



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0064586
(43) 공개일자 2017년06월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 35/00 (2006.01) *B01J 21/18* (2006.01)
B01J 27/24 (2006.01) *B01J 35/02* (2006.01)
B01J 37/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 35/004 (2013.01)
B01J 21/18 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0169745

(22) 출원일자 2015년12월01일

심사청구일자 2015년12월01일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)

(72) 발명자

박성진

서울특별시 서초구 잠원로4길 34-11 (잠원동, 녹원한신아파트) 102동 707호

김승연

경기도 화성시 송산면 용포로243번길 11 (용포리)

(74) 대리인

이원희

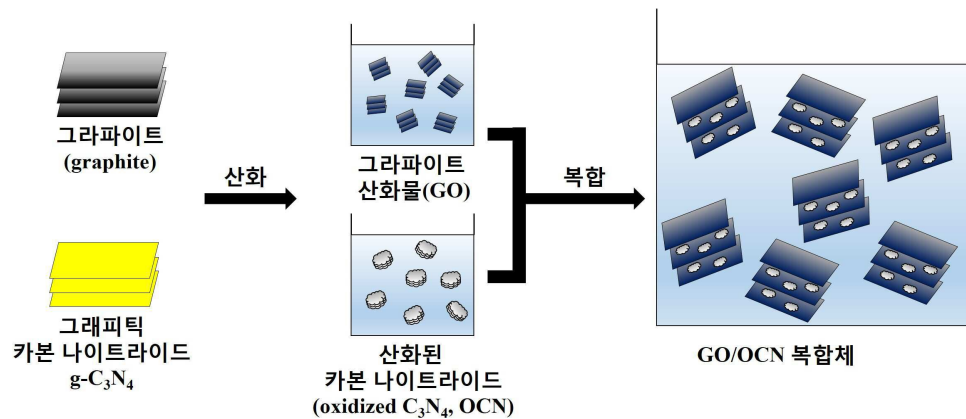
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 광촉매용 복합체 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 그래파이트 산화물(graphite oxide, GO) 및 산화된 카본 나이트라이드(oxidized carbon nitride, OCN)를 포함하는 광촉매용 복합체를 제공한다. 본 발명에 따른 광촉매용 복합체는 가시광선 조사 환경에서 유기물을 분해하는 광촉매 특성을 나타내며, 특히 우수한 광촉매 특성을 나타낸다. 또한, 본 발명에 따른 광촉매용 복합체의 제조방법은 낮은 온도의 용액 처리 과정을 통해 금속 물질을 사용하지 않는 비용 효율이 좋은 탄소를 기반으로 하는 2 차원 구조를 가지고 있는 두 물질인 그래파이트 산화물과 산화된 카본 나이트라이드 나노돛을 이용하여, 그래파이트 산화물의 층 구조 사이에 산화된 카본 나이트라이드 나노돛이 삽입된 구조를 가지는 복합체를 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 27/24 (2013.01)

B01J 35/023 (2013.01)

B01J 37/04 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711029304

부처명 미래과학창조부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 글로벌프론티어사업

연구과제명 탄소 기반 2D 및 차원 융합 하이브리드 소재 개발 및 분석

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교

연구기간 2015.09.01 ~ 2016.06.30

명세서

청구범위

청구항 1

그래파이트 산화물(graphite oxide, GO) 및

산화된 카본 나이트라이드(oxidized carbon nitride, OCN)를 포함하는 광촉매용 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 광촉매용 복합체는 그래파이트 산화물에 산화된 카본 나이트라이드가 삽입된 구조인 것을 특징으로 하는 광촉매용 복합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 그래파이트 산화물은 시트(sheet)가 적층된 형태인 것을 특징으로 하는 광촉매용 복합체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 산화된 카본 나이트라이드는 나노돛(nanodot) 형태인 것을 특징으로 하는 광촉매용 복합체.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 산화된 카본 나이트라이드 나노돛의 두께는 0.5 nm 내지 0.9 nm인 것을 특징으로 하는 광촉매용 복합체.

