



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0044285

(43) 공개일자 2015년04월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B82B 1/00 (2006.01) *B01J 23/00* (2006.01)

B01J 35/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0123500

(22) 출원일자 2013년10월16일

심사청구일자 2013년10월16일

(71) 출원인

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

(72) 발명자

황성주

서울 마포구 토정로 167, 108동 1301호 (창전동, 서강해모로)

박수혜

서울특별시 중구 퇴계로90길 74, 112동 1502호 (신당동, 래미안신당하이베르)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

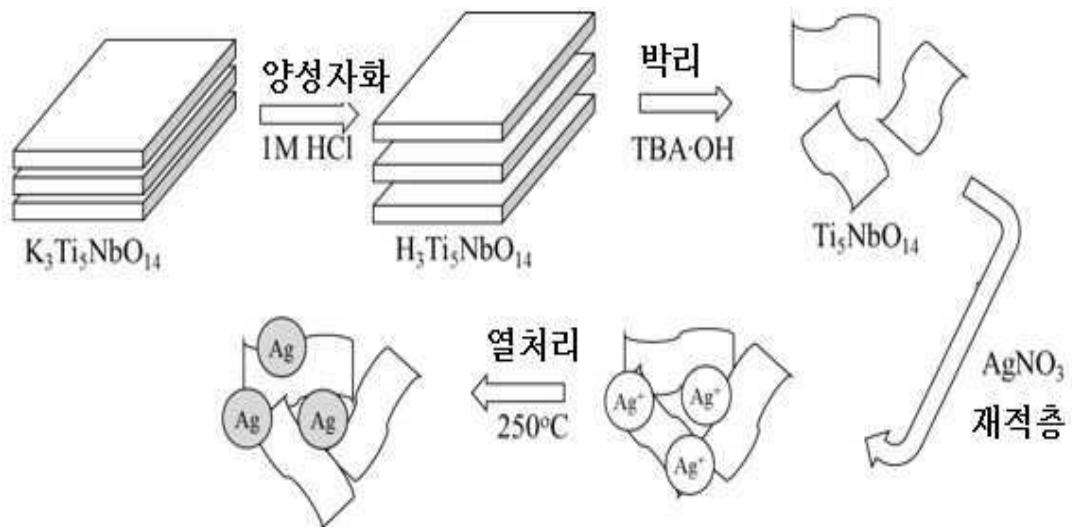
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트, 상기의 제조 방법, 및 상기를 포함하는 광촉매

(57) 요약

본원은, 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트, 상기 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트의 제조 방법, 및 상기 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트를 포함하는 광촉매에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415125378

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 지식경제기술혁신사업-산업융합원천기술개발사업

연구과제명 유전율 400이상을 갖는 유전체 무기 나노시트의 합성기술 및 이를 이용한 MLCC 소자용 고 유전체 박막 제조기술 개발

기 여 율 1/2

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2011.12.01 ~ 2015.11.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1485011532

부처명 환경부

연구관리전문기관 한국환경산업기술원

연구사업명 환경기술개발사업

연구과제명 난분해성 유기오염물에 대한 광분해 및 흡착 기능성을 갖는 다공성 환경정화촉매 소재의 합성 기술 및 박막화 기술 개발

기 여 율 1/2

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2012.07.01 ~ 2015.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

제 1 금속 산화물-함유 나노시트, 및 상기 나노시트에 혼성화된 제 2 금속 나노입자 및 제 2 금속 염 나노입자를 포함하는, 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 금속 산화물은 Ti, Cu, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Ga, Mn, Co, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 산화물을 포함하는 것인, 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 금속 산화물은 티타노나리오베이트계 유도체, 티타네이트계 유도체, 또는 칼슘나리오베이트계 유도체를 포함하는 것인, 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 티타노나리오베이트계 유도체는 TiNbO_5 , Ti_2NbO_7 , $\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 금속은 Ag, Pt, Pd, Ru, Au, Ni, Cu, Si, Ir, Fe, Re, Bi, Cd, Se, Te, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 금속 나노입자 및 제 2 금속 염 나노입자의 혼성화된 물 비는 상기 제 1 금속 산화물-함유 나노시트 1 몰에 대하여 0.1 몰 내지 2 몰인 것인, 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 금속 염은 상기 제 2 금속의 탄산염을 포함하는 것인, 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 혼성화는 상기 제 1 금속 산화물-함유 나노시트의 표면에 상기 제 2 금속 나노입자 및 제 2 금속 염 나노입자가 응집되는 것을 포함하는 것인, 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트.

청구항 9

제 1 금속 산화물-함유 나노시트 콜로이드를 형성하고; 및

상기 제 1 금속 산화물-함유 나노시트 콜로이드에 제 2 금속 이온-함유 용액을 첨가하여 형성된 침전물을 열처리함으로써 제 2 금속 나노입자 및 제 2 금속 염 나노입자가 혼성화된 제 1 금속 산화물-함유 나노시트를 형성하는 것

을 포함하는, 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트의 제조 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 제 1 금속 산화물-함유 나노시트 콜로이드를 형성하는 것은,

양성자화된 제 1 금속 산화물-함유 나노시트를 형성한 후 테트라알킬암모늄 하이드록사이드를 함유하는 용액을 이용하여 처리하는 것을 포함하는 공정에 의해 수행되는 것인, 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트의 제조 방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 침전물은 상기 제 1 금속 산화물-함유 나노시트 콜로이드에 함유된 음전하를 띠는 제 1 금속 산화물-함유 나노시트의 표면에 상기 제 2 금속 이온-함유 용액에 함유된 제 2 금속 양이온이 응집되어 형성되는 것을 포함하는 것인, 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트의 제조 방법.

청구항 12

제 9 항에 있어서,

상기 열처리하는 200℃ 내지 500℃의 온도범위에서 수행되는 것인, 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트의 제조 방법.

청구항 13

제 9 항에 있어서,

상기 열처리하는 공기 분위기, 산소 분위기, 질소 분위기, 또는 아르곤 분위기에서 수행되는 것인, 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트의 제조 방법.

청구항 14

제 1 항 내지 제 8 항에 따른 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트를 포함하는, 광촉매.

청구항 15

제 14 항에 있어서,
자외선 및/또는 가시광선 영역의 빛을 흡수하는 것인, 광촉매.

청구항 16

제 14 항에 있어서,
가시광 조사 하에서 유기물 분해에 대한 촉매활성을 가지는 것인, 광촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트, 상기 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트의 제조 방법, 및 상기 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트를 포함하는 광촉매에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 오염물질의 물 광분열 및 광분해와 같은 반도체-이용 광반응이 화석 연료 부족과 환경 오염에 대한 경제적 및 친환경적 선택으로서의 유용함으로 인해 특별히 주목을 받는다. 가시광의 효과적 이용을 위한 최적의 밴드 구조, 광생성 전자 및 홀의 향상된 이동, 및 표면에서의 향상된 반응 속도 등과 같이 효과적인 광촉매의 설계에 있어서 고려되는 몇 가지 요소가 있다. 대부분의 금속 산화물-기반 반도체는 넓은 밴드갭 에너지를 가지며, 가시광을 흡수할 수 없기 때문에, 이러한 물질들의 밴드갭 에너지의 조절이 가시광 활성 광촉매를 개발하기 위해 불가피하다. 가시광 흡수 능력을 가지는 금속 산화물 반도체를 제공하기 위한 가장 유용한 방법 중에 하나는 좁은 밴드갭 반도체와 하이브리드시키는 것이다. 좁은 밴드갭 반도체 물질인 무기 나노시트가 몇 가지 알려져 있더라도, 금속-금속 염-금속 산화물 나노하이브리드 다성분계의 합성법은 알려져 있지 않다.

[0003] 한편, 광촉매는 촉매의 종류 중 한가지로 빛을 주 에너지원으로 하며 전자-홀 쌍을 만들어서 광반응이 일어나게, 혹은 더 빠르게 진행되도록 하는 물질이다. 이러한 성질을 이용하여 광촉매는 물의 산화 반응이나 환원 반응, 유해한 유기물의 분해, 인공 광합성 등의 다양한 분야에서 활용된다. 특히 최근에 환경에 대한 관심이 높아지면서 환경 친화적인 광촉매를 연구하는 분야가 큰 관심을 받고 있다. 이산화티타늄 등의 반도체 물질은 현재까지 광촉매 물질 중의 하나로서 널리 사용되어 왔는데, 그 이유로는 양이 풍부하고 물질의 구조가 안정하며 독성이 없다는 것을 들 수 있다. 하지만 이러한 티타늄 계열의 반도체는 밴드갭이 넓어 전체 빛의 4%인 UV 영역의 빛만을 흡수하여 광촉매 활성을 나타낸다는 한계점을 가지고 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해 가시광 영역의 빛을 흡수하는 광촉매에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 대한민국 등록특허 제10-0825084호에는 이산화티탄 광촉매 줄 제조 방법 및 이를 포함하는 이산화티탄 광촉매 제조 방법에 대하여 개시하고 있으나, 여전히 상기한 단점을 지니고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본원은, 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트, 상기 금속 산화물-함유 나노시트의 제조 방법, 및 상기 금속 산화물-함유 나노시트를 포함하는 광촉매를 제공하고자 한다.

[0005] 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

- [0006] 본원의 제 1 측면은, 제 1 금속 산화물-함유 나노시트, 및 상기 나노시트에 혼성화된 제 2 금속 나노입자 및 제 2 금속 염 나노입자를 포함하는, 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트를 제공한다.
- [0007] 본원의 제 2 측면은, 제 1 금속 산화물-함유 나노시트 콜로이드를 형성하고, 및 상기 제 1 금속 산화물-함유 나노시트 콜로이드에 제 2 금속 이온-함유 용액을 첨가하여 형성된 침전물을 열처리함으로써 제 2 금속 나노입자 및 제 2 금속 염 나노입자가 혼성화된 제 1 금속 산화물-함유 나노시트를 형성하는 것을 포함하는, 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트의 제조 방법을 제공한다.
- [0008] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트를 포함하는, 광촉매를 제공한다.

발명의 효과

- [0009] 본원에 의하면, 넓은 밴드갭을 가진 제 1 금속 산화물-함유 나노시트 표면에 제 2 금속 이온을 응집시킴으로써 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트를 형성하며, 이는 자외선 영역의 빛뿐만 아니라 가시광 영역의 빛을 흡수할 수 있고, 제 1 금속 산화물-함유 나노시트와 제 2 금속 함유 이온의 불규칙한 적층 구조에 의하여 비표면적이 증가하는 효과가 있다. 이에 따라 광촉매 활성이 매우 우수하다는 장점이 있으며, 이러한 특성은 유기물 분해에 적용되어 시간당 많은 양의 유기물을 분해할 수 있는 장점이 있다.
- [0010] 넓은 밴드갭 반도체성 제 1 금속 산화물-함유 나노시트와 제 2 금속의 염, 산화물, 칼코게나이드, 및 하이드록사이드 등과 같은 좁은 밴드갭 반도체 나노물질 간의 자기조립은 새로운 가시광 활성 광촉매를 연구함에 있어 매우 유용하다. 밴드 구조의 조절 이외에도, 표면 반응 부위로의 이동을 위하여 전자 및 홀의 이동 특성을 향상시키는 것이 중요하다. 따라서, 가시광 흡수 성질 및 제 1 금속 산화물의 전하 이동 특성을 향상시키기 위하여 제 2 금속 및 가시광을 흡수하는 제 2 금속 염을 동시에 하이브리드 시키는 것이 매우 바람직하다. 두 종류의 화학 물질과 금속 산화물 반도체의 친밀한 하이브리드화는 박리된 제 1 금속 산화물 나노시트와 다른 물질 간의 자기조립에 의해 달성될 수 있다. 제 2 금속의 높은 전기 전도성 및 가시광 흡수 능력(표면 플라즈마 공명 현상을 통한)을 고려하여, 음의 전하로 대전된 제 1 금속 산화물 나노시트와 제 2 금속 양이온 간의 자기조립 후에 높은 온도에서 열처리된 가시광 활성 광촉매를 가지는 제 2 금속-제 2 금속 염-제 1 금속 산화물의 새로운 다성분계 나노하이브리드를 생산할 수 있다. 또한, 박리된 제 1 금속 산화물 나노시트의 재적층(restacking)은 카드집-형태(house-of-card-type) 적층 구조를 통하여 높은 다공성 구조를 형성하는 결과를 낳는다. 표면적이 확장된 결과는 광촉매 표면에서 반응 속도가 향상되는데 이롭다.

