



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0032754
(43) 공개일자 2017년03월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 35/00 (2006.01) B01J 23/46 (2006.01)
B01J 23/656 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 35/004 (2013.01)
B01J 23/462 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0130549
(22) 출원일자 2015년09월15일
심사청구일자 2015년09월15일

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(72) 발명자
황성주
서울특별시 마포구 토정로 167, 108동 1301호 (창전동, 해모로아파트)
목은경
경기도 안양시 동안구 시민대로159번길 59, 105동 1102호 (비산동, 은하수청구아파트)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

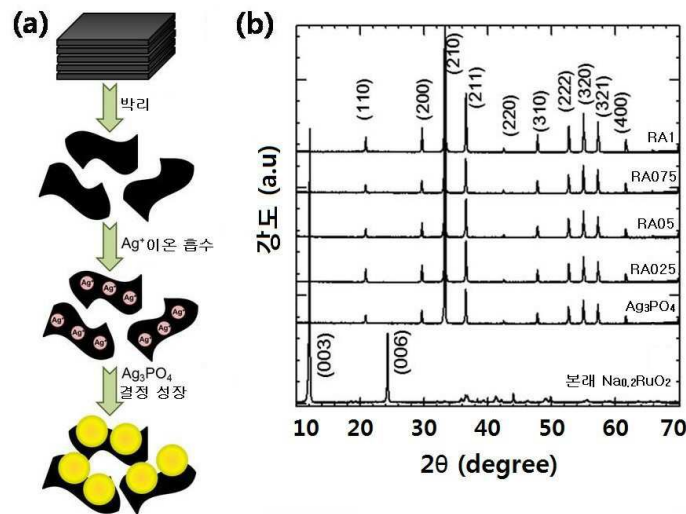
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 전도성 고정화 나노시트를 포함하는 나노하이브리드 및 이의 제조 방법

(57) 요약

금속성 층상 물질의 박리된 나노시트와 혼성화된 반도체 나노입자를 포함하는, 나노하이브리드 및 상기 나노하이브리드의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 23/468 (2013.01)

B01J 23/6567 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014R1A2A1A10052809

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기초연구사업(학술진흥)-중견연구자지원사업-도약연구지원사업(전략)(연구분야지정)

연구과제명 박리화된 2차원 무기 나노시트와 그래핀 나노시트를 플랫폼으로 이용한 에너지 및 바이오
기능성을 갖는 나노융합소재의 합성법 개발

기 여 율 1/1

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2014.11.01 ~ 2017.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

금속성 층상 물질의 박리된 나노시트와 혼성화된 반도체 나노입자를 포함하는, 나노하이브리드.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 금속성 층상 물질의 박리된 나노시트는 루테튬 산화물, 레늄 산화물, 이리듐 산화물, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 나노시트인 것인, 나노하이브리드.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 반도체 나노입자는 Ag_3PO_4 , CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, InP, InAs, InSb, AlP, AlS, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, PbS, PbSe, Si, Ge, MgS, MgSe, MgTe, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 나노하이브리드.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 금속성 층상 물질의 박리된 나노시트는 상기 반도체 나노입자와의 혼성화를 위한 빌딩 블록 및/또는 전도성 매트릭스로서 작용하는 것인, 나노하이브리드.

청구항 5

금속성 층상 물질의 박리된 나노시트에 반도체 나노입자를 첨가하여 혼성화시키는 것을 포함하는, 나노하이브리드의 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 금속성 층상 물질의 박리된 나노시트는 루테튬 산화물, 레늄 산화물, 이리듐 산화물, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 나노시트인 것인, 나노하이브리드의 제조 방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 반도체 나노입자는 Ag_3PO_4 , CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, InP, InAs, InSb, AlP, AlS, AlAs, AlSb,

GaN, GaP, GaAs, GaSb, PbS, PbSe, Si, Ge, MgS, MgSe, MgTe, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 나노하이브리드의 제조 방법.

청구항 8

금속성 층상 물질의 박리된 나노시트와 혼성화된 반도체 나노입자를 포함하는 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 나노하이브리드를 포함하는, 광촉매.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 광촉매는 가시광 활성을 가지는 것인, 광촉매.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 금속성 층상 물질의 박리된 나노시트는 상기 광촉매의 작동 시 전자-정공 재결합을 감소시키는 작용을 하는 것인, 광촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 금속성 층상 물질의 박리된 나노시트와 혼성화된 반도체 나노입자를 포함하는 나노하이브리드, 및 상기 나노하이브리드의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 저-차원 나노구조의 신규 물질로서, 층상 금속 산화물의 박리된 2D 나노시트는 나노미터 이하 수준의 두께, 넓은 표면적, 및 명확한 표면 및 결정 구조와 함께 높은 모폴로지 비등방성과 같은 고유의 특성들 때문에 많은 연구의 관심을 끌고 있다. 나노구조 물질들의 패밀리는 원래 적층된 금속 산화물의 소프트-화학적 박리에 의해 합성될 수 있기 때문에, 그들의 화학적 조성 및 결정 구조는 원래 물질의 이러한 특성들을 조절함으로써 용이하게 제조될 수 있다[T. Sasaki, Y. Ebina, Y. Kitami, M. Watanabe, J.Phys. Chem. B 2001, 105, 6116-6121].

[0003] 화학적 조성에 따라, 층상 금속 산화물 나노시트는 절연성부터 금속성까지 넓은 스펙트럼의 전기적 특성을 가진다. 많은 금속 산화물 나노시트 중에서, 층상 RuO₂ 나노시트는 금속성 특성을 갖는 가장 높은 전기적 전도성을 나타낸다. 그러나, RuO₂ 나노시트에서 밴드갭의 결여는 광촉매로서 RuO₂ 나노시트의 직접적인 사용은 허용되지 않는다.

[0004] 이와 관련하여, 대한민국 공개특허 제2014-0072269호에서는, 하나의 반응용기에서 3 차원 구조의 금속 또는 금속산화물/그래핀 나노하이브리드를 합성하는 방법에 관하여 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본원은, 금속성 층상 물질의 박리된 나노시트와 혼성화된 반도체 나노입자를 포함하는 나노하이브리드, 및 상기 나노하이브리드의 제조 방법을 제공하고자 한다.

[0006] 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

- [0007] 본원의 제 1 측면은, 금속성 층상 물질의 박리된 나노시트와 혼성화된 반도체 나노입자를 포함하는 나노하이브리드를 제공한다.
- [0008] 본원의 제 2 측면은, 금속성 층상 물질의 박리된 나노시트에 반도체 나노입자를 첨가하여 혼성화시키는 것을 포함하는, 나노하이브리드의 제조 방법을 제공한다.
- [0009] 본원의 제 3 측면은, 금속성 층상 물질의 박리된 나노시트와 혼성화된 반도체 나노입자를 포함하는 본원의 제 1 측면에 따른 나노하이브리드를 포함하는, 광촉매를 제공한다.

