGO) 및 상기 층상 금속 산화물 나노시트의 하이브리드 매트릭스에 의하여 안정화되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 금속 산화물 나노시트는 층상 티타늄 산화물, 층상 망간 산화물, 층상 코발트 산화물, 층상 니켈-코발트-망간 삼성분계 산화물, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이중층 산화물은 나노결정 형태를 가지는 것일 수 있으며, 상기 나노결정은 나노입자 상태인 것을 포함한다.
- [0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이중층 산화물은 하기 화학식 1로서 표시되는 이중층 수산화물을 열처리하여 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:
- [0038] [화학식 1]

- [0039] $[M_{(1-x)}^1 M_x^2 (OH^-)_2]^{x+} [(A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O]^{x-}$;
- [0040] 상기 식에 있어서,
- [0041] M^1 은 +2가의 금속 양이온으로서, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것이고,
- [0042] M^2 는 +3가의 금속 양이온으로서, Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것이고,
- [0043] A^{n-} 는 수산화 이온(OH^-), 질산 이온(NO_3^-), PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 음이온이고,
- [0044] $0 < x < 1$ 이고,
- [0045] n 은 1 내지 3의 정수이고,
- [0046] y 는 0.1 내지 15의 수임.
- [0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 이중층 산화물은 아연, 크롬, 니켈, 마그네슘, 망간, 코발트, 티타늄, 알루미늄, 철, 또는 칼슘의 양이온들로 이루어진 군으로부터 선택된 두 개의 양이온을 포함하는 금속 산화물일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 공혼성화 나노복합체는 상기 환원된 그래핀 산화물 100 중량부에 대하여 상기 층상 금속 산화물 나노시트를 약 0.1 중량부 내지 약 10 중량부 포함할 수 있으며, 상기 층상 금속 산화물 나노시트의 함량은 약 1 중량부 내지 약 5 중량부일 것이 바람직하고, 특히, 약 3 중량부일 때 가장 우수한 이산화탄소 흡착능을 나타낼 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 공혼성화 나노복합체에 있어서, 상기 환원된 그래핀 산화물 100 중량부에 대한 상기 층상 금속 산화물 나노시트의 함량은 약 0.1 중량부 내지 약 10 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 5 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 3 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 1 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 0.5 중량부, 약 0.5 중량부 내지 약 10 중량부, 약 1 중량부 내지 약 10 중량부, 약 3 중량부 내지 약 10 중량부, 약 5 중량부 내지 약 10 중량부, 약 1 중량부 내지 약 5 중량부, 약 1 중량부 내지 약 3 중량부, 또는 약 3 중량부 내지 약 5 중량부일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 금속 산화물 나노시트의 함량이 약 1 중량부 이하일 경우, 상기 공혼성화 나노복합체의 표면적 향상 효과가 미미할 수 있고, 상기 금속 산화물 나노시트의 함량이 약 5 중량부를 초과하는 경우 또한 상기 공혼성화 나노복합체의 동공이 막혀 표면적이 감소될 수 있다.
- [0049] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 공혼성화 나노복합체는 이산화탄소 흡착능을 가지는 것일 수 있으며, 또한, 이산화탄소 흡착능의 재생성을 가져, 이산화탄소 흡탈착을 수회 반복하여도 이산화탄소 흡착 용량을 유지할 수 있다.
- [0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 공혼성화 나노복합체는 카드집 형태의 3 차원 다공성 구조를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 공혼성화 나노복합체는 메조동공 및/또는 마이크로동공을 가질 수 있으며, 메조동공 또는 마이크로동공을 가짐으로써 상기 공혼성화 나노복합체의 표면적이 향상될 수 있다. 상기 공혼성화 나노복합체의 표면적이 넓을수록 이산화탄소 흡착 용량이 향상될 수 있다.
- [0052] 본원의 제 2 측면은, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 에 따른 공혼성화 나노복합체를 포함하는, 이산화탄소 흡착제로서, 상기 공혼성화 나노복합체는, 박리된 환원된 그래핀 산화물(rGO) 나노시트 및 층상 금속 산화물 나노시트가 혼성화된 하이브리드 매트릭스에 함유된 이중층 산화물을 포함하는 것인, 이산화탄소 흡착제를 제공한다. 본원의 제 1 측면에 대하여 기재된 내용은 모두 본원의 제 2 측면에도 적용된다.
- [0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소 흡착제는 우수한 이산화탄소 흡착능을 가지며, 또한, 이산화탄소 흡착능의 재생성을 가져, 이산화탄소 흡탈착을 수회 반복하여도 이산화탄소 흡착 용량을 유지할 수 있다. 예를 들어, 상기 이산화탄소 흡착제는 표준 온도(273 K) 및 표준 압력(101.325 kPa) 분위기 하에서 우수한 이산화탄소 흡착력 및 흡착량을 나타낼 수 있다.
- [0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소 흡착제는 다공성을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 공혼성화 나노복합체는 메조동공 및/또는 마이크로동공을 가질 수 있으며, 메조동공 또는 마이크

로동공을 가짐으로써 상기 공혼성화 나노복합체의 표면적이 향상될 수 있다. 상기 공혼성화 나노복합체의 표면적이 넓을수록 이산화탄소 흡착 용량이 향상될 수 있다.

- [0055] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소 흡착제는 카드집 형태의 3 차원 다공성 구조를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 공혼성화 나노복합체는 다공성 구조를 가짐으로써 표면적이 넓어져 이산화탄소 흡착능이 향상될 수 있다.
- [0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 환원된 그래핀 산화물은 음이온성 그래핀 산화물이 환원된 것일 수 있다. 또한, 상기 층상 금속 산화물 나노시트는 음이온성을 나타내는 것일 수 있다.
- [0057] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 그래핀 산화물 나노시트는 상대적으로 유연한 2차원 나노시트이고, 상기 층상 금속 산화물 나노시트는 상대적으로 딱딱한(rigid) 2차원 나노시트일 수 있다. 상대적으로 딱딱한 금속 산화물 나노시트가 상대적으로 유연한 그래핀 산화물 나노시트 간의 스택킹 현상을 방지하여 표면적을 넓힐 수 있다.
- [0058] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 금속 산화물 나노시트는 층상 티타늄 산화물, 층상 망간 산화물, 층상 코발트 산화물, 층상 니켈-코발트-망간 삼성분계 산화물, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0060] 본원의 제 3 측면은, 그래핀 산화물(GO) 나노시트 분산액, 박리된 금속 산화물 나노시트 분산액, 및 박리된 이중층 수산화물(LDH) 분산액을 혼합하여 LDH-GO-금속 산화물 혼합물을 수득하는 단계; 및 상기 LDH-GO-금속 산화물 혼합물을 열처리하여 공혼성화 나노복합체를 합성하는 단계를 포함하는, 공혼성화 나노복합체의 제조 방법으로서, 상기 공혼성화 나노복합체는 박리된 환원된 그래핀 산화물(rGO) 나노시트 및 층상 금속 산화물 나노시트의 하이브리드 매트릭스에 함유된 이중층 산화물(LDO)을 포함하는 것인, 공혼성화 나노복합체의 제조 방법을 제공한다. 본원의 제 1 측면에 대하여 기재된 내용은 모두 본원의 제 3 측면에도 적용된다.
- [0061] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 그래핀 산화물(GO) 나노시트 분산액, 상기 박리된 금속 산화물 나노시트 분산액, 및 상기 박리된 이중층 수산화물(LDH) 분산액은 각각 독립적으로 그래핀 산화물 나노시트, 금속 산화물 나노시트, 및 이중층 수산화물을 용매에 분산시킴으로써 수득할 수 있다. 상기 용매는 그래핀 산화물, 금속 산화물, 및 이중층 수산화물을 각각 분산시킬 수 있는 물질이라면, 특별한 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, 상기 용매는 포름아미드, 에틸렌 글라이콜, 물, 부탄올, 에탄올, 메탄올, 아세톤, 톨루엔, 사염화탄소, 헥세인, 아크릴레이트, 디메틸설폭사이드, 또는 n-메틸피롤리돈 등이 있을 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0062] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 환원된 그래핀 산화물은 음이온성(음전하를 갖는) 그래핀 산화물이 환원된 것일 수 있고, 상기 층상 금속 산화물 나노시트 또한 음이온성을 나타내는 것일 수 있다. 상기 그래핀 산화물 및 층상 금속 산화물이 공통적으로 표면 음전하를 가짐으로써 분산액들의 혼합시 균일하게 혼합된 콜로이드 혼합물을 수득할 수 있다.
- [0063] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 그래핀 산화물 나노시트는 상대적으로 유연한 2차원 나노시트이고, 상기 금속 산화물 나노시트는 상대적으로 딱딱한(rigid) 2차원 나노시트일 수 있다. 상대적으로 딱딱한 금속 산화물 나노시트가 상대적으로 유연한 그래핀 산화물 나노시트 간의 스택킹 현상을 방지하여 표면적을 넓힐 수 있다.
- [0064] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 금속 산화물 나노시트는 층상 티타늄 산화물, 층상 망간 산화물, 층상 코발트 산화물, 층상 니켈-코발트-망간 삼성분계 산화물, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0065] 본원의 일 구현예에 따른 공혼성화 나노복합체의 제조 방법은, 상기 열처리에 의하여 상기 그래핀 산화물이 상기 환원된 그래핀 산화물로 환원되고, 상기 박리된 이중층 수산화물이 상기 이중층 산화물로 산화되는 것을 포함한다. 여기서, 상기 박리된 이중층 수산화물이 산화하면서 2차원 나노시트 형태에서 나노입자 형태의 이중층 산화물로 상전이된다.
- [0066] 본원의 일 구현예에 따른 공혼성화 나노복합체의 제조 방법은, 상기 열처리에 의하여 상기 박리된 환원된 그래핀 산화물(rGO) 나노시트, 층상 금속 산화물 나노시트, 및 이중층 산화물의 나노결정이 공혼성화되는 것을 포함한다. 상기 공혼성화에 의해 카드집 형태의 3 차원 다공성 구조의 공혼성화 나노구조체가 형성될 수 있다.
- [0067] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이중층 수산화물은 하기 화학식 1로서 표시되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:
- [0068] [화학식 1]