청구항 6

산 용매에 그래파이트를 첨가하여 그래파이트 용액을 제조하고, 상기 그래파이트 용액에 산화제를 혼합하여 그래파이트 산화물을 형성하는 단계(단계 1);

산 용매에 그래피틱 카본 나이트라이드를 첨가하여 그래피틱 카본 나이트라이드 용액을 제조하고, 상기 그래피틱 카본 나이트라이드 용액에 산화제를 혼합하여 산화된 카본 나이트라이드를 형성하는 단계(단계 2); 및

상기 단계 1에서 그래파이트 산화물이 형성된 용액과, 상기 단계 2에서 산화된 카본 나이트라이드가 형성된 용액을 혼합하여 복합체를 제조하는 단계(단계 3);를 포함하는 광촉매용 복합체의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 단계 1 및 단계 2의 혼합은 20 ℃ 내지 45 ℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 광촉매용 복합체의

제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 단계 1 및 단계 2의 혼합은 1 시간 내지 12 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 광촉매용 복합체의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 단계 3에서 그래파이트 산화물과 산화된 카본 나이트라이드의 혼합 비율은 0.5 내지 2 : 1의 중량비인 것을 특징으로 하는 광촉매용 복합체의 제조방법.

청구항 10

제1항의 복합체를 포함하는 광촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 광촉매용 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 2차원 구조의 물질인 그래파이트 산화물과 산화된 카본 나이트라이드 나노돛을 포함하며, 그래파이트 산화물과 산화된 카본 나이트라이드의 적층 구조를 갖는 광촉매용 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 2 차원 구조의 물질인 그래핀(graphene), 그래파이트 옥사이드(graphite oxide), 육각형의 보론 나이트라이드(hexagonal boron nitride), 그리고 금속 칼코겐 화합물(metal dichalcogenide)의 경우 이들이 가지고 있는 특이한 물리적 그리고 형태학적인(morphological) 특징들 때문에 큰 관심을 끌고 있다. 2 차원 구조를 가지는 서로 다른 두 개의 물질이 적층 구조(layer-by-layer)를 나타내는 복합체의 경우 종종 특성이 강화되거나 예기치 못한 우수한 특성을 나타내고, 이 때문에 에너지 저장장치, 광촉매 반응, 그리고 광전지 시스템 등의 응용 분야에 사용될 수 있다.

[0005] 에너지와 환경문제를 해결하기 위해서 광촉매는 태양 에너지를 사용하여 수소발생, 이산화탄소 환원, 그리고 유기 오염물질의 분해 등의 화학반응에 사용할 수 있다. 비록 반도체 특성을 나타내는 메탈 옥사이드(metal oxide) 물질은 좋은 촉매 특성을 나타내지만 최근 환경 친화적이며 비용효율이 좋은 금속이 포함되지 않은(metal-free) 그리고 가시광선에서 활성을 나타내는 촉매 시스템이 개발되고 있다. 금속이 포함되지 않은 2 차원의 트리아진(triazine) 또는 트리-에스-트리아진(tir-s-triazine)으로 구성된 삼차원 구조를 가지는 그래피틱 카본 나이트라이드(graphitic carbon nitride)는 광촉매로써 흥미로운 특성을 나타낸다. 예를 들면 질소가 도핑된 그래핀(N-doped graphene), 그래피틱 카본 나이트라이드 그리고 이황화 몰리브덴(MoS₂)의 복합체의 경우 유기 오염물질에 대한 좋은 광분해 능력을 나타낸다는 보고가 있었다(X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, *Nat Mater.* 2009, 8, 76.). 상기 문헌에 기재된 복합체는 넓은 표면적, 빠른 전하 운반체의 분리 및 전달에 의해 강화된 광촉매 능력을 나타낸다고 보고한 바 있다.

[0007] 이에, 본 발명자들은 금속 물질을 사용하지 않는 광촉매용 복합체에 대하여 연구하던 중, 2 차원 구조를 가지고 있는 그래파이트 산화물 및 산화된 카본 나이트라이드를 포함하는 광촉매용 복합체를 개발하고, 상기 광촉매가 가시광선 조사환경에서 유기물을 분해하는 광촉매 특성이 발현됨을 발견하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 금속 물질을 사용하지 않는 광촉매용 복합체로, 우수한 광촉매 특성을 나타내는 복합체 및 상기 광촉매용 복합체를 제조하는 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0012] 그래파이트 산화물(graphite oxide, GO) 및

[0013] 산화된 카본 나이트라이드(oxidized carbon nitride, OCN)를 포함하는 광촉매용 복합체를 제공한다.

[0015] 또한, 본 발명은

[0016] 산 용매에 그래파이트를 첨가하여 그래파이트 용액을 제조하고, 상기 그래파이트 용액에 산화제를 혼합하여 그래파이트 산화물을 형성하는 단계(단계 1);

[0017] 산 용매에 그래피틱 카본 나이트라이드를 첨가하여 그래피틱 카본 나이트라이드 용액을 제조하고, 상기 그래피틱 카본 나이트라이드 용액에 산화제를 혼합하여 산화된 카본 나이트라이드를 형성하는 단계(단계 2); 및

[0018] 상기 단계 1에서 그래파이트 산화물이 형성된 용액과, 상기 단계 2에서 산화된 카본 나이트라이드가 형성된 용액을 혼합하여 복합체를 제조하는 단계(단계 3);를 포함하는 광촉매용 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0020] 나아가, 본 발명은

[0021] 상기의 복합체를 포함하는 광촉매를 제공한다.