발명의 효과

- [0010] 본원의 일 구현예에 의하면, 전도성 첨가제로서 금속성 층상 물질의 박리된 나노시트와 반도체 나노입자를 혼성화하여 제조된 나노하이브리드를 광촉매로서 사용할 경우, 전자와 정공의 이동성 증가 및/또는 전자-정공 재결합 감소를 통해 반도체 무기 고체의 광촉매 활성을 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 금속성 층상 물질의 박리된 나노시트는 상기 반도체 나노입자를 위한 전도성 혼성화 매트릭스로서 작용할 수 있다.
- [0011] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속성 층상 물질의 박리된 나노시트는 상기 반도체 나노입자의 광촉매 활성 및 광안정성의 향상을 유도할 수 있고, 상기 반도체 물질의 광촉매 활성을 최적화시키기 위한 전도성 경로, 전자 저장소, 및 공촉매로서 작용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0012] 도 1의 (a) 및 (b)는, 각각 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{RuO}_2\text{-Ag}_3\text{PO}_4$ 나노하이브리드의 박리-결정 성장 과정을 나타낸 개략도 및 $\text{RuO}_2 : \text{Ag}_3\text{PO}_4$ 의 중량비에 따른 $\text{RuO}_2\text{-Ag}_3\text{PO}_4$ 나노하이브리드의 분말 XRD 패턴을 나타낸 것이다.
- 도 2의 (a) 내지 (f)는 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 동결-건조된 RuO_2 나노시트, (b) Ag_3PO_4 , 및 (c) RA025, (d) RA05, (e) RA075, 및 (f) RA1의 $\text{RuO}_2\text{-Ag}_3\text{PO}_4$ 나노하이브리드의 FE-SEM 이미지이다.
- 도 3의 (a) 및 (b)는, 각각 본원의 일 실시예에 있어서, RA1 나노하이브리드의 HR-TEM 이미지 및 EDS-원소 맵(map)을 나타낸 것이다.
- 도 4는 본원의 일 실시예에 있어서, (a) RA025, (b) RA05, (c) RA075, 및 (d) RA1의 $\text{RuO}_2\text{-Ag}_3\text{PO}_4$ 나노하이브리드 및 (e) RuO_2 나노시트/ Ag_3PO_4 , (f) 본래 $\text{Na}_{0.2}\text{RuO}_2/\text{AgNO}_3$, (g) $\text{RuO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$, 및 (h) Ag 금속의 Ru K-에지(좌) 및 Ag K-에지(우) XANES 스펙트럼이다.
- 도 5의 (a) 내지 (c)는, 각각 본원의 일 실시예에 있어서, Ag_3PO_4 (흑색), $\text{Na}_{0.2}\text{RuO}_2$ (회색), 및 RA025(적색), RA05(주황색), RA075(녹색), 및 RA1(자색)의 $\text{RuO}_2\text{-Ag}_3\text{PO}_4$ 나노하이브리드의 확산 반사 UV-vis 스펙트럼, PL 스펙트럼, 및 $\text{RuO}_2\text{-Ag}_3\text{PO}_4$ 나노하이브리드의 밴드 구조를 나타낸 모식도이다.
- 도 6의 (a) 및 (b)는, 각각 본원의 일 실시예에 있어서, Ag_3PO_4 (●), 및 RA025(○), RA05(△), RA075(□), 및 RA1(◇)의 $\text{RuO}_2\text{-Ag}_3\text{PO}_4$ 나노하이브리드, 및 비교예 rG-O- Ag_3PO_4 나노하이브리드(■)에 따른 O_2 가스의 가시광 유도 생성($\lambda > 400 \text{ nm}$) 및 MB 분자의 가시광 유도 분해($\lambda > 420 \text{ nm}$)를 나타낸 그래프이다.
- 도 7은, 본원의 일 실시예에 있어서, Ag_3PO_4 (●) 및 RA05의 $\text{RuO}_2\text{-Ag}_3\text{PO}_4$ 나노하이브리드(○)에 따른 가시광($\lambda > 420 \text{ nm}$) 광촉매 활성의 반복 시험 결과이다.
- 도 8의 (a) 내지 (c)는, 각각 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 분말 XRD 패턴, (b) FE-SEM, 및 (c) $\text{RuO}_2\text{-CdS}$ 나노하이브리드의 FE-TEM 맵핑을 나타낸 것이다.
- 도 9의 (a) 및 (b)는, 각각 본원의 일 실시예에 있어서, CdS QD(흑색), $\text{Na}_{0.2}\text{RuO}_2$ (청색), $\text{RuO}_2\text{-CdS}$ 나노하이브리드(적색), 및 rG-O-CdS 나노하이브리드(녹색)의 확산 반사 UV-vis 스펙트럼 및 PL 스펙트럼이다.
- 도 10의 (a) 내지 (c)는, 각각 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{RuO}_2\text{-CdS}$ 나노하이브리드의 밴드 구조를 나타낸 모

식도(a), CdS QD(●), RuO₂-CdS 나노하이브리드(▲), 및 rG-O-CdS 나노하이브리드(■)의 H₂ 가스의 가시광 유도 생성($\lambda > 420 \text{ nm}$) 그래프(b), 및 CdS QD, RuO₂-CdS 나노하이브리드, 및 rG-O-CdS 나노하이브리드의 가시광의 조사에 따라 PL 신호의 시간-의존적 변화 그래프(c)이다.

도 11은 본원의 일 실시예에 있어서, Ag₃PO₄(●), 및 RA025(■), RA05(▲), RA075(◆), 및 RA1(육각형) RuO₂-Ag₃PO₄ 나노하이브리드의 N₂ 흡착-탈착 등온 분석 그래프이다.

도 12는 본원의 일 비교예에 있어서, Ag₃PO₄(실선), RA05 RuO₂-Ag₃PO₄ 나노하이브리드(점선), rG-O-Ag₃PO₄ 나노하이브리드(이중점 점선)의 확산 반사율 UV-vis 스펙트럼이다.

도 13의 (a) 내지 (c)는, 각각 본원의 일 비교예에 있어서, (a) rG-O, (b) Ag₃PO₄, 및 (c) rG-O-Ag₃PO₄ 나노하이브리드의 분말 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

도 14는 본원의 일 비교예에 있어서, Ag₃PO₄(실선), RA05 RuO₂-Ag₃PO₄ 나노하이브리드(점선), rG-O-Ag₃PO₄ 나노하이브리드(이중점 점선)의 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 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.
- [0014] 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.
- [0015] 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.
- [0016] 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. 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.
- [0017] 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.
- [0018] 본원 명세서 전체에서, “A 및/또는 B”의 기재는 “A 또는 B, 또는 A 및 B”를 의미한다.
- [0020] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현에 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현에 및 실시예와 도면에 제한되지 않을 수 있다.
- [0022] 본원의 제 1 측면은, 금속성 층상 물질의 박리된 나노시트와 혼성화된 반도체 나노입자를 포함하는, 나노하이브리드를 제공한다.
- [0023] 본원의 일 구현예에 있어서, 전도성 첨가제로서 상기 금속성 층상 물질의 박리된 나노시트의 혼입은 전자와 정공의 이동성 증가 및 전자-정공 재결합 감소를 통해 반도체 무기 고체의 광촉매 활성을 향상시키는데 효과적일 수 있다. 사실상, 높은 전도성의 그래핀 나노시트는 다양한 반도체의 광촉매 수해를 향상시키기 위한 효율적인 결합 매트릭스로서 사용된다. 그러나, 그래핀 나노시트 사이의 강한 π - π 상호작용은 광촉매 물질과의 균일한 혼합을 저해하는 그래핀 나노시트의 심각한 자기-적층(self-stacking)을 야기한다. 추가적으로 그래핀의 소수

성 특성은 친수성 금속 산화물과의 효율적인 화학 상호작용에 유리하지 않다. 상기 금속성 층상 물질의 박리된 나노시트에서 그래핀의 이러한 결점의 결여는 반도체 무기 고체의 더 좋은 결합 매트릭스 물질이 되도록 한다. TiO_2 같은 반도체 금속 산화물 나노시트가 광촉매 물질과 혼성화됨에도 불구하고, 신규의 효율적인 하이브리드 광촉매를 연구하기 위하여 반도체 나노결정과의 혼성화를 위한 전도성 첨가제로서 상기 금속성 층상 물질의 박리된 나노시트와 같은 금속성 무기 나노시트를 사용한 시도는 없었다.

- [0024] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속성 층상 물질의 박리된 나노시트는 루테튬 산화물, 레늄 산화물, 이리듐 산화물, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 나노시트인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0025] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반도체 나노입자는 Ag_3PO_4 , CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, InP, InAs, InSb, AlP, AlS, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, PbS, PbSe, Si, Ge, MgS, MgSe, MgTe, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0026] 본원의 다른 구현예에 있어서, 상기 나노하이브리드 중 상기 금속성 층상 물질의 박리된 나노시트의 함량은 약 0.001 wt% 내지 약 0.5 wt%인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 금속성 층상 물질의 박리된 나노시트의 함량은 약 0.001 wt% 내지 약 0.5 wt%, 약 0.001 wt% 내지 약 0.1 wt%, 약 0.002 wt% 내지 약 0.5 wt%, 또는 약 0.002 wt% 내지 약 0.1 wt%인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속성 층상 물질의 박리된 나노시트는 상기 반도체 나노입자와의 혼성화를 위한 빌딩 블록 및/또는 전도성 매트릭스로서 작용하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0029] 본원의 제 2 측면은, 금속성 층상 물질의 박리된 나노시트에 반도체 나노입자를 첨가하여 혼성화시키는 것을 포함하는, 나노하이브리드의 제조 방법을 제공한다. 본원의 제 2 측면에 대하여, 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 본원의 제 1 측면에 기재된 내용은 본원의 제 2 측면에 동일하게 적용될 수 있다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속성 층상 물질의 박리된 나노시트는 루테튬 산화물, 레늄 산화물, 이리듐 산화물, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 나노시트인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반도체 나노입자는 Ag_3PO_4 , CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, InP, InAs, InSb, AlP, AlS, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, PbS, PbSe, Si, Ge, MgS, MgSe, MgTe, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0032] 본원의 다른 구현예에 있어서, 상기 나노하이브리드 중 상기 금속성 층상 물질의 박리된 나노시트의 함량은 약 0.001 wt% 내지 약 0.5 wt%인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 금속성 층상 물질의 박리된 나노시트의 함량은 약 0.001 wt% 내지 약 0.5 wt%, 약 0.001 wt% 내지 약 0.1 wt%, 약 0.002 wt% 내지 약 0.5 wt%, 또는 약 0.002 wt% 내지 약 0.1 wt%인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0034] 본원의 제 3 측면은, 금속성 층상 물질의 박리된 나노시트와 혼성화된 반도체 나노입자를 포함하는 본원의 제 1 측면에 따른 나노하이브리드를 포함하는, 광촉매를 제공한다. 본원의 제 3 측면에 대하여, 본원의 제 1 측면 또는 제 2 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 본원의 제 1 측면 또는 제 2 측면에 기재된 내용은 본원의 제 3 측면에 동일하게 적용될 수 있다.
- [0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광촉매는 가시광 활성을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속성 층상 물질의 박리된 나노시트는 상기 광촉매의 작동 시 전자-정공 재결합을 감소시키는 작용을 하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 나노시트는 전자-정공 재결합을 감소시킴으로써 상기 광촉매의 활성을 향상시킬 뿐만 아니라 광안정성을 향상시킬 수 있다.

