



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0121087
(43) 공개일자 2019년10월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 33/40 (2006.01) C01B 21/06 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) C08K 7/26 (2006.01)
C08K 9/12 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 33/40 (2013.01)
C01B 21/0605 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0044596
(22) 출원일자 2018년04월17일
심사청구일자 2018년04월17일

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(72) 발명자
최진호
서울특별시 강남구 압구정로 113, 27동 301호(압구정동, 미성아파트)
표희연
서울특별시 서대문구 이화여대길 52, 종합과학관 비동 401호(대현동)
최고은
서울특별시 마포구 마포대로 143, 2009호(공덕동)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

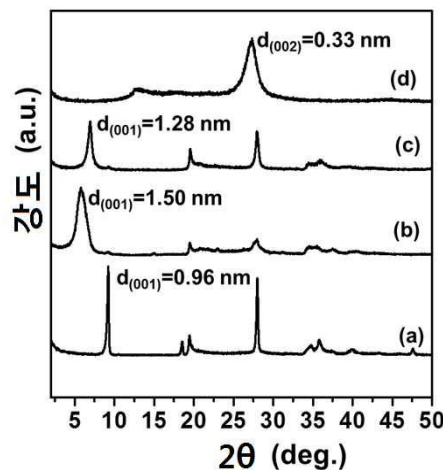
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 탄소질화물-나노클레이 복합체, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 자외선 차단제

(57) 요약

층상 나노클레이 및 상기 나노클레이 각 층 사이에 삽입된 탄소질화물 단일층 나노시트를 포함하는, 탄소질화물-나노클레이 복합체, 상기 탄소질화물-나노클레이 복합체를 포함하는 자외선 차단제, 상기 자외선 차단제를 포함하는 자외선 차단용 물품, 및 상기 탄소질화물-나노클레이 복합체의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08J 5/18 (2013.01)

C08K 7/26 (2013.01)

C08K 9/12 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017K2A9A2A10013104

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 국제협력사업(2017)-NRF특별협력사업-A3 Foresight Program

연구과제명 종양 이미징과 치료가 가능한 유/무기 나노하이브리드 플랫폼 개발

기 여 율 1/1

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2017.08.01 ~ 2022.07.31

명세서

청구범위

청구항 1

층상 나노클레이 및 상기 나노클레이 각 층 사이에 삽입된 탄소질화물 단일층 나노시트를 포함하는, 탄소질화물-나노클레이 복합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 탄소질화물 단일층 나노시트는 상기 층상 나노클레이 분말과 탄소질화물 전구체 분말을 함유하는 혼합물을 열처리함으로써 형성되는 것인, 탄소질화물-나노클레이 복합체.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 탄소질화물 전구체는 시안아마이드류 (Cyanamides), 다이시안다이아미드 (Dicyandiamide, $C_2H_4N_4$), 멜라민 (Melamine, $C_3H_6N_6$), S-트리아진 고리 화합물(s-triazine), 및 티오우레아 (Thiourea, CH_4N_2S)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 탄소질화물-나노클레이 복합체.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

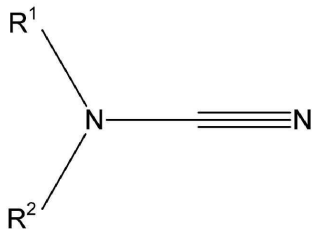
상기 나노클레이는 몬트모릴로나이트(montmorillonite), 헥토라이트(hectorite), 사포나이트(saponite), 바이델라이트(beidellite), 논트로나이트(nontronite), 팽윤성 운모(Synthetic mica), 버미큘라이트(vermiculite), 카네마이트(kanemite), 마가다이트(magadite), 케냐이트(kenyaite), 안티고라이트(antigorite), 나크라이트(nacrite), 견운모(sericite), 레디카이트(ledikite) 및 온석면(chrysotile)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 탄소질화물-나노클레이 복합체.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

상기 탄소질화물 전구체 중 상기 시안아마이드는 하기 화학식 1로서 표시되는 것인, 탄소질화물-나노클레이 복합체:

[화학식 1]



;

상기 화학식 1에서,

R^1 , 및 R^2 는, 각각 독립적으로 H, 또는 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기임.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 탄소질화물-나노클레이 복합체를 포함하는, 자외선 차단제.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 탄소질화물-나노클레이 복합체에 포함되는 상기 나노클레이는 부도체이고 상기 나노클레이 각 층 사이에 삽입된 상기 탄소질화물 단일층 나노시트는 반도체인, 자외선 차단제.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 탄소질화물-나노클레이 복합체는 2.6 eV 내지 3.0 eV의 밴드갭 에너지를 갖는 것인, 자외선 차단제.

청구항 9

제 6 항에 있어서,

상기 탄소질화물-나노클레이 복합체는 벌크 탄소질화물보다 감소된 광촉매 활성을 가지는 것인, 자외선 차단제.

청구항 10

제 6 항에 있어서,

상기 탄소질화물-나노클레이 복합체는 가시광을 투과하고 자외선 영역을 흡수하여 차단하는 것인, 자외선 차단제.

청구항 11

제 6 항에 있어서,

상기 탄소질화물-나노클레이 복합체는 315 nm 내지 400 nm의 UVA, 280 nm 내지 315 nm의 UVB, 및 100 nm 내지 280 nm의 UVC 영역의 자외선을 흡수하여 차단하는 것인, 자외선 차단제.

청구항 12

제 6 항의 자외선 차단제를 포함하는, 자외선 차단용 물품.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 자외선 차단제와 고분자의 혼합물의 필름 형태를 갖는, 자외선 차단용 물품.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 고분자는 폴리비닐알콜, 폴리프로필렌, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리비닐 클로라이드, 폴리아마이드, 및 폴리우레탄, 폴리부틸렌 테레프탈레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 고분자를 포함하는 것인, 자외선 차단용 물품.

청구항 15

층상 나노클레이 분말과 탄소질화물 전구체 분말의 혼합물을 80℃ 내지 120℃에서 제 1 열처리하여 탄소질화물 전구체가 상기 층상 나노클레이 내 층간에 삽입된 탄소질화물 전구체-나노클레이 복합체를 수득하는 단계; 및

상기 복합체를 400℃ 내지 600℃에서 제 2 열처리하여 탄소질화물-나노클레이 복합체를 수득하는 단계

를 포함하는, 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 탄소질화물-나노클레이 복합체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 탄소질화물-나노클레이 복합체, 상기 탄소질화물-나노클레이 복합체를 포함하는 자외선 차단제, 상기 자외선 차단제를 포함하는 자외선 차단용 물품, 및 상기 탄소질화물-나노클레이 복합체의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 탄소질화물은 탄소 구조체에 질소의 기능화와 더불어 높은 물리적, 전기적인 특성으로 많은 관심을 받고 있는 반도체이다. 탄소질화물은 구조에 함유된 질소의 염기적 특성으로 인해 이산화탄소 흡착체로서의 가능성이 매우 크고, 수소가스의 저장체로도 많이 사용하고 있다. 또한, 탄소질화물의 전자전달 능력으로 인해 광촉매로서의 응용도 가능하다.

[0003] 한편, 자외선 차단제로 최근에 산화아연(ZnO) 및 산화티타늄(TiO₂) 과 같은 무기물질들이 주목 받고 있다. 무기물 자외선 차단 성분은 피부에 도달한 자외선을 반사시키거나 산란시켜 피부로의 침투를 방해하는 작용을 한다. 산화아연은 UVA 차단에 효과적이고, 이산화티타늄은 UVB를 차단하는데 더 효과적이다. 그러나, 이런 성분들은 빛을 반사시키기 때문에 백탁 현상을 일으킬 뿐만 아니라 UVA-UVC 전체 영역의 자외선을 차단할 수 없는 단점이 있다. 또한 옥시벤존(Oxybenzone)과 같은 유기물 자외선 차단 성분의 경우 무기물 성분과 달리 자외선을 흡수하여 열에너지로 바꾸어 주는 역할을 한다. 이러한 유기물질들은 열에 의한 광 노화를 촉진시킬 뿐만 아니라 화학적 안정성이 상당히 약하다는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 중국 특허공개공보 CN104588063 A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본원은, 층상 나노클레이 및 상기 나노클레이 각 층 사이에 삽입된 탄소질화물 단일층 나노시트를 포함하는, 탄소질화물-나노클레이 복합체, 상기 탄소질화물-나노클레이 복합체를 포함하는 자외선 차단제, 상기 자외선 차단제를 포함하는 자외선 차단용 물품, 및 상기 탄소질화물-나노클레이 복합체의 제조 방법을 제공하고자 한다.

[0006] 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

[0007] 본원의 제 1 측면은, 층상 나노클레이 및 상기 나노클레이 각 층 사이에 삽입된 탄소질화물 단일층 나노시트를 포함하는, 탄소질화물-나노클레이 복합체를 제공한다.

[0008] 본원의 제 2 측면은, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 탄소질화물-나노클레이 복합체를 포함하는, 자외선 차단제를 제공한다.

[0009] 본원의 제 3 측면은, 상기 본원의 제 2 측면에 따른 자외선 차단제를 포함하는, 자외선 차단용 물품을 제공한다.

