(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0111703
(43) 공개일자 2016년09월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/04 (2006.01) *B01J 20/02* (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01) *B01J 20/32* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/041 (2013.01)
B01J 20/0225 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0036705
(22) 출원일자 2015년03월17일
심사청구일자 2015년03월17일

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
황성주
서울특별시 마포구 토정로 167, 108동 1301호 (창전동, 해모로아파트)
군자카 자야반트 락스만
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 종합과학관 B동 372-2호 (대현동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

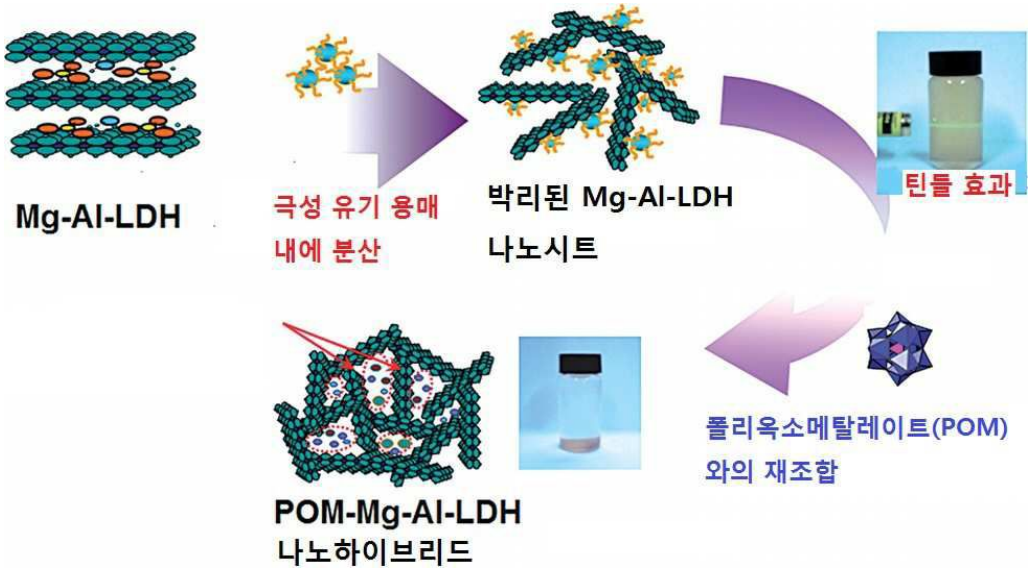
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **이산화탄소 흡착제 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

메조기공(mesoporous) 층상 나노하이브리드를 포함하는 이산화탄소 흡착제 및 상기 이산화탄소 흡착제의 제조 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 20/28083 (2013.01)
B01J 20/3285 (2013.01)
(72) 발명자
김인영
서울특별시 관악구 청룡길 78, 101동 501호 (봉천동, 서울대입구아이원아파트)
장종산
대전광역시 중구 수침로 138, 103동 204호 (태평동, 유등마을아파트)
황영규
대전광역시 유성구 가정로 43, 110동 1406호 (신성동, 삼성한울아파트)
이우황
대전광역시 중구 목동로22번길 16, 107동 1505호 (목동, 더샵아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2013M3A6B1078880
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 원천기술개발사업(학술진흥)(2014)-글로벌프론티어연구개발사업
연구과제명 하이브리드 나노분산입자 제어기술 개발
기 여 율 8/10
주관기관 이화여자대학교 산학협력단
연구기간 2014.01.01 ~ 2022.08.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2013078879
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 (재)하이브리드인터페이스연구단
연구사업명 원천기술개발사업
연구과제명 MOF 기반 고활성 복합구조체 원천기술연구
기 여 율 2/10
주관기관 한국화학연구원
연구기간 2014.01.01 ~ 2014.08.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

메조기공(mesoporous) 층상 나노하이브리드를 포함하는 이산화탄소 흡착제로서,

상기 메조기공 층상 나노하이브리드는, 서로 반대의 표면 전하를 가지는 박리된 금속 층상이중수산화물(layered double hydroxide, LDH) 나노시트와 금속 나노클러스터(nanocluster)를 반응시켜 재조합하는 것에 의하여 형성되며,

상기 금속 층상이중수산화물 나노시트 사이에 상기 금속 나노클러스터가 삽입되어 형성된 메조기공(mesopore)을 포함하며,

단, 상기 금속 층상이중수산화물 나노시트와 금속 나노클러스터의 반응은 열처리 없이 수행되는 것인,

이산화탄소 흡착제.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 금속 층상이중수산화물 나노시트는 하기 화학식 1로 표시되는 금속 층상이중수산화물을 포함하는 것인, 이산화탄소 흡착제:

[화학식 1]

$[M^{II}_{(1-x)}M^{III}_{x}(OH)_2][A^{n-}]_{x/n} \cdot zH_2O$;

상기 화학식 1에 있어서,

M^{II}는 +2가의 금속 양이온이고,

M^{III}은 +3가의 금속 양이온이며,

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,

z는 0.1 내지 15의 수임.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 M^{II}는 Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+} 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하고, 상기 M^{III}은 Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Ga^{3+}, Co^{3+}, Ni^{3+}, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것인, 이산화탄소 흡착제.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 금속 나노클러스터는 표면 음전하를 가지는 폴리옥소메탈레이트(polyoxometalate; POM) 를 포함하는 것인, 이산화탄소 흡착제.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 폴리옥소메탈레이트는 Ti, Ni, Cu, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Ta, Cr, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Pd, Ga, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군에서 선택되는 금속을 포함하는 것인, 이산화탄소 흡착제.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 폴리옥소메탈레이트는 $V_{10}O_{28}^{6-}$, $W_7O_{24}^{6-}$, $Mo_6O_{19}^{2-}$, $H_2M_{12}O_{42}^{10-}$, $Mo_{36}O_{112}(H_2O)_{16}^{8-}$, $HP_2Mo_5O_{23}^{4-}$, $XM_{12}O_{40}^{n-}$, $X_2M_{18}O_{62}^{n-}$, $XM_6O_{24}^{n-}$, $XM_9O_{32}^{n-}$, $XM_{10}O_{36}^{n-}$, $XM_{12}O_{42}^{n-}$, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하는 것이며, 상기 X는 H, Ce, As, P, Si, U, Te, Al, 또는 B이고, 상기 M은 Mo, V, W, Al, Ga, 또는 Ge이고, 상기 n은 2 내지 10의 정수인 것인, 이산화탄소 흡착제.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 메조기공 층상 나노하이브리드는 다공성 2 차원 층상 구조 또는 카드집 형태(house-of-card form)의 구조를 가지는 것인, 이산화탄소 흡착제.

청구항 8

표면 전하를 가지는 금속 층상이중수산화물 나노시트를 함유하는 박리된 금속 층상이중수산화물 나노시트 분산액을 준비하는 단계;

상기 금속 층상이중수산화물 나노시트와 반대의 표면 전하를 가지는 금속 나노클러스터를 함유하는 금속 나노클러스터 분산액을 준비하는 단계; 및

상기 금속 층상이중수산화물 나노시트 분산액과 상기 금속 나노클러스터 분산액을 혼합하여 상기 금속 층상이중수산화물 나노시트와 상기 금속 나노클러스터를 반응시켜 재조합 함으로써 메조기공 층상 나노하이브리드를 형성하는 단계를 포함하며,

단, 상기 금속 층상이중수산화물 나노시트와 금속 나노클러스터의 반응은 열처리 없이 수행되는 것인, 이산화탄소 흡착제의 제조 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 금속 층상이중수산화물 나노시트는 하기 화학식 1로 표시되는 금속 층상이중수산화물을 포함하는 것인, 이산화탄소 흡착제의 제조 방법:

[화학식 1]

$[M^{II}_{(1-x)}M^{III}_{x}(OH)_2][A^{n-}]_{x/n} \cdot zH_2O$;

상기 화학식 1에 있어서,

M^{II}는 +2가의 금속 양이온이고,

M^{III}은 +3가의 금속 양이온이며,

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,

z는 0.1 내지 15의 수임.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 M^{II}는 Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+} 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하고, 상기 M^{III}은 Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Ga^{3+}, Co^{3+}, Ni^{3+}, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것인, 이산화탄소 흡착제의 제조 방법.

청구항 11

제 8 항에 있어서,

상기 금속 나노클러스터는 표면 음전하를 가지는 폴리옥소메탈레이트를 포함하는 것인, 이산화탄소 흡착제의 제조 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 폴리옥소메탈레이트는 Ti, Ni, Cu, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Ta, Cr, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Pd, Ga, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군에서 선택되는 금속을 포함하는 것인, 이산화탄소 흡착제의 제조 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 폴리옥소메탈레이트는 $V_{10}O_{28}^{6-}$, $W_7O_{24}^{6-}$, $Mo_6O_{19}^{2-}$, $H_2M_{12}O_{42}^{10-}$, $Mo_{36}O_{112}(H_2O)_{16}^{8-}$, $HP_2Mo_5O_{23}^{4-}$, $XM_{12}O_{40}^{n-}$, $X_2M_{18}O_{62}^{n-}$, $XM_6O_{24}^{n-}$, $XM_9O_{32}^{n-}$, $XM_{10}O_{36}^{n-}$, $XM_{12}O_{42}^{n-}$, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하는 것이며, 상기 X는 H, Ce, As, P, Si, U, Te, Al, 또는 B이고, 상기 M은 Mo, V, W, Al, Ga, 또는 Ge이고, 상기 n은 2 내지 10의 정수인 것인, 이산화탄소 흡착제의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본원은, 메조기공(mesoporous) 층상 나노하이브리드를 포함하는 이산화탄소 흡착제 및 상기 이산화탄소 흡착제의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 화석연료(fossil fuels)의 사용 증대에 따라 이산화탄소의 대기 방출은 지구 온난화에 가장 심각한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 화석연료의 연소로 발생되는 배기가스(flue gas), 석탄 가스화(coal gasification)로 발생되는 합성가스(syngas), 천연가스의 개질(reforming)로 생성되는 연료가스(fuel gas)에서 이산화탄소를 제거하기 위한 연구가 진행되고 있다.

[0003] 종래에 다양한 문헌에 다공 구조를 이용하여 CO_2를 비롯한 온실 가스를 흡착하는 연구가 보고된 바 있다. 현재까지 제올라이트와 금속유기구조체를 이용한 CO_2 흡착 물질의 제조가 대부분을 차지하고 있으나, 제올라이트는 넓은 비표면적에도 불구하고 낮은 효율의 CO_2 흡착능을 보이며, 금속유기구조체 역시 넓은 비표면적과 정렬된 기공 구조를 가지나 화학적/열적 안정성이 낮다는 단점이 있다. 반면 층상이중수산화물은 CO_2 분자에 대한 높은 반응성을 가지고 있기 때문에 새로운 CO_2 흡착 소재로서 개발이 가능하며, 고분자 및 유기 분자의 층상이중수산화물 내의 층간 삽입을 통해 CO_2 흡착능 증대가 가능하다는 특징이 있다. 그러나, 종래 방법을 이용하여 이중수산화물의 층간에 각종 화학종을 삽입하는 것은 매우 어려운 일이다.

