



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0026688
(43) 공개일자 2017년03월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 35/00 (2006.01) *B01J 23/06* (2006.01)

B01J 23/52 (2006.01) *B01J 37/02* (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 35/004 (2013.01)

B01J 23/06 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0120194

(22) 출원일자 2015년08월26일

심사청구일자 2015년08월26일

(71) 출원인

울산대학교 산학협력단

울산광역시 남구 대학로 93(무거동)

(72) 발명자

웬치코아

울산 남구 대학로21번길

윤종원

울산광역시 남구 남중로94번길 25 401호 (삼산동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인다나

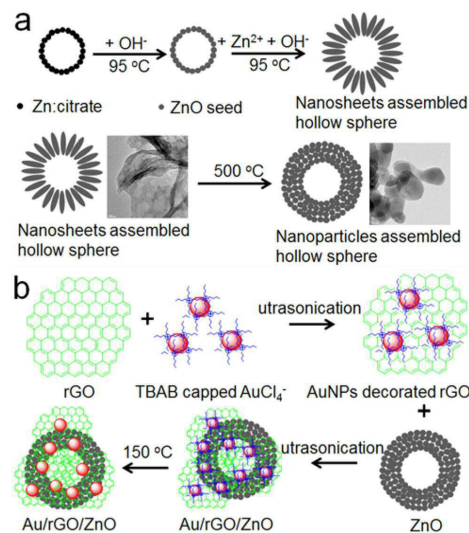
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 복합 중공 구체 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 복합 중공 구체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 제1금속 산화물 나노입자가 조립되어 형성된 셸 및 빈 공간으로 이루어진 코어 구조를 갖는 중공 구체; 중공 구체의 외표면을 둘러싸고 그래핀 화합물을 포함하는 랩핑층; 및 랩핑층에 분산되어 있는 제2금속 나노입자를 포함하는 복합 중공 구체를 제공한다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

B01J 23/52 (2013.01)

B01J 35/008 (2013.01)

B01J 35/0086 (2013.01)

B01J 37/0221 (2013.01)

(72) 발명자

최수민

울산광역시 남구 은월로2번길 7 102동 1401호 (옥
동, 옥동현대아파트)

한성홍

울산광역시 중구 강북로 123 101동 3203호 (옥교동, 태화강엑소디움)

명세서

청구범위

청구항 1

제1금속 산화물 나노입자가 조립되어 형성된 셀 및 빈 공간으로 이루어진 코어 구조를 갖는 중공 구체;
중공 구체의 외표면을 둘러싸고 그래핀 화합물을 포함하는 랩핑층; 및
랩핑층에 분산되어 있는 제2금속 나노입자를 포함하는 복합 중공 구체.

청구항 2

제1항에 있어서,
제1금속 산화물은 ZnO인 것을 특징으로 하는 복합 중공 구체.

청구항 3

제1항에 있어서,
그래핀 화합물은 환원된 그래핀 산화물인 것을 특징으로 하는 복합 중공 구체.

청구항 4

제1항에 있어서,
제2금속은 제1금속 산화물보다 일함수가 작은 금속인 것을 특징으로 하는 복합 중공 구체.

청구항 5

제1항에 있어서,
제2금속은 Au인 것을 특징으로 하는 복합 중공 구체.

청구항 6

제1항에 있어서,
복합 중공 구체의 표면적은 20 내지 50 m^2/g , 전하 이동 수명은 10 내지 100 ps, 전하 이동 효율은 60 내지 80%인 것을 특징으로 하는 복합 중공 구체.

청구항 7

제1항에 있어서,
복합 중공 구체는 광촉매로 사용되는 것을 특징으로 하는 복합 중공 구체.

청구항 8

제1금속 산화물의 나노시트가 조립된 중공 구체를 형성하는 제1단계;

어닐링을 통해 나노시트를 나노입자로 전환시켜 나노입자가 조립된 중공 구체를 형성하는 제2단계; 및

나노입자가 조립된 중공 구체의 외표면을 그래핀 화합물 및 제2금속 나노입자로 랩핑하는 제3단계를 포함하는 복합 중공 구체의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

제1단계에서 제1금속 전구체 및 시트레이트 화합물을 혼합한 후, 가스 형성제를 혼합하는 것을 특징으로 하는 복합 중공 구체의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

제1금속 전구체는 아세트산 아연이고, 시트레이트 화합물은 시트르산삼나트륨이며, 가스 형성제는 헥사메틸렌테트라민인 것을 특징으로 하는 복합 중공 구체의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

제2단계의 어닐링 온도는 200 내지 800℃인 것을 특징으로 하는 복합 중공 구체의 제조방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

제3단계는 그래핀 산화물을 합성한 후 환원시키는 단계, 제2금속 전구체와 양이온성 고분자를 환원된 그래핀 산화물과 혼합하여 랩핑제를 제조하는 단계, 나노입자가 조립된 중공 구체 및 랩핑제를 혼합하는 단계, 어닐링 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 중공 구체의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

제2금속 전구체는 사염화금산이고, 양이온성 고분자는 테트라-n-부틸암모늄 브로마이드인 것을 특징으로 하는 복합 중공 구체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 복합 중공 구체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 특히 금속/그래핀으로 랩핑된 나노입자 조립 중공 구체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 몇 년 동안에, 헤테로구조의 광촉매가 메틸렌 블루, 메틸 오렌지, 로다민 및 페놀과 같은 유기 오염물질의 광분해에서 크게 주목을 끌어왔다. 광촉매 셀의 원리는 전자-정공 쌍을 형성하는 조사된 광자의 흡수를 기반으로 하는데, 상기 쌍은 분리되고 계면을 가로질러 확산되어 표면에서 흡착된 물질과 반응한다. 여기된 전자-정공

쌍은 원자가 전자 띠끝에서 재결합할 수 있거나 트랩 부위(결함, 빈격자점)에서 포획될 수 있다. 따라서, 광유도 전하 이동의 향상은 광촉매 성능을 개선하는데 중요하다. 반도체에서 전하 이동을 개선하는 몇 가지 방법이 있다. 예를 들어, 반도체 표면에 장식된 금속 나노입자, 금속 산화물 또는 탄소 재료는 쇼트키(Schottky) 접촉을 통해 반도체에서 금속으로 전자 이동을 촉진하는데, 상기 접촉은 공촉매 재료로서 역할을 하거나 반도체 표면으로부터 전자를 쉽게 분리한다. TiO_2 , ZnO , CdS 및 ZnS 를 포함하는 반도체 광촉매는 특유의 전자 구조(충진된 가전자대 및 빈 전도대)로 인해 광유도 레독스 반응용의 우수한 재료로 알려졌고 물 및 공기 중에 있는 많은 유해 화합물의 분해에 사용되었다. 특히, 넓은 밴드 갭 반도체인 ZnO 는 풍부한 형태, 쉬운 합성, 저비용 및 무독성으로 인해 지속가능한 태양 에너지 수집 영역에서의 광촉매로서 폭넓게 연구되었다. 2차원 벌집 구조인 그래핀은 하이브리드 재료의 광전기 및 전기화학 활성을 개선하는데 우수한 재료로 알려졌다. 최근에, 환원된 그래핀 산화물(rGO) 기반의 복합재료 광촉매가 큰 관심을 받고 있는데, 상기 광촉매는 계면에서 전하 이동을 개선하고 표면에서 유기 오염물질에 대한 좋은 흡착 용량을 가지기 때문이다. 그래핀계 나노 복합재료는 다기능성 광촉매 성능의 개발에서 큰 잠재력을 갖는 것으로 보고되었다. 그래핀-반도체의 광촉매 활성의 향상은 강화된 계면 접촉 및 최적화된 계면 조성에 기인한다고 보고되었다. rGO/ ZnO 중공 구체를 제조하여 광전류 및 광촉매 활성을 향상시키기 위한 전하-캐리어 재결합의 억제 연구한 보고가 있었다. 그러나, 계면에서 효과적인 광유도 전하 이동을 위한 ZnO 중공 계층 구조를 갖는 Au/rGO/ ZnO 하이브리드의 광유도 특성에 대한 연구는 아직까지 보고된 바 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본 발명의 목적은 우수한 촉매 성능을 나타내는 복합 중공 구체 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0004] 본 발명은 상술한 목적을 달성하기 위해, 제1금속 산화물 나노입자가 조립되어 형성된 셸 및 빈 공간으로 이루어진 코어 구조를 갖는 중공 구체; 중공 구체의 외표면을 둘러싸고 그래핀 화합물을 포함하는 랩핑층; 및 랩핑층에 분산되어 있는 제2금속 나노입자를 포함하는 복합 중공 구체를 제공한다.