- [0069] $[M_{(1-x)}^1 M_x^2 (OH^-)_2]^{x+} [(A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O]^{x-}$;
- [0070] 상기 식에 있어서,
- [0071] M^1 은 +2가의 금속 양이온으로서, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것이고,
- [0072] M^2 는 +3가의 금속 양이온으로서, Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것이고,
- [0073] A^{n-} 는 수산화 이온(OH^-), 질산 이온(NO_3^-), PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 음이온이고,
- [0074] $0 < x < 1$ 이고,
- [0075] n 은 1 내지 3의 정수이고,
- [0076] y 는 0.1 내지 15의 수임.
- [0077] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 공혼성화 나노복합체는 상기 환원된 그래핀 산화물 100 중량부에 대하여 상기 층상 금속 산화물 나노시트를 약 0.1 중량부 내지 약 10 중량부 포함할 수 있으며, 상기 층상 금속 산화물 나노시트의 함량은 약 1 중량부 내지 약 5 중량부인 것이 바람직하고, 특히, 약 3 중량부일 때 가장 우수한 이산화탄소 흡착능을 나타낼 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 공혼성화 나노복합체에 있어서, 상기 환원된 그래핀 산화물 100 중량부에 대한 상기 층상 금속 산화물 나노시트의 함량은 약 0.1 중량부 내지 약 10 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 5 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 3 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 1 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 0.5 중량부, 약 0.5 중량부 내지 약 10 중량부, 약 1 중량부 내지 약 10 중량부, 약 3 중량부 내지 약 10 중량부, 약 5 중량부 내지 약 10 중량부, 약 1 중량부 내지 약 5 중량부, 약 1 중량부 내지 약 3 중량부, 또는 약 3 중량부 내지 약 5 중량부일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 금속 산화물 나노시트의 함량이 약 1 중량부 이하일 경우, 상기 공혼성화 나노복합체의 표면적 향상 효과가 미미할 수 있고, 상기 금속 산화물 나노시트의 함량이 약 5 중량부를 초과하는 경우 또한 상기 공혼성화 나노복합체의 동공이 막혀 표면적이 감소될 수 있다.
- [0079] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0081] [실시예]
- [0082] 본 실시예에서는, LDO 물질(비교예 1)의 가스 흡착능을 향상시키는 효율적인 방법으로서 LDO 물질과 박리된 층상 금속 산화물 나노시트 및 rGO 나노시트와의 공혼성화에 의해 개발되었다 (도 1 참조). 상기 층상 금속 산화물 나노시트로서 층상 티타네이트(층상 티타늄 산화물) 나노시트의 혼입이 재적층된(restacked) Mg-Al-LDH/GO 나노복합체 및 그의 하소된 유도체의 복합체 구조, 결정 구조, 및 화학 결합 특성에 미치는 효과를 체계적으로 조사하였다. 하소된 LDO/rGO/층상 티타네이트 공혼성화 나노복합체는 CO_2 흡착제로서 사용된다. 기준 샘플로서, rGO/층상 티타네이트 나노시트가 없는 LDO(비교예 1)를 사용하였으며, 상기 수득된 공혼성화 나노복합체의 물리 화학적 특성에 대한 층상 티타네이트 나노시트의 함량의 영향을 조사하기 위해, 다양한 함량의 티타네이트 나노시트(0 wt%, 0.1 wt%, 0.3 wt%, 및 0.5 wt%)를 갖는 여러 LDO/rGO/층상 티타네이트 공혼성화 나노복합체가 합성되었으며, 그 결과물은 본 실시예에서 티타네이트 나노시트 함량에 따라 각각 MAGT0(비교예 2), MAGT1(실시예 1), MAGT3(실시예 2), 및 MAGT5(실시예 3)로 표시하였다.
- [0084] 1. 공혼성화 나노복합체의 합성
- [0085] GO의 콜로이드 분산액은 변형된 Hummer 방법을 통해 수득하였다. 또한, 레피도크로사이트(lepidocrocite)형의 층상 티타네이트 나노시트의 콜로이드 분산액은 층상 $Cs_{0.67}Ti_{1.83}O_4$ 의 양성자화 유도체에 테트라부틸암모늄(tetrabutylammonium, TBA^+) 층간삽입(intercalation)을 통해 제조되었다. 상기 층상 티타네이트 및 GO의 콜로이드 현탁액의 혼합은 이들의 나노시트들의 균일한 콜로이드 혼합물을 수득하였으며, 이것은 이들의 공통적으로 음전하 표면 및 유사한 표면 특성에 기인한다 (도 2a 내지 도 2c 참조). 여기서, 층상 티타네이트와 GO의 박리

된 나노시트 및 이들의 혼합물의 표면 전하를 제타 전위 측정으로 검사하였다. 도 2a 내지 도 2c에 도시된 바와 같이, 본원의 실시예에 따른 모든 물질은 이들의 공통 음 표면 전하를 나타내는 유사한 음의 제타 전위를 나타내었다. 이것이 층상 티타네이트 및 GO 나노시트의 균일한 콜로이드 혼합물의 형성을 가능하게 한다.

[0086] 박리된 Mg-Al-LDH 나노시트의 또 다른 전구체는 순수 Mg-Al-LDH 물질을 포름아미드에 분산시킴으로써 형성되었다. Mg-Al-LDH/GO/층상 티타네이트 나노복합체는 GO(0.05 wt%; 21 mL)와 층상 티타네이트 나노시트(0.25 wt%; 0.10 mL, 0.25 mL, 및 0.41 mL)의 콜로이드 혼합물에 Mg-Al-LDH 나노시트(0.15 wt%; 100 mL)의 콜로이드 분산액을 첨가한 후, 333 K에서 24 시간 동안 가열함으로써 제조되었다. 상기 순서의 합성이 완료된 후, 상기 수득한 나노복합체를 원심 분리하고, 포름아미드 및 무수 에탄올로 세척한 후, 진공 건조시켰다. 상기 수득된 투명 상층 용액은 생성된 나노복합체에 콜로이드 나노시트를 혼입시키는 것이 완전하게 일어났음을 입증하는 것이다. 앞서 제조된 Mg-Al-LDH/GO/층상 티타네이트 나노복합체의 MAGT 공혼성화 나노복합체로의 상전이는 N₂ 흐름 하에서 673 K에서 4 시간 동안 하소함으로써 달성되었다. MgO/MgAl₂O₄ : rGO : 층상 티타네이트의 질량 함량은 MAGT0(비교예 2)의 경우 2.3 : 1 : 0, MAGT1(실시예 1)의 경우 2.3 : 1 : 0.01, MAGT3(실시예 2)의 경우 2.3 : 1 : 0.03, MAGT5(실시예 3)의 경우 2.3 : 1 : 0.05이었다.

[0087] 기준 샘플(비교예 1)로서, rGO/티타네이트 나노시트가 없는 LDO 물질 (MgO/MgAl₂O₄)은 N₂ 흐름 하에서 4 시간 동안 673 K에서 Mg-Al-LDH 전구체의 열처리에 의해 제조되었다.

[0089] 2. 특성 분석

[0090] MAGT 나노복합체의 결정 구조는 Rigaku D/Max-2000/PC 회절계(Cu K α 방사선, 298 K)를 사용하여 분말 X-선 회절(XRD) 분석으로 조사되었다. 유도 결합 플라즈마 질량 분석(ICP-MS, Agilent 7900)을 사용하여 본 물질의 화학적 조성을 측정하였다. 이러한 화학 분석을 위해, 모든 물질을 질산(HNO₃), 과산화수소(H₂O₂), 및 불화수소산(HF)의 혼합 용액을 사용하여 분해시켰다. 마이크로 라만 분광기 (JY LabRam HR 분광기, Ar⁺ 이온 레이저 632.8 nm)를 사용하여 상기 MAGT 나노복합체들의 화학 결합의 특성을 분석하였다. 본 실시예에 따른 나노복합체에서 상기 성분 이온의 산화 상태는 X-선 광전자 분광학(XPS, Thermo VG, UK, Al K α)으로 연구되었다. 상기 수득된 모든 XPS 데이터는 충전 효과를 제거하기 위해, 284.8 eV에서의 우발적인 C 1s 피크를 에너지-기준으로 이용하였다.

[0091] 본 실시예에 따른 나노복합체의 층상 티타네이트 나노시트의 전자 및 국부적 기하학적 구조를 Ti K-엣지에서 X-선 흡수 근단 구조(XANES) 분광법으로 조사하였다. XANES 스펙트럼은 한국의 포항 가속기 연구소(PAL)의 빔 라인 10C에서 수집되었다. 본 실시예에 따른 물질의 결정 모양은 전계 방출-주사 전자 현미경(FE-SEM, JEOL JSM-6700F)으로 측정하였다. 상기 물질의 복합체 구조 및 국부 원자 배열은 고분해능 투과 전자 현미경 및 선택된 영역 전자 회절 (HR-TEM 및 SAED, Jeol JEM-2100F, 가속 전압 200 kV)으로 시험하였다.

[0092] 상기 물질의 N₂ 흡-탈착 등온선 측정은 얻어진 물질의 표면적 및 동공 구조를 조사하기 위해 BET 기기 (Micromeritics ASAP 2020, 77 K)로 수행하였다. 측정 전에, 상기 물질들의 동공 구조는 진공 상태에서 3 시간 동안 423 K에서 활성화되었다. 273 K 및 573 K에서 CO₂ 흡착 등온선을 측정함으로써 본 실시예에 따른 공혼성화 나노복합체의 CO₂ 흡착제로서의 기능을 조사하였다.

[0094] 2-1. 분말 XRD 분석

[0095] 도 3a 및 도 3b는 앞서 제조된 Mg-Al-LDH/GO/층상 티타네이트 나노복합체와 그의 하소된 MAGT 유도체(공혼성화 나노복합체)의 분말 XRD 패턴을 나타낸다. 순수 Mg-Al-LDH와 마찬가지로, 앞서 제조된 모든 Mg-Al-LDH/GO/층상 티타네이트 나노복합체는 Mg-Al-LDH 상(phase)의 전형적인 브래그(Bragg) 반사를 나타내었다. 상기 층상 티타네이트 및 rGO 나노시트의 함량에 대한 상기 LDH-관련 XRD 피크 위치의 주목할만한 의존성이 없으므로, 상기 나노복합체 형성시 LDH의 단위 격자(unit cell) 부피는 무시할 수 있을 정도로 작다는 것을 나타낸다 (하기 표 1 참조). 하기 표 1은 본 실시예에서 사용된 물질들의 격자 파라미터를 나타낸 것이다.

