

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0072278 (43) 공개일자 2014년06월13일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) B01J 27/138 (2006.01) B01J 37/03 (2006.01) B82B 1/00 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)		(71) 출원인 이화여자대학교 산학협력단 서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(21) 출원번호 10-2012-0137112	(72) 발명자 황성주 서울 마포구 토정로 167, 108동 1301호 (창전동, 서강해모로)	
(22) 출원일자 2012년11월29일 심사청구일자 2012년11월29일	(74) 대리인 특허법인엠에이피에스	

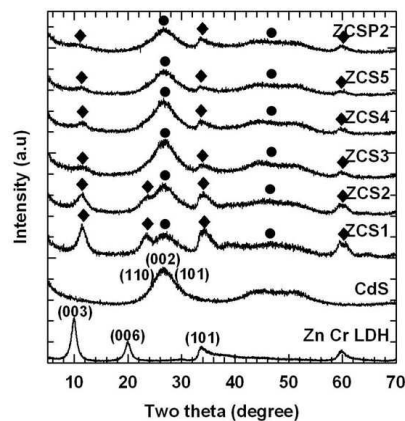
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 나노하이브리드, 이를 포함하는 광촉매, 및 상기 나노하이브리드의 제조방법

(57) 요약

나노하이브리드, 상기 나노하이브리드를 포함하는 광촉매, 및 상기 나노하이브리드의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로, 양전하를 가지는 양자점과 양전하를 가지는 금속 층상이중수산화물(Layered Double Hydroxide, LDH) 나노시트를 음이온 링커를 이용하여 공침시켜 형성된 나노하이브리드, 나노하이브리드를 포함하는 광촉매, 및 나노하이브리드의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도6



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2012000600003
부처명	환경부
연구사업명	환경융합신기술개발사업
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 ~ 2013.05.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	10041232
부처명	지경부
연구사업명	소재원천기술개발사업
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 ~ 2012.11.30

특허청구의 범위

청구항 1

양전하를 가지는 양자점과 양전하를 가지는 금속 층상이중수산화물(Layered Double Hydroxide, LDH) 나노시트를 음이온 링커를 이용하여 공침시켜 형성되는, 나노하이브리드(nanohybrid).

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 금속 층상이중수산화물 나노시트 사이에 형성되는 메조기공(mesopore)을 포함하는, 나노하이브리드.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

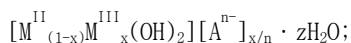
상기 양자점은 CdS, CdO, CdSe, CdTe, ZnS, ZnO, ZnSe, ZnTe, MnS, MnO, MnSe, MnTe, MgO, MgS, MgSe, MgTe, CaO, CaS, CaSe, CaTe, SrO, SrS, SrSe, SrTe, BaO, BaS, BaSe, BaTe, HgO, HgS, HgSe, HgTe, Al_2O_3 , Al_2S_3 , Al_2Se_3 , Al_2Te_3 , Ga_2O_3 , Ga_2S_3 , Ga_2Se_3 , Ga_2Te_3 , In_2O_3 , In_2S_3 , In_2Se_3 , In_2Te_3 , SiO_2 , GeO_2 , SnO_2 , SnS, SnSe, SnTe, PbO, PbO_2 , PbS, PbSe, PbTe, AlN, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, InN, InP, InAs, InSb, BP, Si, Ge, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 또는 금속화합물을 포함하는 것인, 나노하이브리드.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 금속 층상이중수산화물 나노시트는 하기 일반식 1로써 표현되는 금속 층상이중수산화물을 포함하는 것인, 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 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 음이온이고,

$0 < x < 1$ 이고,

n은 1, 2, 또는 3이고,

z는 0.1 내지 15의 수임.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

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

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 음이온 링커는 탄산 이온, 인산 이온 및 이들의 조합들로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 나노하이브리드.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 금속 층상이중수산화물 나노시트는 가시광을 흡수하는 기능을 포함하는 것인, 나노하이브리드.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

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

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 나노하이브리드는 가시광 조사 하에서 광촉매 활성 기능을 포함하는, 나노하이브리드.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 나노하이브리드는 1 nm 내지 50 nm의 두께를 가지는 것을 포함하는, 나노하이브리드.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 금속 층상이중수산화물에 대한 상기 양자점의 몰비는 0.1 이상인, 나노하이브리드.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 나노하이브리드를 포함하는, 광촉매.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 광촉매는 가시광을 흡수하는 기능을 포함하는, 광촉매.

청구항 14

제 12 항에 있어서,

상기 광촉매는 가시광 조사 하에서 물 분해에 대한 촉매 활성 기능을 포함하는, 광촉매.

청구항 15

제 12 항에 있어서,

상기 광촉매는 가시광 조사 하에서 물을 분해하여 산소를 발생시키는 기능을 포함하는, 광촉매.

청구항 16

a) 양자점을 아민으로 개질시키는 단계;

b) 층간에 음이온이 삽입된 금속 층상이중수산화물 나노시트를 제조하는 단계; 및

c) 상기 개질된 양자점, 상기 금속 층상이중수산화물 나노시트, 및 음이온 링커를 혼합하여 양자점-금속 층상이중수산화물을 함유하는 나노하이브리드를 제조하는 단계

를 포함하는,

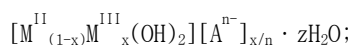
나노하이브리드의 제조방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 금속 층상이중수산화물 나노시트는 하기 일반식 1로써 표현되는 금속 층상이중수산화물을 포함하는 것인, 나노하이브리드 광촉매의 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 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 음이온이고,

$0 < x < 1$ 이고,

n 은 1, 2, 또는 3이고,

z 는 0.1 내지 15의 수임.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

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

청구항 19

제 16 항에 있어서,

상기 단계 a)는 2-머캅토에틸아민 하이드로클로라이드(2-mercaptoethylamine hydrochloride)를 이용하여 상기 양자점을 아민으로 개질시키는 것을 포함하는 것인, 나노하이브리드의 제조방법.

청구항 20

제 16 항에 있어서,

상기 단계 c)는, 상기 금속 층상이중수산화물을 유기 용매에 분산시키고, 상기 개질된 양자점을 물에 분산시켜, 상기 분산액들을 혼합하고 상기 음이온 링커 용액을 첨가하여 혼합하여 반응시키는 것을 포함하는 것인, 나노하이브리드의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본원은, 나노하이브리드, 상기 나노하이브리드를 포함하는 광촉매, 및 상기 나노하이브리드의 제조방법에 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 중에는 하나는 반도체 광촉매에 의한 H_2 와 O_2 분자의 광유도적 생산이다. 이와 관련된 많은 연구에도 불구하고, 지금까지 개발된 무기 광촉매의 대부분은 그들의 큰 밴드갭 에너지, 낮은 광안정성, 및 양성자의 환원과 옥사이드 이온의 산화에 대한 부적합한 대역(bandwidth) 위치 때문에, 가시광-유도 물 분해(water splitting)에 적합하지 않다.

[0003] 상기 물질들의 결점을 극복하기 위해, 두 종류의 광촉매를 하이브리드 시키려는 시도가 이루어졌다. 일 예에 있어서, CdS-TiO₂ 하이브리드 시스템은 좁은 밴드갭의 황화카드뮴(CdS) 성분을 이용하여 가시광을 수확할 수 있고, CdS 내의 광발생된 전자(photo-induced electron)는 넓은 밴드갭 TiO₂ 성분 내로 이동한다. 그러한 전자 이동은 전자-정공 재결합의 감소 및 황화카드뮴(CdS)의 광촉매 활성의 향상을 유도한다.

[0004] 한편, 금속 층상이중수산화물(LDH)은 박리화를 통한 나노스케일의 시트로 제조가 가능하며 물을 분해하여 산소를 발생시키는 데에 적합한 밴드갭 구조를 가지고 있어 산소발생용 광촉매 소재로 각광 받고 있다. 혼성화(hybridization)뿐만 아니라, 나노구조의 형성은 반도체 재료의 광촉매 활성을 향상하기 위한 대안적 방법을 제공할 수 있다. 많은 저차원 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. 화학적 안정성의 개선 및 O_2 분자 생성 효율의 개선은 상기 LDH 상의 응용 분야를 확장하는 데 있어서 매우 중요하다. 비록 ZnCr/LDH 자체로 광촉매 활성을 가지고 있으나, O_2 분자의 광유도적 생산의 실용화를 위해서는 촉매활성을 더욱 상승시키고 화학적 안정성을 개선할 필요성이 존재한다.

[0005] 한편, "양자점-금속 산화물 복합체의 제조방법 및 양자점-금속산화물 복합체를 포함하는 발광장치 [대한민국 공개특허 제2006-0084668호]" 등의 연구에서 양자점-금속산화물 복합체를 이용한 연구가 개시된 바 있었다.

[0006] 또한, 황화카드뮴(CdS)은 물을 분해하여 수소를 발생시키는 데에 이상적인 밴드갭 구조를 가지고 있어서 수소 발생용 광촉매의 소재로 각광 받고 있다. 그러나, 광 안정성이 좋지 않아 장시간 빛을 받으면 구조가 무너지는 단점이 있다. 종래에 황화카드뮴(CdS) 양자점과 층상 화합물과의 결합물인 혼성체 물질의 개발이 이루어졌다. 그러나, 종래 개발 방법에서 매우 유독한 H_2S 의 기체상 반응으로 인체에 해로운 제조법이 알려져 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 이에, ZnCr/LDH와 같은 금속 층상이중수산화물과 황화카드뮴(CdS)과 같은 양자점을 혼성화한다면 하나의 물질에서 수소와 산소가 모두 발생하는 광촉매로 사용할 수 있고 더불어 빛에 대한 안정성이 매우 낮은 황화카드뮴(CdS) 등의 양자점의 안정성도 향상시킬 수 있음을 발견하여 본원을 완성하였다.

[0008] 본원은, 양전하를 가지는 양자점과 양전하를 가지는 금속 층상이중수산화물(Layered Double Hydroxide, LDH) 나노시트를 음이온 링커를 이용하여 공침시켜 형성된 나노하이브리드, 상기 나노하이브리드를 포함하는 광촉매, 및 상기 나노하이브리드의 제조방법을 제공하고자 한다.

[0009] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않는 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본원의 제 1 측면은, 양전하를 가지는 양자점과 양전하를 가지는 금속 층상이중수산화물(Layered Double Hydroxide, LDH) 나노시트를 음이온 링커를 이용하여 공침시켜 형성된, 나노하이브리드(nanohybrid)를 제공할 수 있다.

[0011] 본원의 제 2 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 나노하이브리드를 포함하는 광촉매를 제공할 수 있다.

[0012] 본원의 제 3 측면은, a) 양자점을 아민으로 개질시키는 단계; b) 층간에 음이온이 삽입된 금속 층상이중수산화물 나노시트를 제조하는 단계; 및 c) 상기 개질된 양자점, 상기 금속 층상이중수산화물 나노시트, 및 음이온 링커를 혼합하여 양자점-금속 층상이중수산화물을 함유하는 나노하이브리드를 제조하는 단계를 포함하는, 나노하이브리드의 제조방법을 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0013] 양전하를 가지는 양자점과 양전하를 가지는 금속 층상이중수산화물 나노시트를 음이온 링커를 이용하여 공침시켜 형성된 본원에 따른 나노하이브리드는 우수한 화학적 안정성을 가지며 가시광-유도 물 분해를 통한 O_2 생성에 대한 높은 광촉매 활성을 가진다.

[0014] 본원에 따른 상기 나노하이브리드는 하나의 물질에서 수소와 산소가 모두 발생하는 광촉매로 사용할 수 있고 더불어 빛에 대한 안정성이 매우 낮은 황화카드뮴과 같은 양자점의 안정성도 향상시키고, 또한 나노하이브리드는 촉매로 사용되기 때문에 나노스케일의 경우 비표면적이 넓어져서 촉매 활성을 높일 수 있다.

[0015] 본원에 있어서, 상기 나노하이브리드의 층상 정렬된 자기조립은 나노하이브리드에 포함된 반도체의 광촉매 활성을 향상시킬 뿐만 아니라 화학적 안정성을 상승시켜 신규한 LDH 기반의 하이브리드 물질의 제조에 있어서 매우 효과적이다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본원의 일 실시예에 따른 NH_4^+ -CdS QDs의 UV-vis 스펙트럼을 그래프로 나타낸 것이다.

도 2는 본원의 일 실시예에 따른 NH_4^+ -CdS QDs의 제타 포텐셜 그래프를 나타낸 것이다.

도 3은 본원의 일 실시예에 따른 NO_3^- -ZnCr/LDH의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 4는 본원의 일 실시예에 따른 NO_3^- -ZnCr/LDH의 UV-vis 스펙트럼을 그래프로 나타낸 것이다.

도 5는 본원의 일 실시예에 따른 NO_3^- -ZnCr/LDH의 제타 포텐셜 그래프를 나타낸 것이다.