[0010] 본원의 제 4 측면은, 층상 나노클레이 분말과 탄소질화물 전구체 분말의 혼합물을 80℃ 내지 120℃에서 제 1 열처리하여 탄소질화물 전구체가 상기 층상 나노클레이 내 층간에 삽입된 탄소질화물 전구체-나노클레이 복합체를 수득하는 단계; 및 상기 복합체를 400℃ 내지 600℃에서 제 2 열처리하여 탄소질화물-나노클레이 복합체를 수득하는 단계를 포함하는, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 탄소질화물-나노클레이 복합체의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본원의 구현예들에 있어서, 탄소질화물 전구체를 나노클레이의 층간에 삽입하고, 열처리시켜 층간에서 탄소질화물의 중합반응을 유도하여 탄소질화물-나노클레이 복합체를 제조하는 방법을 제공할 수 있다. 또한, 본원의 구현예들에 따른 방법으로 제조된 탄소질화물-나노클레이 복합체는 효과적으로 전 영역의 자외선, 즉, UVA(315 nm 내지 400 nm), UVB(280 nm 내지 315 nm), 및 UVC (100 nm 내지 280 nm)를 차단할 수 있는 동시에 가시광선의 투과도가 높고, 상기 탄소질화물-나노클레이 복합체에 포함된 상기 나노클레이가 상기 탄소질화물의 광촉매 특성을 불활성화시켜 화학적 안정성을 증대시키는 효과를 제공할 수 있다. 이에 따라, 본원의 구현예들에 따른 탄소질화물-나노클레이는 자외선 차단을 위한 화장품, 페인트, 플라스틱, 천, 유리, 자외선 보호 코팅 등의 활성 성분으로서 다양하게 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 나노클레이, (b) 시안아마이드-나노클레이 복합체, (c) 탄소질화물-나노클레이 복합체, 및 (d) 벌크 탄소질화물(비교예)의 X-선 회절 패턴이다.

도 2는, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 나노클레이, (b) 시안아마이드-나노클레이 복합체, 및 제 2 차 열처리 온도가 각각 (c) 300℃, (d) 350℃, (e) 400℃, (f) 450℃, (g) 500℃, 및 (h) 550℃인 탄소질화물-나노클레이 복합체들의 X-선 회절 패턴이다.

도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 나노클레이, (b) 시안아마이드-나노클레이 복합체, (c) 탄소질화물-나노클레이 복합체의 (A) HR-TEM 이미지 및 FFT 패턴 (삽입도), (B) STEM 이미지, 및 EELS 스펙트럼, 및 (D) EDS 스펙트럼이다.

도 4는, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 탄소질화물-나노클레이 복합체 및 (b) 벌크 탄소질화물(비교예)의 적외선 분광 광도계(FT-IR) 스펙트럼이다.

도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 나노클레이, (b) 시안아마이드-나노클레이 복합체, 및 제 2 차 열처리 온도가 각각 (c) 300℃, (d) 350℃, (e) 400℃, (f) 450℃, (g) 500℃, 및 (h) 550℃인 탄소질화물-나노클레이 복합체들의 적외선 분광 광도계 (FT-IR) 스펙트럼이다.

도 6은, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 탄소질화물-나노클레이 복합체 및 (b) 벌크 탄소질화물(비교예)의 확산 반사 스펙트럼 (DRS) 스펙트럼 결과이다.

도 7은, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 나노클레이, (b) 시안아마이드-나노클레이 복합체, 및 제 2 차 열처리 온도가 각각 (c) 300℃, (d) 350℃, (e) 400℃, (f) 450℃, (g) 500℃, 및 (h) 550℃인 탄소질화물-나노클레이 복합체들의 확산 반사 스펙트럼 (DRS) 스펙트럼이다.

도 8은, 본원의 일 실시예에 있어서, 제 2 차 열처리 온도에 따른 탄소질화물-나노클레이 복합체들의 색깔 변화 사진이다

도 9는, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 탄소질화물-나노클레이 복합체 및 (b) 벌크 탄소질화물(비교예)의 X-선 광전자 스펙트럼 (XPS)이다.

도 10은, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 나노클레이, (b) 탄소질화물-나노클레이 복합체, 및 (c) 벌크 탄소질화물(비교예)의 열 중량 분석 결과이다.

도 11a 및 도 11b는 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 블랭크(blank), (b) 탄소질화물-나노클레이 복합체, 및 (c) 벌크 탄소질화물(비교예)의 메틸 오렌지 유기물 광분해 활성 결과이다.

도 12는, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 나노클레이, (b) 탄소질화물-나노클레이 복합체, 및 (c) 벌크 탄소질화물(비교예)의 N₂ 흡착-탈착 등온선 분석 결과이다.

도 13a 및 도 13b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각 벌크 탄소질화물/고분자 복합체 필름 및 탄소질화물-나노클레이/고분자 복합체 필름(비교예)의 자외선 투과도 분석 결과이다.

도 13c는, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 탄소질화물-나노클레이/고분자 복합체 필름 및 (b) 벌크 탄소질화물/고분자 복합체 필름(비교예)의 자외선 흡광도 분석 결과이다

도 13d는, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 탄소질화물-나노클레이/고분자 복합체 필름 및 (b) 벌크 탄소질화물/고분자 복합체 필름(비교예)의 가시광선 투과도 분석 결과이다.

도 14a는, 본원의 일 비교예에 따른 벌크 탄소질화물/고분자 복합체 필름의 이미지이다.

도 14b는, 본원의 일 실시예에 따른 탄소질화물-나노클레이/고분자 복합체 필름(실시예 1)의 이미지이다.

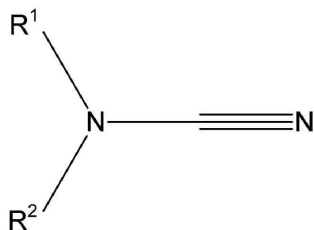
도 15는, (a) 시안아마이드-나노클레이 복합체(실시예 1) 및 (b) 우레아-나노클레이 복합체(비교예 3)의 자외선 흡수율 그래프이다.

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.
- [0022] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0024] 본원의 제 1 측면은, 층상 나노클레이 및 상기 나노클레이 각 층 사이에 삽입된 탄소질화물 단일층 나노시트를 포함하는, 탄소질화물-나노클레이 복합체를 제공한다.
- [0025] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 나노클레이는 부도체 특성을 가지는 것일 수 있다.
- [0026] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 나노클레이는 몬트모릴로나이트(montmorillonite), 헥토라이트(hectorite), 사포나이트(saponite), 바이텔라이트(beidelite), 논트로나이트(nontronite), 팽윤성 운모(Synthetic mica), 버미큘라이트(vermicullite), 카네마이트(kanemite), 마가다이트(magadite), 케냐이트(kenyaite), 안티고라이트(antigorite), 나크라이트(nacrite), 견운모(sericite), 레디카이트(ledikite) 및 온석면(chrysotile)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소질화물 단일층 나노시트의 두께는 약 0.3 nm 내지 약 0.65 nm 또는 약 0.44 nm 내지 약 0.64 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 탄소질화물 단일층 나노시트의 두께는 약 0.3 nm 내지 약 0.65 nm, 약 0.35 nm 내지 약 0.6 nm, 약 0.4 nm 내지 약 0.55 nm, 또는 약 0.45 nm 내지 약 0.5 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소질화물 단일층 나노시트는 상기 층상 나노클레이 분말과 탄소질화물 전구체 분말을 함유하는 혼합물을 열처리함으로써 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소질화물은 부도체 특성을 가지는 것일 수 있다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소질화물 전구체는 시안아마이드류 (Cyanamides), 다이시안다이아미드(Dicyandiamide, $C_2H_4N_4$), 멜라민(Melamine, $C_3H_6N_6$), S-트리아진 고리 화합물(s-triazine), 및 티오우레아(Thiourea, CH_4N_2S)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소질화물 전구체 중 상기 시안아마이드류는 하기 화학식 1로서 표시되는 것일 수 있다:
- [0032] [화학식 1]



[0033] ;

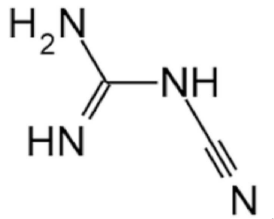
[0034] 상기 화학식 1에서,

[0035] R^1 및 R^2 는, 각각 독립적으로 H, 또는 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기임.

[0036] 예를 들어, 상기 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기는, 메틸기(Me), 에틸기(Et), n-프로필기(^{n} Pr), iso-프로필기(^{i} Pr), n-부틸기(^{n} Bu), tert-부틸기(^{t} Bu), iso-부틸기(^{i} Bu), sec-부틸기(^{s} Bu), 펜틸기, 헥실기, 이소헥실기, 및 이들의 이성질체 등을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소질화물 전구체로서 다이시아나다이마이드 (Dicyandiamide, $C_2H_4N_4$)는 하기 화학식 2로서 표시된다:

[0038] [화학식 2]



[0039] .

[0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 나노클레이 및 상기 탄소질화물 전구체의 중량비는 약 1 : 0.1 내지 약 1 : 0.5일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 나노클레이 및 상기 탄소질화물 전구체의 중량비는 약 1 : 0.1 내지 약 1 : 0.5, 약 1 : 0.1 내지 약 1 : 0.4, 약 1 : 0.1 내지 약 1 : 0.30, 약 1 : 0.1 내지 약 1 : 0.25, 약 1 : 0.1 내지 약 1 : 0.2, 또는 약 1 : 0.1 내지 약 1 : 0.15일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소질화물-나노클레이 복합체는 자외선 영역에 대하여 약 60% 이상, 약 65% 이상, 약 70% 이상, 약 75% 이상, 약 80% 이상, 약 85% 이상, 약 90% 이상 또는 약 95% 이상의 흡수율을 가지며, 이에 의하여 자외선을 효과적으로 차단할 수 있다. 상기 탄소질화물-나노클레이 복합체는 약 400 nm 이하 파장의 자외선 영역, 예를 들어, 약 315 nm 내지 약 400 nm 파장의 UVA의 자외선 영역, 약 280 nm 내지 약 315 nm 파장의 UVB의 자외선 영역, 및 약 100 nm 내지 약 280 nm 파장의 UVC의 자외선 영역 각각에서 약 60% 이상, 약 65% 이상, 약 70% 이상, 약 75% 이상, 약 80% 이상, 약 85% 이상, 약 90% 이상, 또는 약 95% 이상의 흡수율을 가지며, 이에 의하여 자외선을 효과적으로 차단할 수 있다.