[0096] [표 1]

샘플	격자 파라미터 (Å)	에러 ($\times 10^{-3}$)
Mg-Al-LDH	a = 1.8537, b = 2.6763, c = 23.3499	0.39878
Mg-Al-LDH—GO	a = 1.8567, b = 2.6674, c = 23.3531	0.15626
Mg-Al-LDH—GO—층상 티타네이트 (0.1 wt%)	a = 1.8674, b = 2.6365, c = 23.3019	0.11435
Mg-Al-LDH—GO—층상 티타네이트 (0.3 wt%)	a = 1.8512, b = 2.6814, c = 23.4503	0.52594
Mg-Al-LDH—GO—층상 티타네이트 (0.5 wt%)	a = 1.8470, b = 2.6917, c = 23.5054	0.60394
LDO (비교예 1)	a = b = c = 4.2331	5.9901
MAGT0 (비교예 2)	a = b = c = 4.2330	7.1743
MAGT1 (실시예 1)	a = b = c = 4.2194	5.5582
MAGT3 (실시예 2)	a = b = c = 4.2472	6.9064
MAGT5 (실시예 3)	a = b = c = 4.2412	6.2405

[0097]

[0099]

LDH-관련 피크와는 반대로, 층상 티타네이트 및 rGO 상의 브래그 반사는 상기 XRD 패턴에서 식별할 수 없었다. 층상 물질들의 XRD 피크는 잘 배열된 나노시트의 경우에만 관찰 가능하기 때문에, 이들 피크가 검출되지 않은 것은 이들 나노시트가 rGO 및 층상 티타네이트 상(phase)의 분리없이 상기 나노복합체에 균일하게 분산되어 있음을 강력히 시사한다. 또한, 층상 성분 나노시트의 헤테로층상 격자(heterolayered lattice)와 관련된 초격자(superlattice) XRD 피크가 없다는 것은, 상기 혼입된 티타네이트 나노시트가 잘 정렬된 헤테로층상 구조의 형성 없이 LDH-rGO 매트릭스에 무작위로 분포되어 있음을 나타낸다. 도 3의 오른쪽 패널에서 나타낸 바와 같이, 모든 소성된 MAGT 나노복합체는 LDH-관련 반사가 완전히 사라진 상태에서 MgO 상(JCPDS no.45-946)의 넓은 XRD 피크를 나타낸다. 이 결과는 열처리 시 LDH에서 LDO로의 완전한 상 변환을 강조한다. 비록 Mg-Al-LDH의 MgO와 $MgAl_2O_4$ 로의 상 전이가 잘 보고되었지만, 상기 생성된 $MgAl_2O_4$ 상의 불량한 결정성은 이러한 상의 XRD 피크를 관측하는 것을 방해한다. 상기 제조된 나노복합체와 유사하게, 티타네이트 및 rGO의 함량에 따라 브래그 반사의 현저한 변위가 없으며, 이것은 상기 복합체 형성 시 격자 파라미터의 무시할 수 있는 변화를 나타내었다 (상기 표 1 참조). 상기 피크 위치와는 대조적으로, 피크 폭은 층상 티타네이트 나노시트의 혼입으로 인해 현저한 확장을 나타내며, 이는 LDO의 입자 크기의 감소를 의미한다. 셰러(Scherrer) 방정식에 따르면, 티타네이트 나노시트가 혼입된 MAGT 공혼성화 나노복합체의 경우 MgO 성분의 입자 크기는, 티타네이트가 없는 MAGT0 나노복합체의 입자 크기(약 6.3 nm)보다 다소 작은 약 5.2 nm 내지 약 5.8 nm로 계산되었다. 이 결과는 층상 티타네이트 나노시트가 LDO 물질의 결정 성장에 미치는 주목할만한 영향을 강조한다.

[0100]

ICP-MS 분석에 따르면, 상기 모든 티타네이트-혼입된 MAGT 나노복합체는 상기 전구체에서 티타네이트 나노시트의 양을 증가시킴에 따라 Ti 원소의 존재 및 Ti 함량의 점진적인 증가를 나타내었고, 이는 티타네이트 나노시트가 상기 MAGT 나노복합체에 효과적으로 혼입되었음을 확인하는 것이다 (하기 표 2 참조). 하기 표 2는, 본 실시예에 따른 MAGT 나노복합체의 ICP-MS 결과이다.

[0101]

[표 2]

샘플	Ti/Mg (wt% 비율)
MAGT0 (비교예 2)	-
MAGT1 (실시예 1)	0.40
MAGT3 (실시예 2)	1.43
MAGT5 (실시예 3)	1.46

[0102]

[0104]

2-2. 마이크로-라만 분광 분석

[0105]

도 4는 상기 MAGT 나노복합체, 및 기준으로서 레피도크로사이트 유형 티타네이트, GO 및 rGO의 마이크로 라만

스펙트럼을 나타낸다. 전구체 GO와 마찬가지로, 모든 MAGT 나노복합체는 각각 $1,350\text{ cm}^{-1}$ 과 $1,580\text{ cm}^{-1}$ 에서 2개의 전형적인 그래핀 관련 라만 피크 D 및 G를 나타낸다. 이러한 그래핀-관련 피크를 관찰하면, 그래핀 종들이 상기 나노복합체 내로 혼합된 것은 분명히 나타내지만, 대응하는 XRD 패턴에서는 그래핀-관련 브래그 반사가 구별되지 않는다. 피크 컨볼루션 분석에 따르면, D/G 피크의 강도 비율은 MAGT1의 경우 1.20, MAGT3의 경우 1.11, MAGT5의 경우 1.14로 측정되었고, 이것은 MAGT0 (1.25)보다는 작지만 GO (1.12)보다는 큰 것이었다. 그래핀 종의 구조적 비정렬(disorder) 정도는 D/G 피크의 강도 비율에 비례하기 때문에, 상기 티타네이트 나노시트의 혼입으로 인해 관찰된 상기 D/G 비율의 저하는 상기 티타네이트-혼입 MAGT 나노복합체 내에서의 그래핀 종들의 향상된 구조적 정렬(order)을 강력하게 시사한다.

[0106] 낮은 파수 영역 (700 cm^{-1} 이하)에서, 기준 층상 티타네이트는 레피도크로사이트형 티타네이트 상의 전형적인 몇 개의 포논 선 (phonon line)을 나타내었다. 반대로, 상기 모든 나노복합체는 스펙트럼에서 금속 산화물-관련 라만 피크가 없었다. 상기 그래핀 성분에서 풍부한 전자 구름이 존재하는 것이 상기 혼성화된 금속 산화물의 분극을 가릴 수 있다는 것을 고려하면, 상기 나노복합체에서 금속 산화물-관련 포논 선이 관찰되지 않는다는 것은, 상기 혼성화된 LDO/티타네이트와 rGO 나노시트들 사이의 강한 전자 커플링으로 인해, 라만 특성들의 완전한 은폐를 야기한 것이다.

[0108] 2-3. XPS 및 XANES 분석

[0109] 도 5a는 기준이 되는 GO 및 rGO와 비교하기 위해 각각 Mg-Al-LDH/GO/층상 티타네이트 나노복합체 및 그의 하소된 생성물들의 C 1s XPS 데이터를 나타낸 것이다. 상기 모든 나노복합체는 C 1s XPS 영역에서 상기 물질들에서 그래핀 종의 존재를 입증하는 주목할만한 스펙트럼 비율을 나타내었다. 기준 GO는 sp^2 탄소 및 산소-결합된 탄소 종(oxygenated carbon species)과 상관 관계가 있는 284.8 eV 및 287.0 eV 의 2개의 강한 피크 A 및 B를 나타내지만, 기준 rGO에서는 산소-결합된 탄소 종의 환원으로 인해 피크 A만이 식별 가능하다. 앞서 제조된 티타네이트 나노시트가 없는 Mg-Al-LDH/GO 나노복합체 또는 티타네이트 나노시트가 있는 Mg-Al-LDH/GO/층상 티타네이트 나노복합체는, 기준 GO와 동일하게, sp^2 탄소 및 산소-결합된 탄소 종에 상응하는 두 개의 피크 A 및 B를 동일하게 나타내었으며, 이는 LDH와의 나노복합체 형성 시 GO 종이 유지된다는 것을 나타낸다. 반대로, 하소된 MAGT0 및 MAGT5 나노복합체는 피크 B의 현저한 억제로 인해 강한 피크 A만을 나타내었고, 이는 하소 공정으로 인해 GO 종이 rGO로 환원되었음을 확인하는 것이다.

[0110] 도 5b는, 레피도크로사이트형 층상 티타네이트, 아나타제 TiO_2 , 및 루틸 TiO_2 의 기준 스펙트럼과 비교하여, 상기 제조된 Mg-Al-LDH/GO/층상 티타네이트 (0.5 wt%) 및 MAGT5 공혼성화 나노복합체의 Ti K-엣지 XANES 스펙트럼을 나타낸다. Ti K-엣지 XANES 영역에서 뚜렷한 스펙트럼 중량 비율의 명확한 관찰은 상기 나노복합체들에 층상 티타네이트를 성공적으로 혼입시킨 것에 기인할 수 있다. 상기 두 나노복합체는 TiO_2 기준과 거의 비슷한 엣지 (edge) 위치를 나타내었으며, 이것은 이들 물질에서 Ti^{4+} 의 4가 산화 상태임을 시사하는 것이다. 프리-엣지 (pre-edge) 영역에서, 쌍극자-금지(dipole-forbidden) $1s \rightarrow 3d$ 전이(transition)에 의한 것인 상기 모든 물질의 약한 특징들인 P_1 , P_2 , P_2' , P_3 은, 티타늄 이온 주변의 국부적 구조를 민감하게 반영한다. 도 5b에 나타난 바와 같이, 거의 동일한 프리-엣지 스펙트럼 특징이 Mg-Al-LDH/GO/층상 티타네이트(0.5 wt%) 나노복합체 및 기준 층상 티타네이트에 대해 식별 가능하며, 이것은 티타네이트 나노시트의 원래의 레피도크로사이트 구조가 LDH와 GO와의 상기 복합체 형성 시에 유지된다는 것을 나타낸다. 그러나 하소된 MAGT5 나노복합체는 아나타제 TiO_2 와 유사한 프리-엣지 피크를 나타내어, 673 K에서 열처리 시 레피도크로사이트 구조의 아나타제 구조로의 상전이를 강조한다. 이러한 하소에 의해 야기된 티타네이트 나노시트의 구조적 변화는 쌍극자-허용(dipole-allowed) $1s \rightarrow 4p$ 전이에 해당하는 메인-엣지(main-edge) 스펙트럼 특징 A, B, C의 변화에 의해 추가로 입증되었다. 상기 프리-엣지 영역에서 보듯이, 준비된 Mg-Al-LDH/GO/층상 티타네이트 나노복합체는 층상 티타네이트와 동일한 메인-엣지 스펙트럼 특징을 나타내었다.