도 6은 본원의 일 실시예에 따른 CdS QDs와 ZnCr/LDH 나노하이브리드 물질들의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 7은 본원의 일 실시예에 따른 CdS QDs와 ZnCr/LDH 나노하이브리드 물질들의 XANES 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 8은 본원의 일 실시예에 따른 CdS QDs와 ZnCr/LDH 나노하이브리드 물질들의 FT-IR 밴드 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 9a 내지 도 9f는 본원의 일 실시예에 따른 CdS QDs와 ZnCr/LDH 나노하이브리드 물질들의 주사전자현미경(SEM)의 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 10a 내지 도 10c는 본원의 일 실시예에 따른 CdS QDs와 ZnCr/LDH 나노하이브리드 물질들의 투과전자현미경(TEM)의 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 11a 내지 도 11f는 본원의 일 실시예에 따른 CdS QDs와 ZnCr/LDH 나노하이브리드 물질들의 에너지-분산 분광기(EDS) 원소 맵핑 결과를 나타낸 것이다.

도 12는 본원의 일 실시예에 따른 CdS QDs와 ZnCr/LDH 나노하이브리드 물질 및 참조 물질들의 고체 UV-vis 스펙트럼을 그래프로 나타낸 것이다.

도 13a 및 도 13b는 본원의 일 실시예에 따른 CdS QDs와 ZnCr/LDH 나노하이브리드 물질 및 참조 물질들의 BET 데이터 및 포어 크기 분포 결과를 그래프로 나타낸 것이다.

도 14는 본원의 일 실시예에 따른 CdS QDs와 ZnCr/LDH 나노하이브리드 물질 및 참조 물질들의 산소발생실험 결과를 그래프로 나타낸 것이다.

도 15는 본원의 일 구현예에 따른 CdS-ZnCr/LDH 나노하이브리드의 밴드 구조를 나타낸 모식도이다.

도 16은 본원의 일 실시예에 따른 24 시간 광 반응 후 재 회수한 CdS QDs와 ZnCr/LDH 나노하이브리드 물질들의 XRD 스펙트럼 결과를 나타낸 것이다.

도 17a 및 도 17e는 본원의 일 실시예에 따른 24 시간 광 반응 후 재 회수한 CdS QDs와 ZnCr/LDH 나노하이브리드 물질들의 주사전자현미경(SEM)의 분석 결과를 나타낸 것이다.

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 구성요소를 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, 적층된 구조를 가지는 금속, 또는 금속산화물의 각 층(layer)이 낱장 상태로 용매에 분산된 상태를 의미한다.

[0021] 본원에서 "나노하이브리드"는 나노크기의 양자점과 금속 층상이중수산화물이 결합하여 생성된 나노크기의 물질로, 결합 전 각각의 전구체 물질들의 밴드갭 에너지와는 다른 새로운 밴드갭 에너지를 갖는 나노 혼성체를 의미

한다. 예를 들어, ZnCr/LDH는 아연과 크롬 전구체를 이용하여 제조된 아연-크롬-층상이중수산화물 나노 혼성체를 의미한다.

[0022] 본원에서 "CdS QDs" 용어는 양자점을 의미한다. 예를 들어, CdS QDs는 황화카드뮴 양자점을 의미하고, CdS QDs-ZnCr/LDH의 용어는 황화카드뮴 양자점과 아연-크롬-층상이중수산화물이 상호 결합된 상태를 의미한다.

[0023] 본원에서 "카드집 형태(house-of-card form)"의 용어는 점토 등에서 볼 수 있는 것과 같이 층상 구조물이 쌓여 평균 약 0.1 내지 약 1,000 nm 범위, 약 0.1 내지 약 500 nm 범위, 약 1 내지 약 100 nm 범위, 또는 약 2 내지 약 50 nm 범위의 메조기공을 포함하는 구조를 가지는 3 차원 구조체를 의미한다.

[0024] 본원의 제 1 측면은, 양전하를 가지는 양자점과 양전하를 가지는 금속 층상이중수산화물(Layered Double Hydroxide, LDH) 나노시트를 음이온 링커를 이용하여 공침시켜 형성되는, 나노하이브리드(nanohybrid)를 제공할 수 있다.

[0025] 예를 들어, 상기 금속 LDH 나노시트는 순수 금속 LDH 물질을 화학적으로 박리하는 공정에 의하여 용이하게 수득될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 수득된 금속 LDH 나노시트는 충분한 표면 전하(surface charge)를 가지므로 그들이 많은 공극을 가지는 새로운 계층적 초구조(hierarchical superstructure)를 제조하는 것에 대한 유용한 재료가 될 수 있다.

[0026] 예를 들어, 상기 나노하이브리드는 상기 양자점과 상기 금속 LDH 나노시트를 음이온 링커를 이용하여 공침시켜 자기조립에 의한 혼성화에 의하여 카드집 구조가 형성된 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0027] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 나노하이브리드는 상기 금속 층상이중수산화물 나노시트 사이에 형성되는 메조기공(mesopore)을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 본원의 일 실시예에 따라 황화카드뮴 양자점과 금속 층상이중수산화물 나노시트에 의한 혼성화(hybridization) 과정을 통하여 재적층되어 형성된 메조기공을 가지는 2 차원 또는 3 차원의 다공성 혼성체일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0028] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 양자점은 CdS, CdO, CdSe, CdTe, ZnS, ZnO, ZnSe, ZnTe, MnS, MnO, MnSe, MnTe, MgO, MgS, MgSe, MgTe, CaO, CaS, CaSe, CaTe, SrO, SrS, SrSe, SrTe, BaO, BaS, BaSe, BaTe, HgO, HgS, HgSe, HgTe, Al₂O₃, Al₂S₃, Al₂Se₃, Al₂Te₃, Ga₂O₃, Ga₂S₃, Ga₂Se₃, Ga₂Te₃, In₂O₃, In₂S₃, In₂Se₃, In₂Te₃, SiO₂, GeO₂, SnO₂, SnS, SnSe, SnTe, PbO, PbO₂, PbS, PbSe, PbTe, AlN, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, InN, InP, InAs, InSb, BP, Si, Ge, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 또는 금속 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0029] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속 층상이중수산화물 나노시트는 하기 일반식 1로써 표현되는 금속 층상이중수산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

[0030] [일반식 1]

[0031] $[M^{II}_{(1-x)}M^{III}_x(OH)_2][A^{n-}]_{x/n} \cdot zH_2O$;

[0032] 상기 일반식 1에 있어서,

[0033] M^{II} 는 +2가의 금속 양이온이고,

[0034] M^{III} 은 +3가의 금속 양이온이며,

[0035] A^{n-} 는 수산화 이온(OH⁻), 질산 이온(NO₃⁻), PO₄³⁻, HPO₄²⁻, H₂PO₄⁻ 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 음이온이고,

[0036] 0 < x < 1이고,

[0037] n은 1, 2, 또는 3이고,

[0038] z는 0.1 내지 15의 수임.

- [0039] 상기 금속 층상이중수산화물은 +2가와 +3가의 금속이온을 포함하는 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 수용액 상에서의 침전 반응이나 침전-이온 교환 반응으로 제조할 수 있다.
- [0040] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 M^{II} 는 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하고, 상기 M^{III} 은 Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 일 실시예에 있어서, 상기 금속 층상이중수산화물 나노시트는 M^{II} 가 Zn이고 M^{III} 가 Cr인 것(ZnCr/LDH)을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0041] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 음이온 링커는 탄산 이온, 인산 이온 및 이들의 조합들로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0042] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속 층상이중수산화물 나노시트는 가시광을 흡수하는 기능을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0043] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 나노하이브리드는 다공성 2 차원 층상 구조 또는 카드집 형태(house-of-card form)의 구조를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0044] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 나노하이브리드는 가시광 조사 하에서 광촉매 활성을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0045] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 나노하이브리드는 약 1 nm 내지 약 50 nm의 두께를 가지는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 층상 나노하이브리드는 약 1 mm 내지 약 50 mm, 약 1 mm 내지 약 30 nm, 약 1 mm 내지 약 20 nm, 약 1 mm 내지 약 10 nm, 약 2 mm 내지 약 50 mm, 약 5 mm 내지 약 50 nm, 약 10 mm 내지 약 50 nm, 약 20 mm 내지 약 50 nm, 또는 약 30 nm 내지 약 50 nm의 두께를 가지는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0046] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속 층상이중수산화물에 대한 상기 양자점의 몰비는 약 0.1 이상 또는 약 0.1 초과일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 금속 층상이중수산화물에 대한 상기 양자점의 몰비는 약 0.1 이상 또는 초과, 약 0.5 이상 또는 초과, 약 1 이상 또는 초과, 약 1.5 이상 또는 초과, 약 2 이상 또는 초과, 약 2.5 이상 또는 초과, 약 3 이상 또는 초과, 약 3.5 이상 또는 초과, 약 4 이상 또는 초과, 약 4.5 이상 또는 초과, 약 5 이상 또는 초과, 약 6 이상 또는 초과, 약 7 이상 또는 초과, 약 8 이상 또는 초과, 약 9 이상 또는 초과, 약 10 이상 또는 초과, 약 0.1 내지 약 10, 약 0.1 내지 약 9, 약 0.1 내지 약 8, 약 0.1 내지 약 7, 약 0.1 내지 약 6, 약 0.1 내지 약 5, 약 0.1 내지 약 4, 약 0.1 내지 약 3, 약 0.1 내지 약 2, 또는 약 0.1 내지 약 1일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0047] 본원의 제 2 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 나노하이브리드를 포함하는 광촉매를 제공할 수 있다.
- [0048] 상기 광촉매는 물 분해를 통해 수소 기체 또는 산소 기체를 생성하거나 환경오염의 원인인 유기물들을 분해하는데 유용하게 이용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 광촉매는 화학적으로 안정하고, 비표면적이 크며, 광촉매 활성이 뛰어난 가시광 활성을 가진다. 특히, 상기 다공성 구조에 의하여 광촉매 반응이 일어날 수 있는 반응 장소로서의 표면적이 넓어지므로 상기 광촉매 활성이 향상될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0049] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 광촉매는 가시광을 흡수하는 기능을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광촉매는 가시광 조사 하에서 물 분해에 대한 촉매 활성 기능을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0051] 본원의 다른 구현예에 있어서, 상기 광촉매는 가시광 조사 하에서 물을 분해하여 산소를 발생시키는 기능을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0052] 본원의 제 3 측면은, a) 양자점을 아민으로 개질시키는 단계; b) 층간에 음이온이 삽입된 금속 층상이중수산화물 나노시트를 제조하는 단계; 및 c) 상기 개질된 양자점, 상기 금속 층상이중수산화물 나노시트, 및 음이온 링커를 혼합하여 양자점-금속 층상이중수산화물을 함유하는 나노하이브리드를 제조하는 단계를 포함하는, 나노하이브리드의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0053] 예를 들어, 상기 양자점은 카드뮴 전구체와 황 전구체를 반응시켜 황화카드뮴 양자점을 제조할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0054] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속 층상이중수산화물 나노시트는 하기 일반식 1로써 표현되는 금속 층상이중수산화물을 포함하는 것인, 나노하이브리드의 제조방법을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:
- [0055] [일반식 1]
- [0056] $[M^{II}_{(1-x)}M^{III}_x(OH)_2][A^{n-}]_{x/n} \cdot zH_2O$;
- [0057] 상기 일반식 1에 있어서,
- [0058] M^{II} 는 +2가의 금속 양이온이고,
- [0059] M^{III} 은 +3가의 금속 양이온이며,
- [0060] A^{n-} 는 수산화 이온(OH^-), 질산 이온(NO_3^-), PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$ 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 음이온이고,
- [0061] $0 < x < 1$ 이고,
- [0062] n 은 1, 2, 또는 3이고,
- [0063] z 는 0.1 내지 15의 수임.
- [0064] 상기 금속 층상이중수산화물은 +2가와 +3가의 금속이온을 포함하는 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 수용액 상에서의 침전 반응이나 침전-이온 교환 반응으로 제조할 수 있다.
- [0065] 예를 들어, 상기 일반식 1로써 표현되는 금속 층상이중수산화물은, i) M^{II} 금속전구체 및 M^{III} 금속전구체를 극성 용매에서 공침시켜 상기 일반식 $[M^{II}_{(1-x)}M^{III}_x(OH)_2][A^{n-}]_{x/n} \cdot zH_2O$ 의 벌크상 층상 금속 이중수산화염을 제조하는 단계; 및, ii) 상기 층상 금속 이중수산화염을 1-부탄올(1-butanol), 1-헥사놀(1-hexanol), 1-옥타놀(1-octanol), 1-데카놀(1-decanol), CCl_4 , 크실렌(xylene), 및 포름아미드($HCONH_2$: formamide)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 용매와 반응시켜 양이온 표면 전하를 갖는 층상 금속 이중수산화염의 형태로 용해하는 단계를 포함하는 방법으로 제조될 수 있다.
- [0066] 상기 공침단계는 통상 질산칼슘($Ca(NO_3)_2 \cdot H_2O$)과 같은 +2가의 금속염과 질산철($Fe(NO_3)_3 \cdot H_2O$)과 같은 +3가의 금속염을 탄산이온이 없는 증류된 물에 용해한 후 NaOH의 염기성 수용액을 가하여 이들의 pH를 약 12 ± 0.2 로 조절한 후 실온에서 교반하며 약 6 시간 내지 약 7 일, 바람직하게는 약 1 일 내지 약 4 일 동안 공침 반응을 통해 층상구조의 금속 이중수산화염을 형성하게 된다. 반응하지 않고 남은 여분의 원소는 원심분리와 세척 및 건조 과정을 거쳐 제거할 수 있다.
- [0067] 상기 일반식 1로써 표현되는 금속 층상이중수산화물은, 상기 공침단계를 거친 후, 상기 층상 금속 이중수산화염을 1-부탄올(1-butanol), 1-헥사놀(1-hexanol), 1-옥타놀(1-octanol), 1-데카놀(1-decanol), CCl_4 , 크실렌(xylene), 및 포름아미드($HCONH_2$: formamide)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 용매와 반응시켜 양이온 표면 전하를 갖는 층상 금속 이중수산화염의 형태로 용해하는 단계(박리화)를 통하여 나노시트 형태로 제조될 수 있다. 상기 용매의 종류는 상기 층상 금속 이중수산화염을 용해할 수 있는 것이면 제한되는 것은 아

나, 1-부탄올(1-butanol), 1-헥사놀(1-hexanol), 1-옥타놀(1-octanol), 1-데카놀(1-decanol), CCl_4 , 크실렌(xylene), 및 포름아미드(HCONH_2 : formamide)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상이 효과적으로 박리화를 할 수 있으며, 그 중 특히 포름아미드가 가장 바람직하다.