발명의 효과

[0023] 본 발명에 따른 광촉매용 복합체는 가시광선 조사 환경에서 유기물을 분해하는 광촉매 특성을 나타내며, 특히 우수한 광촉매 특성을 나타낸다. 또한, 본 발명에 따른 광촉매용 복합체의 제조방법은 낮은 온도의 용액 처리 과정을 통해 금속 물질을 사용하지 않는 비용 효율이 좋은 탄소를 기반으로 하는 2 차원 구조를 가지고 있는 두 물질인 그래파이트 산화물과 산화된 카본 나이트라이드 나노돛을 이용하여, 그래파이트 산화물의 층 구조 사이에 산화된 카본 나이트라이드 나노돛이 삽입된 구조를 가지는 복합체를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명에 따른 복합체의 제조방법의 일례를 나타낸 모식도이고;

도 2 및 도 3은 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 복합체와, 비교예 1에서 제조된 그래파이트 산화물(GO), 비교예 2에서 제조된 산화된 카본 나이트라이드(OCN)를 주사 전자 현미경(SEM) 및 투과 전자 현미경(TEM)으로 관찰한 사진이고;

도 4는 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 복합체와, 비교예 1에서 제조된 그래파이트 산화물(GO), 비교예 2

에서 제조된 산화된 카본 나이트라이드(OCN), 그래피틱 카본 나이트라이드($g-C_3N_4$)를 엑스선 광전자 분광법(XPS)으로 분석한 그래프이고;

도 5는 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 복합체와, 비교예 1에서 제조된 그래파이트 산화물(GO), 비교예 2에서 제조된 산화된 카본 나이트라이드(OCN), 그래피틱 카본 나이트라이드($g-C_3N_4$)를 푸리에 변환 적외선 분광기(FT-IR)로 분석한 그래프이고;

도 6은 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 복합체와, 비교예 1에서 제조된 그래파이트 산화물(GO), 비교예 2에서 제조된 산화된 카본 나이트라이드(OCN), 그래피틱 카본 나이트라이드($g-C_3N_4$)를 X-선 회절(XRD) 분석으로 분석한 그래프이고;

도 7은 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 복합체와, 비교예 1에서 제조된 그래파이트 산화물(GO), 비교예 2에서 제조된 산화된 카본 나이트라이드(OCN), 그래피틱 카본 나이트라이드($g-C_3N_4$)를 유기물 분해 실험을 분석한 결과 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 본 발명은
- [0027] 그래파이트 산화물(graphite oxide, GO) 및
- [0028] 산화된 카본 나이트라이드(oxidized carbon nitride, OCN)를 포함하는 광촉매용 복합체를 제공한다.
- [0030] 이하, 본 발명에 따른 광촉매용 복합체에 대하여 상세히 설명한다.
- [0032] 본 발명에 따른 광촉매용 복합체는 그래파이트 산화물과, 산화된 카본 나이트라이드를 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따른 광촉매용 복합체는 그래파이트 산화물과, 산화된 카본 나이트라이드를 포함함으로써 가시광선 조사 환경에서 유기물을 분해하는 광촉매 특성을 나타낼 수 있다.
- [0034] 본 발명에 따른 광촉매용 복합체에 있어서, 상기 그래파이트 산화물은 시트(sheet)가 적층된 형태인 것이 바람직하다. 구체적으로, 상기 그래파이트 산화물은 시트가 적층된 형태인 그래파이트가 산화되어 형성된 것이나, 각 시트가 분해된 것이 아닌 여전히 시트가 적층된 형태인 그래파이트 산화물이다. 상기 그래파이트 산화물은 각 시트 사이로 산화된 카본 나이트라이드가 삽입될 수 있는 사이트(site)를 제공할 수 있다.
- [0036] 본 발명에 따른 광촉매용 복합체에 있어서, 상기 산화된 카본 나이트라이드는 나노돛(nanodot) 형태인 것이 바람직하다. 상기 산화된 카본 나이트라이드가 나노돛 형태를 이룸으로써 그래파이트 산화물 각 시트 사이로 삽입되기 용이하다. 만약, 상기 산화된 카본 나이트라이드가 시트 형태 동일 경우 그래파이트 산화물과의 복합체를 형성하기 어려운 문제가 있다.
- [0037] 이때, 상기 산화된 카본 나이트라이드 나노돛은 단일층 수준의 두께를 가지는 것이 바람직하며, 10 nm 이하의 두께인 것이 바람직하고, 5 nm 이하의 두께인 것이 더욱 바람직하며, 0.5 nm 내지 0.9 nm의 두께인 것이 가장 바람직하다.
- [0038] 상기 산화된 카본 나이트라이드는 나노돛 형태로 그래파이트 산화물에 삽입될 수 있다. 상기 산화된 카본 나이트라이드 나노돛이 그래파이트 산화물의 시트 사이 사이로 삽입되어 적층 구조를 형성하게 된다.
- [0039] 이에, 상기 그래파이트 산화물과 산화된 카본 나이트라이드의 상호작용을 통해 가시광선 영역에서 강화된 광촉매 특성을 나타낼 수 있다.
- [0041] 또한, 본 발명은

