

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0083989 (43) 공개일자 2012년07월27일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C01G 45/00 (2006.01) C01G 37/00 (2006.01) B01J 23/34 (2006.01)	(71) 출원인 서강대학교산학협력단 서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)	
(21) 출원번호 10-2011-0005258	(72) 발명자 윤경병 서울특별시 종로구 평창3길 26-6 (평창동)	
(22) 출원일자 2011년01월19일 심사청구일자 2011년01월19일	웬 수웬 티 서울특별시 마포구 백범로9길 3, 6층 (신수동, 서강빌딩)	
	(74) 대리인 특허법인엠에이피에스	

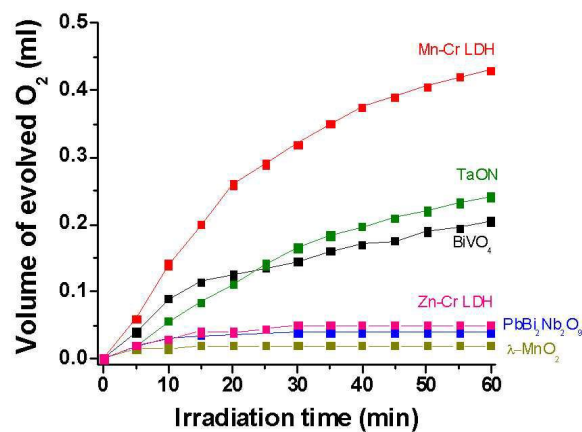
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 망간-크롬 층상이중수산화물, 그의 제조 방법 및 그를 포함하는 광촉매

(57) 요약

본원은 금속이온으로서 망간 이온과 크롬 이온을 특정 비율로 포함하는 망간-크롬 층상이중수산화물, 그의 제조 방법, 및 상기 망간-크롬 층상이중수산화물을 포함하는 광촉매를 제공하고자 한다.

대표도 - 도7



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2010-0028905

부처명 교육과학기술부

연구사업명 기후변화대응기술개발사업-기초원천기술개발사업

연구과제명 구현과 실용화를 위한 기초과학 확보 및 원천기술 개발

주관기관 서강대학교산학협력단

연구기간 2009.09.30 ~ 2019.09.29

특허청구의 범위

청구항 1

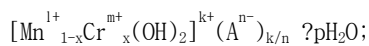
Mn 양이온과 Cr 양이온을 포함하여 층상이중수산화물 (Layered Double Hydroxide, LDH) 구조를 가지는, 망간-크롬 층상이중수산화물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

하기 일반식 1로써 표시되는 것인, 망간-크롬 층상이중수산화물:

[일반식 1]



상기 식 중,

Mn^{1+} 은 +2가, +3가, +4가, +6가 또는 +7가의 망간 양이온, 또는 상기 망간 양이온들의 조합을 포함하고,

Cr^{m+} 은 +2가, +3가 또는 +6가의 크롬 양이온, 또는 상기 크롬 양이온들의 조합을 포함하고,

A^{n-} 는 전하 균형을 위한 1가 또는 다가의 음이온이고,

k는 $(m-1)x + 1 - 2$ 이고,

x는 0 초과 내지 1 미만이고,

p는 0 내지 10임.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 A^{n-} 는 탄산 음이온, 탄산수소 음이온, 황산 음이온, 아질산 음이온, 질산 음이온, 인산 음이온, 아인산 음이온, 수산화 음이온, 할로젠 음이온 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 음이온을 포함하는 것인, 망간-크롬 층상이중수산화물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

자외선, 가시광선, 근적외선, 또는 이들의 조합을 포함하는 영역의 빛을 흡수하는 것인, 망간-크롬 층상이중수산화물.

청구항 5

하기 용액 1과 하기 용액 2를 혼합하여 공침하는 것을 포함하는, 망간-크롬 층상이중수산화물의 제조 방법:

용액 1: 망간 전구체 및 크롬 전구체를 포함하는 용액;

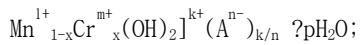
용액 2: 염기(base) 및 무기 음이온 전구체를 포함하는 용액.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 망간-크롬 층상이중수산화물은 하기 일반식 1로써 표시되는 것인, 망간-크롬 층상이중수산화물의 제조 방법:

[일반식 1]



상기 식 중,

Mn^{1+} 은 +2가, +3가, +4가, +6가 또는 +7가의 망간 양이온, 또는 상기 망간 양이온들의 조합을 포함하고,

Cr^{m+} 은 +2가, +3가 또는 +6가의 크롬 양이온, 또는 상기 크롬 양이온들의 조합을 포함하고,

A^{n-} 는 전하 균형을 위한 1가 또는 다가의 음이온이고,

k는 $(m-1)x + 1 - 2$ 이고,

x는 0 초과 내지 1 미만이고,

p는 0 내지 10임.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 망간 전구체 및 상기 크롬 전구체는 각각 Mn^{2+} 및 Cr^{3+} 를 포함하는 것인, 망간-크롬 층상이중수산화물 제조 방법.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 용액 1은 상기 망간 전구체 및 상기 크롬 전구체를 Mn 양이온 : Cr 양이온 = 1 내지 3 : 1 당량비로 포함하는 것인, 망간-크롬 층상이중수산화물 제조 방법

청구항 9

제 5 항에 있어서,

상기 용액 1과 상기 용액 2를 혼합하여 공침한 후 50℃ 내지 200℃ 미만에서 숙성(aging)하는 것을 추가 포함하는, 망간-크롬 층상이중수산화물 제조 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 속성은 가압반응기를 이용하여 수행되는 것인, 망간-크롬 층상이중수산화물 제조 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 망간-크롬 층상이중수산화물을 포함하는 광촉매.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

자외선, 가시광선, 근적외선, 또는 이들의 조합을 포함하는 영역의 빛을 흡수하는, 광촉매.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

빛의 조사 하에 물의 산화 활성을 가지는, 광촉매.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 조사되는 빛은 자외선, 가시광선, 근적외선, 또는 이들의 조합을 포함하는 영역을 포함하는 것인, 광촉매.

청구항 15

제 11 항에 있어서,

상기 망간-크롬 층상이중수산화물과는 상이한 추가 광촉매 또는 조촉매를 포함하는, 광촉매.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 추가 광촉매 또는 조촉매는 각각 반도체 또는 금속을 포함하는 것인, 광촉매.

명세서

기술분야

[0001] 본원은 망간-크롬 층상이중수산화물, 그의 제조 방법, 및 상기 망간-크롬 층상이중수산화물을 포함하는 광촉매에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 층재 층상이중수산화물은 수화석(brucite)의 구조와 비슷한 정팔면체의 금속 시트(sheet)로 구성된 판상형 점토 광물로서, 주로 2가 금속들이 크기가 비슷한 3가의 금속으로 부분적인 동형치환되어 결정구조에 양전하를 가지게 되는 점토 광물이다.

[0003] 상기 층상이중수산화물은 일반식 $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ [$M(II)$ = 2가 금속 이온, $M(III)$ = 3가 금속 이온, A = 무기·유기 음이온, m = 층간 물 분자 수, x = 하전 밀도]로써 일반적으로 나타내며, 2가 금속 이온,

3가 금속 이온 및 무기?유기 음이온의 다양한 조합이 가능하다.