[0068] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 M^{II} 는 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하고, 상기 M^{III} 은 Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 일 실시예에 있어서, 상기 금속 층상이중수산화물 나노시트는 M^{II} 가 Zn이고 M^{III} 가 Cr인 것(ZnCr/LDH)을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0069] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단계 a)는 2-머캅토에틸아민 하이드로클로라이드(2-mercaptoethylamine hydrochloride)를 이용하여 상기 양자점을 아민으로 개질시키는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 아민으로 개질된 양자점과 층간에 질산 이온과 같은 음이온이 삽입된 금속 층상이중수산화물 나노시트를 혼합하여 나노하이브리드를 제조하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0070] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단계 c)는 상기 금속 층상이중수산화물을 유기용매에 분산시키고, 상기 개질된 양자점을 물에 분산시켜, 상기 분산액들을 혼합하고 상기 음이온 링커 용액을 첨가하여 혼합하여 반응시키는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 금속 층상이중수산화물은 포름아미드에 분산시키고, 상기 개질된 양자점은 물에 분산시켜 이들 분산액들을 혼합한 후 음이온 링커 용액을 첨가하여 혼합하여 반응시키는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0071] 이하, 실시예와 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본원이 이러한 실시예와 도면에 제한되는 것은 아니다.

[실시예]

[0073] 본 실시예에서는 ZnCr/LDH(layered double hydroxide)와 황화카드뮴(CdS)을 혼성화하면 하나의 물질에서 수소와 산소가 모두 발생하는 광촉매로 사용할 수 있고 더불어 빛에 대한 안정성이 매우 낮은 황화카드뮴(CdS)의 안정성도 향상시킬 것으로 기대하여 CdS-ZnCr/LDH 하이브리드 복합체를 제조하였다. 이에, 황화카드뮴을 양자점의 형태로 제조하였고, ZnCr/LDH도 나노시트 형태로 제조하였다. 그러나, CdS QDs와 ZnCr/LDH 모두 양전하를 가지고 있기 때문에 CdS QDs-ZnCr/LDH 하이브리드를 제조하기 위해 두 물질을 연결시킬 음전하를 가지는 링커(linker; 이하, 음이온 링커)를 사용하여 혼성화하였다. 본 실시예에서는 음이온 링커의 역할로 탄산 이온과 인산 이온을 사용하였다. 상기와 같이 다양한 음이온 링커를 이용하여 양전하를 가지는 CdS QDs와 ZnCr/LDH를 연결하여 광촉매 활성의 향상을 보려고 하였다.

1 단계: 표면이 아민(amine)으로 개질된 황화카드뮴(CdS) 양자점(Quantum Dots, QDs)의 제조 (NH_4^+ -CdS QDs의 제조)

[0075] Cd 전구체인 무수 아세트산 카드뮴(cadmium acetate dehydrate) 5 mmol, S의 전구체인 티오아세트아미드(thioacetamide) 6.25 mmol, 그리고 양자점 표면이 양전하를 가지도록 아민으로 개질시키는 2-머캅토에틸아민 하이드로클로라이드(2-mercaptoethylamine hydrochloride) 12.5 mmol을 증류수 250 ml에 넣었다. 상기 용액을 40℃에서 5 시간 동안 환류시키고 60℃에서 5 시간 더 환류시킨 후, 상온에서 식혔다. 식힌 용액을 감압 여과하여 불순물을 거르고, 거른 용액을 약 10 ml로 농축시켰다. 2-프로판올 20 ml를 첨가하여 용액이 뿌옇게 변하면 원심분리기로 고체만 걸렀다. 상기 고체를 증류수 5 ml에 다시 분산시켜 2-프로판올 10 ml를 첨가하여 침전시켰다. 상기 과정을 2 번 이상 반복하였다. 상기 결과로 수득된 고체 수득물을 45℃ 진공 하에서 하룻밤 동안 건조시켰다.

[0076] **2 단계: 층간에 질산 이온이 삽입된 ZnCr/층상이중수산화물 (NO_3^- -ZnCr/LDH) 제조**

[0077] Zn의 전구체인 질산 아연 0.2 M 용액 40 ml, Cr의 전구체인 질산 크롬 0.66 M 용액 40 ml, 질산 나트륨 1 M 용액을 동시에 증류수 150 ml에 천천히 적하시켰다. 이때, 적하시키면서 pH 5.5로 계속 유지시켜 주었다. 적하시키는 과정이 끝나면 하룻동안 상온에서 교반을 계속하였다. 이후, 원심분리를 이용하여 고체만 얻고 상기 고체를 증류수를 이용하여 4 번의 세척 과정을 거친 후 40℃ 진공 하에서 건조시켰다.

[0078] **3 단계: CdS QDs-ZnCr/층상이중수산화물 나노하이브리드 제조**

[0079] 상기 결과로 수득된 ZnCr/LDH는 포름아미드에 1 g/L의 비율로 분산시키고 상기 황화카드뮴 양자점 또한 증류수에 분산시켰다. 상기 두 종류의 콜로이드를 섞어서 30 분 동안 교반한 후 0.1 M 탄산 나트륨 용액을 섞은 콜로이드에 천천히 적하시켰다. ZnCr/LDH와 CdS의 몰비를 1:0.433, 1:0.867, 1:1.734, 1:2.601, 1:3.468 로 다르게 하여 총 다섯 가지의 혼성화 시료를 제조하고 각각 ZCS1, ZCS2, ZCS3, ZCS4, 및 ZCS5로 명명하였다. 상기와 동일한 방법으로 음이온 용액을 인산 나트륨(sodium phosphate)으로 바꾸어서 ZCS2와 같은 몰비로 제조한 시료를 ZCSP2라고 명명하였다. 상기 콜로이드 용액에 음이온 용액을 다 적하시킨 후, 원심분리를 이용하여 CdS QDs-ZnCr/LDH 나노하이브리드의 고체만 수득하고 상기 고체를 증류수와 에탄올을 이용하여 4 번의 세척 과정을 거친 후 40℃ 진공 하에서 건조시켰다.

[0080] **4 단계: CdS QDs-ZnCr/LDH 나노하이브리드의 광촉매 실험**

[0081] 산소발생실험의 경우, 상기 3 단계의 최종 수득물을 곱게 분쇄한 후, 0.01 M AgNO_3 30 ml 당 0.02 g의 CdS QDs-ZnCr/LDH 나노하이브리드를 넣어 잘 분산시켰다. 광촉매 반응 용기에 30 분간 아르곤 가스를 흘려주어 비활성 분위기로 만든 후, 450 W 광원에서 420 nm 이상의 빛을 조사하고 매시간 기체를 수집하여 기체 크로마토그래피로 성분을 분석하였다.

[0082] 물 분해 실험의 경우, 상기 3 단계의 최종 수득물을 곱게 분쇄한 후, 증류수 30 ml에 50 mg의 CdS QDs-ZnCr/LDH 나노하이브리드를 넣어 잘 분산시켰다. 광촉매 반응 용기에 30 분간 아르곤 가스를 흘려주어 비활성 분위기로 만든 후, 450 W 광원에서 420 nm 이상의 빛을 조사하고 24 시간 후에 기체를 수집하여 기체 크로마토그래피로 성분을 분석하였다.

[0083] **<결과 및 고찰>**

[0084] 도 1의 UV-vis 스펙트럼 결과와 CdS QDs 공식[Chem. Mater 2003, 15, 2854]을 통하여 상기 1 단계에서 제조한 NH_4^+ -CdS QDs의 크기가 약 2.5 nm임을 알 수 있다. 제타 포텐셜 측정 결과(도 2), 표면 전하가 약 52.3 mV이므로 QDs의 표면이 아민으로 잘 개질되었음을 알 수 있다.

[0085] 도 3의 XRD 결과와 도 4의 UV-vis 스펙트럼 결과를 통해 질산 이온이 층간에 삽입된 ZnCr/LDH가 제조되었음을 확인할 수 있었고, 제타 포텐셜 측정 결과 약 61.4 mV의 양전하를 가지는 것을 확인할 수 있었다(도 5).

[0086] 본 실시예에 따라 제조된 CdS QDs와 ZnCr/LDH를 이용하여 몰비를 각각 다르게 하여 다섯 가지의 CdS QDs-ZnCr/LDH 나노하이브리드를 제조하고 음이온의 종류를 인산 이온으로 다르게 하여 또 다른 한 가지의 나노하이브리드를 제조하였다. 도 6은 각각의 혼성화 시료들의 XRD 결과를 나타낸 것이다. 상기 혼성화 시료들에서 CdS QDs와 ZnCr/LDH에서 나오는 XRD 피크들이 관찰되는 것으로 보아 혼성화 후에도 CdS QDs와 ZnCr/LDH의 구조가 잘 유지되어 있음을 확인할 수 있었다. ZCS1, ZCS2, ZCS3, ZCS4, 및 ZCS5의 경우, (003) 피크의 위치가 12도 부근으로 이동한 것을 확인할 수 있는데, 이것은 ZnCr/LDH 층간에 탄산 이온(carbonate ion)이 삽입되었다는 것을 나타내는 것이다. ZCSP2의 경우, 같은 몰비의 ZCS2와 비교했을 시 (003) 피크가 현저히 줄어들음을 확인할 수 있는데, 이것은 인산 이온(phosphate ion)의 높은 산화수에 의한 것임을 알 수 있었다. 도 7의 XANES 그래프에 나타난 바와 같이, 혼성화 후에도 CdS QDs와 ZnCr/LDH의 국부적 구조가 무너지지 않고 유지되어 있는 것을 알 수 있었다. 도 8에서 보는 바와 같이, 혼성화 후에도 CdS QDs와 ZnCr/LDH의 구조가 잘 유지되어 있음을 확인할 수 있고, ZCSP2의 경우, 인산 이온(ionic phosphate)의 IR 밴드를 나타내고 있고, ZCS1, ZCS2, ZCS3,

ZCS4, 및 ZCS5의 경우 탄산 이온(ionic carbonate)의 IR 밴드를 나타내고 있음을 확인할 수 있었다.

[0087] 도 9a 내지 도 9f 의 SEM 결과를 보면, 모든 혼성화 시료들에서 ZnCr/LDH 시트들이 무작위하게 쌓인 형태인 카드집 형태(house of cards)의 모양을 나타내고 있음을 확인할 수 있었다. ZCS1에서 ZCS5로 갈수록 혼성체 내의 ZnCr/LDH의 비율이 적어지므로 시트들이 더 적게 보임을 확인할 수 있었다. 상기 황화카드뮴 양자점은 크기가 매우 작기 때문에 SEM에서는 확인이 불가하였다.

[0088] 도 10a 내지 도 10c의 TEM에서 나타난 바와 같이, ZnCr/LDH 위에 황화카드뮴 입자들이 붙어있음을 확인할 수 있었으며, 상기 황화카드뮴 입자들이 2.6 nm의 크기를 나타내고 있음을 재 확인할 수 있었다. 도 11a 내지 도 11f는 본 실시예에 따른 CdS QDs와 ZnCr/LDH 나노하이브리드 물질들의 에너지-분산 분광기(EDS) 원소맵핑 결과를 나타낸 것이다. 상기 EDS 결과를 통하여 혼성화시킨 비율대로 혼성화 시료들이 잘 유지되어 있음을 확인할 수 있었고, 전자맵핑 결과로 혼성화 시료들이 균일하게 분산되어 있음을 확인할 수 있었다.

[0089] 또한, 도 12는 CdS QDs-ZnCr/LDH 나노하이브리드의 고체 UV-vis 스펙트럼 결과이다. 상기 결과로서, CdS QDs-ZnCr/LDH 나노하이브리드의 혼성화 시료들이 강한 가시광 흡수를 보이는 것을 확인할 수 있으며, 이로써 CdS QDs와 ZnCr/LDH간의 강한 커플링이 일어났다는 것을 알 수 있다. 도 13a 내지 도 13b는 CdS QDs와 ZnCr/LDH 나노하이브리드 물질 및 참조 물질들의 BET 데이터 및 포어 크기 분포 결과를 그래프로 나타낸 것이다. 즉, CdS QDs-ZnCr/LDH 나노하이브리드의 혼성화 시료들의 표면적 분석과 포어 크기(pore size) 분석을 나타낸 것이다. 상기 분석을 통하여 카드집(house of cards) 형태의 모폴로지를 이루고 있기 때문에 혼성화 시료들의 표면적이 ZnCr/LDH의 표면적보다 더 넓은 것을 확인할 수 있었다. 예를 들어, BET 방정식을 토대로 한 피팅 분석에서 황화카드뮴 양자점을 가지는 하이브리드는 ZCS3의 경우, ZnCr/LDH의 표면적을 $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 내지 $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 까지 현저하게 확대시켰음이 확인되었다. 그리고 모든 혼성화 시료들은 직경이 3.5 nm 정도의 메조포어들을 포함하고 있음을 확인할 수 있었다.