[0004] 한편, 대한민국 공개특허 제10-2013-0109830호에서는 금속 이온 및 폴리옥소메탈레이트 이온을 포함하는 복합 금속 산화물을 포함하는 이산화탄소 흡착제, 상기 이산화탄소 흡착제의 제조방법, 상기 이산화탄소 흡착제를 포함하는 이산화탄소 포집 모듈에 대하여 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본원은 메조기공(mesoporous) 층상 나노하이브리드를 포함하는 이산화탄소 흡착제 및 상기 이산화탄소 흡착제의 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 일 측면은, 메조기공(mesoporous) 층상 나노하이브리드를 포함하는 이산화탄소 흡착제로서, 상기 메조기공 층상 나노하이브리드는, 서로 반대의 표면 전하를 가지는 박리된 금속 층상이중수산화물(layered double hydroxide; LDH) 나노시트와 금속 나노클러스터(nanocluster)를 반응시켜 재조합하는 것에 의하여 형성되며, 상기 금속 층상이중수산화물 나노시트 사이에 상기 금속 나노클러스터가 삽입되어 형성된 메조기공을 포함하며, 단, 상기 금속 층상이중수산화물 나노시트와 금속 나노클러스터의 반응은 열처리 없이 수행되는 것인, 이산화탄소 흡착제를 제공한다.

[0008] 본원의 다른 일 측면은, 표면 전하를 가지는 금속 층상이중수산화물 나노시트를 함유하는 박리된 금속 층상 이중수산화물 나노시트 분산액을 준비하는 단계; 상기 금속 층상이중수산화물 나노시트와 반대의 표면 전하를 가지는 금속 나노클러스터를 함유하는 금속 나노클러스터 분산액을 준비하는 단계; 및 상기 금속 층상이중수산화물 나노시트 분산액과 상기 금속 나노클러스터 분산액을 혼합하여 상기 금속 층상이중수산화물 나노시트와 상기 금속 나노클러스터를 반응시켜 재조합 함으로써 메조기공 층상 나노하이브리드를 형성하는 단계를 포함하며, 단, 상기 금속 층상이중수산화물 나노시트와 금속 나노클러스터의 반응은 열처리 없이 수행되는 것인, 이산화탄소 흡착제의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0009] 본원의 일 구현예에 의하면, 박리된 양이온성(cationic) 금속 층상이중수산화물 (LDH) 2 차원 나노시트 및 음이온성(anionic) 폴리옥소메탈레이트(POM) 0 차원 나노클러스터를 포함하는 정전기적으로 유도된 재조합 공정을 이용하여 제조된 메조기공(mesoporous) 층상 나노하이브리드를 포함하는 이산화탄소 흡착제 및 이의 제조 방법

을 제공할 수 있으며, 본원의 일 구현예에 따라 제조된 이산화탄소 흡착제는 화학적 안정성 및 CO_2 분자와의 반응성이 우수하고, 증대된 비표면적으로 인해 이산화탄소 흡착능에 유리하며, 다양한 환경촉매로서 유용하게 이용될 수 있다. 또한, 상기 POM과 상기 박리된 LDH 나노시트의 재조합은 확장된 표면적을 갖는 다공성 구조의 형성에 상당히 효과적일 수 있다.

[0010] 본원의 일 구현예에 의하면, 이산화탄소 흡착제는 폴리옥소메탈레이트의 종류에 따라 기체 흡착 기능을 조절할 수 있으며, 우수한 기공 구조의 안정성을 가지는 이산화탄소 흡착제를 제공할 수 있으며, 본원의 일 구현예에 따른 이산화탄소 흡착제는 큰 표면적으로 인해 우수한 이산화탄소 흡착능을 가질 수 있다.

[0011] 본원의 일 구현예에 의하면, 메조기공 층상 나노하이브리드의 제조시 열처리를 하지 않아 상기 메조기공 층상 나노하이브리드의 표면적이 유지되고, 금속 층상이중수산화물 표면의 -OH기가 그대로 유지되어 염기성을 갖게 되므로 루이스 산인 이산화탄소에 대하여 우수한 흡착능을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은, 본원의 일 실시예에 따른 메조기공 층상 나노하이브리드 제조 과정의 개략도이다.

도 2는, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 메조기공 층상 나노하이브리드 물질들 및 순수 Mg-Al-LDH의 분말 X-선 회절분석법(X-ray diffraction; XRD) 패턴을 나타낸다.

도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, 메조기공 층상 나노하이브리드 물질들의 주사형 전자현미경(field emission scanning electron microscope; FE-SEM) 이미지 및 고해상도 투과전자현미경(high-resolution transmission electron microscopy; HR-TEM) 이미지이다.

도 4는, 본원의 일 실시예에 있어서, 메조기공 층상 나노하이브리드 물질들의 N_2 흡착-탈착 등온선을 나타내는 그래프이다.

도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, 메조기공 층상 나노하이브리드 물질들 및 순수 Mg-Al-LDH의 CO_2 흡착 거동을 나타내는 그래프이다.

도 6은, 본원의 일 실시예에 따른 메조기공 층상 나노하이브리드의 개략도 및 이산화탄소 흡착능의 변화를 도시하는 그래프이다.

도 7은, 본원의 일 실시예에 있어서, 메조기공 층상 나노하이브리드 물질들의 EDS 요소 맵(map) 및 FE-SEM 이미지이다.

도 8은, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 메조기공 층상 나노하이브리드 물질들 및 종래에 공지된 물질들의 (좌측) W L_{III}-엣지 XANES(X-ray absorption near edge structure) 스펙트럼 및 (우측) V K-엣지 XANES 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 9는, 본원의 일 실시예에 있어서, 메조기공 층상 나노하이브리드 물질들의 기공 크기 분포 곡선을 나타내는 그래프이다.

도 10은, 본원의 일 실시예에 있어서, 메조기공 층상 나노하이브리드 물질들 및 순수 Mg-Al-LDH의 CO_2 흡착 거동을 나타내는 그래프이다.

도 11은, 본원의 일 실시예에 있어서, 메조기공 층상 나노하이브리드 물질들의 흡착 테스트의 결과를 나타내는 그래프이다.

도 12는, 본원의 일 실시예에 있어서, 4 회 연속으로 CO_2 흡착 테스트된 메조기공 층상 나노하이브리드 물질들의 N_2 흡착-탈착 등온선을 나타내는 그래프이다.

도 13은, 본원의 일 실시예에 있어서, CO_2 흡착 사이클링 테스트 이후의 메조기공 층상 나노하이브리드 물질들의 기공 크기 분포 곡선을 나타내는 그래프이다.

도 14는, 본원의 일 실시예에 있어서, 박리된 금속 층상이중수산화물 나노시트의 (좌) HR-TEM 이미지 및 (중) SAED(selected area electron diffraction) 패턴, 및 (우) 콜로이드성 금속 층상이중수산화물 나노시트의 틴들 현상의 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 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.

[0014] 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.

[0015] 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.

[0016] 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.

[0017] 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.

[0018] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.

[0019] 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.

[0020] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.

[0021] 본원에서 "나노시트"의 표현은 층상구조를 가지는 금속 층상이중수산화물, 적층된 구조를 가지는 금속, 또는 금속산화물의 각 층(layer)이 낱장 상태로 용매에 분산된 상태를 의미한다.

[0022] 본원에서 "메조기공(mesoporous) 층상 나노하이브리드"의 용어는 금속 층상이중수산화물 나노시트와 금속 나노클러스터가 자기조립에 의한 혼성화(hybridization) 과정을 통하여 재적층되어 형성된, 메조기공을 가지는 2 차원 또는 3 차원의 다공성 혼성체를 의미한다.

[0023] 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 메조기공을 포함하는 구조를 가지는 3 차원 구조체를 의미한다.

[0024] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0025] 본원의 일 측면은, 메조기공(mesoporous) 층상 나노하이브리드를 포함하는 이산화탄소 흡착제로서, 상기 메조기공 층상 나노하이브리드는, 서로 반대의 표면 전하를 가지는 박리된 금속 층상이중수산화물(layered double hydroxide; LDH) 나노시트와 금속 나노클러스터(nanocluster)를 반응시켜 재조합하는 것에 의하여 형성되며, 상기 금속 층상이중수산화물 나노시트 사이에 상기 금속 나노클러스터가 삽입되어 형성된 메조기공(mesopore)을 포함하며, 단, 상기 금속 층상이중수산화물 나노시트와 금속 나노클러스터의 반응은 열처리 없이 수행되는 것인, 이산화탄소 흡착제를 제공한다.

[0026] 예를 들어, 상기 금속 LDH 나노시트는 순수 금속 LDH 물질을 화학적으로 박리하는 공정에 의하여 용이하게 수득될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 수득된 금속 LDH 나노시트는 충분한 표면 전하(surface charge)를 가지므로 그들이 많은 공극을 가지는 새로운 계층적 초구조(hierarchical superstructure)를 합성하는 것에 대한 유용한 재료가 될 수 있다.

[0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 층상이중수산화물 나노시트는 하기 화학식 1로 표시되는 금속 층상이중

수산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

[0028] [화학식 1]

[0029] $[M^{II}_{(1-x)}M^{III}_{x}(OH)_2][A^{n-}]_{x/n} \cdot zH_2O$;

[0030] 상기 화학식 1에 있어서,

[0031] M^{II}는 +2가의 금속 양이온이고,

[0032] M^{III}은 +3가의 금속 양이온이며,

[0033] 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,

[0034] $0<x<1$이고,

[0035] z는 0.1 내지 15의 수임.

[0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 M^{II}는 Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+} 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하고, 상기 M^{III}은 Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Ga^{3+}, Co^{3+}, Ni^{3+}, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0037] 상기 화학식 1로써 표현되는 금속 층상이중수산화물은, 상기 공침 단계를 거친 후, 금속 층상이중수산화염을 1-부탄올(1-butanol), 1-헥사놀(1-hexanol), 1-옥타놀(1-octanol), 1-데카놀(1-decanol), CCl_4, 크실렌(xylene) 및 포름아마이드($HCONH_2$; formamide)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 용매와 반응시켜 양이온 표면 전하를 갖는 금속 층상이중수산화염의 형태로 용해하는 단계(박리화)를 통하여 나노시트 형태로 제조될 수 있다. 상기 용매의 종류는 상기 금속 층상이중수산화염을 용해할 수 있는 것이면 제한되는 것은 아니나, 1-부탄올(1-butanol), 1-헥사놀(1-hexanol), 1-옥타놀(1-octanol), 1-데카놀(1-decanol), CCl_4, 크실렌(xylene) 및 포름아마이드($HCONH_2$; formamide)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상이 효과적으로 박리화를 할 수 있으며, 그 중 특히 포름아마이드가 가장 바람직하다.