[0005] 본 발명에서 제1금속 산화물은 ZnO 일 수 있고, 그래핀 화합물은 환원된 그래핀 산화물일 수 있으며, 제2금속은 제1금속 산화물보다 일함수가 작은 금속으로서 Au일 수 있다.

[0006] 본 발명에 따른 복합 중공 구체의 표면적은 20 내지 50 m^2/g , 전하 이동 수명은 10 내지 100 ps, 전하 이동 효율은 60 내지 80%일 수 있다.

[0007] 본 발명에 따른 복합 중공 구체는 광촉매로 사용될 수 있다.

[0008] 또한, 본 발명은 제1금속 산화물의 나노시트가 조립된 중공 구체를 형성하는 제1단계; 어닐링을 통해 나노시트를 나노입자로 전환시켜 나노입자가 조립된 중공 구체를 형성하는 제2단계; 및 나노입자가 조립된 중공 구체의 외표면을 그래핀 화합물 및 제2금속 나노입자로 랩핑하는 제3단계를 포함하는 복합 중공 구체의 제조방법을 제공한다.

[0009] 본 발명의 제1단계에서 제1금속 전구체 및 시트레이트 화합물을 혼합한 후, 가스 형성제를 혼합할 수 있다.

[0010] 본 발명에서 제1금속 전구체는 아세트산 아연이고, 시트레이트 화합물은 시트르산삼나트륨이며, 가스 형성제는 헥사메틸렌테트라민일 수 있다.

[0011] 본 발명에서 제2단계의 어닐링 온도는 200 내지 800°C일 수 있다.

[0012] 본 발명에서 제3단계는 그래핀 산화물을 합성한 후 환원시키는 단계, 제2금속 전구체와 양이온성 고분자를 환원된 그래핀 산화물과 혼합하여 랩핑제를 제조하는 단계, 나노입자가 조립된 중공 구체 및 랩핑제를 혼합하는 단계, 어닐링 단계를 포함할 수 있다.

[0013] 본 발명에서 제2금속 전구체는 사염화금산이고, 양이온성 고분자는 테트라-n-부틸암모늄 브로마이드일 수 있다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따른 복합 중공 구체는 촉매 성능이 우수하며, 광촉매로서 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은 제조된(a) 및 500℃ 어닐링된(b) ZnO 중공 계층 구조의 TEM, HR-TEM 및 SAED 이미지, 다양한 온도에서 어닐링된 ZnO의 XRD 패턴(c), 정규화된 PL 스펙트럼(d) 및 확산 반사율 스펙트럼(e)이다.
- 도 2는 Au/rGO/ZnO 나노입자 조립 중공 구체(nPAHS)의 TEM 이미지이다.
- 도 3은 ZnO 중공 계층 구조의 합성(a) 및 Au/rGO/ZnO 하이브리드의 합성(b)을 개략적으로 예시한 것이다.
- 도 4는 GO (a) 및 rGO (b)의 XPS 측정 결과를 나타낸 것이다.
- 도 5는 Au/rGO-랩핑된 ZnO 중공 계층 구조의 SEM(a), BF-STEM(b, c), EDX(d), BF-STEM 및 EELS 화학적 맵핑(e), 고-해상도 BF-STEM 및 EELS 화학적 맵핑(f) 결과를 나타낸 것이다.
- 도 6은 Au 나노입자 장식 rGO의 AFM 이미지이다.
- 도 7은 ZnO, rGO/ZnO 및 Au/rGO/ZnO nPAHS의 UV-vis(a) 및 PL 스펙트럼(b), 그리고 380, 540, 650 및 760 nm에서 4개의 가우스-분해 피크로서 ZnO(c), rGO/ZnO(d) 및 Au/rGO/ZnO(e)의 정규화된 PL 방출을 나타낸 것이다.
- 도 8은 시간-분해 광발광 감쇠 프로파일의 모니터링된 피크를 나타낸 것이다.
- 도 9는 ZnO, rGO/ZnO 및 Au/rGO/ZnO nPAHS의 시간-분해 PL 감쇠 프로파일(a)(시스템 장치 응답 함수(IRF)를 기준으로 사용함), 그리고 ZnO 계면에서의 전자 이동(b)을 나타낸 것이다.
- 도 10은 ZnO, rGO/ZnO 및 Au/rGO/ZnO의 질소 흡착-탈착 등온선 및 BET 표면적을 나타낸 것이다.
- 도 11은 P25와 비교한 ZnO 샘플의 광촉매 성능(a), Au/rGO/ZnO의 반복적 광촉매 시험 결과(b), Au/rGO/ZnO의 광촉매 활성을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0017] 본 발명은 복합 중공 구체에 관한 것으로, 본 발명에서 구체는 완전한 구형뿐만 아니라, 구형에 가까운 물체도 포함하는 것으로 해석된다.
- [0018] 본 발명에 따른 복합 중공 구체는 중공 구체 및 이를 둘러싸는 랩핑층으로 구성될 수 있다. 복합 중공 구체의 직경은 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 0.1 내지 10 μm , 바람직하게는 0.5 내지 5 μm , 더욱 바람직하게는 1 내지 3 μm 일 수 있다.
- [0019] 중공 구체는 나노입자가 조립된 중공 구체로서, 코어-셸 구조를 가질 수 있다. 코어는 빈 공간으로 이루어지고, 셸은 나노입자가 조립되어 형성될 수 있다.
- [0020] 셸을 구성하는 나노입자는 제1금속 산화물로 이루어질 수 있다. 제1금속 산화물으로는 특별히 제한되지 않고 다양한 금속 산화물을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 ZnO를 사용할 수 있다. 제1금속 산화물 나노입자의 직경은 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 1 내지 500 nm, 바람직하게는 5 내지 300 nm, 더욱 바람직하게는 10 내지 100 nm일 수 있다.
- [0021] 셸의 두께는 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 중공 구체의 직경 대비 1 내지 70%, 바람직하게는 10 내지 50%일 수 있다. 코어는 빈 공간으로 이루어져서 중공 구체의 중공 구조를 형성한다. 중공 구체 중 중공이 차지하는 비율은 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 부피 비율로서 10 내지 90%, 바람직하게는 30 내지 70%일 수 있다.
- [0022] 랩핑층은 중공 구체의 외표면을 둘러싸는 층으로, 중공 구체를 전체적으로 또는 부분적으로 둘러쌀 수 있다. 랩핑층은 그래핀 화합물 및 제2금속 나노입자를 포함할 수 있다. 제2금속 나노입자는 랩핑층에 균일하게 분산되어 있을 수 있다. 랩핑층의 두께는 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 복합 중공 구체의 전체 직경 대비 0.1 내지 50%, 바람직하게는 1 내지 30%일 수 있다.
- [0023] 그래핀 화합물로는 환원된 그래핀 산화물을 사용할 수 있다. 제2금속으로는 제1금속 산화물보다 일함수가 작은 금속을 사용할 수 있고, 바람직하게는 Au를 사용할 수 있다. 제2금속 나노입자의 직경은 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 1 내지 300 nm, 바람직하게는 3 내지 100 nm, 더욱 바람직하게는 5 내지 50 nm일 수 있다.
- [0024] 복합 중공 구체에서 제2금속의 함량은 1 내지 50%, 바람직하게는 3 내지 30%, 더욱 바람직하게는 5 내지 20%일

수 있다. 복합 중공 구체에서 탄소 원자의 함량은 1 내지 50%, 바람직하게는 3 내지 30%, 더욱 바람직하게는 5 내지 20%일 수 있다.

[0025] 본 발명에 따른 복합 중공 구체의 표면적은 20 내지 50 m^2/g , 바람직하게는 25 내지 40 m^2/g 일 수 있다. 본 발명에 따른 복합 중공 구체는 무래핑 중공 구체 및 그래핀 화합물로 래핑된 중공 구체보다 큰 표면적을 갖는 것을 특징으로 한다.