[0090] 도 14는 CdS QDs와 ZnCr/LDH 나노하이브리드 물질 및 참조 물질들의 산소발생실험 결과를 그래프로 나타낸 것이다. 상기 표면이 개질된 CdS QDs와 ZnCr/LDH 나노하이브리드 물질의 산소발생량을 확인한 결과, 혼성화 시료에 포함된 ZnCr/LDH의 정도가 더 적음에도 불구하고 ZnCr/LDH에 비해 혼성화 시료들에서 산소발생량이 더 많음을 알 수 있었다.

[0091] 표 1은 상기 혼성화 시료들의 물 분해 실험결과를 나타냈으며, 어떠한 희생제(sacrificial agent)가 없더라도 증류수만을 이용해도 가시광을 이용하여 수소와 산소가 발생됨을 알 수 있었다(조건 : CdS QDs-ZnCr/LDH 나노하이브리드 50 mg를 증류수에 넣어 잘 분산한 후, 450 W 광원에서 420 nm 이상의 빛을 조사함).

[0092] <표 1>

샘플	수소 (μmol)	산소 (μmol)
ZCS1	0.93	8.59
ZCS2	1.21	7.85
ZCS3	3.45	1.74
ZCS4	3.81	2.77
ZCS5	3.64	1.80
ZCSP2	1.82	10.24

[0093]

[0094] 상기와 같이 광촉매 특성이 기존의 참조물질에 비해 더 증가한 이유로는 도 15의 스킴으로 설명할 수 있다. 도 15를 보면 CdS QDs의 밴드갭 준위는 ZnCr/LDH의 밴드갭 준위보다 조금 아래에 위치하여 있으며, 이로써 CdS QDs에서 가시광에 의해 분리된 정공은 ZnCr/LDH의 가전자대(valence band)로 이동을 하고 ZnCr/LDH에서 빛에 의해 여기된 전자는 CdS QDs의 전도대(conduction band)로 이동하여 전자-정공의 재결합을 억제하여 광촉매 효율이 더 좋아졌다고 생각할 수 있다. 물 분해 반응에서 수소와 산소의 비가 H_2O 와 같이 2가 아닌 이유로는, ZnCr/LDH와 CdS QDs와의 커플링으로 ZnCr/LDH에서 산소가 추가적으로 발생하고 그와 더불어 물 분해가 일어난다고 생각할 수 있다.

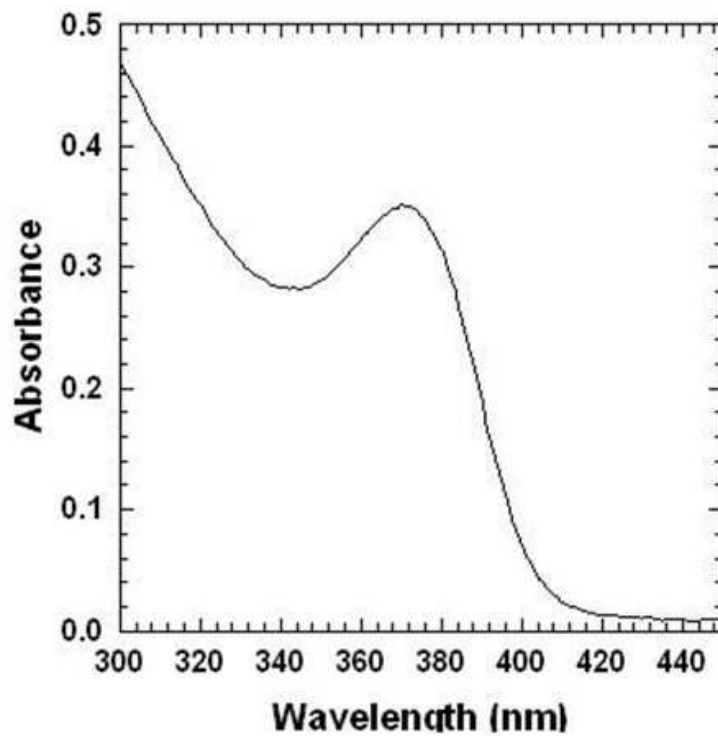
[0095] 도 16은 24 시간의 물 분해 실험 후의 혼성화 시료를 재 회수하여 측정한 XRD 결과이다. 상기 XRD 결과에 의하여 24 시간 물 분해 실험 후에도 혼성화 시료의 구조가 무너지지 않고 유지되어 있음을 확인할 수 있었다.

[0096] 도 17a 내지 도 17e는 24 시간 물 분해 실험 후의 혼성화 시료를 재 회수하여 측정한 SEM 이미지이다. 상기 SEM 이미지에 의하여 24 시간 물 분해 실험 후에도 혼성화 시료의 카드집(house of cards) 형태가 응집하지 않고 다공성(porous)으로 유지되어 있음을 확인할 수 있었다.

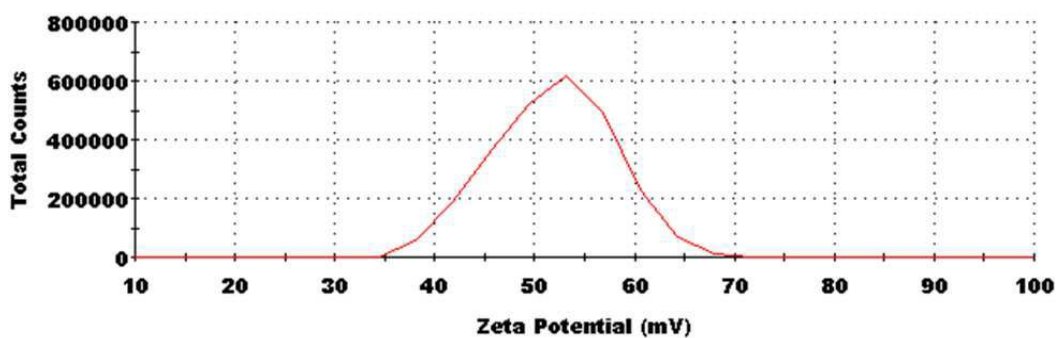
[0097] 이상, 구현예 및 실시예를 들어 본원을 상세하게 설명하였으나, 본원은 상기 구현예 및 실시예들에 한정되지 않으며, 여러 가지 다양한 형태로 변형될 수 있으며, 본원의 기술적 사상 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 많은 변형이 가능함이 명백하다.