[0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 나노클러스터는 높은 산화 상태를 갖는 전이금속들이 산소를 공유하며 연결된 다중원자 음이온성을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 나노클러스터는 표면 음전하를 가지는 폴리옥소메탈레이트(polyoxometalate; POM) 를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 폴리옥소메탈레이트는 Ti, Ni, Cu, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Ta, Cr, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Pd, Ga, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군에서 선택되는 금속을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 폴리옥소메탈레이트는 이소폴리옥소바나데이트(isopolyoxovanadate; $V_{10}O_{28}^{6-}$), 이소폴리옥소텅스테이트(isopolyoxotungstate; $W_7O_{24}^{6-}$), $Mo_6O_{19}^{2-}$(Lindqvist hexamolybdate), $H_2M_{12}O_{42}^{10-}$(paratungstate B), $Mo_{36}O_{112}(H_2O)_{16}^{8-}$(Mo36-polymolybdate), $HP_2Mo_5O_{23}^{4-}$(Strandberg structure), $XM_{12}O_{40}^{n-}$(Keggin structure), $X_2M_{18}O_{62}^{n-}$(Dawson structure), $XM_6O_{24}^{n-}$(Anderson structure), $XM_9O_{32}^{n-}$(Allman-Waugh structure), $XM_{10}O_{36}^{n-}$(Weakley-Yamase structure), $XM_{12}O_{42}^{n-}$(Dexter-Silverton structure), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하는 것이며, 상기 X는 H, Ce, As, P, Si, U, Te, Al, 또는 B이고, 상기 M은 Mo, V, W, Al, Ga, 또는 Ge이고, 상기 n은 2 내지 10의 정수인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0042] 예를 들어, 상기 $V_{10}O_{28}^{6-}$와 금속 층상이중수산화물의 전하 비율은 약 1 : 1.45 또는 약 1 :4.53일 수 있고, 상기

$W_7O_{24}^{6-}$와 금속 층상이중수산화물의 전하 비율은 약 1 : 2.06 또는 약 1 :6.19일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0043] 예를 들어, 상기 박리된 금속 층상이중수산화물은 각 층으로 박리된 것일 수 있으며, 상기 각 층 사이에 상기 폴리옥소메탈레이트를 삽입하여 열처리 없이 단순 건조에 의해 상기 메조기공 층상 나노하이브리드를 제조할 수 있어, 상기 금속 층상이중수산화물 표면의 -OH기가 그대로 유지될 수 있다. 따라서, 상기 나노하이브리드가 염기성을 갖게 되며 루이스 산인 이산화탄소에 대한 흡착능이 향상되는 것일 수 있다.

[0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 메조기공 층상 나노하이브리드는 다공성 2 차원 층상 구조 또는 카드집 형태(house-of-card form)의 구조를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0045] 본원의 다른 일 측면은, 표면 전하를 가지는 금속 층상이중수산화물 나노시트를 함유하는 박리된 금속 층상이중수산화물 나노시트 분산액을 준비하는 단계; 상기 금속 층상이중수산화물 나노시트와 반대의 표면 전하를 가지는 금속 나노클러스터를 함유하는 금속 나노클러스터 분산액을 준비하는 단계; 및 상기 금속 층상이중수산화물 나노시트 분산액과 상기 금속 나노클러스터 분산액을 혼합하여 상기 금속 층상이중수산화물 나노시트와 상기 금속 나노클러스터를 반응시켜 재조합 함으로써 메조기공 층상 나노하이브리드를 형성하는 단계를 포함하며, 단, 상기 금속 층상이중수산화물 나노시트와 금속 나노클러스터의 반응은 열처리 없이 수행되는 것인, 이산화탄소 흡착제의 제조 방법을 제공한다.

[0046] 본원의 다른 일 측면은, 상기 본원의 일 측면에 대하여 기술된 내용을 모두 적용할 수 있다.

[0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소 흡착제는 이산화탄소 흡착에 대하여 높은 재생성을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 층상이중수산화물 나노시트는 하기 화학식 1로 표시되는 금속 층상이중수산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

[0049] [화학식 1]

[0050] $[M^{II}_{(1-x)}M^{III}_{x}(OH)_2][A^{n-}]_{x/n} \cdot zH_2O$;

[0051] 상기 화학식 1에 있어서,

[0052] M^{II}는 +2가의 금속 양이온이고,

[0053] M^{III}은 +3가의 금속 양이온이며,

[0054] 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,

[0055] $0<x<1$이고,

[0056] z는 0.1 내지 15의 수임.

[0057] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 M^{II}는 Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+} 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하고, 상기 M^{III}은 Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Ga^{3+}, Co^{3+}, Ni^{3+}, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0058] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 나노클러스터는 높은 산화 상태를 갖는 전이금속들이 산소를 공유하며 연결된 다중원자 음이온성을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0059] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 나노클러스터는 표면 음전하를 가지는 폴리옥소메탈레이트를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0060] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 폴리옥소메탈레이트는 Ti, Ni, Cu, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn,

Nb, Ta, Cr, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Pd, Ga, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군에서 선택되는 금속을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0061] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 폴리옥소메탈레이트는 이소폴리옥소바나데이트(isopolyoxovanadate; $V_{10}O_{28}^{6-}$), 이소폴리옥소텅스테이트(isopolyoxotungstate; $W_7O_{24}^{6-}$), $Mo_6O_{19}^{2-}$(Lindqvist hexamolybdate), $H_2M_{12}O_{42}^{10-}$(paratungstate B), $Mo_{36}O_{112}(H_2O)_{16}^{8-}$(Mo36-polymolybdate), $HP_2Mo_5O_{23}^{4-}$(Strandberg structure), $XM_{12}O_{40}^{n-}$(Keggin structure), $X_2M_{18}O_{62}^{n-}$(Dawson structure), $XM_6O_{24}^{n-}$(Anderson structure), $XM_9O_{32}^{n-}$(Allman-Waugh structure), $XM_{10}O_{36}^{n-}$(Weakley-Yamase structure), $XM_{12}O_{42}^{n-}$(Dexter-Silverton structure), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하는 것이며, 상기 X는 H, Ce, As, P, Si, U, Te, Al, 또는 B이고, 상기 M은 Mo, V, W, Al, Ga, 또는 Ge이고, 상기 n은 2 내지 10의 정수인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0062] 예를 들어, 상기 $V_{10}O_{28}^{6-}$와 금속 층상이중수산화물의 전하 비율은 약 1 : 1.45 또는 약 1 :4.53일 수 있고, 상기 $W_7O_{24}^{6-}$와 금속 층상이중수산화물의 전하 비율은 약 1 : 2.06 또는 약 1 :6.19일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0063] 예를 들어, 상기 박리된 금속 층상이중수산화물은 각 층으로 박리된 것일 수 있으며, 상기 각 층 사이에 상기 폴리옥소메탈레이트를 삽입하여 열처리 없이 단순 건조에 의해 상기 메조기공 층상 나노하이브리드를 제조할 수 있어, 상기 금속 층상이중수산화물 표면의 -OH기가 그대로 유지될 수 있다. 따라서, 상기 나노하이브리드가 염기성을 갖게 되며 표면적 또한 크게 유지될 수 있어 이산화탄소 흡착능이 향상되는 것일 수 있다.

[0064] 이하, 실시예를 참조하여 본원을 좀더 자세히 설명하지만, 본원은 이에 제한되는 것은 아니다.

[0065] **[실시예]**

[0066] 본 실시예에서는, 도 1에 도시된 바와 같이, 양이온성의 박리된 Mg-Al-LDH 2 차원 나노시트와 음이온성의 POM($V_{10}O_{28}^{6-}$ 및 $W_7O_{24}^{6-}$) 0 차원 나노클러스터 사이의 재조합에 의해 신규한 효율적 CO_2 흡착제를 합성시켰다. 도 1 및 도 6은, 본 실시예에 따른 POM-LDH 나노하이브리드의 박리-재조합 과정의 개략도이다. 상기 2 차원 나노시트와 0 차원 나노클러스터 사이의 재조합은 향상된 CO_2 흡착능을 가지는 다공성 구조체로의 상당히 효과적인 루트이다. 필라링제(pillaring agent) 함량의 효과를 알아보기 위해, 두 종류의 POM/LDH 비율을 사용하여 POM-LDH 나노하이브리드의 합성을 실시하였다. 전하-밸런스된 비율(POM:Mg-Al-LDH = 1:1.45) 및 3 배(fold) POM-초과 비율(POM:Mg-Al-LDH = 1:4.53)을 사용하여 재조합된 Mg-Al-LDH-$V_{10}O_{28}^{6-}$ 나노하이브리드는 각각 MAV-1 및 MAV-2로서 표시된다. Mg-Al-LDH-$W_7O_{24}^{6-}$ 나노하이브리드는 각각 POM:Mg-Al-LDH = 1:2.06 및 1:6.19의 몰 비를 사용하여 MAW-1 및 MAW-2로서 표시된다.

[0067] **<실시예 1>**

[0068] **층상 이중금속수산화물의 합성**

[0069] 층상 이중금속수산화물 중 본 실시예에서 사용된 Mg_2Al-NO_3-이중수산화물은 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$와 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$를 0.1M 농도의 NaOH 염기 용액에 각 0.024 M, 0.012 M 의 농도가 되도록 용해한 후 공침법을 이용하여 합성하였다. 최적화된 합성을 위하여 합성 시 질소 분위기 하에서 pH 10, 온도는 60℃를 유지시켜 총 24 시간 동안 반응을 유지하였다. 반응 종료 후 수득된 물질은 백색의 분말상을 유지하였으며, 이를 CO_3^{2-} 이온을 제거한 증류수를 이용하여 반응 후 남아있는 여분의 잔류물을 제거하기 위해 여러 번 세척하였다. 상기 세척된 물질을 원심분리기로 최종 분리하고 진공 오븐에서 3 일 동안 건조시켜 Mg-Al-LDH 물질을 제조하였다.

[0070] **메조기공 층상 나노하이브리드의 합성**

[0071] Mg-Al-LDH 물질의 박리는 포름아마이드(formamide) 중 순수(pristine) 분말의 분산에 의해 달성되었다. Mg-Al-LDH 나노시트의 형성은 HRTEM 및 SAED 분석뿐만 아니라 틴들 효과(Tyndall effect)의 관측에 의해 확인되었다(도 14). 도 14에서는, 박리된 Mg-Al-LDH 나노시트의 (좌) HR-TEM 이미지, (중) SAED 패턴, (우) 콜로이드성 Mg-Al-LDH 나노시트의 틴들 현상의 사진을 나타낸다. 박리 공정을 통한 Mg-Al-LDH 나노시트의 형성이 HR-TEM(high resolution-transmission electron microscopy) 및 SAED(selected area electron diffraction) 분석을 이용하여 실험된다. 도 14의 좌측에 도시된 바와 같이, Mg-Al-LDH의 얇은 육방정계 나노시트가 HR-TEM 이미지에서 명확하게 관찰된다. 박리 이후 Mg-Al-LDH의 기존 육방정계 구조의 유지가 도 14의 중간에서의 육방정계 SAED 패턴에 의해 증명된다. 도 14의 우측에서의 명확한 틴들 효과의 관측은 박리된 Mg-Al-LDH 나노시트의 콜로이드 현탄액의 형성에 대한 명확한 증거를 제공한다.