[0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소질화물-나노클레이 복합체는 가시광선에 대하여 높은 투과도를 가지는 것을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 상기 탄소질화물-나노클레이 복합체의 가시광 투과도는 약 80% 이상, 85% 이상, 약 90% 이상, 또는 95% 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소질화물-나노클레이 복합체는 약 2.6 eV 내지 약 3.0 eV의 밴드갭 에너지를 갖는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 상기 탄소질화물-나노클레이 복합체의 밴드갭 에너지는 약 2.6 eV 내지 약 3.0 eV, 약 2.6 eV 내지 약 2.9 eV, 약 2.6 eV 내지 약 2.8 eV, 약 2.6 eV 내지 약 2.7 eV, 약 2.7 eV 내지 약 3.0 eV, 약 2.8 eV 내지 약 3.0 eV, 약 2.9 eV 내지 약 3.0 eV, 또는 약 2.7 eV 내지 약 2.9 eV일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0045] 본원의 제 2 측면은, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 탄소질화물-나노클레이 복합체를 포함하는, 자외선 차단제를 제공한다.

[0046] 본원의 제 2 측면에 따른 자외선 차단제는, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 탄소질화물-나노클레이 복합체에 대하여 기술된 내용을 모두 적용할 수 있으며, 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소질화물-나노클레이 복합체에 포함되는 상기 나노클레이는 부도체이고, 상기 나노클레이의 각 층 사이에 삽입된 상기 탄소질화물 단일층 나노시트는 반도체일 수 있다.

[0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 나노클레이는 몬트모릴로나이트(montmorillonite), 헥토라이트(hectorite), 사포나이트(saponite), 바이델라이트(beidelite), 논트로나이트(nontronite), 팽윤성 운모(Synthetic mica), 버미큘라이트(vermiculite), 카네마이트(kanemite), 마가다이트(magadite), 케냐이트(kenyaite), 안티고라이

트(antigorite), 나크라이트(nacrite), 견운모(sericite), 레디카이트(ledikite) 및 온석면(chrysotile)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0049] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소질화물-나노클레이 복합체는 약 2.6 eV 내지 약 3.0 eV의 밴드갭 에너지를 갖는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 탄소질화물-나노클레이 복합체의 밴드갭 에너지는 약 2.6 eV 내지 약 3.0 eV, 약 2.6 eV 내지 약 2.9 eV, 약 2.6 eV 내지 약 2.8 eV, 약 2.6 eV 내지 약 2.7 eV, 약 2.7 eV 내지 약 3.0 eV, 약 2.8 eV 내지 약 3.0 eV, 약 2.9 eV 내지 약 3.0 eV, 또는 약 2.7 eV 내지 약 2.9 eV일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소질화물-나노클레이 복합체는 벌크 탄소질화물보다 감소된 광촉매 활성을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 탄소질화물-나노클레이 복합체는 감소된 광촉매 활성을 가짐으로써 화학적 안정성이 향상되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소질화물-나노클레이 복합체는 가시광을 투과하고 자외선 영역을 흡수하여 차단하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소질화물-나노클레이 복합체는 자외선 영역에 대하여 약 60% 이상, 약 65% 이상, 약 70% 이상, 약 75% 이상, 약 80% 이상, 약 85% 이상, 약 90% 이상, 또는 약 95% 이상의 흡수율을 가지며, 이에 의하여 자외선을 효과적으로 차단할 수 있다. 상기 탄소질화물-나노클레이 복합체는 약 400 nm 이하 파장의 자외선 영역, 예를 들어, 약 315 nm 내지 약 400 nm 파장의 UVA의 자외선 영역, 약 280 nm 내지 약 315 nm 파장의 UVB의 자외선 영역, 및 약 100 nm 내지 약 280 nm 파장의 UVC의 자외선 영역 각각에서 약 60% 이상, 약 65% 이상, 약 70% 이상, 약 75% 이상, 약 80% 이상, 약 85% 이상, 약 90% 이상 또는 약 95% 이상의 흡수율을 가지며, 이에 의하여 자외선을 효과적으로 차단할 수 있다.
- [0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소질화물-나노클레이 복합체는 가시광선에 대하여 높은 투과도를 가지는 것을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 탄소질화물-나노클레이 복합체의 가시광 투과도는 약 80% 이상, 85% 이상, 약 90% 이상, 또는 약 95% 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0055] 본원의 제 3 측면은, 상기 본원의 제 2 측면에 따른 자외선 차단제를 포함하는, 자외선 차단용 물품을 제공한다.
- [0056] 본원의 제 3 측면에 따른 자외선 차단용 물품은, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 탄소질화물-나노클레이 복합체 및 상기 본원의 제 2 측면에 따른 자외선 차단제에 대하여 기술된 내용을 모두 적용할 수 있으며, 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0057] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 자외선 차단용 물품은 상기 자외선 차단제와 고분자의 혼합물의 필름 형태를 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0058] 예를 들어, 상기 고분자는 폴리비닐알콜, 폴리프로필렌, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리비닐 클로라이드, 폴리아마이드, 및 폴리우레탄, 폴리부틸렌 테레프탈레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 고분자를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0059] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 자외선 차단용 물품으로는 화장품, 페인트, 플라스틱, 천, 유리, 전자소재 등의 자외선 차단을 필요로 하는 제품군이라면 제한 없이 적용될 수 있다.
- [0061] 본원의 제 4 측면은, 층상 나노클레이 분말과 탄소질화물 전구체 분말의 혼합물을 80℃ 내지 120℃에서 제 1 열처리하여 탄소질화물 전구체가 상기 층상 나노클레이 내 층간에 삽입된 탄소질화물 전구체-나노클레이 복합체를 수득하는 단계; 및 상기 복합체를 400℃ 내지 600℃에서 제 2 열처리하여 탄소질화물-나노클레이 복합체를 수득하는 단계를 포함하는, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 탄소질화물-나노클레이 복합체의 제조 방법을 제공한다.
- [0062] 본원의 제 4 측면에 따른 탄소질화물-나노클레이 복합체의 제조 방법은, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 탄소질화물-나노클레이 복합체에 대하여 기술된 내용을 모두 적용할 수 있으며, 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0063] 본원의 일 구현예에 따른 탄소질화물-나노클레이 복합체를 제조하기 위해, 층상 나노클레이 분말과 탄소질화물

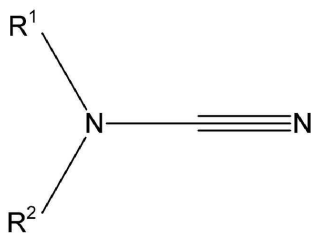
전구체 분말의 혼합물을 80℃ 내지 120℃에서 제 1 열처리하여 탄소질화물 전구체가 상기 층상 나노클레이 내 층간에 삽입된 탄소질화물 전구체-나노클레이 복합체를 수득한다.

[0064] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소질화물 전구체가 상기 층상 나노클레이 내 층간에 삽입되는 것은, 상기 탄소질화물 전구체를 이온다이하올 작용에 의해 상기 나노클레이의 2 차원 격자에 층간 삽입 반응하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0065] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소질화물 전구체는 시안아마이드류 (Cyanamides), 다이시안다이드 (Dicyandiamide, $C_2H_4N_4$), 멜라민(Melamine, $C_3H_6N_6$), S-트리아진 고리 화합물(s-triazine), 및 티오우레아 (Thiourea, CH_4N_2S)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0066] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소질화물 전구체 중 상기 시안아마이드류는 하기 화학식 1로서 표시되는 것일 수 있다:

[0067] [화학식 1]



[0068] ;

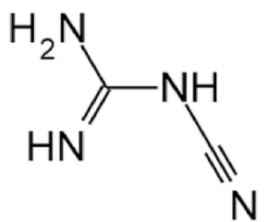
[0069] 상기 화학식 1에서,

[0070] R^1 및 R^2 는, 각각 독립적으로 H, 또는 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기임.

[0071] 예를 들어, 상기 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기는, 메틸기(Me), 에틸기(Et), n-프로필기(^{n} Pr), iso-프로필기(^{i} Pr), n-부틸기(^{n} Bu), tert-부틸기(^{t} Bu), iso-부틸기(^{i} Bu), sec-부틸기(^{s} Bu), 펜틸기, 헥실기, 이소헥실기, 및 이들의 이성질체 등을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0072] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소질화물 전구체로서 다이시안다이드 (Dicyandiamide, $C_2H_4N_4$)는 하기 화학식 2로서 표시된다:

[0073] [화학식 2]



[0074] .

[0075] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 나노클레이는 몬트모릴로나이트(montmorillonite), 헥토라이트(hectorite), 사포나이트(saponite), 바이델라이트(beidellite), 논트로나이트(nontronite), 팽윤성 운모(Synthetic mica), 버미큘라이트(vermiculite), 카네마이트(kanemite), 마가다이트(magadite), 케냐이트(kenyaite), 안티고라이트(antigorite), 나크라이트(nacrite), 견운모(sericite), 레디카이트(ledikite) 및 온석면(chrysotile)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0076] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 열처리 온도는 약 80℃ 내지 약 120℃일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 제 1 열처리 온도는 약 80℃ 내지 약 120℃, 약 80℃ 내지 약 110℃, 약 80℃ 내지 약 100℃, 약 80℃ 내지 약 90℃, 약 90℃ 내지 약 120℃, 약 100℃ 내지 약 120℃, 약 110℃ 내지 약 120℃, 또는 약 90℃ 내지 약 110℃일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 제 1 열처리는 약 1

시간 내지 약 4 시간 동안 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0077] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 나노클레이 및 상기 탄소질화물 전구체의 중량비는 약 1 : 0.1 내지 약 1 : 0.5일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 나노클레이 및 상기 탄소질화물 전구체의 중량비는 약 1 : 0.1 내지 약 1 : 0.5, 약 1 : 0.1 내지 약 1 : 0.4, 약 1 : 0.1 내지 약 1 : 0.30, 약 1 : 0.1 내지 약 1 : 0.25, 약 1 : 0.1 내지 약 1 : 0.2, 또는 약 1 : 0.1 내지 약 1 : 0.15일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0078] 이어서, 상기 복합체를 약 400℃ 내지 약 600℃에서 제 2 열처리하여 탄소질화물-나노클레이 복합체를 수득한다.

