



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0122837
(43) 공개일자 2012년11월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 1/00 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)
B01J 27/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0045326
(22) 출원일자 2011년05월13일
심사청구일자 2011년05월13일
(30) 우선권주장
1020110040504 2011년04월29일 대한민국(KR)

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(72) 발명자
황성주
서울특별시 마포구 토정로 167, 해모로아파트 108동 1301호 (창전동)
군자카 자야반트 락스만
서울특별시 서대문구 이화여대길 52, 종합과학관 B동 372-2호 (대현동, 이화여자대학교)
김태우
경기도 수원시 팔달구 중부대로128번길 62 (인계동)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

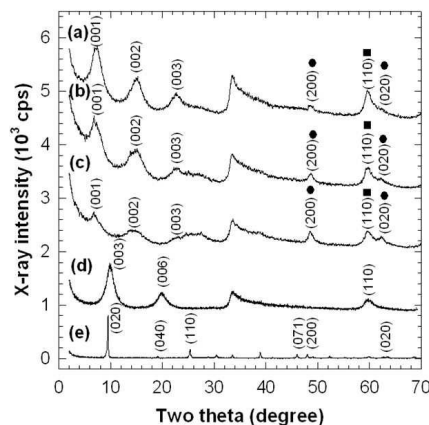
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 메조포러스 층상 나노하이브리드, 상기의 제조방법, 및 상기를 포함하는 광촉매

(57) 요약

서로 반대의 표면 전하를 가지는 금속 층상이중수산화물(Layered Double Hydroxide, LDH) 나노시트와 금속산화물 나노시트의 자기조립에 의하여 형성되며, 상기 자기조립된 나노시트들 사이에 형성된 메조기공(mesopore)을 포함하는 것인, 메조포러스 층상 나노하이브리드, 상기 메조포러스 층상 나노하이브리드의 제조방법, 및 상기 메조포러스 층상 나노하이브리드를 포함하는 광촉매에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 191-101-001

부처명 환경부

연구사업명 환경융합신기술개발사업

연구과제명 용액상 자기조립 및 화학증착법을 이용한 흡착-촉매기능성을 갖는 다공 표면 금속산화물 나노구조체의 저온 화학 합성법 개발

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2010.06.01 ~ 2011.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

서로 반대의 표면 전하를 가지는 금속 층상이중수산화물(Layered Double Hydroxide, LDH) 나노시트와 금속산화물 나노시트의 자기조립에 의하여 형성되며,

상기 자기조립된 나노시트들 사이에 형성된 메조기공(mesopore)을 포함하는 것인,

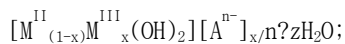
메조포러스 층상 나노하이브리드.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 금속 층상이중수산화물 나노시트는 하기 일반식 1로써 표현되는 금속 층상이중수산화물을 포함하는 것인, 메조포러스 층상 나노하이브리드:

[일반식 1]



상기 일반식 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 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 음이온이고,

$0 < x < 1$ 이고,

z 는 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 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 금속 양이온을 포함하고, 상기 M^{III} 은 Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 금속 양이온을 포함하는 것인, 메조포러스 층상 나노하이브리드.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 금속산화물 나노시트는 금속 산화물 반도체를 포함하는 것인, 메조포러스 층상 나노하이브리드.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 금속 산화물 반도체는 Ti, Ni, Cu, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Pd, Ga 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 산화물을 포함하는 것인, 메조포러스 층상 나노하이브리드.

청구항 6

제 2 항에 있어서,

상기 금속 층상이중수산화물 나노시트는 상기 일반식 1에 있어서 상기 M^{II} 는 Zn^{2+} 이고 상기 M^{III} 은 Cr^{3+} 이고 표면 양전하를 가지는 금속 층상이중수산화물($Zn-Cr-LDH$)을 포함하고, 상기 금속산화물 나노시트는 표면 음전하를 가지는 티탄 산화물 나노시트를 포함하는 것인, 메조포러스 층상 나노하이브리드.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 금속 층상이중수산화물 나노시트는 가시광을 흡수하는 것인, 메조포러스 층상 나노하이브리드.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

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

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 메조포러스 층상 나노하이브리드는 향상된 화학적 안정성을 가지는 것인, 메조포러스 층상 나노하이브리드.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 금속 층상이중수산화물과 상기 금속산화물 나노시트의 몰비는 1 : 0.1 내지 100인, 메조포러스 층상 나노하이브리드.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 메조포러스 층상 나노하이브리드를 포함하는, 광촉매.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 광촉매는 가시광을 흡수하는 것인, 광촉매.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

상기 광촉매는 가시광 조사 하에서 물 분해에 대한 촉매활성을 가지는 것인, 광촉매.

청구항 14

표면 전하를 가지는 금속 층상이중수산화물 나노시트를 함유하는 제 1 나노시트 분산액을 준비하고;

상기 금속 층상이중수산화물 나노시트와 반대의 표면 전하를 가지는 금속산화물 나노시트를 함유하는 제 2나노시트 분산액을 준비하고;

상기 제 1 나노시트 분산액과 상기 제 2 나노시트 분산액을 혼합하여 상기 금속 층상이중수산화물 나노시트와 상기 금속산화물 나노시트를 자기조립시킴으로써 메조포러스 층상 나노하이브리드를 형성하는 것;

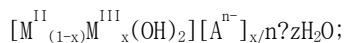
을 포함하는, 메조포러스 층상 나노하이브리드의 제조방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 금속 층상이중수산화물 나노시트는 하기 일반식 1로써 표현되는 금속 층상이중수산화물을 포함하는 것인, 메조포러스 층상 나노하이브리드의 제조방법:

[일반식 1]



상기 일반식 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 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 음이온이고,

$0 < x < 1$ 이고,

z 는 0.1 내지 15의 수임.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 M^{II} 는 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} 및 이들의 조합으로 구성된군으로부터 선택된 금속 양이온을 포함하고, 상기 M^{III} 은 Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} 및 이들의 조합으로 구성된군으로부터 선택된 금속 양이온을 포함하는 것인, 메조포러스 층상 나노하이브리드의 제조방법.

청구항 17

제 14 항에 있어서,

상기 금속산화물 나노시트는 금속 산화물 반도체를 포함하는 것인, 메조포러스 층상 나노하이브리드의

제조방법.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

상기 금속 산화물 반도체는 Ti, Ni, Cu, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Pd, Ga 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 산화물을 포함하는 것인, 메조포러스 층상 나노하이브리드의 제조방법.

청구항 19

제 15 항에 있어서,

상기 금속 층상이중수산화물 나노시트는 상기 일반식 1에 있어서 상기 M^{II} 는 Zn^{2+} 이고 상기 M^{III} 은 Cr^{3+} 이고 표면 양전하를 가지는 금속 층상이중수산화물($Zn-Cr-LDH$)을 포함하고, 상기 금속산화물 나노시트는 표면 음전하를 가지는 티탄 산화물 나노시트를 포함하는 것인, 메조포러스 층상 나노하이브리드의 제조방법.

청구항 20

제 14 항에 있어서,

상기 금속 층상이중수산화물과 상기 금속산화물 나노시트의 몰비는 1 : 0.1 내지 10인, 메조포러스 층상 나노하이브리드의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본원은, 층상 이중 수산화물 및 층상 금속 산화물을 포함하는 메조포러스 층상 나노하이브리드, 상기의 제조방법, 및 상기를 포함하는 광촉매에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 태양 에너지는 유망한 재생 가능한 에너지원 중 하나이며, 화석 연료를 대체할 수 있고 지속 가능한 에너지에 대한 증가하는 세계적 수요를 만족시킬 수 있다. 상기 태양 에너지를 수확하기 위한 가장 효과적인 접근 중 하나인 반도체 광촉매에 의한 H_2 와 O_2 분자의 광유도적 생산이다. 많은 양의 연구에도 불구하고, 지금까지 개발된 무기 광촉매의 대부분은 그들의 큰 밴드갭 에너지, 낮은 광안정성, 및 양성자의 환원과 옥사이드 이온의 산화에 대한 부적합한 대역 위치 때문에, 가시광-유도 물분해(water splitting)에 적합하지 않다.

[0003] 상기 물질들의 결점을 극복하기 위해, 두 종류 광촉매를 하이브리드 시키려는 시도가 이루어졌다. 일 예에 있어서, $CdS-TiO_2$ 하이브리드 시스템은 좁은 밴드갭 CdS 성분을 이용하여 가시광을 수확할 수 있고, CdS 내의 광발생된 전자는 넓은 밴드갭 TiO_2 성분 내로 이동한다. 그러한 전자 이동은 전자-정공 재결합의 감소 및 CdS 의 광촉매 활성의 향상을 유도한다.

[0004] 혼성화(hybridization)뿐만 아니라, 나노구조의 형성은 반도체 재료의 광촉매 활성을 향상하기 위한 대안적 방법을 제공할 수 있다. 많은 저-차원 나노구조 반도체 재료가 설계되었고 H_2 또는 O_2 가스의 생성을 위한 광촉매로서 연구되었다. 상기 나노구조 반도체에 대한 연구 관심은 2D 나노구조 무기 고체로 확장되었다.

[0005] 그래핀에 대한 무기 동족체로서 몇몇의 박리된 적층된 금속 산화물 나노시트는 유기 오염 분자의 광산화물 위한, 그리고 H_2 가스의 광생성을 위한 광촉매로서 적용 가능하다. 적층된 금속 산화물과 비교하여, 층상 이중 수산화물 또는 LDH (Layered Double Hydroxide)와 같은 적층된 금속 수산화물은 광촉매로서 아직 많은 연구가

이루어지지 않고 있다.

[0006] Zn-Cr-LDH 물질의 높은 광촉매 활성에 대한 최근 보고는, 광촉매로서 LDH 상(phase)의 응용에 대한 연구 관심을 환기시킨다. 가시광-유도 O_2 생성을 위한 상기 Zn-Cr-LDH 화합물의 높은 광촉매 효율 및 높은 양자 수득률을 고려할 때, 상기 물질은 새로운 효율적 광촉매의 연구를 위해 유용한 디딤돌의 역할을 한다. 뿐만 아니라, 4개의 전자의 수반을 요구하는 O_2 분자의 광유도 생성에서의 어려움은 유용한 광촉매로서 상기 LDH 물질의 유효성을 증가시킨다. 다른 반도체와의 혼성화에 의해, 상기 Zn-Cr-LDH 상의 광촉매 활성은 전자 및 정공의 생존시간(lifetime)의 증가를 통해 더 증가할 것이라고 예상된다.

[0007] 한편, 화학적 안정성의 개선은 상기 LDH 상의 응용 분야를 확장하는 데 있어서 매우 중요하다. LDH 및 적층된 티탄 산화물(titanium oxide)의 박리된 나노시트가 반대 층 전하를 소유하기 때문에, 2 종류의 나노시트로 구성된 층상 정렬된 나노하이브리드는 정전기적으로-유도된 자기조립(self-assembly)에 의해 합성될 수 있다. 저차원 나노구조 재료로 구성되는 다양한 타입의 하이브리드 광촉매가 보고되었지만, 본 발명자는 직접적으로 혼성화된 두 종류의 무기 2D 나노시트들을 포함하여 형성된 이종적층된(heterolayered) 가시광 활성 광촉매의 합성에 대한 보고를 발견하지 못하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본원은, 무기 2D 나노시트들 사이의 정전기적 인력에 의한 자기조립을 통하여 제적층되어 형성된 메조포러스 층상 나노하이브리드로서 화학적 안정성이 향상된 메조포러스 층상 나노하이브리드, 상기 메조포러스 층상 나노하이브리드의 제조 방법, 및 상기 메조포러스 층상 나노하이브리드를 포함하는 광촉매를 제공하고자 한다.

[0009] 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

[0010] 본원의 일 측면은, 서로 반대의 표면 전하를 가지는 금속 층상이중수산화물(Layered Double Hydroxide, LDH) 나노시트와 금속산화물 나노시트의 자기조립에 의하여 형성된, 메조포러스 층상 나노하이브리드(Mesoporous Layer-by-Layer Nanohybrid)를 제공할 수 있다.

