



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년10월27일
(11) 등록번호 10-1791080
(24) 등록일자 2017년10월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 35/00 (2006.01) B01J 27/04 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) C01B 31/04 (2006.01)
C02F 1/72 (2006.01) C09K 11/08 (2006.01)
E01F 8/00 (2006.01) E01F 9/50 (2016.01)
B82Y 20/00 (2017.01)

(52) CPC특허분류

B01J 35/004 (2013.01)
B01J 27/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0105601

(22) 출원일자 2016년08월19일

심사청구일자 2016년08월19일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020110030986 A*

KR1020120109187 A*

KR1020140072278 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

신도산업 주식회사

경기도 파주시 문산읍 돈유1로 59-49

(72) 발명자

황성주

서울특별시 마포구 토정로 158, 105동 501호 (하중동, 한강밤섬자이)

이장미

전라남도 영광군 홍농읍 샘목로6길 13

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 9 항

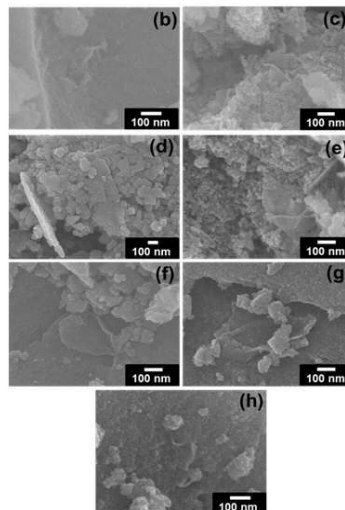
심사관 : 서대중

(54) 발명의 명칭 광활성 양자점을 함유하는 나노하이브리드, 및 이를 포함하는 광촉매

(57) 요약

광활성 양자점을 함유하는 나노하이브리드, 및 상기 광활성 양자점을 함유하는 나노하이브리드를 포함하는 광촉매에 관한 것이다.

대표도 - 도1b



(52) CPC특허분류

B01J 35/02 (2013.01)
C01B 32/182 (2017.08)
C02F 1/725 (2013.01)
C09K 11/08 (2013.01)
E01F 8/0005 (2013.01)
E01F 9/50 (2016.02)
B82Y 20/00 (2013.01)
C01P 2004/24 (2013.01)
C02F 2305/10 (2013.01)

(72) 발명자

임주현

서울특별시 강동구 동남로79길 26, 103동 804호 (고덕동, 고덕아이파크)

윤석순

경기도 파주시 가람로116번길 40, 509동 103호 (와동동, 가람마을5단지아파트)

조한주

서울특별시 마포구 월드컵북로54길 17 (상암동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 RE201509014

부처명 한국환경산업기술원

연구관리전문기관 환경기술개발사업

연구사업명 환경기술수요발굴성과활용-씨앗기술 성장지원 기술개발사업(개발연구)

연구과제명 광촉매 나노컴포지트 코팅을 통한 자기정화형 도로시설물 제조기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2015.11.01 ~ 2016.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

루테튬 산화물 나노시트; 그래핀 나노시트; 및 광활성 양자점을 포함하는 나노하이브리드를 포함하는, 광촉매로서,

상기 루테튬 산화물 나노시트 및 그래핀 나노시트는 음전하를 가지며 상기 광활성 양자점의 양전하와 정전기적 결합에 의해 혼성화되어 있는 것인,

광촉매.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

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

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 그래핀 나노시트는 그래핀, 그래핀 산화물, 환원된 그래핀 산화물, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인,

광촉매.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 루테튬 산화물의 중량에 대한 상기 그래핀 나노시트의 중량 비율은 0.1% 내지 50%인 것인, 광촉매.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 나노하이브리드는 상기 루테튬 산화물 나노시트 및 상기 그래핀 나노시트와 상기 광활성 양자점이 정전기적 인력에 의해 자기조립되어 있는 것인, 광촉매.

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 광촉매는 가시광 조사 하에서 물 분해에 대한 촉매 활성을 나타내는 것인, 광촉매.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 광촉매는 가시광 조사 하에서 물을 분해하여 산소를 발생시키는 촉매 활성을 나타내는 것인, 광촉매.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 광촉매는 도로시설물, 필터, 또는 광기반 소자의 전극에 사용되는 것을 포함하는 것인, 광촉매.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 도로시설물은 방음막, 터널, 가드레일, 반사경, 표지판, 도로조명등, 또는 신호등을 포함하는 것인, 광촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 광활성 양자점을 함유하는 나노하이브리드, 및 상기 광활성 양자점을 함유하는 나노하이브리드를 포함하는 광촉매에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 나노구조 물질의 여러가지 유형 중에서, 2 차원 나노시트는 그들의 독특한 특성들로 인하여 최근 집중된 연구 관심을 끌고 있다. 벌집 배열(honeycomb arrangement)을 갖는 탄소 원자로 형성된 단층인, 그래핀 나노시트는 그들의 우수한 전기 전도성, 넓은 표면적, 뛰어난 기계적 유연성, 및 높은 화학적 안정성으로 인하여 특히 많은 관심을 받고 있다. 광촉매를 위한 그래핀과의 혼성화(hybridization)는 그래핀이 광생성된(photogenerated) 전하 캐리어의 재결합을 감소시키며, 효율적인 전자 수용체로서 역할할 수 있기 때문에 광촉매적 성능을 향상시키는 데에 있어 우수한 이점을 갖는다. 그러나, 그래핀 나노시트 사이의 강한 $\pi-\pi$ 상호작용은 그들의 심각한 자기-스태킹(self-stacking)을 유발하며, 이는 광촉매 결정과의 균일한 혼성화를 방해한다. 또한, 그래핀의 소수성은 극성 광촉매 물질들과의 강한 화학적 상호작용을 유도하는 데에 있어 이점을 거의 갖지 않는다. 가장 최근, 본원의 연구자들은 널리 사용되는 그래핀 나노시트에 비하여 광촉매적 활성을 향상시키는 혼성화 매트릭스로서 RuO_2 나노시트의 뛰어난 역할을 보고하였다. 박리된 RuO_2 나노시트는 그래핀 나노시트와는 달리 2 차원 구조, 금속 특성을 갖는 높은 전기 전도성, 및 뛰어난 화학적 안정성과 같은 그래핀의 유리한 특성을 유지하면서 더 높은 친수성을 가진다. 상기 RuO_2 나노시트는 향상된 화학적 상호작용을 통해 극성 광촉매와 효율적으로 혼성화될 수 있다. 유연성의 관점으로부터, 상기 그래핀 나노시트는 RuO_2 나노시트보다 더욱 유연하며, 이것은 반도체 물질들과의 상호작용에 유리하다. 상기 그래핀 및 RuO_2 나노시트 둘 다의 독립적인 장점을 감안하여, 상기 두 가지 나노시트의 혼합된 사용은 단일 종류의 나노시트의 사용 보다도 반도체성 무기물 고체의 광촉매적 성능을 향상시키는 데에 더욱 효과적일 것으로 기대된다. 본원의 연구자들이 아는 한, 반도체의 광촉매적 성능