[0038] 이하, 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0040] [실시예]

[0041] <나노하이브리드의 합성>

[0042] 층상 RuO₂의 박리된 나노시트가, 10 일 이상 동안 테트라부틸암모늄 이온(tetrabutylammonium, TBA⁺)(Sigma Aldrich)과 양성화된 Na_{0.2}RuO₂ 물질의 반응에 의해 제조되었다. 상기 RuO₂ 시트와 Ag₃PO₄ 나노결정의 혼성화는, 상기 RuO₂ 나노시트의 콜로이드 분산액에 AgNO₃(6 mmol, Sigma Aldrich)를 첨가 후 Na₂HPO₄(2 mmol, Sigma Aldrich)를 첨가함으로써 수행되었다. RuO₂-CdS 나노하이브리드의 합성을 위해, 종래 보고된 바와 같이, 양이온성 CdS 양자점(QD)의 전구체는, 물(250 mL)에서 카드뮴 아세테이트·2 수화물(cadmium acetate dihydrate)(1.33 g, 5 mmol), 2-아미노에탄티올 하이드로클로라이드(2-aminoethanethiol hydrochloride)(1.2 g, 12.5 mmol, Acros), 및 티오아세트아미드(thioacetamide)(0.47 g, 6.25 mmol, Sigma Aldrich)의 반응에 의해 제조되었다. 상기 수득된 양전하를 갖는 CdS QD은 음전하를 띠는 RuO₂ 나노시트의 콜로이드에 첨가되었고, 이에 의하여 RuO₂-CdS 나노하이브리드의 합성을 유도하였다. CdS QD의 첨가 후, RuO₂ 나노시트의 응집이 발생되었다. 상온에서 반응시킨 후, 분말형 침전물은 원심분리에 의해 회수되었고, 증류수와 에탄올로 충분히 세척된 후 건조되었다. 투명한 상등액이 수득되었으며, 이것은 상기 전구체 분산액에서 모든 콜로이드 입자가 상기 수득된 나노하이브리드로 혼입(incorporate)된 것을 의미한다.

[0044] <특성 분석>

[0045] 본 실시예의 물질의 결정 구조는 분말 X-선 회절(XRD) 분석(Rigaku, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, 25°C)에 의해 연구되었다. 본 실시예의 나노하이브리드의 결정 모폴로지 및 하이브리드 구조는 JEOL JSM-6700F 기기를 사용하여 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM)으로 조사되었다. 에너지 분산형 분광기(EDS)-원소 맵핑 분석이 FE-SEM 장치가 장착된 에너지-분산형 X-선 분광기를 이용하여 나노하이브리드의 공간 원소 분포(spatial elemental distribution)를 조사하기 위해 사용되었다. 본 실시예 물질들의 하이브리드 구조는 고해상도 투과전자현미경(HR-TEM)을 이용하여 관찰되었다. 본 실시예의 나노하이브리드의 표면적 및 기공 구조는 Micromeritics ASAP 2020 기기를 사용하여 77 K 에서 N₂ 흡착-탈착 등온선 측정을 이용하여 결정하였다. 상기 물질의 기공 및 표면은 진공 하에서 8 시간 동안 150°C에서 탈기(degassing)함으로써 활성화되었다. 상기 나노하이브리드의 화학적 결합 특성은 Pohang Accelerator Laboratory(PAL, Pohang, Korea)에서 빔 라인(beam line) 10C에서 설치된 확장된 X-선-흡수 미세 구조(extended X-ray-absorption fine-structure, EXAFS) 장비를 이용하여 Ru K-edge 및 Ag K-edge에서 X-선-흡수 에지-근처 구조(X-ray absorption near-edge structure, XANES) 분석을 이용하여 연구되었고, 여기에서 싱크로트론(synchrotron) 전자 빔의 전압 및 전류는 각각 3.0 V 및 300 mA였다. 상기 XANES 스펙트럼은 불활성의 실리콘 오일을 이용하여 테이프 상에 제조된 박막에 대하여 가스-이온화 검출기를 사용하여 투과 모드에서 측정되었다. 상기 모든 데이터는 포커싱 미러 없이 Si(111) 단결정 모노크로메이터(monochromator)를 사용하여 상온에서 수집되었다. 본 실시예의 모든 XANES 스펙트럼은 Ru 또는 Ag 금속 호일(foil)을 동시에 측정함으로써 에너지-기준화 되었다. Ifeffit(1.2.9. 버전) 프로그램이 상기 스펙트럼의 백그라운드 보정 및 표준화를 위해 사용되었다. 본 실시예 물질의 전자적 구조는 확산 반사 UV-vis 및 광발광(PL) 분광기를 이용하여 측정되었다.

[0047] <광촉매 반응성 시험>

[0048] 본 실시예의 나노하이브리드의 광촉매 활성은 Newport Xe 램프(450 W), Hg 램프(450 W), 및 Xe 램프(300 W)를 각각 사용하여 가시광-유도된 메틸렌 블루(methylene blue, MB) 분해 및 O₂와 H₂ 가스의 생성을 측정하였다. MB 분해를 위해, 광학 컷-오프 필터(cut-off filter)($\lambda > 420 \text{ nm}$)가 UV 광 및 적외선을 제거하기 위해 사용되었고, 상기 광촉매(20 mg)가 2.5 mM MB 용액(30 mL)에 용해되었다. O₂의 생성 시험을 위해, 2 M NaNO₂ 용액 필터($\lambda > 400 \text{ nm}$)가 UV 광 및 적외선 제거를 위해 사용되었고, 정공 및 전자 제거제의 역할을 위해서, 0.02 M

AgNO₃ 수용액 400 mL에서 상기 광촉매(200 mg)가 분산되었다. H₂ 생성 시험의 경우, 광학 컷-오프 필터(? > 420 nm)가 사용되었고, 0.1 M 황화나트륨 및 0.02 M 아황산 나트륨의 혼합 용액이 정공 및 전자 제거제로서 사용되었다. 상기 시험 전, 상기 분산액은 10 분 동안 아르곤을 이용하여 완전히 탈기되었다. 생성된 H₂ 및 O₂ 가스의 양은 가스 크로마토그래피(Shimadzu GC-2014)를 이용하여 결정되었다.

<분석 결과>

1. RuO₂-Ag₃PO₄ 나노하이브리드의 분말 XRD 분석

박리-결정 성장 전략이 RuO₂ 함량 변동을 이용하여 RuO₂-Ag₃PO₄ 나노하이브리드의 합성을 위해 사용되었다. 도 1의 (a)를 참조하면, Ag⁺ 양이온이 음전하를 띠는 RuO₂ 나노시트의 표면 상에 흡착되었고, 이것은 인산 이온과의 반응을 통해 Ag₃PO₄의 결정 성장으로 이어졌다. RuO₂ 나노시트의 함량 효과를 연구하기 위해서, 상기 나노하이브리드의 중량에 대하여, 0.025 wt%, 0.05 wt%, 0.075 wt%, 및 0.1 wt%의 RuO₂가 적용되었다. 수득된 나노하이브리드 물질은 각각 RA025, RA05, RA075, 및 RA1로서 나타났다.