[0111] 상기 하소 후에, 상기 MAGT5 공혼성화 나노복합체와 아나타제 TiO_2 의 스펙트럼 특징 사이에 뚜렷한 유사성이 나타나어, 층상 티타네이트로부터 아나타제 TiO_2 로의 상전이를 나타내었다. 동일한 하소 처리를 거친 전구체 티타네이트 나노시트의 분말 XRD 분석은 673 K에서 열처리 시에 층상 티타네이트가 아나타제 TiO_2 로 구조적으로 변형되는 것을 명확하게 나타낸다 (도 6a 참조). 상기 상전이에도 불구하고, 동일한 물질에 대한 FE-SEM 분석은 층상 티타네이트 나노시트의 원래 2D 시트와 같은 형태의 유지를 나타내었다 (도 6b 참조). 이러한 발견은 고

온에서의 열처리에 대한 박리된 티타네이트 나노시트의 높은 형태학적 안정성을 강조한다.

[0113] **2-4. FE-SEM 및 HR-TEM 분석**

[0114] 도 7a는 기준 LDO의 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이고, 도 7b 내지 도 7e는 MAGT 나노복합체의 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이다. 층상 Mg-Al-LDH에서 비층상 LDO로의 상당한 상 변화에도 불구하고, 하소된 LDO 물질은 나노시트의 다공성 스택킹 구조를 가진 LDH 전구체 원래의 시트와 유사한 2D 형태를 유지하였다. 유사한 다공성 스택킹 구조가 상기 모든 MAGT 나노복합체들에 대해 식별 가능하였다. rGO 및 층상 티타네이트 나노시트의 공혼성화는 특히 MAGT3 나노복합체에 대한 LDO 물질의 스택킹 구조의 다공성을 향상시키며, 이것은 LDO 물질의 표면적을 향상시키는데 있어서 티타네이트 혼입의 본 실시예의 전략의 장점을 반영하는 것이다.

[0115] 상기 MAGT 나노복합체 및 LDO의 TEM 이미지는 도 8a의 (a) 내지 (e)에 나타내었다. 2D 시트-유사 결정자(crystallites)는 상기 모든 물질에 공통적으로 나타난다. 정밀 검사 결과, LDO의 2D 시트-유사 결정자는 작은 금속 산화물 나노입자로 이루어졌고, LDO 나노결정의 2D 자기조립(assembly) 형성을 확인하였다. 상기 MAGT 나노복합체는 rGO 및 층상 티타네이트의 평탄한 2D 나노시트 결정자와 LDO 나노입자의 2D 자기조립을 나타내어, LDO와 rGO/층상 티타네이트 나노시트의 공존을 확인하였다. 도 8의 (a) 내지 (c)에서 명확히 관찰할 수 있는 바와 같이, LDO 결정자와 rGO 및 티타네이트 나노시트와의 혼성화는 MAGT5 물질의 HR-TEM 이미지에 의해 분명히 확인된다. MAGT5 나노복합체의 확대된 HR-TEM 이미지는 격자 무늬(frings)가 다른 3 가지 구성 성분들의 노출된 격자면을 나타내었다. 약 0.21 nm의 라인 간 거리를 갖는 MgO 상의 (200) 면과 상호 연관된 뚜렷한 격자 무늬가 있어, LDO 위상의 존재를 확인하였다. 또한, MAGT5 나노복합체는, rGO의 (100) 면과 층상 티타네이트의 (130) 면에 각각 해당하는 약 0.21 nm 및 약 0.31 nm의 라인 간 거리를 갖는 격자 무늬를 나타내었다. 도 8b의 (c)의 삽입도는, LDO, rGO, 및 층상 티타네이트의 고속 푸리에(FFT) 이미지에서 해당 회절 점(spot)을 나타내어, 상기 공혼성화 나노복합체에서 서로 다른 성분들이 공존함을 확인하였다.

[0117] **2-5. N₂ 흡-탈착 등온선 측정**

[0118] 도 9a는 LDO와 비교하여 상기 모든 MAGT 나노복합체의 N₂ 흡-탈착 등온선을 나타낸다. 조사된 상기 모든 물질은 $pp_0^{-1} < 0.1$ 의 저압 영역에서 현저한 N₂ 흡착을 나타내어, 이들 물질에 마이크로동공(micropores)이 있음을 보여준다. 나노시트가 없는 LDO와 비교하면, 상기 모든 나노복합체는 저압 영역에서 훨씬 더 강한 N₂ 흡착을 나타내어, 나노시트와의 복합체 형성에 의해 마이크로동공이 생성됨을 강력하게 암시한다. $pp_0^{-1} > 0.4$ 의 고압 영역에서, 모든 상기 물질은 메조동공(mesopores)의 존재를 반영하는 명확한 히스테리시스를 나타낸다. 도 9a는 $pp_0^{-1} < 0.5$ 의 고압 영역에서, LDO 물질이 명확한 H1 유형의 히스테리시스를 나타내어, 구형 나노입자가 응집됨을 확인하였다.

[0119] 모든 MAGT 나노복합체는 IUPAC 분류에 기초한 H3 유형의 약한 히스테리시스를 갖는 BDDT(Brunauer-Deming-Teller)형-IV 등온선을 공통적으로 나타낸다. 이러한 종류의 등온선 거동은 전형적으로 슬릿형 메조동공을 갖는 평판형 입자의 응집체에서 발생한다. 층상 티타네이트 나노시트의 혼입은 상기 MAGT 나노복합체의 등온선 형태에서 주목할만한 변형을 일으키지는 않지만, N₂ 흡착은 층상 티타네이트 나노시트의 혼입으로 인해 더 커져, LDO-rGO 나노복합체의 다공성이 향상되었음을 나타냈다. BET(Brunauer-Emmett-Teller) 방정식을 기반으로 하여 구한 나노복합체의 표면적은 각각 LDO(비교예 1)의 경우 $64 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, MAGT0(비교예 2)의 경우 $178 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, MAGT1(실시예 1)의 경우 $233 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, MAGT3(실시예 2)의 경우 $330 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, MAGT5(실시예 3)의 경우 $191 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 로 계산되었다. 이 결과는 극소량의 층상 티타네이트 나노시트의 첨가에 의한 LDO-rGO 나노복합체의 표면적 증가에 대한 분명한 증거를 제공한다. 층상 티타네이트 나노시트의 혼입으로 인한 현저한 표면적 팽창은 금속 산화물 나노시트의 개입에 의한 rGO 나노시트 간의 π - π 상호 작용의 저하 및 이로 인한 rGO 나노시트의 조밀한 팩킹의 억제에 기인한 것일 수 있다. 관찰된 표면 팽창의 높은 효율은 이들의 유사한 결정 크기와 표면 전하 때문에 층상 티타네이트와 rGO 나노시트 사이의 균일 혼합에 기인한다. 최적의 티타네이트 함량인 0.3 wt%를 초과하는 경우, 티타네이트 나노시트의 추가 첨가는 MAGT 나노복합체의 표면적이 저하되도록 한다. 이것은 더 무거운 티타네이트 나노시트의 첨가로 인해 나노복합체의 단위 식(unit formula)의 질량 증가에 기인한 것으로 볼 수 있다.

[0120] 메조동공의 크기 분포 곡선은 BJH(Barrett-Joyner-Halenda) 방정식에 기초하여 평가되었다. 도 9b에 나타낸 바

와 같이, 상기 수득된 나노복합체들은 보통 나노시트들의 카드-집 유형의 나노시트 스택킹 구조로 인해 평균 크기가 약 3.5 nm인 메조동공을 나타낸다. 유사한 동공 크기를 갖는 이러한 유형의 메조동공은 상기 스택킹 구조를 가진 박리된 금속 산화물 나노시트에 대해 자주 보고된다. LDO 물질은 구형 나노입자들의 응집에 의해 메조동공이 형성되어, 상기 MAGT 나노복합체와 비교하여 약 6.5 nm의 더 큰 동공 크기를 나타내었다.

[0122] 2-6. CO₂ 흡착 시험

[0123] 도 10a는 273 K 및 101.325 kPa (표준 온도 및 표준 압력, STP)에서 기록된 MAGT 나노복합체의 CO₂ 흡착 등온선을 나타낸다. 상기 모든 MAGT 나노복합체는 CO₂ 기체의 효율적인 흡착을 나타내었고, 이는 상기 물질들의 CO₂ 흡착제로서의 성능이 유망하다는 것을 나타내는 것이다. 상기 공혼성화 나노복합체의 CO₂ 흡착 용량은 LDO의 CO₂ 흡착 용량(STP에서 0.79 mmol g⁻¹)보다 훨씬 더 컸으며, 이는 LDO 물질의 가스 흡착 특성을 향상시키는데 있어서 혼성화된 2D 나노시트의 역할이 유익함을 나타낸다. 0.3 wt%의 최적 티타네이트 함량에서, 층상 티타네이트 나노시트의 혼입은 CO₂ 흡착능을 크게 향상시키는 데 기여하여, LDO-rGO 나노복합체의 CO₂ 흡착능을 향상시키기 위한 첨가제로서 층상 티타네이트 나노시트가 유용한 역할을 한다는 것을 강조한다.

[0124] 층상 티타네이트 나노시트의 혼입이 LDO-rGO 물질의 CO₂ 흡착 용량에 미치는 유익한 영향은 상기 나노복합체의 표면 팽창으로 인해 CO₂ 흡착을 위한 보다 많은 활성 사이트를 제공할 가능성이 높다. MAGT 나노복합체의 표면적이 현저하게 향상되는 것은 층상 티타네이트 나노시트의 개입에 의한 rGO 나노시트의 자기-스택킹 경향의 저하 때문이라고 할 수 있다. 상기 결과는 그래핀과 층상 금속 산화물 나노시트의 하이브리드 매트릭스에서 LDO의 안정화가 LDO의 CO₂ 흡착 용량을 향상시키는데 효과적인 신규한 방법을 제공할 수 있다는 것을 명확하게 나타내는 것이다.