- [0042] 산 용매에 그래파이트를 첨가하여 그래파이트 용액을 제조하고, 상기 그래파이트 용액에 산화제를 혼합하여 그래파이트 산화물을 형성하는 단계(단계 1);
- [0043] 산 용매에 그래피틱 카본 나이트라이드를 첨가하여 그래피틱 카본 나이트라이드 용액을 제조하고, 상기 그래피틱 카본 나이트라이드 용액에 산화제를 혼합하여 산화된 카본 나이트라이드를 형성하는 단계(단계 2); 및
- [0044] 상기 단계 1에서 그래파이트 산화물이 형성된 용액과, 상기 단계 2에서 산화된 카본 나이트라이드가 형성된 용액을 혼합하여 복합체를 제조하는 단계(단계 3);를 포함하는 광촉매용 복합체의 제조방법을 제공한다.
- [0046] 이때, 도 1에 본 발명에 따른 광촉매용 복합체의 제조방법의 일례를 모식도로 나타내었으며,
- [0047] 이하, 도 1의 모식도를 참조하여 본 발명에 따른 광촉매용 복합체의 제조방법에 대하여 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0049] 먼저, 본 발명에 따른 광촉매용 복합체의 제조방법에 있어서, 단계 1은 산 용매에 그래파이트를 첨가하여 그래파이트 용액을 제조하고, 상기 그래파이트 용액에 산화제를 혼합하여 그래파이트 산화물을 형성하는 단계이다.
- [0050] 상기 단계 1은 그래파이트 산화물을 형성하는 단계로, 산 용매에 그래파이트를 첨가하여 그래파이트 용액을 제조하고, 상기 그래파이트 용액에 산화제를 첨가하여 반응시킴으로써 그래파이트 산화물을 형성할 수 있다.
- [0052] 구체적으로, 상기 단계 1의 그래파이트는 천연 그래파이트 또는 합성 그래파이트를 사용할 수 있으나, 상기 그래파이트가 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0053] 또한, 상기 단계 1에서는 그래파이트 용액을 교반함과 동시에, 과망간산칼륨 등의 산화제를 천천히 첨가하여 반응시킨다.
- [0054] 이때, 상기 단계 1에서 첨가되는 산화제의 함량은 혼합물 내 그래파이트 함량의 1 배 내지 5 배일 수 있으나, 상기 산화제의 함량이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0055] 상기 단계 1의 혼합은 20 ℃ 내지 45 ℃의 온도에서 수행될 수 있으며, 25 ℃ 내지 40 ℃의 온도에서 수행될 수 있고, 30 ℃ 내지 37 ℃의 온도에서 수행될 수 있으나, 상기 혼합을 수행하는 온도가 상기 범위로 제한되는 것은 아니다.
- [0056] 또한, 상기 단계 1의 혼합은 1 시간 내지 12 시간 동안 수행될 수 있고, 1 시간 내지 6 시간 동안 수행될 수 있으나, 상기 혼합을 수행하는 시간이 상기 범위로 제한되는 것은 아니다.
- [0058] 나아가, 상기 단계 1의 산 용매는 황산, 질산, 염산 등을 사용할 수 있다.
- [0060] 다음으로, 본 발명에 따른 광촉매용 복합체의 제조방법에 있어서, 단계 2는 산 용매에 그래피틱 카본 나이트라이드를 첨가하여 그래피틱 카본 나이트라이드 용액을 제조하고, 상기 그래피틱 카본 나이트라이드 용액에 산화제를 혼합하여 산화된 카본 나이트라이드를 형성하는 단계이다.
- [0061] 상기 단계 2는 산화된 카본 나이트라이드를 형성하는 단계로, 산 용매에 그래피틱 카본 나이트라이드를 첨가하여 그래피틱 카본 나이트라이드 용액을 제조하고, 상기 그래피틱 카본 나이트라이드 용액에 산화제를 첨가하여 반응시킴으로써 산화된 카본 나이트라이드를 형성할 수 있다.
- [0063] 구체적으로, 상기 단계 2의 그래피틱 카본 나이트라이드는 다양한 방법으로 제조되는 그래피틱 카본 나이트라이드를 사용할 수 있으며, 구체적인 일례로써, 카본 나이트라이드 전구체로 다이시안디아마이드(dicyandiamide)를 대기 분위기에서 400 ℃ 내지 600 ℃의 온도, 바람직하게는 450 ℃ 내지 550 ℃의 온도에서 30 분 내지 6 시간, 바람직하게는 1 시간 내지 3 시간 동안 가열하는 방법으로 제조된 그래피틱 카본 나이트라이드를 사용할 수 있다.