도면

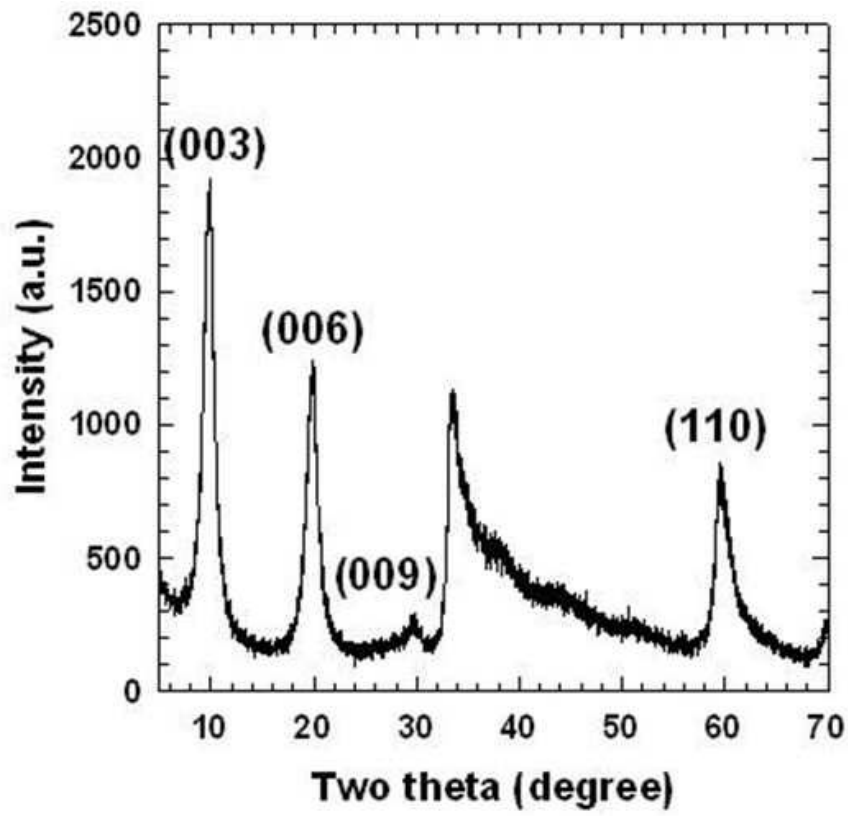
도면1



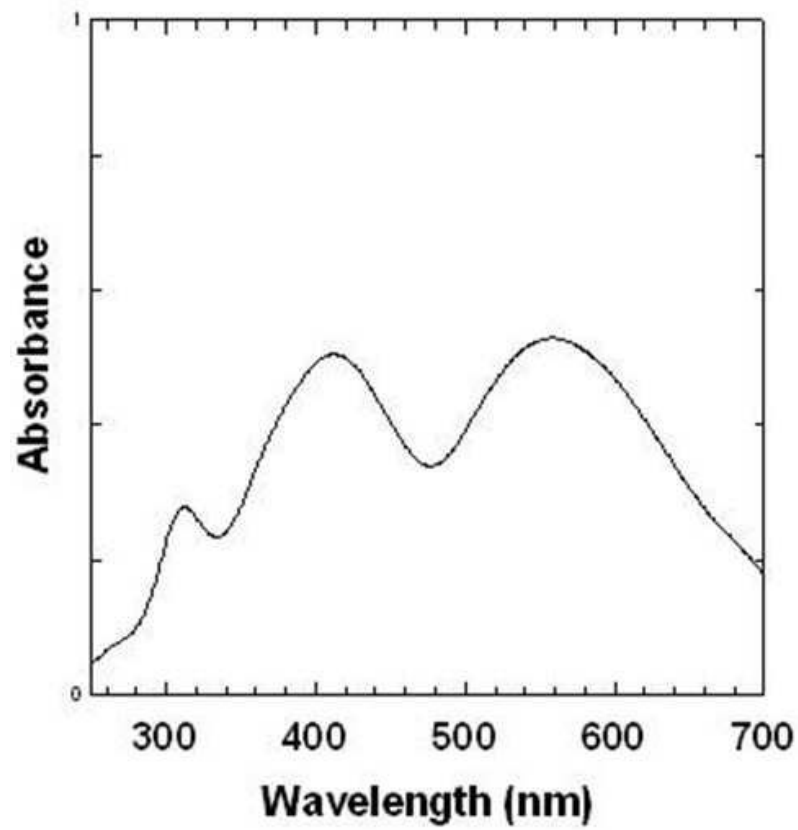
도면2



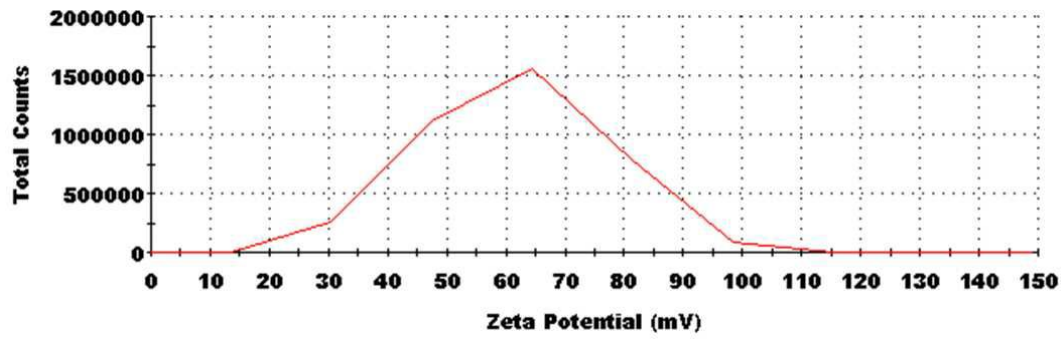
도면3



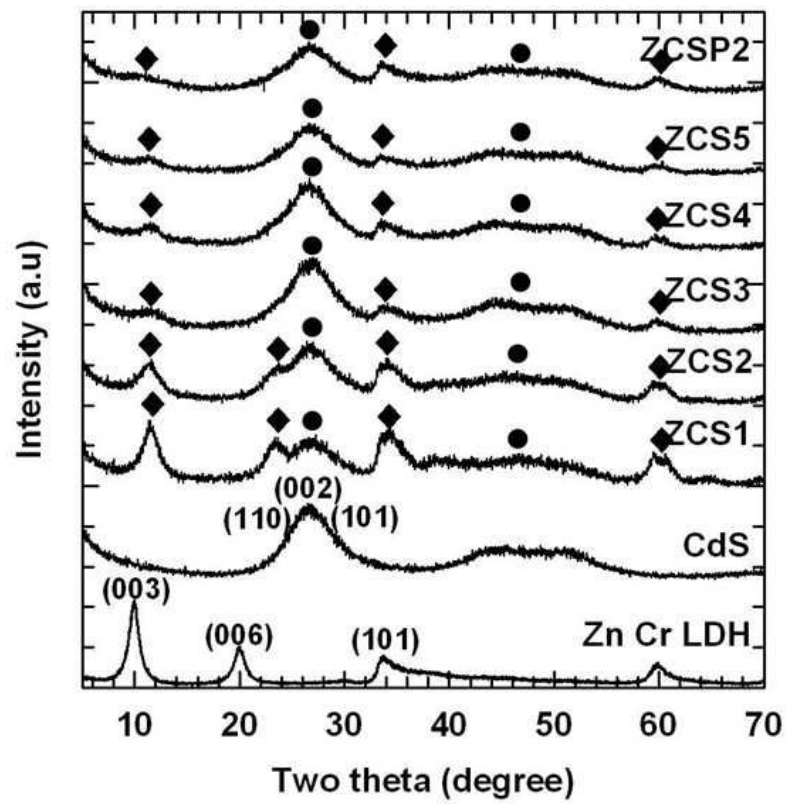
도면4



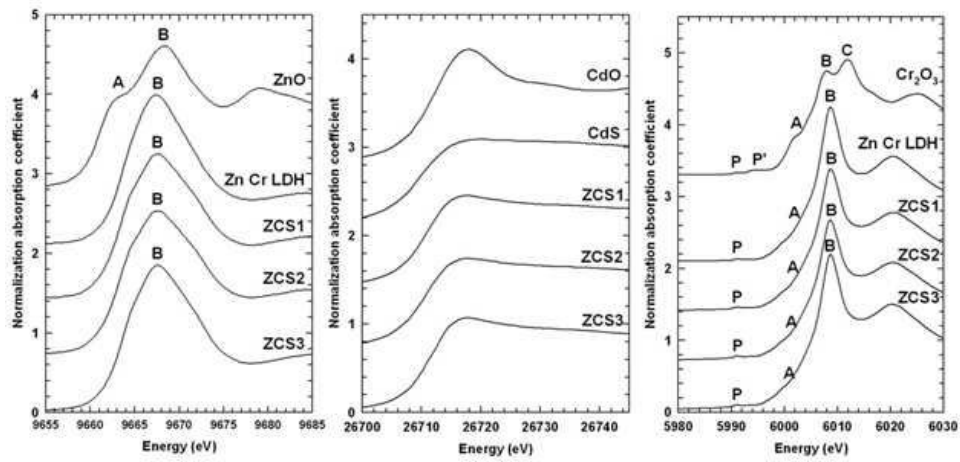
도면5



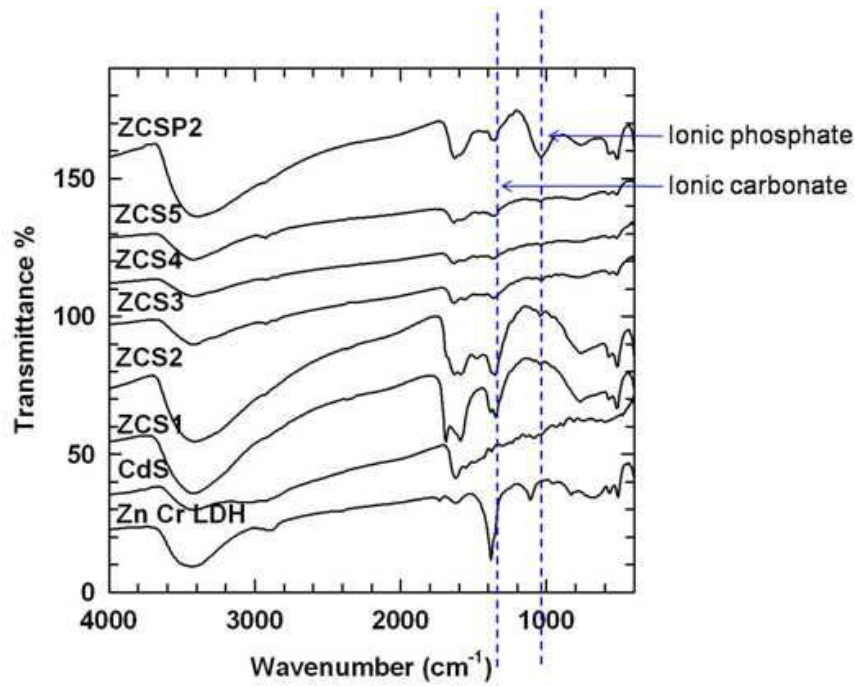
도면6



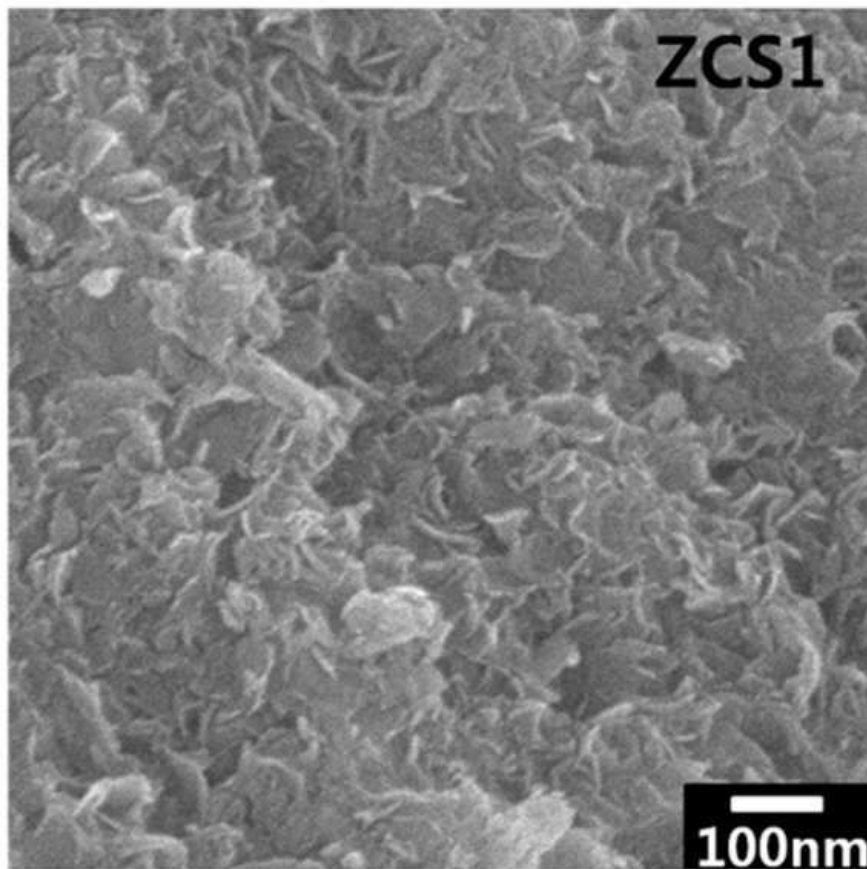
도면7



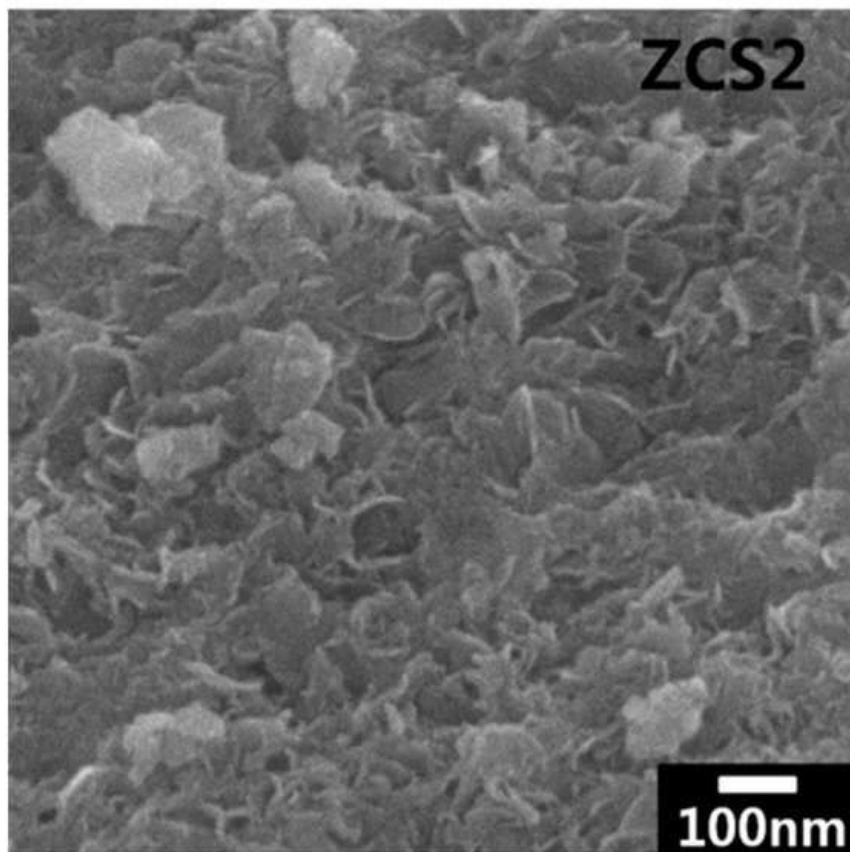
도면8