[0072] 상기 박리된 Mg-Al-LDH 나노시트와 POM 음이온($V_{10}O_{28}^{6-}$ 및 $W_7O_{24}^{6-}$) 사이의 재조합은 상기 박리된 Mg-Al-LDH 나노시트의 포름아마이드 현탁액 내에 상기 POM 수용액의 적가에 의해 수행되었다. 상기 박리된 Mg-Al-LDH 나노시트와 POM 나노클러스터의 응집은 두 전구체 용액의 혼합 이후에 즉시 일어났으며, 재조합된 MAV 및 MAW 나노하이브리드의 형성으로 이어졌다. 상기 결과 물질들은 포름아마이드와 무수 에탄올을 이용하여 세척되었고 진공 하에 65℃에서 건조되었다. 상기 LDH 물질들과 카보네이트 이온과의 혼성화는 CO_2가 없는 N_2 분위기 하에서 모든 제조 공정을 수행하고 이산화탄소가 제거된 물을 사용함으로써 제거되었다. 상기 결과 나노하이브리드 물질들의 흡착능에서의 POM/LDH 비율의 효과는 POM/Mg-Al-LDH의 2 가지의 상이한 몰 비율을 이용한 나노하이브리드 물질(즉, 전하-밸런스된 비율 및 3 배 POM 초과 비율)을 제조함으로써 실험되었다.

[0073] **특성 분석**

[0074] 순수 Mg-Al-LDH 및 그것들의 나노하이브리드의 결정 구조는 Rigaku 회절계(diffractometer)(Ni-filtered Cu-*K*α radiation, 298 K)를 이용하여 분말 XRD 분석으로 조사되었다. 본 실시예의 나노하이브리드의 결정 형태 및 스태킹 구조는 FE-SEM(Jeol JSM-6700F) 및 HR-TEM(Jeol JEM 2100F, 200 kV)으로 조사되었다. 본 실시예의 나노하이브리드의 원소 조성 및 분포는 EDS-원소 맵핑 분석 및 ICP 분석을 이용하여 실험되었다. 본 실시예의 모든 XANES 스펙트럼은 한국의 포항가속기연구소(Pohang Accelerator Laboratory; PAL)의 빔 라인 10C에서 측정되었다. 상기 데이터는 가스-이온화 검출기를 이용하여 투과 모드에서의 상온에서 수집되었다. V *K*-엣지 및 W L_{III}-엣지에서의 모든 스펙트럼은 각각 V 또는 W 금속의 스펙트럼을 동시에 측정함으로써 에너지가 보정되었다. 본 실시예의 나노하이브리드의 표면적 및 기공 구조는 ASAP 2020 가스 흡착 분석기를 사용하여 77 K에서 N_2 흡착-탈착 등온선 측정을 이용하여 연구되었다. 측정에 앞서, 모든 샘플들은 4 시간 동안 10^{-3} Torr 이하의 진공 하의 150℃에서 가스가 제거되었다. 순수 Mg-Al-LDH 및 나노하이브리드의 CO_2 흡착능은 동일한 흡착 분석기를 사용하여 0℃에서 측정되었다. 흡착 측정 전에, 본 실시예의 모든 물질들은 진공 하에서 5 시간 동안 150℃에서 가스가 제거되었다.

[0075] **1. 분말 XRD 분석**

[0076] 도 2는 재조합된 MAV 및 MAW 나노하이브리드들의 분말 X-선 회절(X-ray diffraction; XRD) 패턴을 순수(pristine) Mg-Al-LDH 물질과 비교하여 나타낸다. 도 2의 (a) 내지 (e)는 각각 순수 Mg-Al-LDH, MAV-1, MAV-2, MAW-1, 및 MAW-2의 재조합된 나노하이브리드의 분말 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 순수 물질과 같이, 모든 재조합된 나노하이브리드들이 저각 영역에서 (001) 피크 모양의 계열들을 나타내며, 이것은 층상 정렬된(layer-by-layer-ordered) 층간 구조의 형성을 나타내는 것이다. 상기 (001) 반사(reflection)의 위치들은 순수 Mg-Al-LDH에 대한 것보다 나노하이브리드에 대한 것들이 더 낮았으며, 이것은 호스트 LDH 격자 내로 POM 나노클러스터의 층간삽입을 강조한다. 최소 제곱법 분석(least-squares-fitting analysis)에 따르면, 상기 MAV 및 MAW 나노하이브리드는, 순수 Mg-Al-LDH의 확장된 갤러리 높이(≒ 0.88 nm)보다 더 큰, 1.00 nm 및 1.15 nm의 확장된 갤러리 높이를 가졌다. POM/LDH 비율의 변화는 상기 제조된 나노하이브리드 물질들의 층간 간격(basal spacing)에 작은 영향만을 미쳤다. 또한, 상기 (01) 피크는, 본 실시예의 모든 나노하이브리드 물질들은 Θ ≒

60° 에서 헥사고날(hexagonal) LDH 상(phase)의 면내(in-place) (110) 피크를 나타냈으며, 이것은 박리-재조합 공정 시 Mg-Al-LDH 나노시트의 면내 구조의 유지를 명확하게 나타내었다.

[0077] **2. FESEM 및 HR-TEM 분석**

[0078] 재조합된 MAV 및 MAW 나노하이브리드의 전계방사형 주사전자현미경(field emission-scanning electron microscopy; FESEM) 이미지는 도 3에 나타냈다. 도 3의 (a) 내지 (d)는 각각 MAV-1, MAV-2, MAW-1, 및 MAW-2의 재조합된 나노하이브리드의 FE-SEM 이미지이고, 도 3의 (e) 및 (f)는 각각 MAV-1 및 MAW-1의 HR-TEM(high resolution-transmission electron microscopy) 이미지이다. 본원의 모든 나노하이브리드는 시트와 같은 결정체들의 카드집 형태(house-of-cards-type) 스태킹(stacking)에 의해 형성된 다공성 형태를 나타냈으며, 이것은 다공성 구조체의 제조에 있어서 본원의 박리-재조합 공정의 유용성을 확인하였다. 실제로, 다공성 스태킹 구조는 박리된 금속산화물 나노시트와 상이한 게스트 종과의 재스태킹(restacking)에 의해 합성된 금속산화물계 나노하이브리드에서 빈번하게 관찰되었다. 본원의 MAV 및 MAW 나노하이브리드에서의 박리된 나노시트의 다공성 스태킹 구조의 형성은 고해상도 투과전자현미경(HR-TEM)에 의해 확인되었다. 도 3에 나타낸 바와 같이, 상당히 얇은 시트와 같은 결정체의 다공성 스태킹을 본원의 두 나노하이브리드에서 명확하게 관찰할 수 있었다.

[0079] **3. EDS-원소 맵핑, ICP, 및 XANES 분석**

[0080] 에너지 분산형 분석법(energy dispersive spectrometry; EDS)-원소 맵핑 분석은 모든 구성 원소(Mg, Al, O, 및 V/W)가 본원의 나노하이브리드 내에 균일하게 분산되었다는 것을 명확하게 나타내며(도 7), 이것은 Mg-Al-LDH 나노시트와 POM 나노클러스터 사이의 나노스케일 혼성화를 확인하였다. 도 7은 EDS 요소 맵 및 (좌측) MAW-1 및 (우측) MAV-1 나노하이브리드의 (중앙) FE-SEM 이미지이다. 재조합된 Mg-Al-층상이중수산화물(layered double hydroxide; LDH)-폴리옥소메탈레이트(polyoxometalate; POM) 나노하이브리드 내의 구성 원소의 공간 분포는 에너지 분산 분광 분석법(energy dispersive spectrometry; EDS)-원소 맵핑 분석으로써 조사되었다. 도 7에 도시된 바와 같이, 모든 구성 원소, 즉, 마그네슘, 알루미늄, 텅스텐, 바나듐, 및 산소는 본원의 나노하이브리드 물질의 전체 부분 내에 균일하게 분산되었고, 어떠한 상 분리 없이 Mg-Al-LDH 나노시트 및 POM 나노클러스터의 균일한 혼성화를 명확하게 나타냈다.

[0081] POM-LDH 나노하이브리드의 화학 조성은 유도결합 플라즈마(inductively coupled plasma; ICP) 분석으로써 측정되었다. 상기 제조된 POM-LDH 나노하이브리드의 화학 조성은 MAV-1, MAV-2, MAW-1, 및 MAW-2에 대하여 각각 $Mg_{0.68}Al_{0.32}(OH)_2 \cdot 0.055(V_{10}O_{28})$, $Mg_{0.6}Al_{0.4}(OH)_2 \cdot 0.07(V_{10}O_{28})$, $Mg_{0.7}Al_{0.3}(OH)_2 \cdot 0.036(W_7O_{39}) \cdot 0.08NO_3$, 및 $Mg_{0.6}Al_{0.4}(OH)_2 \cdot 0.05(W_7O_{39}) \cdot 0.06NO_3$이었다. 이는 본원의 POM-LDH 나노하이브리드 물질의 화학적 조성의 조절 가능성을 명확하게 나타낸다. Mg-Al-LDH의 격자 내에서 V-함유 및 W-함유 POM의 안정화는 V K-엣지 및 W L_{III}-엣지에서의 X-선 흡수 엣지 부근 구조(X-ray absorption near-edge structure; XANES)에 의해 명확하게 증명되었다(도 8).

[0082] 도 8은, (i) MAV-1/MAW-1, (ii) MAV-2/MAW-2, (iii) WO_3/V_2O_4, (iv) Na_2WO_4/V_2O_5, 및 (v) WO_2/V_2O_3의 재조합된 나노하이브리드의 (좌측) W L_{III}-엣지 및 (우측) V K-엣지 XANES 스펙트럼을 나타낸다. Mg-Al-LDH-POM 나노하이브리드 내의 혼성화된 POM 나노클러스터의 화학적 결합성은 W L_{III}-엣지 및 V K-엣지에서 X-선 흡착 근접-엣지 구조(X-ray absorption near-edge structure; XANES) 분석에 의하여 조사되었다. 재조합된 MAW 나노하이브리드의 W L_{III}-엣지 XANES 스펙트럼은 기준 WO_2, WO_3, 및 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$의 것들과 비교하여 도 8의 좌측에 나타냈다. 2s 레벨에서 비어있는 5d 상태로의 전이와 일치하는 폭 넓고 강한 백색-라인(white-line) 피크 A가 모든 본원의 물질에 대하여 공통적으로 관측되었다. W 5d 오비탈(orbital)은 팔면체(또는 사면체) 수정 필드 하에서 t_{2g}(또는 e) 및 e_g(또는 t_2) 오비탈로 분리되므로, 관측된 피크 A는 2s → $5dt_{2g}$(또는 $5d_e$) 및 2s → $5d_{eg}$(또는 $5d_{t2}$) 전이에 관련된 오버랩된 특징으로 구성된다. 사면체 WO_4 유닛을 가지는 기준 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$는 WO_6 팔면체 유닛을 가지는 기준 WO_3보다 피크 A에 대한 좁은 반치전폭(full-width-at-half-maximum; FWHM)을 나타냈으며, 이는 사면체 대칭의 결정 필드가 팔면체의 것보다 약하기 때문이다. 두 MAW 나노하이브리드는 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$보다 더 폭넓은 FWHM를 나타냈으며, MAW 나노하이브리드 내의 $W_7O_{24}^{6-}$ 나노클러스터의 팔면체 대칭을 가짐을 명확하게 나타낸

다.

