

수열 합성 및 박리에 의한 Mg/Al 층상 이중 수산화물의 종횡비 제어

황성환, 김동현, 김예원, 정현성^a

한국세라믹기술원 나노융합소재센터

Hydrothermal Synthesis and Exfoliation of Mg/Al Layered Double Hydroxide with Tailored Aspect Ratio

Sung-Hwan Hwang, Donghyun Kim, Yewon Kim, and Hyunsung Jung^a

Nano Convergence Materials Center, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Jinju 52851, Korea

(Received October 13, 2017; Revised October 27, 2017; Accepted November 9, 2017)

Abstract: Mg/Al layered double hydroxide with two-dimensional (2D) nanostructures was synthesized by a hydrothermal technique. The morphology and aspect ratio of $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}3\text{H}_2\text{O}$ were controlled by the concentration and kinds of the hydrolysis agent, and temperature. The aspect ratio of $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}3\text{H}_2\text{O}$ layered double hydroxides with the 2D hexagonal crystal structure was tailored from about 12.6 to about 45.7. The intercalated CO_3^{2-} anions of the synthesized 2D $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}3\text{H}_2\text{O}$ layered double hydroxides were exchanged to NO_3^- anions. The bulk 2D $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}3\text{H}_2\text{O}$ layered double hydroxides with the increased space between two layers due to the anion exchange were exfoliated in a formamide solution. The aspect ratio of the exfoliated 2D $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}3\text{H}_2\text{O}$ layered double hydroxides increased to 570.3.

Keywords: Hydrothermal technique, Layered double hydroxide, Anion exchange, Exfoliation

1. 서론

최근 이차원 구조의 무기물을 포함한 유무기 복합체를 이용한 기능성 필름을 제조하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 이러한 기능성 필름의 특성 향상을 위해 무기물의 종횡비 제어에 관한 연구는 중요한 이슈이다. $[\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2](\text{A}^{\text{n-}})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 의 화학식으로 표현되는 이차원 구조의 층상 이중 수산화물(layered double hydroxide, LDH)은 2가의 금속 양이온(M^{II})이 팔면체(octahedral) 형태의 6개의 OH^- 에 의해 둘러싸여 있으며, M^{II} 중 일부는 3가의 금속 양이온(M^{III})에 의해 치환되어 표면이 양전하를 띠는 이차원 층상 구조체를 가지는 수산화물이다. 표

면의 양전하는 층상 구조 사이에 존재하는 음이온($\text{A}^{\text{n-}}$)들에 의해 상쇄되고, 층상 이중 수산화물의 M^{II} 는 Mg, Mn, Fe, Zn, Co, Ni 등 금속 양이온과 M^{III} 은 Al, Mn, Fe, Ca, Cr, Sc 등 금속 양이온으로 구성될 수 있다. 또한 $\text{A}^{\text{n-}}$ 은 Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} 와 같은 다양한 유기물 음이온들이 층상 구조 사이에 존재할 수 있다 [1-3]. 이러한 구조의 층상 이중 수산화물은 매우 큰 비표면적을 가지고, 쉽게 음이온 교환이 가능하며 열에 대한 안정성, 기능적으로 전기적 및 광학적인 특성 등에 의해서, 최근 촉매, 흡착제, 난연제, 광촉매 등 다양한 분야에 대한 그 응용 가능성을 보여 주며, 많은 연구가 매우 활발하게 진행 중이다 [4-9]. 지금까지 고기능성의 층상 이중 수산화물을 합성하기 위하여 공침법(co-precipitation), 소성 재수화(calcination-rehydration), 이온교환법(ion-exchange), 수열 합성법(hydrothermal) 등 다양한 방법들이 적용되었다 [10-18]. 이러한 다양한 방법들 중에서 수열 합성 방법에 의해 합성된 이중 층상 수산화물은 향상된 결정성과 종횡비(aspect

a. Corresponding author; hsjung@kicet.re.kr

Copyright ©2017 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ratio)의 증가를 보여줬다. 최근 Xu 등은 MgO와 Al₂O₃ 산화물이 혼합된 수용액의 pH에 따른 층상 이중 수산화물 수열 합성에 관한 연구를 통하여 약 1 μm의 측면 길이를 갖는 층상 이중 수산화물을 합성하였고, 층상 이중 수산화물 형성 및 성장에 관한 분해-증착-확산(dissociation-deposition-diffusion) 메커니즘을 제안하였다 [2]. 또한 합성된 층상 이중 수산화물은 층간 음이온 교환을 통해서 층간 간격 조절이 가능하며, 층간 간격을 넓히고 층간 결합력을 약화시킬 경우 기계적 응력을 가하여 높은 종횡비를 가진 이차원 구조의 수산화물 나노시트 층을 박리할 수 있다 [3].