도면의 간단한 설명

- [0011] 도 1은, 본원의 일 실시예에 따른 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트의 제조 방법에 대한 모식도이다.
- 도 2는, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 금속 산화물-함유 나노시트의 전구체 및 콜로이드 시료들에 대한 X-선 회절(XRD) 패턴이다.
- 도 3은, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트 시료들에 대한 X-선 회절(XRD) 패턴이다.
- 도 4는, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트 시료들에 대한 FE-SEM 사진이다.
- 도 5는, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트 시료들에 대한 맵핑(mapping) 분석 이미지이다.
- 도 6은, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트 시료들에 대한 고배율 투과전자현미경(HR-TEM) 이미지이다.
- 도 7은, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 열처리하지 않은 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트 시료들에 대한 열 중량 분석(TGA) 그래프이다.
- 도 8a는, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트 시료인 AT1에 대하여 BET 이론을 통해 시료의 비표면적을 분석한 결과 그래프이다.

도 8b는, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트 시료인 AT2에 대하여 BET 이론을 통해 시료의 비표면적을 분석한 결과 그래프이다.

도 8c는, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트 시료인 AT3에 대하여 BET 이론을 통해 시료의 비표면적을 분석한 결과 그래프이다.

도 8d는, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트 시료인 CAT1에 대하여 BET 이론을 통해 시료의 비표면적을 분석한 결과 그래프이다.

도 8e는, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트 시료인 CAT2에 대하여 BET 이론을 통해 시료의 비표면적을 분석한 결과 그래프이다.

도 8f는, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트 시료인 CAT3에 대하여 BET 이론을 통해 시료의 비표면적을 분석한 결과 그래프이다.

도 9는, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트 시료들 및 금속 산화물-함유 나노시트 전구체와 금속 염에 대한 확산반사 스펙트럼(DRS)이다.

도 10은, 금속, 금속 염, 및 본원의 일 실시예에 따라 제조된 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트 시료들에 대한 Ag-K 흡수단에서의 XANES(X-ray Absorption Near Edge Structure)를 측정된 스펙트럼이다.

도 11은, 금속 산화물-함유 나노시트 전구체, 금속 산화물, 및 본원의 일 실시예에 따라 제조된 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트 시료들에 대한 Ti-K 흡수단에서의 XANES를 측정된 스펙트럼이다.

도 12는, 금속 산화물-함유 나노시트 전구체, 금속 산화물, 및 본원의 일 실시예에 따라 제조된 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트 시료들에 대한 Nb-K 흡수단에서의 XANES를 측정된 스펙트럼이다.

도 13은, 자외선-가시광 영역에서 금속 산화물-함유 나노시트 전구체, 금속 염, 및 본원의 일 실시예에 따라 제조된 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트 시료들의 유기물의 분해 정도를 HPLC를 통해 측정된 결과이다.

도 14는, 가시광 영역(420 nm 이상)의 빛을 사용하여 금속 산화물-함유 나노시트 전구체, 금속 염, 및 본원의 일 실시예에 따라 제조된 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트 시료들의 유기물 분해 정도를 HPLC를 통해 측정된 결과이다.

도 15는, 광분해 실험을 진행한 후에 수거된 남은 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트 시료들의 FE-SEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0013] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0014] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0015] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0016] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0017] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

- [0018] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0019] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0020] 본원 명세서 전체에서, 용어 "알킬"은, 각각, 선형 또는 분지형의, 포화 또는 불포화의 C_{1-10} 알킬기를 포함하는 것일 수 있으며, 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵실, 옥틸, 노닐, 데실, 또는 이들의 가능한 모든 이성질체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0021] 이하, 본원의 구현예를 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0022] 본원의 제 1 측면은, 제 1 금속 산화물-함유 나노시트, 및 상기 나노시트에 혼성화된 제 2 금속 나노입자 및 제 2 금속 염 나노입자를 포함하는, 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트를 제공한다.
- [0023] 본원에 따른 상기 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트는, 주로 자외선을 흡수하는 제 1 금속 산화물-함유 나노시트 표면에 가시광을 흡수하는 제 2 금속 나노입자 및 제 2 금속 염 나노입자를 응집시킴으로써, 자외선 영역의 빛뿐만 아니라 가시광 영역의 빛을 흡수할 수 있고, 제 1 금속 산화물-함유 나노시트와 제 2 금속 함유 이온의 불규칙한 적층 구조에 의하여 비표면적이 증가하는 효과가 있다.
- [0024] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 금속 산화물은 Ti, Cu, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Ga, Mn, Co, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0025] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 금속 산화물은 티타노나시오베이트계 유도체, 티타네이트계 유도체, 또는 칼슘나시오베이트계 유도체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원에 따른 상기 티타네이트계 유도체는 $Ti_{0.87}O_2$, Ti_3O_7 , Ti_4O_9 , 및/또는 Ti_5O_{11} 등을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0026] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 티타노나시오베이트계 유도체는 $TiNbO_5$, Ti_2NbO_7 , Ti_5NbO_{14} 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 2 금속은 Ag, Pt, Pd, Ru, Au, Ni, Cu, Si, Ir, Fe, Re, Bi, Cd, Se, Te, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원에 따른 상기 제 2 금속은 귀금속일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 2 금속 나노입자 및 제 2 금속 염 나노입자의 혼성화된 물 비는 상기 제 1 금속 산화물-함유 나노시트 1 몰에 대하여 약 0.1 몰 내지 약 2 몰인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 제 1 금속 산화물-함유 나노시트 몰 수 : 상기 제 2 금속 나노입자 및 제 2 금속 염 나노입자의 혼성화된 몰 수는 약 1 : 0.5, 약 1 : 1, 약 1 : 1.5, 또는 약 1 : 2일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원에 따른 상기 제 2 금속 나노입자에 대한 제 2 금속 염 나노입자의 비율은 약 1 : 7 내지 9일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 2 금속 염은 상기 제 2 금속의 탄산염을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원에 따른 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트 제조 시 중간과정에 형성되는 제 1 금속 산화물-함유 나노시트 콜로이드는 높은 pH를 가져 용액 상에 많은 탄산 이온을 함유하고 있으며, 이러한 탄산 이온이 이후 첨가되는 제 2 금속 이온과 결합하여 제 2 금속 염을 형성할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 혼성화는 상기 제 1 금속 산화물-함유 나노시트의 표면에 상기 제 2 금속 나노입자 및 제 2 금속 염 나노입자가 응집되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원에 따른 상기 혼성화는 음전하를 띠는 상기 제 1 금속 산화물-함유 나노시트의 표면에 양전하를 띠는 제 2 금속 이온이 정전기적 인력에 의하여 결합되는 것일 수 있으며, 상기 제 2 금속 이온의 결합된 응집체는 상기 나노시트 표면에 약 2 nm 내지 약 5 nm 크기의 나노입자 상태로 존재할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [0031] 본원의 제 2 측면은, 제 1 금속 산화물-함유 나노시트 콜로이드를 형성하고; 및, 상기 제 1 금속 산화물-함유 나노시트 콜로이드에 제 2 금속 이온-함유 용액을 첨가하여 형성된 침전물을 열처리함으로써 제 2 금속 나노입자 및 제 2 금속 염 나노입자가 혼성화된 제 1 금속 산화물-함유 나노시트를 형성하는 것을 포함하는, 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트의 제조 방법을 제공한다.
- [0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 금속 산화물-함유 나노시트 콜로이드를 형성하는 것은, 양성자화된 제 1 금속 산화물-함유 나노시트를 형성한 후 테트라알킬암모늄 하이드록사이드를 함유하는 용액을 이용하여 처리하는 것을 포함하는 공정에 의해 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 테트라알킬암모늄 하이드록사이드에 포함된 알킬기는 탄소수 1 내지 10인 것을 포함하는 것일 수 있으며, 예를 들어, 테트라부틸암모늄 하이드록사이드, 테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 테트라에틸암모늄 하이드록사이드, 테트라프로필암모늄 하이드록사이드, 또는 테트라펜틸암모늄 하이드록사이드를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원에 따른 상기 양성자화된 제 1 금속 산화물-함유 나노시트 콜로이드의 제조는 산 용액을 이용하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 침전물은 상기 제 1 금속 산화물-함유 나노시트 콜로이드에 함유된 음전하를 띠는 제 1 금속 산화물-함유 나노시트의 표면에 상기 제 2 금속 이온-함유 용액에 함유된 제 2 금속 양이온이 응집되어 형성되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열처리하는 약 200℃ 내지 약 500℃의 온도범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 열처리하는 약 200℃ 내지 약 500℃, 약 200℃ 내지 약 450℃, 약 200℃ 내지 약 400℃, 약 200℃ 내지 약 350℃, 약 200℃ 내지 약 300℃, 약 200℃ 내지 약 250℃, 약 250℃ 내지 약 500℃, 약 250℃ 내지 약 450℃, 약 250℃ 내지 약 400℃, 약 250℃ 내지 약 350℃, 약 250℃ 내지 약 300℃, 약 300℃ 내지 약 500℃, 약 300℃ 내지 약 450℃, 약 300℃ 내지 약 400℃, 약 300℃ 내지 약 350℃, 약 350℃ 내지 약 500℃, 약 350℃ 내지 약 450℃, 약 350℃ 내지 약 400℃, 약 400℃ 내지 약 500℃, 약 400℃ 내지 약 450℃, 또는 약 450℃ 내지 약 500℃의 온도범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열처리하는 공기 분위기, 산소 분위기, 질소 분위기, 또는 아르곤 분위기에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원에 따른 상기 아르곤 분위기는 약 5%의 수소를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0036] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 금속이 혼성화된 금속 산화물-함유 나노시트를 포함하는, 광촉매를 제공한다. 본 측면에 따른, 상기 광촉매에 대하여 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 대하여 기재된 내용이 모두 적용될 수 있다.
- [0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광촉매는 자외선 및/또는 가시광선 영역의 빛을 흡수하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광촉매는 가시광 조사 하에서 유기물 분해에 대한 촉매활성을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0039] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0040] [실시예]

[0041] <은(Ag) 및 탄산은 염(Ag_2CO_3)이 혼성화된 $\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ 나노시트 제조>

[0042] $\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ 콜로이드를 제조하기 위하여, 먼저 K_2CO_3 , NbO_5 , $\text{TiO}_2(\text{anatase})$ 를 이용하여 고상합성 방법을 통해 $\text{K}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ 를 합성하였으며, 이는 공기 분위기에서 900℃ 온도에서 20 시간 동안 열처리하여 수행되었다. 1M

HCl 수용액 100 mL 당 상기 제조된 $K_3Ti_5NbO_{14}$ 1 g을 넣어 산처리하여 6 일간 교반하고 양성자화(protonation) 반응을 진행하여 $H_3Ti_5NbO_{14}$ 를 수득하였다. 상기 산처리가 끝난 후 수득된 상기 $H_3Ti_5NbO_{14}$ 시료를 증류수로 씻어 내고 건조시킨 후, 테트라부틸암모늄 하이드록사이드(Tetrabutylammonium hydroxide : TBA·OH) 용액에 첨가시켜 콜로이드를 형성하였다. TBA·OH 용액 100 mL 당 건조된 상기 $H_3Ti_5NbO_{14}$ 0.5 g을 넣고 7 일간 교반 및 반응시킨 후 원심분리하여 Ti_5NbO_{14} 콜로이드인 상등액을 수득하였다. 하기 표 1에 나타난 바와 같이, Ti_5NbO_{14} 1 몰 당 은의 몰 비를 각각 0.5, 1, 및 1.5로 하여 혼합 용액을 제조하였다. 이때, 은 성분은 질산은 용액을 이용하여 공급하며 몰 농도에 따른 샘플 명칭은 표 1을 참고한다. 상기 질산은 용액은 콜로이드와 같은 부피의 증류수에 질산은을 첨가하여 제조하였다. 이후, 상기 제조된 질산은 용액을 드로핑 깔때기에 넣어 느린 속도로 상기 콜로이드에 떨어뜨렸다. 갈색 침전물이 생기면 이를 원심 분리하여 수소 이온 농도가 중성이 될 때까지 씻어낸 후 50℃ 오븐에서 하루 이상 건조시킨다. 그리고 250℃에서 2 시간 동안 공기 분위기에서 AT1, AT2, 및 AT3을 가열하여 열처리한 시료(CAT1, CAT2, 및 CAT3)를 수득하였다.