[0079] 예를 들어, 상기 제 2 열처리 온도는 약 400℃ 내지 약 600℃, 약 400℃ 내지 약 550℃, 약 400℃ 내지 약 500℃, 약 400℃ 내지 약 450℃, 약 450℃ 내지 약 600℃, 약 500℃ 내지 약 600℃, 또는 약 550℃ 내지 약 600℃ 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 제 2 열처리는 약 3 시간 내지 약 6 시간 동안 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 제 2 열처리 온도는 상기 탄소질화물 전구체의 종류에 따라 적절히 조절할 수 있으며, 예를 들어, 상기 탄소질화물 전구체로서 시안아마이드를 사용하는 경우, 약 500℃ 내지 약 600℃의 온도, 또는 약 550℃에서 열처리하는 것이 바람직하고, 상기 탄소질화물 전구체로서 티오우레아를 사용하는 경우, 약 450℃의 온도에서 제 2 열처리하는 것이 바람직할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

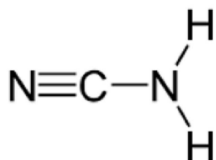
[0081] 이하, 실시예를 참조하여 본원을 좀더 자세히 설명하지만, 본원은 이에 제한되는 것은 아니다.

[실시예]

[0084] 실시예 1: 시안아마이드를 이용한 탄소질화물-나노클레이 복합체의 제조

[0085] 나노클레이에 탄소질화물 전구체를 삽입하는 단계는 고체상 반응을 통하여 수행되었다. 1 g의 합성 운모(Mica, COOP Chemicals)와 0.25 g의 하기 시안아마이드(CH_2N_2 ; Sigma Aldrich)를 혼합하여 골고루 잘 혼합한 후 100℃에서 3 시간의 열처리 과정을 통해서 시안아마이드-나노클레이 복합체를 제조하였다:

[0086] <시안아마이드(CH_2N_2)>



[0087]

[0088] 상기 제조된 시안아마이드-나노클레이 복합체 1.4 g을 파이렉스 유리관에 넣어서 공기를 제거해주고, 밀봉한 진공 상태에서 4 시간 동안 열처리하여 중합시킴으로써 탄소질화물-나노클레이 복합체를 제조하였다. 상기 중합시 열처리 온도에 따른 변화를 확인하기 위하여 각각 300℃, 350℃, 400℃, 450℃, 500℃, 및 550℃의 온도에서 열처리를 수행하여 탄소질화물-나노클레이 복합체를 제조하였다.

[0089] 실시예 2: 탄소질화물-나노클레이/고분자 복합체 필름 제조

[0090] 상기 실시예 1의 탄소질화물-나노클레이 복합체를 각각 0.2 wt%, 0.4 wt%, 0.5 wt%, 0.6 wt%, 0.7 wt%, 0.8 wt%, 0.9 wt%, 1.0 wt%, 1.2 wt%, 및 1.4 wt%의 농도(순수한 탄소질화물의 농도)로 고분자(polyvinyl alcohol)에 분산시키고, 상기 분산된 혼합액을 퀴즈 유리 상에 스핀 코팅하여 필름을 제조하였다.

[0092] 비교예 1: 벌크 탄소질화물의 제조

[0093] 벌크 탄소질화물은 시안아마이드(cyanamide)를 550℃에서 4 시간 동안 열처리하여 제조하였다.

[0094] 비교예 2: 벌크 탄소질화물/고분자 복합체 필름 제조

- [0095] 상기 비교예 1의 벌크 탄소질화물을 각각 0.2 wt%, 0.4 wt%, 0.5 wt%, 0.6 wt%, 0.7 wt%, 0.8 wt%, 0.9 wt%, 1.0 wt%, 1.2 wt%, 및 1.4 wt%의 농도로 고분자(polyvinyl alcohol)에 분산시키고, 상기 분산된 혼탁액을 쿼츠 유리 상에 스핀 코팅하여 필름을 제조하였다.
- [0097] 도 1은 상기 실시예 1의 시안아마이드-나노클레이 복합체, 탄소질화물-나노클레이 복합체, 및 비교예 1의 벌크 탄소질화물의 X-선 회절 분석을 진행한 결과이다. 구체적으로, 도 1에서 Na^+ 이온이 삽입된 나노클레이의 d-간격은 0.96 nm에서 시안아마이드-나노클레이 복합체의 d-간격 값이 1.50 nm로 커졌고, 550°C 열처리 후 1.28 nm으로 감소되었다. 이를 통해 나노클레이 층 간의 탄소질화물의 두께는 0.32 nm라는 것을 확인할 수 있었다. 이는 탄소질화물의 단일층 이론 두께와 일치하였다. X-선 회절 분석으로부터 시안아마이드가 성공적으로 나노클레이에 삽입되고 열처리 후 중합되어 단일 층상의 탄소질화물이 합성되었음을 증명할 수 있다.
- [0098] 도 2는, 시안아마이드-나노클레이 복합체 및 제2차 열처리 온도가 각각 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C, 및 550°C인 탄소질화물-나노클레이 복합체들의 X-선 회절 패턴이다. 구체적으로, 시안아마이드가 나노클레이 층간에서 중합되는 과정에서 390°C 이상에서 멜람(melam) 및 멜렘(melem)이 제조되었고, 온도가 높아지면서 500°C 부근에서는 멜론(melon)이 중합되었으며, 550°C에서는 탄소질화물을 합성되었고 층간 간격은 1.28 nm를 유지한다는 것을 확인할 수 있다.
- [0099] 도 3의 A 및 B는, (a) 나노클레이, 상기 실시예 1의 (b) 시안아마이드-나노클레이 복합체 및 (c) 탄소질화물-나노클레이 복합체의 투과전자현미경을 이용하여 구조의 단면을 나타낸 TEM(cross sectional TEM) 이미지이다. 도 3의 A에 나타난 바와 같이, 정렬된 층상 나노클레이의 (001) 플레인 d-간격은 1.0 nm이었고, 시안아마이드-탄소질화물 복합체의 (001) 플레인 d-간격은 1.50 nm였으며, 탄소질화물-나노클레이 복합체의 (001) 플레인 d-간격은 1.3 nm였다. 이는 X-선 회절 분석의 결과와 일치하는 것이다. 도 3의 A의 삽입도인 FFT 패턴에서는, 잘 다듬어진 (well-developed) (001) 면의 회절 패턴을 확인할 수 있었다. 도 3의 B는 상기 복합체들의 단면의 STEM 이미지이고, 도 3의 C 및 D는, 각각 이에 해당하는 에너지 손실 스펙트럼(EELS) 및 에너지 분석 스펙트럼(EDS) 그래프이다. 도 3의 C에 나타난 바와 같이, 나노클레이는 C K-엣지 및 N K-엣지에서의 피크가 없고, 나노클레이의 O K-엣지 피크만이 관찰되었다. 반면, 시안아마이드-나노클레이 복합체 및 탄소질화물-나노클레이 복합체에서는 C K-엣지, N K-엣지, 및 O K-엣지가 모두 관찰되었다. 또한, 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 시안아마이드-나노클레이 복합체 및 탄소질화물-나노클레이 복합체의 탄소 및 질소 비율은 모두 이론 값과 일치한다는 것을 확인하였다. 또한, 도 3의 D에 나타난 바와 같이, EDS 원소 분석을 통하여 나노클레이의 O, F, Mg, Si, 및 Na 원소를 확인할 수 있었다. 이는 시안아마이드가 성공적으로 나노클레이의 층 사이에 삽입되었으며, 열처리 후 중합되어 탄소질화물-나노클레이 복합체로 합성되었다는 것을 의미한다.

표 1

[0100]

원소	전자접질	나노클레이 (원소%)	시안아마이드-나노클레이 복합체 (원소%)		탄소질화물-나노클레이 복합체 (원소%)	
			실험 값	이론 값	실험 값	이론 값
탄소	K	0.0	33.2	33.3	43.1	42.9
질소	K	0.0	66.8	66.8	56.9	57.1
질소/탄소 (비율)		-	2.0	2.0	1.32	1.33

[0102]

도 4의 (a) 및 도 5는 상기 실시예 1에서 수득된 복합체들은 적외선 분광 광도계(FT-IR) 분석 결과이다. 구체적으로 도 4에서 (a) 실시예 1의 탄소질화물-나노클레이 복합체는 (b) 비교예 1의 벌크 탄소질화물과 비교하면, 아로마틱 C=N 결합 밴드 및 N-sp²C 결합 밴드의 특정 피크가 블루 시프트 되는 것을 확인할 수 있으며, 이는 탄소질화물 단일층의 양자 효과 때문에 나타나는 것이다. 또한, 도 5에 나타난 바와 같이, (a) 나노클레이와 비교했을 때, (b) 시안아마이드가 삽입된 나노클레이는 시안아마이드의 1,700 cm⁻¹ N-H 결합 밴드와 2,169 cm⁻¹ C≡N 결합 밴드가 관찰되는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 시안아마이드가 나노클레이 층간에 성공적으로 삽입되었음을 확인할 수 있다. 또한, 도 5의 (c) 내지 (h)에 나타난 바와 같이, 탄소질화물-나노클레이 복합체들

에서 탄소질화물의 증거인 아로마틱 C=N 결합 밴드와 N-sp²C 결합 밴드가 관찰되었으며, 나노클레이 층간에서 시안아마이드가 중합되어서 탄소질화물이 형성되었음을 확인할 수 있다.

