



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0092264
(43) 공개일자 2014년07월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 31/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0004772

(22) 출원일자 2014년01월14일

심사청구일자 2014년01월14일

(30) 우선권주장

1020130004103 2013년01월14일 대한민국(KR)

(71) 출원인

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

(72) 발명자

황성주

서울특별시 마포구 토정로 167, 108동 1301호 (창전동, 해모로아파트)

군자카 자야반트 락스만

서울 서대문구 이화여대길 52, 종합과학관 B동 372-2호 대한민국 120-750 (대현동, 이화여자대학교)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

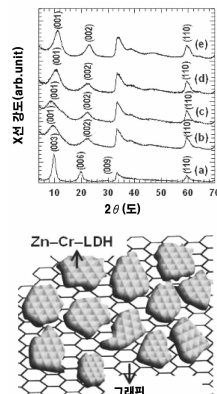
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 그래핀을 함유하는 다공성 나노하이브리드, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 가시광 광촉매

(57) 요약

본원은, 그래핀을 함유하는 다공성 나노하이브리드, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 가시광 광촉매에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012000600003

부처명 환경부

연구사업명 환경융합신기술개발사업

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

기 여 율 1/1

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2012.07.01 ~ 2013.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

그래핀 산화물 또는 환원된 그래핀 산화물, 및 층상 이중수산화물을 포함하는, 그래핀을 함유하는 다공성 나노하이브리드.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 그래핀 산화물 또는 환원된 그래핀 산화물이 음전하를 갖는 나노시트의 형태를 가지는 것인, 그래핀을 함유하는 다공성 나노하이브리드.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 층상 이중수산화물이 양전하를 갖는 층상 이중수산화물 나노플레이트를 포함하는 것인, 그래핀을 함유하는 다공성 나노하이브리드.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 층상 이중수산화물이 아연, 크롬, 니켈, 마그네슘, 망간, 코발트, 티타늄, 알루미늄, 철 및 칼슘의 양이온들로 이루어진 군으로부터 선택된 두 개의 양이온을 포함하는 것인, 그래핀을 함유하는 다공성 나노하이브리드.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 그래핀 산화물 또는 환원된 그래핀 산화물의 함량이 상기 층상 이중수산화물에 대하여 50 중량% 이하인 것인, 그래핀을 함유하는 다공성 나노하이브리드.

청구항 6

그래핀 산화물 또는 환원된 그래핀 산화물을 포함하는 현탁액을 제조하고;

층상 이중수산화물을 포함하는 현탁액을 제조하고; 및

상기 그래핀 산화물 또는 환원된 그래핀 산화물을 포함하는 현탁액과 상기 층상 이중수산화물을 포함하는 현탁액을 혼합하는 것

을 포함하는,

그래핀을 함유하는 다공성 나노하이브리드의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 그래핀 산화물 또는 환원된 그래핀 산화물이 음전하를 갖는 나노시트의 형태를 가지는 것인, 그래핀을 함유하는 다공성 나노하이브리드의 제조 방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 층상 이중수산화물은 양전하를 갖는 층상 이중수산화물 나노플레이트의 형태를 가지는 것인, 그래핀을 함유하는 다공성 나노하이브리드의 제조 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 양전하를 갖는 층상 이중수산화물 나노플레이트가 아연, 크롬, 니켈, 마그네슘, 망간, 코발트, 티타늄, 알루미늄, 철 및 칼슘의 양이온들로 이루어진 군으로부터 선택된 두 개의 양이온을 포함하는 것인, 그래핀을 함유하는 다공성 나노하이브리드의 제조 방법.

청구항 10

제 6 항에 있어서,

상기 다공성 나노하이브리드는 그래핀 산화물 또는 환원된 그래핀 산화물과 층상 이중수산화물이 정전기적 인력에 의해 자기조립되어 있는 것인, 그래핀을 함유하는 다공성 나노하이브리드의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 그래핀을 함유하는 다공성 나노하이브리드를 포함하는, 가시광 광촉매.

명세서

기술분야

[0001] 본원은, 그래핀을 함유하는 다공성 나노하이브리드, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 가시광 광촉매에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 물 분자의 광분해(photosplitting)를 통한 O_2 분자의 가시광-유도 생성은 태양 에너지를 화학 에너지로 전환하기 위한 가장 단순하고 경제적인 방법 중의 하나로서 그 연구에 많은 관심이 집중되고 있다. 이러한 반응은 이산화탄소의 정밀 화합물로의 광환원, 즉, 인공 광합성을 위한 여기된 전자를 제공할 수 있기 때문에 매우 중요하다. 그러나, 지금까지 개발된 대부분의 광촉매들은 넓은 밴드갭 에너지 및 가전자대(valence band, VB)의 일치되지 않는(mismatched) 위치를 가지는 비-최적화된 밴드 구조(band structure)를 갖기 때문에 O_2 기체의 가시광-유도 생성에 적합하지 않다. 반도체 물질의 밴드 구조는 이들의 화학적 조성의 조율(tuning)에 의하여 쉽게 조절될 수 있다. 많은 무기 고체들 중에, 층상 이중수산화물(layered double hydroxide, LDH)은 화학적 조성의 용이한 조율성(tunability)을 가지고 있는데, 여기에서 다양한 전이 금속 이온들이 LDH 격자의 팔면체 부위(octahedral sites)에서 안정화될 수 있다. 따라서, Zn-Cr-LDH와 같은, 일부 반도체 LDH 화합물들이 410 nm에서 약 61%의 높은 양자 수율(quantum yield, QY)로 O_2 기체의 가시광-유도 생성에 상당히 높은 광촉매 활성을 나타낸다. Zn-Cr-LDH 상(phase)의 우수한 광촉매 성능은 이 물질이 새로운 효율적 광촉매의 탐구를 위한 유용한 발판이 되도록 만든다. 밴드 구조의 조절뿐 아니라, 광발생된 정공 및 전자의 수명(lifetime) 증가는 반도체

체 물질의 광촉매 효율을 최적화하는데 있어서 또한 중요하다. 그래핀과 같은 나노구조 탄소 종들이 광유도 전자를 위한 좋은 수용체로서 작용할 수 있다는 사실을 고려할 때, 이러한 종들과의 혼성화(hybridization)는 전하 재결합(recombination)의 억제를 통하여 광촉매의 광촉매적 효율을 증대시키기 위한 대체 가능한 강력한 방법을 제공하는 것이다. 그래핀 2D 나노시트와의 강한 전자적 커플링(coupling)을 위해서, 반도체 물질의 2D 나노구조는 가장 적합한 형태(morphology)이어야 한다. LDH 나노 물질의 2D 나노플레이트는 호스트(host) 물질의 소프트-화학 박리 공정(soft-chemical exfoliation process)에 의하여 쉽게 합성될 수 있다. 상기 박리된 LDH 2D 나노플레이트는 양성의 표면 전하를 소유하기 때문에, 이러한 종들은 정전기적 인력에 있어서 음전하를 갖는 그래핀 나노시트와 함께 쉽게 조립될 수 있다. 이러한 2D 나노구조 성분에서 서브나노미터(subnanometer)-수준의 두께가 LDH와 그래핀 종들 간의 강한 전기적 커플링을 가능하게 한다는 것이 가장 중요하다. 두 종류의 박리된 2D 나노구조의 스택킹(stack)은 증대된 표면적을 갖는 메조기공 구조의 형성을 통하여 소자(component) 반도체의 광촉매 활성의 향상에 매우 이롭다 [J. L. Gunjaker, T. W. Kim, H. N. Kim, I. Y. Kim, S. -J. Hwang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 14998-15007]. 그래핀 2D 나노시트와 광촉매 0D (0 차원) 나노입자 간의 혼성화에 관하여 여러 가지의 연구가 있으나, 본원에서와 같이 그래핀 나노시트를 이용한 2D 나노구조 광촉매의 자기-조립을 통한 층상 정렬된 하이브리드(layer-by-layer-ordered hybrid) 광촉매의 합성에 관한 다른 보고는 아직 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0003] 본원은 그래핀을 함유하는 다공성 나노하이브리드, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 가시광 광촉매를 제공할 수 있다.
- [0004] 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

- [0005] 본원의 제 1 측면은, 그래핀 산화물 또는 환원된 그래핀 산화물, 및 층상 이중수산화물을 포함하는, 그래핀을 함유하는 다공성 나노하이브리드를 제공한다.
- [0006] 본원의 제 2 측면은, 그래핀 산화물 또는 환원된 그래핀 산화물을 포함하는 현탁액을 제조하고, 층상 이중수산화물을 포함하는 현탁액을 제조하고 및, 상기 그래핀 산화물 또는 환원된 그래핀 산화물을 포함하는 현탁액과 상기 층상 이중수산화물을 포함하는 현탁액을 혼합하는 것을 포함하는, 그래핀을 함유하는 다공성 나노하이브리드의 제조 방법을 제공한다.
- [0007] 본원의 제 3 측면은, 본원에 따른 그래핀을 함유하는 다공성 나노하이브리드를 포함하는, 가시광 광촉매를 제공한다.

발명의 효과

- [0008] 진술한 본원의 과제 해결 수단에 의하면, 그래핀 산화물 또는 환원된 그래핀 산화물의 2D 나노시트와 층상 이중수산화물 [예를 들어, 아연-크롬-LDH (Zn-Cr-layered double hydroxide)] 2D 나노플레이트가 정전기적으로 커플링된 구조를 갖는, 그래핀을 함유하는 다공성 나노하이브리드를 제조할 수 있다. 본원의 그래핀을 함유하는 다공성 나노하이브리드를 포함하여 얻을 수 있는 가시광 광촉매는 가시광-유도 O_2 생성에 대해 매우 효율적인 촉매이다. 따라서, 본원에 따른 두 나노 구조 간의 고정화 (immobilization) 기술은 2D 나노구조 반도체 물질들의 가시광 광촉매 활성 개선에 매우 유용할 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

- [0009] 도 1은, 순수 Zn-Cr-LDH 및 본원의 일 실시예에 따른 다공성 나노하이브리드 분말의 XRD 패턴 (위) 및 본원의 일 실시예에 따른 다공성 나노하이브리드에 대한 구조적 모델 (아래)을 나타낸다: 도 1 중 (a)는 순수 Zn-Cr-LDH에 대한 결과이고, (b)는 ZCGO-1에 대한 결과이고, (c)는 ZCGO-2에 대한 결과이고, (d)는 ZCGR-1에 대한 결과이며, (e)는 ZCGR-2에 대한 결과임.

도 2는, 본원의 일 실시예에 따른 다공성 나노하이브리드의 HR-TEM 이미지(왼쪽) 및 SAED 데이터(오른쪽)이다:

위의 도면들은 ZCGR-1에 대한 결과이고, 아래의 도면들은 ZCGO-1에 대한 결과임.

도 3은, 본원의 일 실시예에 따른 다공성 나노하이브리드의 FE-SEM 이미지이다: 도 3 중 (a)는 ZCGO-1에 대한 결과이고, (b)는 ZCGO-2에 대한 결과이고, (c)는 ZCGR-1에 대한 결과이며, (d)는 ZCGR-2에 대한 결과임.

도 4는, 본원의 일 실시예에 따른 다공성 나노하이브리드의 원소 맵핑/FE-SEM 데이터다: 도 4 중 (a)는 ZCGO-1에 대한 결과이고, (b)는 ZCGO-2에 대한 결과이고, (c)는 ZCGR-1에 대한 결과이며, (d)는 ZCGR-2에 대한 결과임.