도 1의 (b)에 도시된 바와 같이, 본 실시예의 모든 RuO₂-Ag₃PO₄ 나노하이브리드는, 기준 Ag₃PO₄와 같이, 체심입방 구조 은 오르쏘포스페이트 상(silver orthophosphate phase)(JCPDS no. 06-050)의 전형적인 XRD 피크를 나타냈다. 이러한 발견은 본 실시예의 나노하이브리드 물질에서 Ag₃PO₄ 상(phase)의 형성을 확인할 수 있었다. 최소자승법(least-squares fitting) 분석에 따르면, 상기 RuO₂ 나노시트와의 혼성화는 Ag₃PO₄ 화합물의 격자 파라미터에서 어떠한 상당한 변화를 야기하지 않았다. 또한 (211) 반사의 피크 너비를 이용한 Scherrer 식에 기반한 입자 크기 계산은 본 실시예의 모든 나노하이브리드 및 기준 Ag₃PO₄가 몇 백 나노미터의 유사 입자 크기를 갖는다는 것을 명확하게 나타냈다. 이러한 발견은 인산염의 결정 성장에 대한 RuO₂ 나노시트를 이용한 혼성화의 약한 영향을 나타냈다. 도 1의 (b)에 나타난 바와 같이, 본래 Na_{0.2}RuO₂ 물질은 낮은 각도 영역에서 잘 발달된 (001) 반사를 나타냈고, 이것은 질서 정연한 층상 구조의 형성을 나타냈다. 반대로, 본 실시예의 나노하이브리드의 XRD 패턴에서 층상 RuO₂ 상의 Bragg 반사는 나타나지 않았다. 이것은 층상 RuO₂의 상 분리 없이 상기 RuO₂-Ag₃PO₄의 격자에서 박리된 RuO₂ 나노시트의 우수한 분산을 강하게 나타냈다.

2. RuO₂-Ag₃PO₄ 나노하이브리드의 FE-SEM, HR-TEM, EDS-원소 맵핑, 및 N₂ 흡착-탈착 등은 분석

도 2의 (a) 내지 (f)의 FE-SEM 이미지에 나타난 바와 같이, 동결-건조된 RuO₂ 물질은 매우 얇은 RuO₂ 나노시트의 다공성 스택킹(stack) 구조를 나타내지만, 기준 Ag₃PO₄ 물질에 대하여는 구형 입자가 관찰되었다. 유사하게, 본 실시예의 모든 나노하이브리드는 수백 나노미터 크기를 갖는 구형의 Ag₃PO₄ 입자를 포함하였다. 면밀한 관찰은 이러한 Ag₃PO₄ 입자가 RuO₂ 2D 나노시트의 평평한 표면 상에 고정된 것을 나타냈으며, 이것은 이러한 두 물질의 혼성화를 확인하였다. 상기 RuO₂ 나노시트 상에 Ag₃PO₄ 나노입자의 고정화는, 도 3의 (a)에 나타난 바와 같이, HR-TEM 분석에 의해 증명되었다. 상기 인산염의 격자 무늬는 RuO₂ 나노시트 상에 고정된 Ag₃PO₄ 나노입자의 이미지에서 확인할 수 있었고, 이것은 밀접하게 커플링된 RuO₂-Ag₃PO₄의 형성을 명백하게 증명하였다.

Ag₃PO₄ 나노입자와 RuO₂ 나노시트의 나노규모의 혼합은 EDS-원소 맵핑 분석에 의해 교차-확인되었다. 도 3의 (b)에 나타난 바와 같이, 모든 Ru, Ag, P, 및 O 원소들은 본 실시예의 나노하이브리드의 전체에 걸쳐 균일하게 분포되어 있다. 이러한 발견은 Ag₃PO₄와 RuO₂ 나노시트의 균일한 혼성화에 대한 강력한 증거를 제공하였다.

N₂ 흡착-탈착 등은 분석은 다공성 연구를 위해 본 실시예의 RuO₂-Ag₃PO₄ 나노하이브리드에서 수행되었다(도 11). 상기 분석에서 모든 물질은 그들의 거의 기공이 없는 특성을 나타내는 무시할만한 이력현상(hysteresis)을 갖는 약한 N₂ 흡착만을 나타냈다. Brunauer-Emmett-Teller(BET) 기반 표면적 계산에 따르면, 본 실시예의 모든 나노

하이브리드는 1 m g^{-1} 의 작은 표면적을 갖고, 이것은 Ag_3PO_4 의 표면적과 유사하였다. RuO_2 나노시트는 1 wt% 미만의 매우 낮은 함량으로 인하여, RuO_2 나노시트의 혼입은 혼성화된 인산염의 다공성 및 표면적에 대하여 거의 영향을 미치지 않았다.

[0060] 3. $\text{RuO}_2\text{-Ag}_3\text{PO}_4$ 나노하이브리드의 XANES 분석

[0061] 도 4의 좌측 도면은 본래의 $\text{Na}_{0.2}\text{RuO}$, RuO , 및 Ru 금속과 비교하여 $\text{RuO}_2\text{-Ag}_3\text{PO}_4$ 나노하이브리드의 Ru K-edge XANES 스펙트럼을 나타낸다. 본 실시예의 모든 나노하이브리드는 Ru 이온의 4 가 산화 상태를 나타내는 비교예인 RuO_2 와 거의 동일한 에지(edge) 위치를 나타냈다. 상기 피크의 위치는 본 실시예의 나노하이브리드 및 비교예 RuO_2 에 대하여 유사했으며, 이것은 상기 모든 물질들에 대하여, 이러한 물질들의 Ru^{4+} 산화 상태를 확인하였다. 쌍극자-허용 $1s \rightarrow 4p$ 전이로서 할당되는 두 주요-에지 피크 A 및 B가 관찰되었다. 상기 주요-에지 형태의 전체적인 스펙트럼 특징은 본 실시예의 나노하이브리드 및 상기 층상 $\text{NaO} \cdot 2\text{RuO}_2$ 에 대하여 매우 유사하였고, 이것은 Ag_3PO_4 와 혼성화 후에 RuO_2 나노시트의 층상 구조의 유지를 나타냈다.

[0062] 도 4의 우측 도면은 Ag 금속, Ag_3PO_4 , AgNO_3 , 및 Ag_2O 와 비교하여 $\text{RuO}_2\text{-Ag}_3\text{PO}_4$ 나노하이브리드의 Ag K-에지 XANES 스펙트럼의 그래프이다. 본 실시예의 모든 나노하이브리드는 벌크 Ag_3PO_4 의 특징과 전체적으로 거의 동일한 스펙트럼 특징을 나타냈으며, 이것은 비교예 AgNO_3 , Ag_2O , 및 Ag 금속의 특징과 명백하게 상이하였다. 상기 발견은 RuO_2 나노시트의 표면 상에 흡착된 Ag^+ 와 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ 의 반응을 통한 인산은 상의 형성을 강조하였다. 또한, 상기 RuO_2 나노시트와의 혼성화는 Ag_3PO_4 의 화학 결합 특성에 현저한 영향을 미치지 않았다.

[0064] 4. $\text{RuO}_2\text{-Ag}_3\text{PO}_4$ 나노하이브리드의 확산 UV-vis 및 PL 분석

[0065] 본 실시예의 나노하이브리드에서 Ag_3PO_4 와 RuO_2 의 전자 커플링은 확산 반사 UV-vis 및 PL 분광법으로 관찰되었다. 확산 반사 UV-vis 스펙트럼으로부터, 본 실시예 물질의 밴드갭 에너지는 α/S 흡수 계수의 선형 내삽법(linear interpolation)에 의해 결정되었다. 도 5의 (a)에 나타낸 바와 같이, 기준예 Ag_3PO_4 는 약 1.2 eV의 밴드갭 에너지를 나타냈으며, 이것은 가시광 집광 능력을 갖는 반도체 특성을 나타낸다. 반면, 흡수 에지가 층상 $\text{Na}_{0.2}\text{RuO}_2$ 에 대하여 관찰되지 않았으며, 이것은 그것의 금속성 특성을 나타낸다. RuO_2 나노시트와의 혼성화에서, 인산은의 에지 에너지의 현저한 이동은 없었다. 그러나, RuO_2 나노시트의 함량이 더 증가함에 따라 가시광의 흡수는 증가하였으며, 이것은 $\text{RuO}_2\text{-Ag}_3\text{PO}_4$ 나노하이브리드의 격자에서 금속성 나노시트의 성공적인 혼입을 확인하였다.