본 연구에서는 Mg²⁺와 Al³⁺ 이온을 포함한 용액의 수열 합성을 통하여 층상 이중 수산화물을 합성하였다. 합성을 위하여 온도 및 가수분해 반응을 체계적으로 연구함으로써 층상 이중 수산화물의 형상 및 종횡비를 제어하였다. 또한 층상 이중 수산화물의 층간 음이온을 CO₃²⁻에서 NO₃⁻로 교환하여 층간 간격을 확대하였으며, 연속적인 박리 공정을 통하여 나노시트를 합성하였다. 음이온 교환 및 박리 공정을 통해 최종적으로 높은 종횡비를 가진 층상 이중 수산화물을 확인하였다.

2. 실험 방법

전구체 물질로 Mg(NO₃)₆H₂O(Sigma Aldrich, 99%), Al(NO₃)₃·9H₂O(Sigma Aldrich, ≥98%)를 사용하고 수산화반응을 위한 가수분해첨가제로 urea (Sigma Aldrich, ≥99%) 또는 Hexamethylenetetramine (HMTA) (Sigma Aldrich, ≥99%)를 사용하였다. 상기 물질들은 증류수에 각각 완전 용해시킨 후 혼합하였다. 전구체 Mg(NO₃)₂·6H₂O와 Al(NO₃)₃·9H₂O는 각각 0.2 M, 0.1 M 몰농도로 비율이 2 : 1이 되도록 혼합하였으며, 가수분해첨가제 urea와 HMTA는 증류수에 완전 용해시킨 후 전구체 용액과 혼합하여 200 mL 테플론 반응 용기에서 100 mL 반응 용액을 넣어 준비하였다. 테플론 반응 용기는 오토클레이브에 삽입한 후 완전 밀봉시켜 110~150°C 온도에서 24시간 동안 수열 반응시켰다. 수열 반응 이후 반응 용액 및 잔류물을 제거하기 위해서 3,000 rpm에서 5분 동안 원심 분리하여 상등액을 제거한 후 LDH를 분리하였다. 분리한 LDH는 증류수에 분산시켜 세척한 후 3,000 rpm으로 다시 분리하였으며 상기 증류수 세척 과정을 3회 반복한 후 마지막 과정은 에탄올로 세척하였다. 세척한 LDH는 80°C 오븐에서 건조시켜

Mg₄Al₂(OH)₁₄3H₂O-(CO₃²⁻) 분말을 얻었다. 박리를 위해서 Mg₄Al₂(OH)₁₄3H₂O를 음이온 교환 반응 용액 500 ml (NaNO₃(1.5 M)+HNO₃ (0.005 M))에 Mg₄Al₂(OH)₁₄3H₂O-(CO₃²⁻) 분말 0.5 g을 넣고 24시간 동안 교반하였다. 이온 교환된 Mg₄Al₂(OH)₁₄3H₂O-(NO₃⁻)는 상기 원심분리 세척 과정을 반복한 후 80°C 오븐에서 건조시켜 Mg₄Al₂(OH)₁₄3H₂O-(NO₃⁻) 분말을 얻었다. 이온 교환된 Mg₄Al₂(OH)₁₄3H₂O-(NO₃⁻) 분말 0.1 g를 formamide 100 ml에 넣고 완전 밀봉한 후 N₂(g) 분위기에서 24시간 교반시켜 Mg₄Al₂(OH)₁₄3H₂O 박리 공정을 진행하였다.