[0026] 본 발명에 따른 복합 중공 구체의 전하 이동 수명은 10 내지 100 ps, 바람직하게는 20 내지 60 ps일 수 있다. 본 발명에 따른 복합 중공 구체는 무래핑 중공 구체 및 그래핀 화합물로 래핑된 중공 구체보다 짧은 전하 이동 수명을 갖는 것을 특징으로 한다.

[0027] 본 발명에 따른 복합 중공 구체의 전하 이동 효율은 60 내지 80%, 바람직하게는 65 내지 75%일 수 있다. 본 발명에 따른 복합 중공 구체는 무래핑 중공 구체 및 그래핀 화합물로 래핑된 중공 구체보다 높은 전하 이동 효율을 갖는 것을 특징으로 한다.

[0028] 본 발명에 따른 복합 중공 구체는 광촉매로 광촉매로 유용하게 사용될 수 있고, 예를 들어 수질 오염, 대기 오염, 토양 오염 등을 처리하는 분야에서 사용될 수 있으며, 메틸렌 블루 등과 같은 유기 오염물질을 광분해시킬 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 복합 중공 구체는 각종 광 디바이스에도 적용 가능하다.

[0029] 또한, 본 발명은 복합 중공 구체의 제조방법을 제공하는데, 본 발명의 제법은 제1금속 산화물의 나노시트가 조립된 중공 구체를 형성하는 제1단계; 어닐링을 통해 나노시트를 나노입자로 전환시켜 나노입자가 조립된 중공 구체를 형성하는 제2단계; 및 나노입자가 조립된 중공 구체의 외표면을 그래핀 화합물 및 제2금속 나노입자로 래핑하는 제3단계를 포함할 수 있다.

[0030] 제1단계에서 제1금속 전구체 및 시트레이트 화합물을 혼합한 후, 가스 형성제를 혼합할 수 있다. 시트레이트 화합물은 화합물 내에 포함된 하이드록실기 및 카르복실기를 통해 제1금속 전구체를 캡핑하고 나노시트 구조를 성장시킬 수 있다. 또한, 시트레이트 화합물은 [001] 성장의 억제체로서 작용할 수 있고, [100] 방향의 성장을 촉진하여 나노시트-조립된 중공 구조를 형성할 수 있으며, 어닐링에 의해 제거될 수 있다. 가스 형성제는 가스 템플릿을 형성하여 중공 구조의 형성에 기여할 수 있다.

[0031] 제1금속 전구체로는 예를 들어 아세트산 아연 등을 사용할 수 있고, 시트레이트 화합물로는 예를 들어 시트르산 삼나트륨 등을 사용할 수 있으며, 가스 형성제로는 예를 들어 헥사메틸렌테트라민 등을 사용할 수 있다.

[0032] 제2단계의 어닐링에 의해 나노시트-조립 중공 구체에서 나노입자-조립 중공 구체로 형태가 변형될 수 있다. 어닐링 공정 중에 공기 중의 산소가 나노시트 결정 중의 결합에 결합함으로써 형태가 변형되고, 또한 결정화도 및 광학 특성이 개선될 수 있다. 제2단계의 어닐링 온도는 200 내지 800°C, 바람직하게는 300 내지 700°C, 더욱 바람직하게는 400 내지 600°C일 수 있다.

[0033] 제3단계는 그래핀 산화물을 합성한 후 환원시키는 단계, 제2금속 전구체와 양이온성 고분자를 환원된 그래핀 산화물과 혼합하여 래핑제를 제조하는 단계, 나노입자가 조립된 중공 구체 및 래핑제를 혼합하는 단계, 어닐링 단계를 포함할 수 있다.

[0034] 제2금속 전구체로는 예를 들어 사염화금산 등을 사용할 수 있고, 양이온성 고분자로는 예를 들어 테트라-n-부틸 암모늄 브로마이드(TBAB) 등을 사용할 수 있다.

[0035] 양이온성 고분자는 제2금속을 캡핑할 수 있으며, 중공 구체 상에 그래핀 화합물을 래핑하고 그래핀 화합물 시트의 응집을 방지하는 매개 물질로서 중요한 역할을 할 수 있으며, 또한 중공 구체에 장식되어 초음파 처리 하에서 그래핀 화합물을 용이하게 커버할 수 있다. 양이온성 고분자는 두 번째 어닐링에 의해 제거될 수 있다.

[0036] [실시예]

[0037] 1. ZnO 중공 구체의 합성

[0038] 아세트산 아연 이수화물 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 을 500 mL 병에 들은 물 100 mL에 용해시키고 5분 동안 교반한 후, 0.1 mmol 시트르산삼나트륨 $(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$ 을 상기 전구체 용액에 첨가하고 혼합물을 5분 동안 연속적으로 교반하였다. 이후, 1 mmol 헥사메틸렌테트라민 $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$ 을 도입하고 혼합물을 5분 동안 교반하였다. 유리 기판을 병 바닥에 위치시켜 침전물을 수집하였다. 병에 스톱퍼를 씌운 후, 용액을 95°C에서 180분 동안 환류시켰다. 유리 기판에 코팅된 상기에서 제조된 ZnO를 에탄올로 행구어 세정한 후, 500°C에서 60분 동안 어닐링하였다.

[0039] 2. 하이브리드 AuNPs/rGO/ZnO의 합성

[0040] 그래핀 산화물(GO)을 변형된 허머(Hummer) 방법을 이용하여 합성하고 히드라진 일수화물 98%($C_2H_4 \cdot H_2O$)를 이용하여 환원시켰다. rGO를 얻기 위해, 수성 GO(0.3 g/L) 4 mL를 에탄올 16 mL와 혼합하고 혼합물을 15분 동안 초음파 처리하였다. 히드라진(0.4 mL)을 첨가한 후 혼합물을 60분 동안 초음파 처리하였다. Au/rGO/ZnO 하이브리드를 제조하기 위해, 10 mM 사염화금산($HAuCl_4 \cdot 4H_2O$) 0.1 mL 및 20 mM 테트라-n-부틸암모늄 브로마이드(TBAB, $C_{16}H_{36}Br^+ N^+$) 0.9 mL의 혼합물을 기 제조된 rGO 용액에 첨가하고 이 혼합물을 120분 동안 초음파 처리하였다 (rGO/ZnO를 제조하는 경우, 20 mM TBAB 0.9 mL만을 사용하였다). 이후, 얻어진 Au/rGO 수용액을 ZnO(1 mg/mL) 함유 에탄올 10 mL에 첨가하고 혼합물을 60분 동안 초음파 처리하여 Au/rGO 나노시트를 ZnO 상에 랩핑하였다. 최종 현탁액을 에탄올로 3번 세척한 후 물:에탄올(1:1 v/v) 10 mL에 분산시켜 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 석영 기판에 분무한 다음, 150°C 에서 30분 동안 온화하게 어닐링하였다.

[0041] 3. 특성 평가

[0042] 샘플의 형태 특성은 10 kV 동작 전압을 갖는 전계 방출 전자 현미경(FESEM), 200 keV의 전자총을 갖는 투과 전자 현미경(TEM), 탭핑 모드에서 RTESP 프로브를 갖는 원자력 현미경(AFM)을 이용하여 조사하였다. Cu K α 방사선을 갖는 X선 회절(XRD)은 결정성 ZnO를 분석하는데 사용하였다. $400 \mu\text{m}$ 점 크기에 조준된 200 eV 빔 에너지를 갖는 X선 광전자 분광법(XPS, Thermo Fisher, K-alpha)을 이용하여 화학적 결합을 조사하였다. 질소 흡착-탈착 등온선 및 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 표면적은 77 K에서 가속 표면적 및 다공도 측정 시스템(ASAP 2420 V2.09)에 기록되었다. 질소 흡착 측정 전에 샘플을 125°C 에서 12시간 동안 탈기하였다. 광학적 특성은 190 내지 1100 nm 파장 및 1 nm 슬릿 폭을 갖는 UV-vis 분광광도계(HP8453) 그리고 실온에서 325 nm 파장 및 30 mW 출력의 He-Cd 레이저를 구비한 광발광 분광계(IK3301R-G, Kimmon Koha)를 이용하여 분석하였다. 시간-분해 광발광 스펙트럼은 266 nm 여기 파장 및 0.2 mW 출력의 모드-잠금 펄스 Ti:사파이어 레이저(Coherent, Chameleon Ultra II)를 이용하여 실온에서 얻었다. 스트리크 카메라(Hamamatsu, C7700-01)는 감쇠 프로파일을 측정하기 위해 사용하였다.