[표 1]

명칭\몰비	Ag	Ti_5NbO_{14} 나노시트
AT1	0.5	1
AT2	1	1
AT3	1.5	1

< 분말 X-선 회절(XRD) 분석 >

상기 실시예에서 제조된 순수 $K_3Ti_5NbO_{14}$ 화합물과 이의 양성자화 및 박리화된 유도체 시료들에 대한 분말 X-선 회절 패턴 측정 실험이 Rigaku사의 기기를 이용하여 1.5418 Å 파장에서 298K에서 수행되었으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다. 구체적으로, 도 2의 (a)는 순수 $K_3Ti_5NbO_{14}$, (b)는 양성자화된 $H_3Ti_5NbO_{14}$, (c)는 동결-건조된 Ti_5NbO_{14} 나노시트, 및 (d)는 박리화된 Ti_5NbO_{14} 나노시트(액상에서)에 대한 XRD 분석 패턴을 각각 나타낸다. HCl과의 반응 동안에 순수 칼륨 티타노나ियो베이트의 피크는 더 높은 각도(2θ) 방향으로 재배치되어, 층간격(basal spacing)의 약간의 감소를 보여준다. 관찰된 기저의 수축은 더 작은 H^+ 이온들과 함께 더 큰 K^+ 이온들의 재배치를 나타낸다. TBA⁺와의 반응 이후에 티타노나ियो베이트의 모든 Bragg 반사는 감소되어, 박리화된 나노시트의 형성을 나타내었다. 박리화된 나노시트의 콜로이드 부유액으로부터 회수된 냉동-건조된 분말 샘플은 잘 발달된 반사의 연속을 나타내며, TBA-삼입 상(phase)의 형성을 증명한다.

마찬가지로, 본 실시예에서 제조된 Ag_2CO_3 - Ti_5NbO_{14} 나노하이브리드 시료들의 분말 X-선 회절(powder X-ray diffraction) 패턴 측정 실험이 수행되었으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다. 구체적으로, 도 3은 각각 Ag_2CO_3 - Ti_5NbO_{14} 나노하이브리드인 (a) AT1, (b) AT2, 및 (c) AT3, 및 이들의 소성된 유도체 (d) CAT1, (e) CAT2, 및 (f) CAT3을 나타낸다. Ag/Ti_5NbO_{14} 의 반응비에 관계 없이, 상기 제조된 모든 나노하이브리드는 Ag_2CO_3 의 XRD 피크를 표시하며, 티타노나ियो베이트 나노시트와 은 이온 간의 자기조립 동안 탄산은 염의 형성을 나타낸다. 반대로, 티타노나ियो베이트 상의 Bragg 반사는 본 실시예의 상기 제조된 나노하이브리드의 XRD 패턴에서 나타나지 않으며, 이것은 본 실시예의 나노하이브리드에서 상 분리 없이 나노시트의 균일한 분산을 제시한다.

< 전자주사현미경(FE-SEM) 분석 >

상기 제조된 AT 나노하이브리드 및 그것의 소성된 CAT 유도체들의 결정 형태가 FE-SEM 분석(Jeol JSM-6700F)을

이용하여 조사되었다. 도 4는 제조된 $\text{Ag}_2\text{CO}_3\text{-Ti}_5\text{NbO}_{14}$ 나노하이브리드의 (a) AT1, (b) AT2, 및 (c) AT3, 및 이들의 소성된 유도체인 (d) CAT1, (e) CAT2, 및 (f) CAT3 의 FE-SEM 이미지이다. 도 4의 상부 패널에 나타난 바와 같이, 상기 제조된 AT 물질들 모두는 주로 다공성 형태를 보여주며, 이는 나노시트 결정들의 카드집 형태의 적층 구조에 의해 형성된다. 이러한 발견은 고다공성 구조의 형성에서 2D 나노시트의 자기조립의 유용함을 증명한다. 상기 제조된 AT 나노하이브리드의 그러한 다공성 적층 구조는 250℃에서의 소성후에도 변하지 않아서, 도 4의 하부 패널을 보면 CAT 나노하이브리드들의 다공성을 확인할 수 있다. 250℃의 상대적으로 낮은 온도에서의 열처리는 자기조립된 나노하이브리드 물질의 기공 구조에 거의 영향이 없다.

[0050]

<에너지 분산 분광(EDS)-원소 맵핑 분석>

[0051]

은 물질과 티타노나시오베이트 나노시트 간의 하이브리드화를 확인하기 위한 EDS-원소 맵핑 분석을 상기 FE-SEM 장치에 장착된 에너지 분산 X-선 분광기를 이용 수행하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다. 구체적으로, 도 5는, 상기 실시예에서 제조된 $\text{Ag}_2\text{CO}_3\text{-Ti}_5\text{NbO}_{14}$ 나노하이브리드인 (a) AT1, (b) AT2, 및 (c) AT3, 및 이들의 소성된 유도체인 (d) CAT1, (e) CAT2, 및 (f) CAT3 의 원소 맵과 (중간) FE-SEM 이미지를 나타낸다. Ag/Ti 비율에 관계 없이, 모든 Ag, Ti, Nb, 및 O 원소들은 상기 AT 및 CAT 나노하이브리드들의 전 부분에 균일하게 분산되어 있어, 은 물질과 티타노나시오베이트 나노시트 간의 균일한 하이브리드화를 명백히 증명한다. 이러한 결과는, XRD에서 티타노나시오베이트 피크가 관찰되지 않음에도 불구하고, $\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ 나노하이브리드가 본 실시예의 나노하이브리드 물질에 확실히 존재함을 나타낸다.

[0052]

[0053]

<전자투과현미경(HR-TEM) 분석>

[0054]

은 물질과 티타노나시오베이트 나노시트 간의 합성물 형성을 확인하기 위하여 HR-TEM 분석이 수행되었으며, 그 결과를 도 6에 나타내었다. 도 6의 HR-TEM 이미지는 (a) 상기 제조된 AT2와 (b) 이를 소성시킨 CAT2 나노하이브리드의 매우 얇은 박막 티타노나시오베이트 나노시트의 표면에 탄산은 염 결정의 안정화를 보여준다.

[0055]

<열 중량 분석(TGA) 및 원소 분석>

[0056]

상기 제조된 나노하이브리드의 열적 특성이 TGA(Rigaku TAS-100)를 이용하여 질소 분위기에서 10 ℃/min 의 속도로 분석되었으며, 그 결과를 도 7에 나타내었다. 구체적으로, 도 7은 상기 실시예에서 제조된 $\text{Ag}_2\text{CO}_3\text{-Ti}_5\text{NbO}_{14}$ 나노하이브리드인 (a) AT1, (b) AT2, 및 (c) AT3 의 TGA 곡선이다. 도 7에 나타난 바와 같이, AT 나노하이브리드는 3 단계의 질량 감소를 보여준다. 질량 감소의 첫 번째 단계는 50-250℃ 이하에서 발생하며, 이는 나노하이브리드의 물과 하이드록실기의 제거뿐만 아니라 Ag_2CO_3 에서 Ag_2O 로의 분해에 해당된다. 250-450℃ 온도에서의 두 번째 질량 감소는 은 산화물의 금속 은으로의 환원에 대응된다. 450℃ 이상에서 마지막 질량 감소는 티타노나시오베이트 격자의 산소 손실에 기인한다. 원소 분석에 의하면, 본 실시예의 나노하이브리드의 Ag/Ti 비는 AT1, AT2, 및 AT3에 대하여 각각 0.5, 1.0, 및 1.5로 추정되며, 탄산은 염 물질이 티타노나시오베이트 격자로서 혼입된 것을 확인할 수 있다.

[0057]

<AT 나노하이브리드 결정 구조의 열처리>

[0058]

상기 TGA 결과를 기초로 하여, 상기 실시예에서 제조된 AT 나노하이브리드는 이 물질들의 물리 화학적 성질에 대하여 탄산은 염의 상 전이 효과를 증명하기 위해 250℃에서 열처리되었다. 도 3의 XRD 패턴에서 나타난 바와 같이, 상기 열처리는 Ag_2CO_3 의 열 분해로 인하여 Ag 금속을 형성시킨다. 그 결과로, 상기 소성된 유도체들, 예를 들어 CAT 나노하이브리드는 Ag_2CO_3 와 Ag 금속 둘 다 나노하이브리드 격자에 포함된다. 상기 티타노나시오베이트의 Bragg 반사는 열처리 동안 감지할 수 없게 되었으며, 이는 본 실시예의 나노하이브리드 물질에서 나노시트의 우수한 분산도의 유지를 강조한다.

[0059] <N₂ 흡착-탈착 등은 분석>

[0060] 도 8은, 자기조립된 AT 나노하이브리드 및 그들을 소성시킨 유도체들의 N₂ 흡착-탈착 등온선을 나타낸다. 구체적으로, 도 8a, 도 8b, 도 8c, 도 8d, 도 8e, 및 도 8f는 상기 실시예에서 제조된 Ag₂CO₃-Ti₅NbO₁₄ 나노하이브리드인 AT1, AT2, 및 AT3, 및 이들의 소성된 유도체인 CAT1, CAT2, 및 CAT3 각각의 N₂ 흡착-탈착 등은 곡선을 순서대로 나타낸다. 본 실시예의 모든 물질들은 유사한 등은 특성을 나타내는데, 이는 IUPAC 분류에서 Brunauer-Deming-Deming-Teller(BDDT) 타입 IV 형상 및 H3-타입 히스테리시스 곡선으로 분류된다. 이러한 발견은 아주 넓은 몸체(body)와 좁고 짧은 목(neck)을 이용하는 오픈 슬릿-형 모세관에 대응되는 메조기공의 형성을 제시한다. 상기 FE-SEM 결과에 기초하여, 상기 다공성 구조의 형성은 미소결정(crystallites)과 같은 시트의 카드집 형태의 적층 구조에 기인한다. BET 방정식을 이용하는 피팅(fitting) 분석은 상기 제조된 나노하이브리드가 230 m² g⁻¹의 뚜렷하게 증가된 표면적을 가지는 것을 나타내며, 이것은 표면적의 증가 면에서 하이브리드화의 효율성을 나타내었다. 200-400℃에서의 후-소성은 Ag₂CO₃-Ti₅NbO₁₄ 나노하이브리드의 표면적의 약간의 감소를 야기할 뿐이며, 이는 상기 나노하이브리드의 기공 구조의 고온 안정성을 강조한다.