을 향상시키기 위한 첨가제로서 혼합된 그래핀 및 RuO₂ 나노시트의 사용에 대한 보고는 없다.

[0003] 대한민국 공개특허 제2014-0072278호는, 양자점을 함유하는 나노하이브리드, 이를 포함하는 광촉매, 및 상기 나노하이브리드의 제조방법에 대해 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본원은, 광활성 양자점을 함유하는 나노하이브리드, 및 상기 광활성 양자점을 함유하는 나노하이브리드를 포함하는 광촉매를 제공하고자 한다.

[0005] 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

[0006] 본원의 제 1 측면은, 금속 산화물 나노시트; 그래핀 나노시트; 및 광활성 양자점을 포함하는 나노하이브리드로서, 상기 금속 산화물 나노시트 및 그래핀 나노시트는 음전하를 가지며 상기 광활성 양자점과 정전기적 결합에 의해 혼성화되어 있는 것인, 나노하이브리드를 제공한다.

[0007] 본원의 제 2 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 나노하이브리드를 포함하는, 광촉매를 제공한다.

발명의 효과

[0008] 본원의 일 구현예에 따르면, 화학적으로 햇빛의 주요 부분을 차지하는 가시광 에너지를 흡수하여 촉매 활성을 일의는 황화카드뮴 소재와, 산화-환원된 그래핀과 금속성의 루테튬 산화물 나노시트를 동시에 혼성화 함으로써, 자기정화형 광촉매 소재의 활성이 향상된 광촉매를 제조할 수 있다. 루테튬 나노시트는 그래핀 보다 광촉매 소재와의 전기결합이 더욱 강하고 그에 따라 향상된 광촉매 활성을 나타내는 반면, 값이 비싸다는 단점을 지닌다. 이를 보완한 본원의 일 구현예에 따른 나노하이브리드는, 루테튬 산화물 나노시트와 그래핀 나노시트를 동시에 사용함으로써, 각각의 단점을 보완하고 상기 두 가지 나노시트의 혼성화에 의한 시너지 효과를 나타냄으로써, 촉매 활성과 안정성이 우수한 광촉매에 활용될 수 있다.

[0009] 본원의 일 구현예에 따른 나노하이브리드를 포함하는 광촉매는, 촉매 활성과 안정성이 우수하여 가용 매장량이 한정적인 기존의 화학 연료를 대체할 재생 가능한 차세대 에너지원으로 주목받고 있는 수소에너지의 공급원으로 활용될 수 있다. 또한, 본원의 일 구현예에 따른 나노하이브리드를 포함하는 광촉매는, 자기정화 촉매 성능이 뛰어나므로, 반사경 및 가드레일 등의 도로시설물에 도포하여 자동차에서 배출되는 매연의 정화작용을 통해 대기정화 역할이 가능하다.

[0010] 또한, 본원의 일 구현예에 따른 나노하이브리드를 포함하는 광촉매는, 루테튬 산화물과 황화카드뮴 소재가 친수성을 나타내므로, 항균 기능을 가지는 도로시설물 개발에 응용될 수 있다는 장점을 지닌다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 비교예 CdS 양자점(a), 및 비교예 CdS-rGO(b)와, 실시예 CrR-1(c), CrR-2(d), CrR-3(e), CrR-4(f), CrR-5(g), 및 CdS-RuO₂(h) 나노하이브리드의 분말 XRD 패턴을 나타낸 그래프이다.

도 1b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 비교예 CdS 양자점(a), 및 비교예 CdS-rGO(b)와, 실시예 CrR-1(c), CrR-2(d), CrR-3(e), CrR-4(f), CrR-5(g), 및 CdS-RuO₂(h) 나노하이브리드의 FE-SEM 이미지이다.

도 2는, 본원의 일 실시예에 있어서, 비교예 CdS 양자점(흑색), 및 CdS-rGO(청색), CrR-1(녹색), CrR-2(청록색), CrR-3(황색), CrR-4(분홍색), CrR-5(오렌지색), 및 CdS-RuO₂(자주색) 나노하이브리드의 확산-반사 UV-vis 스펙트럼(a), PL 스펙트럼(b), 및 PL 신호의 확대도(c)이다.