[0043] 4. 광촉매 활성 측정

[0044] 상기에서 제조된 샘플을 물:에탄올(1:1 v/v) 10 mL에 분산시켜 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 석영 기판에 분무 열분해시킨 후, 150°C 에서 30분 동안 온화하게 어닐링하였다. $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 석영 기판에 분무된 샘플은 광촉매 활성을 평가하기 위해 사용하였다. 5개의 20 W 블랙-라이트(UVA) 램프(파장 범위 315 내지 400 nm)로 조사된 $10 \mu\text{M}$ 메틸렌 블루($C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$) 함유 물 10 mL에 샘플을 담갔다. 광촉매 성능은 UV-vis 분광광도계(HP8453)를 이용하여 150 분 동안 매 30분마다 $\lambda = 665 \text{ nm}$ 에서 메틸렌 블루 용액의 흡광도를 측정함으로써 분석하였다.

[0045] 5. 결과 및 토의

[0046] 도 1은 ZnO 중공 계층 조립체의 어닐링-온도-의존적 형태, 결정 및 광학 특성을 나타낸 것이다. 도 1a의 TEM 및 HR-TEM 이미지는 상기에서 제조된 ZnO의 중공 구조를 확인시켜 주는데, 이것은 중공 구체 둘레에 나노시트의 조립체로부터 형성되었다. 제한 시야 전자 회절(SAED) 이미지는 상기에서 제조된 ZnO의 무정형 구조를 나타낸다. 500°C 에서 어닐링 후 나노시트-에서 나노입자-조립 중공 구체(nPAHS)로의 형태 변형을 도 1b에 나타냈다. 어닐링 공정 중에 공기 중의 산소가 ZnO 결정 중의 결함에 결합함으로써 형태의 변형, 결정화도(SAED 이미지)의 개선, ZnO 계층 구조의 광학 특성 변화를 유도하였다. 도 2의 ZnO nPAHS의 TEM 이미지는 중공 구체 구조에 대한 추가적인 증거이다. 도 1c의 XRD 결과는 ZnO의 결정화도가 200 내지 500°C 의 어닐링으로 인해 개선되었음을 나타낸다. 200°C 에서는 피크가 나타나지 않았는데, 이것은 상기에서 제조된 ZnO가 무정형임을 나타내고, 이는 ZnO 표면상으로 시트레이트 음이온의 흡착에 기인할 수 있다. 300°C 에서는 피크가 관측되었는데, 이것은 결정이 형성되고 ZnO에 흡착된 시트레이트 음이온이 열 분해되었음을 나타낸다. 500°C 까지 온도가 더 증가함에 따라, ZnO 결정화도는 온도 증가와 함께 개선되었고, ZnO 구조는 조립된 나노시트에서 나노입자로 변형되었다. ZnO nPAHS의 회절 패턴은 섬유아연석 구조와 일치하였다(JCPDS No. 36-1451; $a = 3.24196 \text{ \AA}$ 및 $c = 5.21111 \text{ \AA}$). 어닐링된 ZnO 중공 구체의 광발광(PL)을 도 1d에 나타냈다. 300°C 어닐링된 ZnO의 PL 방출 피크는 200°C 어닐링된 ZnO와 비교하여 적색-편이되었다. 이 현상은 산소와 아연 빈격자점, 틸새 및 빈자리 결합의 변형에 기인한다. 200°C 어닐링된 ZnO의 녹색 방출은 통상적으로 아연 빈격자점 및 산소 빈격자점과 관련된다. 300°C 의 어닐링 온도에서, ZnO의 녹색 대역 방출은 아연 빈격자점의 감소된 농도 및 산소 빈격자점의 중간 농도로 인해 황색 대역으로 편이되었다. 500°C 어닐링된 ZnO는 다른 샘플과 비교하여 가장 적은 결함을 갖는 것으로 나타났다. 이 결

과는 아연 및 산소 빈격자점 결함의 제거가 고-순도, 고-결정 ZnO nPAHS를 형성함을 확인시켜 주는 것이다. 도 1e의 확산 반사율 결과는 ZnO의 광 흡광 특성이 어닐링 온도에 강하게 의존함을 나타낸다. 어닐링 온도의 증가에 따른 흡광도 에지의 적색-편이 및 가시 범위에서의 흡광도 감소는 중공 구체 구조에 조립된 나노시트와 비교하여 향상된 ZnO 결정화도 및 나노입자의 개선된 투명도 특성에 기인한다. 높은 결정화도, 고순도 및 우수한 광학적 특성으로 인해, 500℃ 어닐링된 ZnO(nPAHS 구조)가 광유도 전자 이동 및 ZnO 계면에서의 재결합에 대한 rGO 및 Au/rGO 장식의 영향을 연구하는데 선택되었다.

[0047] ZnO 중공 구조의 성장 메커니즘은 이전 연구에서 보고되었다. 시트르산삼나트륨(Na_3 -시트레이트)의 도움으로, 시트레이트 이온의 하이드록실기 및 카르복실기는 Zn^{2+} 전구체를 캡핑하고 ZnO 구조의 성장을 이끌었다. 95℃에서 환류 하에서, 헥사메틸렌테트라민은 다음과 같이 물과 반응하여 포름알데히드(HCHO) 가스를 생성하였다.

[0048] [반응식 1]

[0049] $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{HCHO}(\text{g}) + 4\text{NH}_4^+ + 4\text{OH}^-$

[0050] 시트레이트 이온에 의해 캡핑된 Zn^{2+} 전구체는 HCHO 가스 템플릿을 커버하여 시드-층-장식된 중공 구체를 형성하였다(도 3a). 환류 용액에 잔류하는 Zn^{2+} 및 OH^- 이온은 ZnO 중공 구체가 계속 성장함에 따라 소모되었다. Na_3 -시트레이트는 [001] 성장의 억제제로서 작용하였고 [100] 방향의 성장을 촉진하여 나노시트-조립된 중공 구조를 형성하였다. 얻어진 생성물을 500℃에서 어닐링하여 시트레이트 이온을 제거하고 결정성 구조를 개선하였다. 그 결과, 다른 샘플들보다 더 우수한 광학적 특성을 갖는 순수 ZnO nPAHS가 얻어졌다.

[0051] Au/rGO/ZnO의 합성 메커니즘을 도 3b에 개략적으로 제시하였다. (GO 현탁액을 히드라진 일수화물로 환원시켜 얻어진) rGO는 도 4의 XPS 데이터에서 나타나듯이 많이 환원되었다. 하이드록실(C-OH), 카르보닐(C=O) 및 카르복실(O-C=O)과 같은 산소 관능기에 대한 피크는 rGO의 XPS 데이터에서는 관측되지 않았다. TBAB(양이온성 고분자) 캡핑된 AuCl_4^- 는 초음파 처리 하에 음으로 하전된 rGO 평면에 흡착되어 Au/rGO 하이브리드를 형성하였다. rGO에 잘 장식된 AuNPs를 도 6의 AFM 이미지에 나타냈다. AuNPs는 직경이 약 10 내지 20 nm이고, rGO 단층의 가장자리에 주로 위치하는 것으로 밝혀졌다. 용액 중 TBAB 리간드는 ZnO 상에 rGO를 랩핑하고 rGO 시트의 응집을 방지하는 매개 물질로서 또한 중요한 역할을 하였다. TBAB 자유 리간드는 또한 ZnO 중공 구체에 장식되어 초음파 처리 하에서 rGO를 용이하게 커버하였다. ZnO 계면 상에 Au/rGO를 랩핑한 후, TBAB는 열 스프레이-코팅 공정 후 150℃에서의 온화한 어닐링에 의해 Au/rGO/ZnO로부터 제거될 수 있었다.