[0125] 또한, 티타네이트가 없는 MAGT0 나노복합체 및 LDO와 함께, 273 K에서 가장 우수한 CO₂ 흡착능을 나타낸 MAGT3 나노복합체(1.71 mmol/g)에 대하여, 573 K의 고온에서 CO₂ 흡착 등온선을 측정하였다. 도 10b에 나타난 바와 같이, MAGT0 및 MAGT3 나노복합체는 모두 유망한 CO₂ 흡착성(MAGT0의 경우 0.74 mmol g⁻¹ 및 MAGT3의 경우 0.78 mmol g⁻¹)을 나타내었고, 이는 LDO 물질의 CO₂ 흡착성(0.58 mmol/g)보다 우수하거나 이에 상응하는 것이다. 이러한 발견은 LDO의 고온 CO₂ 흡착능을 향상시키는데 고정 매트릭스로서의 rGO 및 티타네이트 나노시트의 유용성을 분명히 나타낸다.

[0126] 그러나 LDO가 상기 나노시트들과 복합체를 형성할 때의 CO₂ 흡착능의 향상은, 273 K의 저온에서보다 573 K의 고온에서는 명확하게 나타나지 않았다. 이와 같은 발견은 CO₂ 분자의 물리 흡착 및 화학 흡착 때문일 수 있다. 즉, 나노시트와의 조합에 따라 확장된 표면적은 저온에서 중요한 역할을 하는 CO₂의 물리 흡착을 위한 많은 표면 사이트를 제공한다. 반대로, 기본 LDO 함량의 감소는 CO₂의 화학 흡착 사이트를 감소시켰고, 고온에서 LDO의 CO₂ 흡착능을 증가시키는데 있어서 나노복합체 형성의 유익한 영향의 약화로 이어진다. 또한, 상기 나노복합체의 CO₂ 흡착성의 유지는 가장 효율적인 MAGT3 나노복합체에 대한 CO₂ 흡착의 4 회 연속 사이클 시험을 수행하여 조사되었다(도 11 참조). 상기 물질은 첫 번째 사이클 후 CO₂ 흡착력이 현저하게 저하되더라도 두 번째 사이클 후에 이산화탄소 흡착능이 안정화되었으며, 이는 상기 나노복합체의 CO₂ 흡착능의 재생성(recyclability)을 나타내는 것이다.

[0128] 2-7. 시험된 MAGT 나노복합체에 대한 분말 XRD 및 FE-SEM 분석

[0129] 상기 MAGT 나노복합체의 결정 구조 및 형태의 변형은 XRD 및 FE-SEM 기술로 분석되었으며, 이를 도 12 및 도 13에 나타내었다. 도 12 및 도 13에서, (a)는 CO₂ 흡착 전, (b)는 CO₂ 흡착 후의 MAGT3 공혼성화 나노복합체를 나타낸다. 도 12에 나타난 바와 같이, 기체 흡착 테스트에서 MAGT3 나노복합체의 XRD 특성이 눈에 띄게 변경된 것은 아니며, 가스 흡착 테스트로 인한 무시 가능한 정도의 구조적 변형을 반영한다. 도 13에 제시된 바와 같이, 상기 MAGT 나노복합체의 다공성 스택킹 형태는 다공성 스택킹 구조의 약간의 분해에도 불구하고 가스 흡착 테스트 후에도 유지되어 상기 나노복합체 물질의 높은 형태 안정성을 나타낸다.

[0130] 효과적인 이산화탄소 흡착제 발견을 위한 유망한 빌딩 블록인 LDH와 금속 산화물 나노시트의 우수성을 검증하기 위해, 상기 MAGT 나노복합체의 CO₂ 흡착능을 이전에 보고된 관련 물질 자료와 비교하였다. 하기 표 3은 종래에 보고된 Mg-Al-LDH-기반 물질들 및 본 실시예에 따른 나노복합체의 CO₂ 흡착 용량 비교한 것이다. 하기 표 3에 나타난 바와 같이, 본 실시예에 따른 티타네이트 나노시트가 혼입된 LDH-그래핀 나노복합체의 CO₂ 흡착률은 다른 물질의 흡착률보다 우수하거나 유사하였다. 이러한 결과는 효율적인 나노복합체 형태의 CO₂ 흡착제 합성에 있어서, LDH 나노시트와의 나노복합체 형성의 우수성을 강력하게 입증한다. LDH-기반 물질의 CO₂ 흡착력을 향상시키는 데 있어서 K₂CO₃ 또는 유기 분자의 첨가의 효과를 고려하면, 본 실시예에 따른 나노복합체의 CO₂ 흡착 성능은 K₂CO₃ 또는 유기 분자와의 부가적인 커플링에 의해 더욱 최적화될 것이다. 이와 같은 비교는 효율적인 CO₂ 흡착제를 탐구하기 위한 강력한 빌딩 블록으로서 박리된 LDH와 금속 산화물 나노시트가 유용하다는 것을 명확하게 나타낸다.

[0131] [표 3]

흡착제 물질	T _{ads} (K)	P _{total} (bar)	용량 (mmol g ⁻¹)
400°C 에서 하소된 Mg ₃ -Al ₁ -CO ₃ -LDH	573	1	0.25
400°C 에서 하소된 Mg ₂ -Al ₁ -CO ₃ -LDH-GO(7 wt%)	573	0.2	0.45
Mg ₂ -Al ₁ -CO ₃ -LDH-MWCNT	573	0.2	0.40
Mg ₃ -Al ₁ -CO ₃ -LDH-스테아레이트	573	1	1.30
Mg ₃ -Al ₁ -CO ₃ -LDH-K ₂ CO ₃ (20 wt%)	473	1	1.21
석탄-유도된 그래파이트 물질-지지된(5 wt%) K-촉진된 Mg-Al-LDH	573	1	1.10
400°C 에서 하소된 Mg ₃ -Al ₁ -CO ₃ -LDH-TiO ₂ Ti ₂₇ at%	423	0.2	0.75
400°C 에서 하소된 Mg ₃ -Al ₁ -CO ₃ -LDH-GO(6.5 wt%)-K ₂ CO ₃ (4 wt%)	473	1	0.60
Mg-Al-LDH-GO-층상 티타네이트(0.3 wt%)	273	1	1.71
공혼성화 나노복합체 (실시예 2)	573	1	0.78

[0132]

[0134]

[0135]

3. 결론

본원에 의하여, rGO와 금속 산화물 나노시트의 하이브리드 매트릭스에서 LDH의 안정화를 통해 효율적인 CO₂ 흡착제를 탐구하기 위한 새로운 합성 전략을 수립할 수 있었다. 0.3 wt%의 매우 적은 티타네이트 함량만으로도, 층상 티타네이트 나노시트의 혼입은 마이크로동공 부피를 증가시켜 LDH-rGO 나노복합체의 현저한 표면 팽창에 기여하였다. 이는 층상 티타네이트 나노시트의 혼입으로 야기된 rGO의 자기-스택킹의 억제에 기인하는 것이다. 향상된 다공성의 결과로, 박리된 층상 티타네이트 나노시트 및 rGO 나노시트의 혼입은 LDH 물질의 CO₂ 흡착 용량을 현저히 향상시켰다. 제조된 MAGT 나노복합체는 유망한 CO₂ 흡착제로서 하이브리드 매트릭스가 없는 LDH 물질과 층상 티타네이트 나노시트가 없는 LDH-rGO 나노복합체보다 우수하였다. 본원은 LDH 물질의 기체 흡착능을 최적화하기 위한 효과적인 기재로서 rGO 및 층상 티타네이트 나노시트의 하이브리드 매트릭스의 유익한 역할을 강조한다. 제조된 MAGT 공혼성화 나노복합체는 다공성 구조의 우수한 열적 및 화학적 안정성을 나타내었고, 이로 인해 유망한 CO₂ 흡착제가 되었다.

[0136]

본 실시예에서, 티타네이트 (0.3 wt%)의 매우 낮은 농도에서도 층상 티타네이트 나노시트의 첨가는 178 m² g⁻¹ 내지 330 m² g⁻¹로부터 LDH-rGO 나노복합체의 현저한 표면적 확장을 유도한다. 이 결과는 층상 티타네이트 나노시트의 혼입으로 인해 rGO 나노시트의 자기-응집이 억제되었기 때문이다. 생성된 LDH-rGO-층상 티타네이트 나

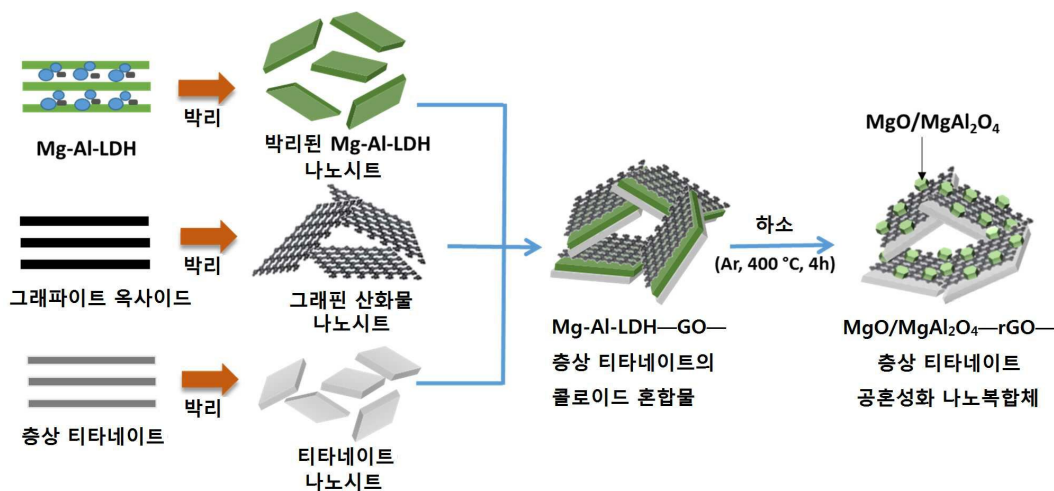
노복합체는 273 K에서 1.71 mmol g^{-1} 의 이산화탄소 흡착능을 보여주며, 이는 LD0의 이산화탄소 흡착능 (0.79 mmol g^{-1}) 및 LD0-rGO 나노복합체의 이산화탄소 흡착능 (1.19 mmol g^{-1})보다 현저히 향상된 것으로서, LD0의 CO_2 흡착능을 향상시키는 티타네이트 첨가의 현저한 장점을 강조한다. 본원은 rGO 나노시트와 층상 금속 산화물이 재적층된 조립체 (restacked assembly)가 고성능 가스 흡착제를 탐구하기 위한 효율적인 하이브리드 매트릭스로서 잠재적 응용이 있음을 명확하게 증명하였다.