수열 합성된 Mg₄Al₂(OH)₁₄3H₂O의 형상 및 결정질 분석을 위해서 SEM (JEOL, JSM-6700F), XRD (Rigaku, D-max 2500) 장비를 사용하였고 AFM (WITec, alpha 300 RAS) 장비를 사용하여 박리된 Mg₄Al₂(OH)₁₄3H₂O의 표면 상태 및 두께를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

층상 이중 수산화물은 층상 구조의 브루사이트형(brucite-like) 구조로 M²⁺(OH)₂가 층층이 쌓여 있으며, 이 중 일부 M²⁺ 이온이 M³⁺ 이온으로 치환되어 있는 구조를 갖는다. 또한 쌓여 있는 각 층 사이에 음이온이 들어가 전체적으로 전하에 균형을 이루고 있다. Mg²⁺와 Al³⁺ 이온을 포함한 전구체는 가수분해 반응 첨가제(hydrolysis agent)에 의해 brucite-like 수화물을 형성한다. 일반적으로 Mg²⁺보다 낮은 용해도 곱 상수를 갖는 Al³⁺는 Al(OH)₃ 혹은 AlO(OH) 형태로 결정 핵이 생성되며, 작은 시드 입자로 성장하게 된다. 형성된 시드 입자들은 표면 에너지를 줄이기 위해 응집되어 성장하고, 이때 연속적으로 Mg²⁺ 이온들은 Al(OH)₃ 또는 AlO(OH) 매트릭스로 확산되어 Al³⁺ 이온과 치환되면서 MgAl- 층상 이중 수산화물 결정핵이 형성된다. 이렇게 형성된 결정핵은 에이징을 통해 점차 성장하여 이차원 층상 구조로 성장하게 된다. 전체적으로 전하 균형을 이루어 주는 음이온은 전구체에 포함된 NO₃⁻ 이온이 아니라 가수분해 반응 첨가제의 반응에 의해 생성되는 CO₃²⁻ 이온이 층 사이에 형성된다. 수열 반응에 의해 형성되는 Mg/Al 층상 이중 수산화물의 전체적인 반응에서 반응식 (1)~(3)은 가수분해 반응(urea hydrolysis agent 기준) 및 음이온 형성 반응을 나타내고, 반응식 (4), (5)는 결정 핵 형성을 보여 주며, 형성된 결정 핵 시드의 결정 성장은 반응식 (6), (7)에 의해 표현된다.

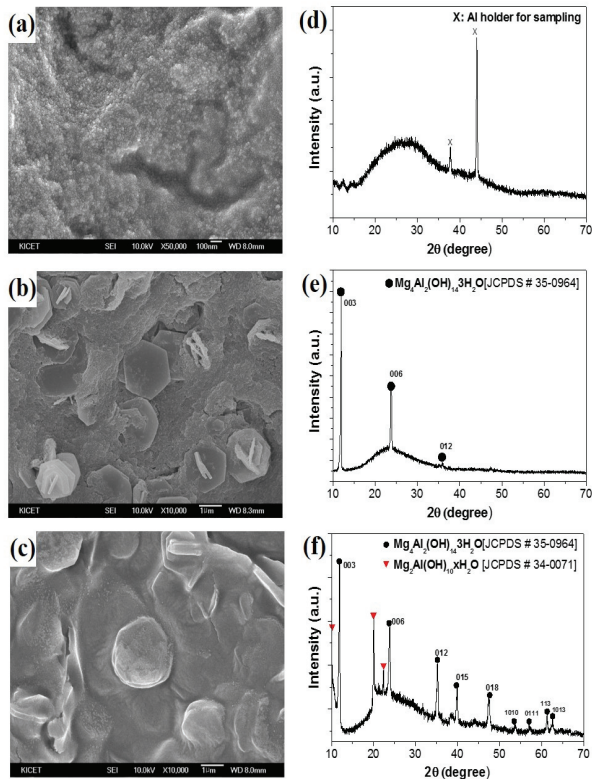
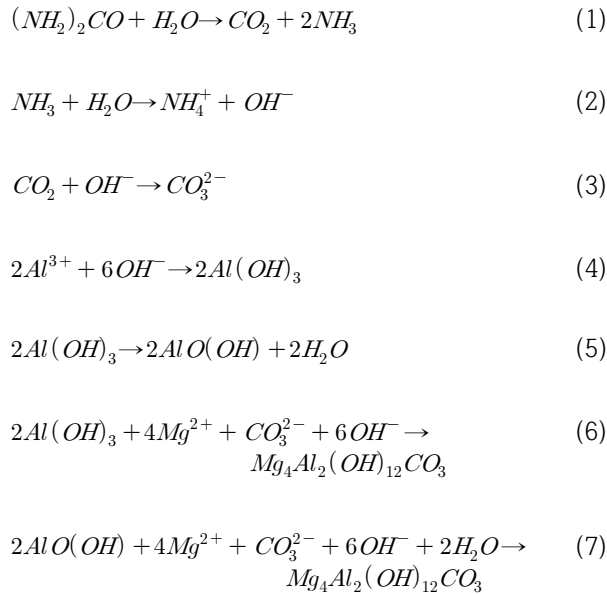


Fig. 1. SEM images and XRD patterns of hydroxides hydrothermally synthesized at 110°C in the aqueous solution with 0.2 M $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ and 0.1 M $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ including different concentrations of urea hydrolysis agents (a), (d) 0.5 M, (b), (e) 1 M, and (c), (f) 2 M.