도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, 비교예 CdS 양자점(흑색), 및 비교예 CdS-rGO(청색)와, 실시예 CrR-1(녹색), CrR-2(청록색), CrR-3(황색), CrR-4(분홍색), CrR-5(오렌지색), 및 CdS-RuO₂(자주색) 나노하이브리드의 광촉매적 H₂ 방출(a), 및 5 h 광조사에 따른 H₂ 방출 활성의 비교도(b)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 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.
- [0013] 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.
- [0014] 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.
- [0015] 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.
- [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” 또는 “rGO”로 약칭될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0021] 본원 명세서 전체에서, “나노하이브리드”라는 용어는 나노크기의 양자점과 그래핀 나노시트 및 금속 산화물 나노시트가 결합되어 생성된 물질로서, 결합 전 각각의 전구체 물질들의 밴드갭 에너지와는 다른 새로운 밴드갭 에너지를 갖는 나노 혼성체를 의미한다. 예를 들어, CdS-rGO-RuO₂ 나노하이브리드는, 황화카드뮴, 환원된 그래핀 산화물, 및 루테튬 산화물을 이용하여 제조된 나노 혼성체를 의미한다.
- [0023] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되지 않을 수 있다.
- [0025] 본원의 제 1 측면은, 금속 산화물 나노시트; 그래핀 나노시트; 및 광활성 양자점을 포함하는 나노하이브리드로서, 상기 금속 산화물 나노시트 및 그래핀 나노시트는 음전하를 가지며 상기 광활성 양자점의 양전하와 정전기적 결합에 의해 혼성화되어 있는 것인, 나노하이브리드를 제공한다.
- [0026] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 나노하이브리드는, 상기 금속 산화물 나노시트 및 상기 그래핀 나노시트와 상기 광활성 양자점이 정전기적 인력에 의해 자기조립되어 있는 것일 수 있다.

- [0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광활성 양자점은 CdS, CdO, CdSe, CdTe, ZnS, ZnO, ZnSe, ZnTe, MnS, MnO, MnSe, MnTe, MgO, MgS, MgSe, MgTe, CaO, CaS, CaSe, CaTe, SrO, SrS, SrSe, SrTe, BaO, BaS, BaSe, BaTe, HgO, HgS, HgSe, HgTe, Al₂O₃, Al₂S₃, Al₂Se₃, Al₂Te₃, Ga₂O₃, Ga₂S₃, Ga₂Se₃, Ga₂Te₃, In₂O₃, In₂S₃, In₂Se₃, In₂Te₃, SiO₂, GeO₂, SnO₂, SnS, SnSe, SnTe, PbO, PbO₂, PbS, PbSe, PbTe, AlN, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, InN, InP, InAs, InSb, BP, Si, Ge, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 또는 금속 화합물을 포함하는 것일 수 있으며, 예를 들어, 가시광 활성을 갖는 CdS일 수 있다.
- [0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 산화물 나노시트 및 상기 그래핀 나노시트는, 광활성 양자점의 반도체 나노결정을 위한 전도성 혼성화 매트릭스로서 사용될 수 있다.
- [0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 산화물 나노시트 및 상기 그래핀 나노시트는 음전하를 띄는 것일 수 있으며, 상기 광활성 양자점은 양전하를 띄는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 나노하이브리드는 상기 음전하를 띄는 금속 산화물 나노시트 및 상기 그래핀 나노시트와 상기 양전하를 띄는 광활성 양자점 사이의 정전 유도 자기-조립 방법(electrostatically-derived self-assembly method)에 의해 혼성화 되어있는 것일 수 있다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 산화물은 Ti, Cu, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Ga, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 산화물을 포함하는 것일 수 있으며, 예를 들어, 루테튬(Ru) 산화물일 수 있다.
- [0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 그래핀, 그래핀 산화물, 환원된 그래핀 산화물, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 그래핀 산화물이 음전하를 갖는 그래핀 산화물 나노시트일 수 있으며, 상기 환원된 그래핀 산화물이 음전하를 갖는 환원된 그래핀 산화물 나노시트일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 산화물의 중량에 대한 상기 그래핀 나노시트의 중량 비율은 약 0.1% 내지 약 50%일 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 산화물의 중량에 대한 상기 그래핀 나노시트의 중량 비율은 약 0.1% 내지 약 50%, 약 0.1% 내지 약 40%, 약 0.1% 내지 약 30%, 약 0.1% 내지 약 20%, 약 0.1% 내지 약 10%, 약 0.1% 내지 약 1%, 약 1% 내지 약 50%, 약 1% 내지 약 40%, 약 1% 내지 약 30%, 약 1% 내지 약 20%, 약 1% 내지 약 10%, 약 10% 내지 약 50%, 약 10% 내지 약 40%, 약 10% 내지 약 30%, 약 10% 내지 약 20%, 약 20% 내지 약 50%, 약 20% 내지 약 40%, 약 20% 내지 약 30%, 약 30% 내지 약 50%, 약 30% 내지 약 40%, 또는 약 40% 내지 약 50% 일 수 있다.
- [0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 나노하이브리드 중 상기 그래핀 나노시트의 함량이 감소하고, 상기 금속 산화물 나노시트의 함량이 증가함에 따라 상기 나노하이브리드의 가시광 영역의 흡수량이 증가하고, 이에 따라 상기 나노하이브리드를 함유하는 가시광 광촉매의 활성이 증가할 수 있다.
- [0035] 본원의 제 2 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 나노하이브리드를 포함하는, 광촉매를 제공한다. 본원의 제 2 측면에 따른 광촉매에 대하여, 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었다하더라도 본원의 제 1 측면에 기재된 내용은 본원의 제 2 측면에 동일하게 적용될 수 있다.
- [0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광촉매는 에너지, 환경 측면에서는 대표적인 미래기술 중의 하나로 볼 수 있으며, 적용 분야는 대부분 환경에 관련되어 있으며, 우리 일상생활에 밀접한 영역도 많다. 지구의 대기 및 수질 오염에 대해 특별한 에너지를 가하지 않고 빛만으로 오염물질을 분해시킬 수 있기 때문에, 유해 유기물의 광분해와 대기 오염물질의 광산화, 환원, 각종 병원균의 내성 증가로 위협받고 있는 위생문제에서도 광촉매의 살균 및 항균 작용이 문제를 간단히 해결해 줄 수 있어서 여러 분야에서 응용될 수 있다.
- [0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광촉매는 물 분해를 통해 수소 기체 또는 산소 기체를 생성하거나 환경오염의 원인인 유기물들을 분해하는 데 유용하게 이용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광촉매는 화학적으로 안정하고, 광촉매 활성이 뛰어난 가시광 활성을 가지는 것일 수 있다.
- [0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광촉매는 자외선 및/또는 가시광선 영역의 빛을 흡수하는 것일 수 있다.
- [0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광촉매는 가시광 조사 하에서 물 분해에 대한 촉매 활성을 나타내는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광촉매는 가시광 조사 하에서 물을 분해하여 산소를 발생시키는 촉매 활성을