[0138] 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.

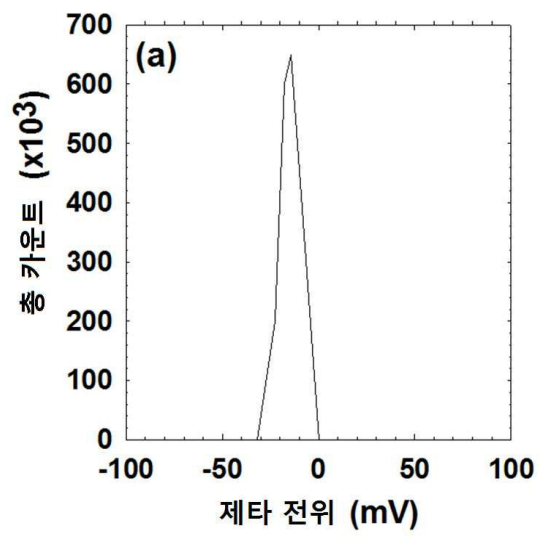
[0139] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

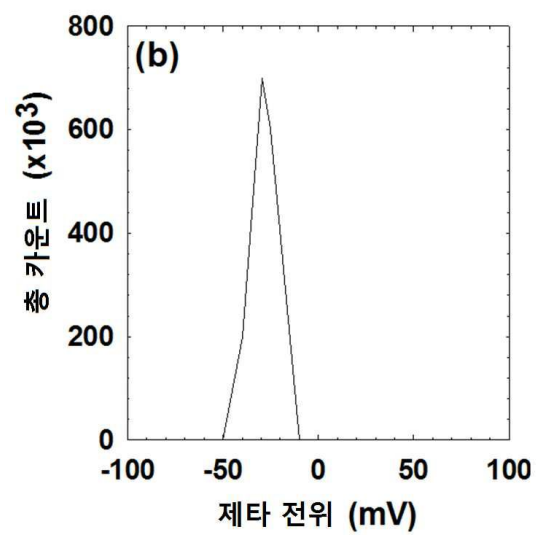
도면1



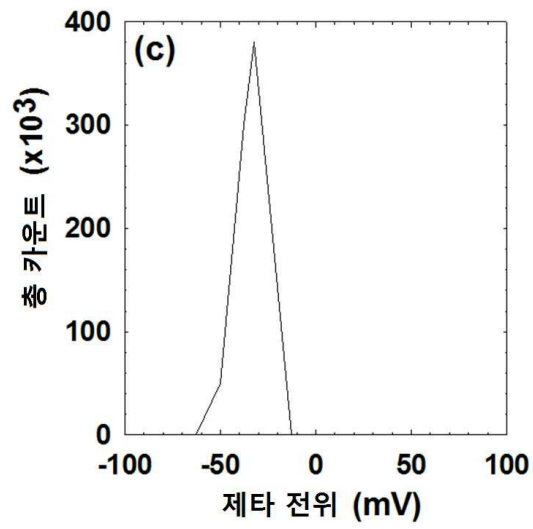
도면2a



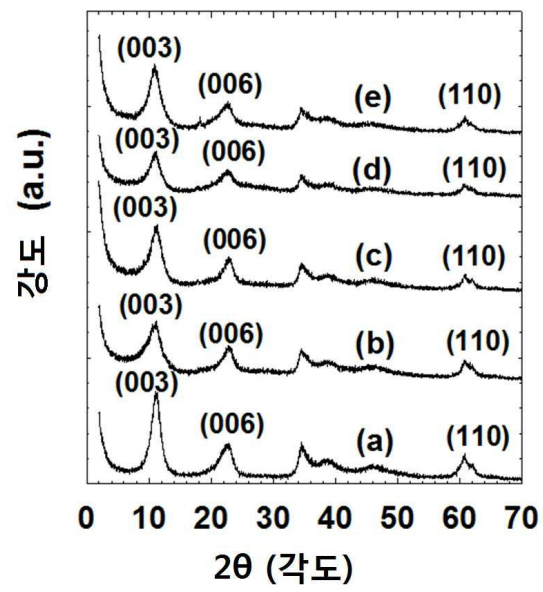
도면2b



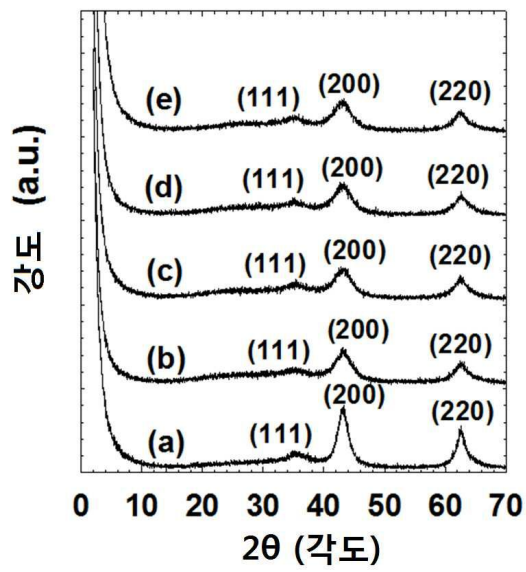
도면2c



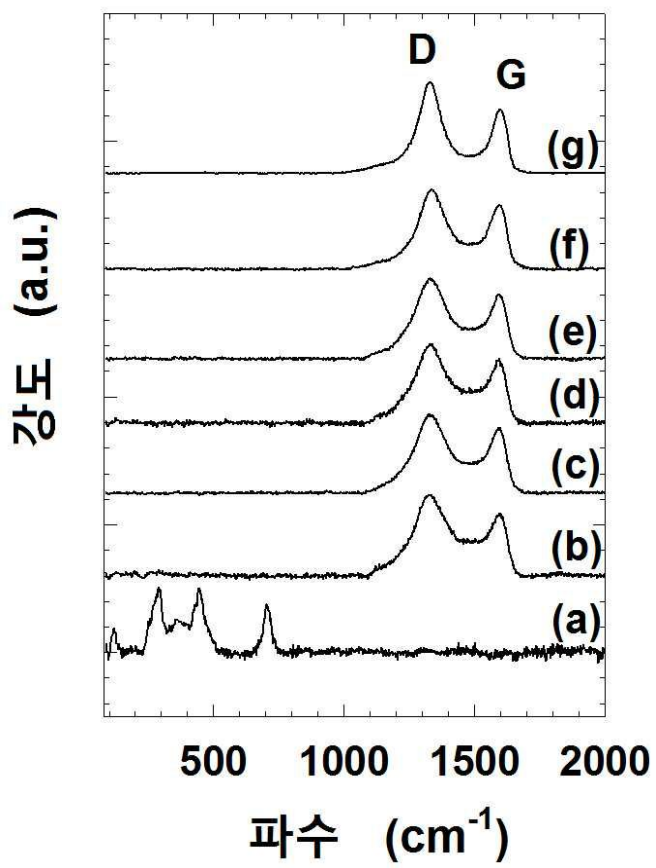
도면3a