[0066] 도 5의 (b)는 본 실시예의 나노하이브리드 및 일부 비교예의 PL 스펙트럼을 나타낸다. 350 nm의 여기 파장을 이용한 혼성화되지 않은 Ag_3PO_4 의 PL 신호는 RuO_2 나노시트와의 혼성화에 따라 감소되었으며, 이것은 전자-정공 재결합의 현저한 감소를 나타낸다. 본 실시예의 나노하이브리드에서 RuO_2 나노시트의 혼입의 함량이 더 커질수록, 상기 PL 신호는 더 감소되었다. 상기 관찰은, Ag_3PO_4 에서 RuO_2 로의 전자 전달에 대한 증거로서 설명될 수 있으며, 이것은 여기된 전자와 정공의 공간 분리 및 결과적으로 혼성화에 따른 그들의 재결합의 감소를 야기하였다. 도 5의 (c)에 나타낸 바와 같이, 금속성 RuO_2 종의 페르미(fermi) 준위는 Ag_3PO_4 의 전도대(conducting band, CB)와 비교하여 더 낮은 에너지에 위치하였다. 그러므로, Ag_3PO_4 성분에서 광생성된 전자는 RuO_2 나노시트의 밴드 내로 이동할 수 있었다. 상기 전자와 정공의 분리의 결과는 혼성화에 따른 PL 강도의 관찰된 저하의 원인이 되었다. 상기 결과는 RuO_2 나노시트의 함량이 증가함에 따라 더 현저해진다.

[0068] 5. $\text{RuO}_2\text{-Ag}_3\text{PO}_4$ 나노하이브리드의 광촉매 활성 시험

[0069] 박리된 RuO₂ 나노시트와의 혼성화에 따른 인산은의 광촉매 활성의 증가는 O₂ 가스의 가시광 유도 생성과($\lambda > 400 \text{ nm}$) 유기 MB 분자의 가시광 유도 분해($\lambda > 420 \text{ nm}$) 관찰함으로써 연구되었다. 도 6의 (a)에 나타난 바와 같이, 본 실시예의 모든 나노하이브리드는 혼성화되지 않은 Ag₃PO₄의 광촉매 활성 보다 O₂ 생성에 대해 더 높은 광촉매 활성을 나타내었다. 본 실시예의 물질들 중에서, 중간생성물 RuO₂/Ag₃PO₄ 비율을 갖는 RA075 나노하이브리드는 혼성화되지 않은 Ag₃PO₄의 광촉매 활성($0.597 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$)보다 훨씬 더 높은 $0.975 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ 의 속도(rate)를 갖는 가장 높은 광촉매 활성을 가졌다. 최적의 RuO₂ 함량을 초과한 RuO₂ 나노시트의 추가 혼입은 상기 나노하이브리드의 광촉매 활성을 감소시켰는데, 많은 양의 금속성 RuO₂ 종(species)이 반도체성 Ag₃PO₄에 의한 효율적인 광 흡수를 방해하기 때문이다. 상기 관찰된 본 실시예의 나노하이브리드의 증가된 광촉매 활성은, 상기 PL 결과에 의해 증명된 것과 같이, 전자와 정공의 재결합 감소에 기인되었다. 비교를 위하여, 0.05 wt%의 rG-O(reduced graphene oxide)가 혼합된 그래핀-기반 rG-O-Ag₃PO₄ 나노하이브리드가 제조되었고, 이것의 광활성 특성이 RA05 나노하이브리드(도 12 내지 도 14)와 비교되었다. rG-O-Ag₃PO₄ 나노하이브리드의 형성은 분말 XRD 분석에 의해 확인되었다(도 13). PL 분석에 따르면, 상기 rG-O를 이용한 혼성화는 Ag₃PO₄의 PL 신호의 감소를 또한 유도하였으며, 이것은 RuO₂ 나노시트를 이용한 혼성화에서 PL 감소 보다 덜 현저하였다(도 14). 상기 결과는 rG-O와 Ag₃PO₄의 전자적 커플링이 RuO₂와의 커플링보다 더 약하다는 것을 명백하게 나타냈으며, 이것은 혼성화 매트릭스로서 RuO₂ 나노시트의 더 우수한 역할을 나타냈다. 도 6의 (b)에 도시된 바와 같이, rG-O-Ag₃PO₄ 나노하이브리드는 RA05 나노하이브리드보다 가시광-조사된 O₂ 생성에 대하여 훨씬 더 낮은 광촉매 활성을 나타냈으며, 이것은 rG-O 나노시트에 대하여 전도성 첨가제로서 RuO₂ 나노시트의 우수한 역할을 강조하였다.

[0070] 도 6의 (b)에 나타난 바와 같이, RuO₂-Ag₃PO₄ 나노하이브리드의 향상된 광촉매 활성은 가시광-유도된 MB 분해의 시험에 의해 추가로 증명되었다. 본 실시예의 모든 RuO₂-Ag₃PO₄ 나노하이브리드는 가시광의 조사 하에서 짧은 시간 동안 MB 농도의 효과적인 감소를 유도할 수 있었다. 상기 나노하이브리드 물질들의 광촉매 활성은 혼성화되지 않은 Ag₃PO₄ 보다 훨씬 더 높았고, RuO₂ 나노시트를 이용한 혼성화된 인산은의 광촉매 활성에 대한 유의한 효과를 나타냈다. 이것은 RuO₂ 함량이 증가함에 따라 Ag₃PO₄의 광촉매 활성의 점진적인 향상에 의해 더 증명되었다.

[0071] 본 실시예에 따른 나노하이브리드의 광안정성은 MB 분해에 대한 3 개의 연속적 광촉매 시험에 의해 실험되었다. 도 7에 도시된 바와 같이, RA05 나노하이브리드는 연속적인 광촉매 시험에 대하여 광촉매 활성의 무시할만한 감소도 나타내지 않는다. 반면, 혼성화되지 않은 인산은은 뚜렷한 광촉매 활성의 감소를 나타냈으며, 이것은 RuO₂ 나노시트를 이용한 혼성화에 따른 Ag₃PO₄의 광촉매 안정성의 향상을 명백하게 증명하였다. 실제, 인산은은 Ag⁺ 이온의 금속성 Ag⁰ 종으로의 환원 때문에 심각한 광부식이 발생하였다.

[0072] 도 5의 (c)에 나타난 바와 같이, Ag₃PO₄의 CB에서 광여기된 전자들은 RuO₂의 빈 전자 상태로 이동할 수 있었는데, 이것은 인산은 종의 광환원 뿐만 아니라 전자-정공 재결합을 방지하는 것에서 효과적이었다. 본 실시예의 실험적 발견에 기초하여, RuO 나노시트를 이용한 혼성화는 혼성화된 반도체의 광촉매적 활성을 향상시키는 것뿐만 아니라 광안정성을 향상시키는 것에서도 상당히 효과적이었다.

[0074] 6. RuO₂-CdS 나노하이브리드의 분말 XRD 및 TEM/EDS-원소 맵핑

[0075] 반도체의 광촉매 활성을 향상시키는 것에서 RuO₂ 나노시트를 이용한 혼성화의 범용적 장점을 규명하기 위해서, RuO₂-CdS 나노하이브리드는, 0.5 wt%의 RuO₂를 Ag₃PO₄와 혼합하여 제조된 음이온성 RuO₂ 나노시트와 양이온성 CdS QDs 사이의 정전기적으로 유도된 자기-조립에 의해 합성되었다. 도 8의 (a)는 RuO₂-Ag₃PO₄ 나노하이브리드 및 전구체 CdS의 분말 XRD 패턴을 나타낸다. RuO₂-Ag₃PO₄ 나노하이브리드와 유사하게, 본 실시예의 RuO₂-CdS 나노하이브리드는 육방정계(hexagonal)의 CdS 상(JCPDS no. 41-1049)의 뚜렷한 브래그(Bragg) 반사를 나타냈지만, 층상 RuO₂ 상은 어떠한 반사도 나타내지 않았다. RuO₂-관련 XRD 피크는 층상 루테튬 산화물 상의

분리 없이, 박리된 RuO_2 나노시트의 균일한 분산에 대한 증거로서 해석될 수 있었다. 비교예로서, 0.5 wt%의 rG-O를 포함하는 rG-O-CdS 나노하이브리드가 RuO_2 -CdS 나노하이브리드와 rG-O-CdS 나노하이브리드의 광촉매적 활성을 비교하기 위해 합성되었다. 상기 수득된 rG-O-CdS 나노하이브리드는 RuO_2 -CdS 나노하이브리드와 유사한 XRD 패턴을 나타내었으며, 이것은 rG-O와 CdS 종간의 균일한 혼성화를 나타낸다(도 13).

[0076] CdS QDs 및 RuO_2 나노시트의 나노규모의 혼합은 TEM/EDS-원소 맵핑 분석에 의해 교차-확인되었다. 도 8의 (b)에 나타낸 바와 같이, 모든 Cd, S, Ru, 및 O 원소들은 본 실시예의 나노하이브리드의 전체에 걸쳐 균일하게 분산되었다. 상기 발견은 CdS QDs와 RuO_2 나노시트의 균일한 혼성화에 대한 강력한 증거를 제공한다.