[0103] 도 6의 (a) 및 도 7은 상기 실시예 1에서 제조된 복합체들의 확산 반사 스펙트럼(DRS) 분석 결과이다. 도 6에 나타난 바와 같이, (a) 실시예 1의 탄소질화물-나노클레이 복합체는 (b) 비교예 1의 벌크 탄소질화물보다 블루 시프트 되는 것을 확인할 수 있다. 이는 나노클레이 층간에 삽입된 탄소질화물 단일층의 양자 효과로 인해 밴드 에너지 갭이 커진 것이다. 또한, 도 6에 나타난 바와 같이, 시안아마이드의 삽입은 광학 흡수율에는 큰 영향을 미치지 않았다. 반대로 열처리 온도가 100℃에서 550℃까지 높아지면서 층간에서 시안아마이드가 중합되어 탄소질화물이 제조되었으며, 이로 인해 광학 흡수율이 점차 증가되었고, 특히, 550℃에서 합성된 탄소질화물-나노클레이 복합체는 비교예 1의 벌크 탄소질화물과 유사한 흡수 스펙트럼을 가지고 있으며, 현저한 UV 차단 능력을 가지고 있는 것을 확인하였다.

[0104] 도 8은, 시안아마이드-나노클레이 복합체와 열처리 온도에 따른 탄소질화물-나노클레이 복합체들의 색깔 변화 사진이다. 도 8에 나타난 바와 같이, 열처리 온도가 증가됨에 따라 합성된 복합체들의 색깔도 짙어지는 것을 확인할 수 있다. 이는 확산 반사 스펙트럼 결과와도 일치하는 것이다.

[0105] 도 9는, (a) 실시예 1의 탄소질화물-나노클레이 복합체 및 (b) 비교예 1의 벌크 탄소질화물의 X-선 광전자 스펙트럼 (XPS) 결과이다. 도 9에 나타난 바와 같이, 탄소질화물-나노클레이 복합체와 벌크 탄소질화물은 모두 284.8 eV에서 표면에 있는 탄소의 C 1s 피크를 확인할 수 있다. 또한, 탄소질화물-나노클레이 복합체에서는 286.4 eV 및 288.2 eV에서 각각 N-C=N의 탄소와 C-NH₂의 탄소를 확인할 수 있었다. N 1s 스펙트럼에서도 398.7 eV, 400.0 eV, 및 401.1 eV에서 각각 N-C=N의 질소, C-NH₂의 질소, 및 아로마틱 사이클의 질소를 확인할 수 있었다. 하지만, 상기 피크들은 벌크 탄소질화물과 비교하면 모두 높은 에너지로 이동한 것임을 확인할 수 있다. 이는 나노클레이 층간에 삽입된 단일층 탄소질화물의 양자 효과 때문에 나타나는 것이다.

[0106] 도 10은, (a) 나노클레이, (b) 실시예 1의 탄소질화물-나노클레이 복합체, 및 (c) 비교예 1의 벌크 탄소질화물의 열중량 분석 결과이다. 도 10에 나타난 바와 같이, 나노클레이는 800℃ 이하에서 무게 변화가 없었고, 벌크 탄소질화물은 550℃ 내지 750℃ 사이에서 급격히 분해되었으며, 탄소질화물-나노클레이는 벌크 탄소질화물과 같은 경향성을 가지고 있지만 600℃ 내지 750℃에서 분해되는 것을 확인할 수 있다. 이는 탄소질화물이 나노클레이 층간에 삽입되면서 열 안정성이 높아졌기 때문이다.

[0107] 도 11a 및 도 11b는, 실시예 1의 탄소질화물-나노클레이 복합체의 광촉매 활성을 검증하기 위하여 UV 조사 하에서 메틸오렌지(MO)의 분해 실험을 수행한 결과이다. 본 광촉매 시험은 원통형 석영 유리 반응기 내에서 수행하였으며, 메틸오렌지 수용액(50 μM, 30 mL)에 각각 (b) 실시예 1의 탄소질화물-나노클레이 복합체와 (c) 비교예 1의 벌크 탄소질화물 파우더(30 mg)를 분산시켰다. UV의 조사에 선행하여 MO와 파우더가 흡착 평형(adsorption equilibrium)에 이를 때까지 현탁액을 암실에서 30 분 동안 교반시켰다. UV 조사는 300 W Xe 램프로 수행하였다. 제한된 시간 간격마다 UV-vis 분광광도계를 이용하여 MO($\lambda_{\max}$ = 465 nm)의 최대 흡수 파장에서 상층액의 흡광도를 모니터링 하였다. 또한, MO의 광분해를 체크하기 위하여 광촉매 없이 블랭크 테스트를 실시하였다[도 11a 및 도 11b의 (a)]. 상기 광촉매 실험의 결과를 도 11a 및 도 11b에 나타내었다. 도 11a에 나타난 바와 같이, 탄소질화물-나노클레이 복합체는 벌크 탄소질화물에 비하여 광촉매 활성이 현저히 감소되는 것을 확인할 수 있다. 도 11b에서는 광촉매 활성 속도를 일차수 역학 수학적식(First order kinetics equation)으로 계산하여 나타내었다. 도 11b에 나타난 바와 같이, 비교예 1의 벌크 탄소질화물에 비해 본 실시예 1의 탄소질화물-나노클레이의 광촉매 활성이 11 배 가량 감소되는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 나노클레이가 탄소질화물의 표면을 불활성화시켜 광촉매 활성이 저하되었음을 의미한다.

[0108] 도 12는, (a) 나노클레이, (b) 실시예 1의 탄소질화물-나노클레이 복합체, 및 (c) 비교예 1의 벌크 탄소질화물의 N₂ 흡착-탈착 등온선 분석 결과이다. 도 12에 나타난 바와 같이, 나노클레이, 탄소질화물-나노클레이 복합체, 및 벌크 탄소질화물의 비표면적은 각각 8.28 m²/g, 7.45 m²/g, 및 8.36 m²/g이었고, 상기 물질들이 유사한 비표면적을 가지고 있었다. 그러므로 탄소질화물-나노클레이의 광촉매 활성이 저해된 것은 비표면적의 차이가 아니라 나노클레이가 탄소질화물 표면을 불활성화 시켰다는 것을 진일보 확인 할 수 있다.

[0109] 도 13a 내지 도 13d는, 실시예 2의 탄소질화물-나노클레이/고분자 복합체 필름 및 비교예 2의 벌크 탄소질화물/고분자 복합체 필름의 자외선 영역에서의 흡광도와 가시광선에서의 투과도를 검증하기 위한 자외선(UV-vis light) 투과도 분석 결과이다. 도 13a 및 도 13b에 나타난 바와 같이, 탄소질화물 농도가 높아질수록 자외선의

흡수가 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 벌크 탄소질화물/고분자 복합체 필름보다 탄소질화물-나노클레이/고분자 복합체 필름의 자외선차단 효과가 현저히 높다는 것을 확인할 수 있었다. 도 13c 및 도 13d에 나타난 바와 같이, 1.0 wt% 탄소질화물-나노클레이/고분자 복합체를 코팅하였을 때 90% 이상의 UVC(100 nm 내지 280 nm), UVB (280 nm 내지 315 nm), 및 UVA (315 nm 내지 400 nm)의 전 영역의 자외선을 차단하면서도 가시광선에 서는 높은 투과도를 가지고 있는 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 상기 탄소질화물-나노클레이 복합체는 자외선 차단용 화장품, 페인트, 플라스틱, 천, 유리, 전자소재 등의 자외선 차단을 필요로 하는 소재로서 다양하게 응용될 수 있다.

[0110] 도 14a는, 비교예 2의 벌크 탄소질화물/고분자 복합체 필름의 사진이고, 도 14b는 실시예 2의 탄소질화물-나노클레이/고분자 복합체 필름의 사진이다. 도 14a 및 도 14b에 나타난 바와, 벌크 탄소질화물/고분자 복합체 필름 및 탄소질화물 복합체/고분자 필름은 모두 투명하다는 것을 확인할 수 있었다.

[0112] 비교예 3: 우레아를 이용한 탄소질화물-나노클레이 복합체의 제조

[0113] 나노클레이에 탄소질화물 전구체를 삽입하는 단계는 고체상 반응을 통하여 수행되었다. 1 g의 합성 운모(Mica, COOP Chemicals)와 0.25 g의 우레아(Urea, Sigma Aldrich)를 혼합하여 골고루 잘 혼합한 후 150℃에서 3 시간의 열처리 과정을 통해서 우레아-나노클레이 복합체를 제조하였다.

[0114] 상기 제조된 우레아-나노클레이 복합체 1.4 g을 파이렉스 유리관에 넣어서 공기를 제거해주고, 밀봉한 진공 상태에서 550℃에서 4 시간 동안 열처리하여 중합시킴으로써 우레아를 이용한 탄소질화물-나노클레이 복합체를 제조하였다.

[0116] 상기 실시예 1의 시안아마이드-나노클레이 복합체는 제 1 열처리를 100℃에서 수행하여 제조할 수 있는 반면, 상기 비교예 3의 우레아-나노클레이 복합체는 제 1 열처리를 150℃에서 수행하여야 제조 가능하였다. 이를 통해 탄소질화물 전구체로서 시안아마이드가 우레아보다 약 50℃ 낮은 온도에서도 제조 가능하다는 것을 확인하였다.

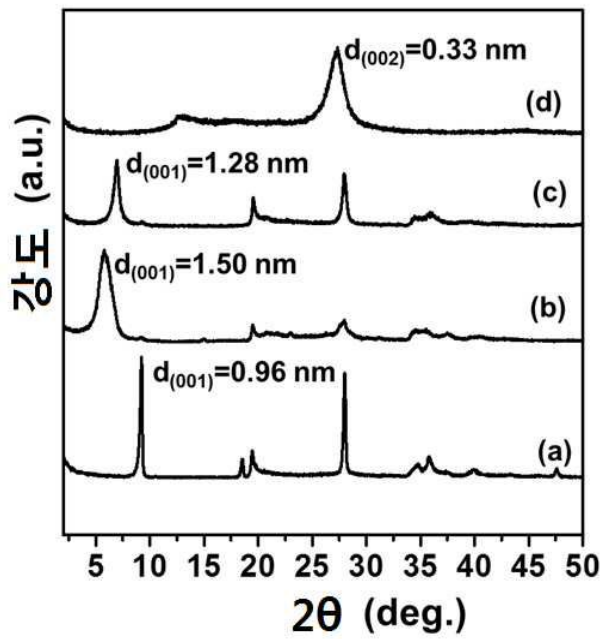
[0118] 도 15는 (a) 시안아마이드 전구체를 이용하여 제조된 탄소질화물-나노클레이 복합체(실시예 1) 및 (b) 우레아 전구체를 이용하여 제조된 탄소질화물-나노클레이 복합체(비교예 3)의 자외선 흡수율을 비교한 그래프이다. 이를 통해, 상기 시안아마이드 전구체를 이용하여 제조된 탄소질화물-나노클레이 복합체가 우레아 전구체를 이용한 탄소질화물-나노클레이 복합체보다 UVA 영역(315 nm 내지 400 nm)에서 20%, UVB 영역(280 nm 내지 315 nm)에서 30% 이상 높은 흡수율을 가지고 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0120] 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.