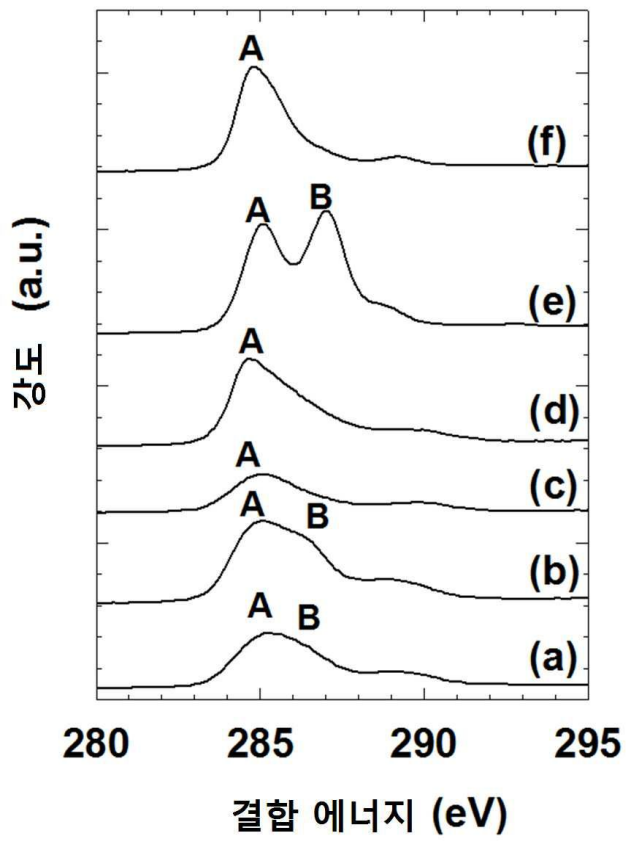
도면3b



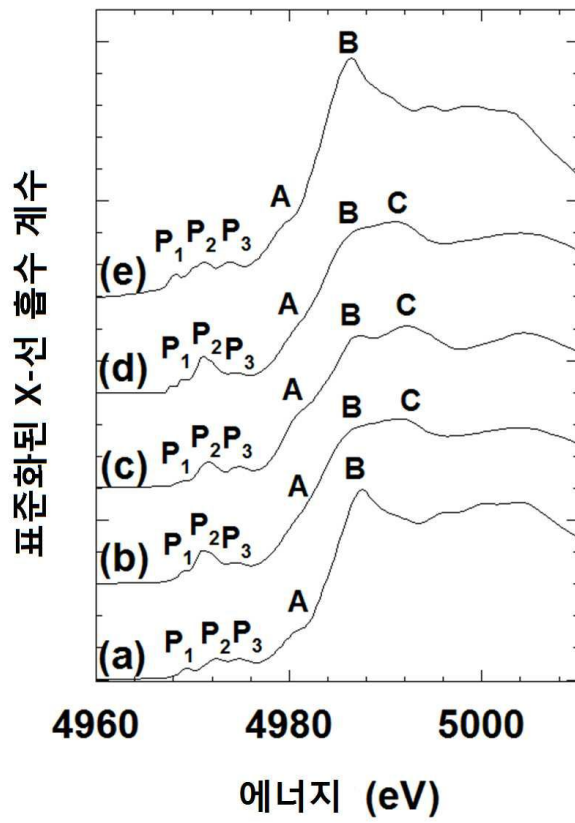
도면4



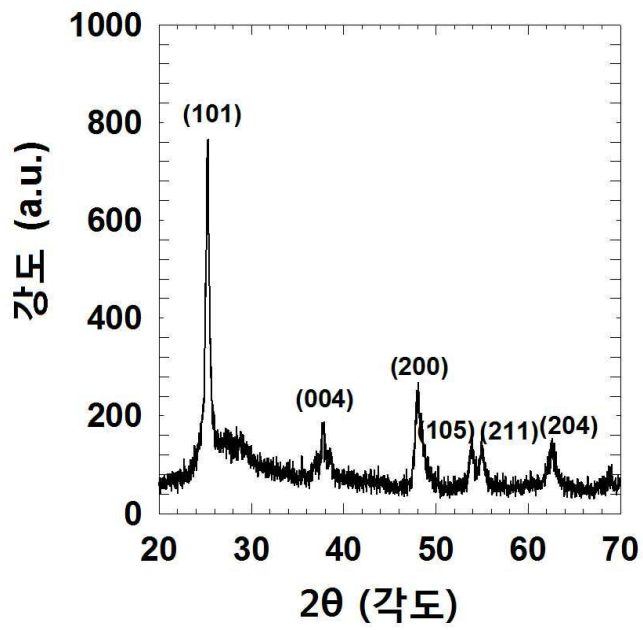
도면5a



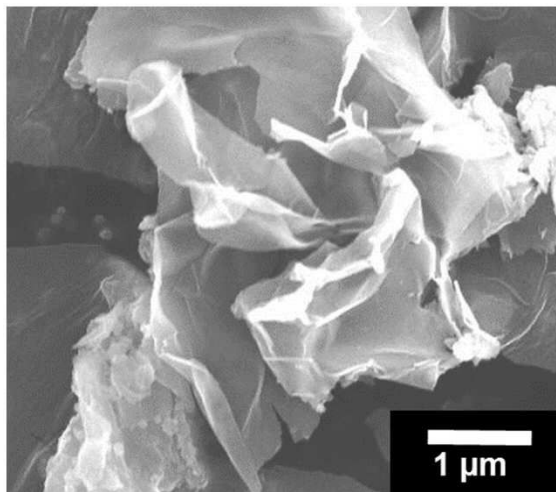
도면5b



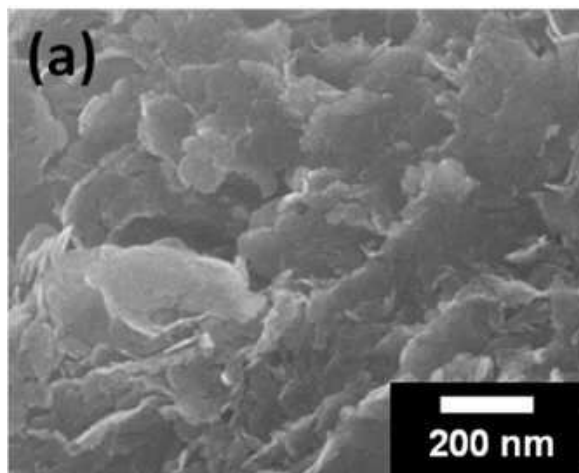
도면6a



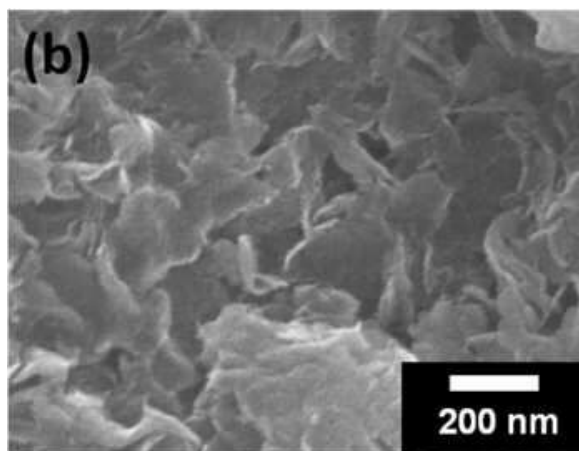
도면6b



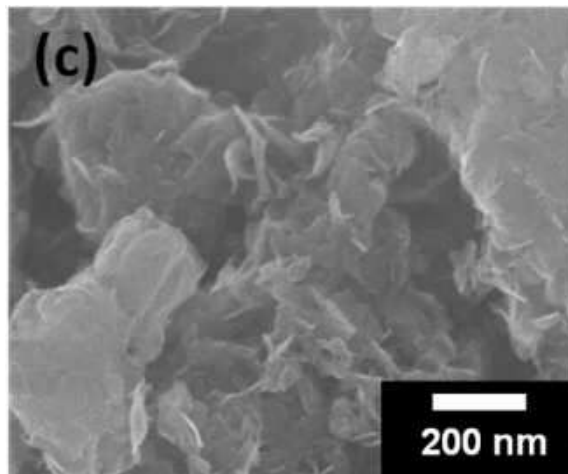
도면7a



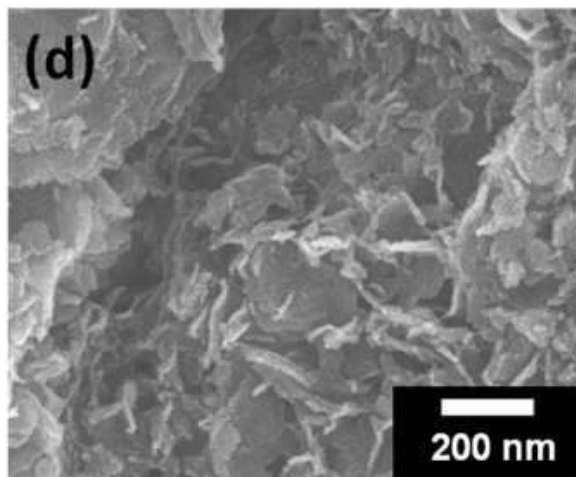
도면7b



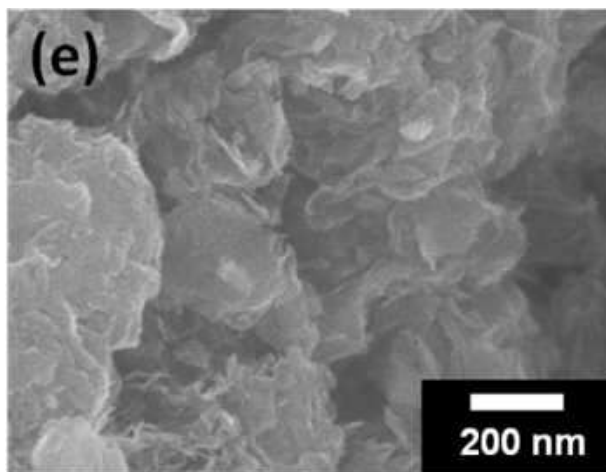