[0061] BET 방정식을 이용하는 피팅(fitting) 분석에 따르면, 상기 제조된 나노하이브리드의 표면적은 AT1, AT2, 및 AT3에 대하여 각각 58, 41, 및 30 m² g⁻¹인 것으로 추정되며, 이는 순수 칼륨 티타노나리오베이트의 표면적 보다 훨씬 크다. 이것은 층상 금속 산화물의 표면적을 확장시키는 점에서 박리-자기조립 공정의 유용함을 강조한다. 본 실시예의 AT 나노하이브리드에서 Ag 함유의 증가는 표면적의 꾸준한 증가를 유도하며, 은 물질에 의한 티타노나리오베이트 나노시트의 적층 구조에 의해 형성된 메조기공의 막음 현상(blocking)과 관련이 있다. 250℃에서의 열처리 동안, 표면적의 약간의 감소가 본 실시예의 모든 나노하이브리드(CAT1, CAT2, 및 CAT3 각각의 43, 27, 및 25 m² g⁻¹)에서 발생한다. 이는 열처리 동안 나노시트의 적층 구조의 부분적 파손에 의한 것이다. Barrett-Joyner-Halenda(BJH) 방법에 기초한 기공 크기 분석에 의하면, 본 실시예의 모든 나노하이브리드들은 평균 직경 ~5 nm의 메조기공을 가지며, 나노하이브리드 미소결정(crystallites)의 적층 구조에 의한 메조기공의 형성을 확인한다.

[0062] <분산 반사 UV-vis 분광 분석>

[0063] 상기 실험예에서 제조된 AT 나노하이브리드 및 이를 소성시킨 CAT 유도체들의 분산 반사 UV-vis 분광 분석을 확산 통합 구(sphere)가 장착된 Perkin-Elmer Lambda 35 분광기를 이용하여 수행하였으며, 그 결과를 도 9에 나타내었다. 구체적으로, 도 9는 각각 (a) 순수 K₃Ti₅NbO₁₄, (b) 기준물질 Ag₂CO₃, 및 상기 제조된 Ag₂CO₃-Ti₅NbO₁₄ 나노하이브리드 (c) AT1, (d) AT2, 및 (e) AT3, 이들의 소성된 유도체 (f) CAT1, (g) CAT2, 및 (h) CAT3을 나타낸다. 순수 칼륨 티타노나리오베이트가 ~3.6 eV의 꽤 넓은 밴드갭 에너지를 보여주는 반면에, 기준물질 Ag₂CO₃은 ~2.4 eV의 훨씬 작은 밴드갭 에너지를 가지며 가시광 흡수 능력을 나타낸다. 티타노나리오베이트의 탄산은 염과의 하이브리드화는 가시광 영역에서 빛 흡수의 두드러진 향상을 유도하여, 좁은 밴드갭 반도체성 탄산은 염과의 전자 커플링에 의한 가시광 흡수 능력의 제조를 나타낸다. 순수 Ag₂CO₃와 비교하면, 상기 제조된 AT 나노하이브리드는 가시광 영역에서 훨씬 더 높은 흡수성을 보여주며, 하이브리드화 과정 동안에 가시광을 위한 향상된 이용 능력을 반영한다. 이는 두 화합물의 상승 작용인 커플링 및/또는 금속 은의 부분적 형성에 기인한다. 250℃에서의 열처리는 가시광 흡수 계수가 더 증가되도록 한다. XRD 결과 기초하여, CAT 나노하이브리드의 향상된 가시광 흡수력은 탄산은 염의 금속 은으로의 변환의 결과에 의해 설명될 수 있다.

[0064] <XANES 분석>

[0065] 본원의 XANES 실험이 Ag K-, Ti K-, Nb K- 엡지에서, 광선 라인 10C가 설치된 Si(111) 단일 결정 단색광 분광기를 가지는 확장된 X-선 흡수 미세 구조(EXAFS) 설비를 이용하여 한국 포항 가속장치 실험실(PAL)에서 수행되었다.

[0066] (1) Ag K-엡지 XANES 분석

[0067]

AT 및 CAT 나노하이브리드의 Ag K-엣지 XANES 스펙트럼이 기준물질 Ag 금속 및 Ag_2CO_3 과 비교되어 도 10에 나타났다. 구체적으로, 도 10은 (a) Ag 금속, (b) Ag_2CO_3 , 및 상기 제조된 $\text{Ag}_2\text{CO}_3\text{-Ti}_5\text{NbO}_{14}$ 나노하이브리드인 (c) AT1, (d) AT2, 및 (e) AT3, 및 이들의 소성된 유도체인 (f) CAT1, (g) CAT2, 및 (h) CAT3 각각의 Ag K-엣지 XANES 스펙트럼을 나타낸 것이다. 탄산은 염이 1s 오비탈에서 5p 오비탈로의 쌍극자 전이 과정에 대응하는 강한 공명 피크 A를 나타내는 반면에, 두 개의 강한 피크 A 및 B는 기준물질 Ag 금속에 의하여 더 높은 위치에 있는 것을 알 수 있다. 상기 제조된 AT 나노하이브리드의 전체 스펙트럼의 형태는 대부분 Ag_2CO_3 의 것과 동일하나 Ag 금속의 것과는 분명히 구별되어, 탄산염의 형태에서 은 물질의 안정성을 나타낸다. 250℃에서의 열처리 동안, Ag 금속에 대응되는 피크 B가 감지되었으며, 이는 상기 제시된 XRD 결과대로 CAT 나노하이브리드에서 금속 은의 부분적 형성을 나타낸다.

[0068]

(2) Ti K-엣지 XANES 분석

[0069]

도 11은, 상기 AT 및 CAT 나노하이브리드와 $\text{K}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$, 루타일 TiO_2 , 및 아나타아제 TiO_2 기준물질의 Ti K-엣지 XANES 스펙트럼이며, 구체적으로, (a) 순수 $\text{K}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$, (b) 아나타아제 TiO_2 , 및 상기 제조된 $\text{Ag}_2\text{CO}_3\text{-Ti}_5\text{NbO}_{14}$ 나노하이브리드인 (c) AT1, (d) AT2, 및 (e) AT3, 및 이들의 소성된 유도체인 (f) CAT1, (g) CAT2, 및 (h) CAT3 각각의 Ti K-엣지 XANES 스펙트럼을 나타낸다. 본 실시예에 연구된 모든 물질은 세 가지 프리-엣지 피크인 P_1 , P_2 , 및 P_3 를 나타내며, 이는 중심 1s 레벨에서 비어있는 3d 상태로의 전이에 대응된다. 이러한 프리-엣지 피크들의 스펙트럼 형태 및 위치는 부분적 원자 배열 및 티타늄 이온의 산화 상태를 위한 민감한 측정을 제공한다. 본 실시예의 모든 AT 및 CAT 나노하이브리드는 기준물질 $\text{K}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ 와 거의 같은 프리-엣지 스펙트럼 형태를 보여주며, 이는 아나타아제 및 루타일 TiO_2 의 기준물질들과는 분명하게 구분된다. 층상 티타노나시오베이트 나노시트 원래의 결정 구조는 Ag_2CO_3 와의 하이브리드화와 이어지는 소성 공정 동안에 변하지 않고 유지되었다. 또한 이러한 발견은 상기 AT 나노하이브리드 구조의 XRD 패턴에서 티타노나시오베이트-관련 피크들이 관찰되지 않은 것은 티타노나시오베이트 물질의 부재가 아닌 상기 나노시트의 균일한 분산에 기인함을 강조한다. 주요-엣지 부분에서, 본 실시예에서의 모든 화합물은 이중극-허용된 1s→4p 전이와 관련된 A, B, 및 C의 세 개의 피크를 나타낸다. 상기 모든 AT 및 CAT 나노하이브리드의 메인-엣지 스펙트럼 형태는 칼륨 티타노나시오베이트의 형태에 아주 가까우며, 이로부터 티타노나시오베이트의 국부 구조에서 하이브리드화 및 소성의 영향이 거의 없는 것을 확인할 수 있다.

[0070]

(3) Nb K-엣지 XANES 분석

[0071]

상기 AT 및 CAT 나노하이브리드의 Nb K-엣지 XANES 스펙트럼이 도 12에 나타나있으며, 순수 $\text{K}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ 및 Nb_2O_5 와 비교된다. 구체적으로, 도 12는 (a) 순수 $\text{K}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$, (b) Nb_2O_5 , 및 제조된 $\text{Ag}_2\text{CO}_3\text{-Ti}_5\text{NbO}_{14}$ 나노하이브리드인 (c) AT1, (d) AT2, 및 이들의 소성된 유도체인 (f) CAT1, (g) CAT2, 및 (h) CAT3 각각의 Nb K-엣지 XANES 스펙트럼을 나타낸다. 상기 기준물질 $\text{K}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ 와 Nb_2O_5 둘 다 상당히 유사한 스펙트럼 형태를 보여주며, 니오븀 이온 주변의 유사한 국부 구조를 반영한다. 유사하게도, 본 실시예의 모든 나노하이브리드의 스펙트럼 형태는 $\text{K}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ 와 거의 동일하며, 이로부터 티타노나시오베이트 나노시트 원래의 구조는 탄산은 염과의 하이브리드화와 이어지는 열처리 동안에 보존되는 것을 확인할 수 있다.

[0072]

<광촉매 활성(광분해) 분석>

[0073]

본 실시예의 AT 및 CAT 나노하이브리드의 광촉매 활성이 자외선 및 가시광 조사 하에서 순수 $\text{K}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ 과 비교하면서 4-클로로페놀(4-CP)의 광분해를 시험하였으며, 그 결과를 도 13 및 도 14에 나타내었다. 구체적으로, 도 13은 자외선 (> 295 nm) 조사 하에서, 도 14는 가시광 (> 420 nm) 조사 하에서 측정되었으며, (a) 순수 $\text{K}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$, (b) Ag_2CO_3 , 및 상기 제조된 $\text{Ag}_2\text{CO}_3\text{-Ti}_5\text{NbO}_{14}$ 나노하이브리드인 (c) AT1, (d) AT2, 및 (e) AT3, 및 이들의 소성된 유도체인 (f) CAT1, (g) CAT2, 및 (h) CAT3 각각의 광촉매 분해의 시간 프로파일을 나타낸다. 본 실험을 위하여 상기 4-CP 물질이 석영 원도우가 있는 유리 반응기(40 mL) 안의 수용성 광촉매 분산액에 첨가되

었으며, 그 후 빛의 조사 전에 어두운 곳에서 1 시간 동안 교반하여 평형상태가 되도록 하였다. 300-W Xe 아크 램프(Oriel 사)로부터 나온 빛이 IR 및 UV 방사를 제거하기 위하여 10-cm IR 물 필터와 컷오프 필터($\lambda > 420$ 또는 300 nm)로 각각 통과되었다. 광반응 동안 때때로 상기 샘플들이 1-mL 실린지에 의해 일부 채워되었으며 촉 매 입자를 제거하기 위해 0.45- μm PTFE 필터(Milipore)를 통해 여과되었다. 촉매 표면에서 기체(substrate) 흡 수의 효과를 배제시키기 위하여, 기체 농도의 변화가 어두운 상태의 평형 상태 이후에 측정되었다. 상기 4-CP의 농도가 역-상(reverse-phase) 고정능 액체 크로마토그래피(HPLC, Agilent 1100 series)를 이용하여 측정 되었다. 용매로서 아세트니트릴(40%)과 탈이온수(60%)가 포함되었다.