그림 1은 층상 이중 수산화물을 합성하기 위해 첨가된 가수분해 첨가제 농도 변화에 따른 형상 변화와 결정성을 SEM 이미지와 XRD 패턴 분석을 통하여 보여준다. 위의 반응식에서 보여 주듯이 가수분해 반응 첨가제인 urea ($(NH_2)_2CO$)는 용매인 물과 반응하여 이산화탄소와 암모니아를 생성하며, 생성된 암모니아는 다시 물과 반응하여 암모늄이온과 함께 수산화(OH^-)를 만든다. 이렇게 만들어진 OH^- 는 핵 생성 및 성장 반응에 매우 중요한 역할을 하게 되며, 양이온으로 하전된 층상 구조의 전하 밸런스를 위한 음이온 역시 형성시킨다. 그림 1에서 보여 주듯이 0.5 M의 urea가 사용되었을 때 이러한 촉매반응이 충분치 않아 비결정질의 형상을 나타내며, XRD 역시 넓은 비결정 패턴을 보여준다. 1 M의 urea가 사용되었을 때에는, 일부 6각형 결정모양의 이차원 판상 구조가 관찰되었으며, 비결정질의 XRD 패턴과 함께 결정 성장을 보여주는 패턴이 나타났다. 이러한 결정 패턴은 $Mg_4Al_2(OH)_{12} \cdot 3H_2O$ (JCPDS#35-0964)의 (0 0 3), (0 0 6), (0 1 2) 면들과 일치하였다. 사용된 urea가 2 M로 증가했을 때, 형성된 육각형의 결정형태가 약간 무더지면서 결정성이 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 비결정질, $Mg_2Al(OH)_{10} \cdot 3H_2O$ 의 XRD 패턴과 함께 일부 $Mg_2Al(OH)_{10} \cdot xH_2O$ 의 회절 패턴으로 보이는 피크들이 관찰되었다. 과한 urea의 사용에 의한 가수분해 반응의 증가는 CO_3^{2-} 음이온을 많이 만들게 되고, 결과적으로 결정 성장 및 화학양론적인 반응을 방해하는 것으로 보인다.

식 (6)과 (7)에서 나타내듯이 비결정질의 $Al(OH)_3$ 혹은 $AlO(OH)$ 수산화물이 반응을 통해 결정질의 $Mg_4Al_2(OH)_{12} \cdot 3H_2O$ 로 반응하기 위해 충분한 에너지가 요구될 것으로 예상된다. 그림 2는 Mg/Al 층상 이중 수산화물의 핵 생성과 결정 성장을 위해 요구되는 활성화 에너지에 관한 연구를 위하여, 수열 합성의 반응온도를 110°C, 130°C, 150°C로 각각 제어하였다. SEM 이미지에서 관찰되는 것처럼, 110°C에서 130°C 이상으로 증

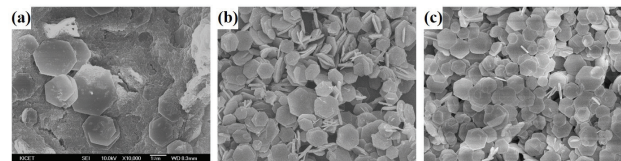


Fig. 2. SEM images of Mg/Al layered double hydroxides synthesized in the aqueous solution with 0.2 M $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 0.1 M $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ and 1 M urea by applying different temperature (a) 110°C, (b) 130°C, and (c) 150°C.

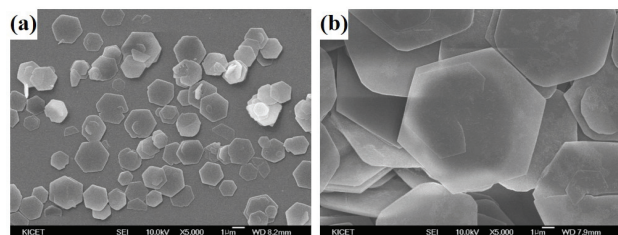
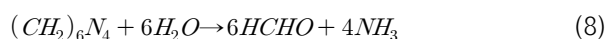


Fig. 3. SEM images of Mg/Al layered double hydroxides synthesized at 150°C in the aqueous solution with 0.2 M Mg(NO₃)₂·6H₂O and 0.1 M Al(NO₃)₃·9H₂O by employing different hydrolysis agent (a) 1 M urea and (b) 0.13 M hexamethylenetetramine.