[0078] 7. RuO_2 -CdS 나노하이브리드의 확산 반사 UV-vis 및 PL 분석

[0079] RuO_2 /rG-O 나노시트와 CdS QD의 전자적 커플링은 확산 반사 UV-vis 및 PL 분광기로 연구되었다. 도 9의 (a) 및 (b)는 RuO_2 -CdS 및 rG-O-CdS 나노하이브리드의 확산 반사 UV-vis 및 PL 스펙트럼을 나타낸다. 상기 두 개의 나노시트의 혼성화는 CdS의 밴드갭 에너지에서 어떠한 상당한 변화를 야기하지는 않았지만, 가시광 흡수의 현저한 향상을 야기하였으며, 이것은 RuO_2 금속성 나노시트와 rG-O의 혼입을 나타냈다. RuO_2 나노시트를 이용한 혼성화에 따라, 전구체 CdS의 PL 신호는 더 약해졌으며, 이것은 전자-정공 재결합의 현저한 감소를 명확하게 나타냈다. 도 10의 (a) 및 (b)에 나타낸 바와 같이, RuO_2 - Ag_3PO_4 나노하이브리드와 같이, CdS의 CB로부터 RuO_2 나노시트의 비어있는 전자 상태로의 전자 전달이 발생하였다. 광여기된 전자 및 정공의 공간 상의 후속되는 분리는 상기 혼성화에 따라 PL 신호의 감소를 유도하였다. 유사하게, CdS의 PL 신호는 rG-O를 이용한 혼성화 후에 더 약해졌다(도 14). 그러나, rG-O-CdS 나노하이브리드의 PL 강도는 여전히 RuO_2 -CdS 나노하이브리드보다 더 강하였다. 이것은 rG-O와의 커플링 보다 RuO_2 나노시트와의 CdS의 전자적 커플링이 더 효과적이라는 강력한 증거를 제공하였으며, 이것은 그래핀에 비하여 혼성화 매트릭스로서 RuO_2 나노시트의 우수한 역할을 나타냈다.

[0081] 8. RuO_2 -CdS 나노하이브리드의 광촉매적 활성 시험

[0082] 도 10의 (b)에 나타낸 바와 같이, RuO_2 -CdS 나노하이브리드는 가시광-유도된 H_2 생성을 위한 광촉매로서 적용되었고, 전구체 CdS QD 및 rG-O-CdS 나노하이브리드와 비교되었다. RuO_2 - Ag_3PO_4 나노하이브리드의 경우와 같이, RuO_2 -CdS 나노하이브리드는 가시광-유도된 H_2 생성을 위한 전구체 CdS QD 보다 훨씬 더 높은 광촉매적 활성을 나타냈으며, 이것은 반도체 나노결정의 광촉매 성능에 대한 RuO_2 나노시트의 혼입의 범용적 유리한 효과를 명백하게 나타냈다. 상기 rG-O를 이용한 혼성화 또한 CdS의 광촉매적 활성의 향상을 야기하였다. 그러나, 그래핀의 긍정적 효과는 RuO_2 나노시트 보다 더 약하였으며, 이것은 rG-O 나노시트 보다 RuO_2 나노시트의 우수한 역할을 확인할 수 있었다.

[0083] 추가적으로, RuO_2 나노시트를 이용한 혼성화에 따른 CdS의 광안정성의 증가가 가시광의 조사에 따라 PL 신호의 시간-의존적 변화를 조사함으로써 관찰되었다. 도 10의 (c)에 나타낸 바와 같이, 본 실시예의 RuO_2 -CdS 나노하이브리드는 전구체 CdS의 감소보다 훨씬 더 약한, PL 강도의 무시할만한 감소를 나타냈으며, 이것은 RuO_2 나노시트를 이용한 혼성화에 따른 CdS의 향상된 광안정성을 강조하였다. rG-O-CdS 나노하이브리드의 PL 감소는 RuO_2 -CdS 나노하이브리드의 PL 감소 보다 더 현저하였으며, 이것은 CdS QD를 위한 광부식에 대한 안정화제로서 rG-O의 덜 효과적인 역할을 나타냈다. 본원의 발견은 박리된 RuO_2 나노시트가 다양한 반도체 무기 고체의 광촉매 활성을 향상시키기 위한 효율적인 첨가제로서 작용할 수 있다는 것을 강조하였다.

[0085] 본원에서, 반도체 물질의 광촉매 활성 및 광안정성을 향상시키기 위한 효과적인 방법으로서 금속성 RuO_2 나노시트를 전도성 고정화 매트릭스로서 이용한 혼성화가 채용되었다. 박리된 RuO_2 나노시트의 표면 상에서 Ag_3PO_4 를

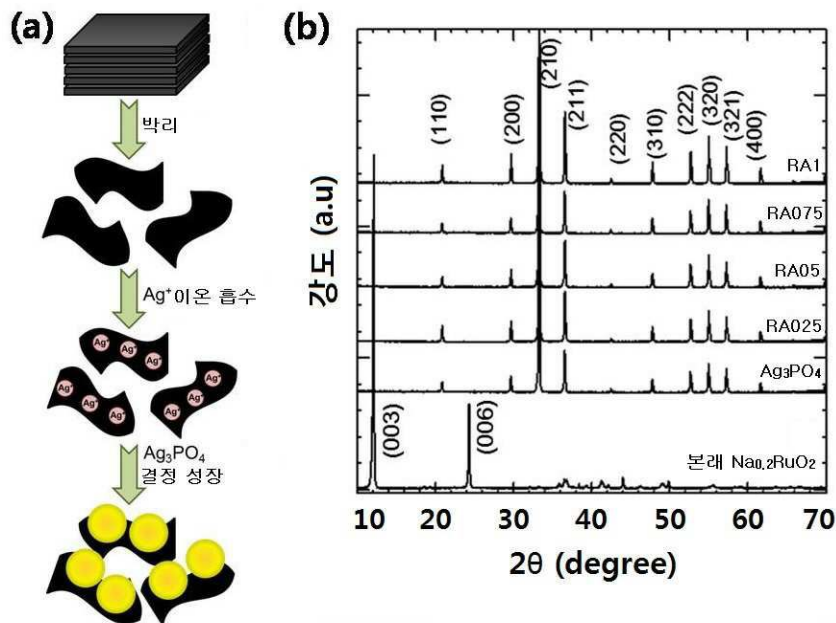
결정 성장시킴으로써 $\text{RuO}_2\text{-Ag}_3\text{PO}_4$ 나노하이브리드를 획득하였고, 반면, $\text{RuO}_2\text{-CdS}$ 나노하이브리드는 양이온성 CdS QD과 음이온성 RuO_2 나노시트의 정전기적으로 유도된 자기-조립에 의해 합성되었다. 루테늄 산화물을 이용한 혼성화는 Ag_3PO_4 및 CdS의 전자-정공 재결합 감소에 유용하다. 가장 중요한 것은 금속성 RuO_2 나노시트를 이용한 혼성화는 이러한 반도체 나노결정의 광촉매 활성 및 광안정성의 상당한 향상을 유도하며, 이것은 RuO_2 나노시트의 혼입의 범용적 장점을 강조하는 것이다. 본원의 결과는 상기 박리된 금속성 RuO_2 나노시트가 반도체 물질의 광촉매 활성을 최적화시키기 위한 전도성 경로, 전자 저장소, 및 공촉매(cocatalyst)로서 작용할 수 있다는 것을 명확하게 증명한다. RuO_2 첨가의 유익한 효과는 그래핀 첨가보다 훨씬 더 크며, 이것은 전도성 첨가제로서 RuO_2 나노시트의 효과임을 강조한다.

[0087] 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 수 있다.