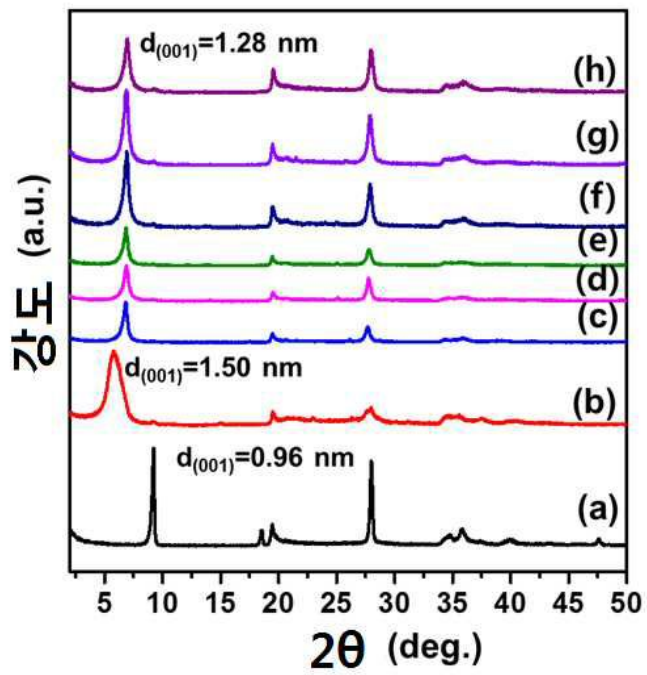
[0121] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