[0083] 도 8의 우측은 재조합된 MAV 나노하이브리드의 V K-엣지 XANES 스펙트럼 및 V_2O_4, V_2O_5, 및 V_2O_3의 기준 스펙트럼을 나타낸다. 모든 본 실시예의 스펙트럼에 있어서, $1s \rightarrow 3d$ 전이에 대응하는 프리-엣지(pre-edge) 피크 P이며, $1s \rightarrow 4p$ 전이에 대응하는 메인-엣지(main-edge) 피크 A, B, 및 C이다. 상기 프리-엣지 피크 P는 VO_6 팔면체를 함유하는 코런덤(corundum)-구조의 V_2O_3에 대한 것보다 MAV 나노구조체에 대하여 더 강했다. 상기 피크 P는 중심 대칭성의 팔면체로부터의 로컬 대칭의 편차를 가져 더 강해지므로, MAV 나노하이브리드에 대하여 관측된 강한 스펙트럼 무게(spectral weight)는 이러한 물질들에 있어서 바나듐 이온의 비-중심 대칭적인 로컬 환경을 의미한다. 본 실시예의 두 MAV 나노하이브리드는 V_2O_5의 것들과 메인-엣지 피크 A, B, 및 C의 유사한 위치를 나타냈으며, 이것은 상기 물질들의 5 가 V^{5+} 산화 상태를 나타내는 V_2O_5의 것들보다 더 높은 것이었다. 상기 MAV 나노하이브리드의 V K-엣지 XANES 스펙트럼은, MAV 나노하이브리드 내에서의 데카바나데이트(decavanadate) 나노클러스터들의 안정성을 확인한 n-헥실암모늄 데카바나데이트[n-hexylammonium decavanadate; $(n\text{-}C_6H_{13}NH_3)_6(V_{10}O_{28})\cdot 2H_2O$]의 종래에 보고된 데이터와 거의 일치한다.

[0084] **4. N_2 흡착-탈착 등온선**

[0085] 도 4는 본 실시예의 나노하이브리드 뿐만 아니라 순수 Mg-Al-LDH 물질의 N_2 흡착-탈착 등온선도 플롯한다. 도 4의 (a) 내지 (d)는 각각 MAV-1, MAV-2, MAW-1, 및 MAW-2의 재조합된 나노하이브리드들의 N_2 흡착-탈착 등온선을 나타낸 그래프이다. 상기 모든 재조합된 나노하이브리드는 일반적으로 저압 영역에서 주목할만한 N_2 흡착 및 고압 영역에서 뚜렷한 이력현상(hysteresis)을 나타냈고, 각각 마이크로 기공 및 메조 기공의 존재를 시사한다. 상기 관찰된 본 실시예의 나노하이브리드의 등온선은 Brunauer-Deming-Deming-Teller(BDDT)-IV-타입 등온선 및 IUPAC 분류에서 H2-타입 이력현상으로 분류할 수 있으며, 좁고 넓은 구역을 함유하며 채널이 연결된 잘 정렬된 슬릿(slit)-형상의 메조기공의 존재를 나타냈다. Brunauer-Emmett-Teller(BET) 식에 맞춰진 분석에 따르면, 재조합된 나노하이브리드의 표면적은 MAV-1, MAV-2, MAW-1, 및 MAW-2에 대하여 각각 125 $m^2 g^{-1}$, 88 $m^2 g^{-1}$, 136 $m^2 g^{-1}$, 및 77 $m^2 g^{-1}$인 것으로 추정된다. 상기와 같은 값은 순수 Mg-Al-LDH의 값(약 25 $m^2 g^{-1}$)에 비해 현저히 더 크며, LDH 물질의 표면적의 증가에 있어서 박리-재조합 공정의 유용성을 강조한다. POM 층간삽입의 두 가지 경우에 대하여, 낮은 POM 함량을 가지는 MAV-1 및 MAW-1 나노하이브리드는 높은 POM 함량을 가지는 MAV-2 및 MAW-2보다 더 큰 표면적을 나타냈다. 이것은 초과 게스트 POM 나노클러스터에 의한 기공 차단의 결과로 해석될 수 있다. Barrett-Joyner-Halenda(BJH) 방법에 기초하여 기공 크기 계산(도 9)은 약 3 nm 내지 4 nm의 평균 직경을 가지는 메조기공의 존재를 명확하게 나타냈다. 본 실시예의 물질의 더 작은 층간 간격(basal spacing)(약 1 nm)을 고려하면, 메조기공의 형성은, 층간삽입 구조의 형성보다, 적층된 결정체의 카드집(house-of-cards) 스태킹 구조에 기인한다.

[0086] 도 9는, MAW-1(실선), MAW-2(대시 선), MAV-1(점-대시 선), 및 MAV-2(점-점-대시 선)의 재조합된 나노하이브리드의 기공 크기 분포 곡선을 나타내는 그래프이다. 상기 재조합된 나노하이브리드의 기공 크기 분포 곡선은 BJH(Barrett Joyner Halenda) 방법에 따라 계산된다. 도 9에 플롯된 바와 같이, 모든 미리 제조된 나노하이브리드들은 3 nm 내지 4 nm 이하의 평균 직경의 기공 크기 분포를 가지는 메조 기공을 가지며, 박리-재조합 공정 동안 메조 기공의 형성을 확인하였다. 모든 본 실시예의 하이브리드가 기공 직경보다 더 작은 1 nm 이하의 층간 간격(basal spacing)을 가진다는 사실에 의해 판단하는 것은, FE-SEM(field emission-scanning electron microscopy) 결과로부터 나타냄으로써 상기 물질들에서의 메조 기공이 적층된 결정들의 카드집(house-of-card) 스태킹 구조에 의해 형성되었다.

[0087] **5. CO_2 흡착 테스트**

[0088] 박리-재조합 공정의 적용 상에 LDH 물질들의 확연한 표면 팽창을 고려하여, 본 실시예의 LDH계 재조합된 나노하이브리드들은 상당히 유망한 CO_2 흡착성을 나타내는 것으로 예측되었다. 모든 본 실시예의 MAV 및 MAW 나노하이브리드는 온실 CO_2 가스에 대한 흡착제로서 테스트되었다. 상기와 같은 나노하이브리드 물질들의 CO_2 흡착 거

동은 도 5에서 플롯되며, 순수 Mg-Al-LDH의 CO_2 흡착 거동과 비교되었다. 도 5는, 각각 순수 Mg-Al-LDH(○); 및 MAV-1(□), MAV-2(△), MAW-1(◇), 및 MAW-2(▽)의 재조합된 나노하이브리드의 CO_2 흡착 거동을 나타내는 그래프이다. 모든 본 실시예의 나노하이브리드들이 CO_2 가스 흡착제로서의 기능성이 유망하다는 것을 도시하며, 이것은 순수 Mg-Al-LDH가 수행하는 것보다 더 우수하며, LDH 물질의 CO_2 흡착능을 향상하는데 있어서 본 실시예의 박리-재조합 전략의 유용성을 강조한다. 혼성화에 따라 관찰된 향상은 주로 확장된 표면적을 가지는 다공성 계층 구조의 형성에 기인한다. 0℃ 및 101.325 kPa에서[표준 온도 및 압력(standard temperature and pressure; STP)], CO_2 분자의 가장 효율적인 흡착은 MAW-1 나노하이브리드로 수득되었다(16.6 $cm^3 g^{-1}$ 또는 0.74 mmol g^{-1}). 상기 물질의 흡착능은 같은 조건 하에서의 순수 Mg-Al-LDH의 흡착능(STP에서 1.8 $cm^3 g^{-1}$, 0.08 mmol g^{-1})보다 더 큰 9 배 이상이었다.

[0089] 표면적에 상관없이, 두 MAW 나노하이브리드들은 CO_2 흡착에 대하여 MAV 나노하이브리드들보다 우수했다. 즉, 더 작은 표면적을 가지는 상기 MAW-2 나노하이브리드는 더 큰 표면적을 가지는 상기 MAV-1 나노하이드리드보다 CO_2 흡착에 대하여 훨씬 큰 능력을 나타냈다. 이와 같은 발견은 POM-LDH 나노하이브리드에 대한 가스 흡착성을 측정하는데 있어서 층간삽입된 POM 종에 대한 중요한 역할을 강하게 제시한다. 본 발명자들은 나노하이브리드에 의한 CO_2 흡착에 있어서 POM 종의 상기 흥미로운 효과에 기여하는 두 가지 가능한 요인을 구상하였다. 첫 번째는 5가 바나듐 이온 이상의 6가 텅스텐 이온의 더 높은 산화이고, 이것은 POM 나노클러스터에 이산화탄소 분자들의 추가-배위(extra-coordination)를 촉진한다. 다른 요인은 $V_{10}O_{28}^{6-}$ 나노클러스터에 비해 $W_7O_{24}^{6-}$ 나노클러스터의 더 작은 분자 크기이다. POM의 더 작은 분자 크기는 POM 종에 있어서 CO_2 분자의 배위를 향상시키는 표면 근처의 더 많은 금속 이온의 위치를 의미한다. 본 실시예의 발견은 혼성화된 POM 구성요소의 선택을 통해 LDH계 나노하이브리드의 CO_2 흡착성의 조절가능성에 대한 명확한 증거를 제공하였다. 더불어, 재조합된 나노하이브리드의 CO_2 흡착능에서의 열처리의 효과 또한 흡착 기능을 추가 향상시키는 가능성을 평가하기 위해 연구되었다(도 10). 그러나, 200℃에서의 열처리는 두 나노하이브리드에 대하여 CO_2 흡착성을 열악하게 변화시켰다. 상기 결과는 LDH 격자뿐만 아니라 층간삽입 구조의 부분적 파괴에 관련될 수 있다. 도 10은, 200℃에서 하소된 순수 Mg-Al-LDH(○) 및 MAV-1(△) 및 MAW-1(□) 나노하이브리드의 CO_2 흡착 거동을 나타내는 그래프이다. 재조합된 나노하이브리드의 CO_2 흡착능에 있어서 열-처리의 영향이 기공의 열 개시를 통해 흡착능의 추가 향상의 가능성을 확인하기 위해 연구되었다. 도 10에 플롯된 바와 같이, 200℃에서의 열-처리는 두 MAV 및 MAW 나노하이브리드의 CO_2 흡착능에 대한 유해한 효과를 가졌으나, 이것은 층간삽입된 구조의 부분적인 파괴뿐만 아니라 LDH 격자에 관한 것일 수 있다.