[0011] 본원의 다른 측면은, 서로 반대의 표면 전하를 가지는 금속 층상이중수산화물 나노시트와 금속산화물 나노시트를 정전기적 유도-자기조립에 의해 층상 정렬하는 것을 포함하는, 상기 본원에 따른 메조포러스 층상 나노하이브리드의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0012] 본원의 또 다른 측면은, 상기 본원에 따른 메조포러스 층상 나노하이브리드를 포함하는 광촉매를 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0013] 서로 반대의 표면 전하를 가지는 금속 층상이중수산화물(Layered Double Hydroxide, LDH) 나노시트와 금속산화물 나노시트의 자기조립에 의하여 형성된 본원에 따른 상기 메조포러스 층상 나노하이브리드는 우수한 화학적 안정성을 가지며 가시광-유도 물 분해를 통한 O_2 생성에 대한 높은 광촉매 활성을 가진다. 본원에 따른 상기 메조포러스 층상 나노하이브리드는 상기 두 개의 구성 2D(2차원) 나노시트들 사이에 효과적 전자 커플링을 보여주는, 가시광의 강한 흡수 및 현저하게 감소된 발광(photoluminescence) 신호를 보여준다. 상기 2D 무기 나노시트들 사이에서 자기조립은 높은 다공성 적층 구조의 형성을 유도하며, 상기의 다공도는 적층된 금속 층상이중수산화물 나노시트와 금속산화물 나노시트 비율을 변경함으로써 제어 가능하다.

[0014] 본원에 따른 상기 메조포러스 층상 나노하이브리드는 순수한 금속 층상이중수산화물에 비하여 우수한 광촉매 활성을 가지며, 특히 가시광 조사 하에서 물 분해를 통한 산소 생성을 위한 광촉매로서 우수한 활성을 가진다.

[0015] 본원에 있어서, 상기 무기 2D 나노시트들 사이에 층상 정렬된 조립이 성분 반도체의 광촉매 활성을 향상시킴에 있어서뿐만 아니라 향상된 화학적 안정성을 가진 신규 다공성 LDH-기재 하이브리드 물질을 합성시킴에 있어서 상당히 효과적이라는 것을 명확하게 입증될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 본원의 일 실시예에 따른 (a) ZCT-1, (b) ZCT-2, 및 (c) ZCT-3의 ZCT 나노하이브리드, (d) 상기 순수 Zn-Cr-LDH, 및 (e) 양성자화된 적층된 티탄 산화물의 분말 XRD 패턴이다: 상기 데이터(a-c)에서, 원 및 사각형은 각각, 박리된 티탄 산화물 나노시트 및 Zn-Cr-LDH 나노시트의 면-내 브래그 반사를 나타낸다.
- 도 2는 본원의 일 실시예에 따른 박리된 Zn-Cr-LDH 나노시트의 콜로이드 분산액의 (a) 틸드현상 사진 이미지 및 (b) 제타 포텐셜 커브, 및 박리된 Zn-Cr-LDH 나노시트의 (c) HR-TEM 이미지 및 (d) SAED 패턴이다.
- 도 3은 본원의 일 실시예에 따른 (a) ZCT-1 나노하이브리드의 HR-TEM 단면 이미지 및 (b) 상기의 확대된 이미지 및 구조적 모델을 나타낸다.
- 도 4는 본원의 일 실시예에 따른 (a) ZCT-1, (b) ZCT-2, 및 (c) ZCT-3 각각의 FE-SEM 이미지이다.
- 도 5는 본원의 일 실시예에 따른 EDS 원소 맵 및 (a) ZCT-1, (b) ZCT-2, 및 (c) ZCT-3 의 FE-SEM 이미지(중앙)이다.
- 도 6은 본원의 일 실시예에 따른 (a) ZCT-1, (b) ZCT-2, (c) ZCT-3 의 Ti K-엣지(왼쪽), Cr K-엣지(중앙), 및 Zn K-엣지(오른쪽) 각각의 XANES 스펙트럼으로서, (d) 상기 양성자화된 적층된 티탄 산화물/Zn-Cr-LDH/Zn-Cr-LDH, (e) 아나타아제 $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$, 및 (f) 루타일 $\text{TiO}_2/\text{CrO}_3$ 의 기준 스펙트럼과 비교되어 있다.
- 도 7은 본원의 일 실시예에 따른 (a) N_2 흡착-탈착 등온선, 및 (b) ZCT-1 (원), ZCT-2 (삼각형), 및 ZCT-3 (정사각형)의 기공 사이즈 분포 곡선이다.
- 도 8은 본원의 일 실시예에 따른 ZCT-1 (실선), ZCT-2 (점선), ZCT-3 (점-대쉬선), 순수 Zn-Cr-LDH (원), 및 세슘 티타네이트(삼각형)의 확산 반사 UV-vis 스펙트럼 (상기 반사율 R의 Kubelka-Munk 함수로서 플롯됨)이다.
- 도 9는 본원의 일 실시예에 따른 (A) ZCT-1 (실선), ZCT-2 (점선), ZCT-3 (점-대쉬선), 순수 Zn-Cr-LDH (원), 및 양성자화된 적층된 티탄 산화물 (삼각형)의 PL 스펙트럼이고, (B) ZCT 나노하이브리드의 밴드 구조 및 전이된 전자의 전자이동에 대한 개략적 모델이다.
- 도 10은 본원의 일 실시예에 따른 (A) (a) ZCT-1, (b) ZCT-2, 및 (c) ZCT-3 각각에 의한 가시광 조사 ($\lambda > 420 \text{ nm}$) 하에서 O_2 기체의 시간-의존 광생성(완쪽)을 나타내며, (d) 순수 Zn-Cr-LDH 및 (e) 적층된 세슘 티타네이트에 의한 데이터와 비교되어 있다 (10 mmol AgNO_3 이 전자 스캐빈저로서 사용되었다); (B) ZCT-1 나노하이브리드 (정사각형) 및 순수 Zn-Cr-LDH (원)로부터 용해된 아연 농도의 시간-의존 변화를 나타내는 그래프이다 (오른쪽).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.
- [0018] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0019] 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. 본원 명세서 전체에서 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. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0020] 본원에서 "나노시트"의 표현은 층상구조를 가지는 금속 층상이중수산화물 또는 적층된 구조를 가지는 금속산화물이 각 층(layer)이 낱장 상태로 용매에 분산된 상태를 의미한다
- [0021] 본원에서 "메조포러스 층상 나노하이브리드"의 용어는 금속 층상이중수산화물 나노시트와 금속산화물 나노시트가 자기조립에 의한 혼성화(hybridization) 과정을 통하여 재적층되어 형성된 메조기공을 가지는 2차원 또는 3

차원의 다공성 혼성체를 의미한다.

- [0022] 본원에서 "카드집 형태(house-of-card form)"의 용어는 점토 등에서 볼 수 있는 것과 같이 층상 구조물이 쌓여 평균 0.1 내지 1,000 nm 범위, 또는 0.1 내지 500 nm 범위 또는 0.1 내지 100 nm 범위, 또는 1 내지 50 nm 범위의 메조기공을 가진 구조를 가진 3차원 구조체를 의미한다.
- [0023] 본원의 일 측면은, 서로 반대의 표면 전하를 가지는 금속 층상이중수산화물(Layered Double Hydroxide, LDH) 나노시트와 금속산화물 나노시트의 자기조립에 의하여 형성되며, 상기 자기조립된 나노시트들 사이에 형성된 메조기공(mesopore)을 포함하는 것인, 메조포러스 층상 나노하이브리드를 제공할 수 있다.
- [0024] 일 구현예에 있어서, 상기 금속 층상이중수산화물 나노시트는 하기 일반식 1로써 표현되는 금속 층상이중수산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:
- [0025] [일반식 1]
- [0026] $[M^{II}_{(1-x)}M^{III}_x(OH)_2][A^{n-}]_{x/n}zH_2O$;
- [0027] 상기 일반식 1에 있어서,
- [0028] M^{II} 는 +2가의 금속 양이온이고,
- [0029] M^{III} 은 +3가의 금속 양이온이며,
- [0030] A^{n-} 는 수산화 이온(OH^-), 질산 이온(NO_3^-), PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$ 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 음이온이고,
- [0031] $0 < x < 1$ 이고,
- [0032] z 는 0.1 내지 15의 수임.
- [0033] 상기 금속 층상이중수산화물은 +2가와 +3가의 금속이온으로 이루어진 층상구조를 가지고 위 식에서 +2가 금속이온의 일부가 +3가 이온으로 치환되어 금속 이중수산화염이 양전하를 띠고 있게 된다. 따라서 물질 전체의 전하를 중성으로 유지하기 위하여 층간의 공간에 음이온(A^{n-})이 안정화되게 된다. 이러한 층상 금속 이중수산화염은 일반적으로 수용액상에서의 침전 반응이나 침전-이온 교환 반응으로 합성할 수 있다.
- [0034] 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 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 금속 양이온을 포함하고, 상기 M^{III} 은 Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 금속 양이온을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0035] 일 구현예에 있어서, 상기 금속산화물 나노시트는 금속 산화물 반도체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 금속 산화물 반도체는 Ti, Ni, Cu, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Pd, Ga 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0036] 일 구현예에 있어서, 상기 금속 층상이중수산화물 나노시트는 상기 일반식 1에 있어서 상기 M^{II} 는 Zn^{2+} 이고 상기 M^{III} 은 Cr^{3+} 이고 표면 양전하를 가지는 금속 층상이중수산화물($Zn-Cr-LDH$)을 포함하고, 상기 금속산화물 나노시트는 표면 음전하를 가지는 티탄 산화물 나노시트를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0037] 일 구현예에 있어서, 본원의 상기 메조포러스 층상 나노하이브리드는 서로 다른 밴드갭을 갖는 두 가지 반도체 화합물을 혼성화시킴으로써 밴드갭을 조절하여 가시광 응답성, 비표면적 및 화학적 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0038] 넓은 밴드갭을 갖는 금속산화물 나노시트에 더 작은 밴드갭을 갖는 금속 층상이중수산화물 나노시트를 혼성화시킴으로써 밴드갭을 조절하는 것에 기초한다. 즉, 상기 두 물질을 조합한 후 적절한 조건 하에서의 열처리를 통해 공유결합을 생성시킴으로써 밴드갭 내에 불순물 준위를 유도하여 가시광 응답성을 부여한다. 예를 들어, 티탄 산화물과 가시광 응답성을 지니는 작은 밴드갭을 가지는 $Zn-Cr-LDH$ 졸 입자와의 혼성화의 경우, 이러한 혼성화된 화합물들은 티탄 산화물보다 작은 밴드갭 에너지 및 더 낮은 위치의 원자가 밴드를 가지기 때문에 가시광 조사 시 이들 졸 입자의 가전자대(valence band)에서 전도대(conduction band)로의 전자전이에 의해 원자가

밴드에 정공(hole)이 생성되게 된다. 이들 정공은 쉽게 더 높은 에너지를 갖는 티탄 산화물의 가전자대로 이동할 수 있다. 따라서, 상기 혼성화된 화합물은 전자(electron)와 정공의 재결합 반응을 최소화할 수 있으므로 보다 효과적으로 물 또는 유기물을 분해하는데 이용될 수 있다. 뿐만 아니라 층간에 안정화된 전이금속 나노졸입자는 입자 자체의 화학적 안정성이 크게 향상될 것으로 예측되며, 더욱이 이러한 물질은 다공성을 갖는 가교화 구조를 가짐으로써 보다 뛰어난 물 분해와 유기물 분해 특성을 보일 것으로 기대된다.