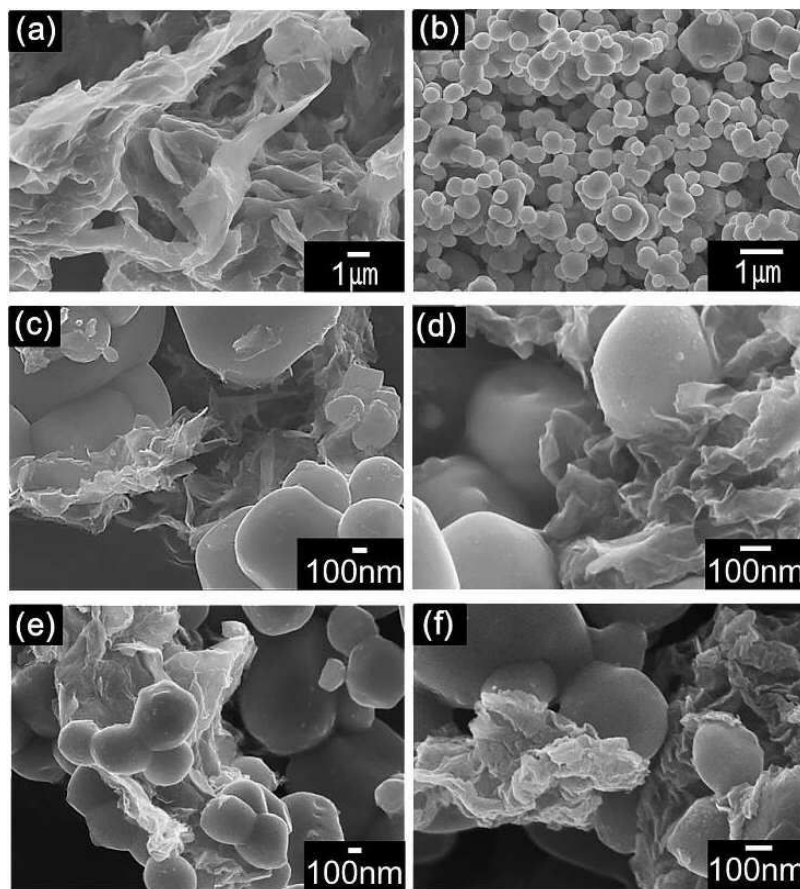
[0088] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