[0004] 층상이중수산화물은 높은 음이온 교환능력, 층간 팽창능력, 산 분해성 및 탄산이온 친화력 등과 같은 독특한 성질을 가지므로, 이러한 성질을 이용하여 이온 교환제, 흡착제, 세라믹 전구체, 약물 전달체, 전극, 필름, 및 유기?무기 나노 혼합물 합성 등의 광범위한 분야에서 활용되고 있다.

[0005] 그러나, 금속이온으로서 망간 이온과 크롬 이온을 특정 비율로 포함하는 층상이중수산화물은 아직 그 합성 및 물성이 실제로 보고된 바 없으며, 또한 그의 촉매 활성, 특히 광촉매적 활성에 대하여 아직 보고된 바 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명자들은 금속이온으로서 망간 이온과 크롬 이온을 특정 비율로 포함하는 층상이중수산화물을 실제로 합성하여 물성을 분석하고, 촉매 활성, 특히 광촉매적 활성을 분석함으로써 본원을 완성하였다. 이에, 본원은 금속이온으로서 망간 이온과 크롬 이온을 특정 비율로 포함하는 망간-크롬 층상이중수산화물, 그의 제조 방법, 및 상기 망간-크롬 층상이중수산화물을 포함하는 광촉매를 제공하고자 한다.

[0007] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 기술한 과제로 제한되지 않으며, 기술되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본원의 일 측면은, Mn 양이온과 Cr 양이온을 포함하여 층상이중수산화물 (Layered Double Hydroxide, LDH) 구조를 가지는, 망간-크롬 층상이중수산화물을 제공한다.

[0009] 본원의 다른 측면은, 하기 용액 1과 하기 용액 2를 혼합하여 공침하는 것을 포함하는, 망간-크롬 층상이중수산화물의 제조 방법을 제공한다:

[0010] 용액 1: 망간 전구체 및 크롬 전구체를 포함하는 용액;

[0011] 용액 2: 염기(base) 및 무기 음이온 전구체를 포함하는 용액.

[0012] 본원의 또 다른 측면은, 상기 본원에 따른 망간-크롬 층상이중수산화물을 포함하는 광촉매를 제공한다.

발명의 효과

[0013] 본원에 의하여, 금속이온으로서 망간 이온과 크롬 이온을 특정 비율로 포함하는 신규 망간-크롬 층상이중수산화물 및 그의 제조방법이 제공되며, 상기 본원에 따른 신규 망간-크롬 층상이중수산화물은 자외선 및/또는 가시광선 및/또는 근적외선 영역을 포함하는 빛을 흡수하는 특성을 가지며, 이에 따라 광촉매로서 활성을 나타내며, 특히, 빛의 조사 하에서 물의 산화를 통한 광분해용 촉매로서 우수한 활성을 가진다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본원의 일 실시예에 있어서 제조된 망간-크롬 층상이중수산화물 (100℃, 150℃, 및 200℃ 각각의 온도에서 12 시간 동안 가압반응기에서 숙성됨)의 자외선-가시광선 흡광도(UV-Vis absorption)를 나타내는 스펙트럼이다.

도 2는 본원의 일 실시예에 있어서 제조된 망간-크롬 층상이중수산화물(150℃에서 3일 동안 가압반응기에서 숙성됨)의 자외선-가시광선 흡광도(UV-Vis absorption)를 나타내는 스펙트럼이다.

도 3은 본원의 일 실시예에 있어서 제조된 망간-크롬 층상이중수산화물 (100℃, 150℃, 및 200℃ 각각의 온도에서 12 시간 동안 가압반응기에서 숙성됨)의 X-선 회절(X-ray Diffraction, XRD)을 나타내는 스펙트럼이다.

도 4는 본원의 일 실시예에 있어서 제조된 망간-크롬 층상이중수산화물(150℃에서 3일 동안 가압반응기에서 숙성됨)의 X-선 회절을 나타내는 스펙트럼이다.

도 5는 본원의 일 실시예에 있어서 제조된 망간-크롬 층상이중수산화물(100℃, 150℃, 및 200℃ 각각의 온도에서 12 시간 동안 가압반응기에서 숙성됨)의 전자주사현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진이다.

도 6은 본원의 일 실시예에 있어서 제조된 망간-크롬 층상이중수산화물(150℃에서 3일 동안 가압반응기에서 숙성됨)의 SEM 사진 및 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM: 삽입도) 사진이다.

도 7은 본원의 일 실시예에 있어서 망간-크롬 층상이중수산화물의 물의 산화를 통한 광분해용 촉매로서 활성을 종래 광촉매의 활성과 비교하여 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.
- [0016] 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.
- [0017] 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 있다는 것을 의미한다.
- [0018] 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. 또한, 본원 명세서 전체에서, "~하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0019] 본원의 일 측면은, Mn 양이온과 Cr 양이온을 포함하여 층상이중수산화물 (Layered Double Hydroxide, LDH) 구조를 가지는, 망간-크롬 층상이중수산화물을 제공한다. 본원에 따른 상기 망간-크롬 층상이중수산화물은 아직 실제로 그의 합성 및 그의 구조와 물성에 대하여 구체적으로 보고된 바 없으며, 또한, 그의 촉매 특히 광촉매로서 활성에 대하여 아직 보고된 바 없다.
- [0020] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 망간-크롬 층상이중수산화물은 하기 일반식 1로써 표시될 수 있다:
- [0021] [일반식 1]
- [0022]
$$[\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{OH})_2]^{k+} (\text{A}^{n-})_{k/n} \cdot p\text{H}_2\text{O};$$
- [0023] 상기 식 중,
- [0024] Mn¹⁺은 +2가, +3가, +4가, +6가 또는 +7가의 망간 양이온, 또는 상기 망간 양이온들의 조합을 포함하고,
- [0025] Cr^{m+}은 +2가, +3가 또는 +6가의 크롬 양이온, 또는 상기 크롬 양이온들의 조합을 포함하고,
- [0026] Aⁿ⁻는 전하 균형을 위한 1가 또는 다가의 음이온이고,
- [0027] k는 (m-1)x + 1 -2이고,
- [0028] x는 0 초과 내지 1 미만, 또는 0.1 내지 0.5, 또는 0.2 내지 0.5이고,
- [0029] p는 0 내지 10임.
- [0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 망간-크롬 층상이중수산화물은 상기 Mn 양이온과 상기 Cr 양이온을 Mn 양이온 : Cr 양이온 = 약 0.3 내지 3 : 약 1 당량비로 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0031] 상기 망간-크롬 층상이중수산화물에 포함된 망간 양이온과 크롬 양이온의 전하와 관련하여, 예를 들어, 상기 Mn 양이온은 +2가, +3가, +4가, +6가 또는 +7가의 망간 양이온, 또는 상기 망간 양이온들의 조합을 포함하고, 상기

Cr 양이온은 +2가, +3가 또는 +6가의 크롬 양이온, 또는 상기 크롬 양이온들의 조합을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본원에 따른 상기 망간-크롬 층상이중수산화물에 포함된 상기 Mn 양이온과 상기 Cr 양이온 각각의 양전하 값은 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 이용하여 분석할 수 있다.

[0032] 본원의 다른 구현예에 있어서, 상기 일반식 1에서 A^{n-} 는 탄산 음이온, 탄산수소 음이온, 황산 음이온, 아질산 음이온, 질산 음이온, 인산 음이온, 아인산 음이온, 수산화 음이온, 할로겐 음이온, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 일반식 1 중 A^{n-} 은 상기 망간-크롬 층상이중수산화물의 전하 균형을 맞추어 전체 전하가 중성이 되도록 한다.