[0039] 일 구현예에 있어서, 상기 금속 층상이중수산화물 나노시트는 가시광을 흡수할 수 있는 금속 층상이중수산화물을 포함하는 것이라면 특별히 제한없이 사용 가능하며, 예를 들어, 상기 금속 층상이중수산화물 나노시트는 상기 일반식 1로써 표시되는 금속 층상이중수산화물로부터 적의 선택되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0040] 일 구현예에 있어서, 상기 티탄 산화물 나노시트는 층상구조를 가지는 것으로서, 예를 들어, $\text{Cs}_y\text{Ti}_{2-y/4}\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{CsTi}_5\text{O}_{12}$, KTiNbO_5 , $\text{CsTi}_2\text{NbO}_7$, KTi_3NbO_9 , $\text{K}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 티탄 산화물로서 $\text{Cs}_y\text{Ti}_{2-y/4}\text{O}_4$ 를 사용할 경우, y의 수치는 층상구조가 세습 이온과 전하 균형을 유지할 수 있는 지를 결정하는 중요한 요소로서, y는 0.67 내지 0.73의 범위인 것이 바람직하며, y가 0.67인 경우에 층상 구조를 유지하는 것이 더욱 양호하여 더욱 바람직할 수 있다.

[0041] 일 구현예에 있어서, 서로 반대 표면 전하를 가지는 상기 금속 층상이중수산화물 나노시트와 상기 금속산화물 나노시트는 정전기적 유도에 의한 자기조립을 통하여 서로 혼성화되어 재적층됨으로써 다공성 2차원 층상구조 또는 카드집 형태(house-of-card form)의 3차원 층상 구조를 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 카드집 형태의 경우 구조 내부공간에 평균 0.1 내지 1,000 nm 범위, 또는 0.1 내지 500 nm 범위 또는 0.1 내지 100 nm 범위, 또는 1 내지 50 nm 범위의 메조기공이 형성된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0042] 일 구현예에 있어서, 상기 금속 층상이중수산화물과 상기 금속산화물 나노시트의 몰비는 1 : 0.1 내지 100 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 금속 층상이중수산화물과 상기 금속산화물 나노시트의 몰비는 1 : 0.1 내지 100, 또는 1 : 0.1 내지 50, 또는 1 : 0.1 내지 30, 또는 1 : 0.1 내지 20, 또는 1 : 0.1 내지 10 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 일 실시예에 있어서, 상기 금속 층상이중수산화물과 상기 금속산화물 나노시트의 몰비는, 예를 들어, Zn-Cr-LDH와 상기 금속 층상이중수산화물 나노시트와 티탄 산화물과 같은 상기 금속 산화물 나노시트 간의 전하 균형 (1:0.91), 면적 균형 (1:1.46) 및/또는 중간체 조성 (1:1.16)에 기초하여 상기 나노시트의 층상 재적층을 조정하기 위해 변경될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0043] 본원의 다른 측면은, 상기 본원에 따른 메조포러스 층상 나노하이브리드를 포함하는 광촉매를 제공할 수 있다.

[0044] 일 구현예에 있어서, 상기 광촉매는 가시광을 흡수하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0045] 다른 구현예에 있어서, 상기 광촉매는 가시광 조사 하에서 물 분해에 대한 촉매활성을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0046] 상기 광촉매는 물 분해를 통해 수소 기체를 생성하거나 환경오염의 원인인 유기물들을 분해하는데 유용하게 이용될 수 있으며, 상기 광촉매는 화학적으로 안정하고, 비표면적이 크며, 광촉매 활성이 뛰어난 가시광 활성을 갖는다.

[0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 양(positive)으로 하전된 Zn-Cr-LDH 2D 나노시트의 층상 정렬 및 음으로 하전된 적층된 티탄 산화물 2D 나노시트는 가시광-유도 O_2 생성에 대한 우수한 광촉매 활성 및 향상된 화학적 안정성을 가진 메조포러스 이중적층된 ZCT(Zn-Cr-LDH) 나노하이브리드를 제조할 수 있다. 상기 수득된 이중적층된 나노하이브리드는 가시광 수확 능력 및 높은 다공성 구조를 보유하고 있으며, 이것은, 상기 성분 나노시트 및 상기 적층된 결정의 카드집 형태 적층 사이에 전자 커플링에 각각 기인될 수 있다. 적층된 티탄 산화물에 의한 상기 LDH 격자의 보호의 결과로서, 상기 Zn-Cr-LDH의 화학적 안정성은 상당히 향상된다. 화학적 조성에 상관없이, 상기 ZCT(Zn-Cr-LDH) 나노하이브리드는 순수 Zn-Cr-LDH 및 적층된 티탄 산화물의 활성보다 월등한 가시광 하에서 O_2 생성에 대한 매우 효과적인 광촉매 활성을 나타낸다. 상기 이중적층된 물질의 정렬은 성분 나노시트의 가시광-유도 광촉매 활성을 최적화하는 것에 있어서 상당히 중요하다. 그러한 잘-정렬된 이중층 구조는 전하-균형된 조성을 가진 두 개의 반대로 하전된 나노시트들 간의 혼성화에 의해 제조될 수 있다.

- [0048] 순수 Zn-Cr-LDH 상(phase)이 가장 효율적인 가시광 광촉매 중의 하나인 것을 고려하면, 더 향상된 광촉매 활성을 가진 본원의 일 구현예에 따른 ZCT(Zn-Cr-LDH)나노하이브리드는 가시광-유도 O_2 생성에 적용할 수 있는 최고 광촉매 물질로 유용하다.
- [0049] 본원에 있어서, 향상된 화학적 안정성을 가지는 매우 효율적인 가시광 활성 광촉매를 개발함에 있어서 양이온성 및 음이온성 무기 2D 나노시트들 사이의 혼성화를 유용하게 적용할 수 있다.
- [0050] 본원의 또 다른 측면은, 상기 본원에 따른 메조포러스 층상 나노하이브리드의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0051] 상기 본원에 따른 메조포러스 층상 나노하이브리드의 제조방법은, 하기를 포함할 수 있다:
- [0052] 표면 전하를 가지는 금속 층상이중수산화물 나노시트를 함유하는 제 1 나노시트 분산액을 준비하고;
- [0053] 상기 금속 층상이중수산화물 나노시트와 반대의 표면 전하를 가지는 금속산화물 나노시트를 함유하는 제 2나노시트 분산액을 준비하고;
- [0054] 상기 제 1 나노시트 분산액과 상기 제 2 나노시트 분산액을 혼합하여 상기 금속 층상이중수산화물 나노시트와 상기 금속산화물 나노시트를 자기조립시킴으로써 메조포러스 층상 나노하이브리드를 형성하는 것.
- [0055] 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 나노시트 분산액은 가시광을 흡수할 수 있는 금속 층상이중수산화물 나노시트를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 제 1 나노시트 분산액은 하기 일반식 1로써 표현되는 금속 층상이중수산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:
- [0056] [일반식 1]
- [0057] $[M^{II}_{(1-x)}M^{III}_x(OH)_2][A^{n-}]_x/n?zH_2O$;
- [0058] 상기 일반식 1에 있어서,
- [0059] M^{II} 는 +2가의 금속 양이온이고,
- [0060] M^{III} 은 +3가의 금속 양이온이며,
- [0061] A^{n-} 는 수산화 이온(OH^-), 질산 이온(NO_3^-), PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$ 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 음이온이고,
- [0062] $0 < x < 1$ 이고,
- [0063] z 는 0.1 내지 15의 수임.
- [0064] 일 구현예에 있어서, 상기 일반식 1에 있어서 상기 M^{II} 는 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 금속 양이온을 포함하고, 상기 M^{III} 은 Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 금속 양이온을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0065] 상기 금속 층상이중수산화물은 +2가와 +3가의 금속이온으로 이루어진 층상구조를 가지고 위 식에서 +2가 금속이온의 일부가 +3가 이온으로 치환되어 금속 이중수산화염이 양전하를 띠고 있게 된다. 따라서 물질 전체의 전하를 중성으로 유지하기 위하여 층간의 공간에 음이온(A^{n-})이 안정화되게 된다. 이러한 층상 금속 이중수산화염은 일반적으로 수용액상에서의 침전 반응이나 침전-이온 교환 반응으로 합성할 수 있다.
- [0066] 예를 들어, 상기 일반식 1로써 표현되는 금속 층상이중수산화물은, i) M^{II} 금속전구체 및 M^{III} 금속전구체를 극성용매에서 공침시켜 상기 일반식 $[M^{II}_{(1-x)}M^{III}_x(OH)_2][A^{n-}]_x/n?zH_2O$ 의 벌크상 층상 금속 이중수산화염을 제조하는 단계; 및, ii)상기 층상 금속 이중수산화 염을 1-butanol, 1-hexanol, 1-octanol, 1-decanol, CCl_4 , xylene 및 $HCONH_2$ (Formamide)로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 용매와 반응시켜 양이온 표면 전하를 갖는 층상 금속 이중수산화염의 형태로 용해하는 단계를 포함하는 방법으로 제조될 수 있다.

- [0067] 상기 공침단계는 통상 질산칼슘($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)과 같은 +2가의 금속염과 질산철($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)과 같은 +3가의 금속염을 탄산이온이 없는 증류된 물에 용해한 후 NaOH의 염기성 수용액을 가하여 이들의 pH를 12 ± 0.2 로 조절한 후 실온에서 교반하며 6시간 내지 7일, 바람직하게는 1일 내지 4일 동안 공침반응을 통해 층상구조의 금속이중수산화물을 형성하게 된다. 반응하지 않고 남은 여분의 원소는 원심분리와 세척 및 건조과정을 거쳐 제거할 수 있다.
- [0068] 상기 일반식 1로써 표현되는 금속 층상이중수산화물은, 상기 공침단계를 거친 후, 상기 층상 금속 이중수산화물을 1-butanol, 1-hexanol, 1-octanol, 1-decanol, CCl_4 , xylene 및 HCONH_2 (Formamide)로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 용매와 반응시켜 양이온 표면 전하를 갖는 층상 금속 이중수산화물의 형태로 용해하는 단계(박리화)를 통하여 나노시트 형태로 제조될 수 있다. 상기 용매의 종류는 상기 층상금속 이중수산화물을 용해할 수 있는 것이면 제한되는 것은 아니나, 1-butanol, 1-hexanol, 1-octanol, 1-decanol, CCl_4 , xylene 및 HCONH_2 (Formamide)로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상이 효과적으로 박리화를 할 수 있으며, 그 중 특히 포름아미드가 가장 바람직하다.
- [0069] 일 구현예에 있어서, 상기 제2 나노시트 분산액은 금속 산화물 반도체를 포함하는 금속 산화물 나노시트를 함유하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 금속 산화물 반도체는 Ti, Ni, Cu, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Pd, Ga 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0070] 일 구현예에 있어서, 상기 금속 층상이중수산화물 나노시트는 상기 일반식 1에 있어서 상기 M^{II} 는 Zn^{2+} 이고 상기 M^{III} 은 Cr^{3+} 이고 표면 양전하를 가지는 금속 층상이중수산화물(Zn-Cr-LDH)을 포함하고, 상기 금속산화물 나노시트는 표면 음전하를 가지는 티탄 산화물 나노시트를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0071] 일 구현예에 있어서, 상기 티탄 산화물 나노시트는 층상구조를 가지는 적층된 티타네이트로부터 박리화되어 형성될 수 있으나, 이에 제한되는 것을 아니다. 예를 들어, 상기 티탄 산화물 나노시트는 $\text{Cs}_y\text{Ti}_{2-y/4}\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{CsTi}_5\text{O}_{12}$, KTiNbO_5 , $\text{CsTi}_2\text{NbO}_7$, KTi_3NbO_9 , 또는 $\text{K}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ 와 같은 적층된 티타네이트를 박리화시켜 수득될 수 있다. 예를 들어, $\text{Cs}_y\text{Ti}_{2-y/4}\text{O}_4$ 를 사용할 경우, y의 수치는 층상구조가 세습 이온과 전하 균형을 유지할 수 있는 지를 결정하는 중요한 요소로서, y는 0.67 내지 0.73의 범위인 것이 바람직하며, y가 0.67인 경우에 층상 구조를 유지하는 것이 더욱 양호하여 더욱 바람직할 수 있다.
- [0072] 상기 본원에 따른 제조 방법에 있어서, 상기 제 1 나노시트 분산액과 상기 제 2 나노시트 분산액을 혼합하여 상기 금속 층상이중수산화물 나노시트와 상기 금속산화물 나노시트를 자기조립시킴으로써 메조포러스 층상 나노하이드리드를 형성할 수 있다. 예를 들어, 서로 반대 표면 전하를 가지는 상기 금속 층상이중수산화물 나노시트와 상기 금속산화물 나노시트는 정전기적 유도에 의한 자기조립을 통하여 서로 혼성화되어 제적층됨으로써 다공성 2차원 층상구조 또는 카드집 형태(house-of-card form)의 3차원 층상 구조를 가지는 메조포러스 층상 나노하이드리드를 형성할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 카드집 형태의 경우 구조 내부공간에 평균 0.1 내지 1,000 nm 범위, 또는 0.1 내지 500 nm 범위 또는 0.1 내지 100 nm 범위, 또는 1 내지 50 nm 범위의 메조기공이 형성된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0073] 일 구현예에 있어서, 상기 금속 층상이중수산화물과 상기 금속산화물 나노시트의 몰비는 1 : 0.1 내지 100 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 금속 층상이중수산화물과 상기 금속산화물 나노시트의 몰비는 1 : 0.1 내지 100, 또는 1 : 0.1 내지 50, 또는 1 : 0.1 내지 30, 또는 1 : 0.1 내지 20, 또는 1 : 0.1 내지 10 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 일 실시예에 있어서, 상기 금속 층상이중수산화물과 상기 금속산화물 나노시트의 몰비는, 예를 들어, Zn-Cr-LDH 와 상기 금속 층상이중수산화물 나노시트와 티탄 산화물과 같은 상기 금속 산화물 나노시트 간의 전하 균형 (1:0.91), 면적 균형 (1:1.46) 및/또는 중간체 조성 (1:1.16)에 기초하여 상기 나노시트의 층상 재적층을 조정하기 위해 변경될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0074] 이하, 실시예와 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본원이 이러한 실시예와 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0075] [실시예]