나타내는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 광촉매는 물을 광분해시켜 수소와 산소를 생산함으로써 차세대 에너지와 환경문제를 동시에 해결할 수 있다는 점에서 많은 주목을 받고 있는 물 광분해 분야에도 응용될 수 있다. 예를 들어, 환경 분야에서 제거가 힘들었던 VOCs, NOx, SOx, 미세먼지 등에 광촉매의 제거 효율이 높아 공기청정기에 광촉매를 이용을 할 수 있으며, 수질 분야에서는 상기 광촉매가 물속의 유기물, 계면활성제등을 분해할 수 있어 하수도 및 정수기 등에 적용될 수 있을 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광촉매는 도로시설물, 필터, 또는 광기반 소자의 전극에 사용되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 광촉매는 실내외 건축물에 적용될 수 있으며, 특히 실내의 경우 새집에서 나타나는 VOCs 및 실내공기 오염을 광촉매 코팅으로 제거할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 실외의 경우, 광촉매의 친수성 및 자정작용을 이용하여 깨끗한 건물을 유지할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 광촉매를 이용한 블라인드, 커튼, 새시 등 건축물 및 실내용으로 응용제품에 적용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 도로시설물은 방음막, 터널, 가드레일, 반사경, 표지판, 도로조명등, 또는 신호등을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 방음막, 터널, 가드레일, 반사경, 표지판, 도로조명등, 신호 등등 도로 주변에는 많은 먼지와 자동차 매연으로 인한 오염으로 정기적인 청소나 파손 등이 우려될 수 있으나, 광촉매를 적용한 제품의 경우 자정 작용과 초친수성으로 인해 깨끗한 외관을 유지시켜 줄 수 있고, 자동차로 인한 환경오염을 줄일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광촉매는 상기 광촉매는 건축물 재료, 건축물 내벽 또는 외벽, 자동차, 유리, 거울, 모니터, 블라인드, 커튼, 또는 새시에 사용되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광촉매는 광기반 소자의 전극, 에어컨용 공기 필터, 정수기용 필터, 또는 수질 정화용 필터에 적용되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광촉매는 에어컨, 공기정화기, 냉장고, 전자레인지에 응용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 에어컨의 경우 기존의 필터에 광촉매를 적용함으로써 공기 정화 기능에 성능 향상이 있을 수 있으며, 냉장고의 경우 음식물 보존기간을 늘릴 수 있다. 또한, 가전제품의 외부에 광촉매를 코팅할 경우, 깨끗하고 청결한 제품을 만들 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광촉매는 농업용 비닐하우스에 응용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 광촉매를 이용하여 비닐하우스 천정에 생기는 물방울을 방지함으로써, 농작물의 용도에 맞추어 비닐하우스 내부 및 외부에 적용이 가능할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 또한, 공기로 전염되는 농작물 전염병에도 광촉매의 항균력을 이용하여 막을 수 있으며, 광촉매를 토양 살균제나 살충제 등으로 응용하면 토양의 균이나 해충을 제거할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 하이브리드는 금속 산화물 나노시트; 그래핀 나노시트; 및 광활성 양자점을 포함하며, 상기 금속 산화물 나노시트 및 그래핀 나노시트는 음전하를 가지며 상기 광활성 양자점의 양전하와 정전기적 결합에 의해 혼성화되어 있는 것일 수 있다.

[0049] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 나노하이브리드는, 상기 금속 산화물 나노시트 및 상기 그래핀 나노시트와 상기 광활성 양자점이 정전기적 인력에 의해 자기조립되어 있는 것일 수 있다.

[0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광활성 양자점은 CdS, CdO, CdSe, CdTe, ZnS, ZnO, ZnSe, ZnTe, MnS, MnO, MnSe, MnTe, MgO, MgS, MgSe, MgTe, CaO, CaS, CaSe, CaTe, SrO, SrS, SrSe, SrTe, BaO, BaS, BaSe, BaTe, HgO, HgS, HgSe, HgTe, Al₂O₃, Al₂S₃, Al₂Se₃, Al₂Te₃, Ga₂O₃, Ga₂S₃, Ga₂Se₃, Ga₂Te₃, In₂O₃, In₂S₃, In₂Se₃, In₂Te₃, SiO₂, GeO₂, SnO₂, SnS, SnSe, SnTe, PbO, PbO₂, PbS, PbSe, PbTe, AlN, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, InN, InP, InAs, InSb, BP, Si, Ge, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 또는 금속 화합물을 포함하는 것일 수 있으며, 예를 들어, 가시광 활성을 갖는 CdS일 수 있다.

[0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 산화물 나노시트 및 상기 그래핀 나노시트는, 광활성 양자점의 반도체 나노결정을 위한 전도성 혼성화 매트릭스로서 사용될 수 있다.