- [0064] 또한, 상기 단계 2에서는 그래피틱 카본 나이트라이드 용액을 교반함과 동시에, 과망간산칼륨 등의 산화제를 천천히 첨가하여 반응시킴으로써 산화된 카본 나이트라이드를 형성할 수 있다.
- [0065] 이때, 상기 단계 2에서 첨가되는 산화제의 함량은 혼합물 내 그래피틱 카본 나이트라이드 함량의 1 배 내지 5 배일 수 있으나, 상기 산화제의 함량이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0066] 상기 단계 2의 혼합은 20 ℃ 내지 45 ℃의 온도에서 수행될 수 있으며, 25 ℃ 내지 40 ℃의 온도에서 수행될 수 있고, 30 ℃ 내지 37 ℃의 온도에서 수행될 수 있으나, 상기 혼합을 수행하는 온도가 상기 범위로 제한되는 것은 아니다.
- [0067] 또한, 상기 단계 2의 혼합은 1 시간 내지 12 시간 동안 수행될 수 있고, 1 시간 내지 6 시간 동안 수행될 수 있으나, 상기 혼합을 수행하는 시간이 상기 범위로 제한되는 것은 아니다.
- [0069] 나아가, 상기 단계 2의 산 용매는 황산, 질산, 염산 등을 사용할 수 있다.
- [0071] 다음으로, 본 발명에 따른 광촉매용 복합체의 제조방법에 있어서, 단계 3은 상기 단계 1에서 그래파이트 산화물이 형성된 용액과, 상기 단계 2에서 산화된 카본 나이트라이드가 형성된 용액을 혼합하여 복합체를 제조하는 단계이다.
- [0072] 일반적으로 나노 물질의 균일한 콜로이드 분산액을 만드는 것은 복합체 형성에 중요한 요소이다. 그러나, 그래피틱 카본 나이트라이드는 소수성의 특성을 가지므로 용액 상에 얇은 층의 카본 나이트라이드 분산액을 만드는 데 어려움을 겪고 있다.
- [0073] 이에, 본 발명에서는 상기 단계 2와 같이 산화된 카본 나이트라이드를 준비하며, 이에 따라 균일하게 분산된 산화된 카본 나이트라이드가 형성된 용액을 제조할 수 있다.
- [0074] 상기 단계 3에서는 상기 단계 1에서 제조된 그래파이트 산화물이 형성된 용액과, 상기 단계 2에서 제조된 산화된 카본 나이트라이드가 형성된 용액을 혼합하는 단순한 방법으로 복합체를 제조한다.
- [0076] 구체적으로, 상기 단계 3에서는 상기 단계 2를 통해 얻은 산화된 카본 나이트라이드가 형성되어 있는 용액을 상기 단계 1을 통해 얻은 산화된 그래파이트가 형성된 용액에 황산(H_2SO_4) 등의 산 용매를 이용하여 옮겨 담고 추가적으로 10 분 내지 2 시간 동안, 바람직하게는 20 분 내지 1 시간 동안, 더욱 바람직하게는 25 분 내지 40 분을 더 교반시켜 복합체를 제조할 수 있다.
- [0078] 또한, 상기 단계 3에서 그래파이트 산화물과 산화된 카본 나이트라이드의 혼합 비율은 0.5 내지 2 : 1의 중량비인 것이 바람직하고, 1 : 1인 것이 더욱 바람직하다. 상기 단계 3에서 혼합되는 용액 내의 그래파이트 산화물과 산화된 카본 나이트라이드의 혼합 비율이 상기 범위를 벗어나는 경우 복합체의 촉매활성 특성이 저하되는 문제가 있다.
- [0080] 나아가, 상기 단계 3 이후, 세척 및 건조 공정을 수행하여 최종 생성물로 복합체를 얻을 수 있다.
- [0082] 본 발명에 따른 광촉매용 복합체의 제조방법은 낮은 온도의 용액 처리 과정을 통해 금속 물질을 사용하지 않는 비용 효율이 좋은 탄소를 기반으로 하는 2 차원 구조를 가지고 있는 두 물질인 그래파이트 산화물과 산화된 카본 나이트라이드 나노돛을 이용하여, 그래파이트 산화물의 층 구조 사이에 산화된 카본 나이트라이드 나노돛이 삽입된 구조를 가지는 복합체를 제조할 수 있다.
- [0084] 상기 공정을 통해 제조된 복합체는 그래파이트 산화물과, 산화된 카본 나이트라이드를 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 복합체는 광촉매로 사용되는 복합체로서 그래파이트 산화물과, 산화된 카본 나이트라이드를 포함하