[0033] 본원의 또 다른 구현예에 있어서, 상기 망간-크롬 층상이중수산화물은 자외선, 가시광선, 근적외선, 또는 이들의 조합을 포함하는 영역의 빛을 흡수하는 것일 수 있다. 일 구현예에 있어서, 상기 망간-크롬 층상이중수산화물은 약 200 nm 내지 약 950 nm 범위의 빛을 흡수할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 다른 구현예에 있어서, 상기 망간-크롬 층상이중수산화물은 약 200 nm 내지 약 700 nm 영역의 빛에 대하여 상대적으로 높은 흡광도를 나타냄으로써 광촉매로서 활용가능하다.

[0034] 본원에 따른 상기 신규 망간-크롬 층상이중수산화물은 광촉매로서 뿐아니라, 높은 음이온 교환능력, 층간 팽창능력, 산 분해성 및 탄산이온 친화력 등과 같은 독특한 성질을 가지므로, 이러한 성질을 이용하여 이온 교환제, 흡착제, 세라믹 전구체, 약물 전달체, 전극, 필름, 광학기억소자, 촉매, 분리제 및 유기 무기 나노 혼합물 합성 등의 광범위한 분야에서 활용될 수 있다.

[0035] 본원의 다른 측면은, 하기 용액 1과 하기 용액 2를 혼합하여 공침하는 것을 포함하는, 망간-크롬 층상이중수산화물의 제조 방법을 제공할 수 있다:

[0036] 용액 1: 망간 전구체 및 크롬 전구체를 포함하는 용액;

[0037] 용액 2: 염기(base) 및 무기 음이온 전구체를 포함하는 용액.

[0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 망간-크롬 층상이중수산화물은 하기 일반식 1로써 표시될 수 있다:

[0039] [일반식 1]

[0040] $[Mn^{1+}_{1-x}Cr^{m+}_x(OH)_2]^{k+}(A^{n-})_{k/n} \cdot pH_2O$;

[0041] 상기 식 중,

[0042] Mn^{1+} 은 +2가, +3가, +4가, +6가 또는 +7가의 망간 양이온, 또는 상기 망간 양이온들의 조합을 포함하고,

[0043] Cr^{m+} 은 +2가, +3가 또는 +6가의 크롬 양이온, 또는 상기 크롬 양이온들의 조합을 포함하고,

[0044] A^{n-} 는 전하 균형을 위한 1가 또는 다가의 음이온이고,

[0045] k는 $(m-1)x + 1 - 2$ 이고,

[0046] x는 0 초과 내지 1 미만, 또는 0.1 내지 0.5, 또는 0.2 내지 0.5이고,

[0047] p는 0 내지 10임.

[0048] 상기 '공침법'은 Mn 전구체와 Cr 전구체를 물과 같은 용매에 용해한 후 염기를 첨가하여 공침시킴으로써 수행될 수 있다.

[0049] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 용액 1 및 상기 용액 2는 용매로서 물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

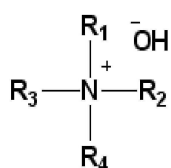
[0050] 일 구현예에 있어서, 본원에 따른 상기 방법에 의하여 상기 망간-크롬 층상이중수산화물을 제조하는 경우, 상기 용액 1 중 망간 전구체 및 크롬 전구체의 함량 및 상기 용액 2 중 염기 및 무기 음이온 전구체의 함량과 상기 각 성분들의 비율은, 기본적으로, 상기 일반식 1에 의하여 나타내는 Mn^{1+} , Cr^{m+} , OH^- 및 A^{n-} 의 비율을 가지는 망간-크롬 층상이중수산화물을 합성할 수 있는 범위 내에서 정하여질 수 있다.

- [0051] 본원의 다른 구현예에 있어서, 상기 용액 1중 상기 망간 전구체 및 상기 크롬 전구체의 함량은 상기 일반식 1에 의하여 나타내는 상기 망간-크롬 층상이중수산화물을 합성할 수 있는 비율 범위 내에서 정하여질 수 있다. 예를 들어, 상기 용액 1은 상기 망간 전구체 및 상기 크롬 전구체를 Mn 양이온 : Cr 양이온 = 약 1 내지 3 : 약 1 당량비가 되도록 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0052] 일 구현예에 있어서, 상기 제조 방법에 의하여 합성되는 망간-크롬 층상이중수산화물에 포함되는 최종 망간 양이온과 최종 크롬 양이온의 비율은 상기 용액 2에 포함되는 상기 염기의 함량을 조절하는 것에 의하여 변화될 수 있다. 예를 들어, 상기 용액 2 중 염기의 함량이 많을수록 또는 염기의 농도가 클수록, 이를 이용하여 합성되는 망간-크롬 층상이중수산화물에 포함되는 최종 망간 양이온의 비율이 최종 크롬 양이온의 비율에 비하여 증가될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 용액 2에 포함되는 염기의 함량은 OH^- 의 몰농도를 기준으로 약 0.5 M 내지 5 M 범위일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 용액 2에 포함되는 염기의 함량은 OH^- 의 몰농도를 기준으로 약 0.5 M 내지 약 5 M, 또는 약 0.5 M 내지 약 3 M, 또는 약 0.75 M 내지 약 3 M 범위일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0053] 따라서, 상기 제조 방법에 의하여 합성되는 망간-크롬 층상이중수산화물에 포함되는 최종 망간 양이온과 크롬 양이온의 비율은 상기 용액 1에 포함되는 상기 망간 전구체 및 상기 크롬 전구체의 비율 및/또는 상기 용액 2에 포함되는 상기 염기의 함량에 따라 조절될 수 있다. 일 구현예에 있어서, 상기 용액 1은 상기 망간 전구체 및 상기 크롬 전구체를 Mn 양이온 : Cr 양이온 = 약 1 내지 3 : 약 1 당량비가 되도록 포함하고 상기 용액 2에 포함되는 상기 염기의 함량은 OH^- 의 몰농도를 기준으로 약 0.75 M 내지 약 3 M 범위로 하는 경우, 이를 이용하여 합성되는 망간-크롬 층상이중수산화물에 포함되는 최종 망간 양이온과 크롬 양이온의 비율은 Mn 양이온 : Cr 양이온 = 약 0.3 내지 3 : 약 1 당량비일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0054] 본원의 또 다른 구현예에 있어서, 상기 용액 1에 포함된 상기 망간 전구체 및 상기 크롬 전구체 각각은 Mn^{2+} 및 Cr^{3+} 를 포함하는 전구체일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 용액 1은 Mn^{2+} 을 포함하는 망간 전구체 및 Cr^{3+} 를 포함하는 크롬 전구체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기한 바와 같이 상기 용액 1에 포함된 상기 망간 전구체 및 상기 크롬 전구체 각각은 Mn^{2+} 및 Cr^{3+} 를 포함하는 전구체를 사용하는 경우에도, 상기 본원에 따른 공침법을 이용한 제조 방법에 의하여 합성되는 망간-크롬 층상이중수산화물은 +2가, +3가, +4가, +6가 또는 +7가의 망간 양이온, 또는 상기 망간 양이온들의 조합을 포함하고, +2가, +3가 또는 +6가의 크롬 양이온, 또는 상기 크롬 양이온들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 즉, 상기 본원에 따른 공침법을 이용한 제조 방법에 의하여 합성되는 망간-크롬 층상이중수산화물은 상기 망간 전구체 및 상기 크롬 전구체 각각이 Mn^{2+} 및 Cr^{3+} 를 포함하는 것일지라도, 이를 이용하여 합성되는 망간-크롬 층상이중수산화물에 포함된 망간 양이온과 크롬 양이온은 각각 상기한 바와 같이 다양한 양전하 값을 가질 수 있다.
- [0055] 상기 망간 전구체 및 상기 크롬 전구체는 각각 당업계에 공지된 것들을 특별히 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, 상기 망간과 상기 크롬 각각의 질산염, 황산염, 초산염, 탄산염, 할로겐화물 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 일 구현예에 있어서, 상기 망간 전구체 및 상기 크롬 전구체 각각은 Mn^{2+} 및 Cr^{3+} 를 포함하는 질산염, 황산염, 초산염, 탄산염, 할로겐화물 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0056] 본원의 또 다른 구현예에 있어서, 상기 제조 방법은 상기 공침 과정 후에 50℃ 내지 200℃ 미만에서 숙성(aging)하는 것을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이러한 숙성 과정에 의하여 제조되는 망간-크롬 층상이중수산화물의 결정성 및 생산성을 향상시킬 수 있다. 상기 숙성 과정은 수 시간 ~ 수 일 동안 수행될 수 있다. 상기 숙성 과정의 온도 및 시간은 각각 망간-크롬 층상이중수산화물의 결정성 및/또는 생산성을 고려하여 적절히 조절할 수 있다. 예를 들어, 상기 숙성 과정이 온도 및/또는 시간이 증가할수록 망간-크롬 층상이중수산화물의 결정성이 증가한다. 한편, 상기 숙성 온도가 200℃ 이상인 경우 망간-크롬 층상이중수산화물의 구조가 스핀넬(spinel) 구조로 변환되는 문제가 발생할 수 있다.
- [0057] 본원의 또 다른 구현예에 있어서, 상기 숙성 과정은 가압반응기를 이용하여 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 가압반응기에서 숙성 과정이 수행되는 경우 제조되는 망간-크롬 층상이중수산화물의 결정성이 향상될 수 있다.