[0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 산화물 나노시트 및 상기 그래핀 나노시트는 음전하를 띠는 것일 수 있으며, 상기 광활성 양자점은 양전하를 띠는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 나노하이브리드는 상기 음전하를 띠는 금속 산화물 나노시트 및 상기 그래핀 나노시트와 상기 양전하를 띠는 광활성 양자점 사이의 정전 유도 자

기-조립 방법(electrostatically-derived self-assembly method)에 의해 혼성화 되어있는 것일 수 있다.

[0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 산화물은 Ti, Cu, Zr, Sr, Zn, In, Yr, La, V, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al, Y, Sc, Sm, Ga, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 산화물을 포함하는 것일 수 있으며, 예를 들어, 루테튬(Ru) 산화물일 수 있다.

[0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 그래핀 나노시트는 그래핀, 그래핀 산화물, 환원된 그래핀 산화물, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 그래핀 산화물이 음전하를 갖는 그래핀 산화물 나노시트일 수 있으며, 상기 환원된 그래핀 산화물이 음전하를 갖는 환원된 그래핀 산화물 나노시트일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0055] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 산화물의 중량에 대한 상기 그래핀 나노시트의 중량 비율은 약 0.1% 내지 약 50%일 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 산화물의 중량에 대한 상기 그래핀 나노시트의 중량 비율은 약 0.1% 내지 약 50%, 약 0.1% 내지 약 40%, 약 0.1% 내지 약 30%, 약 0.1% 내지 약 20%, 약 0.1% 내지 약 10%, 약 0.1% 내지 약 1%, 약 1% 내지 약 50%, 약 1% 내지 약 40%, 약 1% 내지 약 30%, 약 1% 내지 약 20%, 약 1% 내지 약 10%, 약 10% 내지 약 50%, 약 10% 내지 약 40%, 약 10% 내지 약 30%, 약 10% 내지 약 20%, 약 20% 내지 약 50%, 약 20% 내지 약 40%, 약 20% 내지 약 30%, 약 30% 내지 약 50%, 약 30% 내지 약 40%, 또는 약 40% 내지 약 50% 일 수 있다.

[0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 나노하이브리드 중 상기 그래핀 나노시트의 함량이 감소하고, 상기 금속 산화물 나노시트의 함량이 증가함에 따라 상기 나노하이브리드의 가시광 영역의 흡수량이 증가하고, 이에 따라 상기 나노하이브리드를 함유하는 가시광 광촉매의 활성이 증가할 수 있다.

[0058] 이하, 본원의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것 일뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[실시예]

[0061] 나노하이브리드의 합성

[0062] 박리된 RuO₂ 나노시트 콜로이드는 10 일 초과 동안 양성자화된 Na_{0.2}RuO₂ 물질과 테트라부틸알루미늄(TBA⁺) 이온의 반응에 의해 제조되었다. 수성 rGO 현탁액의 전구체는 변형된 Hummer 방법에 의해 제조되었다. 양전하를 띠는 CdS 양자점(QDs)은 종래에 보고된 용액-기반 방법에 의해 제조되었으며, 여기서 카드뮴 아세테이트 탈수물, 2-머캅토에틸아민 디하이드로클로라이드(2-mercaptoethylamine hydrochloride), 및 티오아세트아미드(thioacetamide)가 5 시간 동안 40℃에서 반응된 후 격렬한 교반 하에서 5 시간 동안 60℃에서 반응되었다. 분말의 아민-개질된 CdS 양자점은 물에서 반복된 분산 및 이소프로필 알코올의 첨가에 의한 침전 용액으로부터 복원되었다. 상기 RuO₂/rGO 나노시트와 CdS 양자점의 혼성화는, 격렬한 교반 하에서 상기 아민-개질된 CdS 양자점 분산액에 RuO₂ 및 rGO 나노시트 현탁액의 혼합물을 첨가함으로써 수행되었으며, 이것은 그 후 3 시간 동안 60℃에서 환류되었다. 상이한 양의 RuO₂ 나노시트 및 rGO 현탁액이 각각 CrR1, CrR2, CrR3, CrR4, 및 CrR5로서 표시되는 3, 2, 1, 0.5, 및 0.33으로의 다양한 중량 비율의 rGO/RuO₂를 적용함으로써 상기 혼합물에 적용되었다. (rGO-RuO₂)/CdS의 총 중량 비율은 0.5 wt%로 고정된다. 또한, rGO 및 RuO₂ 사이의 상승 작용을 입증하기 위해, CdS-RuO₂, 및 CdS-rGO 나노하이브리드가 0.5 wt%까지 (rGO 또는 RuO₂)/CdS의 동일한 총 비율을 적용함으로써 또한 합성되었다. 상기 혼성화 반응 이후에, 분말의 침전물은 원심분리에 의해 복원되었으며, 증류수 및 에탄올로 충분히 세척되고, 그 후 건조되었다.