도면7c



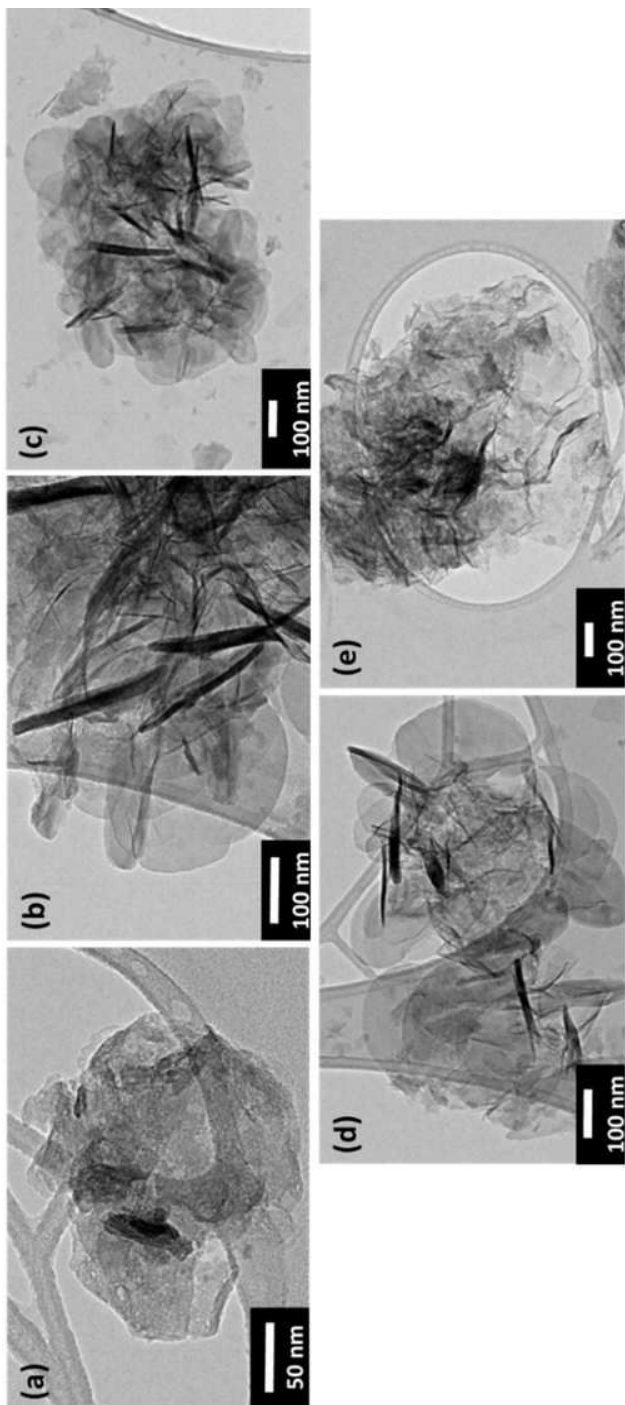
도면7d



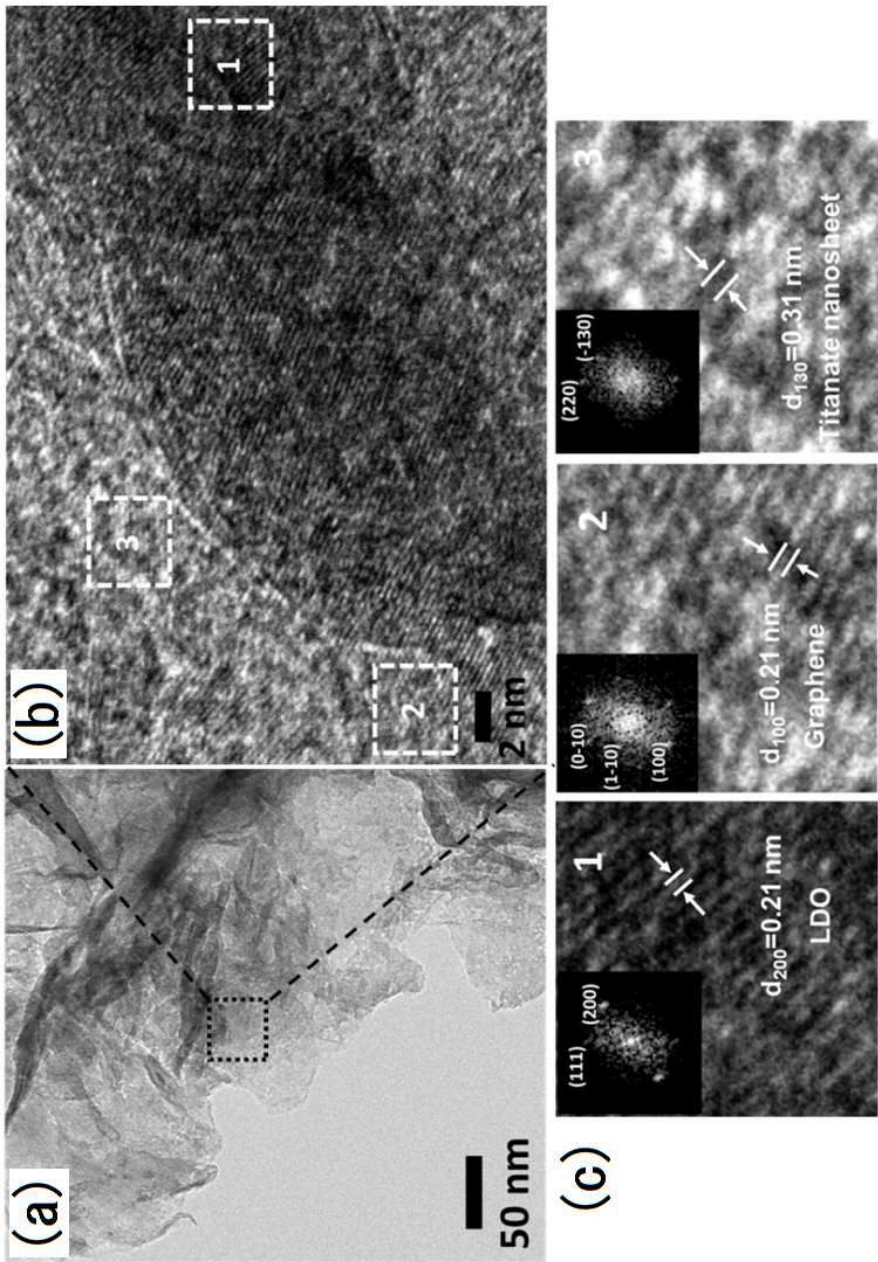
도면7e



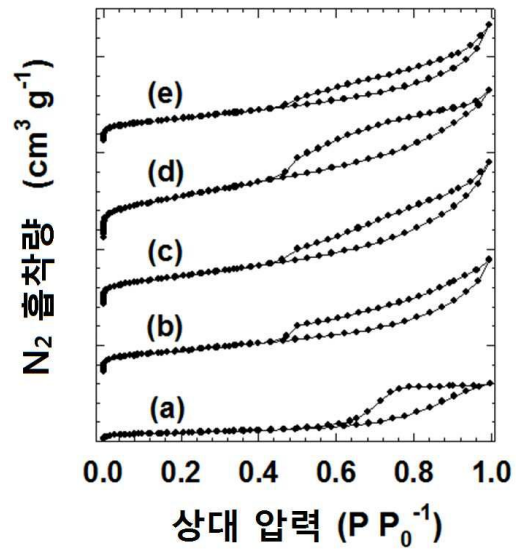
도면8a



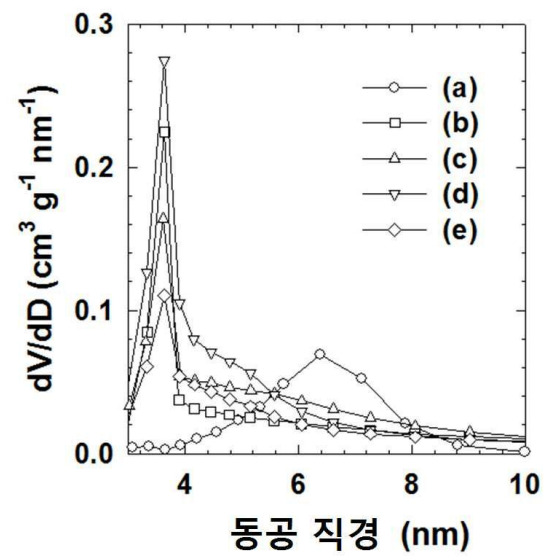
도면8b



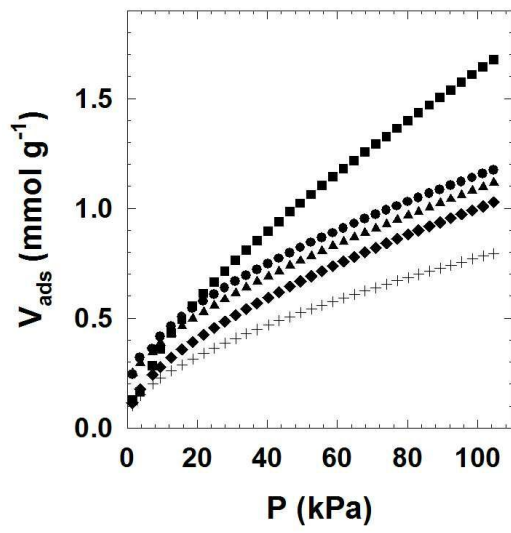
도면9a



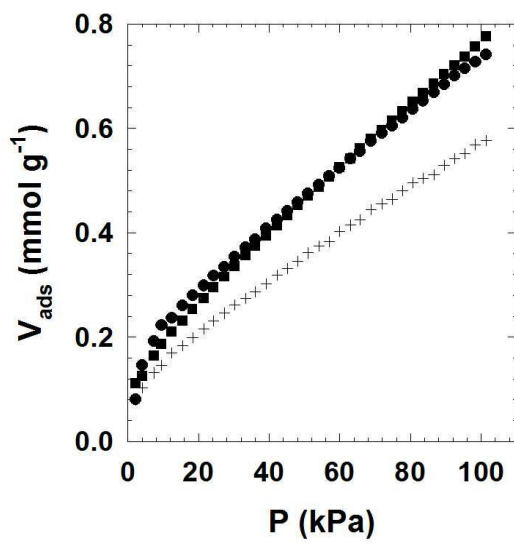
도면9b



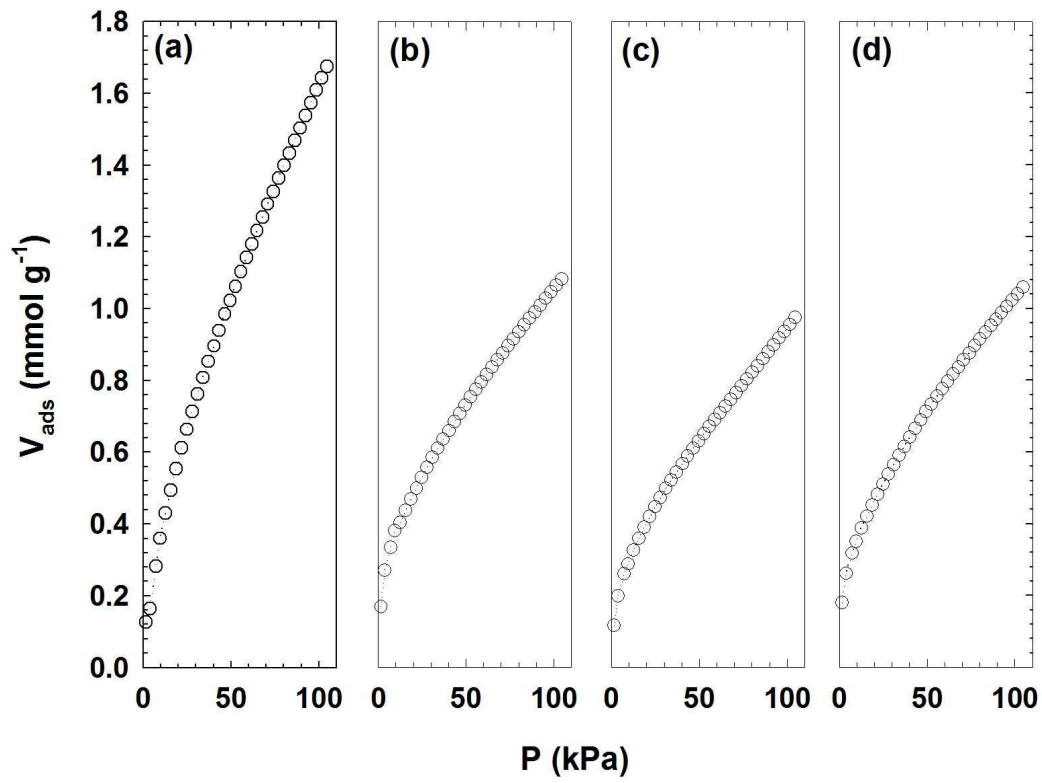
도면10a



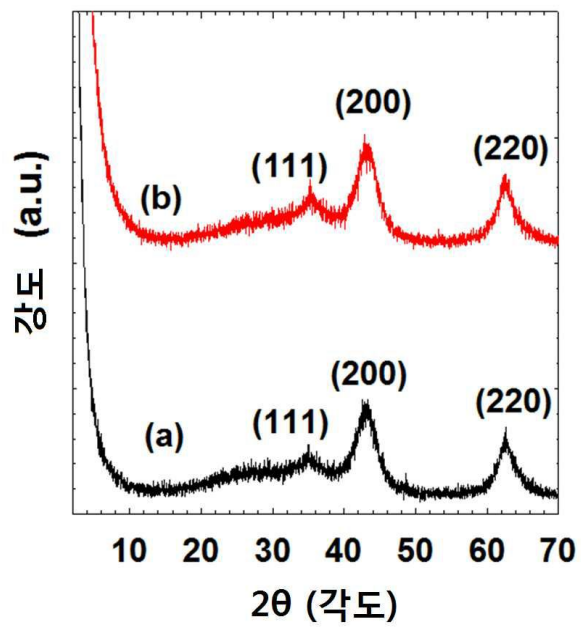
도면10b



도면11



도면12



도면13