가하면서 비결정질의 수산화물이 제거되고 육각형 결정구조의 층상 이중 수산화물이 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 온도 증가와 함께 결정성 향상과 더불어 전체적으로 층상 이중 수산화물의 측면 길이 감소로 종횡비가 감소하는 것을 관찰하였다. 온도 증가와 함께 일부 시드에서만 결정 성장을 하다가, 비결정질의 수산화물이 시드를 형성하고 전체적으로 결정 성장이 진행을 하면서 상대적으로 성장된 크기는 감소하는 것으로 판단된다.

그림 3은 층상 이중 수산화물인 Mg₄Al₂(OH)₁₄3H₂O의 종횡비를 제어하기 위하여, urea와 HMTA의 다른 종류의 가수분해 첨가제를 사용하여 합성된 Mg₄Al₂(OH)₁₄3H₂O의 형상을 보여 준다. 그림 3에서 보이듯이 urea를 사용하여 합성된 이차원 Mg₄Al₂(OH)₁₄3H₂O의 측면 길이는 2.31±0.63 μm이고 두께는 183.21±52.32 nm로 종횡비가 약 12.6인 것으로 분석되었다. 가수분해 첨가제로 HMTA이 사용되었을 때에는 측면 길이가 9.82±2.02 μm로 크게 증가하였고, 두께는 214.82±43.21 nm로 종횡비가 약 45.7로 증가하였다. 식 (8)에서 보여 주는 HMTA에 의한 가수분해 반응은 식 (1)에서 나타내는 urea를 사용한 가수분해 반응보다 반응속도가 느리다. 따라서 urea를 사용한 경우는 빠른 가수분해 반응에 의해 결정 핵 생성이 증가하고 상대적으로 결정 성장이 제한된다. 하지만 보다 느린 속도의 가수분해 반응을 일으키는 HMTA은 느리게 형성된 결정핵의 결정 성장이 더욱 진행되므로 증가된 종횡비를 갖는 Mg₄Al₂(OH)₁₄3H₂O이 합성되었다.



합성된 Mg₄Al₂(OH)₁₄3H₂O 층상 이중 수산화물은 전

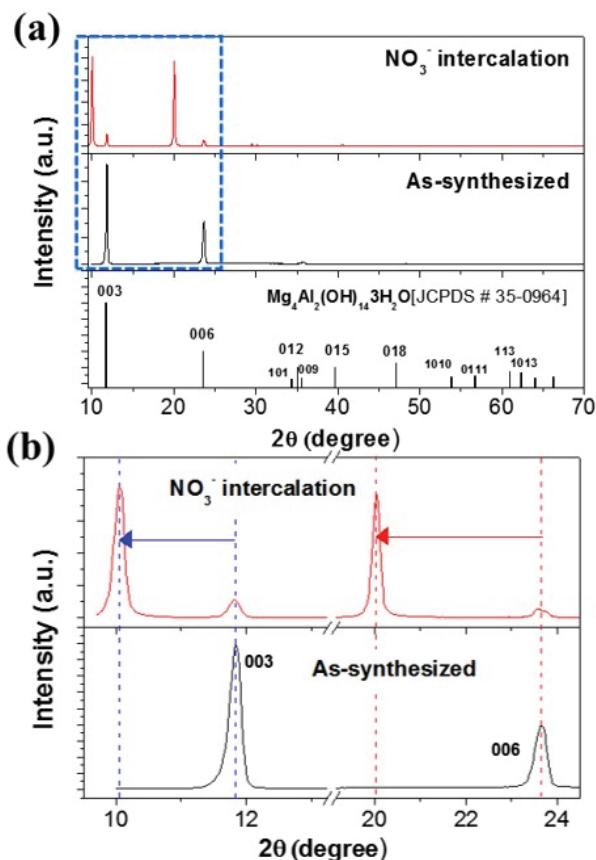


Fig. 4. (a) XRD patterns depending on intercalated anions in Mg/Al layered double hydroxides and (b) magnified diffraction patterns for peak shift.