고 이로 인해 가시광선 조사 환경에서 유기물을 분해하는 광촉매 특성을 나타낼 수 있다.

- [0086] 또한, 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 복합체에서 그래파이트 산화물은 시트(sheet)가 적층된 형태로, 구체적인 형상을 설명하면, 상기 그래파이트 산화물은 시트가 적층된 형태인 그래파이트가 산화되어 형성된 것이나, 각 시트가 분해되어 개별적인 시트만으로 이루어지는 것이 아닌 여전히 시트가 적층된 형태인 그래파이트 산화물이다. 상기 그래파이트 산화물은 각 시트 사이로 산화된 카본 나이트라이드가 삽입될 수 있는 사이트(site)를 제공할 수 있다.
- [0087] 또한, 상기 산화된 카본 나이트라이드는 나노돛(nanodot) 형태로 형성되는 것이 바람직하다. 상기 산화된 카본 나이트라이드가 나노돛 형태를 이룸으로써 그래파이트 산화물 각 시트 사이로 삽입되기 용이하다. 만약, 상기 산화된 카본 나이트라이드가 시트 형태 동일 경우 그래파이트 산화물과의 복합체를 형성하기 어려운 문제가 있다.
- [0088] 이때, 상기 산화된 카본 나이트라이드 나노돛은 단일층 수준의 두께를 가지는 것이 바람직하며, 10 nm 이하의 두께인 것이 바람직하고, 5 nm 이하의 두께인 것이 더욱 바람직하며, 0.5 nm 내지 0.9 nm의 두께인 것이 가장 바람직하다.
- [0089] 상기 산화된 카본 나이트라이드는 나노돛 형태로 그래파이트 산화물에 삽입될 수 있다. 상기 산화된 카본 나이트라이드 나노돛이 그래파이트 산화물의 시트 사이 사이로 삽입되어 적층 구조를 형성하게 된다.
- [0090] 이에, 상기 그래파이트 산화물 및 산화된 카본 나이트라이드의 상호작용으로 인해 가시광선 영역에서 강화된 광촉매 특성을 나타낼 수 있다.
- [0092] 나아가, 본 발명은
- [0093] 상기의 복합체를 포함하는 광촉매를 제공한다.
- [0095] 본 발명에 따른 광촉매는 그래파이트 산화물과, 산화된 카본 나이트라이드를 포함하는 복합체로 구성되어 가시광선 조사 환경에서 유기물을 분해하는 광촉매 특성을 나타내며, 특히 우수한 광촉매 특성을 나타낸다.
- [0097] 이하, 하기 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0099] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 발명의 범위가 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0101] <실시예 1> 광촉매용 복합체의 제조
- [0102] 단계 1: 황산(H_2SO_4) 50 ml에 그래파이트 1 g을 첨가하여 그래파이트 용액을 제조한 후, 상기 그래파이트 용액을 교반시키며 과망간산칼륨 3.5 g을 천천히 첨가하고 35 °C의 온도에서 2 시간 동안 반응하여 그래파이트 산화물(graphite oxide, GO)을 형성하였다.
- [0104] 단계 2: 다이시안디아마이드(dicyandiamide)를 공기를 흘리는 조건에서 퍼니스(furnace)를 통해 500 °C의 온도에서 2 시간 동안 가열하여 그래피틱 카본 나이트라이드(graphitic carbon nitride, $g-C_3N_4$)를 준비하였다.
- [0105] 황산(H_2SO_4) 50 ml에 상기에서 준비된 그래피틱 카본 나이트라이드 1 g을 첨가하여 그래피틱 카본 나이트라이드 용액을 제조한 후, 상기 그래피틱 카본 나이트라이드 용액을 교반시키며 과망간산칼륨 3.5 g을 천천히 첨가하고 35 °C의 온도에서 2 시간 동안 반응하여 산화된 카본 나이트라이드(OCN)을 형성하였다.