[0052] 도 5는 Au/rGO-랩핑된 ZnO nPAHS 구조의 SEM, 명-시야 주사 TEM(BF-STEM), 에너지-분산형 X선 분광법(EDX) 및 전자 에너지 손실 분광법(EELS) 화학적 맵핑 결과를 나타낸다. 도 5a의 SEM 이미지는 Au/rGO가 전체 ZnO nPAHS 표면을 커버하였음을 명백하게 나타내는데, 이것은 TBAB의 매개를 통해 ZnO 상에 rGO의 우수한 흡착을 확인시켜 주는 것이다. 상세한 분석을 위해, BF-STEM(도 5b, 5c), EDX(도 5d) 및 EELS 화학적 맵핑(도 5e, 5f) 측정을 수행하였다. EDX 측정은 ZnO 중공 구체 가장자리에서 이루어져서 ZnO 계면에서 rGO 및 Au의 존재를 확인시켜 주었다. 도 5d에 나타난 바와 같이, Au/rGO/ZnO 복합체에서 Au 및 C의 원자 함량은 각각 9.0% 및 13.3%이었다. 도 5e에서 대규모 BF-STEM으로부터 EELS 화학적 맵핑을 수행한 결과, Au 및 C 원소는 주로 ZnO nPAHS의 가장자리에 존재하였고, 이것은 ZnO 상에 Au 및 rGO의 우수한 장식을 나타낸다. 또한, 도 5f의 고-해상도 BF-STEM 및 EELS 화학적 맵핑이 Au/rGO-ZnO 계면에서 형태 특성을 조사하기 위해 수행되었다. 약 50 nm 직경의 ZnO 나노입자가 조립되어 약 1.6 μm 크기의 ZnO nPAHS 구조를 형성하였다(도 5e, 5f). 약 10 내지 20 nm 직경의 나노입자가 Au/rGO-ZnO nPAHS 계면에 무작위로 분포하였고, ZnO 표면 상에 Au/rGO의 우수한 흡착 및 커버링이 또한 확인되었다.

[0053] 도 7은 ZnO nPAHS 구조 그리고 rGO 및 Au/rGO와의 하이브리드의 UV-vis 및 PL 스펙트럼을 나타낸다. UV-vis 스펙트럼(도 7a)에서, 그래핀의 흡광도 피크는 265 nm에서 그리고 AuNPs의 플라즈몬 밴드는 500 내지 630 nm에서 나타났는데, 이것은 복합체에서 rGO 및 AuNPs의 존재를 확인시켜 주는 것이다. rGO/ZnO와 비교하여 Au/rGO/ZnO의 개선된 흡광도는 AuNPs의 플라즈몬 광 트랩핑 효과로 인한 것일 수 있었다. 들어오는 광자가 AuNPs를 때릴 때, 광자는 계면에서 포획되거나 여러 방향으로 산란됨으로써, 하이브리드의 광 흡수 능력을 향상시켰다. PL 스펙트럼(도 7b)에 나타난 바와 같이, Au/rGO/ZnO는 가장 낮은 방출 강도의 밴드 갭 피크(380 nm) 및 가시 방출 밴드를 가졌다. 정규화된 PL 스펙트럼(도 7c 내지 7e)은 4개의 가우스 방출로 분해되었는데, 즉 밴드 갭 피크(380 nm) 및 540과 650 nm에서의 답-레벨 포인트 결함이었으며, 근적외선 영역(760 nm)에서의 방출은 2차 밴드 갭

피크로 고려되었다. ZnO에 rGO 및 Au/rGO를 랩핑하는 경우에서 PL 방출 강도의 감소는 ZnO 전도대에서 계면으로의 전자 이동이 촉진되었음을 의미한다. ZnO에서 발생된 전자는 rGO(저 에너지 상태)로 이동하였는데, 이것은 ZnO에서 정공과의 재결합보다 빠르게 일어났다. 이 효과는 복합체에 AuNPs의 도입을 개선함으로써, 계면에서의 전자 전달을 촉진하고 전자-정공 쌍의 재결합을 소멸시켰다. ZnO가 rGO 및 Au/rGO로 랩핑됨에 따라, 결함/밴드 갭의 방출 비율은 감소하여, ZnO, rGO/ZnO 및 Au/rGO/ZnO 각각에 대해 0.173, 0.079 및 0.029(I_{540}/I_{380}) 그리고 0.116, 0.079 및 0.025(I_{650}/I_{380})인 것으로 밝혀졌다. 이 결과는 결함 상태에서 계면으로의 전자 이동이 전도대보다 더 촉진되었음을 나타낸다. 전도대에서 분리된 전자는 산소 빈격자점 및 아연 틸새 결함(도너 레벨)과 같은 표면 결함에 비방사적으로 이동할 수 있었다. Au/rGO 및 ZnO 사이의 강화된 계면 접촉으로 인해, 전자는 ZnO의 표면 결함에서 Au/rGO 층으로 용이하게 이동할 수 있었다. 따라서, ZnO의 표면 결함은 계면 전하 이동을 위한 활성 부위로서 작용하는 것으로 기대되었다.

[0054] 도 9는 ZnO 전도대에서 Au/rGO 계면으로의 광유도 전하 이동을 평가하기 위한 샘플의 시간-분해 PL 감쇠 프로파일을 나타낸다. 도 7b 내지 7e에 나타난 바와 같이, ZnO nPAHS 구조의 결함 방출은 밴드 갭/여기의 것보다 훨씬 더 약했다. 이로 인해, Ti:사파이어 레이저(266 nm의 여기 파장 및 0.2 mW의 출력)를 이용한 결함 상태의 시간-분해 PL 감쇠 프로파일의 측정에서 신호-대-노이즈 비율이 낮았다. 따라서, 밴드 갭/여기의 시간-분해 PL 결과를 이용하여 ZnO-Au/rGO 계면에서 전하 이동의 개선을 나타냈다. 도 8에 나타난 바와 같이, 시간-분해 PL에서 모니터링된 피크는 밴드 갭 피크(약 380 nm)이었다. 이중 지수 피팅으로부터, 전하-캐리어 수명(τ), 전하-이동 수명(τ_{CT}) 및 전하-이동 효율(η)을 결정하였다(표 1). 빠른 요소(τ_1)는 자유 여기 상태에서 기원하였고, 반면에 느린 요소(τ_2)는 구속 여기 상태에서 기인하였다. 피팅 데이터로부터, 두 요소 τ_1 및 τ_2 모두가 ZnO를 rGO 및 Au/rGO로 랩핑한 후에 더 짧아졌고, 이로 인해 전하-캐리어 수명이 감소하였다($\tau_{ZnO} = 87$ ps, $\tau_{rGO/ZnO} = 52$ ps 및 $\tau_{Au/rGO/ZnO} = 28$ ps). $\tau_{CT} = (\tau_{Semi} \tau_{Hybrid}) / (\tau_{Semi} - \tau_{Hybrid})$ 의 관계로부터, 전하-이동 시간은 AuNPs가 존재할 때 빨라졌고, rGO/ZnO의 경우 129 ps에서 Au/rGO/ZnO의 경우 41 ps로 감소하였다. 빠른 전하-이동 시간을 갖는 Au/rGO/ZnO는 rGO/ZnO와 비교하여 우수한 전하-이동 효율을 나타냈다. 광유도 전하-이동 효율은 rGO/ZnO의 경우 $\eta = 40.3\%$, Au/rGO/ZnO의 경우 $\eta = 68.0\%$ 로 측정되었다. 이전 연구에 따르면, 전하-이동 효율은 Au-ZnO 나노입자 하이브리드($\tau_{ZnO} = 150$ ps, $\tau_{Hybrid} = 120$ ps,)의 경우 $\eta = 20\%$, rGO/ZnO 나노로드 하이브리드($\tau_{ZnO} = 128$ ps, $\tau_{Hybrid} = 88$ ps,)의 경우 $\eta = 31.3\%$, CdS/ZnO 나노월($\tau_{ZnO} = 990$ ps, $\tau_{Hybrid} = 460$ ps,)의 경우 $\eta = 53.6\%$ 이었다. 따라서, 본 발명에서 합성된 Au/rGO/ZnO nPAHS($\eta = 68.0\%$, $\tau_{CT} = 41$ ps)는 지금까지 보고된 ZnO 하이브리드 중에서 우수한 광유도 전하-이동 효율 및 빠른 전자 전달을 나타냈다.

[0055] 표 1은 ZnO 나노입자-조립된 중공 구체 그리고 rGO 및 Au/rGO와의 하이브리드의 PL 방출 감쇠의 동역학 변수를 나타낸 것이다. 표에서 식 $I(t) = a_1 \exp(-t/\tau_1) + a_2 \exp(-t/\tau_2)$ 을 이용하여 이중 지수 프로파일을 피팅하였다. 전하-캐리어 수명은 $\langle \tau \rangle = (a_1 \tau_1^2 + a_2 \tau_2^2) / (a_1 \tau_1 + a_2 \tau_2)$ 이다. 전하-이동 수명은 $\tau_{CT} = (\tau_{Semi} \tau_{Hybrid}) / (\tau_{Semi} - \tau_{Hybrid})$ 이다. 전하-이동 효율은 $\eta = \tau_{Hybrid} / \tau_{CT}$ 이다.