[0074]

도 13에 제시된 바와 같이, 순수 칼륨 티타노나리오베이트를 포함한 본 실시예의 모든 물질은 자외선 조사 하에 서 4-CP의 서로 다른 광촉매 분해를 보여준다. 은 물질과의 하이브리드화는 티타노나리오베이트의 두드러지게 향상된 광촉매 활성을 유도하며, 티타노나리오베이트의 광촉매 활성을 향상시키는 점에서 하이브리드된 은 물질 의 유익한 역할을 강조한다. 상기 제조된 AT 나노하이브리드에 비하여, 상기 소성된 CAT 나노하이브리드는 그 표면적이 상기 제조된 AT 나노하이브리드 보다 더 적을지라도 4-CP의 UV-유도된 분해에서 광촉매적으로 더 높은 활성을 나타낸다. 이것은 금속 은의 부분적인 형성이 표면 반응 부위로의 전자-홀 이동을 향상시켜 나노하이브 리드 물질의 광촉매 활성을 향상시키는데 유익한 것을 강력히 제시한다.

[0075]

도 14를 참조하여 보면, 가시광 조사 하에서 티타노나리오베이트의 광촉매 성능에서 하이브리드화 효과 또한 4-CP 광분해를 위해 연구되었다. 상기 자외선 조사를 이용한 광촉매 테스트와 대조적으로, 순수 $\text{K}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ 는 4-CP의 가시광-유도된 광분해에서 비활성이며, 이는 그것의 큰 밴드갭 에너지에 기인한다. 본 실시예의 모든 나 노하이브리드는 4-CP의 효율적인 분해를 유도하여, 그들의 가시광 광촉매 활성을 강조한다. 이는 가시광 광촉 매 활성을 이용하는 넓은 밴드갭 반도체성 금속 산화물을 제공하는 점에서, 하이브리드된 은 물질의 유용함에 대하여 강력한 입증을 제공한다. 자외선 조사 하에서 광촉매 테스트를 한 경우와 대조적으로, 상기 소성된 CAT 나노하이브리드는 상기 제조된 AT 나노하이브리드에 비하여 더 낮은 활성을 나타내며, 금속 은 형성의 결정적인 역할을 강조한다. 비록 나노결정의 금속 은이 표면 플라즈몬 효과를 통한 광감응제로서 작용할 수 있을지라도, 상기 소성 동안에 금속 은 함유의 증가는 상기 제조된 AT 나노하이브리드의 가시광 광촉매 활성의 감소를 일으 키며, 가시광 광감응제로서 금속 은의 미약한 기여를 강하게 제시한다.

[0076]

<광촉매 활성 실험 이후 FE-SEM 분석>

[0077]

상기 제조된 AT2 나노하이브리드 및 그것의 소성된 CAT2 유도체의 결정 구조에 대한 광촉매 테스트의 효과를 FE-SEM 을 이용하여 분석하였으며, 그 결과를 도 15에 나타내었다. 구체적으로, 도 15는 (상) 자외선(> 295 nm) 및 (하) 가시광(> 420 nm) 조사 하에서 광촉매 테스트 이후의 (a) 상기 제조된 AT2 나노하이브리드 및 (b) 소성된 CAT2 나노하이브리드의 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이다. 도 15에 나타난 바와 같이, 상기 두 가지 나노하이브리드들은 그들의 본래 결정 구조 및 기공 형태를 유지하며, 이로부터 본 실시예의 나노하이브리드 물 질의 높은 구조적 및 형태적 안정성을 나타낸다.

[0078]

상기와 같이, 본 실시예의 다공성 $\text{Ag}_2\text{CO}_3\text{-Ti}_5\text{NbO}_{14}$ 나노하이브리드는 음이온의 박리화된 티타노나리오베이트 나노 시트 및 은 양이온 간에 부드러운(soft)-화학적 자기조립에 의해 합성된다. 상기 가시광 흡수성 및 넓은 밴드 갭 티타노나리오베이트의 표면적은 가시광-감광 탄산은 염 나노입자를 이용하는 하이브리드화에 의해 두드러지 게 향상된다. 4-CP분자들의 UV-유도된 광분해의 경우, 상기 제조된 나노하이브리드의 광촉매 활성이 후-소성 공정에 의해 더 향상될 수 있다. 이는 호스트(host)와 게스트(guest) 간의 향상된 전기적 연결에 기인하며, 그 들의 공간 분리를 통한 홀(hole) 및 여기된 전자의 증가된 수명을 이끌어낸다. 반대로, 높은 Ag_2CO_3 함유량의 상기 제조된 나노하이브리드는 상기 제조된 나노하이브리드보다 더 높은 활성을 보여주며, Ag 금속 보다 Ag_2CO_3 의 더 큰 유용함을 강조한다. 이러한 발견은 넓은 밴드갭 반도체성 층상 금속 산화물로부터 새로운 가시광 활 성 광촉매를 개발하는데 있어서 은 물질을 이용한 하이브리드화의 유용성을 강조한다.

[0079]

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

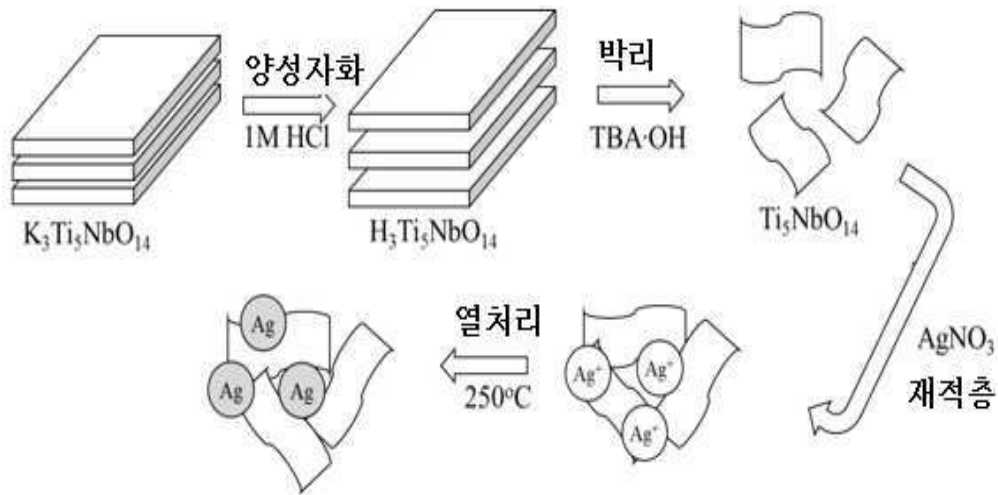
한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

[0080]

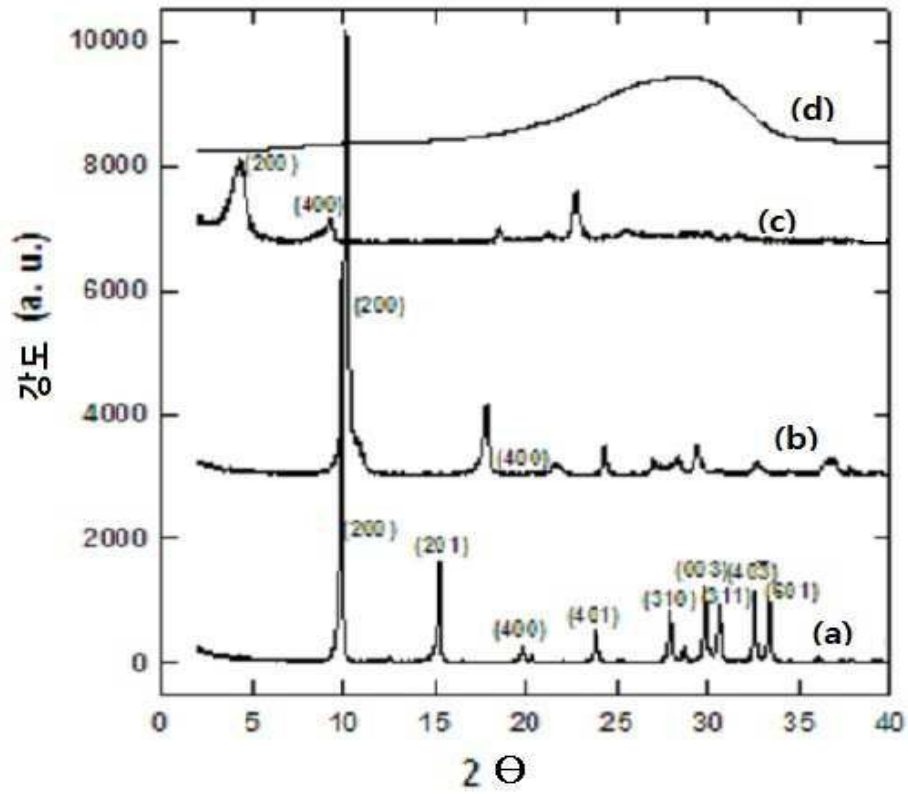
본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