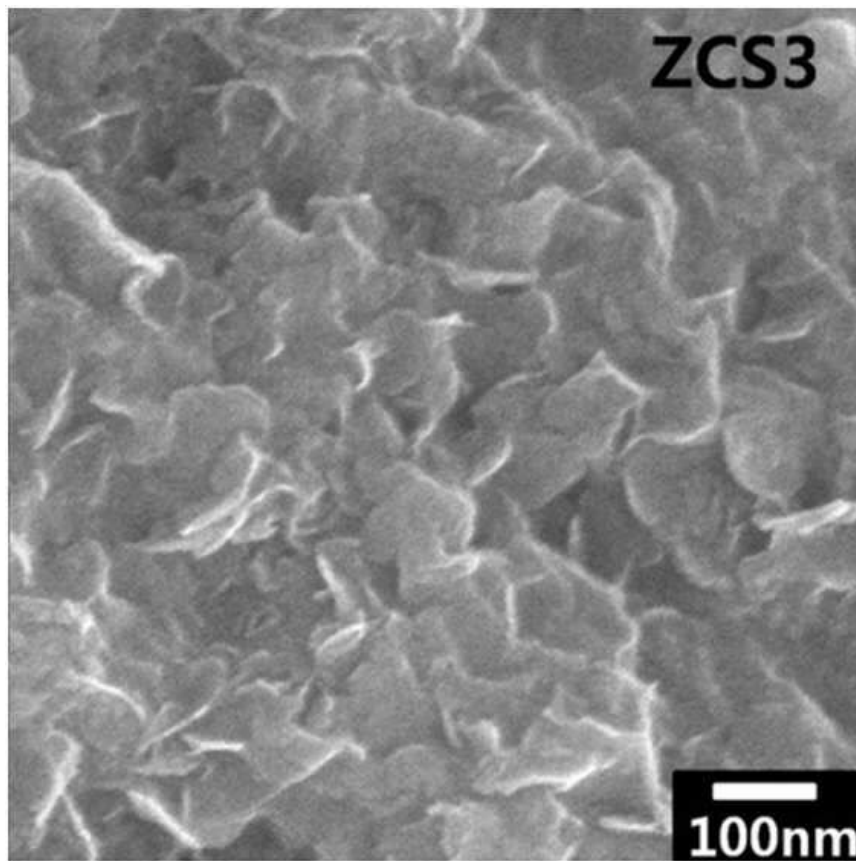
도면9a



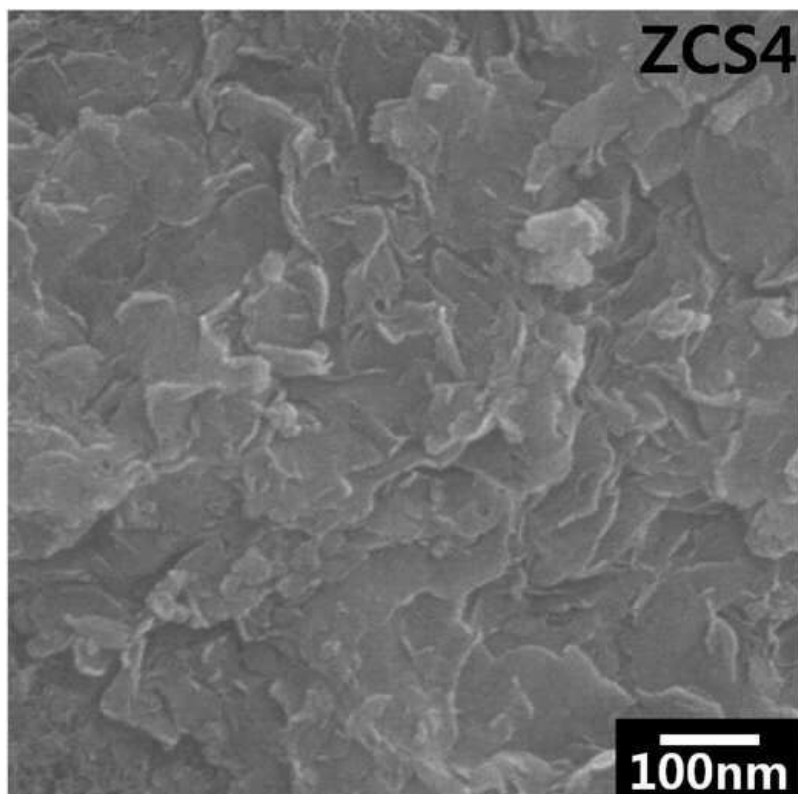
도면9b



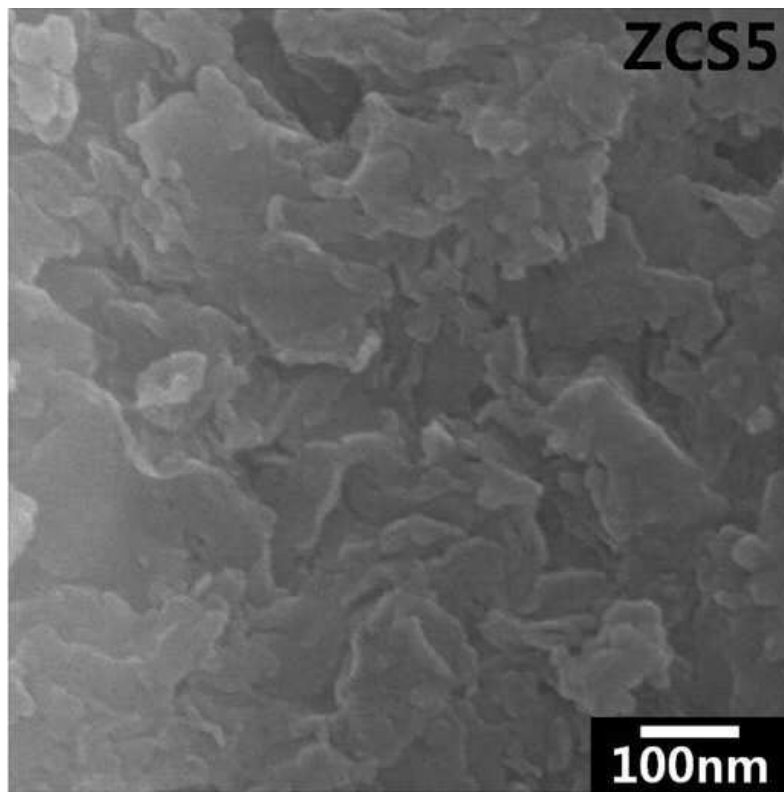
도면9c



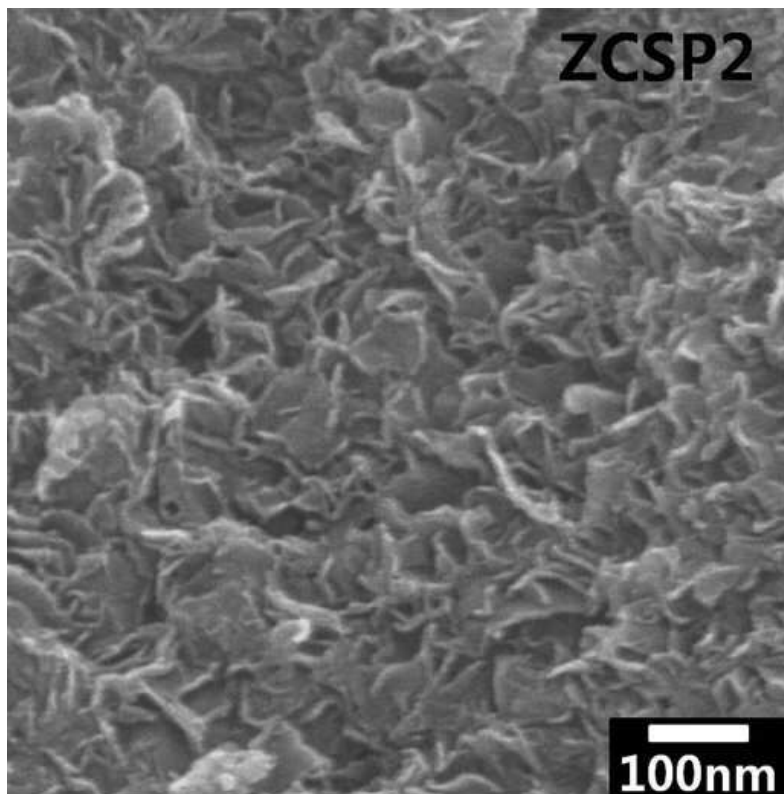
도면9d



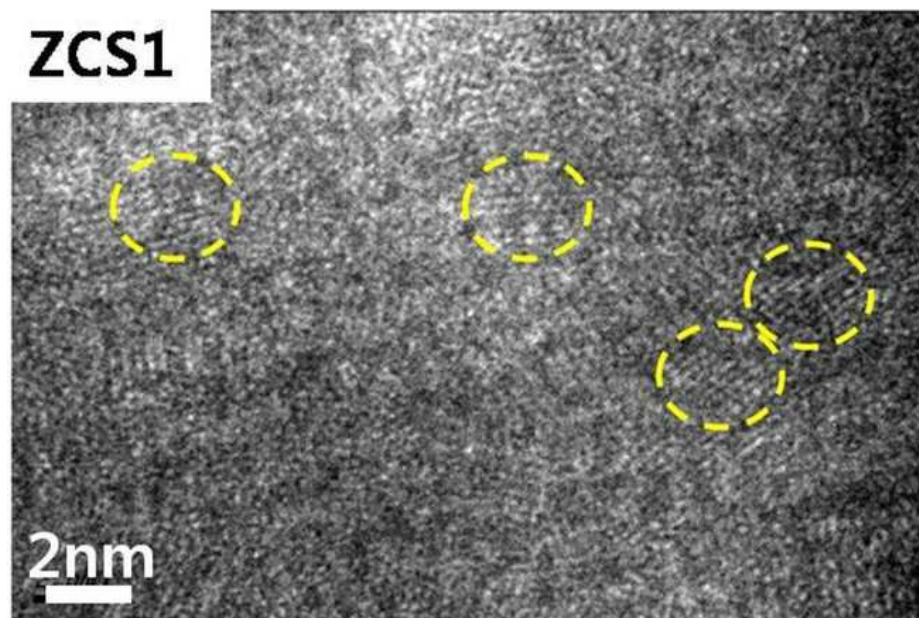
도면9e



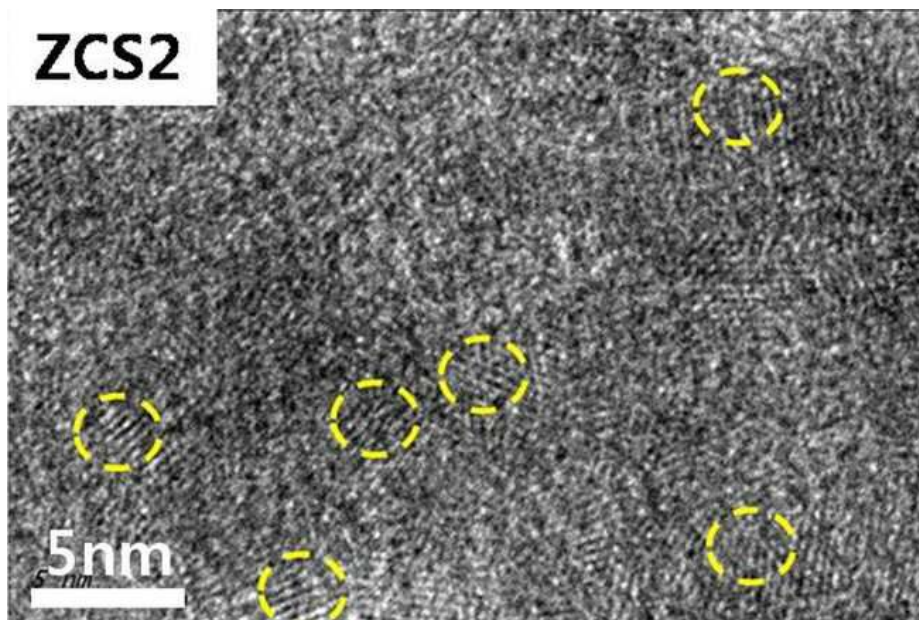
도면9f



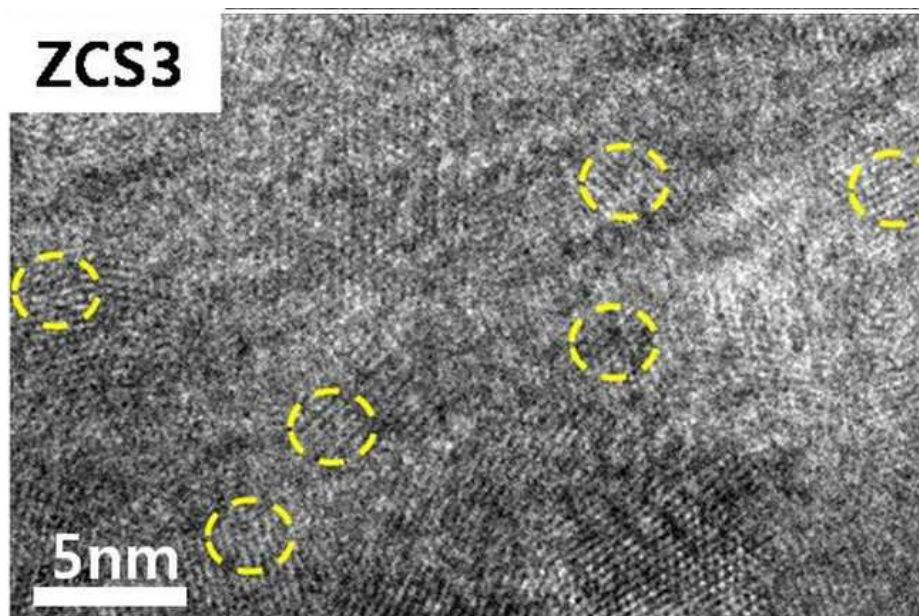
도면10a



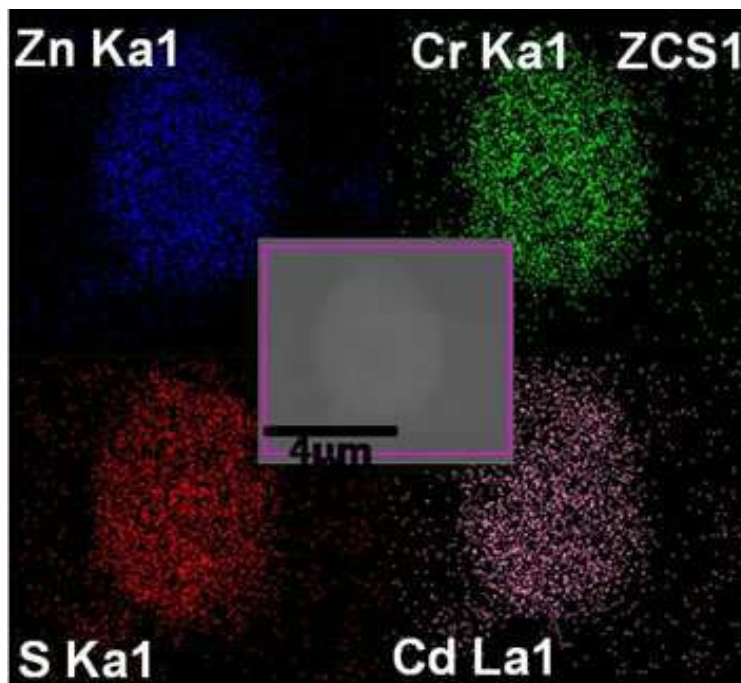