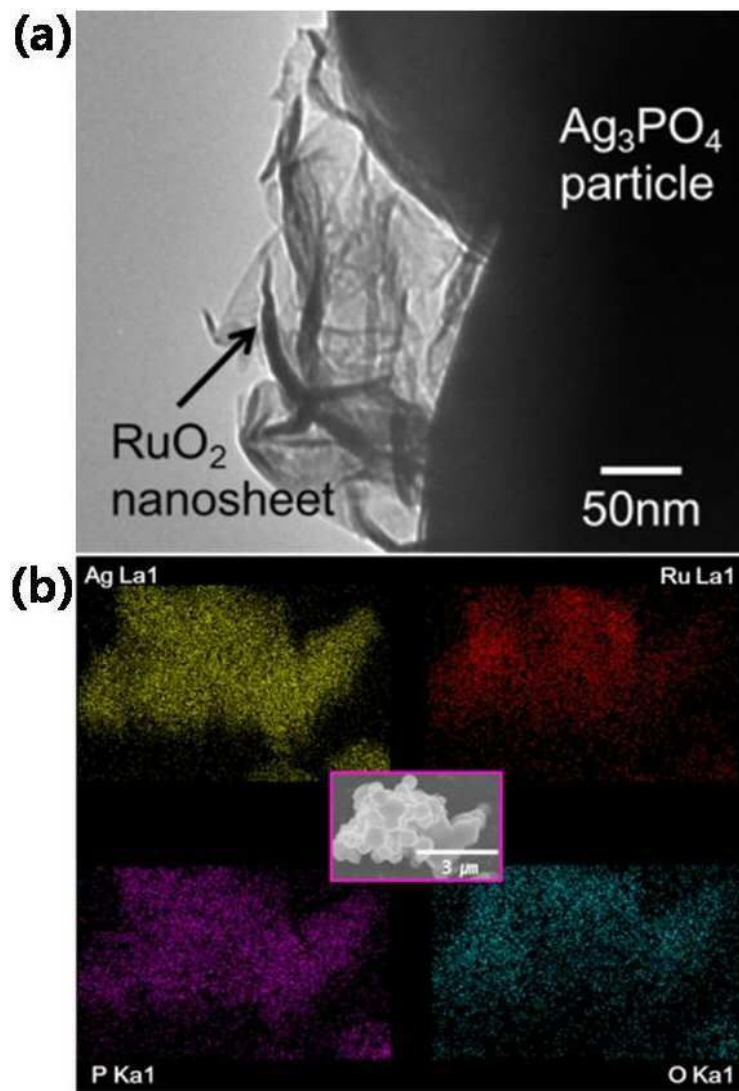
도면1



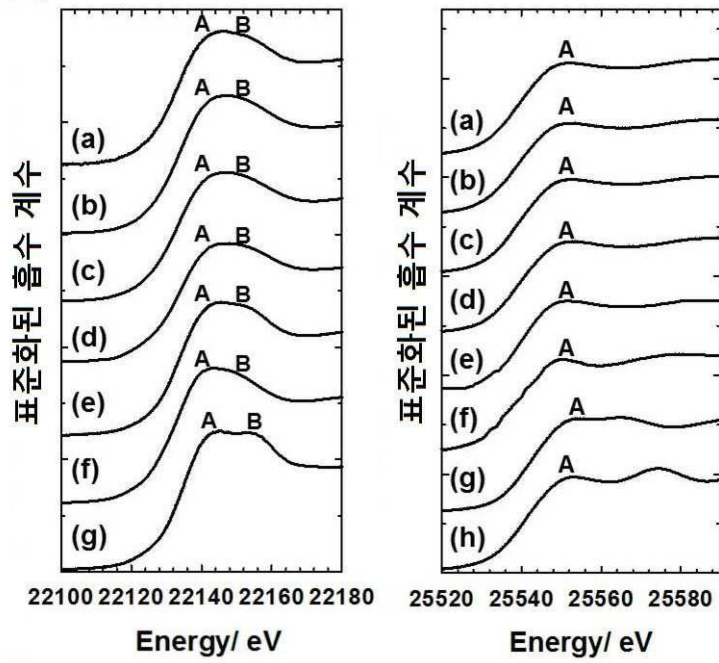
도면2



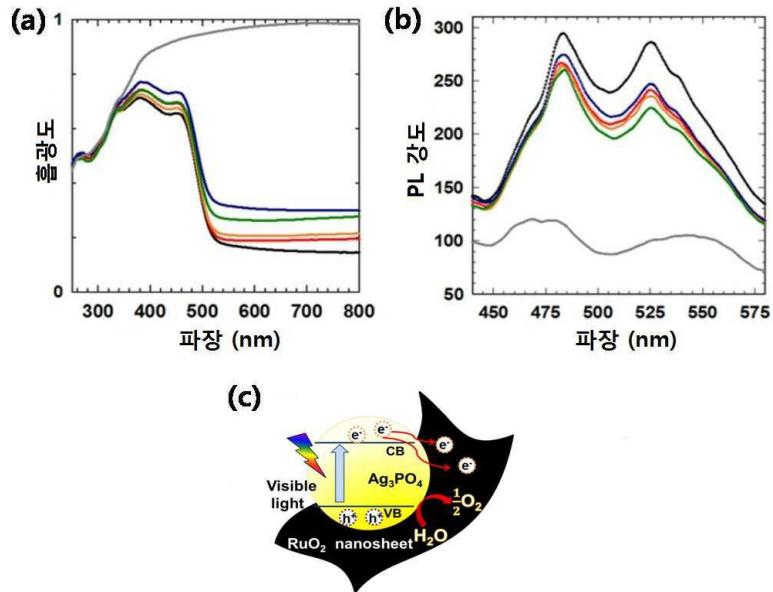
도면3



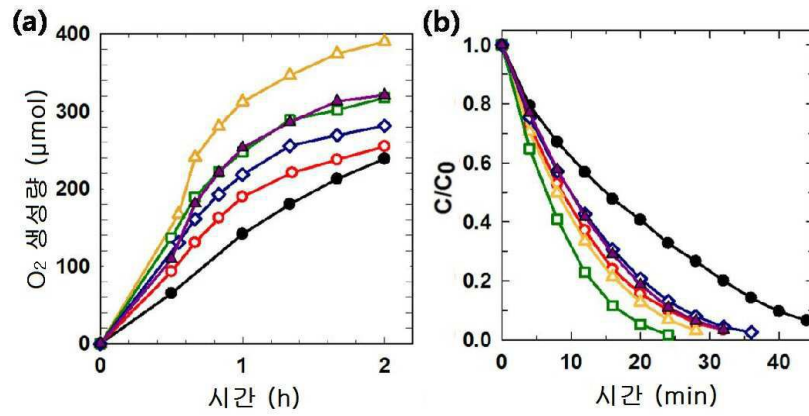
도면4



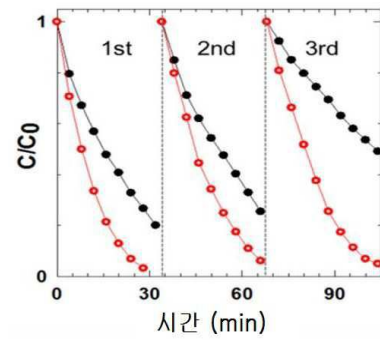
도면5



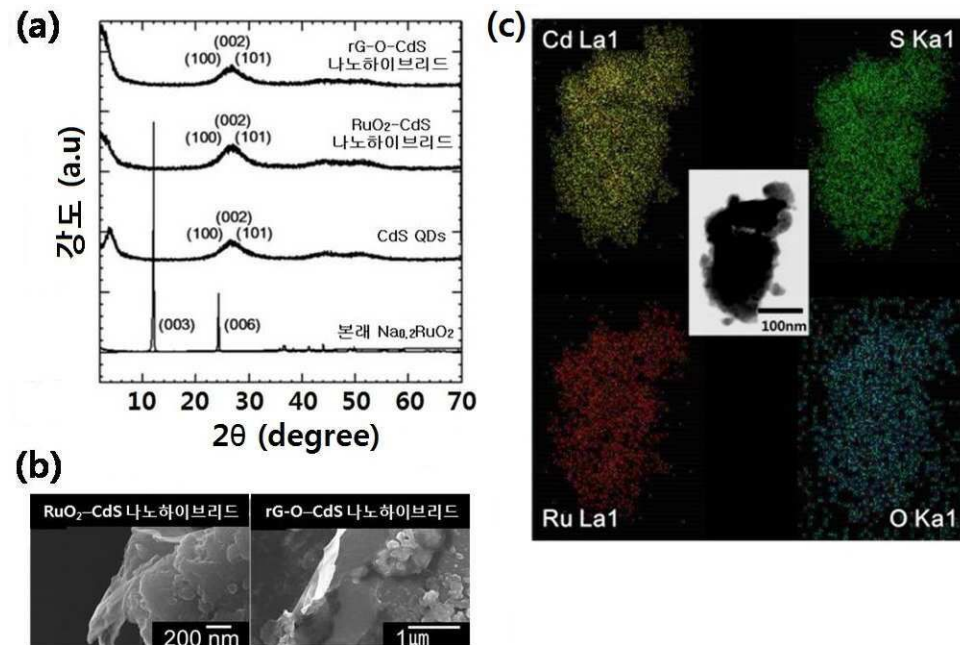
도면6



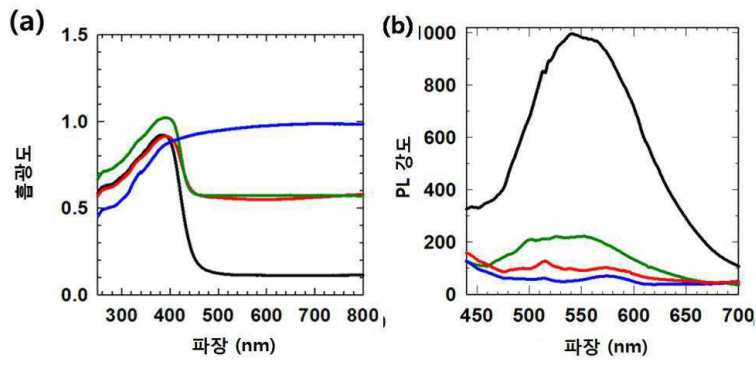
도면7



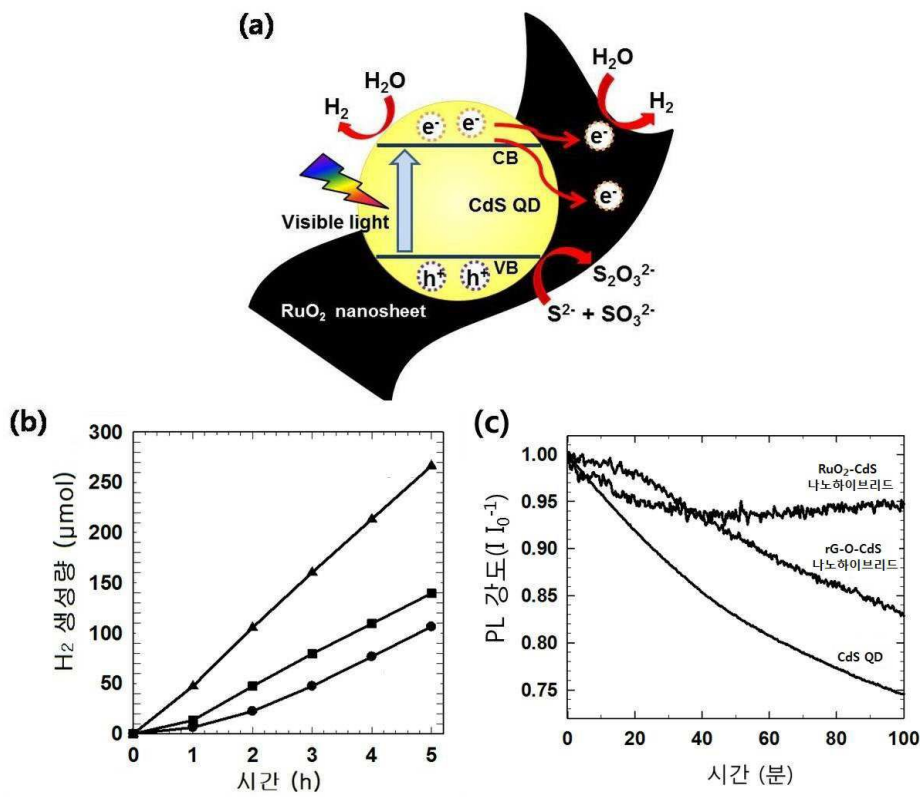
도면8



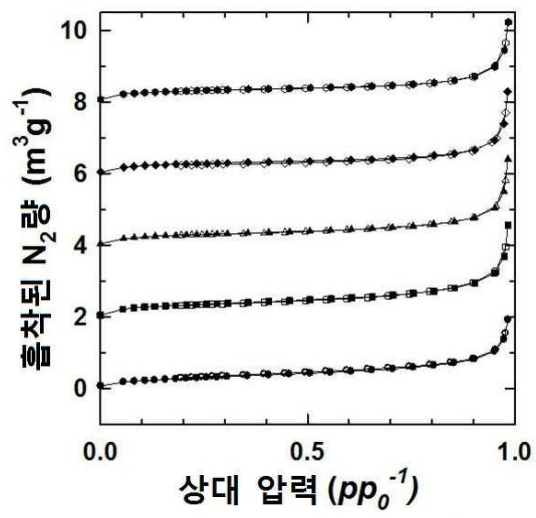
도면9



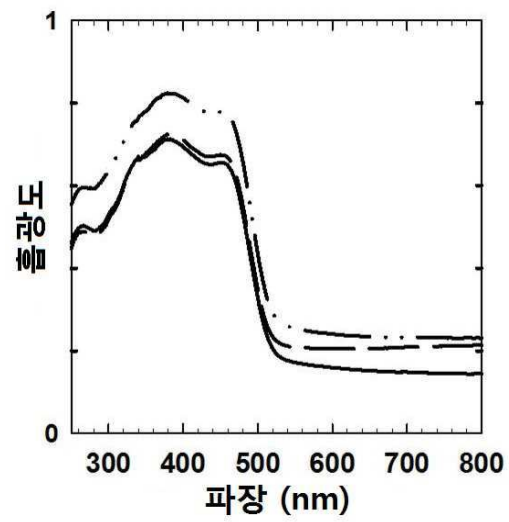
도면10



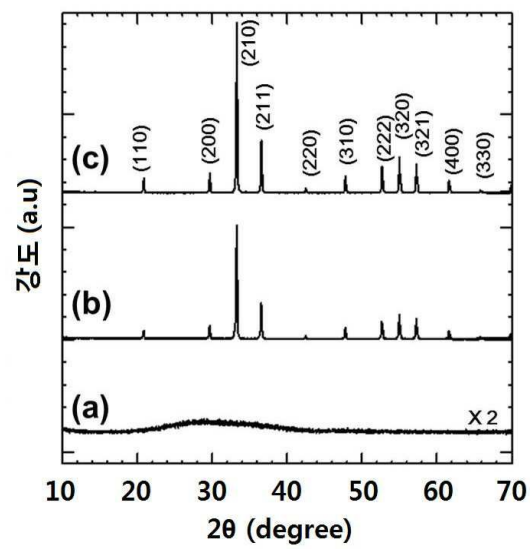
도면11



도면12



도면13



도면14