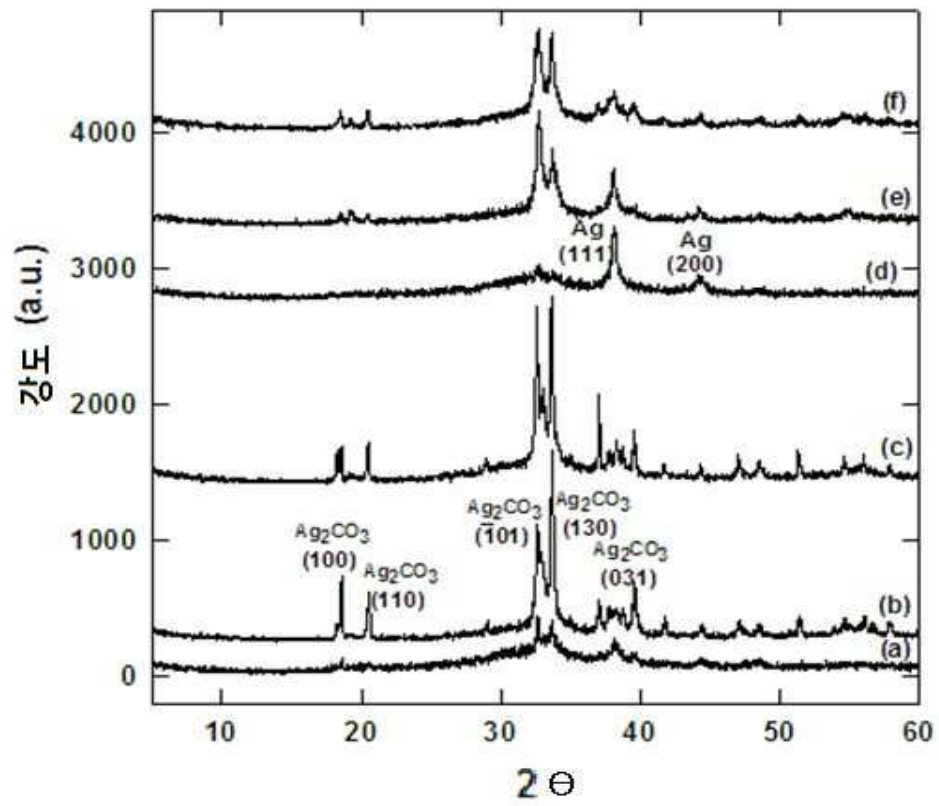
도면1



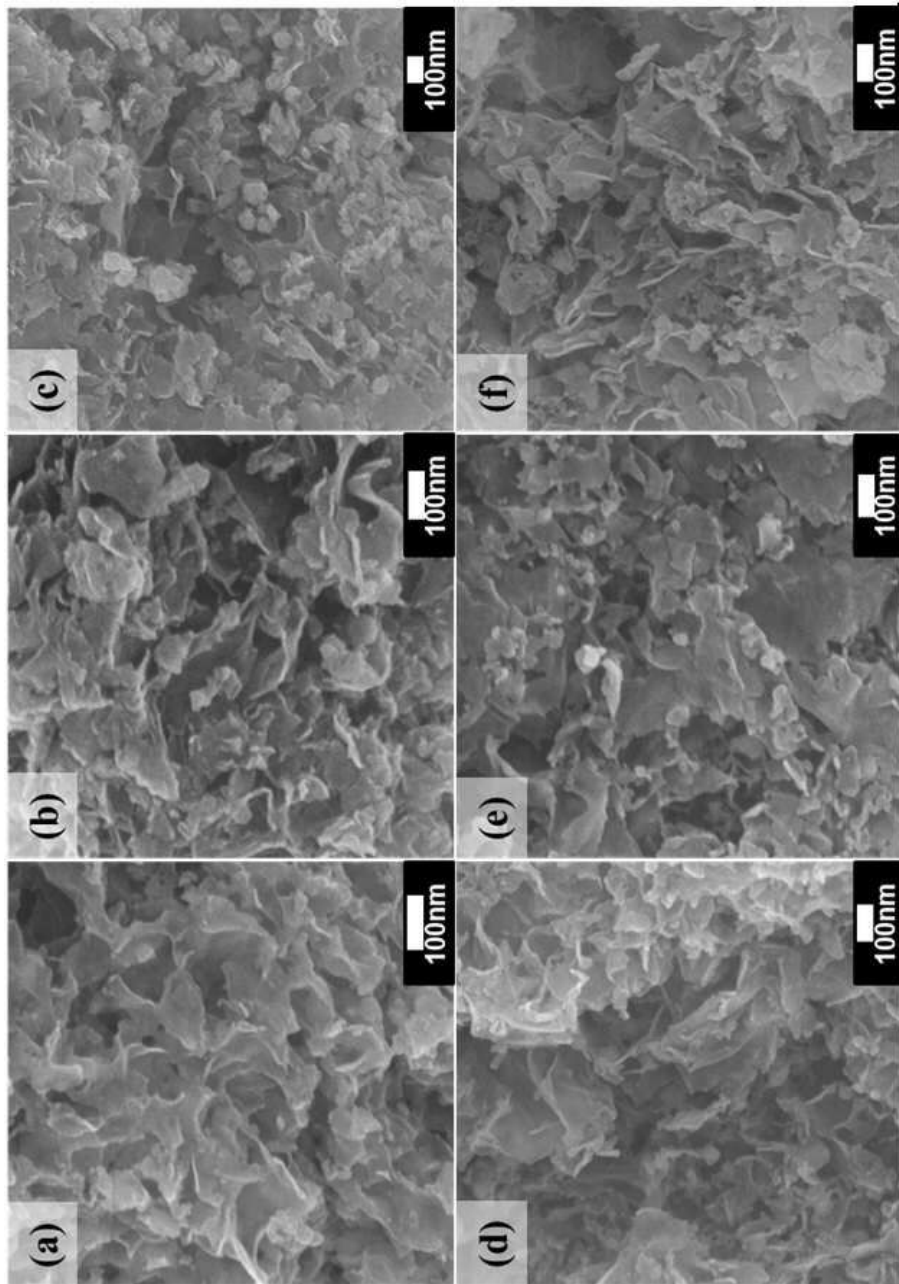
도면2



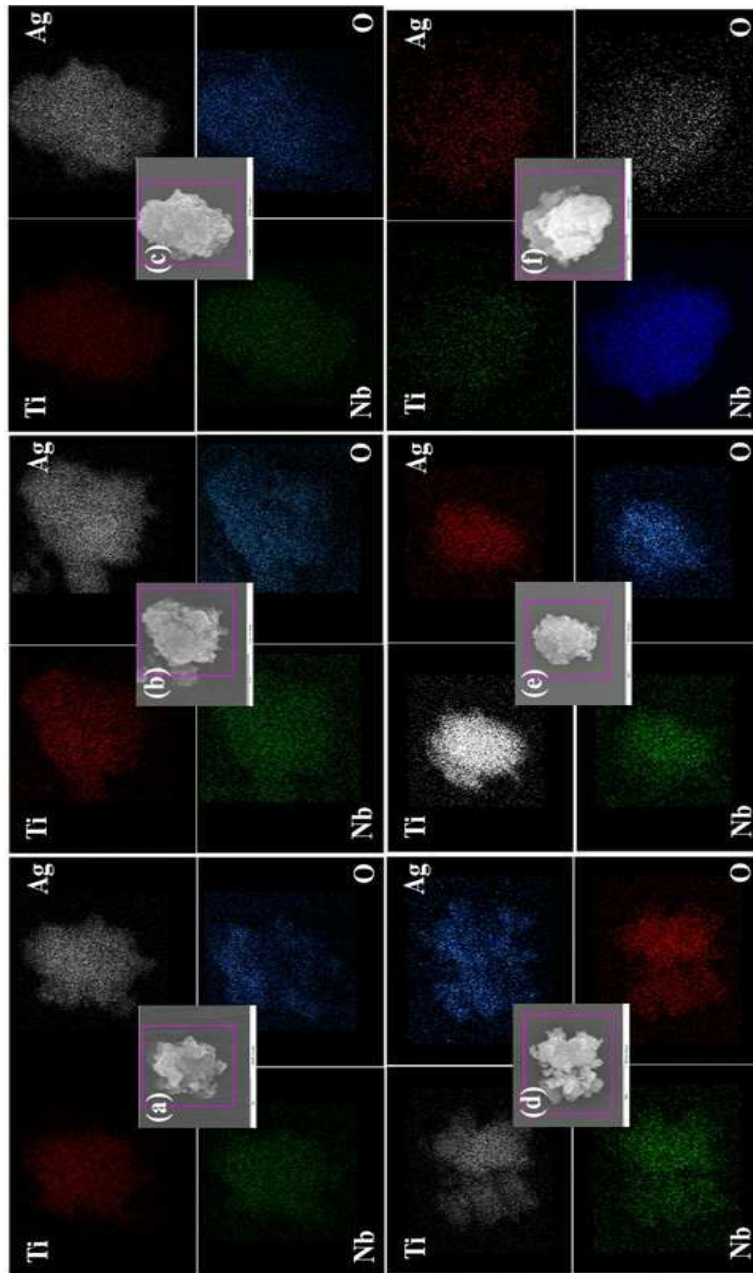
도면3



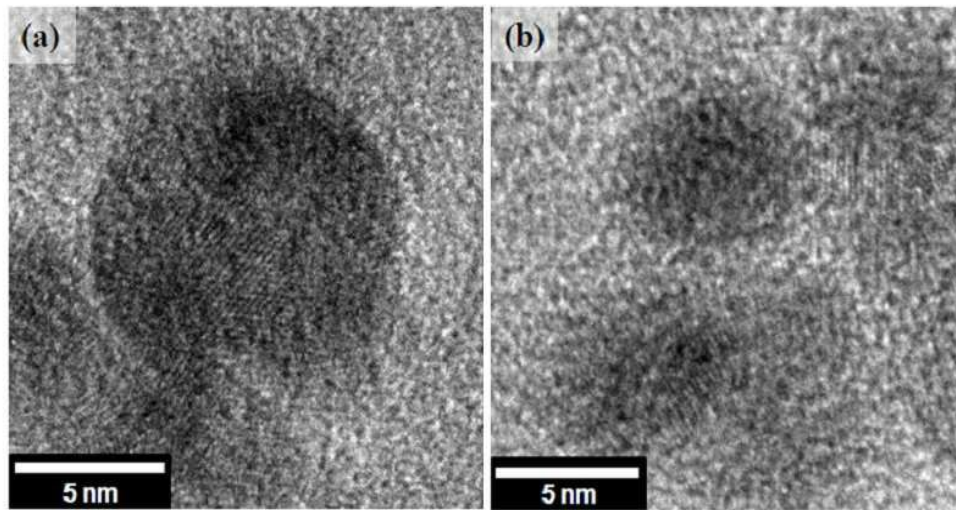
도면4



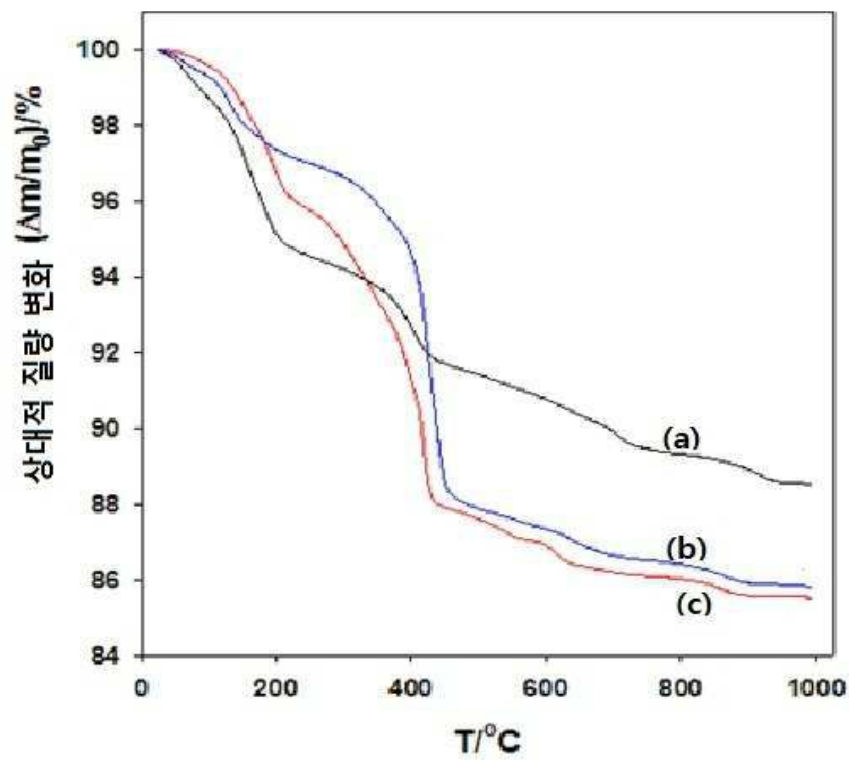
도면5



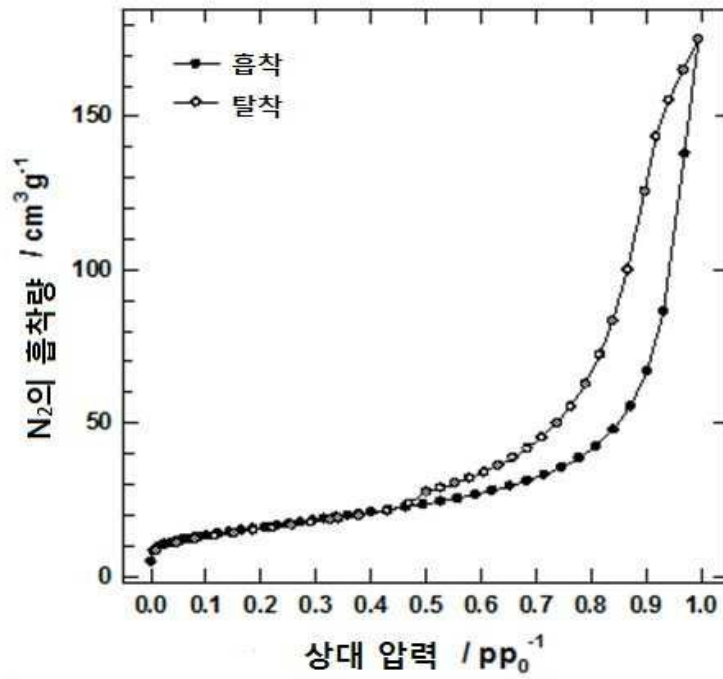