도 5는, GO, RGO, 순수(pristine) Zn-Cr-LDH 및 본원의 일 실시예에 따른 다공성 나노하이브리드들의 C 1s XPS 스펙트럼이다: 도 5 중 (a)는 GO 에 대한 결과이고, (b)는 RGO 에 대한 결과이고, (c)는 순수(pristine) Zn-Cr-LDH 에 대한 결과이며, (d)는 ZCGO-1 에 대한 결과이고, (e)는 ZCGO-2 에 대한 결과이고, (f)는 ZCGR-1 에 대한 결과이고, (g)는 ZCGR-2 에 대한 결과임.

도 6은, 본원의 일 실시예에 따른 다공성 나노하이브리드 및, 참조물질인 GO 및 RGO의 마이크로-라만 스펙트럼(왼쪽) 및 FT-IR(오른쪽) 스펙트럼이다: 도 6 중 (a)는 ZCGO-1에 대한 결과이고, (b)는 ZCGO-2에 대한 결과이고, (c)는 ZCGR-1에 대한 결과이고, (d)는 ZCGR-2에 대한 결과이며, (e)는 GO에 대한 결과이고, (f)는 RGO에 대한 결과임.

도 7은, 본원의 일 실시예에 따른 다공성 나노하이브리드 및, 순수 Zn-Cr-LDH 및 참조물질인 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 와 CrO_3 의 크롬 K-에지(왼쪽) 및 아연 K-에지(오른쪽) XANES 스펙트럼이다: 도 7 중 (a)는 ZCGO-1에 대한 결과이고, (b)는 ZCGO-2에 대한 결과이고, (c)는 ZCGR-1에 대한 결과이고, (d)는 ZCGR-2에 대한 결과이며, (e)는 순수 Zn-Cr-LDH 에 대한 결과이고, (f)는 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 에 대한 결과이고, (g)는 CrO_3 에 대한 결과임.

도 8은, 본원의 일 실시예에 따른 다공성 나노하이브리드의 N_2 흡착-탈착 등온선(왼쪽) 및 기공 크기 분포 곡선(오른쪽)으로서, 왼쪽 그래프에서 개폐 표시는 각각 흡착 및 탈착 데이터를 나타낸다: 도 8 중 (a)는 ZCGO-1에 대한 결과이고, (b)는 ZCGO-2에 대한 결과이고, (c)는 ZCGR-1에 대한 결과이며, (d)는 ZCGR-2에 대한 결과임.

도 9는, 본원의 일 실시예에 따른 다공성 나노하이브리드 및 순수 Zn-Cr-LDH의 확산반사(Diffuse Reflectance) UV-vis 스펙트럼(왼쪽) 및 PL 스펙트럼(오른쪽)이다: 도 9 중 실선 표시는 ZCGO-1에 대한 결과이고, 파선(dashed lines) 표시는 ZCGO-2 에 대한 결과이고, 점선 표시는 ZCGR -1 에 대한 결과이고, 절취선(dot-dashed lines) 표시는 ZCGR-2 에 대한 결과이며, 원 표시는 순수 Zn-Cr-LDH 에 대한 결과임.

도 10은, 순수 Zn-Cr-LDH, 본원의 일 실시예에 따른 다공성 나노하이브리드, Zn-Cr-LDH와 GO의 물리적 혼합물, 및 Zn-Cr-LDH와 RGO의 물리적 혼합물의 O_2 기체의 가시광(420 nm 이상)-유도 생성을 나타내는 그래프이다: 도 10 중 (a)는 순수 Zn-Cr-LDH에 대한 결과이고, (b)는 ZCGO-1에 대한 결과이고, (c)는 ZCGO-2에 대한 결과이고, (d)는 ZCGR-1에 대한 결과이며, (e)는 ZCGR-2에 대한 결과이며, (f)는 Zn-Cr-LDH와 GO의 물리적 혼합물에 대한 결과이고, (g)는 Zn-Cr-LDH와 RGO의 물리적 혼합물에 대한 결과임.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0010] 아래에서는 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.
- [0011] 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.
- [0012] 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.
- [0013] 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.
- [0014] 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.

- [0015] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0016] 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.
- [0017] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0018] 본원 명세서 전체에서, "그래핀"이라는 용어는 복수개의 탄소 원자들이 서로 공유 결합으로 연결되어 폴리시클릭 방향족 분자를 형성한 것을 의미하는 것으로서, 상기 공유 결합으로 연결된 탄소 원자들은 기본 반복 단위로써 6 원환을 형성하나, 5 원환 및/또는 7 원환을 더 포함하는 것도 가능하다. 따라서, 상기 그래핀이 형성하는 시트는 서로 공유 결합된 탄소 원자들의 단일층으로서 보일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 그래핀이 형성하는 시트는 다양한 구조를 가질 수 있으며, 이와 같은 구조는 그래핀 내에 포함될 수 있는 5 원환 및/또는 7 원환의 함량에 따라 달라질 수 있다. 또한, 상기 그래핀이 형성하는 시트가 단일층으로 이루어진 경우, 이들이 서로 적층되어 복수층을 형성할 수 있으며, 상기 그래핀 시트의 측면 말단부는 수소 원자로 포화될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0019] 본원 명세서 전체에서, "그래핀 산화물"이라는 용어는 그래핀 옥사이드 (graphene oxide)라고도 불리우고, "GO"로 약칭될 수 있다. 단일층 그래핀 상에 카르복실기, 히드록시기, 또는 에폭시기 등의 산소를 함유하는 작용기가 결합된 구조를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0020] 본원 명세서 전체에서, "환원된 그래핀 산화물"이라는 용어는 환원 과정을 거쳐 산소 비율이 줄어든 그래핀 산화물을 의미하는 것으로서, "RGO"로 약칭될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0021] 본원 명세서 전체에서, 약칭 "ZCGO"는 아연(Zn), 크롬(Cr), 층상 이중수산화물(LDH) 및 그래핀 산화물(GO)을 포함하는 다공성 나노하이브리드로서, Zn-Cr-LDH-그래핀 나노하이브리드 중에서도 Zn-Cr-LDH-GO 나노하이브리드를 의미하고, 약칭 "ZCGR"은 아연, 크롬, 층상 이중수산화물 및 환원된 그래핀 산화물(RGO)을 포함하는 다공성 나노하이브리드로서, Zn-Cr-LDH-그래핀 나노하이브리드 중에서도 Zn-Cr-LDH-RGO 나노하이브리드를 의미한다.
- [0022] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0023] 본원의 제 1 측면은 그래핀 산화물 또는 환원된 그래핀 산화물, 및 층상 이중수산화물을 포함하는, 그래핀을 함유하는 다공성 나노하이브리드를 제공한다.
- [0024] 본원에 따른 그래핀을 함유하는 다공성 나노하이브리드는 음전하를 갖는 그래핀 산화물 또는 환원된 그래핀 산화물과 양전하를 갖는 층상 이중 수산화물이 정전기적 커플링을 통해 혼성화된 것이다.
- [0025] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 그래핀 또는 환원된 그래핀 산화물이 음전하를 갖는 나노시트의 형태를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 그래핀 산화물이 음전하를 갖는 그래핀 산화물 나노시트일 수 있고, 상기 환원된 그래핀 산화물이 음전하를 갖는 환원된 그래핀 산화물 나노시트일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0026] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 층상 이중수산화물이 양전하를 갖는 층상 이중수산화물 나노플레이트를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0027] 비제한적 예시로서, 상기 층상 이중수산화물은 하기 화학식 1로서 표시될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:
- [0028] [화학식 1]
- [0029]
$$M_{1-x}M'_x(OH)_2 \cdot A_{x/m} \cdot nH_2O;$$
- [0030] 상기 화학식 1에서,

- [0031] M 및 M'는, 각각 독립적으로, Zn, Cr, Ni, Mg, Mn, Co, Ti, Al, Fe 또는 Ca의 양이온을 포함하고,
- [0032] A는 CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- 및 PO_4^{3-} 로 이루어진 군으로부터 선택된 음이온을 포함하고,
- [0033] x는 1/3 또는 1/4 이고,
- [0034] m은 1 또는 2 이며,
- [0035] n은 양수임.
- [0036] 본원의 일 구현예에 따르면, M 및 M'는, 각각 독립적으로, Zn^{+2} , Cr^{+3} , Cr^{+6} , Ni^{+2} , Mg^{+2} , Mn^{+2} , Mn^{+3} , Mn^{+4} , Co^{+2} , Co^{+3} , Ti^{+3} , Ti^{+4} , Al^{+3} , Fe^{+2} , Fe^{+3} 또는 Ca^{+2} 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0037] 비제한적 예시로서, M 및 M'는 상이한 산화 상태 (예를 들어, +2, +3 등)를 가지는 서로 동일한 금속 원소의 양이온을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. M와 M'는 산화 상태가 상이한 금속 양이온을 가지는 경우라면 서로 동일한 금속일 수 있으며, 예를 들어, 예를 들어, 각각 Mn^{+2} 와 Mn^{+3} , Co^{+2} 와 Co^{+3} , 또는 Fe^{+2} 와 Fe^{+3} 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0038] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 층상 이중수산화물이 아연, 크롬, 니켈, 마그네슘, 망간, 코발트, 티타늄, 알루미늄, 철 및 칼슘의 양이온들로 이루어진 군으로부터 선택된 두 개의 양이온을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0039] 본원에 따른 그래핀을 함유하는 다공성 나노하이브리드는, 메조기공을 갖는 아연-크롬-층상 이중수산화물-그래핀 나노하이브리드 [Zn-Cr-LDH-그래핀 나노하이브리드]를 포함할 수 있으며, 예를 들어, 아연-크롬-층상 이중수산화물-그래핀 산화물 나노하이브리드 (이하 ZCGO 이라함) 또는 아연-크롬-층상 이중수산화물-환원된 그래핀 산화물 나노하이브리드 (이하 ZCGR 이라함)를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 그래핀 산화물 또는 환원된 그래핀 산화물의 함량이 상기 층상 이중수산화물에 대하여 약 50 중량% 이하인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 그래핀 산화물 또는 환원된 그래핀 산화물의 함량은 약 50 중량% 이하, 약 40 중량% 이하, 약 30 중량% 이하, 약 20 중량% 이하, 약 10 중량% 이하, 약 1 중량% 이하, 약 0.01 중량% 내지 약 50 중량%, 약 0.01 중량% 내지 약 40 중량%, 약 0.01 중량% 내지 약 30 중량%, 약 0.01 중량% 내지 약 20 중량%, 약 0.01 중량% 내지 약 10 중량%, 약 0.01 중량% 내지 약 1 중량%, 약 0.01 중량% 내지 약 0.1 중량%, 약 0.01 중량% 내지 약 0.05 중량%, 약 0.05 중량% 내지 약 0.1 중량%, 약 0.05 중량% 내지 약 50 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 50 중량%, 약 1 중량% 내지 약 50 중량%, 약 10 중량% 내지 약 50 중량%, 약 20 중량% 내지 약 50 중량%, 약 30 중량% 내지 약 50 중량% 또는 약 40 중량% 내지 약 50 중량%일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0040] 본원에 따른 그래핀을 함유하는 다공성 나노하이브리드는 그래핀 산화물 또는 환원된 그래핀 산화물이 상기 층상 이중수산화물에 대하여 약 0.1 중량% 이하 또는 약 0.05% 이하로 극히 일부만이 포함되더라도 우수한 가시광 수취 능력, 전자-홀 재결합 억제, 및 표면적 증대의 효과를 나타낼 수 있다.
- [0041] 본원의 제 2 측면은 그래핀 산화물 또는 환원된 그래핀 산화물을 포함하는 현탁액을 제조하고; 층상 이중수산화물을 포함하는 현탁액을 제조하고; 및 상기 그래핀 산화물 또는 환원된 그래핀 산화물을 포함하는 현탁액과 상기 층상 이중수산화물을 포함하는 현탁액을 혼합하는 것을 포함하는, 그래핀을 함유하는 다공성 나노하이브리드의 제조 방법을 제공한다.
- [0042] 비제한적 예시로서, 상기 그래핀 산화물을 포함하는 현탁액 또는 환원된 그래핀 산화물을 포함하는 현탁액 및 상기 층상 이중수산화물을 포함하는 현탁액은 용매를 포함할 수 있으며, 상기 용매는 그래핀 산화물, 환원된 그래핀 산화물 및 층상 이중수산화물을 각각 분산시킬 수 있는 것이라면, 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 용매로서, 포름아미드, 에틸렌 글라이콜, 물, 부탄올, 에탄올, 메탄올, 아세톤, 톨루엔, 사염화탄소, 헥세인, 아크릴레이트, 디메틸설폭사이드, n-메틸피롤리돈 등이 이용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0043] 비제한적 예시로서, 상기 그래핀 산화물을 포함하는 현탁액과 상기 층상 이중수산화물 현탁액, 또는 환원된 그래핀 산화물을 포함하는 현탁액과 상기 층상 이중수산화물 현탁액을 혼합하는 것은 상온 내지 약 100℃의 온도

에서 교반되는 것을 포함할 수 있으며, 상기 온도는 상기 두 현탁액을 혼합할 수 있는 유동성을 갖는 범위라면 특별히 제한되지 않는다.