체적으로 양이온으로 하전되어 있고, 전하 밸런스를 위한 CO₃²⁻ 음이온이 층 사이에 존재한다. 층상 구조를 갖는 벌크 Mg₄Al₂(OH)₁₄3H₂O는 두께를 감소시킨 나노시트로 박리함으로써 그 종횡비를 극대화할 수 있다. 이러한 박리 공정은 우선적으로 층간 거리를 증가시킨 후에 양전하를 띠는 수산화물과 음이온 사이의 이온 결합을 끊으면서 이루어진다. LDH 수산화물 층 사이에 CO₃²⁻ 음이온이 존재할 경우 높은 수화 엔탈피(hydration enthalpy)를 가져 수산화물 층간 간격이 좁고 결합력이 강하여 음이온 교환 반응과 이차원 구조를 가진 수산화물 나노시트 층의 박리가 어렵다. 층간 거리 증가를 위해서 CO₃²⁻ 음이온을 포함한 합성된 Mg₄Al₂(OH)₁₄3H₂O LDH를 NaNO₃를 포함한 질산 용액에서 반응시킴으로써, CO₃²⁻ 음이온보다 크기가 좀 더 큰 NO₃⁻ 음이온으로 교환하였다.

그림 4는 음이온이 교환 전후의 XRD 회절 패턴을 보

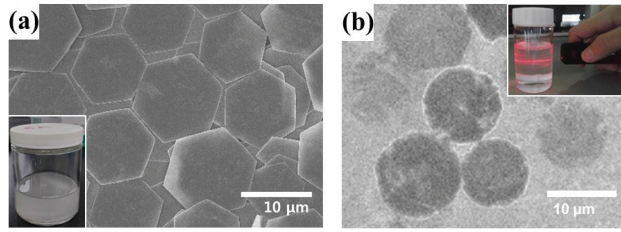


Fig. 5. SEM images of Mg/Al layered double hydroxide (a) before exfoliation and (b) after exfoliation (inset: Mg/Al layered double hydroxide-dispersed solutions).

여 준다. 음이온 교환 반응 이후에 면간 거리 확장에 의해 (0 0 3)면의 회절 피크의 2θ 가 11.84° 에서 10.06° 로 이동하였고, (0 0 6)면의 회절 피크는 23.66° 에서 20.04° 로 이동되었음을 관찰할 수 있다. 따라서 d-spacing은 (0 0 3)면에서는 7.47 \AA 에서 8.79 \AA 로 증가하였고, (0 0 6)면에서는 3.76 \AA 에서 4.43 \AA 으로의 음이온 교환 반응 이후에 면간 거리가 증가되었음을 보여 준다. 음이온 교환으로 면간 거리가 확장된 벌크 $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}\text{3H}_2\text{O}$ 는 극성 용매인 카르보닐기(carbonyl group)과 암모니아기(NH_2)를 갖는 Formamide에서 반응시킴으로써 박리를 통해 나노시트를 합성할 수 있다. Formamide의 카르보닐기는 수산화물과 음이온, 그리고 층간 포함된 물 분자 사이의 수소 결합을 끊을 수 있고, 암모니아기는 상대적으로 음이온과의 결합이 강하지 않기 때문에 확장된 층상 구조 사이로 들어갈 수 있게 한다. 음이온 교환 반응 이후 일부 교환되지 않고 있는 남아 있는 것이 관찰되었다.

그림 5는 박리 전 후의 SEM 이미지와 콜로이드 부유물에 레이저빔을 조사한 이미지를 보여 준다. SEM 이미지 관찰결과, $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}\text{3H}_2\text{O}$ 나노시트는 격렬한 반응 및 교반, 세척을 포함한 박리 공정 중에 육방정계 모양의 결정 형상이 무너지고, 측면 길이가 감소한 것을 관찰하였다. 또한 $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}\text{3H}_2\text{O}$ 나노시트 부유물을 포함한 용액은 박리 후에 더욱 투명해지는데, 레이저빔을 조사하여 콜로이드 용액을 통과할 때 빛이 산란되는 현상인 틴달 효과(tyndall effect)를 확인하여, 투명한 용액 내부에 박리된 나노시트 결정이 콜로이드 형태로 존재하는 것을 알 수 있었다.