표 1

[0056]

	$a_1, \%$	τ_1, ps	$a_2, \%$	τ_2, ps	$\langle \tau \rangle, \text{ps}$	τ_{CT}, ps	$\eta, \%$
ZnO	91.8	20.2	8.2	174.4	87.1		
rGO/ZnO	98.3	6.6	1.7	160.1	52.0	129.0	40.3
Au/rGO/ZnO	99.5	2.6	0.5	129.2	27.9	41.0	68.0

[0057] 제조된 ZnO 하이브리드의 광촉매 성능은 블랙-라이트 조사 하에 메틸렌 블루(MB)의 광분해를 측정함으로써 평가하였다. 도 11에 나타난 바와 같이, ZnO nPAHS의 MB 광분해 효율은 56%이었고, rGO 및 Au/rGO로 랩핑된 후에 각각 64% 및 70%로 증가한 것으로 밝혀졌다. 새로운 고-결정성 ZnO nPAHS는 P25(41%)보다 훨씬 우수한 광분해 효율을 나타냈다. ZnO 상에 Au/rGO의 우수한 랩핑, 효과적인 광유도 전자 전달, MB 상에 흡착된 rGO의 우수한 흡착은 rGO/ZnO의 개선된 광촉매 성능의 원인이 된다. MB에 대한 흡착 능력을 조사하기 위해, ZnO, rGO/ZnO 및 Au/rGO/ZnO의 비표면적을 도 10에 나타난 질소 흡착-탈착 등온선 및 BET 표면적으로부터 결정하였다. ZnO, rGO/ZnO 및 Au/rGO/ZnO의 BET 표면적은 각각 12.7, 17.9 및 28.9 m^2/g 인 것으로 밝혀졌다. 따라서, Au/rGO/ZnO의 가장 우수한 광촉매 성능은 효과적인 광유도 전하 이동 및 MB에 대한 우수한 흡착 능력

양쪽 모두에 기인하였다. 또한, Au/rGO/ZnO는 도 11b에 나타난 바와 같이 3 사이클 동안 MB의 70%, 65% 및 69%를 연속적으로 광분해함으로써 우수한 광촉매 활성을 나타냈다. 이 결과는 안정된 광촉매 반응 및 ZnO 표면에 Au/rGO의 강한 흡착을 증명한다.

[0058]

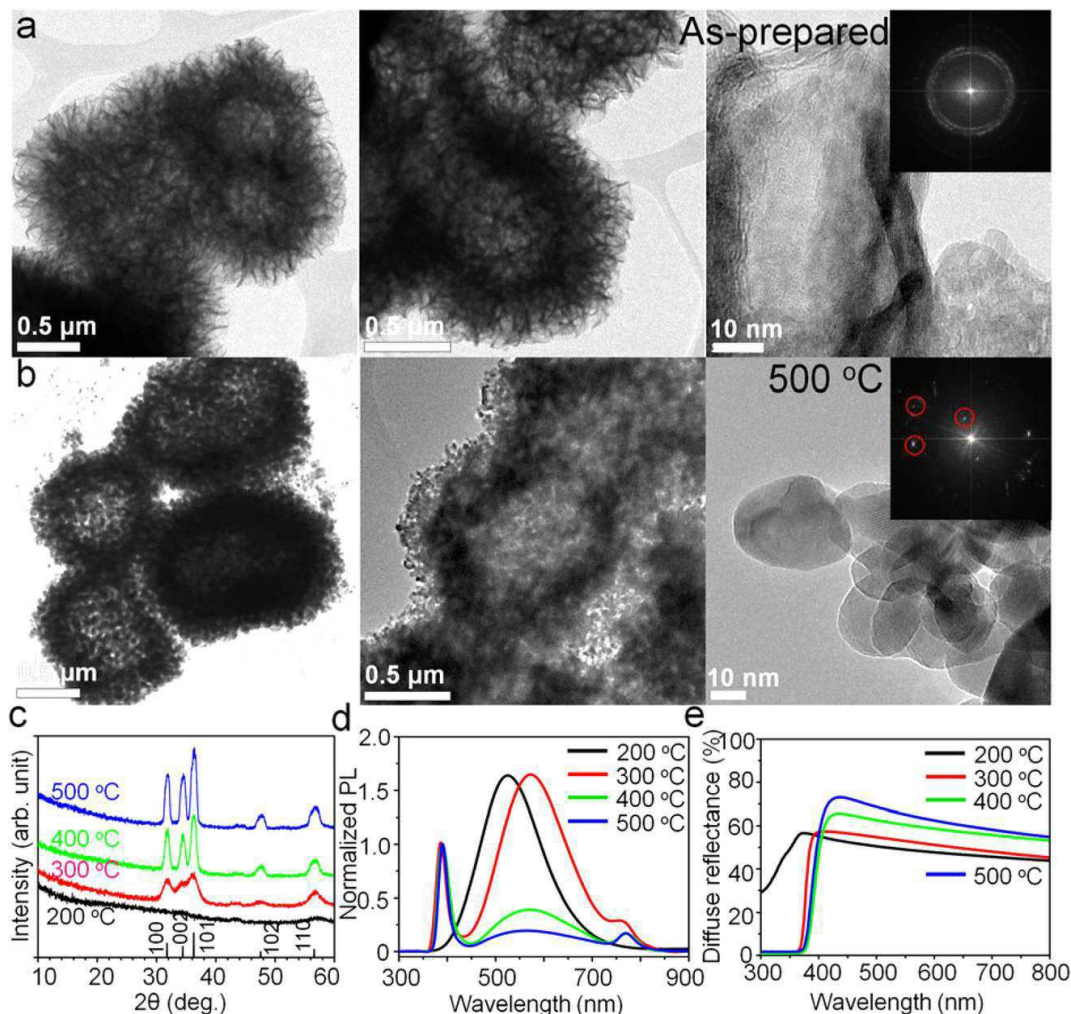
Au/rGO/ZnO의 광촉매 활성에 대한 메커니즘을 도 11c에 나타냈다. 통상적으로, UV-광 조사 하에서, 전자-정공 쌍은 광-활성 ZnO에서 발생하였다. ZnO(5.2 내지 5.3 eV) 및 AuNPs(5.1 eV)의 일함수는 rGO(4.5 eV)와 달라서, 광여기된 전자는 ZnO에서 rGO로 그리고 rGO에서 AuNPs로 빠르게 이동하였다. Au/rGO 층은 우수한 흡착 특성(가장 큰 BET 표면적 값)을 가졌다. 따라서, Au/rGO에 포획된 광여기된 전자는 산소와 빠르게 반응하여 유기 오염 물질 분해를 위한 슈퍼옥사이드 라디칼($O_2^{\bullet-}$) 또는 하이드로퍼옥사이드 라디칼을 형성할 수 있었다. 잔류하는 광유도된 정공은 물 또는 OH^- 를 산화시켜 유기 오염물질을 산화시킬 수 있는 하이드록실 라디칼($OH^{\bullet}$)을 형성할 수 있었다. 계면에서의 효과적인 광유도 전자 이동은 광촉매 활성을 향상시켰다.