도면10b



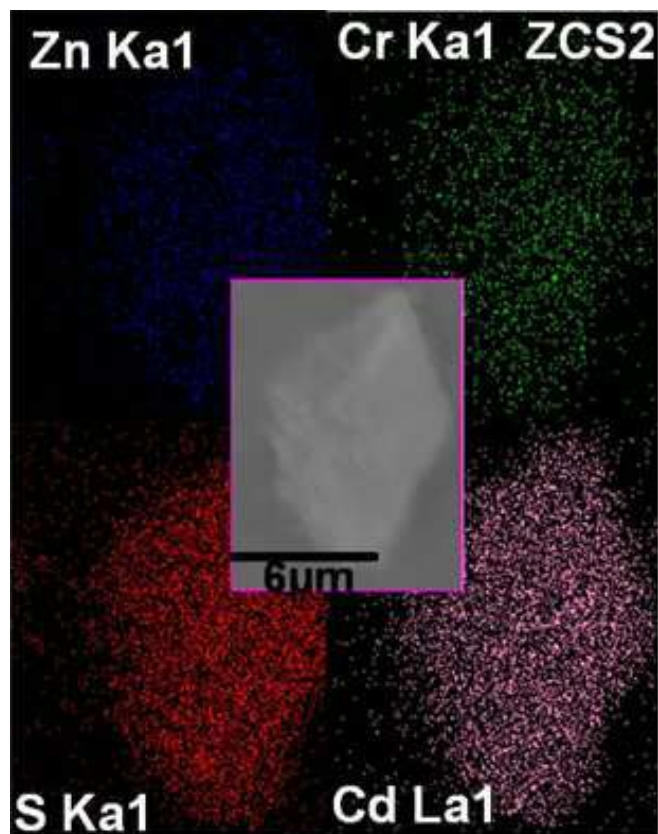
도면10c



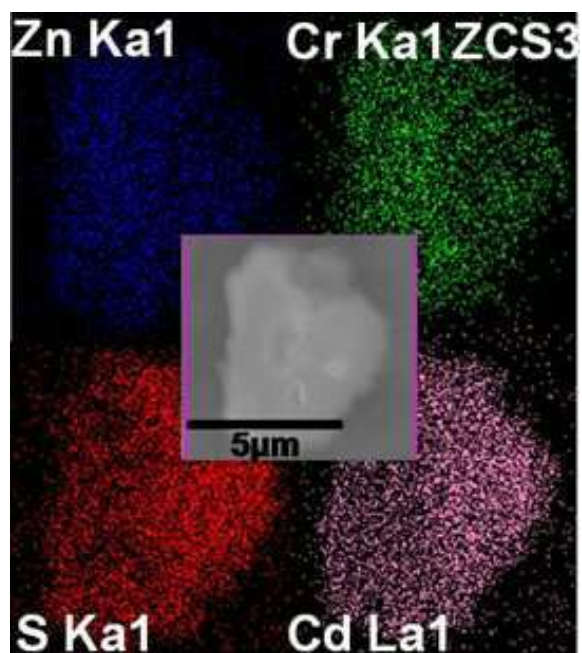
도면11a



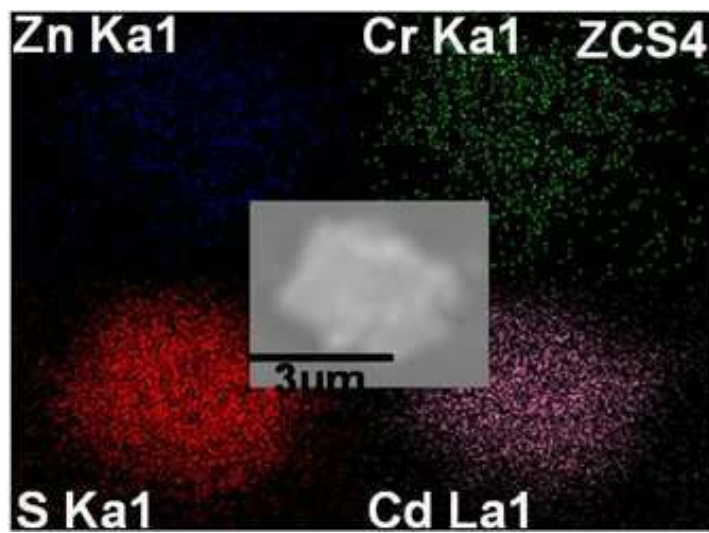
도면11b



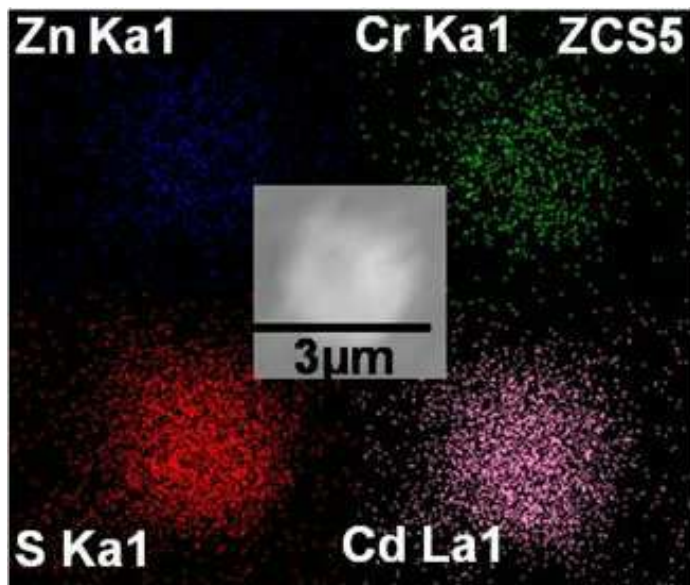
도면11c



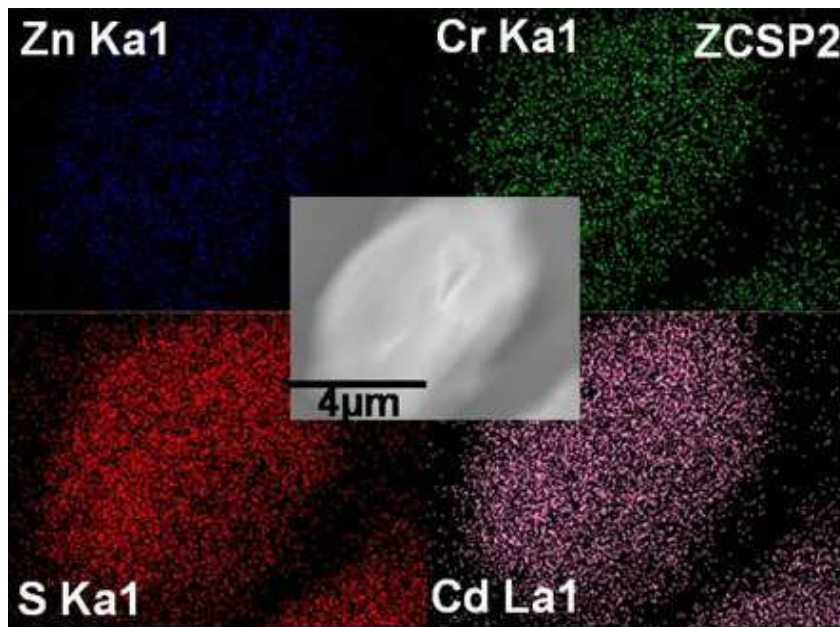
도면11d



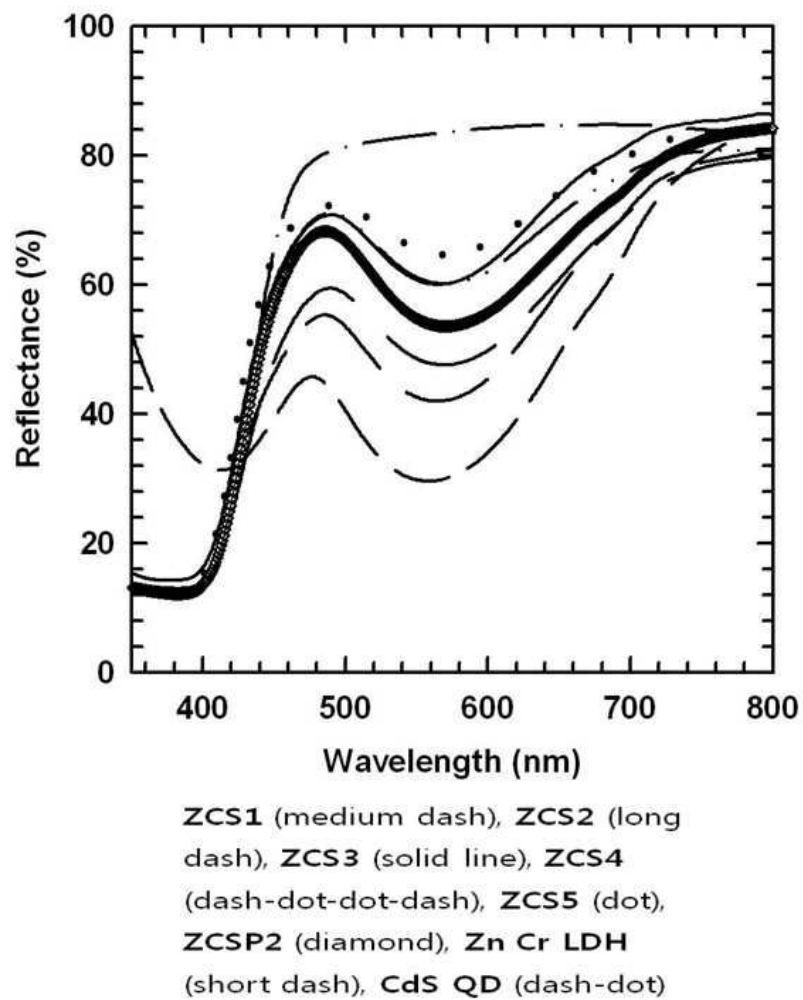
도면11e



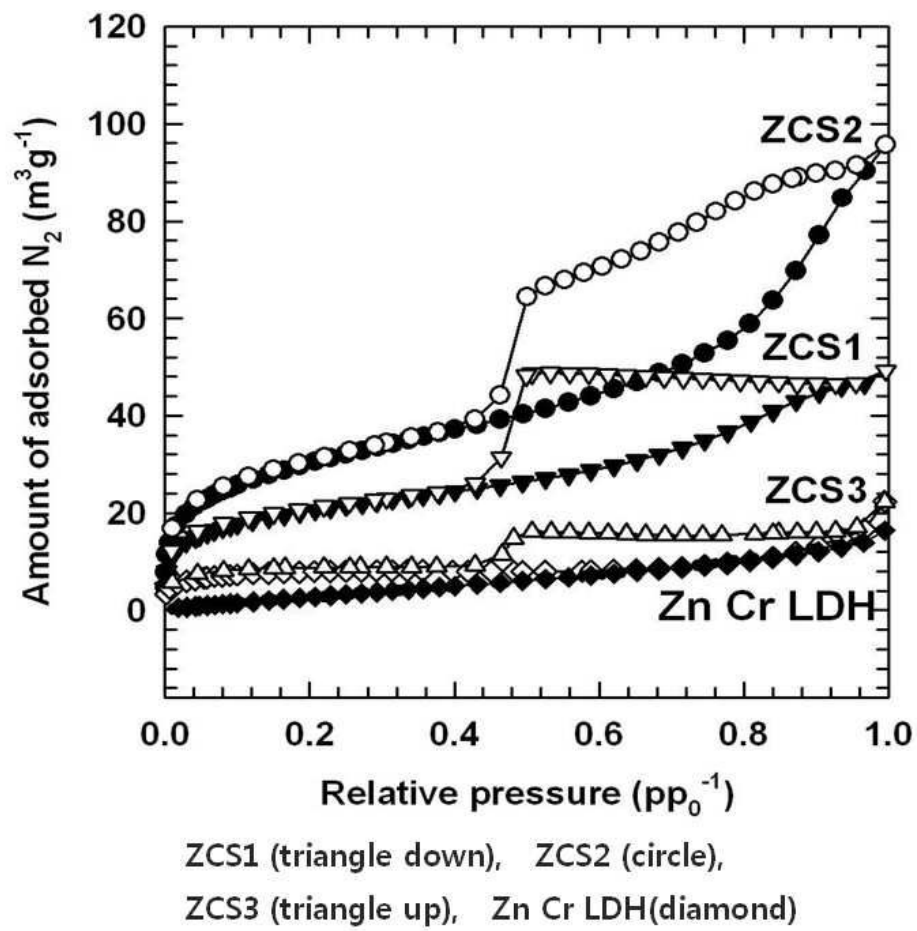
도면11f



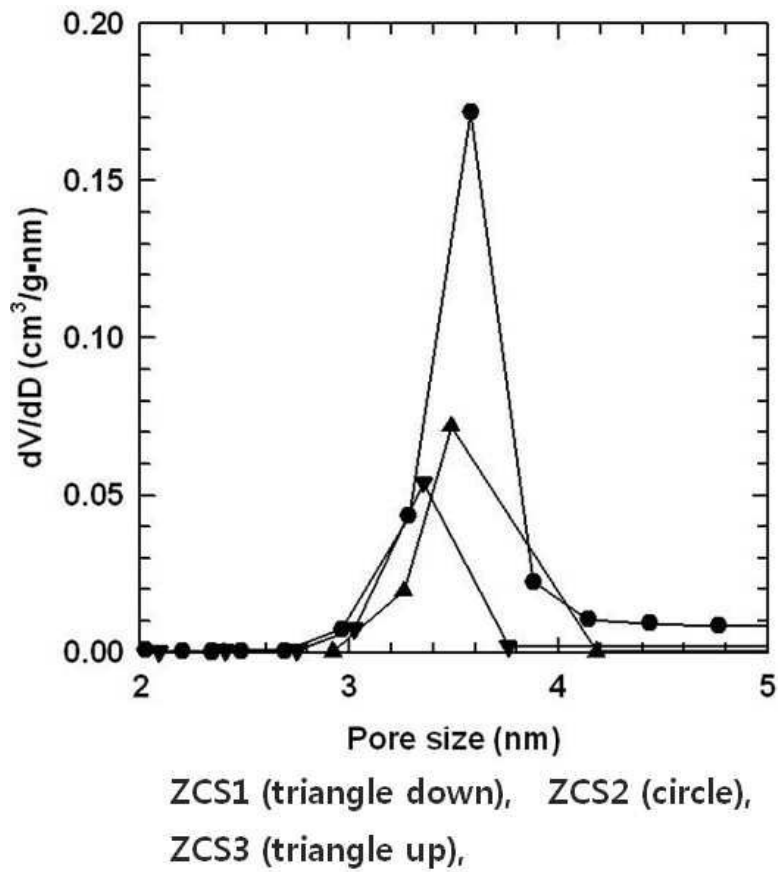