- [0107] 단계 3: 이후, 25 ml의 황산을 이용하여 상기 단계 2에서 산화된 카본 나이트라이드가 형성된 용액을 상기 단계 1에서 그래파이트 산화물이 형성된 용액에 옮겨 담고 추가로 30 분 더 교반시킨다. 교반이 종료된 후 얼음 욕조(ice bath)로 상기 용액을 냉각시키며 증류수 200 ml를 천천히 첨가하여 반응을 종결시켰다. 이때, 상기 증류수는 과산화수소수(H_2O_2)를 기포가 생기지 않을 때까지 천천히 첨가하였다. 최종적으로 형성된 반응물을 여과, 세척 및 건조 공정을 수행하여 광촉매용 복합체를 제조하였다.
- [0109] <비교예 1> 그래파이트 산화물의 제조
- [0110] 단계 1: 황산(H_2SO_4) 50 ml에 그래파이트 1 g을 첨가하여 그래파이트 용액을 제조한 후, 상기 그래파이트 용액을 교반시키며 과망간산칼륨 3.5 g을 천천히 첨가하고 35 °C의 온도에서 2 시간 동안 반응하여 그래파이트 산화물(graphite oxide, GO)을 형성하였다.
- [0112] 단계 2: 이후, 12.5 ml의 황산을 가하고 추가로 30 분 더 교반시킨다. 교반이 종료된 후 얼음 욕조(ice bath)로 상기 용액을 냉각시키며 증류수 200 ml를 천천히 첨가하여 반응을 종결시켰다. 이때, 상기 증류수는 과산화수소수(H_2O_2)를 기포가 생기지 않을 때까지 천천히 첨가하였다. 최종적으로 형성된 반응물을 여과, 세척 및 건조 공정을 수행하여 그래파이트 산화물을 제조하였다.
- [0114] <비교예 2> 산화된 카본 나이트라이드의 제조
- [0115] 단계 1: 다이시아나디아마이드(dicyandiamide)를 공기를 흘리는 조건에서 퍼니스(furnace)를 통해 500 °C의 온도에서 2 시간 동안 가열하여 그래피틱 카본 나이트라이드(graphitic carbon nitride, $g-C_3N_4$)를 준비하였다.
- [0116] 황산(H_2SO_4) 50 ml에 상기에서 준비된 그래피틱 카본 나이트라이드 1 g을 첨가하여 그래피틱 카본 나이트라이드 용액을 제조한 후, 상기 그래피틱 카본 나이트라이드 용액을 교반시키며 과망간산칼륨 3.5 g을 천천히 첨가하고 35 °C의 온도에서 2 시간 동안 반응하여 산화된 카본 나이트라이드(OCN)을 형성하였다.
- [0118] 단계 2: 이후, 12.5 ml의 황산을 가하고 추가로 30 분 더 교반시킨다. 교반이 종료된 후 얼음 욕조(ice bath)로 상기 용액을 냉각시키며 증류수 200 ml를 천천히 첨가하여 반응을 종결시켰다. 이때, 상기 증류수는 과산화수소수(H_2O_2)를 기포가 생기지 않을 때까지 천천히 첨가하였다. 최종적으로 형성된 반응물을 여과, 세척 및 건조 공정을 수행하여 그래파이트 산화물을 제조하였다.
- [0120] <비교예 3> 초음파로 분해된 복합체의 제조
- [0121] 상기 실시예 1에서 제조된 복합체 20 mg을 증류수 10 ml 넣고, 100 분 동안 초음파 분해를 실시하여 상기 실시예 1에서 제조된 복합체를 분해시켜 초음파로 분해된 복합체를 제조하였다.
- [0123] <실험예 1> 주사 전자 현미경(SEM) 및 투과 전자 현미경(TEM) 분석
- [0124] 본 발명에 따른 복합체의 형상을 확인하기 위하여, 상기 실시예 1에서 제조된 복합체와, 상기 비교예 1에서 제조된 그래파이트 산화물(GO), 상기 비교예 2에서 제조된 산화된 카본 나이트라이드(OCN)를 주사 전자 현미경(SEM) 및 투과 전자 현미경(TEM)으로 관찰하였으며, 그 결과를 도 2 및 도 3에 나타내었다.
- [0126] 도 2에 나타난 바와 같이, 상기 그래파이트 산화물(GO)은 각 시트가 적층된 구조를 갖고 있는 것을 확인할 수 있으며, 상기 산화된 카본 나이트라이드(OCN)는 다공성 형태를 가지는 것을 확인할 수 있었다. 본 발명에 따른

광촉매용 복합체의 경우에는 그래파이트 산화물과 유사한 형태를 이루고 있음을 확인할 수 있었다.