[0076] <제조>

[0077] 적층된 세슘 티타네이트, $\text{Cs}_{0.67}\text{Ti}_{1.83}\square_{0.17}\text{O}_4$ [여기서, $\square$ 는 결함(vacancy)을 나타냄]는 및 상기의 양성자화된 유도체, $\text{H}_{0.67}\text{Ti}_{1.83}\square_{0.17}\text{H}_2\text{O}$ [여기서, $\square$ 는 결함(vacancy)을 나타냄]는 각각 종래의 고체 상태 반응 및 연속되는 1 M HCl 처리에 의해 합성되었다. 이전에 보고된 것처럼(Sasaki, T.; Watanabe, M. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 4682-4689), 적층된 티타네이트의 박리는 양성자화된 티타네이트의 층으로의 테트라부틸암모늄(tetrabutylammonium; TBA) 양이온의 층간삽입(intercalation)에 의해 달성되었다. 상기 박리된 티탄 산화물 나노시트의 수성 분산액은 6일 동안 동결-건조되었고 포름아미드 중에 재분산되었다. 구체적으로, 상기 적층된 세슘 티타네이트, $\text{Cs}_{0.67}\text{Ti}_{1.83}\square_{0.17}\text{O}_4$ 는 탄산세슘(Cs_2CO_3)과 이산화티탄(TiO_2)을 이용하여 제조하였다. 탄산세슘과 이산화티탄을 화학적량에 맞추어 잘 혼합하고, 혼합과 동시에 유발에서 약 1 시간 동안 곁게 간 후 750℃ 공기 중에서 24 시간 동안 열처리를 하였다. 최적화된 합성을 위해서 열처리한 화합물을 다시 곁게 간 후 시편을 제조하고 800℃ 공기 중에서 24 시간 동안 다시 열처리를 하였다. 그 결과, 고상이면서 직방정계(orthorhombic) 층상구조를 갖는 레피드크로사이트(lepidocrocite) 형태의 $\text{Cs}_{0.67}\text{Ti}_{1.83}\square_{0.17}\text{O}_4$ 이 생성되었다. 제조된 $\text{Cs}_{0.67}\text{Ti}_{1.83}\square_{0.17}\text{O}_4$ 를 산 처리하여 양성자(H^+)로 이온교환된 $\text{H}_{0.67}\text{Ti}_{1.83}\square_{0.17}\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 을 제조하였다. 먼저, $\text{Cs}_{0.67}\text{Ti}_{1.83}\square_{0.17}\text{O}_4$ 1g 당 1 M 염산 수용액 100 mL을 넣고 강하게 교반하였다. 이때, 3일 동안 매일 새로운 산 수용액을 갈아 주면서 5번 반복하였다. 원심분리기를 이용하여 산 처리된 파우더를 모으고 수분을 없애기 위해 60℃ 오븐에서 건조하였다. 상기 건조한 것을 X-선 회절 분석법으로 확인하여 $\text{Cs}_{0.67}\text{Ti}_{1.83}\square_{0.17}\text{O}_4$ 의 Cs 이온 대신 양성자(H^+)로 이온교환되어 $\text{H}_{0.67}\text{Ti}_{1.83}\square_{0.17}\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 이 형성되었음을 확인하였다. 제조된 $\text{H}_{0.67}\text{Ti}_{1.83}\square_{0.17}\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 를 양이온 처리하여 음전하를 갖는 박리된 티탄 산화물을 제조하였다. 먼저 상기 $\text{H}_{0.67}\text{Ti}_{1.83}\square_{0.17}\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 시료를 곁게 간 다음, 티탄 산화물을 박리하기 위해서, $\text{H}_{0.67}\text{Ti}_{1.83}\square_{0.17}\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 시료 0.4g 당 증류수 100mL를 넣고 벌키(bulky)한 양이온인 TBA·OH(Tetrabutylammonium hydroxide)를 $\text{H}_{0.67}\text{Ti}_{1.83}\square_{0.17}\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 시료와의 몰(mole) 비가 3:1이 되도록 충분히 넣었다. 그 후, 상기 혼합된 용액을 10일 동안 강하게 교반하였다. 이후 양이온으로 이온교환되지 않은 $\text{H}_{0.67}\text{Ti}_{1.83}\square_{0.17}\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 시료를 분리하기 위해 원심분리기(10,000 rpm, 10분)로 분리하고 상층액을 따로 모아두었다. 이때 상층액은 뿌옇게 있으며, 이와 같은 과정을 통하여 콜로이드 용액 상태의 음전하를 가지는 티탄 산화물을 얻었다.

[0078] 나이트레이트 형태(nitrate form)의 순수 Zn-Cr-LDH 는, 이전에 보고된 것처럼(Prevot, V.; Forano, C.; Besse, J. P. *Inorg. Chem.* 1998, 37, 4293-4301), 상온에서 Zn^{2+} 전구체와 Cr^{3+} 전구체를 물과 같은 극성 용매 중에서 직접적 공침에 의해 준비되었다. 상기 Zn-Cr-LDH 의 박리는 카보네이트(carbonate) 오염을 피하기 위해 N_2 버블링 하에서 포름아미드 중 LDH 샘플(1 g L⁻¹)의 격렬한 교반에 의하여 수행되었다.

[0079] 상기 이중적층된(heterolayered) ZCT 나노하이브리드는 N_2 분위기 중 상온에서 지속적인 교반 하에서 상기 Zn-Cr-LDH의 포름아미드 분산액 및 적층된 티탄 산화물 나노시트를 혼합함으로써 합성되었다. 상기 재적층된 ZCT 나노하이브리드는 6,000 rpm 에서 원심분리에 의해 회수되었고, 포름아미드 및 무수에탄올(absolute ethanol)로 세정하고, 최종적으로 65℃ 에서 24 시간 동안 진공 건조되었다. 적층된 티탄 산화물에 대한 Zn-Cr-LDH 의 몰비는 전하 균형 (1:0.91), 면적 균형 (1:1.46) 및 중간체 조성 (1:1.16)에 기초하여 상기 나노시트의 층상 재적층을 조정하기 위해 변경되었다.

[0080] [실험예]

[0081] <특성 분석>

[0082] 상기 Zn-Cr-LDH 및 ZCT 나노하이브리드의 결정 구조는 Rigaku 회절기로 Ni-필터링된 Cu K α 방사선을 이용하여, 분말 X-선 회절(X-ray diffraction; XRD)에 의해 측정되었다.

[0083] 상기 본 실시예 복합체의 화학적 조성은 유도결합플라즈마(Inductive Coupled Plasma; ICP)(Shimazu ICPS-

5000) 및 CHN 원소 분석기(CE-instruments-EA-1110)로 분석되었다. 고분해능 투과형 전자 현미경(High Resolution Transmission Electron Microscopy; HRTEM)/ 제한시야전자회절(Selected Area-Electron Diffraction, SAED)(HR-TEM/SAED) 분석은 200 kV 전압 인가에서 JEOL(JEM 2100F) 현미경을 사용하여 수행되었다.

[0084] 에폭시 레진 중에 임베디드된 상기 나노하이브리드 샘플은 상기 HR-TEM 관측을 위해 초박편절단기(ultramicrotome)에 의해 절단되었다. 또한, 그들의 표면 형태 및 원소 분포는 에너지-분산 분광기(energy dispersive spectrometry; EDS)를 구비한 전계 방출-스캐닝 전자 현미경(field emission-scanning electron microscopy; FE-SEM, Jeol JSM-6700F)으로 연구되었다.

[0085] 엷지 구조 부근 X-선 흡수(x-ray absorption near edge structure; XANES) 분석은 대한민국에서 포항 가속기 연구소(Pohang accelerator laboratory; PAL)의 빔 라인 7C 에서 수행되었다. Ti K-엷지, Cr K-엷지, 및 Zn K-엷지 XANES 데이터는 가스 이온화 검출기(gas ionization detector)를 이용하여 투과모드로 상온에서 수집되었다. 모든 스펙트럼은 Ti, Cr, 또는 Zn 금속 호일의 스펙트럼을 동시에 측정함으로써 보정(calibration)되었다.

[0086] N₂ 흡착-탈착 등온선(adsorption-desorption isotherm)은 가스 수착 분석기(gas sorption analyzer, ASAP 2020)로 액체 질소 온도에서 측정되었다. 측정 전에 상기 샘플을 10⁻³ Torr 미만의 진공 중에서 150℃ 에서 12 시간 동안 탈기시켰다.

[0087] 확산반사 UV-가시광선(vis) 스펙트럼(diffuse reflectance UV-vis spectra)은 기준으로서 BaSO₄ 를 이용하여 지름 60 mm 적분구를 구비한 Sinco S-4100 분광기에 의해 획득되었다.

[0088] 발광(photoluminescence; PL) 스펙트럼은 Perkin-Elmer LS55 형광 분석기(Perkin-Elmer LS55 fluorescence spectrometer)로 측정되었다.

[0089] 상기 Zn-Cr-LDH 물질의 밴드 구조를 결정하기 위하여, 통상적인 3 전극 셀(cell)을 이용하여, 정전위장치 IVIUM STAT(Ivium Technologies, USA) CV곡선이 기록되었다. Pt 메시(mesh) 및 Ag/AgCl 전극 (+0.198 V 대 NHE)은 각각 기준 및 보조 전극으로서 사용되었다. 유리질 탄소 전극(glassy carbon electrode) 상에 나피온(nafion) 접착제의 도움으로 물질의 균일한 층을 접착시킴으로써 작동 전극이 준비되었다. 상기 전극들을 질소 분위기 하에서 전해액으로서 0.1 M NaClO₄ 수용액 중에 침지시켰다.