[0064] 나노하이브리드의 특성 분석

[0065] 본원의 물질들의 결정 구조는 분말 X-선 회절(X-ray diffraction, XRD) 분석으로 연구되었다(Rigaku, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, 25℃). 본원의 물질들의 결정 형태 및 복합체 구조는 200 kV의 전위에서 작동하는 Jeol JSM-6700F 전자 현미경을 이용하는 전계 방사 주사 전자 현미경(field emission-scanning electron microscopy, FE-SEM) 분석 및 Jeol JEM-2100F 전자 현미경을 이용하는 투과 전자 현미경(transmission electron microscopy, TEM) 분석으로 특성 분석되었다. 본원의 나노복합체 물질들의 원소 분포 및 화학적 조성은 FE-SEM 기기에 장착된 에너지 분산 X-선 분광기로 에너지 분산 분광(energy dispersive spectrometry, EDS)-원소 맵핑에 의해 조사되었다. 본원의 나노복합체의 화학적 결합 특성은 마이크로-라만 분광 분석으로 조사되었다. 본원의 모든 마이크

로-라만 스펙트럼은 JY LabRam HR 분광기로 측정되었으며, 여기서 514.5 nm의 파장을 갖는 Ar 레이저가 여기 원으로서 사용되었다. X-선 흡수 근처-모서리 구조(X-ray absorption near-edge structure, XANES) 분광 측정은 포항 가속기 연구소(PAL, 포항, 한국, 2.5 GeV, 및 180 mA)에서 10 C 빔라인에 설치된 확장된 X-선 흡수 미세구조(X-ray absorption fine structure, EXAFS) 설비를 이용하여 Fe K-엣지 및 Ni-엣지에서 수행되었다. 모든 스펙트럼은 가스-이온화 검출기를 이용하여 투명한 집착 테이프 상에 증착된 분말 샘플의 박막으로부터 투과 모드에서 측정되었다. 측정 결과는 Si(111) 단일 결정 단색화 장치로 실온에서 수행되었다. 본원의 나노복합체의 표면적 및 다공성은 액체 질소 온도에서 N_2 흡착-탈착 등온선 측정으로 프로브되었다(Micromeritics ASAP 2020). 이러한 물질들의 기공을 활성화하기 위해, 상기 모든 샘플들은 진공 하에 5 시간 동안 150°C에서 탈기되었다.

[0067] 나노하이브리드의 광촉매 반응 실험

[0068] 본원의 나노하이브리드의 광촉매적 활성은 Pyrex 반응 셀(cell)에서 광촉매 현탁액으로부터 H_2 생성을 모니터링 함으로써 조사되었다. 물 분자들의 광환원(photoreduction)을 위한 희생제(sacrificial agent)로서, 0.1 M Na_2S 및 0.02 M Na_2SO_3 의 혼합된 수용액이 채택되었다. 상기 광반응 이전에, 상기 광촉매 현탁액이 10 분 동안 Ar 기체로 버블링되었다. 상기 광촉매 반응은 UV 광을 제거하는 광학 컷오프 필터($\lambda > 420$ nm) 및 IR 방사선을 제거하는 물 필터를 이용하여 Newport Xe 램프(300 W)를 이용하여 수행되었다. 생성된 H_2 기체의 양은 기체 크로마토그래피에 의해 측정되었다(GC, Shimadzu GC-2014).

[0070] CrR 나노하이브리드에 대한 분말 XRD 패턴, 및 TEM 분석

[0071] CrR, CdS-rGO, 및 CdS-RuO₂ 나노하이브리드는 종래 보고된 연구와 동일하게, 음이온성 rGO, RuO₂ 나노시트, 및 2.5 nm 미만(~2.5 nm)의 입자 크기를 갖는 양이온성 CdS 양자점 사이에서 전기적으로 유도된 혼성화에 의하여 합성되었다. 도 1a는 CdS 양자점 전구체, CdS-RuO₂의 나노하이브리드, 및 CdS-rGO의 패턴과 비교하여, 자기-조립 CrR 나노하이브리드의 분말 XRD 패턴을 나타낸다. 본원의 모든 나노하이브리드는 육각형의 CdS 구조의 전형적인 XRD 패턴을 일반적으로 나타내며, 이러한 나노시트들과의 혼성화에 따른 CdS 양자점의 결정 구조의 유지를 나타낸다. 반대로 층상 RuO₂ 및/또는 응집된 rGO의 XRD 피크는 식별할 수 없으며, 상 분리 없이 생성된 나노하이브리드에서 박리된 RuO₂ 및 rGO 나노시트의 높은 분산을 강하게 시사한다. 생성된 자기-조립 나노하이브리드의 형태는 FE-SEM 분석으로 식별된다. 도 1b는 본원의 CrR, CdS-rGO, 및 CdS-RuO₂ 나노하이브리드의 FE-SEM 이미지들을 나타낸다. 상기 모든 나노하이브리드는 RuO₂ 및 rGO 나노시트의 평탄한 표면 상에서 구형의 CdS 나노입자의 고정화를 나타내며, CdS 및 2 차원 나노시트 사이의 우수한 혼성화를 확인한다. 이러한 두 종류의 나노시트들에서 2 차원 형태학적 유사성으로 인하여 FE-SEM 이미지들을 통해 rGO 나노시트들로부터 RuO₂ 나노시트를 분별하는 것은 거의 불가능하다.