[0058] 본원의 또 다른 구현예에 있어서, 상기 일반식 1에서 A^{n-} 는 탄산 음이온, 탄산수소 음이온, 황산 음이온, 아질산 음이온, 질산 음이온, 인산 음이온, 아인산 음이온, 수산화 음이온, 할로젠 음이온 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 일반식 1 중 A^{n-} 은 상기 망간-크롬 층상 이중수산화물의 전하 균형을 맞추어 전체 전하가 중성이 되도록 한다. 이에, 상기 무기 음이온(A^{n-}) 전구체는 상기 예시된 A^{n-} 포함하는 화합물들을 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 음이온(A^{n-}) 전구체로서 알칼리 금속(예: Na, K, Rb 또는 Cs) 또는 알칼리토 금속(예: Mg, Ca, Sr 또는 Ba)의 양이온과 상기 예시된 A^{n-} 을 포함하는 염을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0059] 상기 염기는 상기 망간-크롬 층상 이중수산화물 제조용 용액 중에서 OH^- 이온을 제공할 수 있는 것이면 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 염은 금속 수산화물 및/또는 수산화암모늄계 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 금속 수산화물의 비제한적 예로서 MOH (M = Na, K, Rb 또는 Cs), $M(OH)_2$ (M = Mg, Ca, Sr 또는 Ba) 등을 들 수 있다. 또한, 상기 수산화암모늄계 화합물의 비제한적 예로서, 하기 화학식 1로써 표시되는 것을 들 수 있다:

[0060] [화학식 1]



[0061]

[0062] 상기 화학식 1에서 R_1 내지 R_4 는 서로 독립적으로 각각 수소, 할로젠족 원소, 알킬기, 알콕시기, 아르알킬 또는 아릴기를 나타내고, R_1 내지 R_4 는 서로 독립적으로 각각 하나 이상의 산소, 질소, 황 또는 금속원자를 포함할 수 있음.

[0063] 상기 알킬기 및 상기 알콕시기는 1 내지 약 22 개의 탄소 원자, 또는, 1 내지 약 20 개의 탄소 원자, 또는, 1 내지 약 12 개의 탄소 원자 또는, 1 내지 약 10 개의 탄소 원자, 또는 1 내지 약 6 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 탄화수소기를 포함한다. 예를 들어, 상기 알킬기로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, t-부틸, 이소부틸, 펜틸, 헥실, 이소헥실, 헵틸, 4,4-디메틸헵틸, 옥틸, 2,2,4-트리메틸헵틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실 및 이들의 이성질체 등을 들 수 있으며, 상기 알콕시기로는 상기 예시된 알킬기를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0064] 상기 아르알킬(aralkyl)는, 상기 기재된 바와 같은 알킬기를 통해 결합된 방향족 고리, 즉, 아릴-치환된 알킬기를 포함한다. 그의 비제한적 예로서, 아르알킬은 아릴기가 1 내지 약 22 개의 탄소 원자, 또는, 1 내지 약 20 개의 탄소 원자, 또는, 1 내지 약 10 개의 탄소 원자, 또는 1 내지 약 6 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬기에 부착된 아릴알킬기이다. 이러한 아르알킬의 예로는 벤질, 페닐에틸, 페닐프로필, 페닐부틸, 페닐펜틸, 페닐헥실, 비페닐메틸, 비페닐에틸, 비페닐프로필, 비페닐부틸, 비페닐펜틸, 비페닐헥실, 나프틸 등이 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0065] 상기 아릴기는 모노사이클릭 또는 비사이클릭 방향족 고리, 예를 들어 페닐, 치환된 페닐뿐만 아니라, 접합된 기, 예를 들어 나프틸, 페난트렌, 인데닐, 테트라히드로나프틸 및 인다닐 등을 포함한다. 따라서, 아릴기는 6개 이상의 원자를 갖는 1개 이상의 고리를 함유하며, 22개 이하의 원자를 함유하는 5개 이하의 고리가 존재할 수 있고, 인접 탄소 원자 또는 적합한 헤테로원자 사이에 이중 결합이 교대로 (공명) 존재할 수 있다. 아릴기는 임의로 할로젠, 예컨대 F, Br, Cl 또는 I, 알킬, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 알콕시, 예컨대 메톡시 또는 에톡시, 히드록시, 카르복시, 카르바모일, 알킬옥시카르보닐, 니트로, 알케닐옥시, 트리플루오로메틸, 아미노, 사이클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 시아노, 알킬-S(O)_m (m=0, 1, 2) 또는 티올을 비롯한, 그러나 이에 한정되지 않는 1개 이상의 기로 치환될 수 있다.

[0066] 상기 화학식 1 및 본원 명세서 전체에 있어서, 용어 "할로젠" 또는 "할로"는 염소, 브롬, 불소 또는 요오드를 의미한다.