[0059]

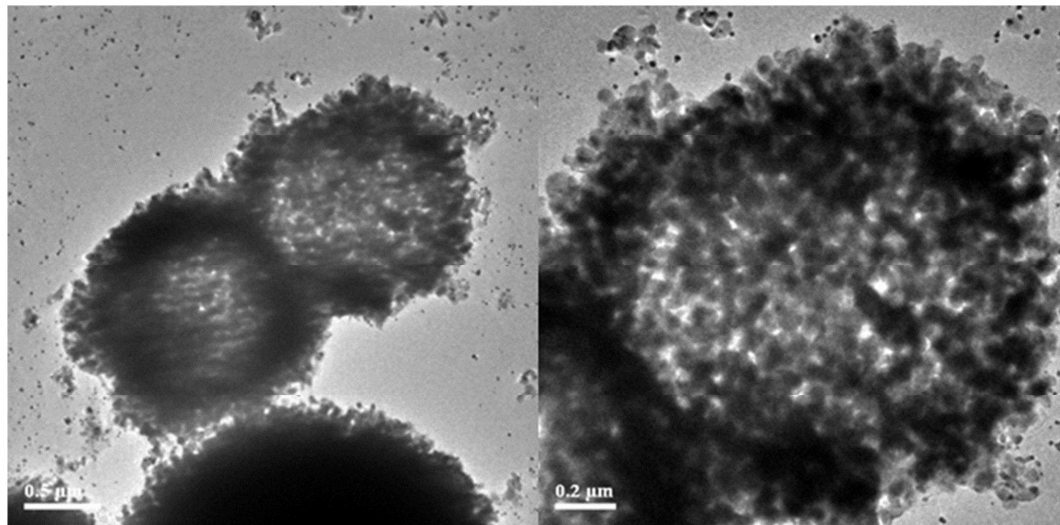
이상과 같이, 새로운 구조의 ZnO nPAHS 및 Au/rGO/ZnO 하이브리드를 성공적으로 합성하였다. 하이브리드에서 ZnO에 Au/rGO의 우수한 커버링은 양이온성 TBAB 고분자의 매개를 통한 rGO의 우수한 흡착 특성을 나타냈다. Au/rGO/ZnO는 Au/rGO-ZnO 계면을 통한 전자 이동 촉진, 빠르고 효과적인 광유도 전하 이동($\tau_{CT} = 41$ ps, $\eta = 68\%$)을 나타냈고, ZnO 상에 Au/rGO의 우수한 장식, 플라즈몬 흡수 향상 및 광-여기된 전자의 강한 섭동을 나타냈다. 그 결과, 전자-정공 쌍의 우수한 광유도 분리 및 확산과 함께, Au/rGO/ZnO는 ZnO 및 rGO/ZnO 하이브리드와 비교하여 놀라운 광촉매 활성을 나타냈다.