[0090] 게다가, 재조합된 POM-LDH 물질의 우수한 재생력이 MAV-1 및 MAW-1 나노하이브리드에 대한 4 회의 연이은 CO_2 흡착 테스트를 수행하는 능력에 의해 확인되었다(도 11). CO_2 흡착의 4 회 연속 사이클 이후에도, 두 MAV-1 및 MAW-1 나노하이브리드는 이들의 CO_2 흡착 활성의 대부분을 유지하는 것으로 확인되었고, 이것은 이들의 높게 유지된 흡착능을 명확하게 나타냈다. 도 11은, (상) MAV-1 및 (하) MAW-1 나노하이브리드에 대한 4 회 연속 CO_2 흡착 테스트의 결과를 나타내는 그래프이다. 도 11의 (a)는 제 1 회 사이클, 도 11의 (b)는 제 2 회 사이클, 도 11의 (c)는 제 3 회 사이클, 및 도 11의 (d)의 제 4 회 사이클을 나타낸다. CO_2 흡착의 높은 재생성을 증명하는 것은 본 실시예의 POM-LDH 나노하이브리드에 의해 야기되었고, CO_2 흡착능의 4 회 연속 사이클링 테스트는 MAV-1 및 MAW-1의 가장 효율적인 POM-LDH 흡착제를 위하여 수행되었다. 각각의 테스트 직후, 상기 나노하이브리드들은 그것들의 흡착 사이트를 활성화하기 위해 가스가 제거되었다. 도 11에 도시된 바와 같이, 두 MAV-1 및 MAW-1 나노하이브리드는 연속되는 4 회 사이클에 대하여 대부분 그것들의 최초의 CO_2 흡착 활성을 유지할 수 있었으며, 그것들의 CO_2 흡착 용량의 우수한 재생성을 명확하게 나타냈다. 첫 번째 테스트는 CO_2 흡착 활성의 소량 저하를 야기하긴 하지만, 하기 세 번째 사이클에 대한 CO_2 흡착 용량의 현저한 추가 페이딩은 없었다. 본 실시예에 따른 발견은 반복 사용에 대한 본 실시예의 POM-LDH 나노하이브리드의 매우 안정된 흡착 용량을 강조한다.

[0091] 또한, N_2 흡착-탈착 등온선 측정은 CO_2 흡착에 대한 재생 테스트를 실시한 MAV-1 및 MAW-1 나노하이브리드에 대하여 수행되었다(도 12). 도 12는, CO_2 흡착의 4 회 연속 테스트된 (a) MAV-1 및 (b) MAW-1의 재조합된 나노하이브리드의 N_2 흡착-탈착 등온선을 나타내는 그래프이다. N_2 흡착-탈착 등온선 측정이 CO_2 흡착의 사이클링 테스트된 MAV-1 및 MAW-1 나노하이브리드에 대하여 수행된다. 도 12에 플롯된 바와 같이, CO_2 흡착 재생 테스트는 상기 POM-LDH 나노하이브리드들에 대한 다공성에 있어서 약간의 감소를 야기했다. BET 식을 이용하는 피팅 분석(fitting analysis)에 따르면, 재생된 나노하이브리드들의 표면적은 각각 MAV-1 및 MAW-1에 대하여 105 $m^2 g^{-1}$ 및 75 $m^2 g^{-1}$인 것으로 확인되었다. 상기 값들은 본 실시예에서 제조된 MAV-1 (125 $m^2 g^{-1}$) 및 MAW-1 (136 $m^2 g^{-1}$)의 것들보다 약간 더 작다. 상기 결과는 본원의 POM-LDH 나노하이브리드의 기공 구조의 우수한 안정성을 강조한다.

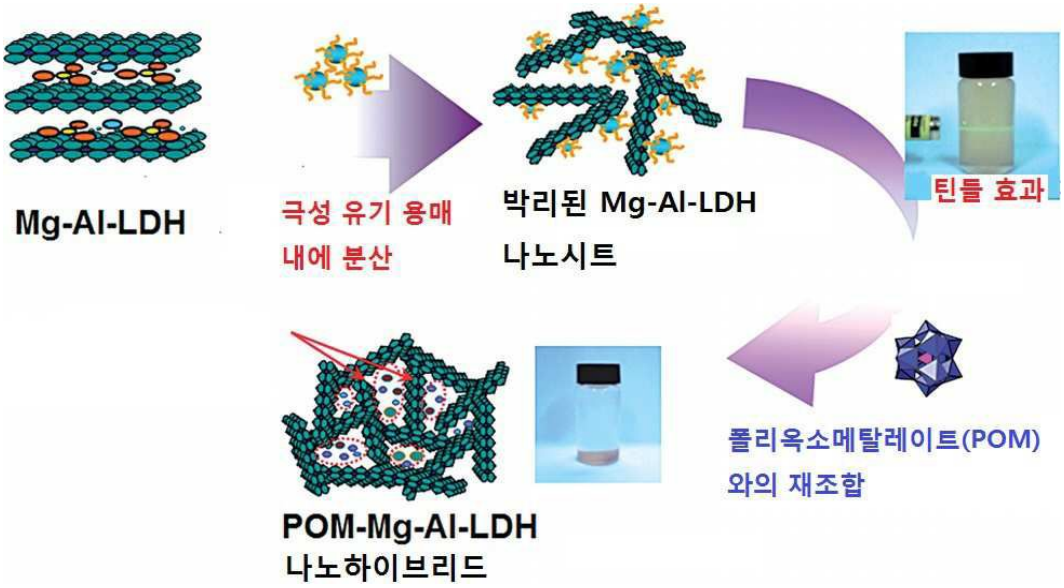
[0092] 본원에서는, 박리된 양이온성(cationic) Mg-Al-LDH 2 차원 나노시트 및 음이온성(anionic) POM 0 차원 나노클러스터를 포함하는 정전기적으로 유도된 재조합 공정을 이용하여 새로운 유형의 하이브리드 CO_2 흡착제가 합성되었다. POM과 박리된 LDH 나노시트의 재조합은 확장된 표면적을 갖는 다공성 구조의 형성에 상당히 효과적이었다. 수득한 POM-LDH 나노하이브리드 물질들의 CO_2 흡착성은 순수 Mg-Al-LDH의 것보다 9 배보다 더 크다. 따라서, 본원의 결과들은 CO_2 및 기체 연료 분자를 위한 고효율 흡착제를 모색하게 될 때 LDH 2 차원 나노시트를 이용한 박리-재조합 방법이 꽤 강력하다는 것을 명확하게 나타냈다. 가장 중요한 것은 재조합된 나노하이브리드의 CO_2 흡착제가 게스트 POM 종의 유형에 크게 의존한다는 것이었다. 상기 의존은 게스트 종의 선택에 의해 기체 흡착 기능의 넓은 조절가능성을 강조한다. 본 실시예는 박리된 LDH 나노시트 및 다양한 화학 결합성 및 분자 크기를 가지는 수많은 상이한 게스트 종의 혼성화로부터 기인하는 새로운 유형의 하이브리드 CO_2 흡착제를 탐색하였다.

[0093] 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.

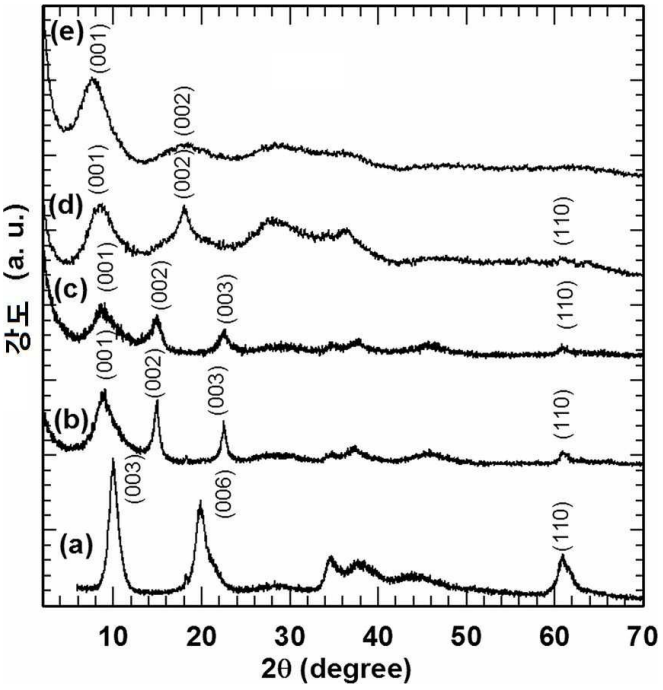
[0094] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

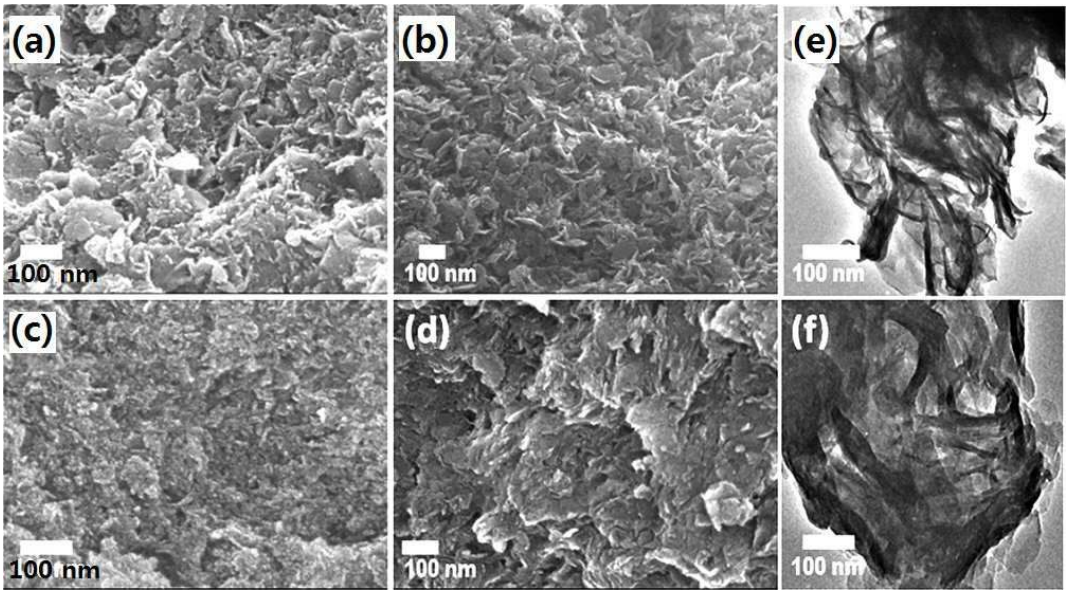
도면1


Mg-Al-LDH
극성 유기 용매
내에 분산
박리된 Mg-Al-LDH
나노시트
틴들 효과
폴리옥소메탈레이트(POM)
와의 재조합
POM-Mg-Al-LDH
나노하이브리드