- [0067] 본원의 또 다른 측면에 따르면, 본원에 따른 상기 망간-크롬 층상이중수산화물을 포함하는 광촉매가 제공된다. 본원에 따른 상기 망간-크롬 층상이중수산화물 및 그의 제조 방법에 대하여 상기 기재된 내용은 본원의 또 다른 측면에 따른 광촉매에도 모두 적용되며, 다만, 반복 기재를 피하기 위하여 그 기재를 생략한다.
- [0068] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광촉매는 상기 망간-크롬 층상이중수산화물을 함유함으로써 자외선, 가시광선, 또는 근적외선, 또는 이들의 조합을 포함하는 영역의 빛을 흡수하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0069] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광촉매는 상기 망간-크롬 층상이중수산화물과는 상이한 추가 광촉매 및/또는 조촉매를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 추가 광촉매 및/또는 조촉매는 반도체 또는 금속으로서 당업계에 촉매 활성을 가지거나 촉매 활성을 보조하는 것으로 알려진 것들을 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 반도체 또는 금속은 빛의 조사 하에 물의 산화 또는 환원에 관한 촉매 활성을 가지거나 또는 전자 또는 양성자 전달 능력을 가지는 것이라면 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 상기 광촉매 및/또는 조촉매의 비제한적 예로서, TiO_2 , Ta_2O_5 , WO_3 , SnO_2 , Bi_2O_3 , SiO_2 , IrO_2 , NiO , RuO_2 , CeO_2 , Cu_2O , ZnO , ZrO_2 , Fe_2O_3 , In_2O_3 , V_2O_5 , SnO_2 , PbO 등의 금속 산화물; K_2NbO_3 , BaTiO_3 , SrTiO_3 , FeTiO_3 등의 2원계 금속산화물; CdS , Si , Ge , GaP , GaAs , GaSb , InSb , InP , CdTe , InN , SiC , MoS_2 , MoS_3 , InPb 또는 이들의 조합; Ni , Pt , Rh , Ag , Ru , Pd 등의 금속; 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0070] 본원의 다른 구현예에 있어서, 상기 광촉매는 빛의 조사 하에 물의 산화 활성을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 광촉매는 자외선 및/또는 가시광선 및/또는 근적외선 영역의 빛의 조사 하에서 물의 산화 활성을 가지는 것일 수 있다. 다른 예시적 구현예에 있어서, 상기 광촉매는 자외선 및/또는 가시광선 영역의 빛의 조사 하에서 물의 산화 활성을 가지는 것일 수 있다. 일 구현예에 있어서, 상기 광촉매는 가시광선 영역의 빛의 조사 하에서 물의 산화 활성을 가지는 것일 수 있다. 상기 광촉매는 자외선 및/또는 가시광선 및/또는 근적외선 영역의 빛의 조사 하에서 물의 산화 반응 활성을 가지는 것일 수 있으며, 이 경우 물은 산화되어 산소를 발생시키며, 상기 발생되는 산소의 양을 측정함으로써 상기 광촉매의 활성을 측정할 수 있다. 일 구현예에 있어서, 상기 빛 조사 하에서 물의 산화 반응은 본원에 따른 상기 망간-크롬 층상이중수산화물의 분말을 포함하는 광촉매를 투명 반응기 내의 물에 분산시켜 빛을 조사하여 수행될 수 있다. 이 경우, 상기 투명 반응기 내의 물은 AgNO_3 용액을 추가 포함할 수 있다. 또한, 상기 빛을 조사하기 전에 상기 투명 반응기 내의 공기를 제거할 수 있다. 상기 망간-크롬 층상이중수산화물의 분말의 양은 0.01 중량% 이상, 또는 0.5 중량% 이상, 또는 1 중량% 이상, 또는 5 중량% 이상, 또는 10 중량% 이상 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0071] 본원에 따른 상기 망간-크롬 층상이중수산화물을 포함하는 광촉매는 종래 Zn-Cr LDH , $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\lambda\text{-MnO}_2$, TaON , BiVO_4 등의 광촉매에 비하여 현저히 우수한 물의 광산화 활성을 가진다.
- [0072] 이하, 실시예를 이용하여 본원에 대해 구체적으로 하지만, 본원이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0073] [실시예 1]
- [0074] 망간-크롬 층상이중수산화물의 제조
- [0075] 망간 +2가 전구체인 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 는 Aldrich 사의 98% 순도를 가진 것을 사용하였고, 크롬 +3가 전구체인 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 는 Aldrich 사의 99% 순도를 가진 것을 사용하였다. 공침제로서 사용된 알칼리 물질로서 사용된 NaOH 는 Samchun 사의 것을 사용하였으며, 전하 균형을 위한 음이온 전구체로 쓰인 Na_2CO_3 역시 Samchun 사의 것을 사용하였다.
- [0076] 상기 망간 +2가 전구체 및 상기 크롬 +3가 전구체를 포함하는 용액 1을 제조하기 위하여, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 는 15 g, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 는 12 g을 사용하였고, 이들을 34 g의 탈이온수에 용해시켜 망간과 크롬이 2:1의 비율을 가지는 용액 1을 얻을 수 있었다.