도면6



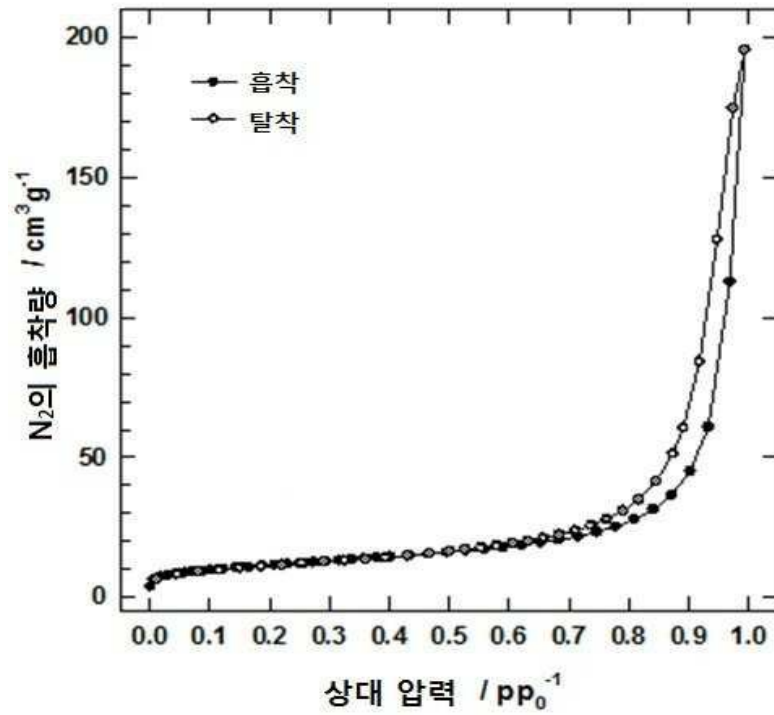
도면7



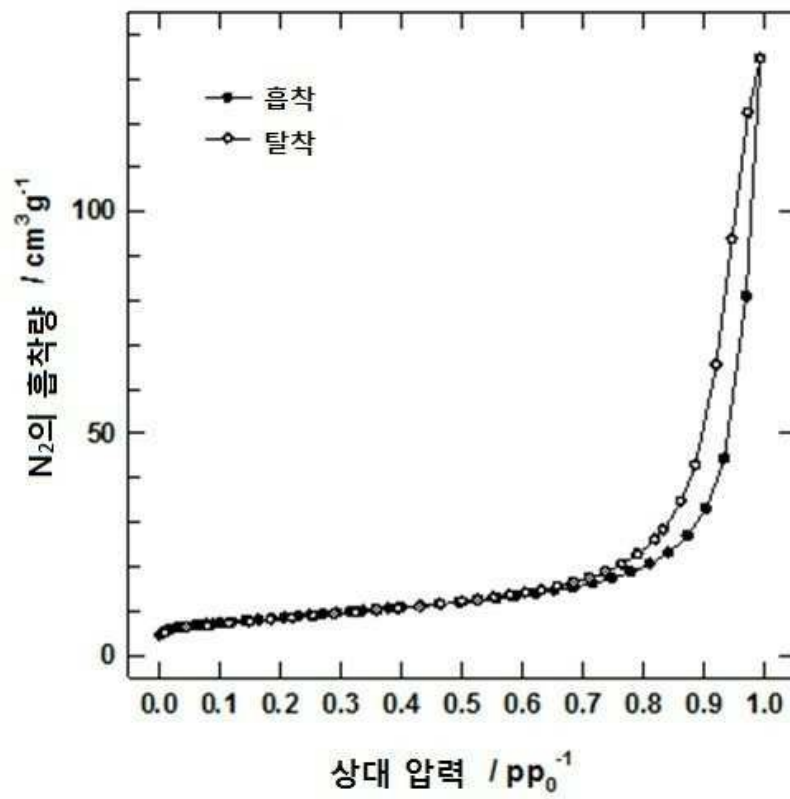
도면8a



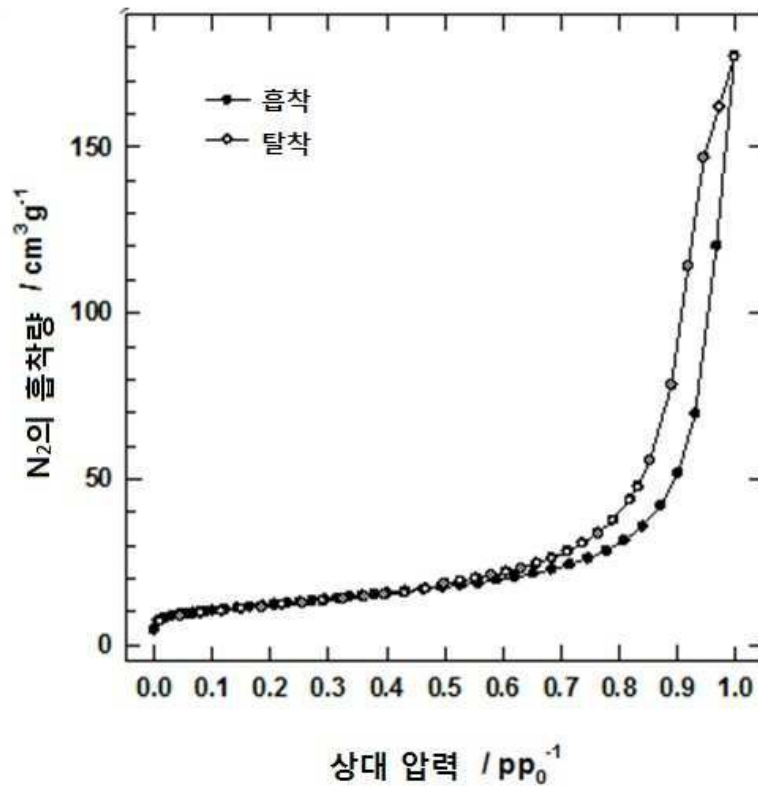
도면8b



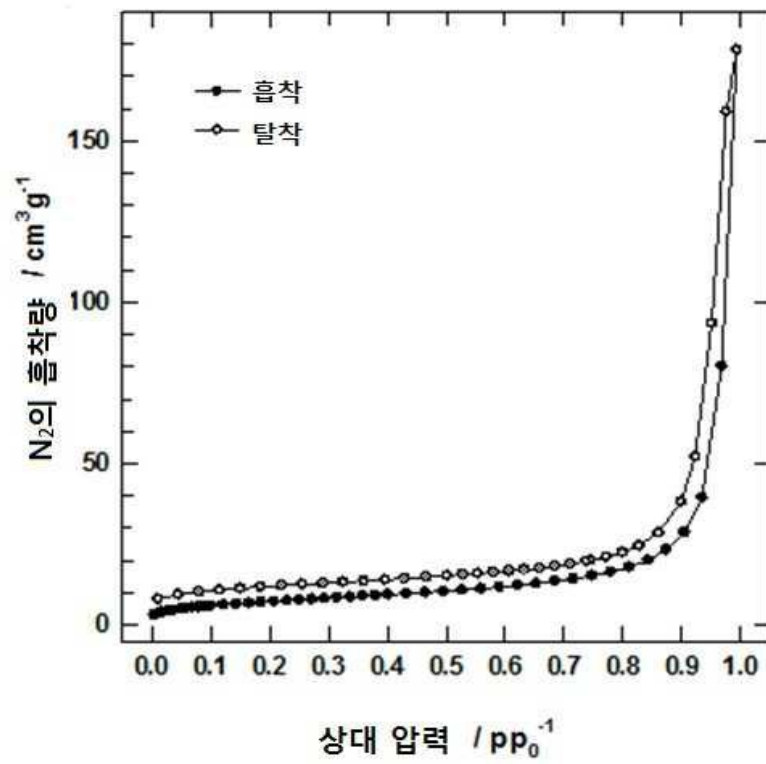
도면8c



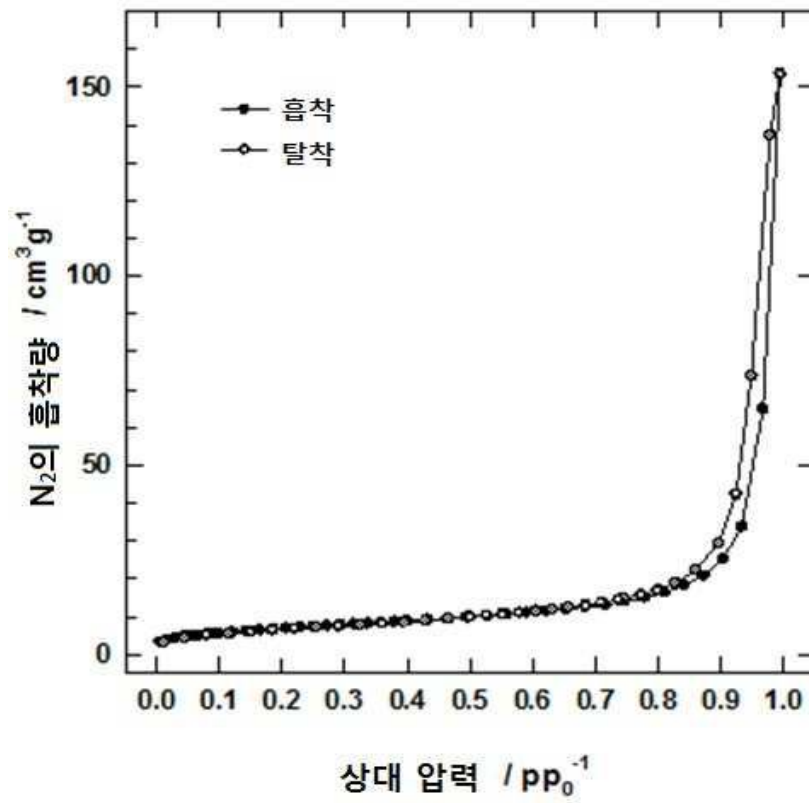
도면8d



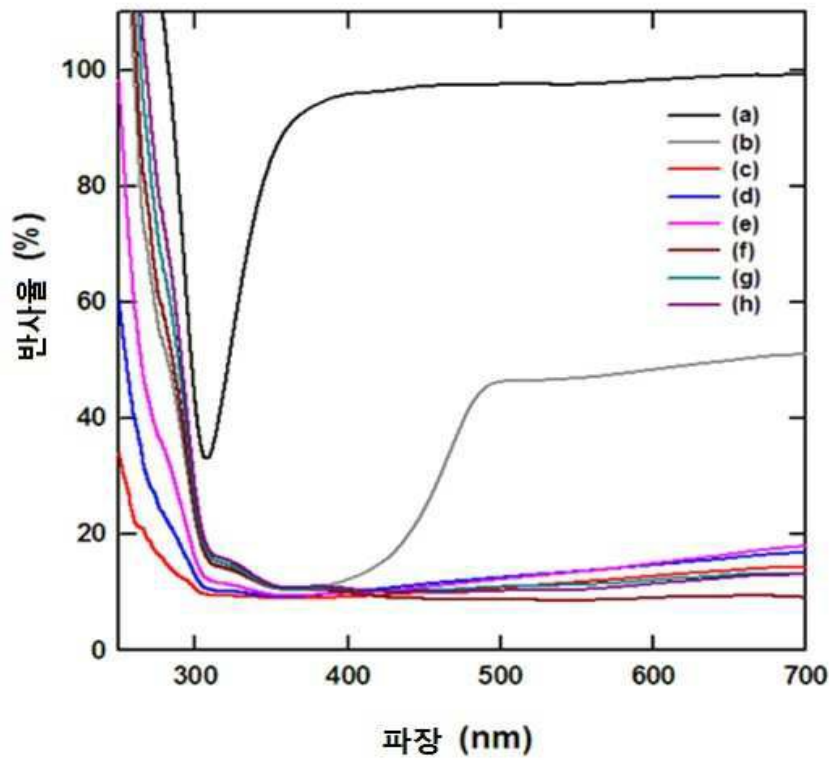