[0090] 광촉매를 통한 산소 생성 측정을 위하여, 상기 나노하이브리드 분말의 10 mg 을 20 ml 물 중에 자기 교반기를 이용하여 Pyrex 반응 셀 중에 분산시켰고, 그리고 나서, 0.01 M AgNO₃ 이 희생 시약(sacrificial reagent)으로서 첨가 되었다. 반응기의 입구 공간(head space)은 공기 차단 실리콘 마개(silicon stopper)로 봉인되었고, 상기 광촉매 분산액은 0.5 시간 동안 아르곤 가스를 이용하여 완전히 탈기되었다. 450 W Xe 아크 램프(Newport)는 광 소스로서 사용되었다. 광은 10 cm IR 수증 필터 및 컷-오프(cut-off) 필터 (가시광 발광(visible-light illumination)에 대해 ($\lambda > 420$ nm)를 통해 통과되었고, 그리고 나서, 상기 반응기에 조준되었다.

[0091] 상기 산소 생성 반응의 광 강도는 8 × 8 인치까지 균일하였고, 약 AM 1.5 방사 (1 SUN) 까지 Si 태양 전지(Fraunhofer Institute for Solar Energy System; Mono-SiCKG filter; Certificate No. C-ISE269)를 이용하여 조정되었다. O₂ 생성 과정 동안에, 상기 반응기 및 전체 조립은 Ar-흐름 환경 중에 유지되었다. 생성된 O₂ 의 양은 매 시간 후에 반응기 헤드스페이스 가스의 100 μ l를 온라인 가스 크로마토그래피(gas chromatography; GC, Shimadzu GC-2014) 내로 주입함으로써 측정되었다.

[0092] 적층된 티탄 산화물과 혼성화된 Zn-Cr-LDH 의 화학적 안정성은, 본래(bare) Zn-Cr-LDH 과 비교하여, pH = 2 를 가진 버퍼 용액 중에서 아연 이온의 침출(leaching)을 모니터링 함으로써 조사되었다. 0.5 - 7 시간 동안 반응 후에, 상청액 중에 상기 아연 이온의 농도는 ICP 분석으로 조사되었다.

[0093] <Zn-Cr-LDH 의 합성 및 박리화>

[0094] 도 1은 본원의 일 실시예에 따른 Zn-Cr-LDH(ZCT) 나노하이브리드, 순수 Zn-Cr-LDH, 및 양성자화된 적층된 티탄 산화물의 분말 XRD 패턴을 나타낸다. 상기 순수 Zn-Cr-LDH 물질은 R-3m 능면체정계(rhombohedral) 대칭성을 가

지는 육방정계 적층된 LDH 구조로 잘 색인될 수 있는 잘 발달된 브래그(Bragg) 반사를 나타낸다.

[0095] 최소-제곱 피팅 분석(least-squares fitting analysis)에 따르면, 상기 격자 파라미터는 $a = 0.308$ 및 $c = 0.890$ nm 로 결정되며, 이것은 나이트레이트-삽입된 LDH 상의 격자 파라미터와 잘 일치된다. 상기 CHNS 원소 분석 및 ICP 분광분석법은 상기 물질의 카보네이트-없는 조성(carbonate-free composition), 즉, $\text{Zn}_{0.69}\text{Cr}_{0.31}(\text{OH})_2 \cdot 0.31\text{NO}_3 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ 을 명확하게 증명한다. 다른 LDH 화합물과 같이, 상기 Zn-Cr-LDH 물질은 포름아미드 용매 중에 분말 샘플의 분산을 통하여 개별적 단층으로 박리될 수 있으며, 이것은 혼탁한 분산액을 형성한다. 밝은 분홍색을 띤 보라색을 가진 상기 Zn-Cr-LDH 나노시트의 수득된 콜로이드 분산액은 상온에서 몇 주 동안 안정하다.

[0096] 도 2a에 나타난 바와 같이, 박리된 Zn-Cr-LDH 나노시트의 콜로이드 분산액의 형성은 분명한 틴들 현상(Tyndall phenomenon)의 관측에 의해 입증되었다. 상기 제타 포텐셜(zeta potential) 측정은, 도 2b에 나타난 바와 같이, 상기 박리된 Zn-Cr-LDH 나노시트의 양(positive)으로 하전된 상태를 명백히 입증한다. HR-TEM 은 매우 얇은 나노시트의 형성을 확인하였다(도 2c). 상기 박리 후에 LDH 상의 상기 면-내(in-plane) 구조의 유지는 도 2d에서 SAED 에 의해 입증되는데, 명확한 육방정계 회절 패턴이 명백히 나타나있다. 상기 측정된 면-내 격자 파라미터(0.302 nm)는 분말 XRD 분석으로부터 측정된 a -축 격자 파라미터($a = 0.308$ nm)와 상당히 일치한다.

[0097] <ZCT 나노하이브리드에 대한 분말 XRD 및 HR-TEM 분석>

[0098] 세 종류의 상기 ZCT 나노하이브리드가 0.91 , 1.16 , 및 1.46 의 적층된 티탄 산화물/Zn-Cr-LDH 비율로 Zn-Cr-LDH 의 반대로 하전된 나노시트 및 적층된 티탄 산화물 사이의 자기조립에 의해 합성되었다(상기 수득된 나노하이브리드는 ZCT-1, ZCT-2, 및 ZCT-3 로서 나타냄).

[0099] 상기 0.91 및 1.46 의 최종 비율은 각각 2 장의 나노시트 사이의 전하 균형과 면적 균형을 기초로 하여 계산된 조성에 해당된다. 도 1에 나타난 바와 같이, 상기 모든 ZCT 나노하이브리드는, 낮은 2θ 영역에서 동등한 간격을 가지는 (001) 반사를 보여주며, 이것은 나노시트들의 제적층을 나타낸다. 본 실시예에서 채택된 모든 반응물 비율에 대한 층상 정렬된 구조의 형성은 상기 하이브리드 물질 중에 화학적 조성의 유연성을 강하게 시사한다. 최소-제곱 피팅 분석에 따르면, 준비된 ZCT 나노하이브리드는, 적층된 티탄 산화물 나노시트 및 Zn-Cr-LDH 나노시트의 두께 총합(~ 1.2 nm)과 잘 일치하는 ~ 1.22 - 1.31 nm 의 확장된 층간 간격(basal spacing)을 가진다. 이러한 일치는 두 종류의 나노시트의 층상 간층화에 대한 강한 증거를 제공한다. 상기 나노하이브리드들 중, 전하-균형 조성으로 합성된 상기 ZCT-1 나노하이브리드는 가장 강하고 가장 날카로운 (001) 반사를 보여주며, 이것은 이 화합물에서 우수한 c -축 정렬을 보여준다. 상기 발견은 두 개의 반대로 하전된 나노시트로 구성된 잘-정렬된 이중적층된 물질의 형성에 있어서 전하 균형의 중요성을 강조한다. 그러한 적층 구조에서 그러한 무질서도의 증가는 전하 보상 종(charge compensating specie)들의 혼입에 기인될 수 있다.

[0100] (001) 반사의, 반치폭(full-width-at-half-maximum; FWHM)을 이용한 Scherrer 계산(Scherrer calculation)을 기초로 하여, c -축에 따른 각 결정의 두께는 ~ 50 - 80 Å으로 측정되었다. 상기 준비된 나노하이브리드의 층간 간격(~ 12 - 13 Å 으로부터의 판단하여 보면, 상기 수득된 두께는 간층화된 LDH/적층된 티탄 산화물 초격자의 ~ 4 - 7 층들에 대응한다.

[0101] 또한 도 1로부터 분명히 볼 수 있는 것처럼, 모든 상기 ZCT 나노하이브리드는 높은 2θ 영역에서 여러 XRD 피크들을 또한 나타내었으며, 이것은 육방정계 Zn-Cr-LDH 구조의 면-내 브래그 반사에 대응되고(사각형으로서 나타냄) 사방정계(orthorhombic) 적층된 티탄 산화물(원으로서 나타냄)의 면-내 브래그 반사에 대응된다. 이러한 면-내 반사의 관찰은 혼성화 후에 각 구성 나노시트의 본래 면-내 구조의 유지를 명확하게 보여준다. 게다가, $2\theta = 30$ - 40° 에서 넓은 회절 혹(hump)이 나타나며, 이것은 나노시트들의 무질서한 적층 구조에 기인된다.

[0102] 상기 Zn-Cr-LDH 나노시트 및 적층된 티탄 산화물 나노시트의 간층화된 이중적층된 구조의 형성은 HR-TEM 분석에 의해 확인되었다. 도 3에 나타난 바와 같이, 상기 ZCT-1 나노하이브리드의 HR-TEM 단면 이미지는 두 개의 상이한 간격을 가지고 평행-정렬된 짙은 선을 나타낸다. ~ 0.5 nm 의 더 작은 간격을 가지는 격자 라인은 상기 Zn-Cr-LDH 층에 대응하며, 반면 ~ 0.7 nm 의 더 큰 간격을 가진 다른 라인은 상기 티탄 산화물 층으로서 해석된다. 상기 나노하이브리드(~ 1.2 nm)의 관측된 층간 간격은 XRD 분석으로부터 측정된 c -축 격자 파라미터와 잘 일치한다. 상기 적층된 격자의 경미한 변형은 상기 도 3의 이미지에 나타나며, 초박편절단기의 사용에 의해 야기된 장력의 결과로서, 이것은 상기 간층화된 초격자 구조의 유연성을 시사한다.

- [0103] <ZCT 나노하이브리드에 대한 FE-SEM 및 EDS/원소 맵핑 분석>
- [0104] 상기 ZCT 나노하이브리드의 형태는 도 4에 보이는 것처럼 FE-SEM 분석에 의해 모니터링되었다. 시트-유사 결정의 상기 다공성 카드집 형태 적층은, 이것은 모든 나노하이브리드에 대해 공통적이며 이러한 물질의 높은 다공성을 강하게 시사한다.
- [0105] Zn-Cr-LDH 및 적층된 티탄 산화물 간의 혼성화를 확인하기 위해, 상기 ZCT 나노하이브리드에 있어서 금속과 산소 원소의 공간적 분포가 EDS 및 원소 맵핑 분석으로 조사되었다. 도 5에 나타낸 바와 같이, 상기 아연, 크롬, 티타늄, 및 산소 원소는 상기 혼성 물질의 전체 부분에 있어서 균일하게 분포되어 있으며, 이것은 어떠한 공간적 분리 없이 두 종류의 나노시트들의 균일한 혼합을 명확하게 입증한다.
- [0106] <ZCT 나노하이브리드에 대한 XANES 분광법>
- [0107] 상기 ZCT 나노하이브리드에 있어서, 티타늄, 크롬, 및 아연 이온의 산화 상태 및 국소적 대칭(local symmetry)은 XANES 분석으로 조사되었다.
- [0108] 도 6의 왼쪽 그래프는 ZCT 나노하이브리드, 아나타아제 TiO_2 , 루타일 TiO_2 , 및 레피도크로사이트(lepdocrocite) 구조를 가진 양성자화된 적층된 티탄 산화물의 Ti K-엣지 XANES 스펙트럼이다. 상기 물질들 모두 쿼드러플(quadruple)-허용 $1s \rightarrow 3d$ 전이에 대응하는 세 개의 프리-엣지 피크(pre-edge peak)(P_1 , P_2 , P_3 로 나타냄)를 나타낸다. 이러한 프리-엣지 피크의 전체 스펙트럼 특징은 티타늄 이온의 국소적 결정 구조에 대한 민감한 척도를 제공한다.
- [0109] 모든 상기 ZCT 나노하이브리드는 레피도크로사이트(lepdocrocite)-구조로 적층된 티탄 산화물의 전형적 프리-엣지 특징을 보이며, 이것은 상기 아나타아제 및 루타일 TiO_2 의 구조들과 분명하게 구별될 수 있다. 메인-엣지 영역에 있어서, 쌍극자-허용된 $1s \rightarrow 4p$ 전이로서 할당되는 세 가지 스펙트럼 특징이 있다(A, B, 및 C로 나타냄). 상기 프리-엣지 특성과 같이, 상기 ZCT 나노하이브리드의 상기 메인-엣지 스펙트럼은 상기 레피도크로사이트-타입 적층된 티탄 산화물의 메인-엣지 스펙트럼과 유사하지만 루타일 및 아나타아제 TiO_2 상(phase)의 스펙트럼은 유사하지 않다. 상기 나노하이브리드 및 양성자화된 적층된 티탄 산화물 사이에 관측된 스펙트럼 유사성은 상기 LDH 나노시트로 상기 혼성화 후에 레피도크로사이트-구조 티탄 산화물 격자의 유지를 명확하게 증명한다.
- [0110] 상기 ZCT 나노하이브리드에 대한 상기 Cr K-엣지 XANES 스펙트럼은 도 6의 중앙 그래프에서 여러 기준 스펙트럼과 비교된다. 매우 강한 프리-엣지 피크 P를 나타내는 상기 기준 CrO_3 화합물과 비교하여, 상기 모든 ZCT 나노하이브리드 및 상기 순수 Zn-Cr-LDH는 오직 쌍극자-금지된 $1s \rightarrow 3d$ 전이에 대응하는 프리-엣지 피크 P에 대한 약한 강도를 보여준다. 이것은 상기 나노하이브리드 물질에 있어서 정팔면체 대칭으로 Cr^{3+} 이온의 안정화를 나타낸다.
- [0111] 상기 ZCT 나노하이브리드 및 순수 Zn-Cr-LDH 사이에서 전체적 스펙트럼 특성 및 엣지 위치에서 근접한 유사성이 있으며, 이것은 혼성화 후에 LDH 격자의 유지를 강하게 시사한다. 상기 ZnO 나노하이브리드에 대한 Zn K-엣지 XANES 스펙트럼은 순수 Zn-Cr-LDH 및 벌크 ZnO에 대한 스펙트럼과 함께, 도 6의 오른쪽에 나타내었다. 상기 순수 Zn-Cr-LDH 및 ZCT 나노하이브리드의 엣지 위치는 기준 ZnO의 엣지위치와 유사하며, 이것은 이러한 물질에서 Zn 이온의 2가 산화 상태를 보여준다.
- [0112] 상기 기준 ZnO와 비교하여, 모든 상기 ZCT 나노하이브리드는 9660-9670 eV의 에너지 영역에서 공통적으로 잘 분해되지 않은 XANES 특성을 나타낸다. 이러한 스펙트럼 특징은 순수 Zn-Cr-LDH 화합물의 스펙트럼의 특징과 유사하며, 상기 혼성화 후에 Zn-Cr-LDH 격자의 유지를 확인해준다. Cr K-엣지 및 Zn K-엣지 XANES 분석으로부터 상기 실험 결과는 적층된 티탄 산화물을 이용한 혼성화 후에 상기 Zn-Cr-LDH 성분의 결정 구조 및 전자 구조에서 무시할만한 변화를 명백하게 보여준다.
- [0113] <ZCT 나노하이브리드에 대한 N_2 흡착-탈착 등온선 분석>