- [0077] 알칼리 물질 및 CO_3^{2-} 음이온 전구체를 포함하는 용액 2(83 g)를 제조하기 위하여, NaOH가 3 M의 농도를 가지고 Na_2CO_3 가 2.5 M의 농도를 가지도록 증류수에 NaOH와 Na_2CO_3 를 용해시켰다.
- [0078] 상기 용액 1을 상기 용액 2에 적가하여 혼합하여 공침시킨 후 상기 공침된 혼합물을 세 개로 나누어 100℃, 150℃ 및 200℃ 에서 각각 독립적으로 12 시간 내지 3일 동안 숙성하는 과정을 거쳤다. 상기 숙성 과정은 가압반응기에서 수행되었다. 상기 숙성된 혼합물을 원심분리기를 이용하여 증류수로 수 차례 세척하였다. 세척한 혼합물은 60℃ 에서 건조되었고, 실온에서 저장되었다.
- [0079] 상기 과정을 거쳐 100℃, 150℃ 및 200℃ 에서 각각 독립적으로 12 시간 숙성시켜 제조한 망간-크롬 층상이중수산화물의 자외선-가시광선 흡광도를 측정하였으며 얻어진 자외선-가시광선 흡광스펙트럼은 도 1에 나타내었고, 150℃ 에서 3 일 동안 숙성시켜 제조한 망간-크롬 층상이중수산화물의 자외선-가시광선 흡광 스펙트럼은 도 2에 나타내었다. 도 1의 자외선-가시광선 흡광 스펙트럼의 숙성 온도에 따른 변화를 보면, 200℃ 에서 숙성되어 제조된 시료는 100℃ 및 150℃에서 숙성되어 제조된 시료에 비하여 흡광도가 현저히 낮으며 특히 가시광선 영역에서의 흡광도가 현저히 감소됨을 알 수 있다. 이러한 결과는 100℃ 및 150℃ 에서 숙성되어 제조된 시료는 층상이중수산화물 구조를 가지는 것이나, 200℃에서 숙성되는 경우 상기 시료의 구조가 다른 구조, 즉, 스핀넬(spinel) 구조로 변형됨을 알 수 있으며, 이러한 숙성 온도에 따른 구조 변화는 후술하는 X-선 회절 스펙트럼의 숙성 온도에 따른 변화로부터도 확인할 수 있다.
- [0080] 상기 과정을 거쳐 100℃, 150℃ 및 200℃ 에서 각각 독립적으로 12시간 숙성시켜 제조한 망간-크롬 층상이중수산화물의 X-선 회절 스펙트럼은 도 3에 나타내었고, 150℃에서 3 일 동안 숙성시켜 제조한 망간-크롬 층상이중수산화물의 X-선 회절 스펙트럼은 도 4에 나타내었다. 도 3의 X-선 회절 스펙트럼의 숙성 온도에 따른 변화를 보면, 200℃ 에서 숙성되어 제조된 시료는 100℃ 및 150℃ 에서 숙성되어 제조된 시료와 비교하여 X-선 회절 피크의 위치 및 형태가 전혀 상이함을 알 수 있으며, 도 3의 200℃ 에서 숙성되어 제조된 시료의 X-선 회절 스펙트럼은 스핀넬(spinel) 구조에 해당하는 회절 피크이다. 따라서, 상기 망간-크롬 층상이중수산화물의 숙성 온도는 200℃ 미만이 적절함을 알 수 있다. 도 4에 나타낸 150℃ 에서 3 일 동안 숙성시켜 제조한 망간-크롬 층상이중수산화물의 X-선 회절 스펙트럼을 참고하면, 도 3의 150℃ 에서 12 시간 동안 숙성시켜 제조한 망간-크롬 층상이중수산화물의 X-선 회절 스펙트럼에 비하여 더 강한 피크 강도를 나타냄을 알 수 있으며, 이는 150℃ 에서 더 오랜 시간 숙성시켜 제조한 망간-크롬 층상이중수산화물의 결정성이 더 우수함을 알 수 있다.
- [0081] 또한, 상기 과정을 거쳐 100℃, 150℃ 및 200℃ 에서 각각 독립적으로 12 시간 숙성시켜 제조한 망간-크롬 층상이중수산화물의 층상이중수산화물의 전자주사현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진은 도 5에 나타내었고, 150℃ 에서 3 일 동안 숙성시켜 제조한 망간-크롬 층상이중수산화물의 SEM 사진 및 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM) 사진은 도 6에 나타내었다. 도 5의 SEM 사진의 숙성 온도에 따른 변화를 보면, 200℃에서 숙성되어 제조된 시료는 100℃ 및 150℃ 에서 숙성되어 제조된 시료와 비교하여 전혀 상이한 결정 형태를 가짐을 알 수 있으며, 이것은 상기한 바와 같이, 200℃에서 숙성되는 경우 상기 시료의 구조가 층상이중수산화물과는 다른 구조, 즉, 스핀넬(spinel) 구조로 변형됨을 알 수 있다. 도 6의 150℃ 에서 3 일 동안 숙성시켜 제조한 망간-크롬 층상이중수산화물의 SEM 사진 및 TEM 사진 (삽입도)를 보면, 도 5의 150℃ 에서 12 시간동안 숙성시켜 제조한 망간-크롬 층상이중수산화물에 비하여, 결정성이 향상된 것을 알 수 있으며, 이는 150℃ 에서 더 오랜 시간 숙성시켜 제조한 망간-크롬 층상이중수산화물의 결정성이 더 우수함을 알 수 있다.
- [0082] **[실시예 2]**
- [0083] **망간-크롬 층상이중수산화물의 제조**
- [0084] 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하되, 상기 용액 1의 제조 시 망간과 크롬 이온의 당량비를 하기 표에 나타낸 바와 같이 조절하였고, 다만, 상기 용액 2 제조 시 사용된 NaOH 수용액 및 Na_2CO_3 수용액의 농도를 하기 표에 나타낸 바와 같이 조절하여 가압반응기에서 150℃ 에서 숙성시켜 망간-크롬 층상이중수산화물을 제조하였다. 이와 같이 제조된 망간-크롬 층상이중수산화물이 LDH 구조를 가지는 것을 XRD 분석을 통하여 확인하였다.

표 1

실시예 번호	Mn : Cr 몰비	Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O (g)	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O (g)	Na ₂ CO ₃ (M)	NaOH (M)	생성물
2-1	2 : 1	15	12	2.5	3	Mn:Cr LDH (2:1)
2-2	3 : 1	22.5	12	2.5	3	Mn:Cr LDH (3:1)
2-3	1 : 1	7.5	12	2.5	3	Mn:Cr LDH (1:1)
2-4	2 : 1	15	12	1.25	1.5	Mn:Cr LDH (1.3:1)
2-5	2 : 1	15	12	0.625	0.75	Mn:Cr LDH (1:2.4)

[0085]

[0086] [실시예 3]

[0087] 망간-크롬 층상이중수산화물의 물의 광촉매 활성

[0088] 상기 실시예 1에서 제조된 망간-크롬 층상이중수산화물 (Mn-Cr LDH) (150℃ 에서 3 일동안 가압반응기에서 숙성 시킨 시료)를 광촉매로서 이용하여, 물의 광산화 활성을 측정하였다.

[0089] 상기 광촉매 실험은 파이렉스(pyrex) 반응기 내에서 진행하였다. 파이렉스 반응기의 입구 부분은 부드러운 막(membrane)들로 채워진 피펫과 연결되도록 하였는데, 이는 발생하는 O₂의 부피를 측정하기 위한 장치였다.

[0090] 상기 반응기 내에 37 ml의 0.01 M AgNO₃ 용액을 넣은 후, 적당량 (0.074 g)의 광촉매로서 상기 망간-크롬 층상 이중수산화물 분말을 상기 반응기에 넣어 분산시켜 광촉매 분산액을 수득하였다. 상기 광촉매 분산액은 빛을 조사하기 전에 진공처리하여 용해된 공기를 제거하였다.

[0091] 이어서, 상기 광촉매 분산액에 태양광 시뮬레이터 램프(sun simulator lamp; Asahi 300)를 사용하여 빛을 조사 하였다. 상기 조사된 빛의 파장은 공급 전원 72 mW/cm²에서 320 nm ~ 1050 nm 범위였으며 스펙트라 라디오미터(spectra radiometer)로 측정된 바에 따르면 400 nm ~ 1050 nm 였다. 상기 빛의 조사 면적은 12 cm²였고, 빛의 조사 시간은 1 시간이었다. 상기 빛을 조사하는 동안 반응기 내부의 온도는 냉각기를 이용하여 30℃ 로 유지하였다.

[0092] 상기한 바와 같이, 1 시간 동안 빛을 조사하여 광촉매에 의한 물의 광분해 반응을 유도하였다. 본 실시예에서 물이 광분해 되면서 산화되어 산소가 발생하였으며, 상기 발생하는 산소의 부피를 통해 광촉매들의 효율을 비교할 수 있다. 상기 발생하는 산소의 부피는 상기 반응기의 입구 부분에 연결된 피펫에 온라인으로 연결된 가스 크로마토그래피(Younglin 6000 시리즈)를 이용하여 측정하였다. 상기 가스 크로마토그래피는 열 전도성 검출기(thermal conductivity detector, TCD)를 이용하여 50℃ 등온 온도 조건 하에서 작동되었다.

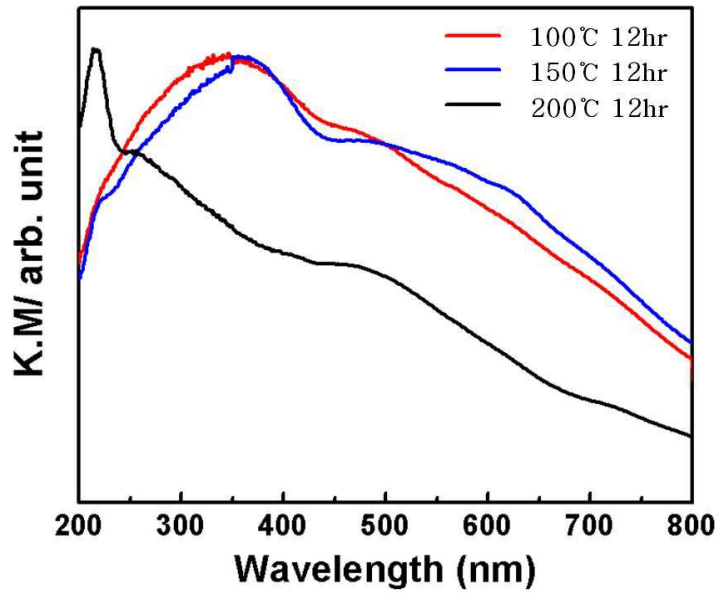
[0093] 본원에 따른 망간-크롬 층상이중수산화물의 광촉매 활성을 비교하기 위하여 종래 다른 광촉매제들을 이용하여 동일 조건 하에서 반응하여 광촉매 활성을 측정 비교하여 도 7에 나타내었다.