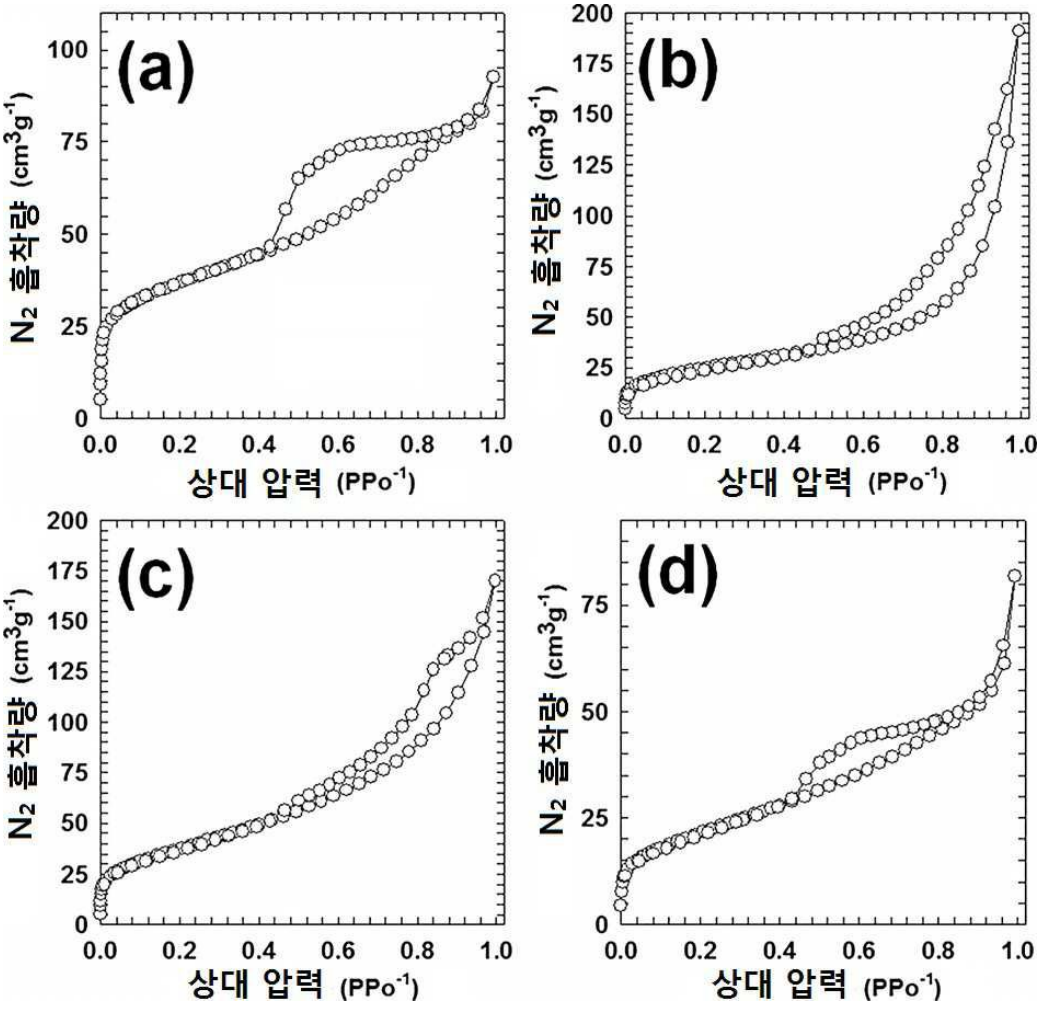
도면2


(e)
(d)
(c)
(b)
(a)
(001)
(002)
(003)
(006)
(110)
강도 (a. u.)
10
20
30
40
50
60
70
2θ (degree)

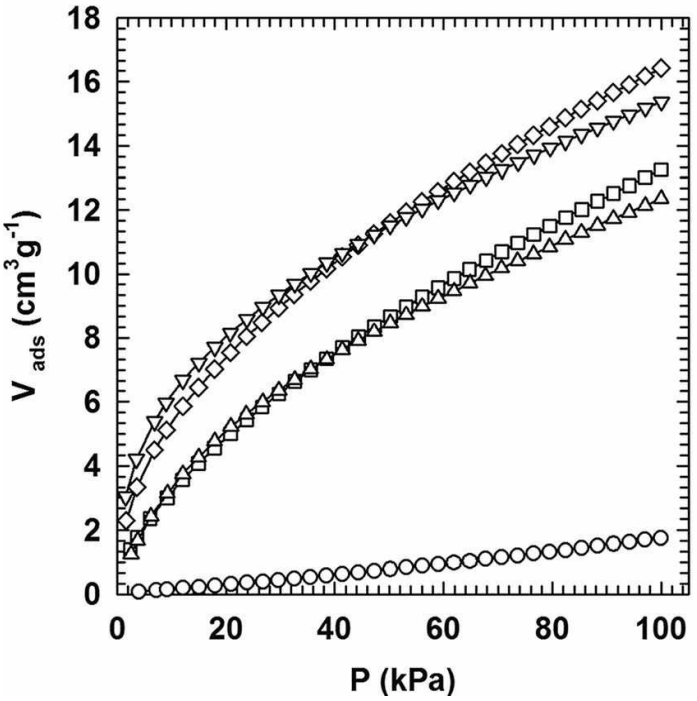
도면3


(a)
100 nm
(b)
100 nm
(e)
100 nm
(c)
100 nm
(d)
100 nm
(f)
100 nm

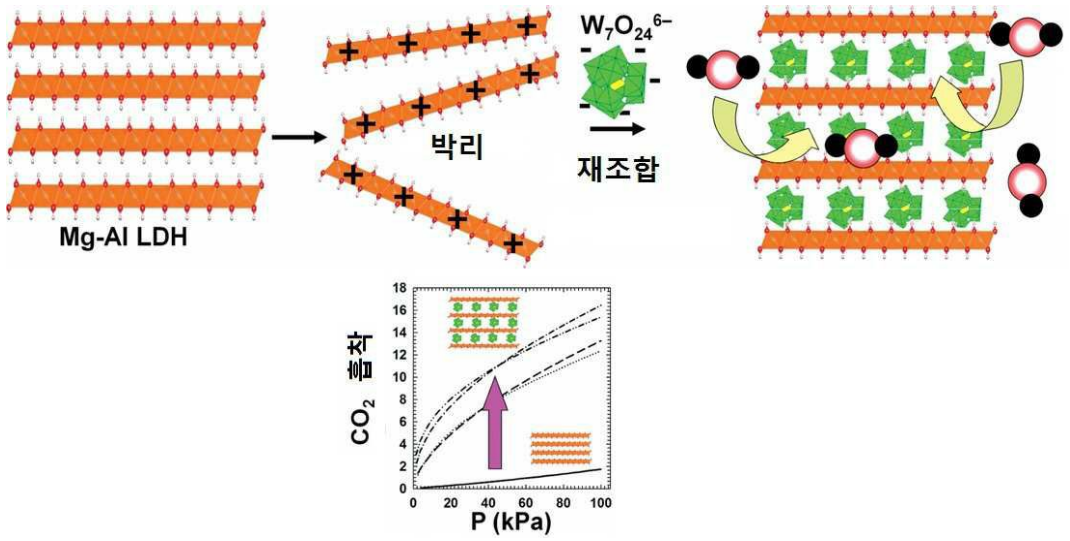
도면4


(a)
(b)
(c)
(d)
N2 흡착량 (cm3g-1)
상대 압력 (PPo-1)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0

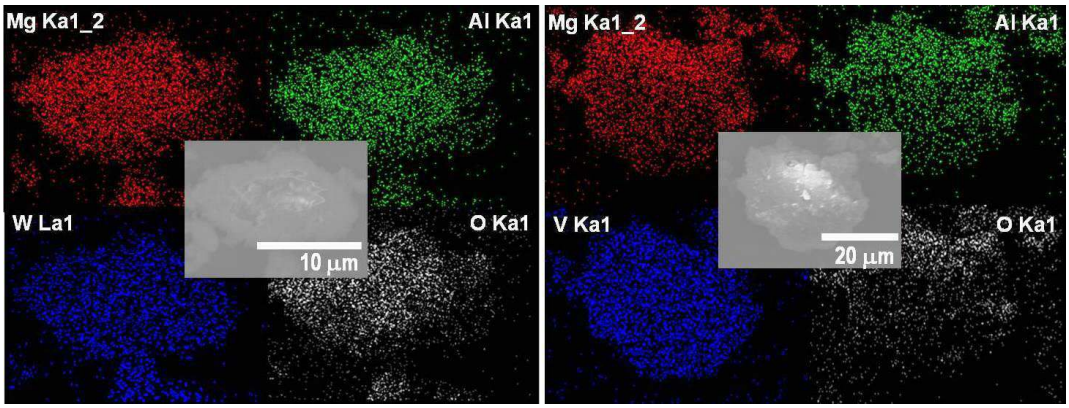
도면5


V ads (cm3g-1)
P (kPa)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
0
20
40
60
80
100

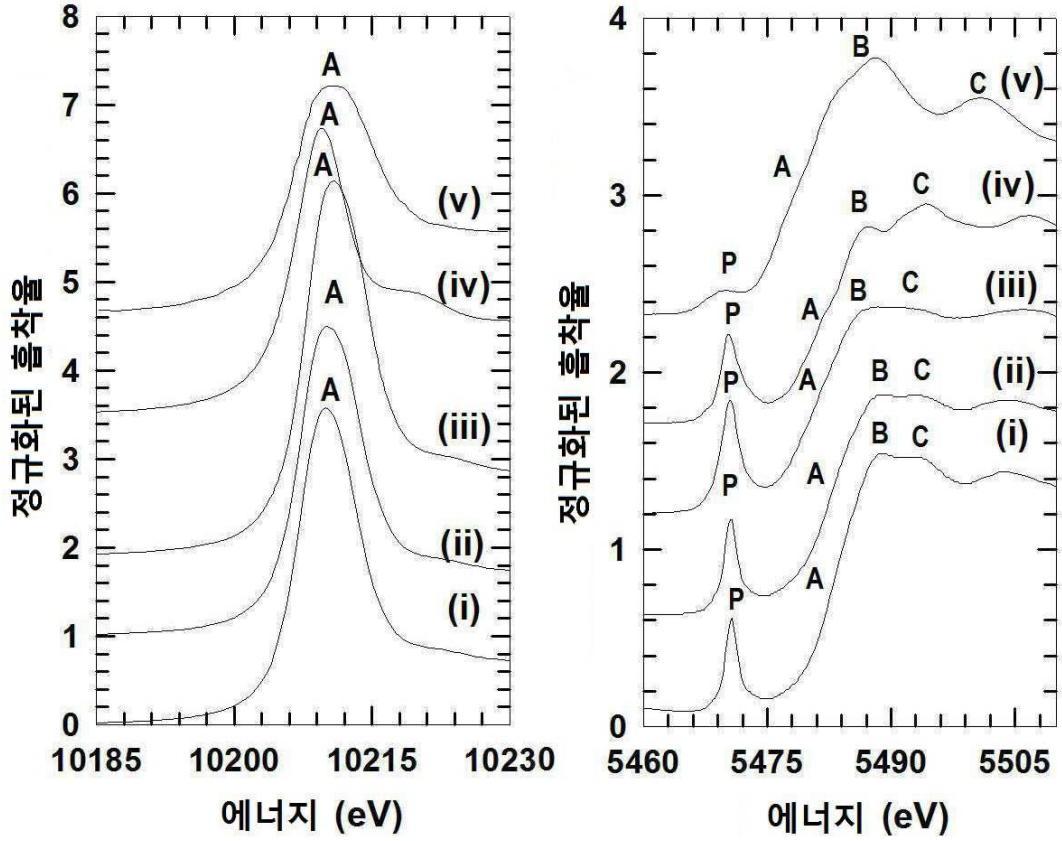
도면6


Mg-Al LDH
박리
W7O24 6-
재조합
CO2 흡착
P (kPa)