도면12



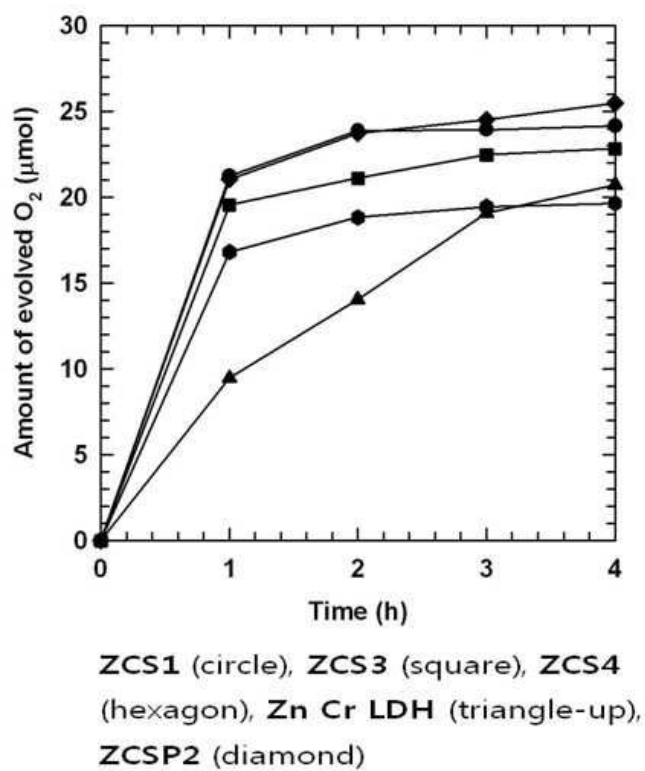
도면13a



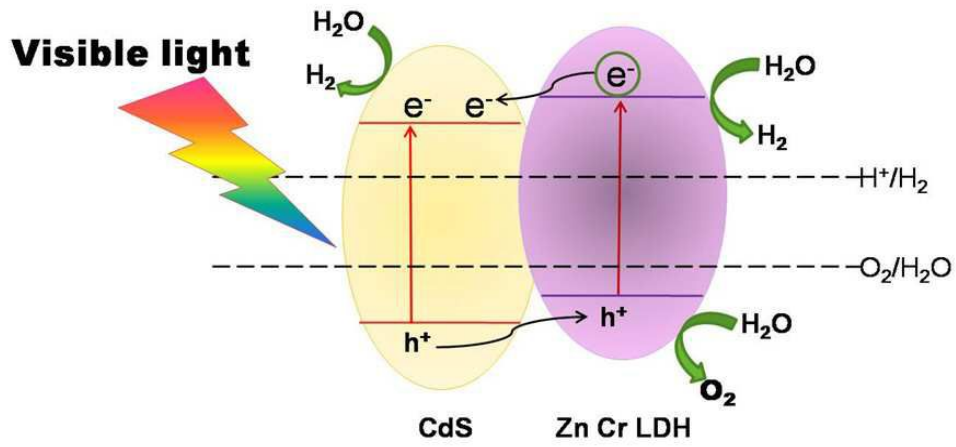
도면13b



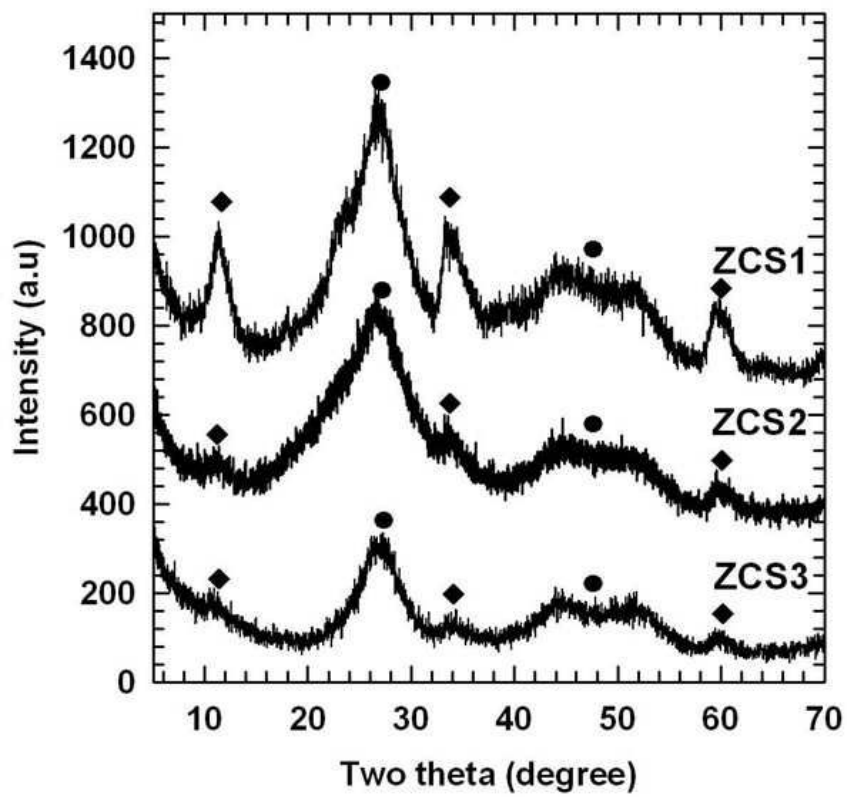
도면14



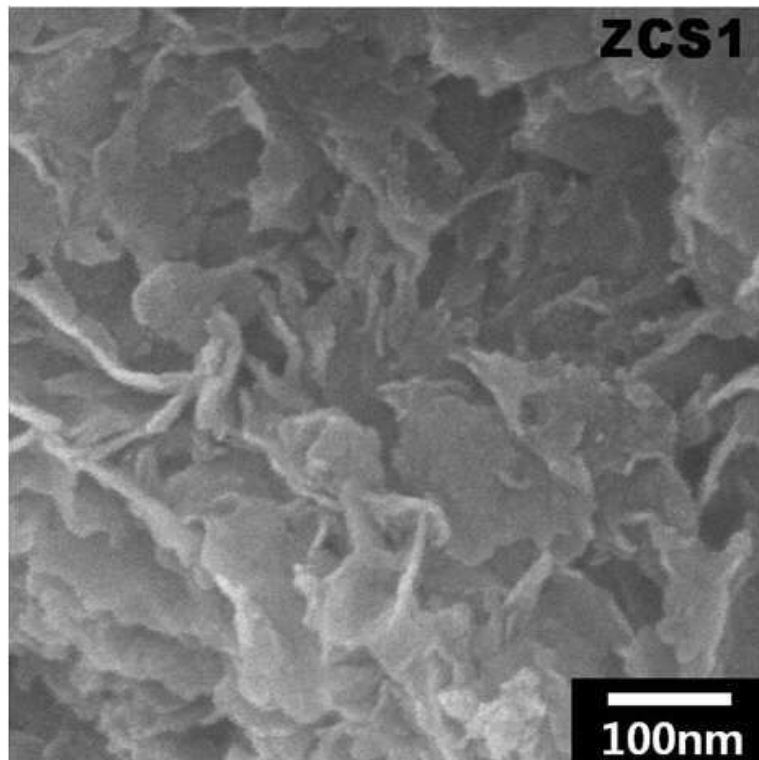
도면15



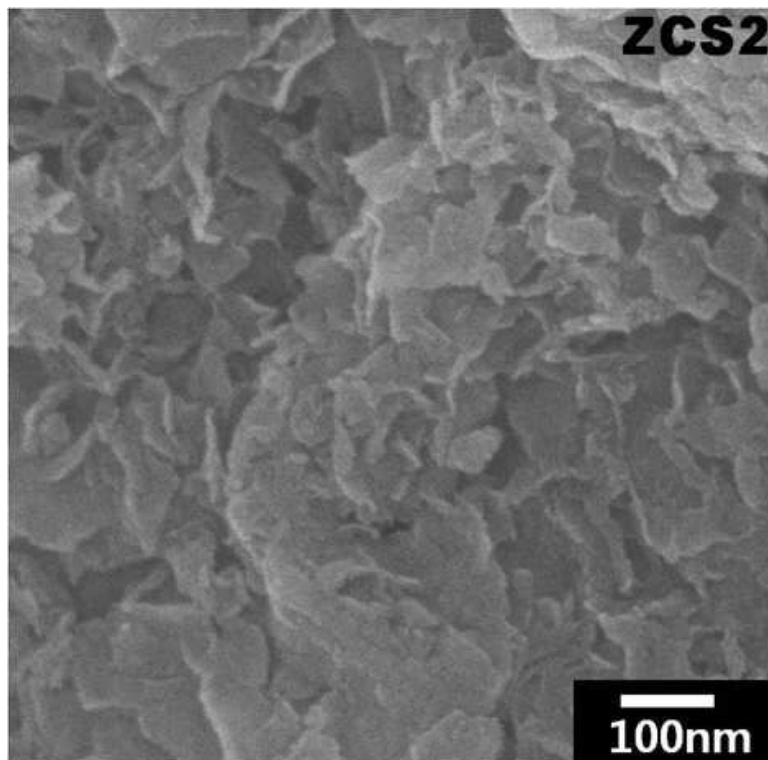
도면16



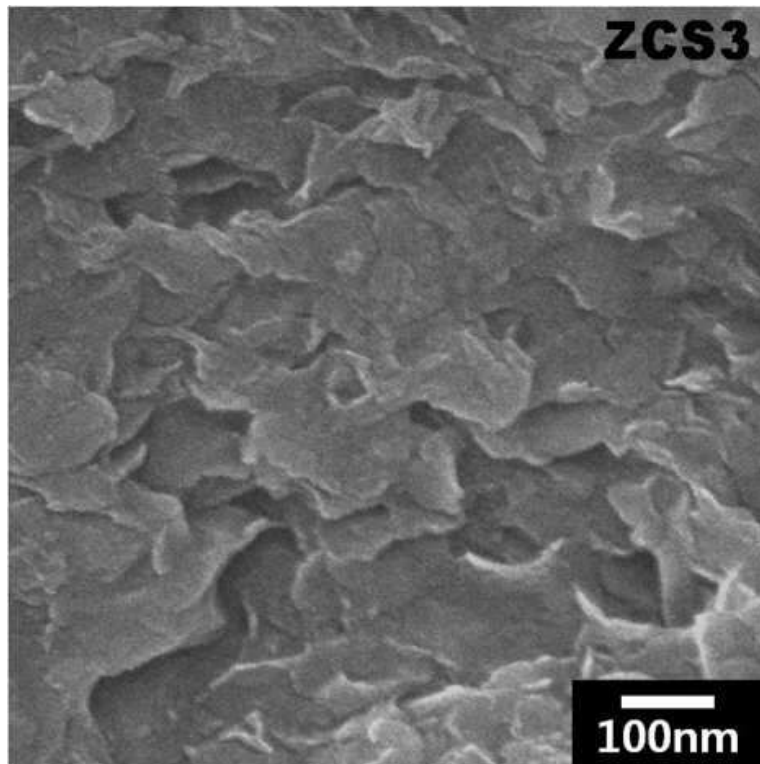
도면17a



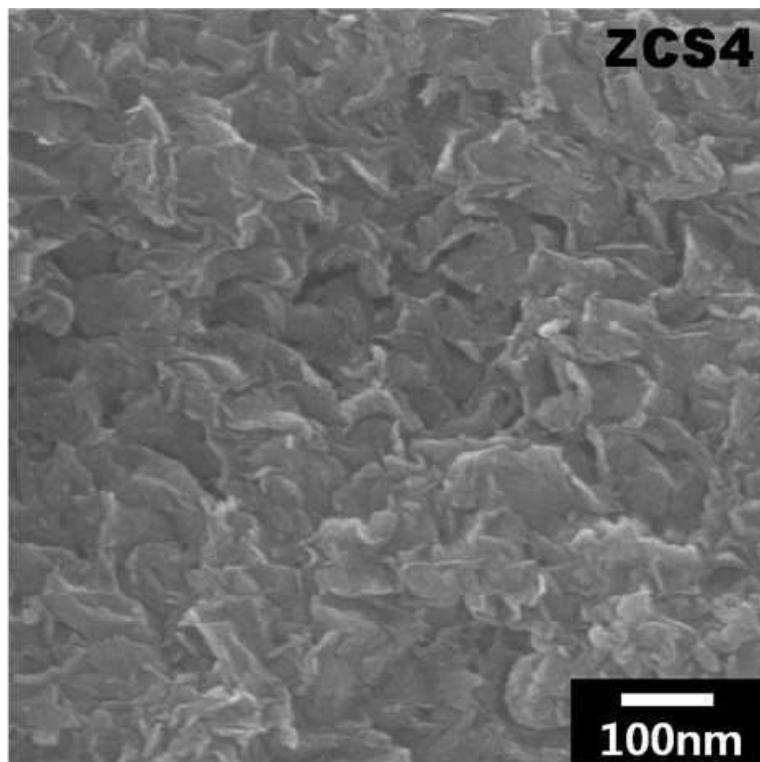
도면17b



도면17c



도면17d



도면17e