[0094] 도 7에 나타난 바와 같이, 본원에 따른 망간-크롬 층상이중수산화물은 광 조사 시간이 증가함에 따라 물의 산화에 의하여 발생하는 산소의 부피가 계속 현저하게 증가하였으나, 종래 Zn-Cr LDH, PbBi₂Nb₂O₉, λ-MnO₂, TaON, BiVO₄ 등은 광 조사 시간이 증가함에 따라 물의 산화에 의하여 발생하는 산소의 부피가 매우 낮았다. 이에, 본원에 따른 망간-크롬 층상이중수산화물이 종래 Zn-Cr LDH, PbBi₂Nb₂O₉, λ-MnO₂, TaON, BiVO₄ 등 보다 현저히 우수한 광촉매 활성을 가짐을 알 수 있다.

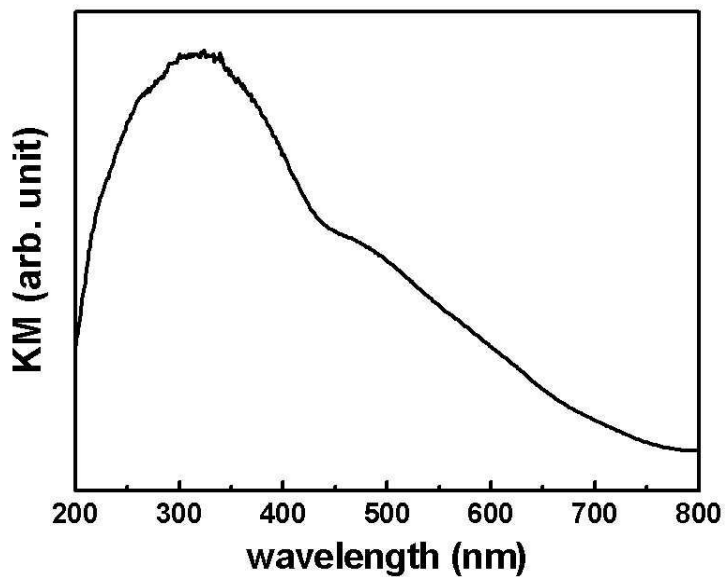
[0095] 상기에서는 본원의 바람직한 구현예 및 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 하기의 특허 청구의 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