도면8e



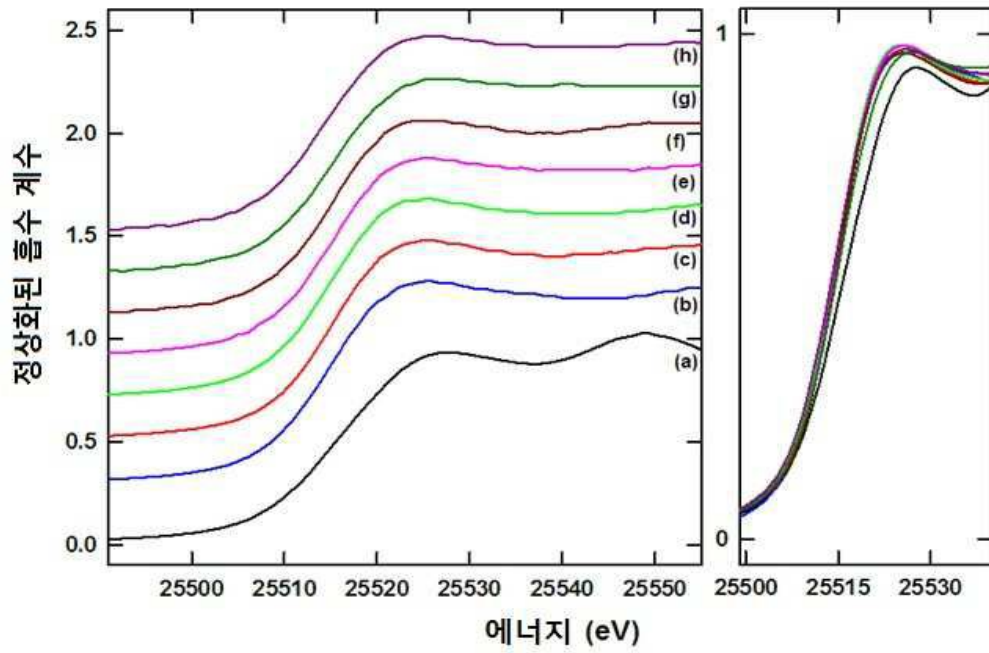
도면8f



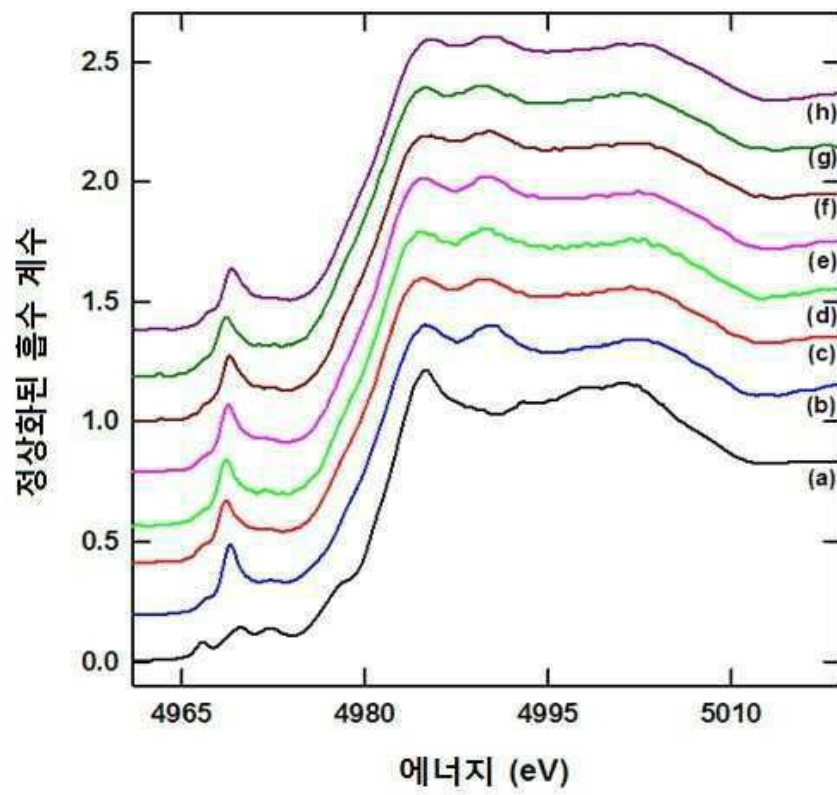
도면9



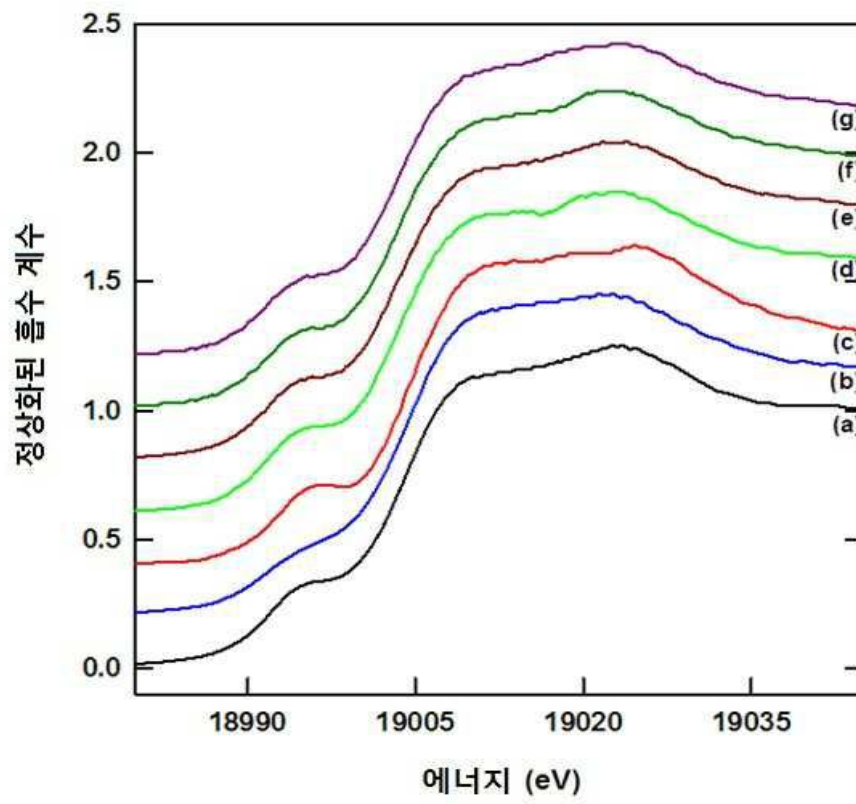
도면10



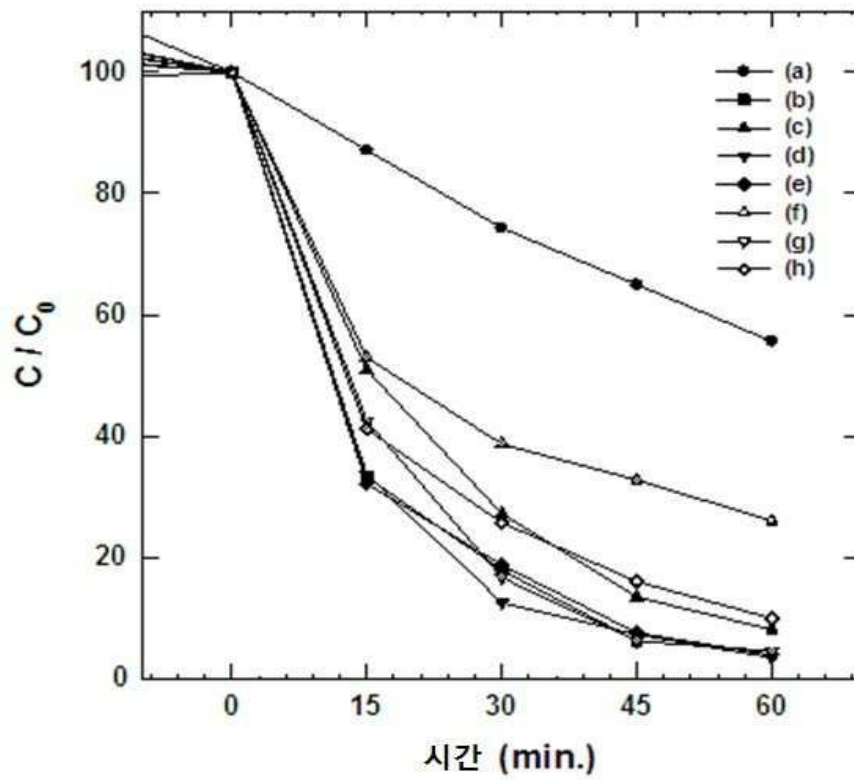
도면11



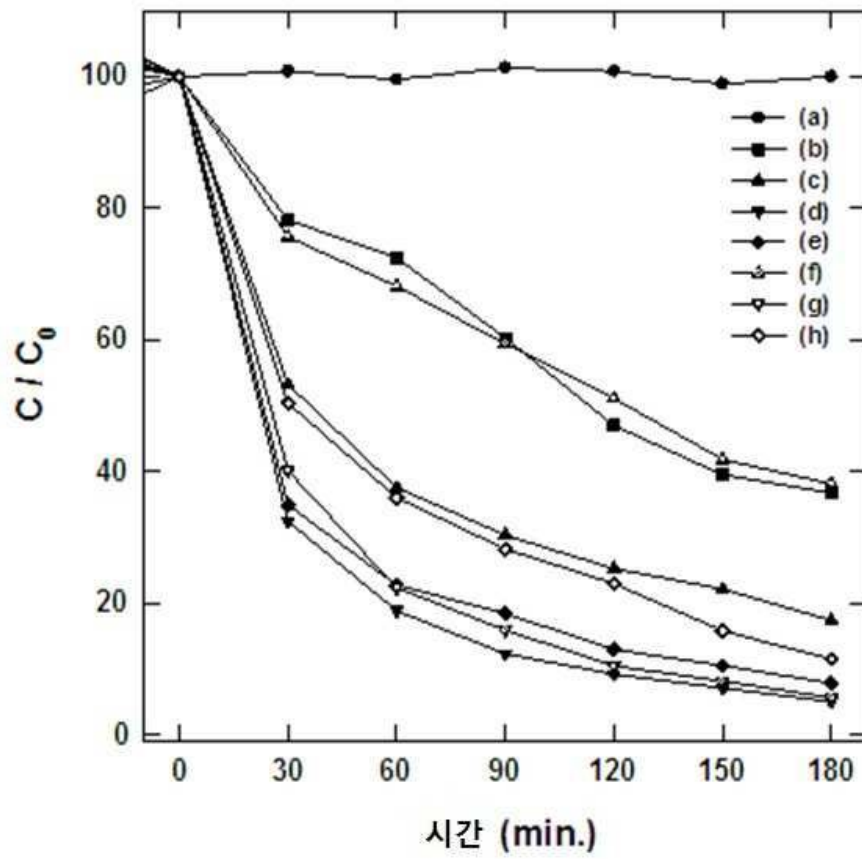
도면12



도면13



도면14



도면15