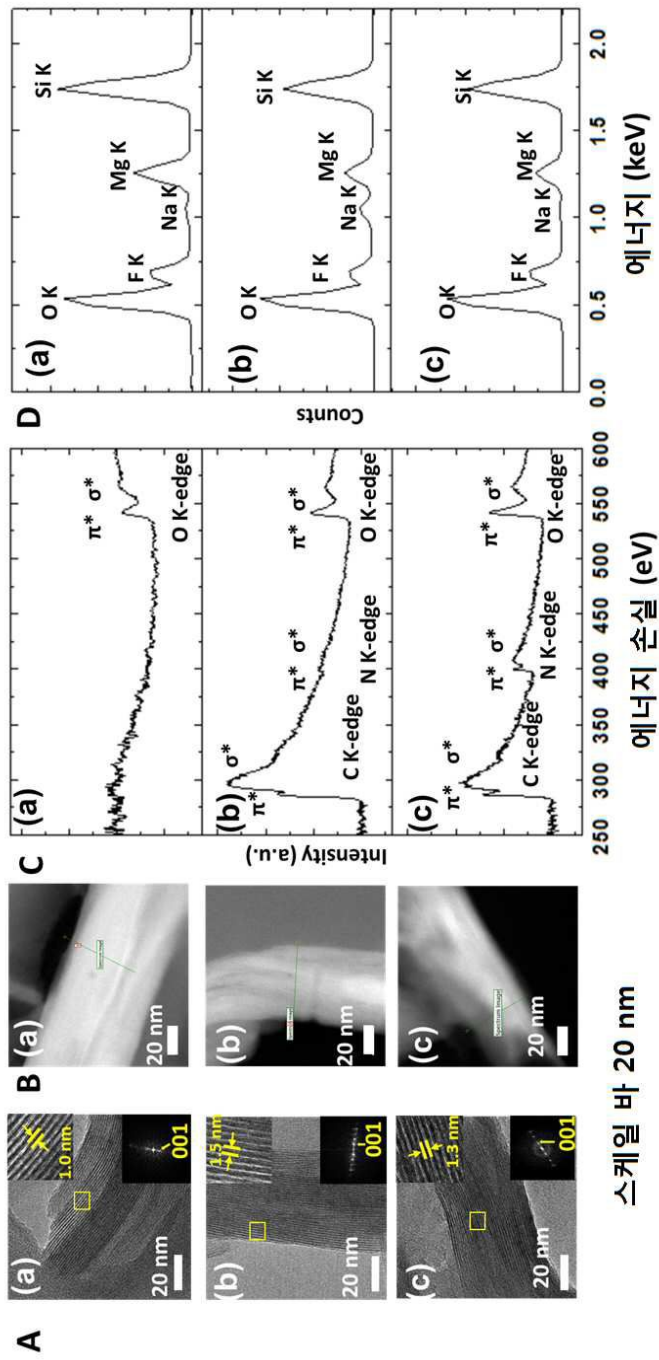
도면1



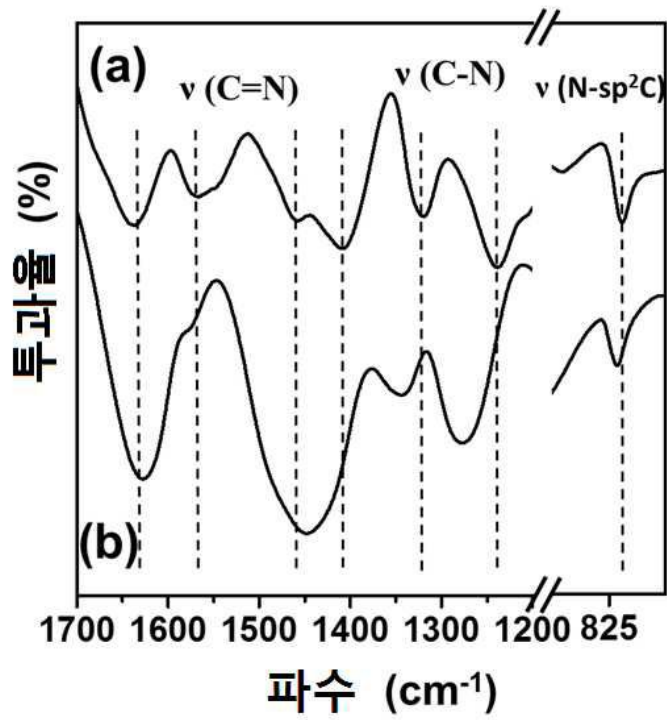
도면2



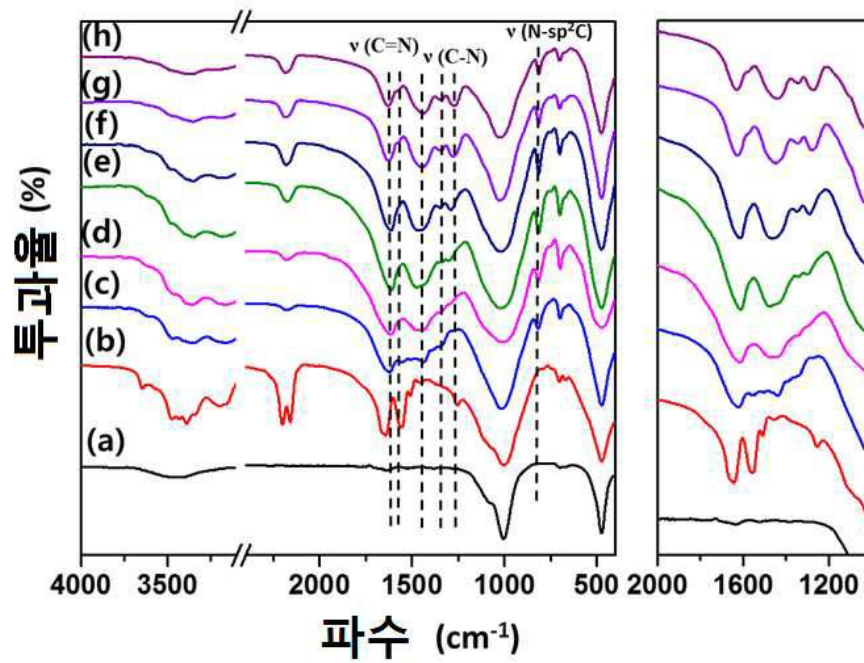
도면3



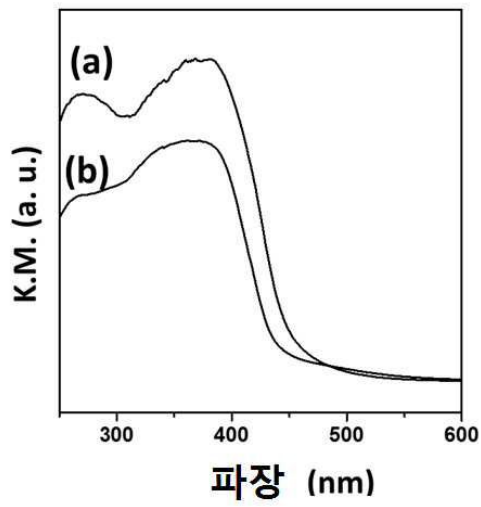
도면4



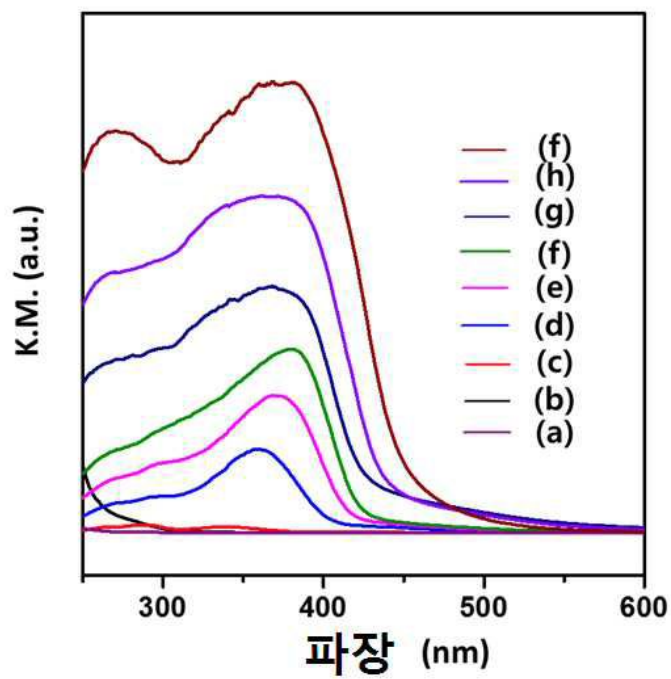
도면5



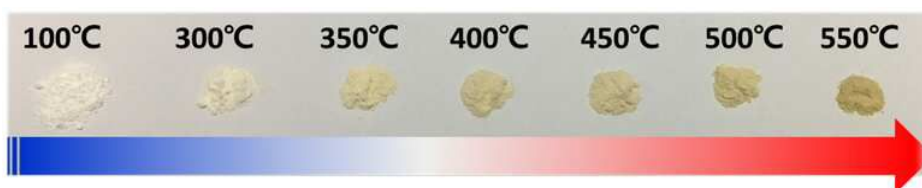
도면6



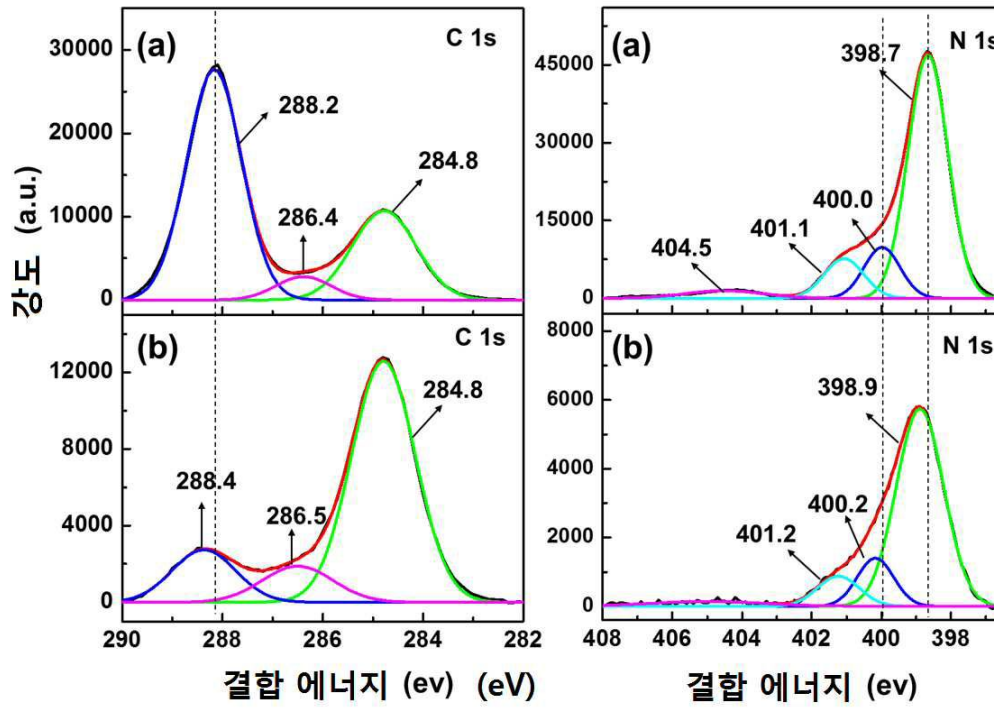
도면7



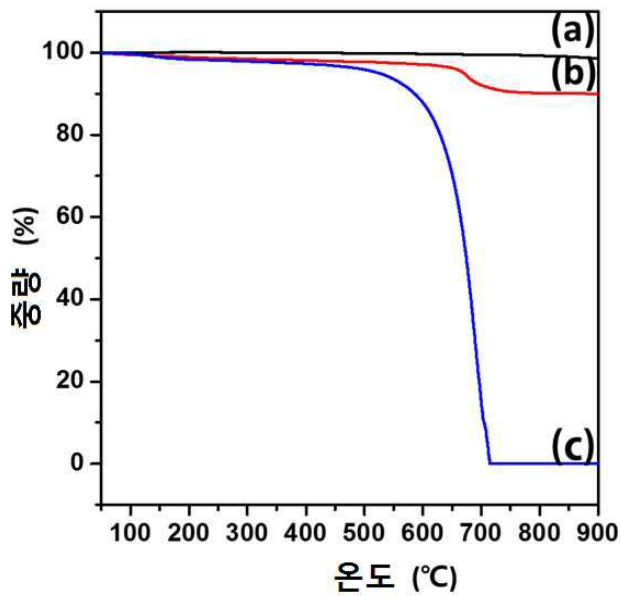
도면8



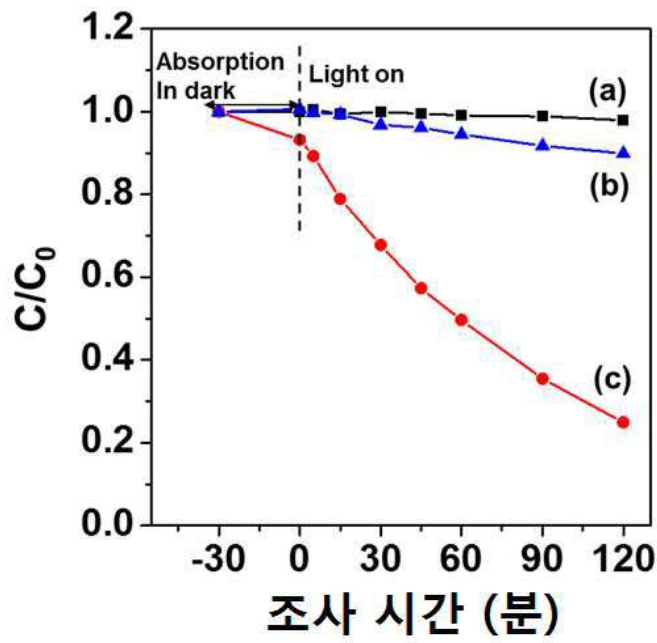