[0044] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 그래핀 산화물 또는 환원된 그래핀 산화물이 음전하를 갖는 나노시트의 형태를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 그래핀 산화물을 포함하는 현탁액이 음전하를 갖는 그래핀 산화물 나노시트를 포함하는 것일 수 있고, 상기 환원된 그래핀 산화물을 포함하는 현탁액이 음전하를 갖는 환원된 그래핀 산화물 나노시트를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0045] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 층상 이중수산화물은 양전하를 갖는 층상 이중수산화물 나노플레이트의 형태를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0046] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 양전하를 갖는 층상 이중수산화물 나노플레이트가 아연, 크롬, 니켈, 마그네슘, 망간, 코발트, 티타늄, 알루미늄, 철 및 칼슘의 양이온들로 이루어진 군으로부터 선택된 두 개의 양이온을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0047] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 다공성 나노하이브리드는 그래핀 산화물 또는 환원된 그래핀 산화물과 층상 이중수산화물이 정전기적 인력에 의해 자기조립되어 있는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원에 따른 그래핀을 함유하는 다공성 나노하이브리드는, 음전하를 갖는 그래핀 산화물 나노시트 또는 음전하를 갖는 환원된 그래핀 산화물 나노시트와 양전하를 갖는 층상 이중수산화물 나노플레이트가 강한 정전기적 인력에 의해 형성된 자기조립체일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0048] 비제한적 예시로서, 상기 다공성 나노하이브리드는 메조기공을 갖고, 높은 가시광 광축매 활성 또는 전자-홀 재결합 억제 특성을 나타내는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0049] 본원의 제 3 측면은 상기 본원의 제 1 측면에 따른 그래핀을 함유하는 다공성 나노하이브리드를 포함하는, 가시광 광축매를 제공한다.

[0050] 본원의 제 2 측면 및 제 3 측면은 각각 상기 다공성 나노하이브리드의 제조 방법 및 상기 다공성 나노하이브리드를 포함하는 가시광 광축매에 관한 것으로서, 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면 및 제 3 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0051] 이하, 실시예를 이용하여 본원을 좀더 구체적으로 설명하지만, 본원이 이에 제한되는 것은 아니다.

[실시예]

[0053] 본 실시예에 따른, 높은 가시광 광축매 활성을 가지는 메조기공 Zn-Cr-LDH-그래핀 나노하이브리드들은 음전하를 갖는 그래핀 나노시트와 양전하를 갖는 Zn-Cr-LDH 나노플레이트의 정전기적으로 유도된 자기조립에 의하여 최초 합성되었다. 본 실시예에 의해 수득된 다공성 나노하이브리드들의 광축매 활성에 관한 그래핀의 전기적 특성의 효과를 측정하기 위하여, 환원 정도(degree)가 상이한 두 종류의 그래핀 종(species), 예를 들어, 그래핀 산화물(GO) 및 환원된 그래핀 산화물(RGO)이 LDH 나노플레이트와의 혼성화를 위해 이용되었다. GO 및 RGO 나노시트를 이용하여 수득된 다공성 나노하이브리드들은 각각 ZCGO 및 ZCGR로서 명명하였으며, 그래핀 함량에 따라 ZCGO-1 (GO 함량: 0.05 중량%), ZCGO-2 (GO 함량: 0.1 중량%), ZCGR-1 (RGO 함량: 0.05 중량%) 및 ZCGR-2 (RGO 함량: 0.1 중량%)로 명명하였다. 본원에 따른 다공성 나노하이브리드들의 광축매 활성 및 화학 결합 성질은 이들의 구조 및 물리화학적 성질과 함께 연구되었다.

<Zn-Cr-LDH-GO나노하이브리드 및 Zn-Cr-LDH-RGO나노하이브리드의 제조>

[0055] 전구체로서, GO 및 RGO 나노시트의 수성 콜로이드 현탁액(aqueous colloidal suspensions)이 변형된 Hummers 법에 의하여 각각 수득되었다. 상기 현탁액으로부터 하이드라진과 같은 잔류 종(species)들을 제거하기 위하여, 수득된 상기 GO 및 상기 RGO의 현탁액은 투석(dialysis)에 의하여 각각 정제되었다. 다른 전구체로서, 포름아미드 중에서 순수 Zn-Cr-LDH 샘플 (1 g L^{-1})의 격렬한 교반을 통해 박리된 Zn-Cr-LDH 나노플레이트의 콜로이드

현탁액이 제조되었다. 자기-조립된 ZCGO 및 ZCGR 나노하이브리드는 실온에서 연속적 교반 하에 Zn-Cr-LDH 현탁액과 GO 또는 나노시트의 현탁액을 각각 혼합함으로써 합성되었다. 6,000 rpm의 원심분리에 의하여 침전된 다공성 나노하이브리드 ZCGO 및 ZCGR이 회수되었고, 포름아미드 및 무수 에탄올을 이용하여 세척하고, 최종적으로 65℃에서 24 시간 동안 건조시켰다. 상기 수득된 다공성 나노하이브리드의 물리화학적 특성에 대한 그래핀 함량의 효과를 측정하기 위하여 그래핀/Zn-Cr-LDH 의 2 개의 상이한 비율(0.05 중량% 및 0.1 중량%)이 두 ZCGO 및 ZCGR 나노하이브리드에 각각 적용되었다. 이에, 그래핀/Zn-Cr-LDH = 0.05 중량% 및 0.1 중량%의 상이한 두 비율로 수득된 다공성 나노하이브리드들은 각각 ZCGO-1와 ZCGR-1 및 ZCGO-2와 ZCGR-2로서 명명된다.

[0056] <특성 분석>

[0057] 상기 수득된 ZCGO 및 ZCGR 나노하이브리드들의 결정 구조를 측정하기 위하여, 분말 X-선 회절분석법(XRD) 실험(Rigaku, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, 25℃)이 수행되었다. 샘플들의 화학적 조성은 유도 결합 플라즈마 (Inductively Coupled Plasma, ICP) 분광법 (Perkin-Elmer Optima-4300 DV) 및 열중량분석법 (TGA: TA Instruments SDT Q600)를 이용하여 측정되었다. 상기 ICP 분석법에 있어서, 모든 나노하이브리드 샘플들은 왕수(aqua regia) 및 HF 수용액을 이용하여 완전히 용해시켰고, 증류수를 사용하여 희석시켰다. 상기 TGA 데이터는 N_2 분위기 하에서 5°Cmin^{-1} 의 속도로 수집되었다. 상기 X-선 광전자분광기(XPS) 데이터는 PHI 5100 퍼킨-엘머 분광 광도계 (Perkin-Elmer spectrometer)를 이용하여 기록되었다. XPS 분광광도계에는 X-선 빔(beam)의 넓은 스프레딩(spreading)을 갖고 전하 효과(charging effect)의 최소화를 초래할 수 있는, X-선 빔의 트윈 소스(twin source)를 사용하였다. 또한, 본원의 XPS 데이터 모두는 높은 전도성의 구리 호일 상에 로딩된 샘플의 박막으로부터 수집되었으며, 이는 측정 중에 전하의 축적(accumulation)을 억제하기 위함이다. 본 실시예에 따른 다공성 나노하이브리드에서 그래핀 종의 화학적 결합 성질을 연구하기 위해서, 마이크로-라만 및 푸리에 변환 적외선(FT-IR) 분광분석이 수행되었다. 상기 마이크로-라만 스펙트럼은 여기원 (excitation source)으로서 514.5 nm의 파장을 가지는 Ar 레이저를 보유한 JY LabRam HR 분광광도계를 이용하여 수집되었다. 본 실시예에 따른 다공성 나노하이브리드의 하이브리드 구조 및 국소 원자 배열은 200 kV의 전위에서 작동하는 Joel JEM-2100F 전자 현미경을 보유한 고배율 투과 전자현미경/제한시아전자회절 (HR-TEM/SAED)을 이용하여 조사되었다. 상기 수득된 ZCGO 및 ZCGR 나노하이브리드들의 결정 형태(morphology)는 Joel JSM-6700F 전계방출 주사전자현미경을 이용하여 측정되었다. 본 실시예에 따른 다공성 나노하이브리드들의 공간 원소 분포는 FE-SEM 장비에 갖춰진 에너지 분산 X-선 분광광도계를 이용하는 에너지 분산 분광분석법(EDS)-원소 맵핑 분석을 이용하여 연구되었다. 크롬(Cr) K-에지, 아연(Zn) K-에지에서 X-선 흡수 에지 부근 미세구조(X-ray absorption near edge structure, XANES) 스펙트럼은 포항 가속기 연구소(Pohang Accelerator Laboratory, PAL: 포항, 대한민국)의 빔 라인 7C에서 설치되어 있는 연장된 X-선 흡수 미세 구조 (extended X-ray absorption fine structure, EXAFS) 설비를 이용하여 수집되었다. 싱크로트론(synchrotron) 전자 빔의 전압 및 전류는 각각 2.5 GeV 및 180 mA였다. 본원의 XANES 데이터는 가스 이온화 검출기를 사용하여 투명 접착 테이프 상에 증착된 분말 샘플의 박막으로부터 투과 모드로 실온에서 수집되었다. 비활성 실리콘 오일을 이용하여 상기 샘플의 균일층(homogeneous layers)이 상기 테이프 상에 제조되었다. 그 측정은 Si(111) 단결정 단색화 장치(monochromator)를 이용하여 실온에서 수행되었다. 초점 미러(focussing mirror)는 사용되지 않았다. 더 높은 고조파(harmonics)는 70% 까지 디튜닝(detuning)함으로써 제거되었다. 본원의 모든 스펙트럼은 크롬 또는 아연 금속 호일을 동시에 측정함으로써 보정되었다. 백그라운드 보정(background correction) 및 표준화는 Ifeffit (버전 1.2.9) 프로그램을 이용하여 만들어졌다. 본 실시예에 따른 다공성 나노하이브리드들의 표면적 및 기공 구조는 Micromeritics ASAP 2020을 이용하여 액체 질소 온도에서 N_2 흡착-탈착 등온선(N_2 adsorption-desorption isotherms)을 측정하여 체적(volumetrically)을 구함으로써 조사되었다. 흡착 측정에 앞서 모든 샘플은 10^{-3} Torr 미만의 진공 하에 150℃에서 7 시간 동안 탈기(degas)시켰다. 상기 나노하이브리드의 광학 특성 및 밴드 구조는 적분구(integrating sphere)를 사용하고 기준으로서 BaSO_4 를 사용하는 Sinco S-4100 분광기를 이용하여 확산 반사 UV-vis 스펙트럼을 측정함으로써 조사되었다. 본원의 물질의 광발광(photoluminescence, PL) 스펙트럼은 Perkin-Elmer LS55 형광 분광기를 사용하여 측정되었다.