박리된 $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}\text{3H}_2\text{O}$ 나노시트는 측면 길이가 일부 감소하였지만, 그 두께가 상당히 감소하기 때문에 종횡비가 매우 증가할 것으로 기대된다. 그림 6은 박리 공정 전후의 벌크 $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}\text{3H}_2\text{O}$ 와 $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}\text{3H}_2\text{O}$ 나노시트의 AFM 측정을 통한 이미지와 두께 프로파일을

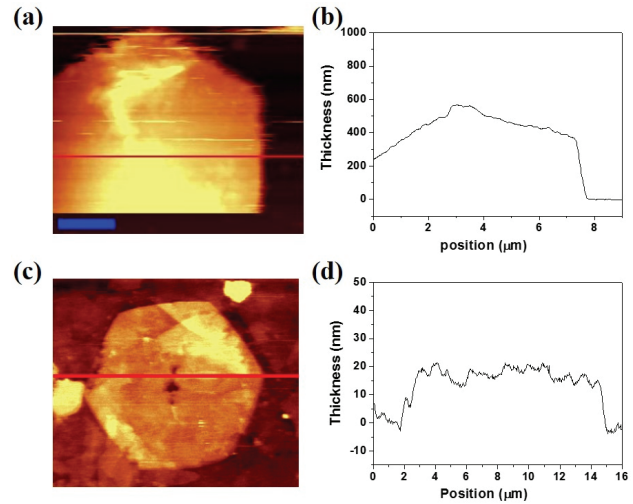


Fig. 6. AFM images and thickness profiles of Mg/Al layered double hydroxide (a), (b) before exfoliation and (c), (d) after exfoliation.

보여 준다. 많은 샘플을 가지고 SEM 분석으로부터 얻은 두께 결과($214.82 \pm 43.21 \text{ nm}$)와 다르게 AFM 분석에 사용된 하나의 샘플에서 측정된 벌크 $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}\text{3H}_2\text{O}$ 는 $438.68 \pm 79.68 \text{ nm}$ 의 두께를 보여 주며, 박리된 나노시트의 두께는 $17.22 \pm 2.20 \text{ nm}$ 로 크게 감소하였다. 벌크 $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}\text{3H}_2\text{O}$ 가 완전히 박리되어 monolayer가 되었을 때는 최대 2 nm 이하의 두께를 가질 것으로 예상되었으나, $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}\text{3H}_2\text{O}$ 나노시트의 AFM 분석 결과는 monolayer까지의 박리가 일어나지는 않고 mulilayer를 갖는 $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}\text{3H}_2\text{O}$ 나노시트가 박리된 것으로 판단된다. 이렇게 박리된 $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}\text{3H}_2\text{O}$ 나노시트는 벌크 $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}\text{3H}_2\text{O}$ 의 종횡비(45.7)보다 크게 증가한 570.3의 종횡비를 나타낸다.

4. 결론

본 연구에서는 수열 합성을 통하여 $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}\text{3H}_2\text{O}$ 층상 이중 수산화물을 합성하였다. 합성된 $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}\text{3H}_2\text{O}$ 의 순도와 결정성 향상을 위하여 가수분해 첨가제의 농도와 반응온도를 제어하였다. 가수분해 반응 첨가제의 양이 증가하면서 비정질의 반응물이 감소하고, $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}\text{3H}_2\text{O}$ 가 합성되었다. 하지만 첨가제의 양이 더욱 증가함에 따라 $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_{10}\text{xH}_2\text{O}$ 부산물이 합성되며, 결정성이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 수열 합성의 온도를 110°C 에서 150°C 로 증가시키