- [0114] 상기 ZCT 나노하이브리드의 표면적 및 기공 구조는 N_2 흡착-탈착 등온선 측정으로 연구되었다.
- [0115] 도 7에 나타난 바와 같이, 상기 모든 ZCT 나노하이브리드는 $p/p_0^{-1} > 0.45$ 에서 명확한 이력현상(hysteresis) 및 $p/p_0^{-1} < 0.4$ 에서 무시해도 될 정도의 N_2 흡착을 보여주며, 다공성의 대부분이 나노시트의 카드집 형태 적층에 의해 형성된 상기 메조포어(mesopore)로부터 유래된 것으로 이해된다.
- [0116] 상기 결과는 상기 FE-SEM (도 4) 결과와 상당히 일치한다. 상기 모든 나노하이브리드의 등온선은 Brunauer-Deeming-Deaming-Teller BDDT, 타입 IV 형으로 분류될 수 있고, 이것은 높은 흡착 에너지를 가지는 메조포어 물질의 특성이다. $p/p_0^{-1} = 0.45$ 에서 가파른 흡착 브랜치(branch) 및 경사진 탈착 브랜치를 가진 분명한 이력 곡선(hysteresis loop)이 상기 ZCT-1 나노하이브리드에 대하여 관찰되었고, 이것은 IUPAC 분류에 의한 타입 H2에 대응한다. 그러한 타입 IV 등온선 및 타입 H2 이력 현상의 조합은 좁고 넓은 구역 및 연결된 채널을 갖는 잘 정렬된 포어(pore)의 존재를 나타낸다.
- [0117] 반대로, 상기 다른 나노하이브리드들(ZCT-2 및 ZCT-3)은 높은 p/p_0^{-1} 영역에서 가파른 흡착 브랜치 및 경사진 탈착 브랜치를 보여주는 타입 H3 이력 곡선을 나타낸다. 그러한 등온선 및 이력 현상의 타입은, 평행한 벽을 가진 개방 슬릿 slit-형상의 모세관 또는 매우 넓은 몸체 및 좁고 짧은 목(neck)을 가진 모세관을 반영하며, 이것은 슬릿 slit-형상의 기공을 가진 플레이트(plate)- 유사 입자의 응집에 대하여 흔히 관찰되는 것이다. 상기 관찰된 이력 현상 거동은 상기 ZCT-2 및 ZCT-3 나노하이브리드 둘 모두가 상기 ZCT-1 나노하이브리드보다 더 많이 개방되고 덜 정렬된 기공 구조를 가지는 것을 나타낸다.
- [0118] BET 등식을 기초로 한 피팅한 분석에 따르면, 상기 나노 하이브리드의 표면적은 ZCT-1, ZCT-2, 및 ZCT-3 샘플에 대하여 각각 67, 86, 및 $104 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 로 계산되고, 이는 순수 세슘 티타네이트 및 Zn-Cr-LDH ($\sim 1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) 의 표면적보다 더 크다.
- [0119] 상기 구성에 따른 상기 표면적의 관찰된 의존성은 다음과 같이 이해될 수 있다: 상기 전하-균형 비율로 합성된 ZCT-1 샘플은 상기 LDH 및 티탄 산화물 나노시트 사이에서 잘-정렬된 이중층을 형성한다. 상기 ZCT-1와 비교해 볼 때, 전하-균형 조성으로부터 벗어난 상기 반응물 비율을 가진 다른 나노하이브리드는 두 나노시트들 사이에서 상기 전하 불일치 때문에 더욱 다공성 및 개방 구조를 가진다.
- [0120] 상기 나노하이브리드의 기공 크기는 Barrett-Joyner-Halenda(BJH) 방법을 기초로 하여 분석되었다. 도 7에 나타난 바와 같이, 상기 모든 나노하이브리드는 공통적으로 평균 지름 $\sim 3.3\text{-}3.9 \text{ nm}$ 을 가진 메조포어를 가진다.
- [0121] 상기 나노하이브리드의 기공 크기 및 층간 간격으로부터 판단하여 볼 때, 상기 관측된 메조포어는 나노하이브리드 결정의 적층 구조로부터 유래되어야 한다.
- [0122] <ZCT 나노하이브리드의 확산 반사 UV-vis 및 PL 분광법 및 밴드 구조 결정>
- [0123] 상기 ZCT 나노하이브리드의 전자적 구조 및 광학적 특성은 확산 반사 UV-vis 분광법으로 측정되었다. 도 8에 나타난 바와 같이, 상기 순수 Zn-Cr-LDH 물질은 3가 크롬 이온의 $d-d$ 전이에 대응되는 2.2 및 3.0 eV 에서 두 개의 강한 흡수 피크를 나타낸다. Zn-Cr-LDH 와의 혼성화에 따라, 그 결과로 수득된 나노하이브리드 물질은 일반적으로 두 개의 흡수 특성을 가진 가시 방사의 강한 흡수를 공통적으로 나타내며, 이것은 적층된 티탄 산화물 및 상기 Zn-Cr-LDH 나노시트 사이에서 효과적인 전자 커플링을 나타낸다. 상기 관측된 가시광의 강한 흡수는 가시광 활성 광촉매로서 상기 ZCT 나노하이브리드의 가능성 있는 기능을 암시한다.
- [0124] 상기 혼성화에 따른 PL 신호의 변화가 Zn-Cr-LDH 및 적층된 티탄 산화물 사이에서 전자 전이 관측을 위해 모니터링 되었다. 도 9의 왼쪽에 나타난 바와 같이, 상기 순수 Zn-Cr-LDH 의 PL 신호는 적층된 티타네이트와의 혼성화 후에 상당히 약해졌고, 이것은 전자-정공 재결합의 주목할 만한 감소를 나타낸다. 또한, 상기 모든 ZCT 나노하이브리드의 관측된 PL 강도는 상기 순수 적층된 티탄 산화물의 PL 강도보다 매우 약했고, 이것은 혼성화에 따른 전자-정공 재결합의 감소를 확인하여 준다. 이러한 현상은 Zn-Cr-LDH 및 적층된 티탄 산화물 사이에서 전자 전이에 기인되며, 이것은 전자 및 정공의 공간적 분리를 유도한다. 상기 결과로 생긴 전자-정공 재결합의 감소는 광촉매 활성의 향상에 대해 확실히 유리하다.