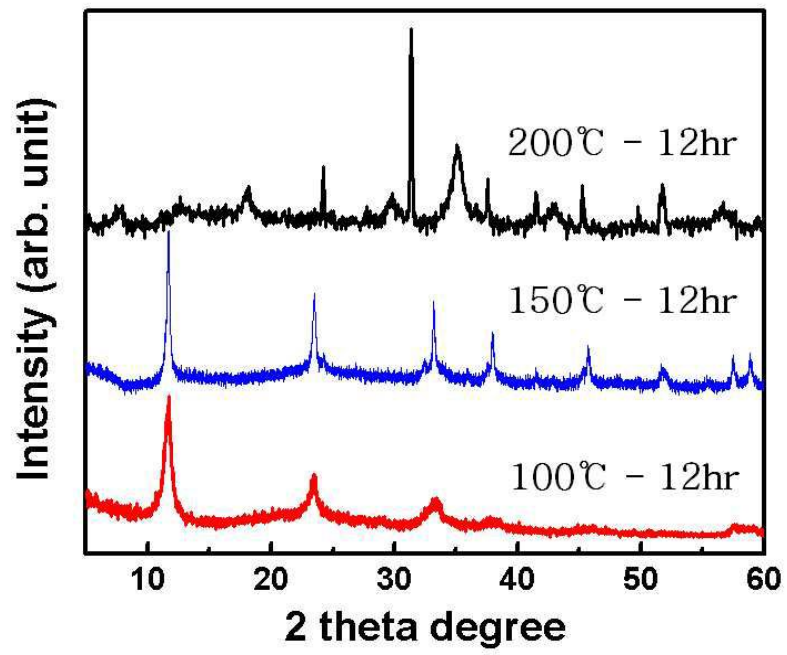
도면1



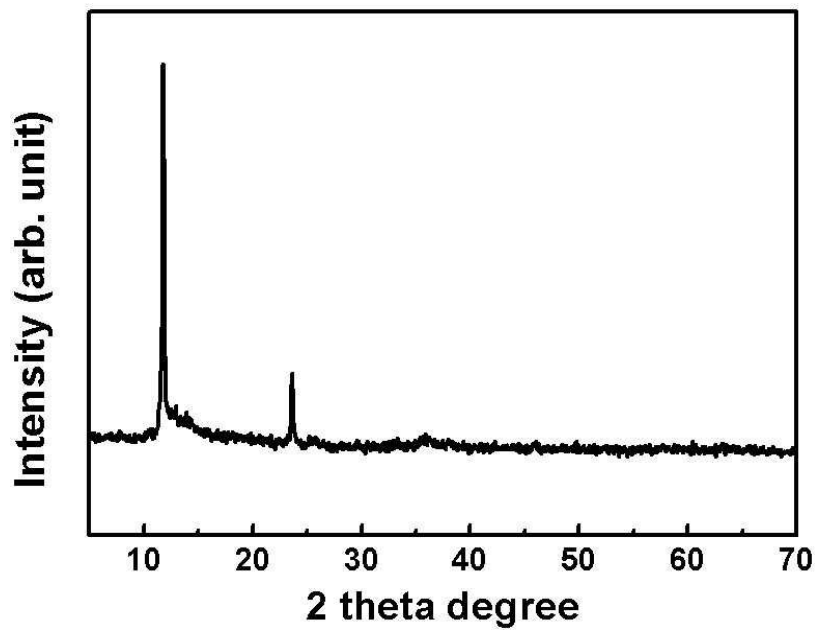
도면2



도면3

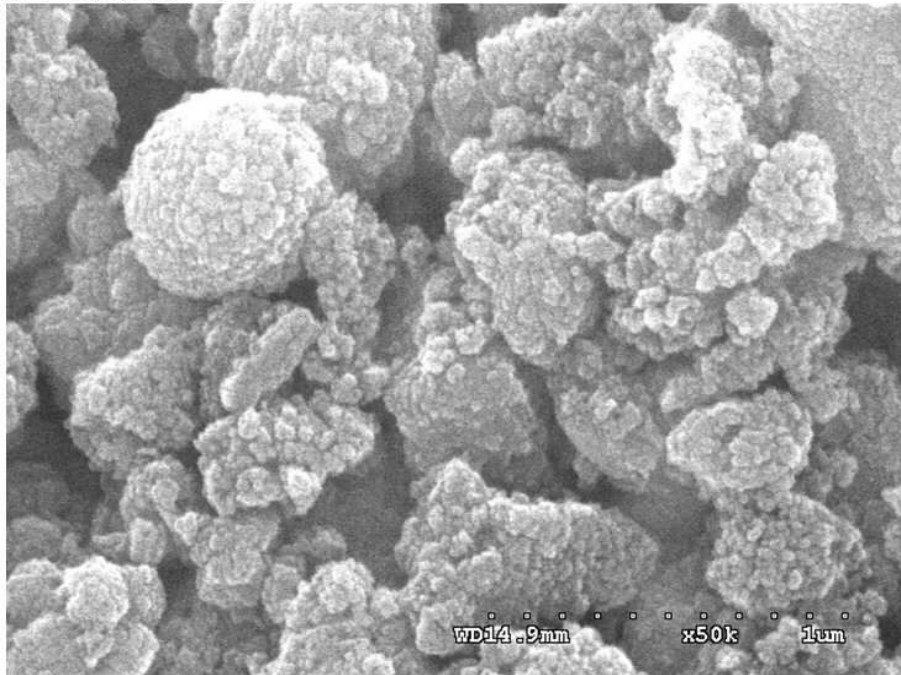


도면4



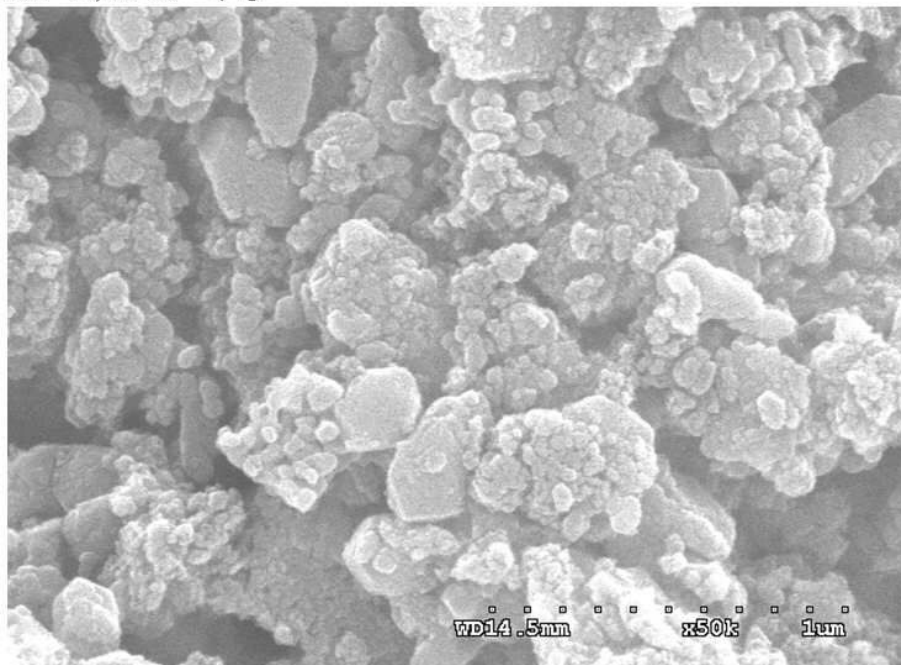
도면5a

100 °C, 12 hr 숙성



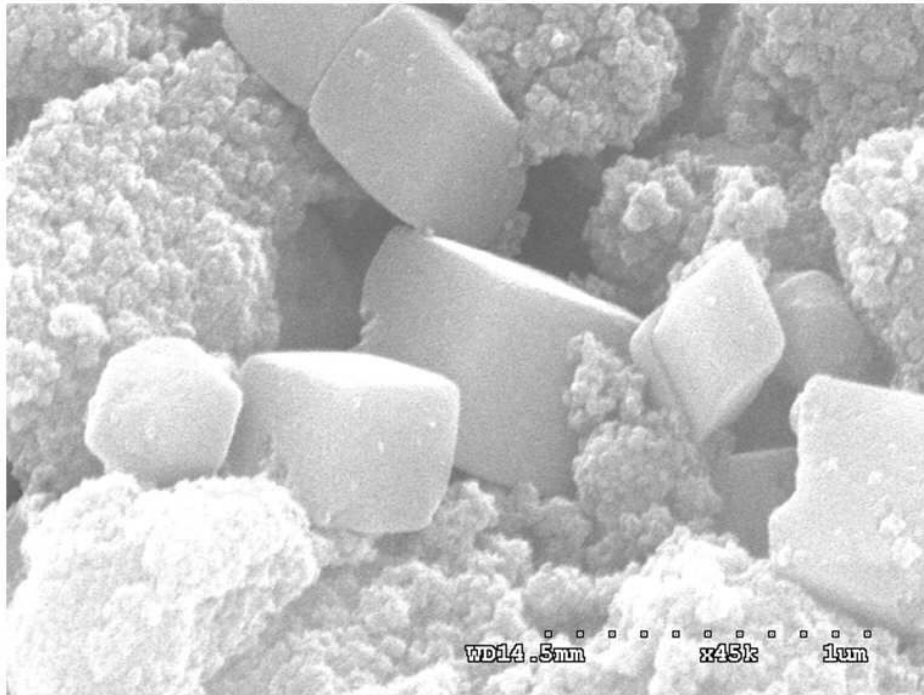
도면5b

150 °C, 12 hr 숙성



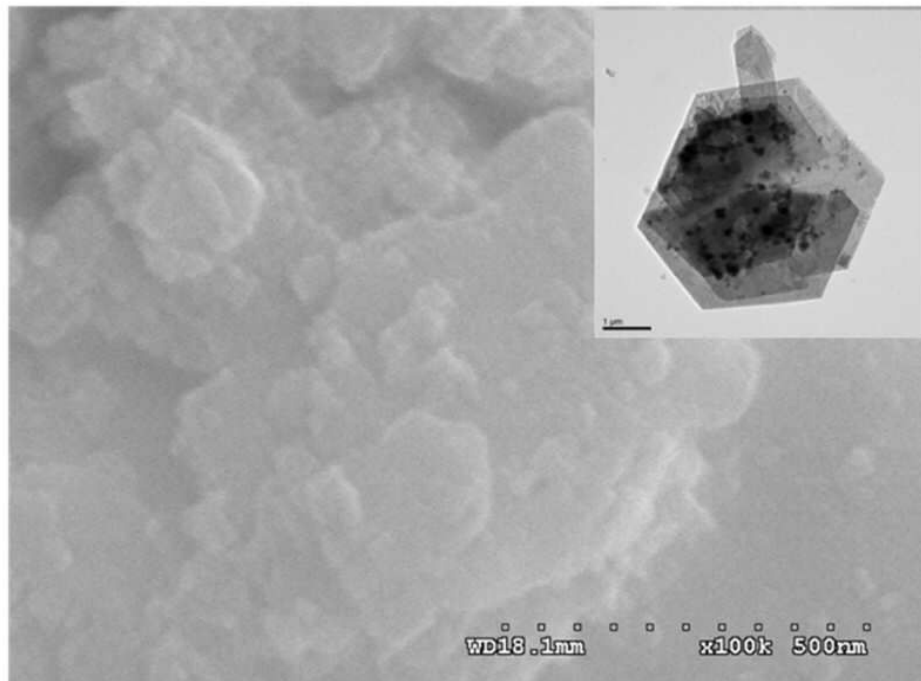
도면5c

200 °C, 12 hr 숙성



도면6

150°C, 3 일 숙성



도면7