면서 비정질의 수산화물을 제거하고 순수한 결정질의 $Mg_4Al_2(OH)_{14}3H_2O$ 를 합성할 수 있었다. 또한 합성된 $Mg_4Al_2(OH)_{14}3H_2O$ 층상 이중 수산화물의 크기 제어를 위하여, 가수분해 반응 첨가제를 urea에서 가수분해 반응 속도가 더욱 느린 HMTA으로 사용하였다. 결과적으로 HMTA을 사용하여 합성한 $Mg_4Al_2(OH)_{14}3H_2O$ 의 측면 길이는 $2.31 \pm 0.63 \mu m$ 로부터 $9.82 \pm 2.02 \mu m$ 으로 크게 증가하고, 종횡비 역시 12.6으로부터 45.7로 증가하였다. $Mg_4Al_2(OH)_{14}3H_2O$ 나노시트 합성을 위하여 수열 합성된 벌크 $Mg_4Al_2(OH)_{14}3H_2O$ 에서 전하 밸런스를 위해 층 사이에 존재하는 음이온을 CO_3^{2-} 에서 NO_3^- 로 교환하여 층간 간격을 확장하였다. 음이온이 교환된 벌크 $Mg_4Al_2(OH)_{14}3H_2O$ 는 극성 용매인 formamide에서 박리되어, 두께가 $214.82 \pm 43.21 nm$ 로부터 $17.22 \pm 2.20 nm$ 로 크게 감소하였다. 이렇게 약 570.3의 고종횡비를 갖는 $Mg_4Al_2(OH)_{14}3H_2O$ 나노시트는 수열 합성과 박리 공정을 통하여 합성되었고, 생체모방 기술을 이용한 기능성 필름이나, 신재생에너지인 수소 생산을 위한 광촉매로 사용될 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글

이 성과는 2017년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(2017R1D1A1B03030796).

REFERENCES

- [1] R. Ma, Z. Liu, L. Li, N. Iyi, and T. Sasaki, *J. Mater. Chem.*, **16**, 3809 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1039/B605422F>]
- [2] Z. P. Xu and G. Q. Lu, *Chem. Mater.*, **17**, 1055 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1021/cm048085g>]
- [3] R. Ma and T. Sasaki, *Adv. Mater.*, **22**, 5082 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201001722>]
- [4] F. Zhang, L. Guo, S. Xu, and R. Zhang, *Langmuir*, **31**, 6704 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b00619>]
- [5] J. Luo, J. Im, M. T. Mayer, M. Schreier, M. K. Nazeeruddin, N. Park, S. D. Tilley, H. J. Fan, and M. Grätzel, *Science*, **345**, 1593 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1258307>]
- [6] M. Gong, Y. Li, H. Wang, Y. Liang, J. Z. Wu, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, F. Wei, and H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 8452 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ja4027715>]
- [7] Y. Hou, M. R. Lohe, J. Zhang, S. Liu, X. Zhuang, and X. Feng, *Energy Environ. Sci.*, **9**, 478 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C5EE03440J>]
- [8] T. Pan, S. Xu, Y. Dou, X. Liu, Z. Li, J. Han, H. Yan, and M. Wei, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 12350 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C5TA02520F>]
- [9] Y. Dou, T. Pan, S. Xu, H. Yan, J. Han, M. Wei, D. G. Evans, and X. Duan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 9673 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201503797>]
- [10] S. Miyata, *Clays Clay Miner.*, **23**, 369 (1975). [DOI: <https://doi.org/10.1346/CCMN.1975.0230508>]
- [11] M. A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J. M. Marinas, J. R. Ruiz, and F. J. Urbano, *J. Solid State Chem.*, **168**, 156 (2002). [DOI: <https://doi.org/10.1006/jssc.2002.9655>]
- [12] M. A. Ulibarri, F. M. Labajos, V. Rives, R. Trujillano, W. Kagunya, and W. Jones, *Inorg. Chem.*, **33**, 2592 (1994). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ic00090a019>]
- [13] S. Aisawa, Y. Ohnuma, K. Hirose, S. Takahashi, H. Hirahara, and E. Narita, *Appl. Clay Sci.*, **28**, 137 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2004.01.008>]
- [14] K. Chibwe and W. Jones, *J. Chem. Soc. Chem., Commun.*, **14**, 926 (1989). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C39890000926>]
- [15] E. Narita, P. Kaviratna, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Lett.*, **20**, 805 (1991). [DOI: <https://doi.org/10.1246/cl.1991.805>]
- [16] M. Ogawa and S. Asai, *Chem. Mater.*, **12**, 3253 (2000). [DOI: <https://doi.org/10.1021/cm000455n>]
- [17] G. T. Chandrappa, N. Steunou, S. Cassignon, C. Bauvais, and J. Livage, *Catal. Today*, **78**, 85 (2003). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00298-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00298-5)]
- [18] S. Möhmel, I. Kurzawski, D. Uecker, D. Müller, and W. Geßner, *Cryst. Res. Technol.*, **37**, 359 (2002) [DOI: [https://doi.org/10.1002/1521-4079\(200204\)37:4<359::AID-CRAT359>3.0.CO;2-I](https://doi.org/10.1002/1521-4079(200204)37:4<359::AID-CRAT359>3.0.CO;2-I)]