도면9



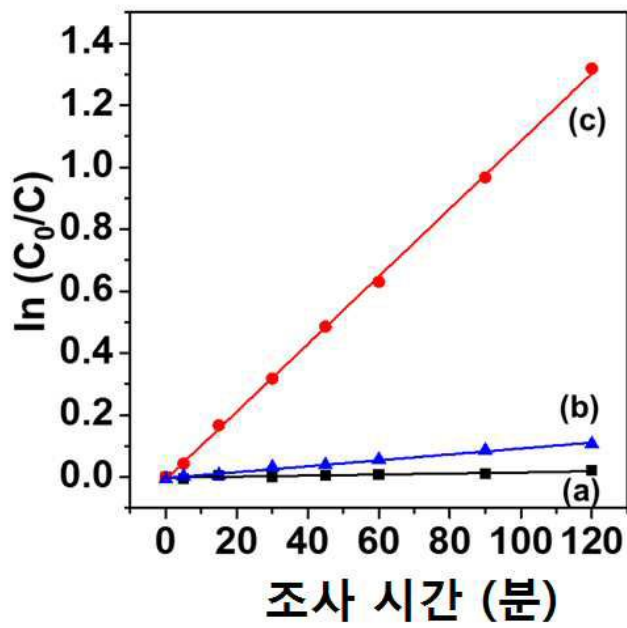
도면10



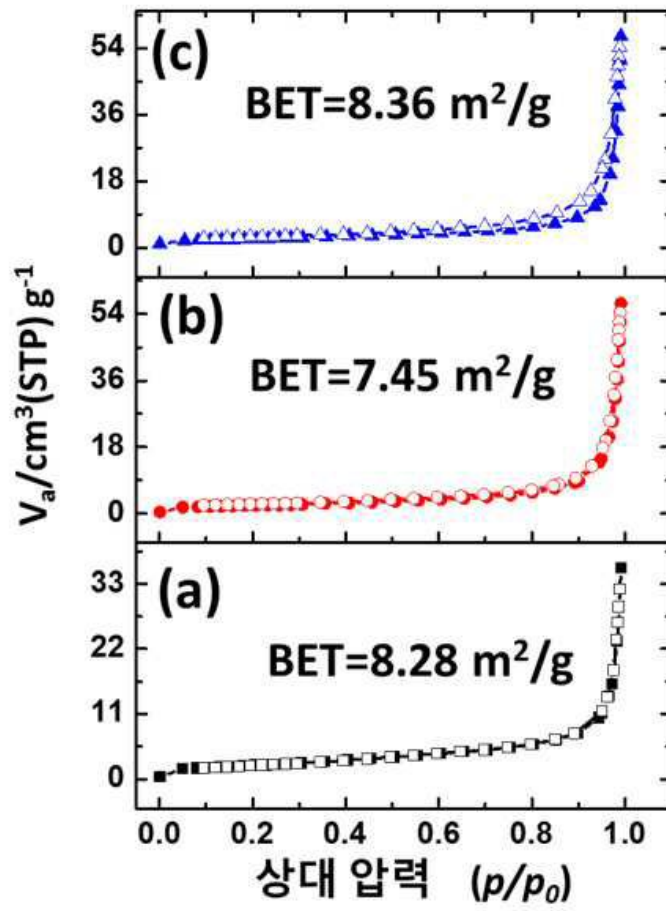
도면11a



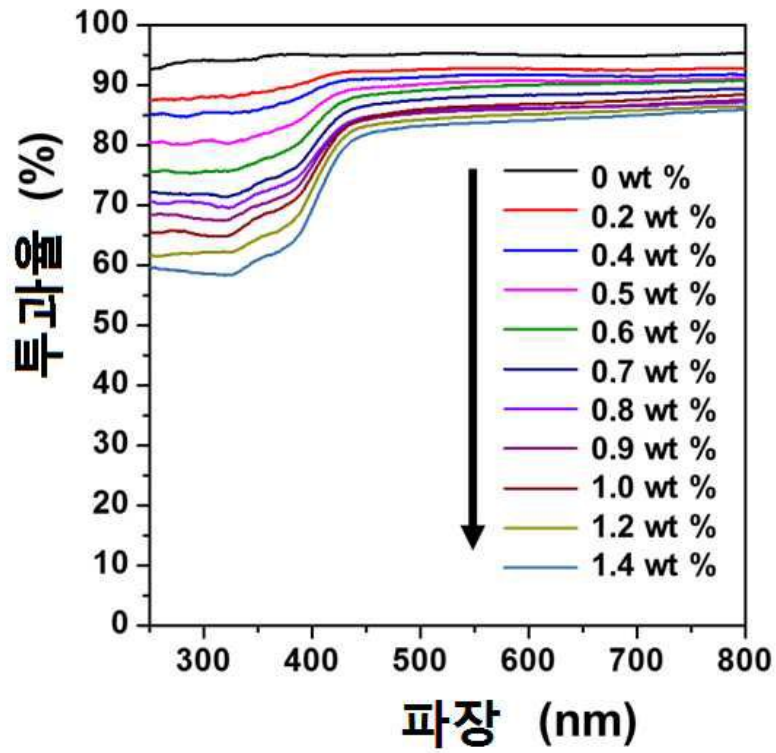
도면11b



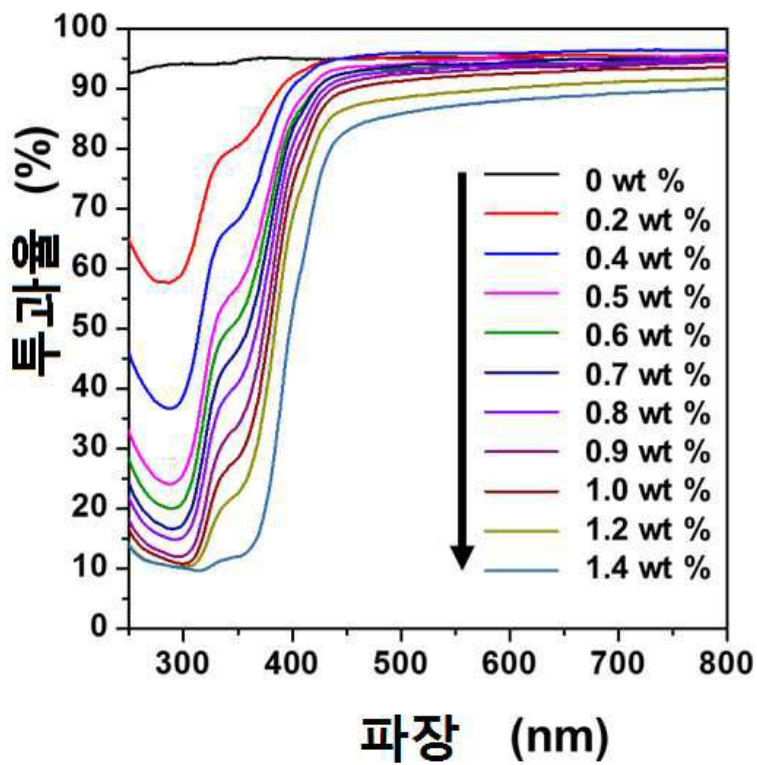
도면12



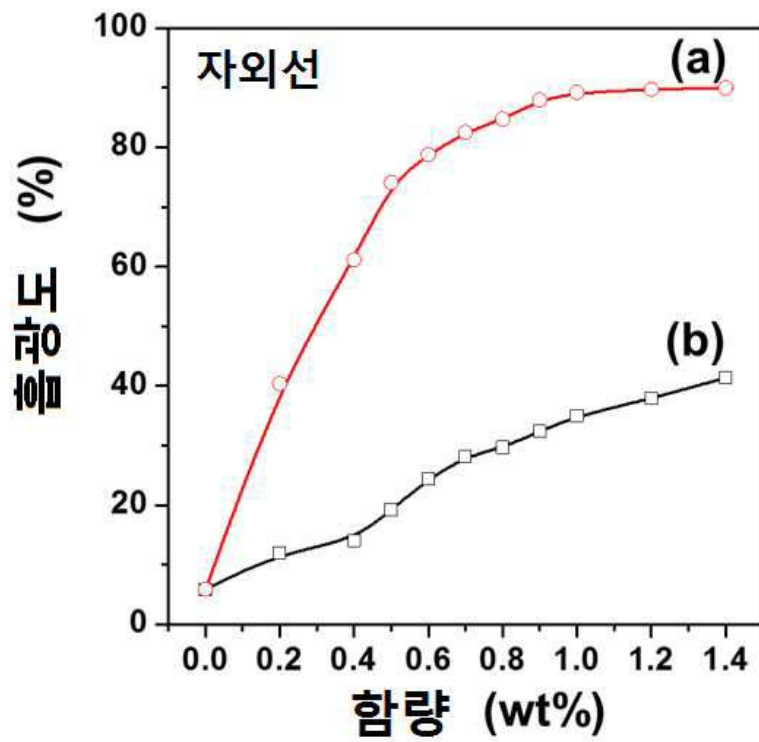
도면13a



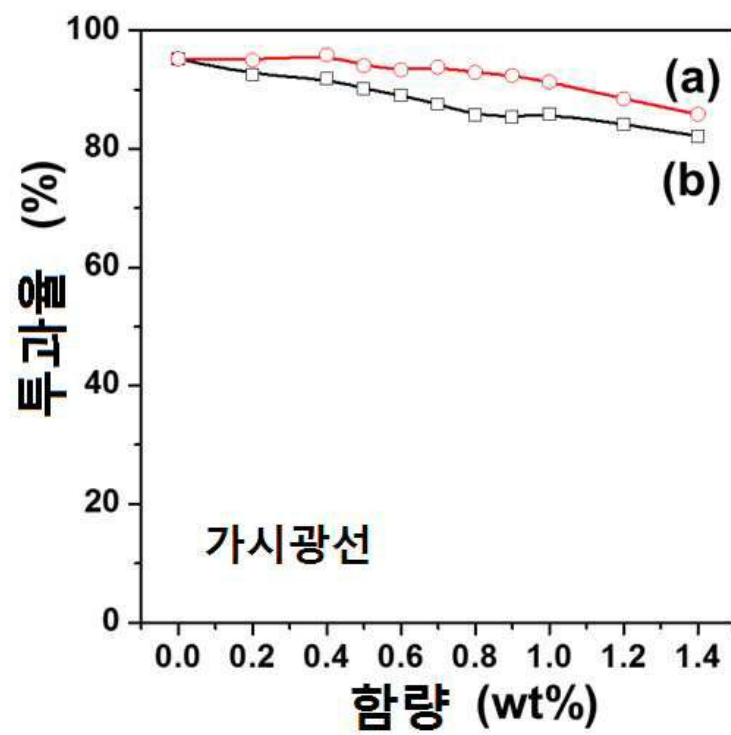
도면13b



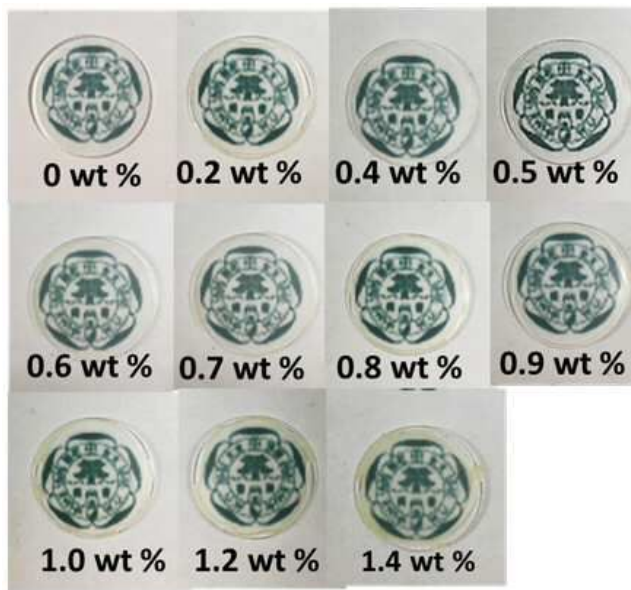
도면13c



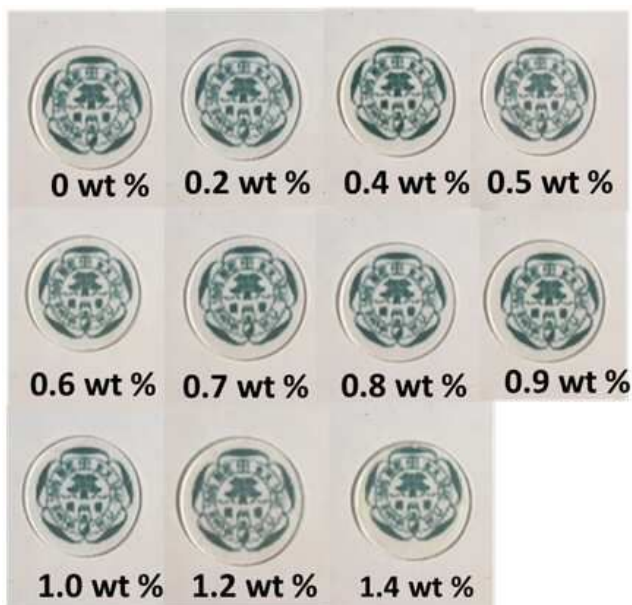
도면13d



도면14a



도면14b



도면15