[0058] <광촉매 활성 시험>

[0059] 광촉매 반응은 파이렉스(Pyrex) 반응 셀(cell)에서 수행되었다. 광촉매(10 mg)를 수성 용액(20 mL) 중에 부유

(suspend)시켜 현탁액을 제조했다. O_2 생성의 경우, 0.01 M 질산은 용액이 희생제로서 사용되었다. 상기 현탁액(suspension)은 30 분 동안 아르곤을 이용하여 완전히 가스를 제거하였고, 자외선 및 적외선을 제거하기 위하여, 각각 광학 컷오프(cutoff) 필터($\lambda > 420$ nm) 및 물 필터(water filter)를 갖춘 450 W 크세논 아크 램프(Newport)에 의하여 조사되었다. O_2 생성 시험을 위해 적용되는 광 강도는 약 AM 1.5 방사선(1 SUN)까지 Si 태양 전지 (Fraunhofer Institute for Solar Energy System; Mono-SiCKG filter; Certificate No. C-ISE269)를 이용하여 조정되었다. O_2 생성 과정 중에, 반응기 및 전체 조립체(assembly)는 아르곤이 흐르는 환경 중에 유지시켰다. 생성된 O_2 가스의 양은 가스 크로마토그래피(GC, Shimadzu GC-2014)를 이용하여 분석되었다.

[0060] <분말 XRD 및 원소 분석>

[0061] 그래핀 나노시트와의 혼성화로 인한 순수 Zn-Cr-LDH의 결정 구조의 변화(evolution)는 분말 XRD 분석을 이용하여 측정되었으며, 그 결과는 도 1에 나타내었다.

[0062] 도 1은, 순수 Zn-Cr-LDH 및 본 실시예에 따른 다공성 나노하이브리드의 분말 XRD 패턴 (위) 및 본 실시예에 따른 다공성 나노하이브리드에 대한 구조적 모델 (아래)을 나타낸다 [도 1 중 (a)는 순수 Zn-Cr-LDH에 대한 결과이고, (b)는 ZCGO-1에 대한 결과이고, (c)는 ZCGO-2에 대한 결과이고, (d)는 ZCGR-1에 대한 결과이며, (e)는 ZCGR-2에 대한 결과임]. 도 1의 위쪽 그래프에 플롯팅된 바와 같이, 순수 Zn-Cr-LDH 물질은 전형적인 육방정계 LDH 물질의 질산 형태의 XRD 패턴을 나타낸다. 순수 Zn-Cr-LDH 화합물과 같은, 일련의 잘 발달된 (001) 상의 종들은 상기 ZCGO 및 상기 ZCGR 나노하이브리드들 모두에 대해 낮은 2θ 영역에서 관찰되었고, 이로부터 층상 배열된(layer-by-layer-ordered) 구조가 형성되었음을 알 수 있다.

[0063] 최소-제곱 피팅 분석(least-squares fitting analysis)에 따라서, ZCGR-1 및 ZCGR-2의 Zn-Cr-LDH-RGO 나노하이브리드는 순수 Zn-Cr-LDH의 기저 간격(약 0.89 nm)보다 더 작은, 각각 약 0.82 nm 및 약 0.79 nm의 기저 간격(basal spacing)을 소유하였으며, 이것은 층간 상호작용의 강화에 따라 2 개의 카보네이트 이온이 LDH 격자 내로 삽입(intercalation)되었음을 나타낸다. 이러한 RGO-함유 물질에 비해, GO-함유 나노하이브리드 ZCGO-1 및 ZCGO-2는 각각 약 0.93 nm 및 약 0.99 nm의 c-축 격자 파라미터를 나타내며, 이것은 GO-함유 나노하이브리드에서 층간 상호작용이 더 약하다는 것이 반영된 결과이다. 이러한 결과는 LDH 격자의 상호작용 공간 내로 보다 적은 양의 CO_3^{2-} 이온의 상호작용을 초래할 수 있는, 반응물 GO 현탁액이 더 낮은 pH 값을 갖음에 따른 것으로 예상된다. 분말 XRD 패턴의 고각(high angle) 영역에서, LDH 상의 (110) 피크는 본 실시예에 따른 모든 다공성 나노하이브리드들에서 분명하게 관찰되며, 이것은 그래핀 나노시트와의 혼성화 시 LDH 나노플레이트의 유지를 입증한다. 또한, 본 실시예에 따른 모든 다공성 나노하이브리드들이 $2\theta =$ 약 $30^\circ \sim 40^\circ$ 에서 넓게 솟아오른(hump) 피크를 나타내며, 이것은 나노시트의 무질서한 스택킹 구조 때문이다. LDH-관련된 XRD 특징에 대하여, 그래핀-관련된 특징들은 본원의 XRD 패턴에서 확인할 수 있으며, 이것은 본 실시예에 따른 다공성 나노하이브리드에서 그래핀 나노시트가 분산이 잘 되어 있음(well-dispersion)을 나타낸다. Zn-Cr-LDH 및 그래핀의 각각의 전구체 현탁액 간의 자기-조립 반응이 투명한 상청액 용액(supernatant solutions)만을 생산하는 것은, 침전된 나노하이브리드 내로 콜로이드 나노시트 모두가 완전히 혼입(incorporation)되었음을 나타낸다. 혼성화 공정에 대한 LDH 물질의 양이온 조성의 변화는 ICP 분석을 이용하여 조사되었다. 본 실시예에 따른 모든 다공성 나노하이브리드들은 거의 동일한 약 2.02의 Zn/Cr 비율을 보유하며, 이는 순수 Zn-Cr-LDH 물질의 Zn/Cr 비율(약 2.12)과 매우 유사한 것이고, 이로부터 그래핀 나노시트 상에 고정화 후에 Zn-Cr-LDH 상(phases)이 유지되었음을 알 수 있다. TGA는 본 실시예에 따른 다공성 나노하이브리드 모두에서 물리흡착된 물(physisorbed water) 분자(약 9 중량%)가 존재함을 보여준다. 그래파이트 탄소 종의 제거와 관련 있는 $450^\circ C$ 이상에서 현저한 중량 손실을 보여주는 참조물질인 GO에 대하여, 본 실시예에 따른 모든 다공성 나노하이브리드들은 이 온도영역에서 주목할 만한 어떤 중량 손실도 나타내지 않았고, 이로부터 LDH 상과의 혼성화 후에 그래핀 나노시트의 열 안정성이 향상되었음을 알 수 있다.

[0064] <HR-TEM/SAED 및 FE-SEM/원소 맵핑 분석>

[0065] 상기 수득된 Zn-Cr-LDH-그래핀 나노하이브리드의 하이브리드 구조, 결정 모양, 및 국소(local) 결정 구조는 HR-TEM/SAED를 이용하여 측정되었으며, 그 결과는 도 2에 나타내었다. 도 2는, 본 실시예에 따른 다공성 나노하이브리드의 HR-TEM 이미지(왼쪽) 및 SAED 데이터(오른쪽)이다 [위의 도면들은 ZCGR-1에 대한 결과이고, 아래의 도

면들은 ZCGO-1에 대한 결과임]. 도 2에서 나타난 바와 같이, ZCGO-1/ZCGR-1의 나노하이브리드의 HR-TEM 이미지들은 더 약한 명암(contrast)을 가지는 더 큰 나노시트의 평평한 표면 상에 더 강한 명암(contrast)을 가지는 더 작은 나노플레이트가 앵커링(anchoring)되었음을 분명히 알 수 있다. 2D 나노구조의 두 가지 종류의 명암에서 관찰되는 차이점은 더 작은 나노플레이트가 Zn-Cr-LDH 종과 대응하며, 반면에 더 큰 나노시트가 그래핀 종과 대응한다는 것을 강하게 시사한다. 이러한 배치는 SAED 분석의 결과에 의하여 추가로 입증되며, 더 큰 나노시트 상에 고정된 더 작은 나노플레이트는 두 개의 약한 확산 고리(diffuse rings)를 포함하는 전형적인 육방정계 LDH 상의 전자 회절 패턴을 나타낸다. 도 2의 원에 의해 표시된 육방정계 회절 스폿은 LDH 나노시트의 (110) 면으로서 배치될 수 있다. 본원의 TEM/SEAD 결과는 그래핀 나노시트 상의 Zn-Cr-LDH 나노시트의 고정화 및 LDH 나노플레이트의 안정화를 위한 발판으로서의 그래핀의 역할을 분명하게 증명하는 것이다. 가장 중요한 것은 ZCGO 및 ZCGR 나노하이브리드의 SAED 패턴은 그래핀 나노시트의 표면 상에 직접 성장한 LDH 입자의 매우 불분명한 SAED 패턴과 첨예하게 대비된다. LDH 물질의 구조적 배열이 이들의 광촉매 활성화에 현저한 영향을 주기 때문에, 본원의 자기 조립 방법은 우수한 결정성의(well-crystalline) LDH-기반 나노하이브리드를 합성하는 것 뿐만 아니라 혼성화를 통하여 LDH 물질의 광촉매 활성을 증진시키는 데 매우 효과적이다.

[0066] 상기 수득된 ZCGO 및 ZCGR 나노하이브리드들의 스택킹 구조는 FE-SEM을 이용하여 또한 조사되었으며, 그 결과는 도 3 및 도 4에 나타내었다. 도 3은, 본 실시예에 따른 다공성 나노하이브리드의 FE-SEM 이미지이다 [도 3 중 (a)는 ZCGO-1에 대한 결과이고, (b)는 ZCGO-2에 대한 결과이고, (c)는 ZCGR-1에 대한 결과이며, (d)는 ZCGR-2에 대한 결과임]. 도 3에 도시된 바와 같이, 본 실시예에 따른 다공성 나노하이브리드들 모두는 카드 집 형태(house-of-cards-type)의 시트 같은 결정을 나타내며, 이는 메조기공 구조의 형성을 강하게 입증한다. 이러한 결과는 큰 다공성 구조를 형성하는데 있어서 2D 나노구조의 자기-조립의 장점을 나타낸다. Zn-Cr-LDH 및 그래핀 간의 혼성화는 EDS 및 원소 맵핑 분석에 의하여 추가로 확인되었다(도 4 참조). 이와 관련하여, 도 4는 본 실시예에 따른 다공성 나노하이브리드의 원소 맵핑/FE-SEM 데이터이다 [도 4 중 (a)는 ZCGO-1에 대한 결과이고, (b)는 ZCGO-2에 대한 결과이고, (c)는 ZCGR-1에 대한 결과이며, (d)는 ZCGR-2에 대한 결과임]. 모든 아연, 크롬, 산소, 및 탄소 원소들은 ZCGO 및 ZCGR 나노하이브리드의 전체 부분에 균일하게 분포되며, 이것은 두 종류의 2D 나노구조 간에 나노미터-규모의 혼성화가 이루어졌음을 나타낸다.