- [0125] Zn-Cr-LDH 및 적층된 티탄 산화물 사이에 전자 전이를 이해하기 위해, 상기 Zn-Cr-LDH 의 밴드 구조가 전기화학적 CV 측정 및 UV-vis 분광법의 결과로부터 측정되었다. Zn-Cr-LDH 의 UV-vis 스펙트럼에 있어서 ~2.2 eV 에서 첫 번째 흡수 피크를 야기하는 가장 낮은 채워지지 않은 인터밴드(interband) 상태의 위치는 상기 CV 데이터에 있어서 환원 피크의 온-셋 포텐셜(on-set potential)에 의해 결정될 수 있다.
- [0126] 도 9의 오른쪽에 나타난 바와 같이, 상기 적층된 티탄 산화물 성분의 상기 CB와 비교하여, 상기 Zn-Cr-LDH는 전도대(conduction band; CB)와 마찬가지로 UV-vis 스펙트럼에서 ~3.0 eV 에서 흡수 피크에 대응하는 상단 인터밴드 상태에 대하여 더 높은 위치를 나타낸다. 상기 Zn-Cr-LDH 에 있어서 광-생성된 전자는 상기 적층된 티탄 산화물의 CB 내로 이동될 수 있으며, 이것은 전자 및 정공의 공간적 분리로 이어진다. 상기 전자-정공 재결합의 결과적 감소는 상기 혼성화 후에 PL 강도의 관측된 감소의 원인이 된다.
- [0127] <ZCT 나노하이브리드에 대한 광촉매 활성 테스트>
- [0128] 상기 ZCT 나노하이브리드의 광촉매 활성은 가시광 조사($\lambda > 420 \text{ nm}$) 하에서 시간-의존 O_2 생성을 모니터링함으로써 연구되었다. 상기 광촉매 활성에 대한 활성화의 효과를 명확하게 증명하기 위해, 상기 순수 Zn-Cr-LDH 및 적층된 티탄 산화물에 의한, O_2 생성물 또한 조사되었다.
- [0129] 도 10의 왼쪽에 나타난 바와 같이, 상기 순수 Zn-Cr-LDH 는 가시광-유도 O_2 생성에 대해 매우 활성적이며, 이것은 상기 상(phase)에 대한 최근 보고와 일치한다. 반대로, 상기 적층된 티탄 산화물은 그것의 넓은 밴드갭 본성 때문에 주어진 조건에서 광촉매적으로 비활성이다.
- [0130] 상기 적층된 티탄 산화물과의 혼성화 후에, 상기 Zn-Cr-LDH 물질의 상기 높은 광촉매 활성은 적층된 티탄 산화물/Zn-Cr-LDH 의 적용된 비율에 대하여 현저하게 향상되었다. 적층된 티탄 산화물과의 상기 혼성화가 상기 최종 생성물 중에 Zn-Cr-LDH 상의 함량을 감소시킬지라도, 상기 ZCT-1 나노하이브리드의 O_2 생성 속도($1.18 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$)는 거의 순수 Zn-Cr-LDH의 O_2 생성 속도($0.67 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$)보다 거의 2배 정도 높다. 본 실시예 및 이전의 문헌에서 채택된 실험 조건 간의 상당한 차이 때문에, 지금까지-보고된 다른 효율적 광촉매의 활성과 상기 ZCT 나노하이브리드의 광촉매 활성을 직접적으로 비교하는 것은 어렵다. 그러나, 순수 Zn-Cr-LDH 상은 가시광-유도 O_2 생성을 위한 가장 효과적인 광촉매의 하나라는 사실을 고려하여 볼 때, 더 향상된 광촉매 활성을 가지는 상기 ZCT 나노하이브리드는 광유도된 O_2 생성을 위한 매우 효율적인 가시광 광촉매로서 간주될 수 있다.
- [0131] 상기 혼성화 후에 관측된 상기 광촉매 활성의 향상은 두 개의 반도체성 나노시트 사이에서 전자 커플링 및 표면적의 확장에 기인될 수 있다. PL 및 밴드 구조 측정의 결과에 의해 입증된 것과 같이(도 9), 적층된 티탄 산화물 및 Zn-Cr-LDH 사이의 전자 커플링은 광유도된 정공 및 전자의 공간적 분리를 야기하며, 이것은 전자-정공 재결합의 감소로 이어진다.
- [0132] 또한 상기 혼성화에 따른 상기 표면 증가는 더 많은 반응 사이트의 제공을 통한 광촉매 활성의 향상에 추가적 기여를 할 수 있다. 상기 나노하이브리드들 중에서, 더 작은 표면적을 가진 상기 ZCT-1 나노하이브리드는 다른 나노하이브리드 보다 더 큰 광촉매 활성을 가진다. 더욱 상기 물질의 그러한 더 높은 성능은 Zn-Cr-LDH 나노시트의 더 높은 함량뿐만 아니라 더욱 정렬된 하이브리드 구조에 기인될 수 있으며, 이것은 반응 사이트로 정공의 더 용이한 이동 및 효과적인 전자-정공 분리의 결과를 낳는다.
- [0133] <ZCT 나노하이브리드에 대한 화학적 안정성 테스트>
- [0134] 상기 Zn-Cr-LDH 의 화학적 안정성에 대한 적층된 티탄 산화물을 이용한 혼성화의 효과는, 도 10의 오른쪽에 나타난 바와 같이, 산성 매질 중에서 상기 ZCT-1 나노하이브리드 및 상기 순수 Zn-Cr-LDH 로부터 아연 이온의 시간-의존 용해(dissolution)를 모니터링함으로써 테스트되었다.
- [0135] 상기 안정성 테스트를 위해, Zn-Cr-LDH 0.019 g 을 pH = 2 를 가진 산성 버퍼 용액 20 mL 와 반응시켰으며, 한편, 상기 Zn 이온의 같은 양을 포함하는 상기 ZCT 나노하이브리드 0.03 g 을 사용하였다. Zn 이온의 현저한 용출(leaching)을 보여주는 본래 순수 Zn-Cr-LDH 와 비교해 볼 때, 상기 ZCT-1 나노하이브리드는 Zn 이온의 더 적은 용해를 나타낸다. 표면-노출된 Zn-Cr-LDH 의 존재 때문에, 상기 ZCT 나노하이브리드는 안정성 테스트의 초

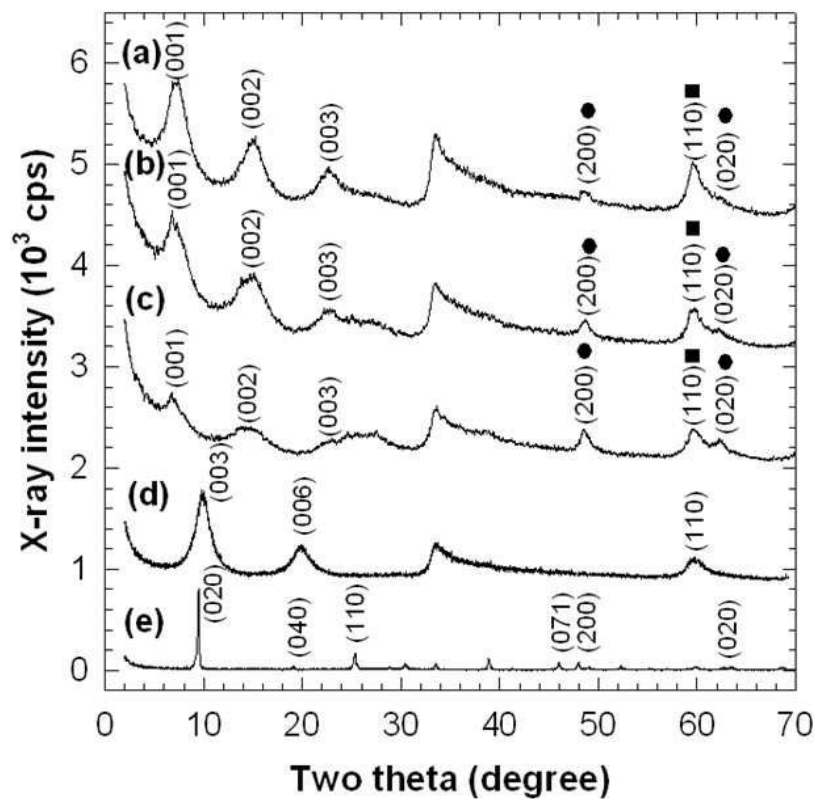
기 단계에서 Zn 이온의 주목할 만한 용출을 나타낸다. 그러나 상기 반응 공정이 진행됨에 따라, 상기 ZCT 나노하이브리드로부터 Zn 이온의 용출은 상당히 감소되었으며, 이것은 상기 나노하이브리드 및 상기 순수 LDH 물질 사이의 더 큰 용해도 차이를 야기한다. 상기 결과는, 매우 안정한 티탄 산화물 층의 보호에 의한 상기 Zn-Cr-LDH의 화학적 안정성의 현저한 향상에 대한 강한 증거를 제공한다. Zn-Cr-LDH 상의 약한 안정성은 산성 매질 중에서 이러한 광촉매 물질의 사용을 금지하는 것을 고려하면, 적층된 티탄 산화물과의 이중적층된 나노하이브리드의 형성은 상기 LDH 물질의 응용 분야를 확장하기 위한 매우 유용한 방법을 제공할 수 있다.

[0136]

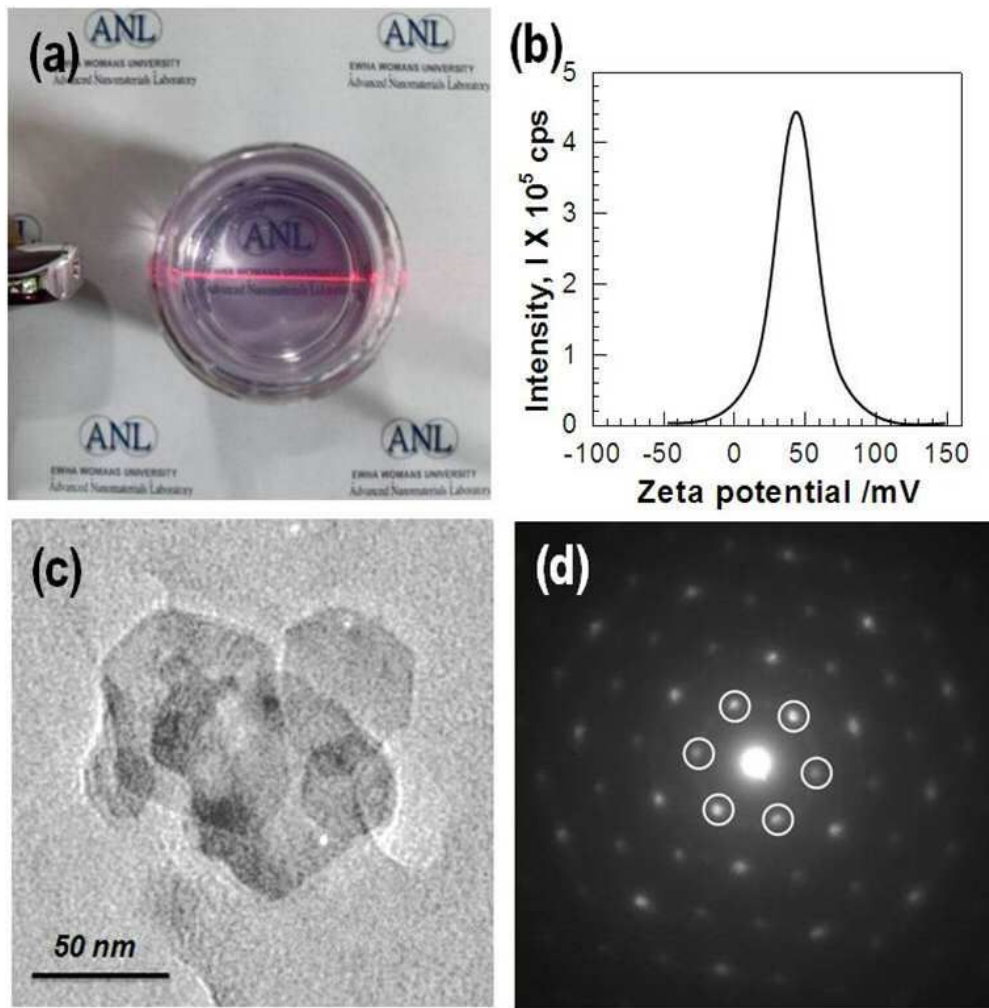
이상, 구현예를 들어 본원을 상세하게 설명하였으나, 본원은 상기 구현예 및 실시예들에 한정되지 않으며, 여러 가지 다양한 형태로 변형될 수 있으며, 본원의 기술적 사상 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 많은 변형이 가능함이 명백하다.