[0073] CrR 나노하이브리드에 대한 확산 반사 UV-vis 및 광발광 분광 분석

[0074] 본원의 나노하이브리드의 확산 반사 UV-vis 스펙트럼은 CdS 양자점의 스펙트럼과 비교하여, 도 2의 (a)에 도시되어 있다. 본원의 물질들의 밴드갭 에너지는 α/S 흡착 계수의 선형 보간법(linear interpolation)에 의하여 결정된다. 상기 비교에 CdS는 2.6 eV 미만(~2.6 eV)의 밴드갭 에너지를 나타내며, 가시광 수확 능력을 갖는 이것의 반도체 특성을 나타낸다. rGO 및/또는 RuO₂ 나노시트와의 혼성화에 따라, 가시광 영역에서 빛 흡수의 증가가 나타나며, CrR 물질에서 금속성 rGO 및/또는 RuO₂ 나노시트의 성공적인 결합을 확인한다. 본원의 물질들 및 비교예 Cds의 광발광(PL) 스펙트럼을 도 2의 (b) 및 (c)에 나타내었다. 360 nm의 여기 파장을 갖는 혼성화되지 않은 Cds의 PL 신호는 rGO 및/또는 RuO₂ 나노시트와의 혼성화에 따라 감소되며, 전하 재결합의 현저한 감소를 나타낸다. rGO 및/또는 RuO₂ 나노시트에 따른 상기 혼성화는 CdS 양자점의 PL 신호에서 급격한 감소를 유도한다[도 2의 (b)]. PL 감소의 정도는 종래에 보고된 바와 같이, CdS-rGO 나노하이브리드에 대한 것보다 CdS-RuO₂에 대하여 더욱 현저하다. 수득된 상기 모든 CrR 나노하이브리드는 CdS-rGO의 것보다 더 감소된 PL 신호를 나타내며, 전하 재결합을 억제하는 rGO 및 RuO₂ 나노시트의 결합의 유익한 효과를 나타낸다. PL 신호의 더 많은 감소가 조합에서 RuO₂ 함량의 증가만큼 발생하며 PL 감소의 정도는 CdS-RuO₂에 대한 것 조차보다 CrR-4에 대하여 약간 더 우세하고, CdS 및 혼합된 2 차원 나노시트 사이에서 더욱 효율적인 전자 커플링에 의하여 발생된

용이한 전하 분리에서 rGO 및 RuO₂ 나노시트 사이의 상승 작용을 제안한다[도 2의 (c)].

[0076] **CdS-rGO/RuO₂ 나노하이브리드에 대한 광촉매적 특성**

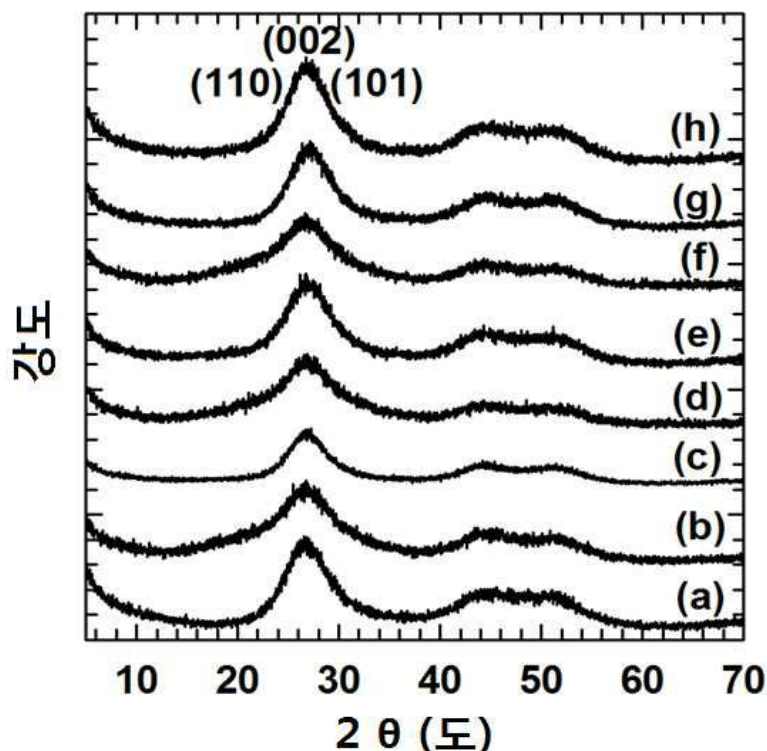
[0077] RuO₂ 및/또는 rGO 나노시트와의 혼성화에 따른 CdS의 광촉매적 활성의 방출은 H₂ 기체의 가시광-유도 방출을 모니터링함으로써 조사된다. 도 3의 (a) 및 (b)에 나타난 바와 같이, 본원의 모든 나노하이브리드는 혼성화되지 않은 CdS의 활성보다 H₂ 방출에 대하여 더 높은 광촉매적 활성을 나타낸다. 또한, 상기 CdS-RuO₂ 나노하이브리드는 CdS-rGO의 성능보다 더 나은 성능을 나타내며, 본원의 연구자들에게서 이전에 보고된 바와 같이, 광촉매적 활성을 개선시키는 rGO 상의 RuO₂ 나노시트의 우수한 역할을 입증한다. 상기 모든 CrR 나노하이브리드의 광촉매적 활성은 상기 CdS-rGO 물질의 광촉매적 활성보다 더 우수하며, CdS 양자점과의 혼성화에서 혼합된 rGO 및 RuO₂ 나노시트의 사용의 유리한 효과를 나타낸다. rGO/RuO₂의 비율이 최대 0.66까지 총 rGO 및 RuO₂에서 RuO₂ 함량의 증가는 광촉매적 활성의 향상을 야기하며 RuO₂의 더 많은 증가는 광촉매적 활성의 감소를 유도하고, 0.66의 rGO/RuO₂ 비율(CrR4)은 rGO 및 RuO₂ 나노시트를 갖는 CdS의 광촉매적 활성을 향상시키기 위한 최적의 조건임을 시사한다. CrR4 나노하이브리드로부터 방출된 H₂ 기체의 양은 CdS-RuO₂로부터의 기체의 양보다 더 많으며, rGO 및 RuO₂ 나노시트 사이의 추가적인 상승 작용을 명확하게 입증한다.

[0079] 진술한 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.