[0067] <XPS 분석>

[0068] 상기 수득된 나노하이브리드들에서 그래핀 종들의 화학적 결합 성질에 따른 혼성(hybridization) 효과는 C 1s XPS 기술을 이용하여 조사되었으며, 그 결과는 도 5에 나타내었다. 도 5는, GO, RGO, 순수(pristine)의 Zn-Cr-LDH 및 본 실시예에 따른 다공성 나노하이브리드들의 C 1s XPS 스펙트럼이다 [도 5 중 (a)는 GO 에 대한 결과이고, (b)는 RGO 에 대한 결과이고, (c)는 순수(pristine)의 Zn-Cr-LDH 에 대한 결과이며, (d)는 ZCGO-1 에 대한 결과이고, (e)는 ZCGO-2 에 대한 결과이고, (f)는 ZCGR-1 에 대한 결과이고, (g)는 ZCGR-2 에 대한 결과임]. 도 5에 나타난 바와 같이, 참조물질인 RGO 및 GO는 일반적으로 sp^2 탄소 종들에 상응하는 284.8 eV에서 강한 C 1s XPS 피크를 보였다. RGO에 대조적으로, GO에 대한 287.0 eV에서 추가적인 강한 피크 B는 카르복실레이트 같은 산소화(oxygenated) 탄소의 존재를 나타내는 것이다. 상기 피크 B는 GO 종들에 대한 지표로 간주될 수 있다. ZCGO 나노하이브리드들을 포함하는 본 실시예에 따른 모든 다공성 나노하이브리드들이 약 284.8 eV에서 강한 피크 A를 보이지만, 약 287.0 eV에서의 피크 B는 보이지 않았다. 이러한 결과는 Zn-Cr-LDH 나노플레이트(nanoplate)를 이용한 복합체 형성 중에 GO 종들이 환원되었음을 나타내는 확실한 증거이다. GO 나노시트의 환원은 자기 조립 과정(self-assembly process)에서 포름아미드 용액과의 반응에 기인한 것이다.

[0069] ZCGO 및 ZCGR 나노하이브리드들의 스펙트럼에는 288.8 eV의 더 높은 결합 에너지의 또 다른 XPS 피크 C도 있다. 상기 피크 C는 순수 Zn-Cr-LDH 및 참조물질인 RGO 및 GO의 스펙트럼에는 없는 것이다. 이같은 새로운 피크의 출현은 자기-조립 과정에서 그래핀과 Zn-Cr-LDH 성분 사이에 CO_3^{2-} 종이 결합되었음을 나타낸다.

[0070] <마이크로-라만 및 FT-IR 분광분석>

[0071] 상기 수득된 Zn-Cr-LDH-그래핀 나노하이브리드에서 그래핀 나노시트의 화학적 결합 성질은 마이크로-라만 및 FT-IR 분광법을 이용하여 추가 조사되었으며, 그 결과는 도 6에 나타내었다. 도 6은, 본 실시예에 따른 다공성 나노하이브리드 및, 참조물질인 GO 및 RGO의 마이크로-라만 스펙트럼(왼쪽) 및 FT-IR(오른쪽) 스펙트럼이다 [도

6 중 (a)는 ZCGO-1에 대한 결과이고, (b)는 ZCGO-2에 대한 결과이고, (c)는 ZCGR-1에 대한 결과이고, (d)는 ZCGR-2에 대한 결과이며, (e)는 GO에 대한 결과이고, (f)는 RGO에 대한 결과임]. 도 6의 왼쪽 그래프에 나타난 것처럼, 본 실시예에 따른 있는 모든 ZCGO 및 ZCGR 나노하이브리드들은 약 1330 cm^{-1} 및 약 1600 cm^{-1} 에서 두 개의 강한 라만 피크를 나타냈다. 이것은 그래핀 층들의 특징이다. 상기 특징의 관찰은 상기 수득된 다공성 나노하이브리드들에 RGO 또는 GO가 결합되어 있음을 나타낸다. D/G 피크의 강도비는 탄소 층들의 무질서도(disorder)의 정도를 제공하며, 이것은 D 포논(phonon, 음향 양자) 모드가 무질서도의 존재 시에만 광학적으로 활성화되기 때문이다. D/G 피크의 강도비는 GO의 라만 스펙트럼에서보다 참조물질인 RGO에 대해서 약간 높는데, 이것은 GO 나노시트의 환원 과정에 기인한 결정 무질서도의 증가가 원인이다. ZCGR 나노하이브리드들과 마찬가지로 ZCGO 나노하이브리드들은 참조물질인 RGO의 분석 결과와 거의 동일한 D/G 피크 강도비를 보이는데, 이것은 참조물질인 GO의 분석 결과보다 현저히 더 큰 것이다. 이러한 결과는 Zn-Cr-LDH의 나노플레이트를 이용한 자기-조립 공정에서 GO 나노시트의 큰 환원이 동반되었음을 나타내는 것이다. 상기 수득된 다공성 나노하이브리드에서 그래핀/Zn-Cr-LDH 비의 증가는 D 및 G 피크의 상승으로 이어지고, 상기 다공성 나노하이브리드에 더 많은 양의 그래핀 층들의 결합되어 있음을 입증한다.

[0072] 도 6의 오른쪽 그래프는 ZCGO 및 ZCGR 나노하이브리드들, 및 참조물질인 GO 및 RGO의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸다. GO 및 RGO 성분을 포함하는 모든 ZCGO 및 ZCGR 나노하이브리드들은 900 cm^{-1} 내지 1800 cm^{-1} 의 파수 영역(wavenumber region)의 탄소-산소 결합에 상응하는 강한 적외선 파장대역(band)을 보인다. 상기 파장 대역은 카르보네이트의 신축 진동에 의한 것으로서, 자기-조립 공정에 의한 Zn-Cr-LDH의 층간 공간 안으로의 카르보네이트 이온들의 혼입(incorporation)을 확증한다.

[0073] <크롬 K-에지 및 아연 K-에지 XANES 분석>

[0074] Zn-Cr-LDH 나노플레이트의 화학적 결합 성질에 따른 그래핀 나노시트를 이용한 혼성화(hybridization)의 효과는 크롬 K-에지 및 아연 K-에지에서 XANES 분석을 이용하여 조사되었다. 순수 Zn-Cr-LDH 및 상기 수득된 ZCGO 및 ZCGR 나노하이브리드들의 크롬 K-에지 XANES 스펙트럼은 참조물질들과 비교하여 도 7의 왼쪽 그래프에 나타내었다. 도 7의 왼쪽 그래프는, 본 실시예에 따른 다공성 나노하이브리드 및, 순수 Zn-Cr-LDH 및 참조물질인 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 와 CrO_3 의 크롬 K-에지 XANES 스펙트럼이다 [도 7 중 (a)는 ZCGO-1에 대한 결과이고, (b)는 ZCGO-2에 대한 결과이고, (c)는 ZCGR-1에 대한 결과이고, (d)는 ZCGR-2에 대한 결과이며, (e)는 순수 Zn-Cr-LDH에 대한 결과이고, (f)는 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 에 대한 결과이고, (g)는 CrO_3 에 대한 결과임]. 참조물질인 CrO_3 에서 강렬한 프리-에지(pre-edge)피크 P가 명확하게 알아볼 수 있는 데 반하여, 본 실시예에 따른 모든 다공성 나노하이브리드들은 코어 1s 레벨에서 비어있는 3d 상태로 쌍극자-금지 전이(dipole-forbidden transitions)에 상응하는 약한 프리-에지(pre-edge) 피크 P만을 보인다. 상기 피크의 강도가 중심대칭성(centrosymmetric) 팔면체 기하학(octahedral geometry)의 구조 변형(distortion)을 반영하기 때문에, 관찰된 약한 강도의 피크는 LDH 격자의 팔면체 사이트에서 크롬 이온의 안정화를 입증한다. 주-에지(main-edge) 영역에서, A, B, 및 C의 몇 개의 피크가 관찰되었으며, 이는 쌍극자-허용(dipole-allowed) $1s \rightarrow 4p$ 전이와 관련 있는 것이다. ZCGO 및 ZCGR 나노하이브리드들의 관찰된 주-에지 분광 특징은 순수 Zn-Cr-LDH의 주-에지 분광 특징과 상당히 유사했지만 참조물질인 Cr_2O_3 의 주-에지 분광 특징과는 뚜렷하게 차이를 보였으며, 이는 Zn-Cr-LDH 나노플레이트의 일부 결정 및 전자적 구조의 RGO 혼성화에 대한 영향이 무시해도 될 정도임을 나타낸다.

[0075] ZCGO 및 ZCGR 나노하이브리드들의 아연 K-에지 XANES 스펙트럼은 순수 Zn-Cr-LDH 및 참조물질인 ZnO와 비교하여 도 7의 오른쪽 그래프에 플롯팅(plot)하였다. 도 7의 오른쪽 그래프는, 본 실시예에 따른 다공성 나노하이브리드 및, 순수 Zn-Cr-LDH 및 참조물질인 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 와 CrO_3 의 아연 K-에지 XANES 스펙트럼이다 [도 7 중 (a)는 ZCGO-1에 대한 결과이고, (b)는 ZCGO-2에 대한 결과이고, (c)는 ZCGR-1에 대한 결과이고, (d)는 ZCGR-2에 대한 결과이며, (e)는 순수 Zn-Cr-LDH에 대한 결과이고, (f)는 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 에 대한 결과이고, (g)는 CrO_3 에 대한 결과임]. 참조물질인 ZnO가 분명한 피크 A 및 B를 보이는 것과 대조적으로, 순수 Zn-Cr-LDH에 대해서는 매우 확산된(diffused) 피크 B만이 관찰되며, 이는 아연-함유 금속 히드록사이드의 전형이다. 그래핀 나노시트를 이용한 혼성화 전/후 Zn-Cr-LDH의 아연 K-에지 XANES 스펙트럼에서 큰 변화는 없었고, 혼성화로 인한 아연 이온의 화학적 결합 성질의 작은 변화만이 관찰되었다. 크롬 K-에지 및 아연 K-에지에서 XANES 분석의 이러한 결과는 본 실시예에 따른 모든 다공성 나노하이브리드들의 Zn-Cr-LDH 성분이 그래핀 나노시트를 이용한 자기-조립에서

거의 변함없이 남아 있음을 분명히 입증한다.