도면

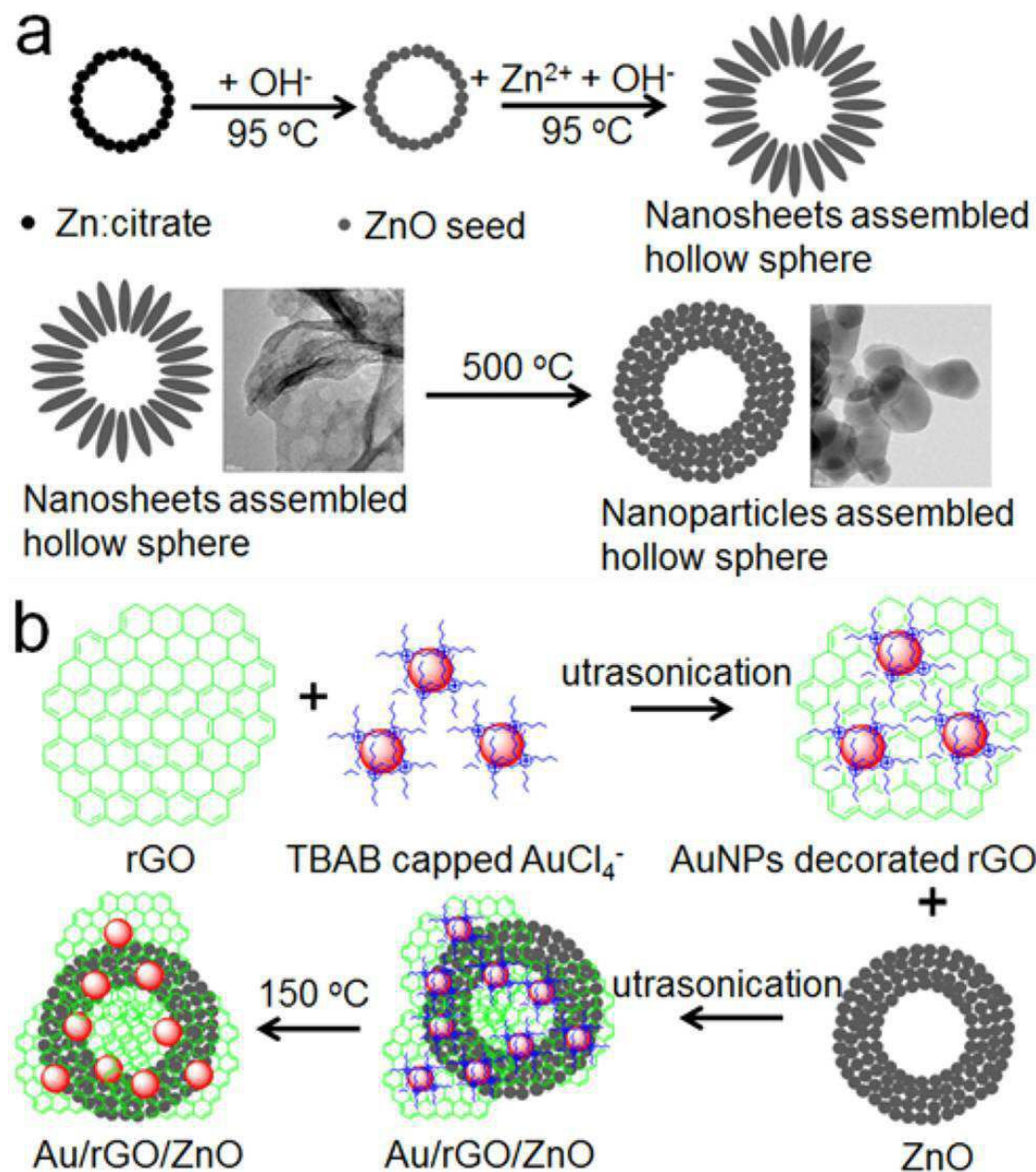
도면1



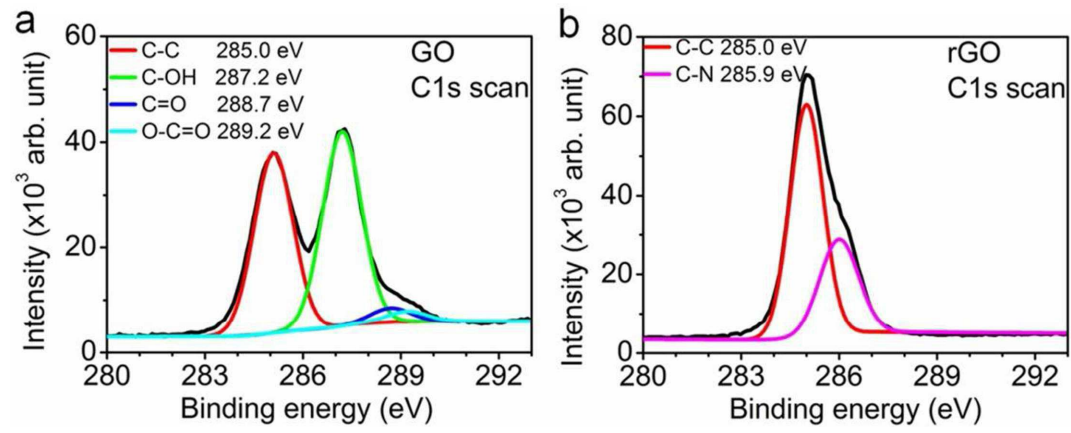
도면2



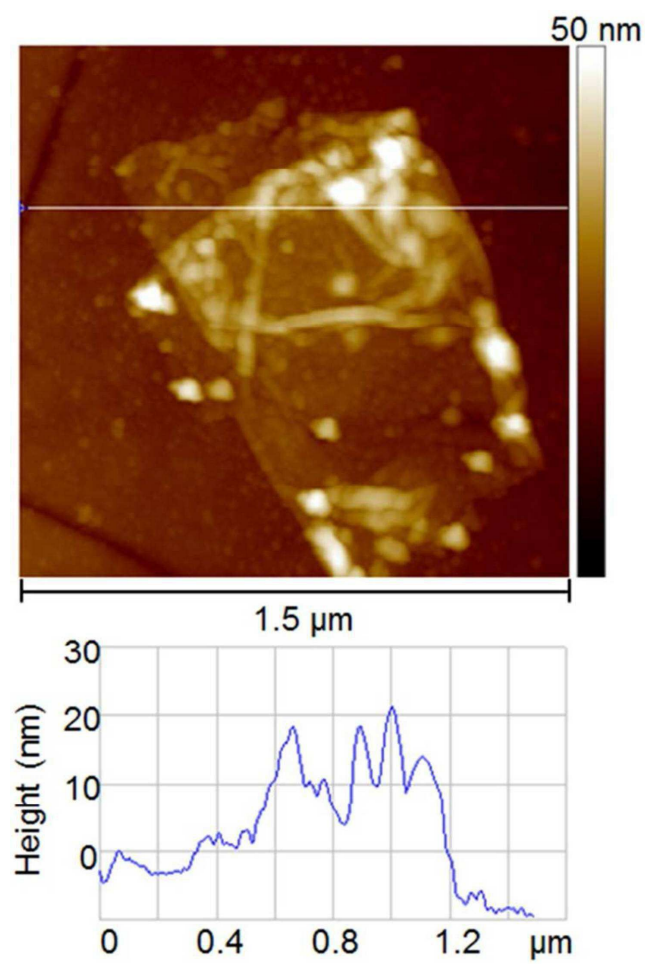
도면3



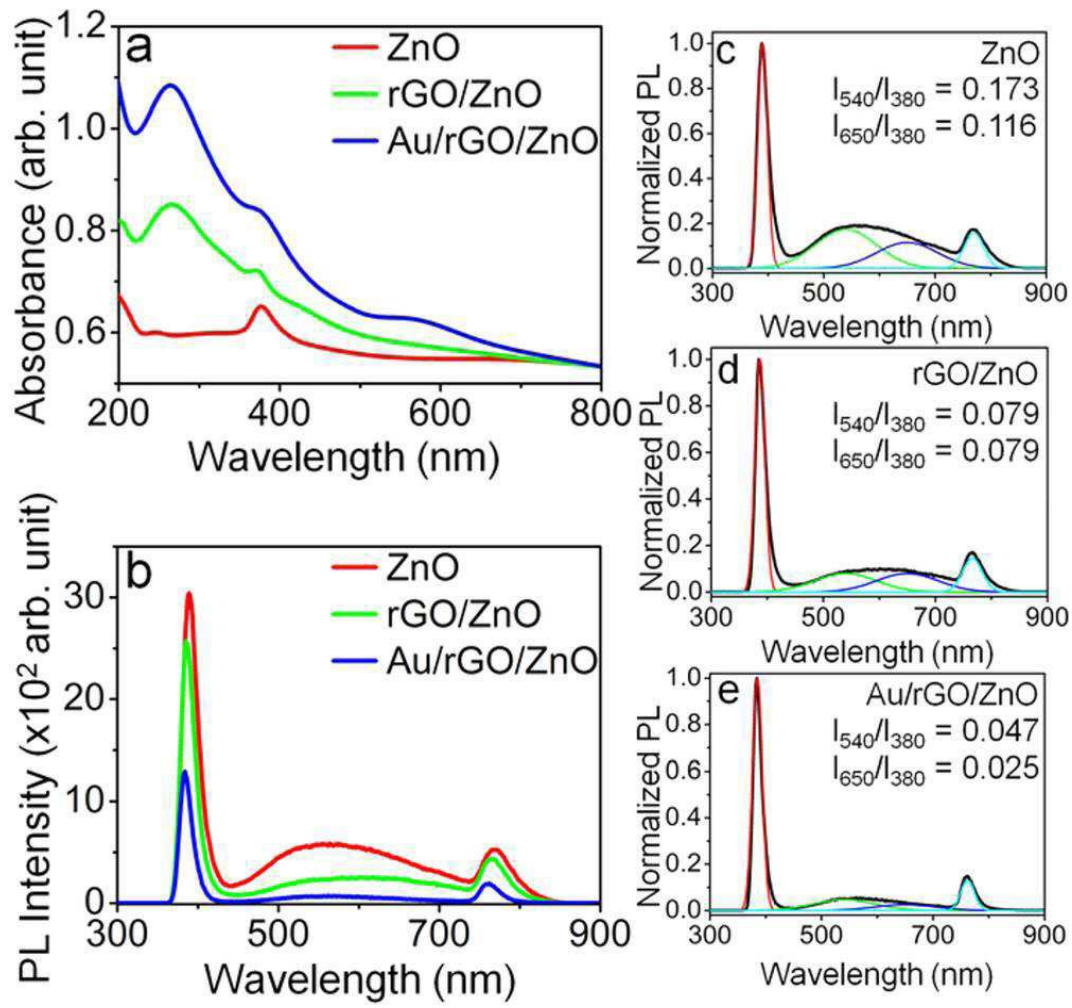
도면4



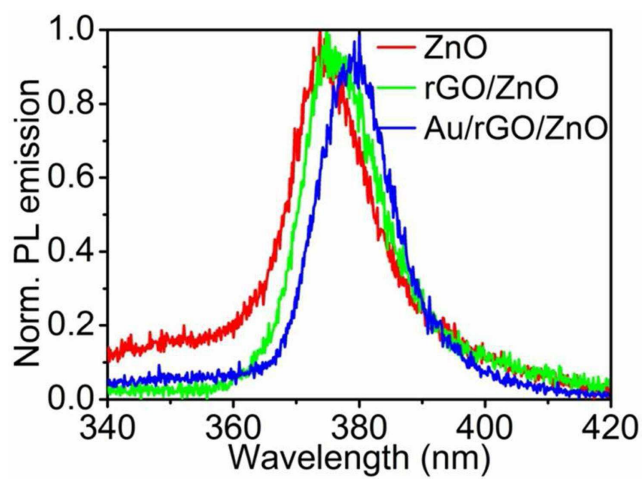
도면6



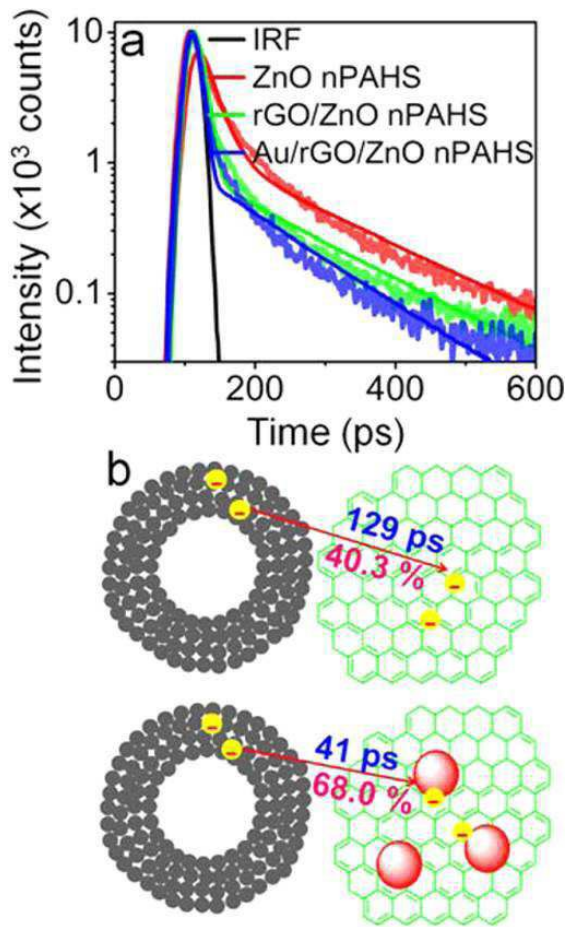
도면7



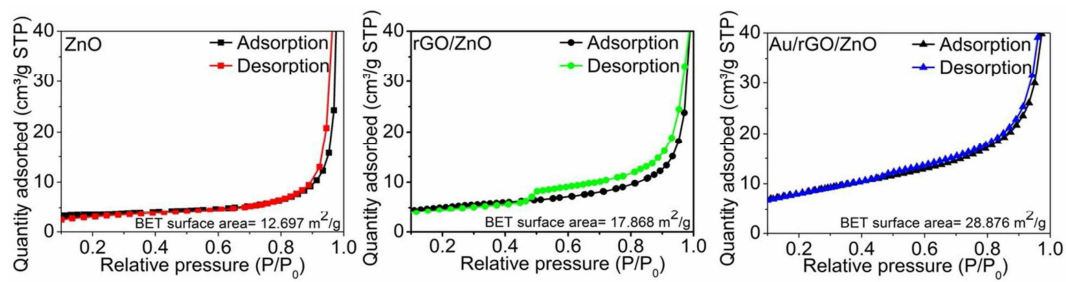
도면8



도면9



도면10



도면11