도면

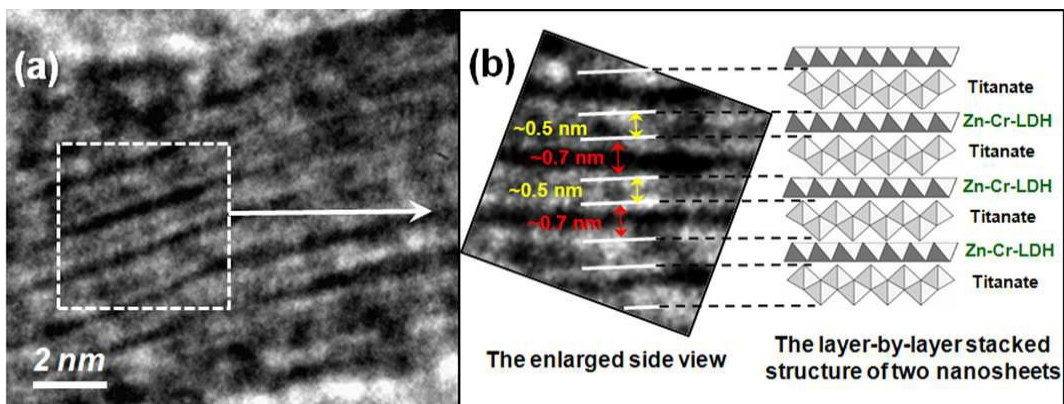
도면1



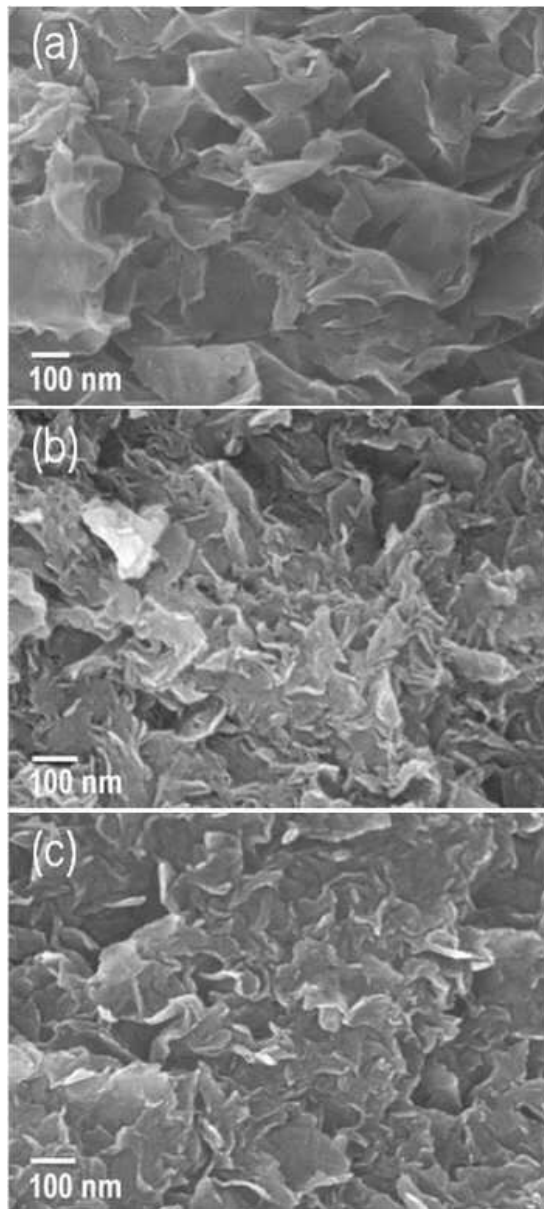
도면2



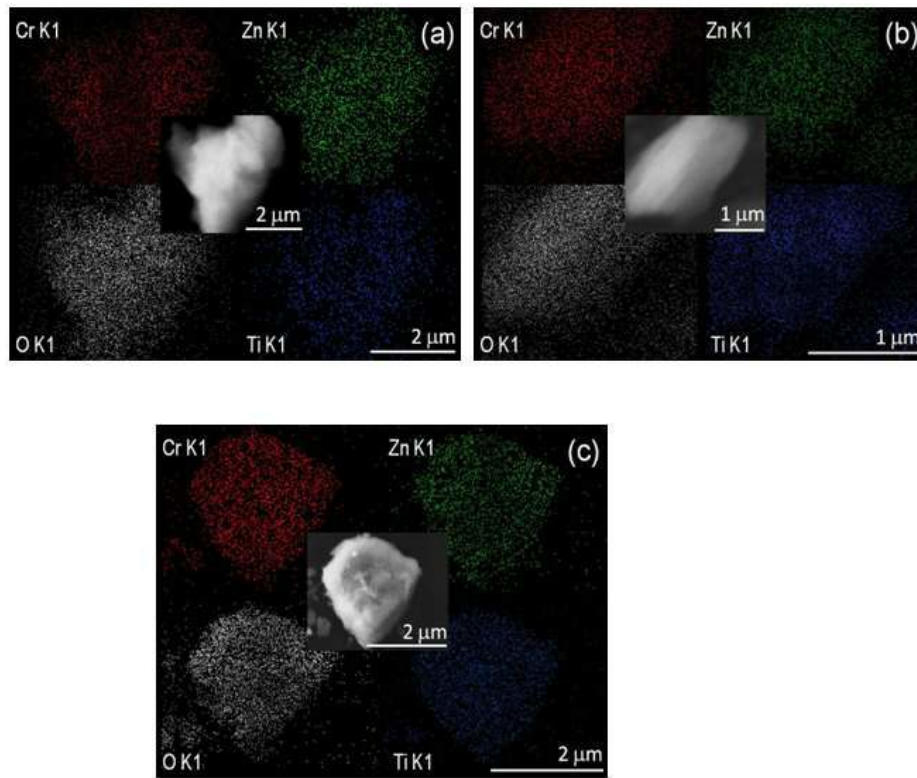
도면3



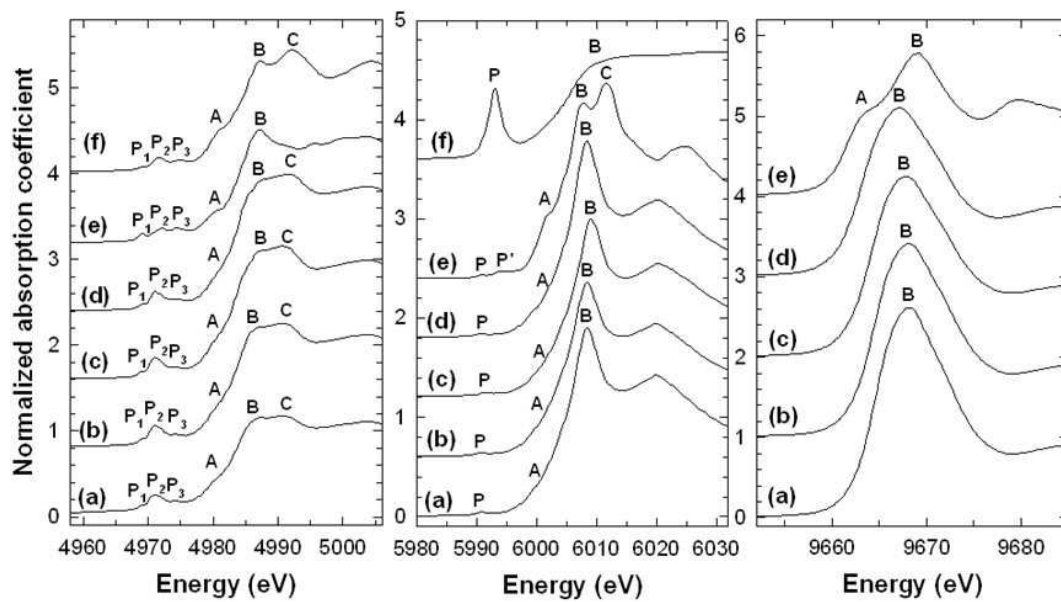
도면4



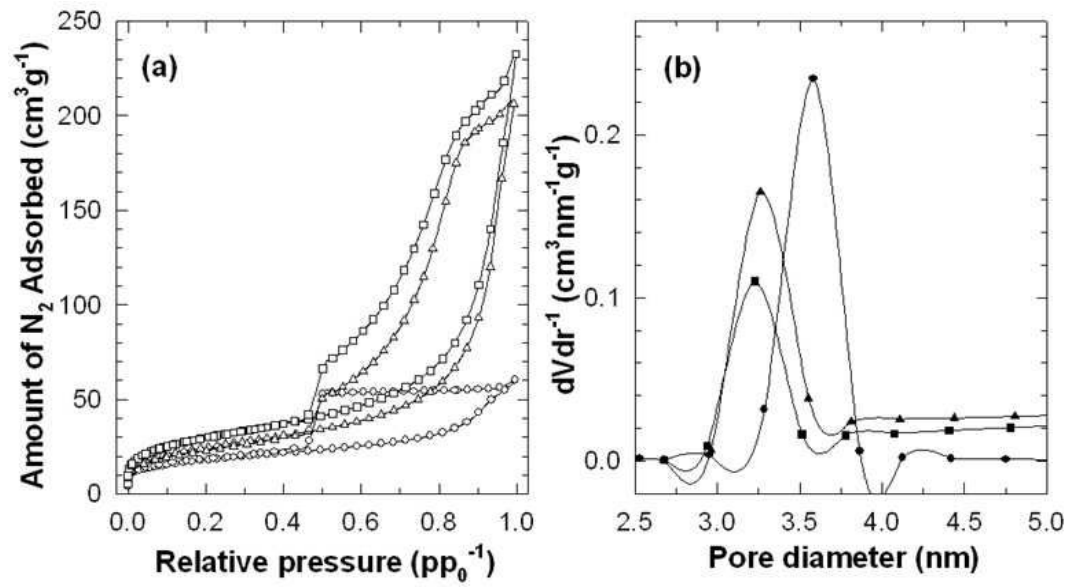
도면5



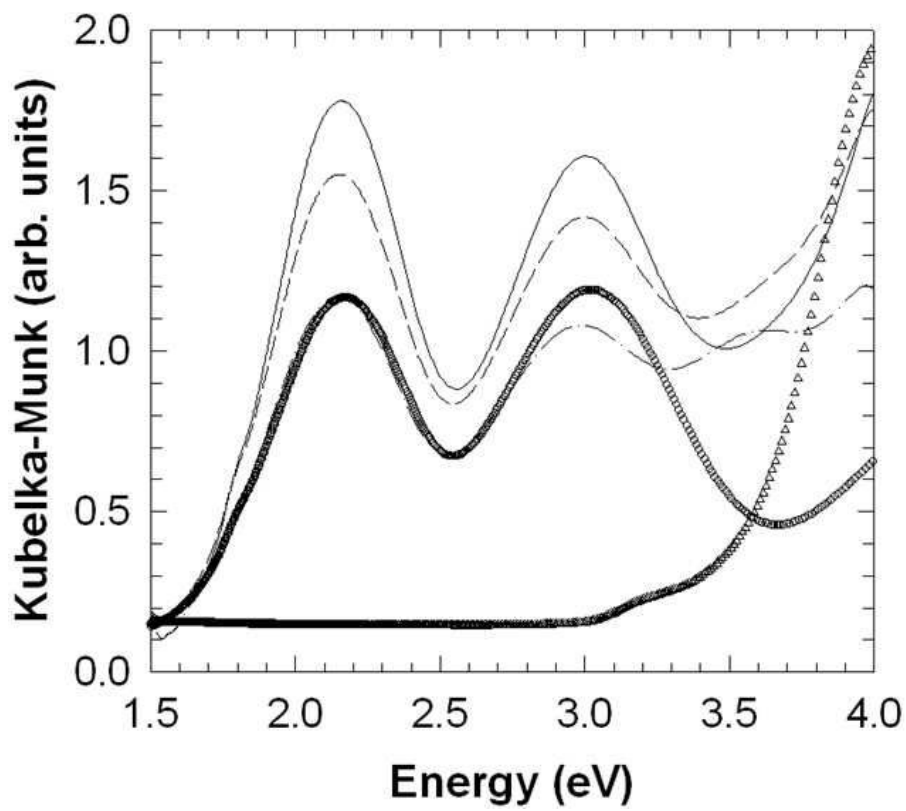
도면6



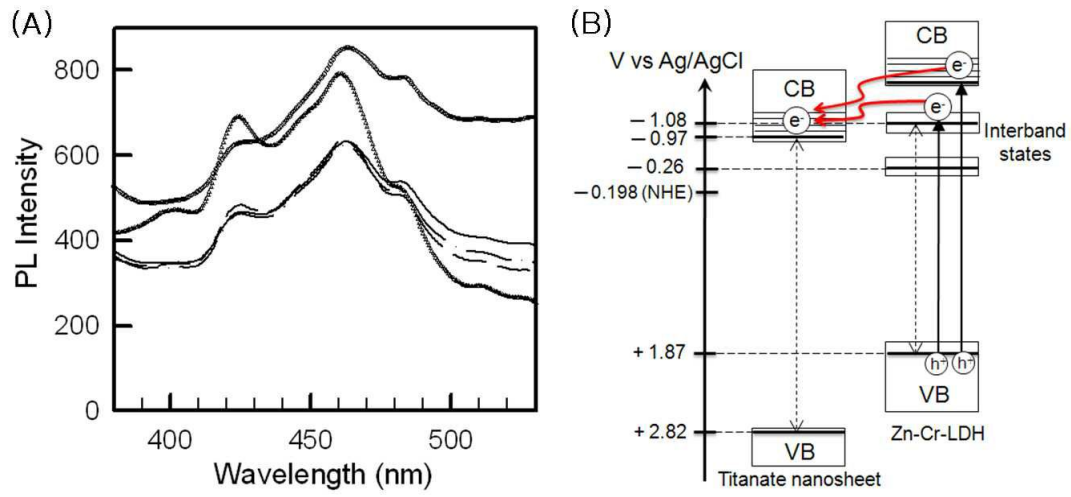
도면7



도면8



도면9



도면10