[0076] <N₂ 흡착-탈착 등온선 분석>

[0077] 상기 수득된 Zn-Cr-LDH-그래핀 나노하이브리드들의 다공성 및 표면적은 N₂ 흡착-탈착 등온선 측정을 이용하여 조사되었으며, 그 결과는 도 8의 왼쪽 그래프에 나타내었다. 도 8의 왼쪽 그래프는, 본 실시예에 따른 다공성 나노하이브리드의 N₂ 흡착-탈착 등온선으로서, 개폐 표시는 각각 흡착 및 탈착 데이터를 나타낸다 [도 8 중 (a)는 ZCGO-1에 대한 결과이고, (b)는 ZCGO-2에 대한 결과이고, (c)는 ZCGR-1에 대한 결과이며, (d)는 ZCGR-2에 대한 결과임]. 도 8에 나타난 바와 같이, 상기 모든 ZCGO 및 ZCGR 나노하이브리드들은 아주 많은 양의 N₂ 가스를 흡착할 수 있고, 이는 혼성화에 따라 표면적이 증가되었음을 강하게 암시한다. 본 실시예에 따른 모든 다공성 나노하이브리드들은 IUPAC 분류의 H3-식 이력곡선(hysteresis loop)을 포함하는 등온선의 Brunauer-Deming-Deming-Teller(BDDT)-식 I형 및 IV형을 보이고, 미세기공(micropores) 및 메조기공(mesopores)의 형성을 나타낸다. I-식 및 IV-식 등온선의 관찰은 매우 넓은 몸과 좁고 짧은 목을 갖는 오픈 슬릿-형 모세관(capillaries)의 존재에 대한 증거로 간주될 수 있다. 상기 식의 등온선은 시트 같은 2D 미소결정(crystallite)의 메조기공 스택킹(stacking) 구조에서 자주 목격되었다. 큰 이력 현상의 존재뿐 아니라 질소(N₂) 분자의 많은 흡착이 낮은 상대압력(pp₀⁻¹) 영역에서 발생하고, 이 물질의 미세기공 및 메조기공의 공존을 보인다. BET 방정식에 기초한 적당한 분석에 따르면, 순수 Zn-Cr-LDH의 표면적(약 25 m² g⁻¹)은 그래핀 나노시트와의 혼성화로 인해 ZCGO-1이 약 57 m² g⁻¹, ZCGO-2이 약 95 m² g⁻¹, ZCGR-1이 약 86 m² g⁻¹, 및 ZCGR-2이 약 87 m² g⁻¹로 현저하게 확장된다. 이 결과로부터 박리-혼성 공정(exfoliation-hybridization process)이 Zn-Cr-LDH의 표면적의 주목할 만한 증가를 가능하게 만든다는 것이 명백히 입증되었다.

[0078] 상기 수득된 다공성 나노하이브리드들의 기공 크기 분포는 Barrett Joyner Halenda(BJH) 방법을 이용하여 계산하였으며, 도 8의 오른쪽 그래프에 나타내었다. 도 8의 오른쪽 그래프는, 본 실시예에 따른 다공성 나노하이브리드의 기공 크기 분포 곡선을 나타낸다 [도 8 중 (a)는 ZCGO-1에 대한 결과이고, (b)는 ZCGO-2에 대한 결과이고, (c)는 ZCGR-1에 대한 결과이며, (d)는 ZCGR-2에 대한 결과임]. 도 8의 오른쪽 그래프에 나타난 바와 같이, 이 모든 나노하이브리드들은 평균 직경 약 3 nm 내지 5 nm를 포함하는 비교적 좁은 기공 분포를 지니고, 규칙적인 메조기공 물질의 형성을 보여준다. 상기 다공성 나노하이브리드들의 메조기공의 직경보다 아주 작은 기저 간격(basal spacings)으로 미루어 보아, 메조기공의 형성은 나노하이브리드 미세결정의 카드 집 형태(house-of-cards-type)의 스택킹 구조가 원인이다.

[0079] <확산반사(Diffuse Reflectance) UV-vis 및 PL 분광분석>

[0080] 상기 수득된 Zn-Cr-LDH-그래핀 나노하이브리드들의 전자적 구조는 확산반사 UV-vis (ultra violet-visible light)을 이용하여 조사되었으며, 그 결과는 도 9의 왼쪽 그래프에 나타내었다. 도 9의 왼쪽 그래프는, 본 실시예에 따른 다공성 나노하이브리드 및 순수 Zn-Cr-LDH의 확산반사(Diffuse Reflectance) UV-vis 스펙트럼이다 [도 9 중 실선 표시는 ZCGO-1에 대한 결과이고, 파선(dashed lines) 표시는 ZCGO-2에 대한 결과이고, 점선 표시는 ZCGR-1에 대한 결과이고, 절취선(dot-dashed lines) 표시는 ZCGR-2에 대한 결과이며, 원 표시는 순수 Zn-Cr-LDH에 대한 결과임]. 도 9의 왼쪽 그래프에 나타난 바와 같이, 순수 Zn-Cr-LDH와 같이, 상기 모든 다공성 나노하이브리드들의 스펙트럼에서, 크롬의 d-d 전이에 상응하는 두 개의 강한 흡착 피크가 나타난다. 이러한 관찰은 그래핀 나노시트를 이용한 자기-조립에서 Zn-Cr-LDH 나노플레이트의 유지를 확인시켜 준다. 그래핀 나노시트와의 혼성화 후에, 순수 Zn-Cr-LDH 화합물의 바탕 흡착(background absorption)의 큰 증가를 일으켰으며, 이는 결합된 그래핀 종들의 금속성 성질에 따른 것이다. 그래핀 나노시트의 결합과 비교해 볼 때, RGO 나노시트의 UV-vis 스펙트럼은 2.5 eV 미만의 영역에서 가시광 흡착의 더 현저한 상승을 초래하고, ZCGO 나노하이브리드들보다 ZCGR 나노하이브리드들의 전기전도도(electrical conductivity)가 더 높게 나타난다. 설사 전구체 GO가 ZCGO 물질의 합성에서 많이 환원되었다 할지라도, 이러한 관찰은 ZCGR 나노하이브리드들의 그래핀 성분이 ZCGO 나노하이브리드들의 그래핀 성분보다 흑연의 sp² 탄소 종들의 함량을 여전히 많이 보유하고 있음을 강력히 시사한다. 확산반사 UV-vis의 결과를 요약해 보면, Zn-Cr-LDH 나노플레이트에 의한 가시광 흡착은 그래핀 나노시트를 이용한 전기적 커플링을 통해 강화되고 상기 Zn-Cr-LDH-그래핀 나노하이브리드의 가시 흡수 계수

(visible absorption coefficient)는 그래핀 전구체의 유형, 예를 들어 RGO 및 GO에 의존한다.

[0081] 자기-조립 ZCGO 및 ZCGR 나노하이브리드들의 Zn-Cr-LDH와 그래핀 성분 사이의 전자 교환은 가시 조명(visible illumination) 하에서 PL의 변화를 모니터링하여 조사되었으며, 도 9의 오른쪽 그래프에 나타내었다. 도 9의 오른쪽 그래프는, 본 실시예에 따른 다공성 나노하이브리드 및 순수 Zn-Cr-LDH의 PL 스펙트럼이다 [도 9 중 실선 표시는 ZCGO-1에 대한 결과이고, 파선(dashed lines) 표시는 ZCGO-2에 대한 결과이고, 점선 표시는 ZCGR-1에 대한 결과이고, 절취선(dot-dashed lines) 표시는 ZCGR-2에 대한 결과이며, 원 표시는 순수 Zn-Cr-LDH에 대한 결과임]. 도 9의 오른쪽 그래프에 나타난 바와 같이, Zn-Cr-LDH 종들의 PL 신호는 그래핀 나노시트에서 고정화(immobilization)로 거의 억제되었다. 순수 Zn-Cr-LDH보다 ZCGO 및 ZCGR 나노하이브리드들의 높은 가시광 흡착성을 보려해 볼 때, 여기 있는 PL 결과는 전자-홀 재결합(electron-hole recombination)의 주목할만한 억제에 대한 강한 증거를 제공한다. Zn-Cr-LDH 및 그래핀 성분들 사이의 내부 전자 교환에 기인한 전자와 홀의 공간 분화(spatial separation)는 PL 피크의 관찰된 억제에 대해 분명히 책임이 있다. 이러한 결과는 Zn-Cr-LDH 나노플레이트와 그래핀 나노시트 간에 강한 전자적 커플링이 있었음을 나타내며, 이는 2D 나노구조 성분의 두 종류의 서브나노미터-수준(subnanometer-level) 두께에 기인한 것이다.

[0082] <광촉매적 활성 측정>

[0083] 자기-조립 Zn-Cr-LDH-그래핀 나노하이브리드들의 광촉매 활성은 가시광-조사원 촉매(visible light-illuminated catalyst) 현탁액의 O₂ 기체의 시간-의존 생산(time-dependent production)을 모니터링하여 조사되었으며, 그 결과는 도 10에 나타내었다. 도 10은, 순수 Zn-Cr-LDH, 본 실시예에 따른 다공성 나노하이브리드, Zn-Cr-LDH와 GO의 물리적 혼합물, 및 Zn-Cr-LDH와 RGO의 물리적 혼합물의 O₂ 기체의 가시광(420 nm 이상)-유도 생성을 나타내는 그래프이다 [도 10 중 (a)는 순수 Zn-Cr-LDH에 대한 결과이고, (b)는 ZCGO-1에 대한 결과이고, (c)는 ZCGO-2에 대한 결과이고, (d)는 ZCGR-1에 대한 결과이며, (e)는 ZCGR-2에 대한 결과이며, (f)는 Zn-Cr-LDH와 GO의 물리적 혼합물에 대한 결과이고, (g)는 Zn-Cr-LDH와 RGO의 물리적 혼합물에 대한 결과임]. 도 10에 나타난 바와 같이, 상기 수득된 모든 ZCGO 및 ZCGR 나노하이브리드들이 가시광-유도(visible light-induced) O₂ 생성($\lambda > 420$ nm)에 대해 매우 효율적인 광촉매 활성(efficient photocatalytic activity)을 보유한다. 상기 수득된 다공성 나노하이브리드들 중에, ZCGR-1 나노하이브리드가 가시광-유도 O₂ 생성에 대해 약 1.20 mmol h⁻¹로 가장 빠른 속도를 보이며, 이는 순수 Zn-Cr-LDH 물질의 속도(약 0.67 mmol h⁻¹)보다 훨씬 더 우수한 것이다. 상기와 같은 결과는 Zn-Cr-LDH 물질의 광촉매 활성을 향상시키는데 있어서 그래핀 2D 나노시트를 이용한 혼성화의 유용성에 대해 강한 증거를 제공한다.

[0084] 그래핀 나노시트에 고정화의 바람직한 효과는 Zn-Cr-LDH 및 GO/RGO의 물리적 혼합물의 광촉매 활성을 시험하여 추가 검토되었다(도 10 참조). GO 및 RGO의 물리적 혼합물들은 본 실시예에 따른 다공성 나노하이브리드에 비하여 광촉매적으로 훨씬 적은 활성을 갖는데, 이것은 두 개의 서브나노미터-두께 2D 나노시트의 친밀한 혼성화의 이점을 나타내는 것이다. 그래핀 나노시트를 이용한 혼성화에서 광촉매 활성의 상승은 표면적의 증가뿐만 아니라 Zn-Cr-LDH 및 그래핀 사이의 전기적 커플링이 원인이다. 도 9의 오른쪽 그래프의 PL 결과에 의한 증거와 같이, Zn-Cr-LDH 및 그래핀 사이의 전기적 커플링은 광유도된 홀 및 전자의 공간적 분리를 유도하고, 전자와 홀의 재결합의 억제를 초래한다. 또한 혼성화로 인한 표면 확대는 더 많은 반응 사이트의 제공을 통해서 광촉매의 활성의 개선에 추가 기여할 수 있다. 도 10으로부터 볼 수 있듯이, 0.05 중량%의 그래핀 함량을 포함하는 ZCGR-1 나노하이브리드는 동일한 그래핀 함량을 포함하는 ZCGO-1 하이브리드보다 높은 광촉매 활성을 보인다. 이것은 ZCGO-1 하이브리드와 비교하여 ZCGR-1 나노하이브리드가 더 큰 표면적을 나타내고 더 높은 가시광 흡착성을 보유하기 때문이다. 정반대로, 그래핀/LDH의 높은 비율에서, ZCGR-2 나노하이브리드는 ZCGO-2 하이브리드보다 덜 활동적이며, 이는 GO 나노시트에 의한 포톤 흡착보다 고도의 금속성 RGO 나노시트에 의한 포톤의 강한 흡착 탓이다. 이것은 Zn-Cr-LDH 성분에 의한 실질적인 광 흡착을 방해한다.