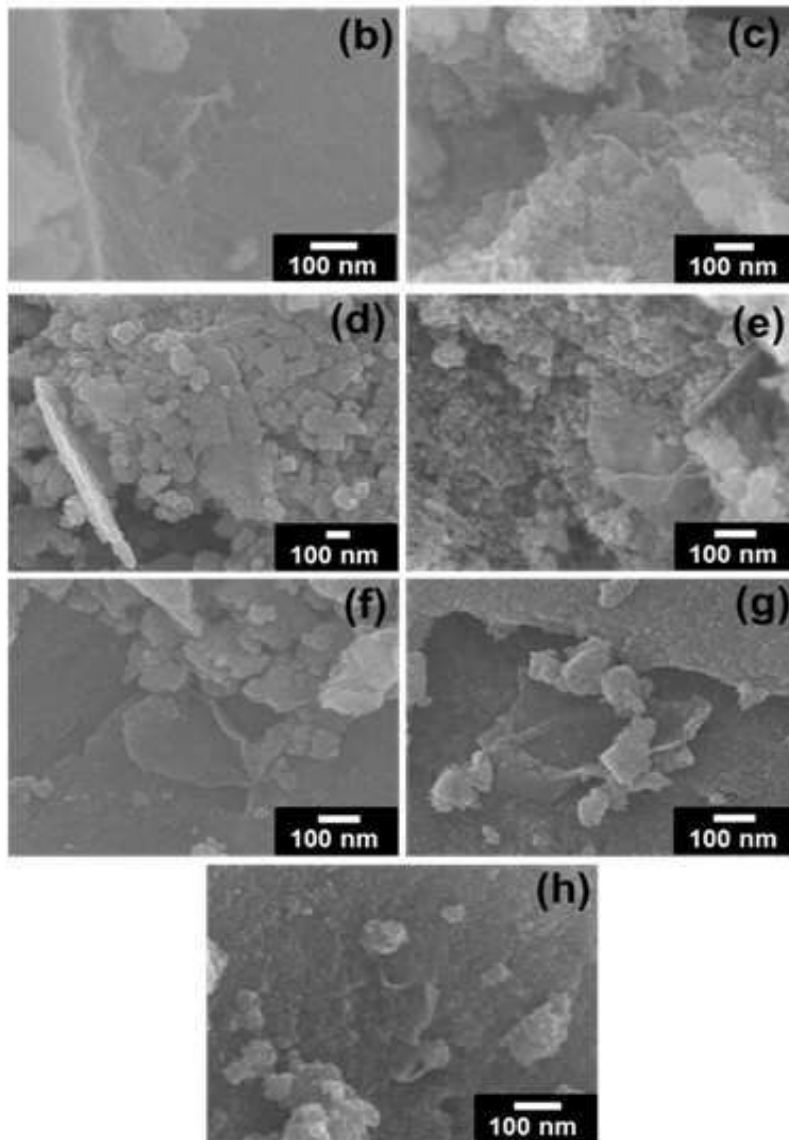
[0080] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

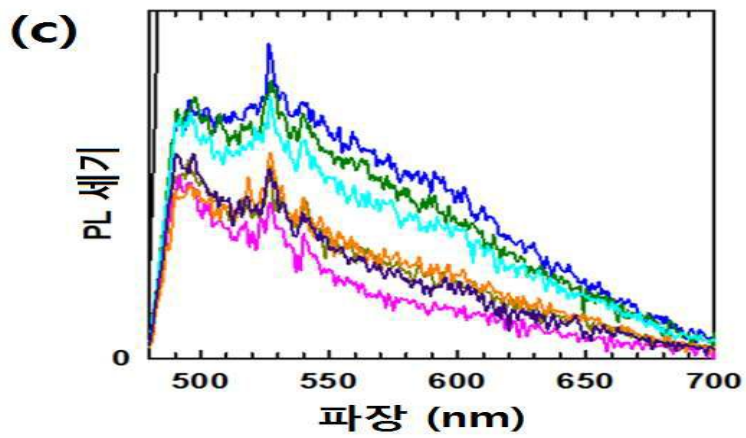
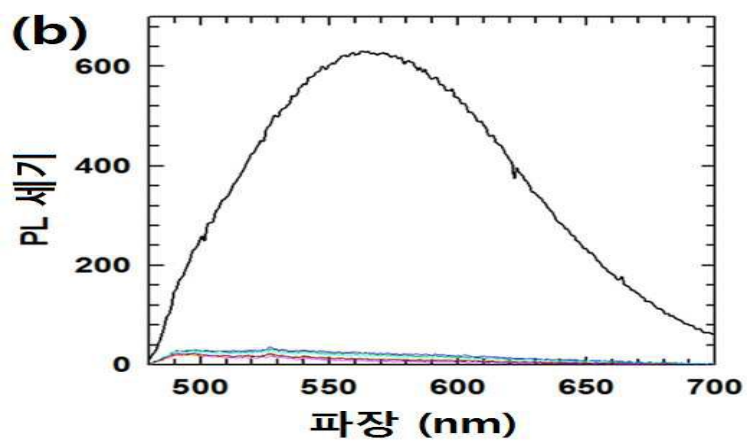
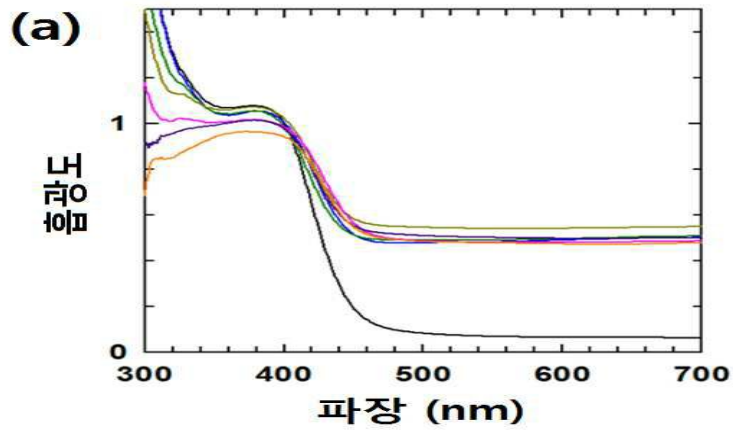
도면1a



도면1b



도면2



도면3