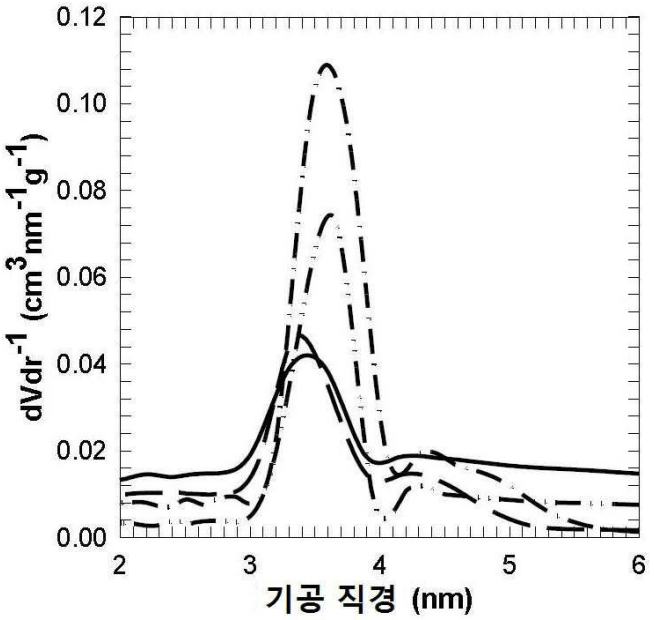
도면7


Mg Ka1_2
Al Ka1
W La1
O Ka1
10 μm
Mg Ka1_2
Al Ka1
V Ka1
O Ka1
20 μm

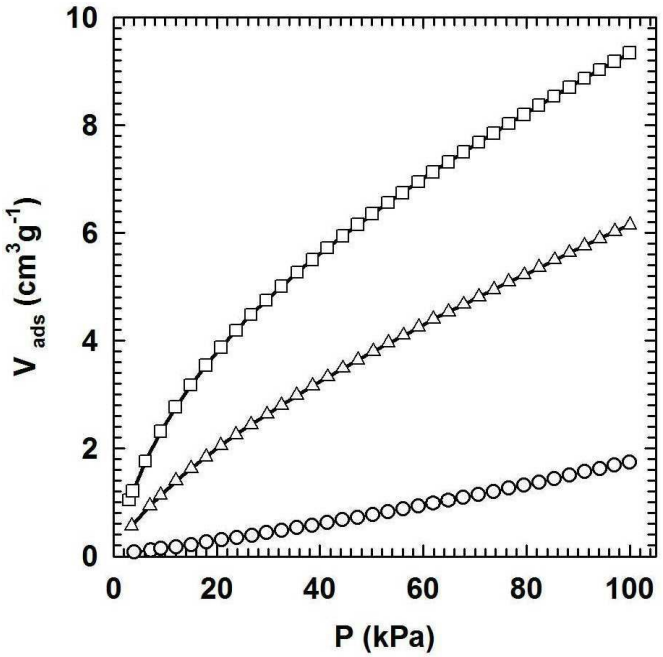
도면8


정규화된 흡착율
에너지 (eV)
10185
10200
10215
10230
A
(v)
(iv)
(iii)
(ii)
(i)
정규화된 흡착율
에너지 (eV)
5460
5475
5490
5505
P
A
B
C

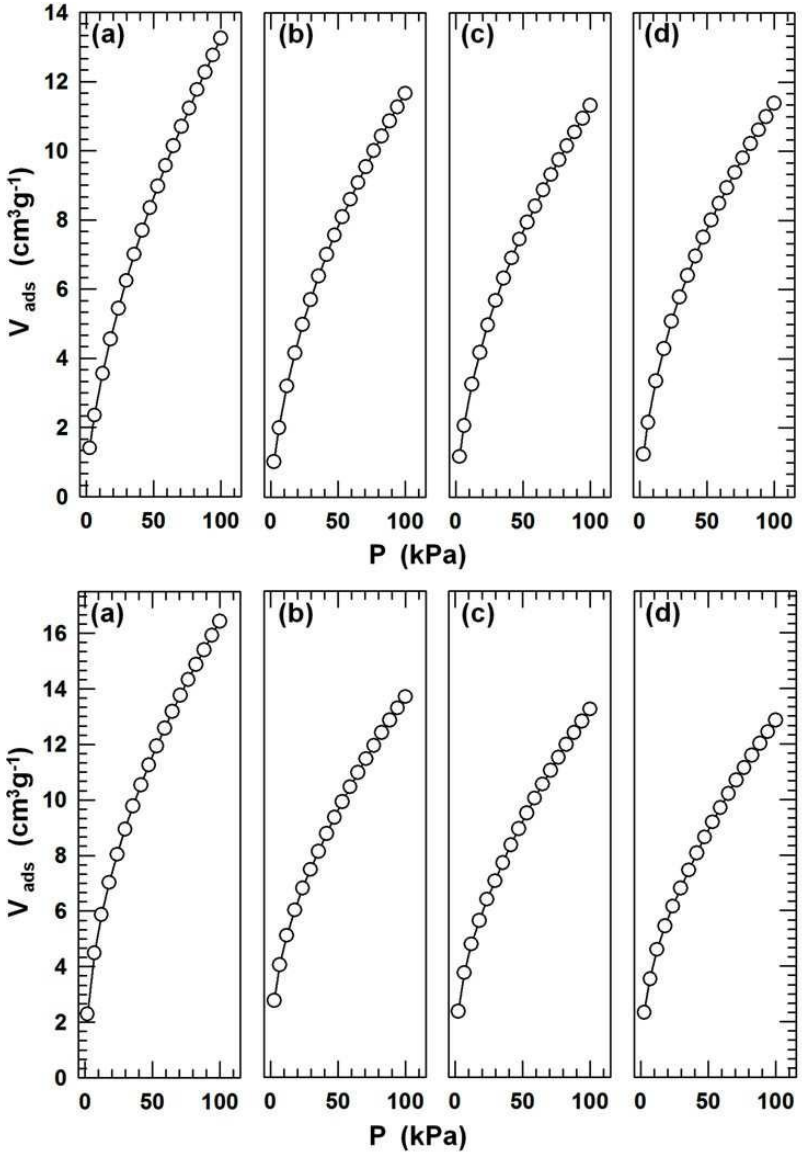
도면9


0.12
0.10
0.08
0.06
0.04
0.02
0.00
dVdr-1 (cm3nm-1g-1)
2
3
4
5
6
기공 직경 (nm)

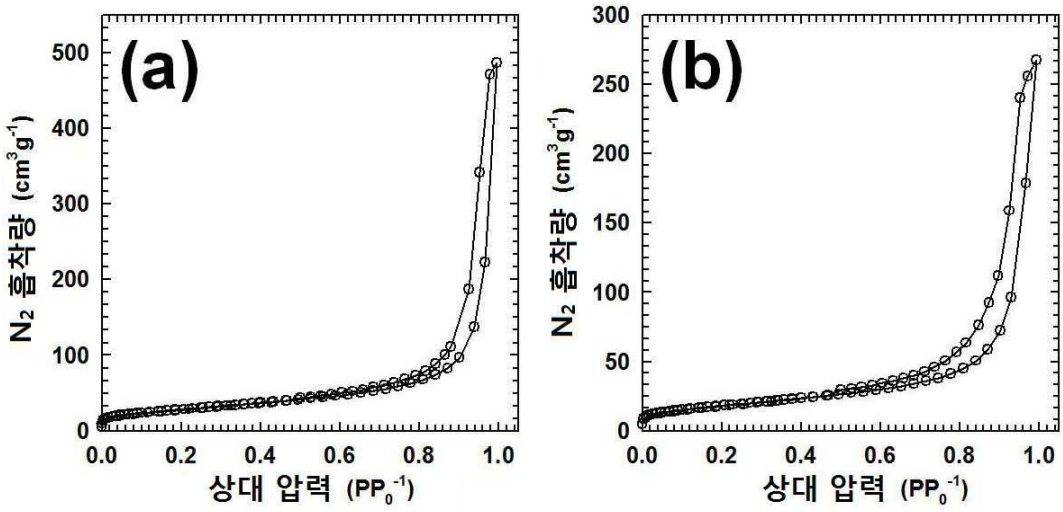
도면10


10
8
6
4
2
0
V ads (cm3g-1)
0
20
40
60
80
100
P (kPa)

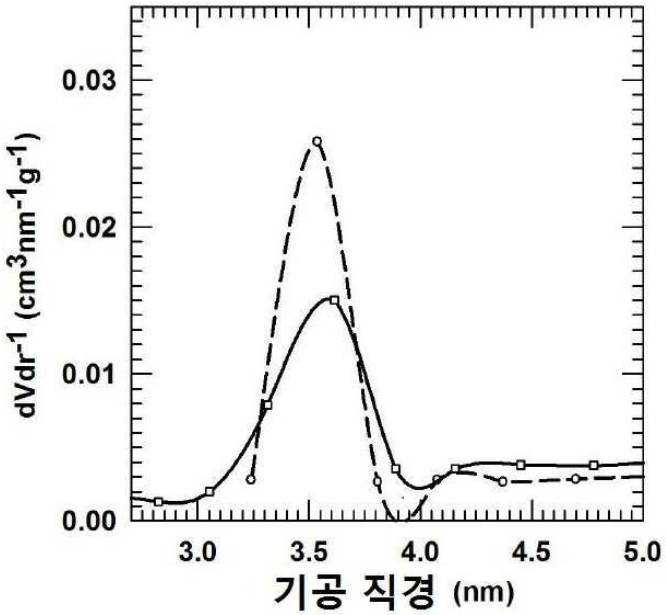
도면11



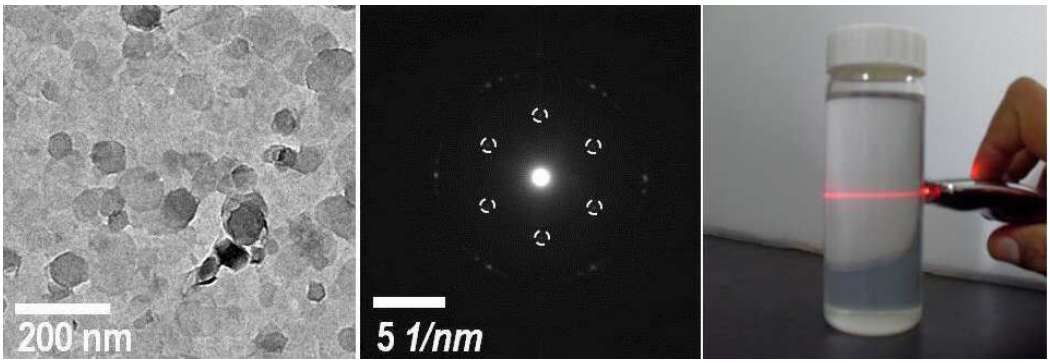
도면12



도면13


0.03
0.02
0.01
0.00
dVdr-1 (cm3nm-1g-1)
3.0
3.5
4.0
4.5
5.0
기공 직경 (nm)

도면14


200 nm
5 1/nm