[0085] 상기 Zn-Cr-LDH-그래핀 나노하이브리드의 결정 구조, 결정 형태, 및 화학적 조성에서 광반응의 영향은 광반응기로부터 회수한 물질에 대해 회절 및 현미경 분석을 이용하여 시험하였다. 분말 XRD 및 FE-SEM 분석에서, 광반응 후에 회수된 다공성 나노하이브리드들은 그들의 본래의 층상 구조, 메조기공 스택킹 형태를 보유하고, 이는 본 실시예에 따른 다공성 나노하이브리드들의 높은 안정성을 나타내는 것이다. 추가적으로, EDS 및 XRD 결과는 희생제 AgNO₃의 환원에 의한 다공성 나노하이브리드들의 표면 상에 은 금속이 증착되었음을 명백히 입증한다.

이것은 반복된 광촉매 테스트 중에 약간 관찰된 다공성 나노하이브리드의 광촉매 활성 저하의 원인이 된다. 광촉매 테스트의 이같은 결과는 RGO 나노시트가 전하 재결합(charge recombination)의 억제를 통하여 반도체 광촉매의 촉매 활성을 높이기 위한 광여기된(photoexcited) 전자의 효과적인 저장소(effective reservoir)로서 상당히 유용함을 분명히 입증한다.

[0086] <결론>

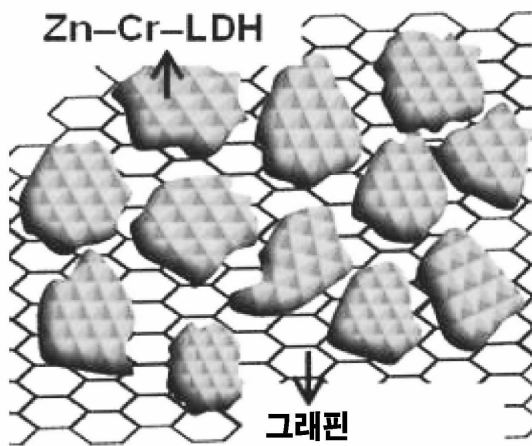
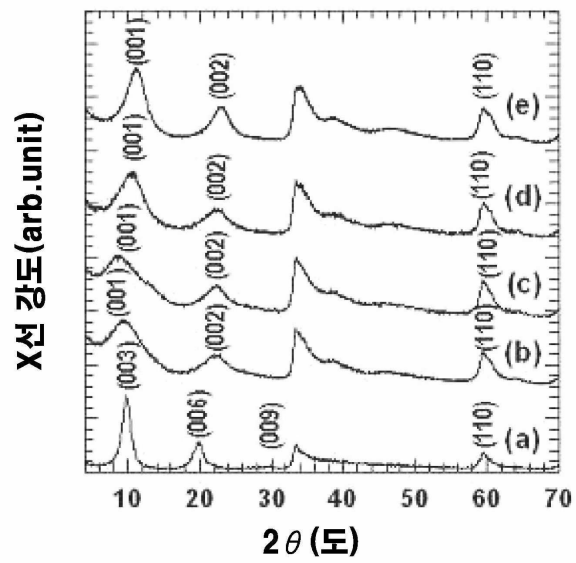
[0087] 그래핀 2D 나노시트 표면 상에 Zn-Cr-LDH 2D 나노플레이트의 정전기적으로 유도된 고정화(immobilization) 기술은, 가시광-유도 O_2 생성에 대해 훌륭한 광촉매 활성을 갖는 메조기공 Zn-Cr-LDH 그래핀 나노하이브리드를 생산하게 하였다. 본 실시예 따른 ZCGO 및 ZCGR 나노하이브리드들은 강한 가시광 수취 능력(harvesting ability) 및 전자-홀 재결합의 현저한 억제를 나타내며, 표면적이 증대된 우수한 다공성 구조를 보인다. 상기 다공성 나노하이브리드들의 이러한 특징은, 각각 2D 나노구조 성분 및 층상 미세결정의 카드 집 형태(house-of-cards-type) 스택킹에 기인한 것이다. 상기 다공성 나노하이브리드들의 LDH 및 그래핀 성분 사이에 관찰된 강한 전기적 커플링은 매우 얇은 서브나노미터 수준의 두께를 가진 2D 나노구조 두 종류 간의 친밀한 혼성화를 유도할 수 있다. Zn-Cr-LDH-그래핀의 상기 다공성 나노하이브리드들은 가시광-유도 O_2 생성을 위해 특히 우수한 광촉매 활성을 보이며($\lambda > 420$ nm), 이는 순수 Zn-Cr-LDH 및 RGO와 GO의 물리적 혼합물에 따른 활성 수치보다도 훨씬 뛰어난 것이다. 순수 Zn-Cr-LDH 상이 가장 효율적인 가시광 광촉매 중 하나라는 것을 고려하면, 그보다 더욱 우수한 높은 광촉매 활성을 갖는 본 실시예에 따른 ZCGR 나노하이브리드가 가시광-유도 O_2 생성에 적용될 수 있는 최적의 광촉매 물질 중 하나임에 틀림없다. 상기와 같은 실험적 결과들은 그래핀 2D 나노시트의 고정화가 2D 나노구조 반도체 물질들의 가시광 광촉매 활성 개선에 매우 효과적이라는 것을 입증한다. 따라서, 본원은, 층상 니오브산염(niobate) 및 층상 티탄산염(titanate)과 같은, 전자-받개(electron-accepting) RGO 2D 나노시트 및 2D 나노구조 광촉매의 다른 커플링에 대한 합성 전략에 응용될 수 있다.

[0088] 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.

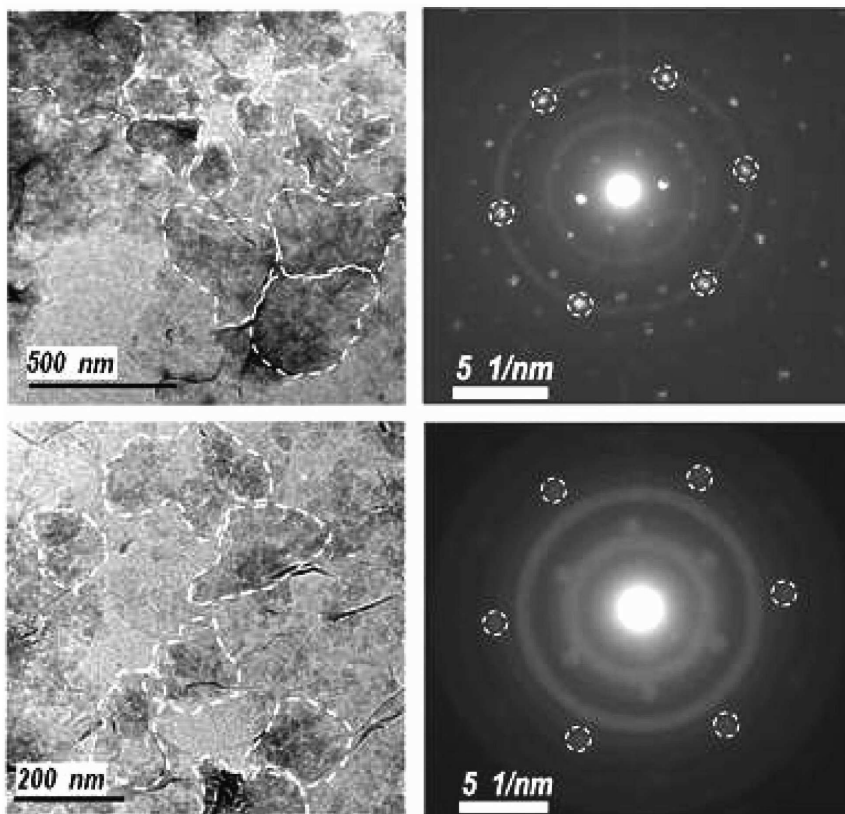
[0089] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

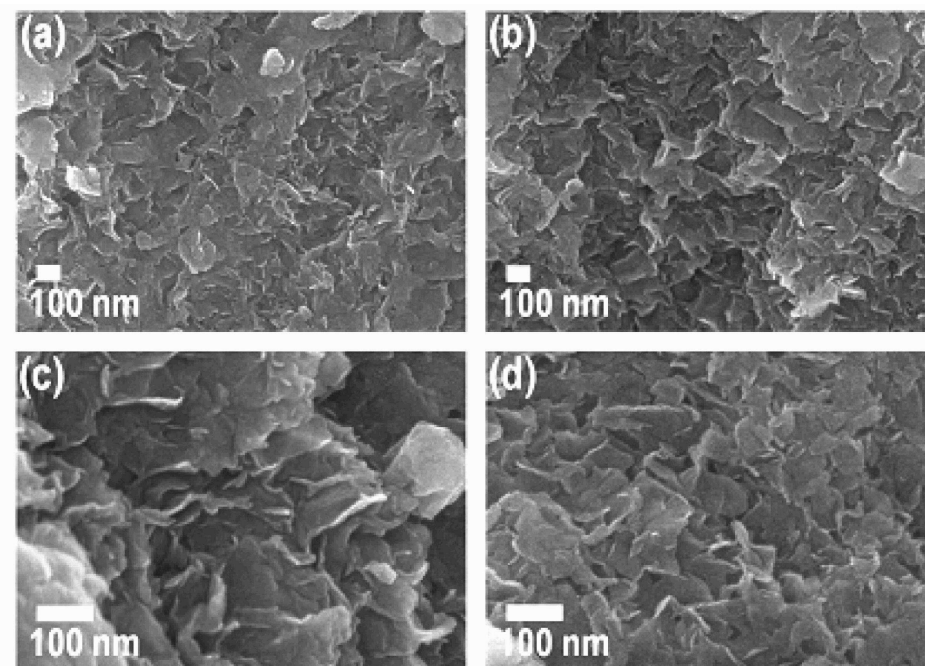
도면1



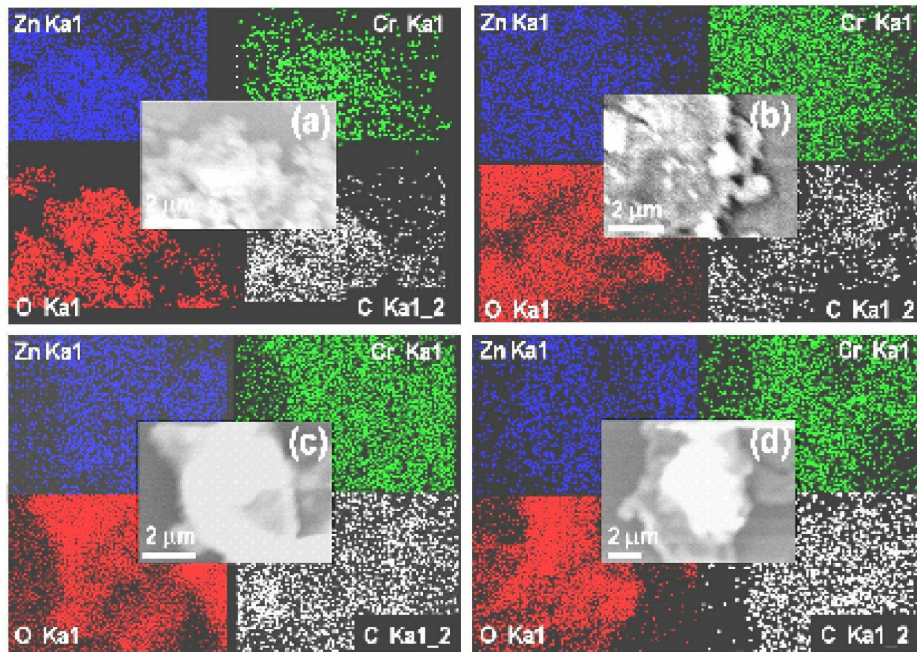
도면2



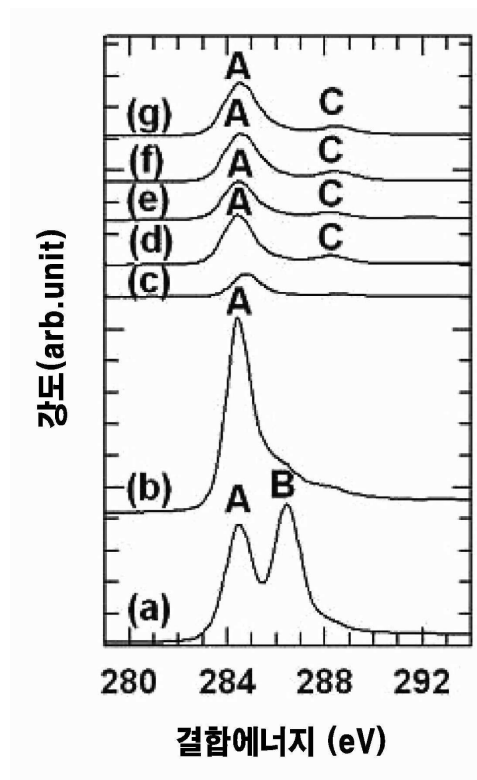
도면3



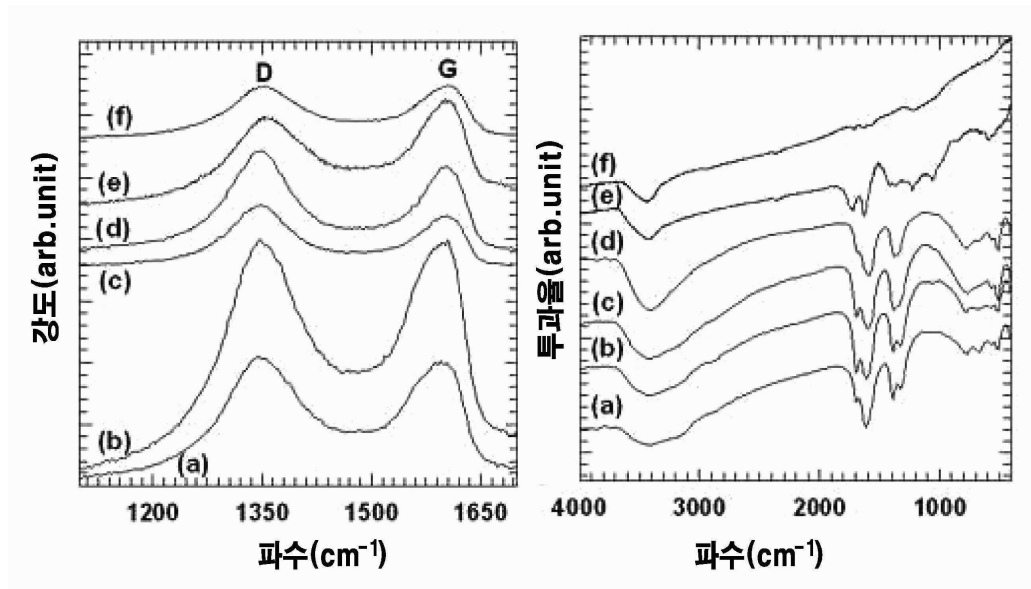
도면4



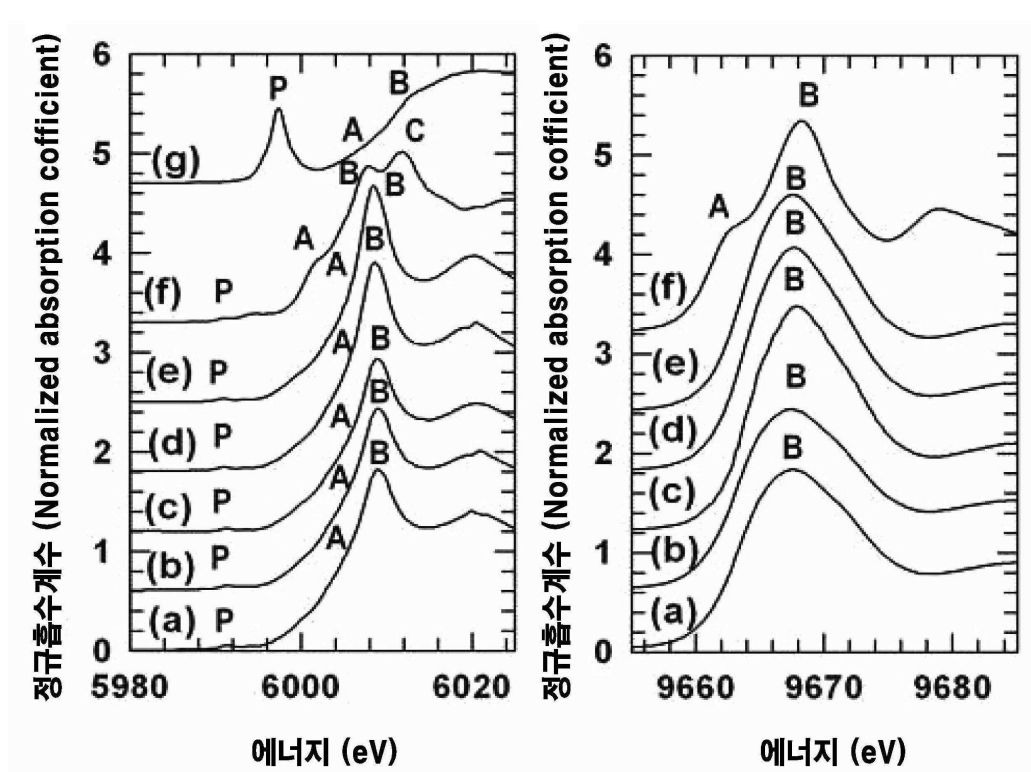
도면5



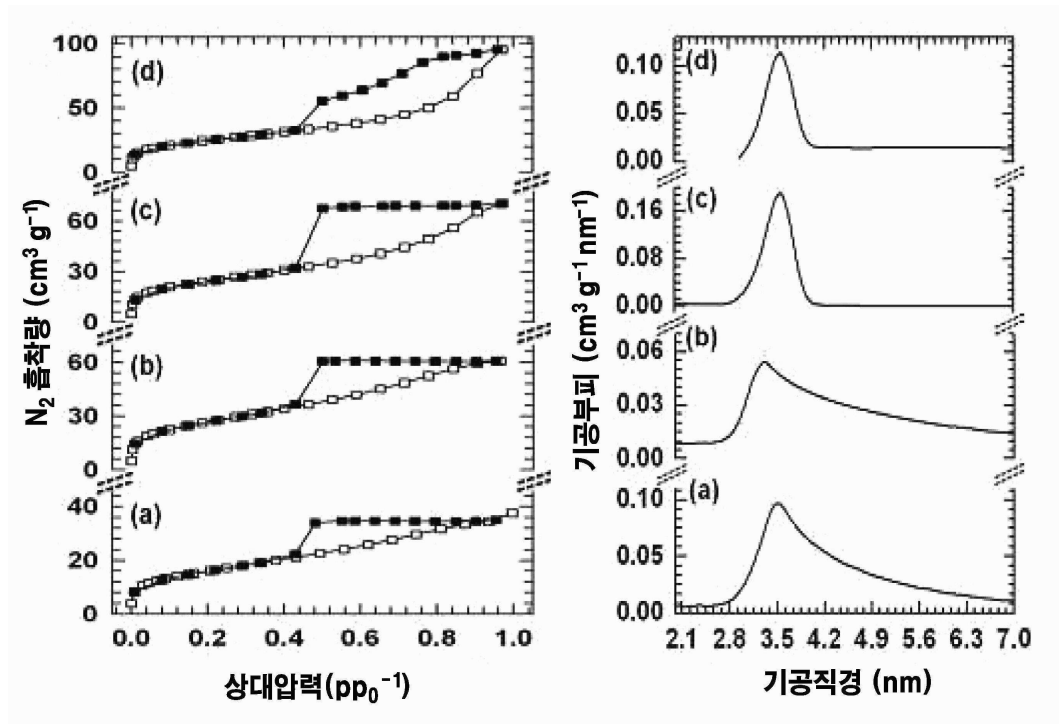
도면6



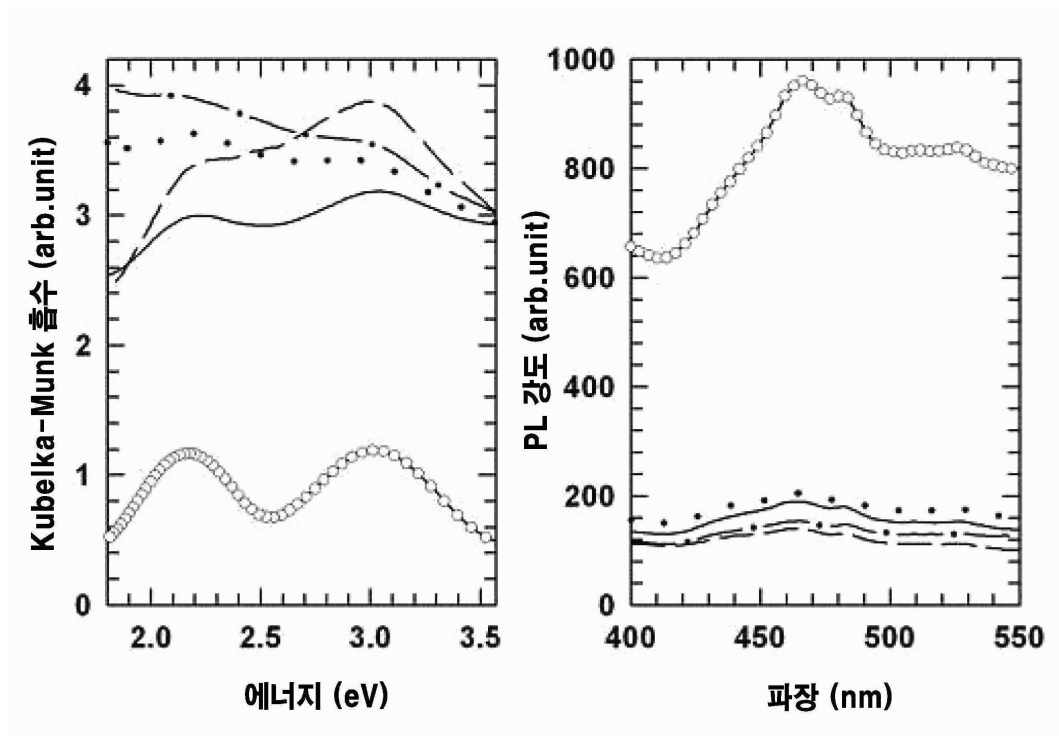
도면7



도면8



도면9



도면10