[0128] 또한, 도 3에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 복합체는 그래파이트 산화물 시트(sheets)와 함께 10 nm 이하의 작은 점들이 분포되어 있음을 확인할 수 있다. 상기 10 nm 이하의 작은 점들은 산화된 카본 나이트라이드로 그래파이트 산화물 시트 층에 분산되어 적층 구조를 형성함을 확인할 수 있다.

[0130] <실험예 2> 에너지 분산형 엑스레이 분광(EDX) 측정

[0131] 본 발명에 따른 복합체의 투과 전자 현미경 분석에 의해 나타나는 작은 점들의 성분 분석을 위해, 상기 실시예 1에서 제조된 복합체를 에너지 분산형 엑스레이 분광 측정(EDX)을 수행하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0133]	원소(Element)	탄소(C)	질소(N)	산소(O)
	원자퍼센트(at%)	83.06	6.14	10.80

[0135] 상기 표 1에 나타난 바와 같이 많은 양의 질소를 포함하는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 상기 투과 전자 현미경(TEM)으로부터 관찰된 검은 점들이 카본 나이트라이드(carbon nitride)를 기반으로 한 물질임을 확인할 수 있다.

[0137] <실험예 3> 엑스선 광전자 분광법(XPS) 분석

[0138] 본 발명에 따른 복합체의 화학적, 구조적 특성을 알아보기 위하여, 상기 실시예 1에서 제조된 복합체와, 상기 비교예 1에서 제조된 그래파이트 산화물(GO), 상기 비교예 2에서 제조된 산화된 카본 나이트라이드(OCN), 그래피틱 카본 나이트라이드(g-C₃N₄)를 엑스선 광전자 분광법(XPS)으로 분석하였으며, 그 결과 도 4에 나타내었다.

[0140] 도 4에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 복합체는 그래파이트 산화물이 가지고 있는 C-C, C-O, C=O 결합뿐만 아니라 산화된 카본 나이트라이드가 가지고 있는 N=C-N 결합 또한 가짐을 확인할 수 있다.

[0142] <실험예 4> 푸리에 변환 적외선 분광기(FT-IR) 분석

[0143] 본 발명에 따른 복합체의 화학적, 구조적 특성을 알아보기 위하여, 상기 실시예 1에서 제조된 복합체와, 상기 비교예 1에서 제조된 그래파이트 산화물(GO), 상기 비교예 2에서 제조된 산화된 카본 나이트라이드(OCN), 그래피틱 카본 나이트라이드(g-C₃N₄)를 푸리에 변환 적외선 분광기(FT-IR)로 분석하였으며, 그 결과 도 5에 나타내었다.

[0145] 도 5에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 복합체는 전체적으로 그래파이트 산화물과 비슷한 그래프 형상을 나타냈으며 796 cm⁻¹과 1338 cm⁻¹ 파장 영역에서 그래피틱 카본 나이트라이드에서 관찰되는 피크(peak)가 나타났다. 이는 복합체가 카본 나이트라이드를 기반으로 하는 물질을 가지고 있음을 암시한다. 또한, 산화된 카본 나이트라이드가 가지는 O-H, C=O에 해당하는 3365, 1701 cm⁻¹ 파장 영역에서의 피크들도 관찰되므로 산화된 카본 나이트라이드가 복합되어 있음을 확인할 수 있다.

[0147] <실험예 5> X-선 회절(XRD) 분석

[0148] 본 발명에 따른 복합체의 화학적, 구조적 특성을 알아보기 위하여, 상기 실시예 1에서 제조된 복합체와, 상기 비교예 1에서 제조된 그래파이트 산화물(GO), 상기 비교예 2에서 제조된 산화된 카본 나이트라이드(OCN), 그래피틱 카본 나이트라이드($g-C_3N_4$)를 X-선 회절(XRD) 분석으로 분석하였으며, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0150] 도 6에 나타낸 바와 같이, 그래피틱 카본 나이트라이드는 13.2° , 27.2° 에서 피크가 나타나는데 이것은 2 차원의 카본 나이트라이드 시트 평면을 구성하는 트리-에스-트리아진(tri-s-triazine)과 이 카본 나이트라이드의 층간 사이의 거리를 나타낸다.

[0151] 산화된 카본 나이트라이드인 비교예 2의 경우 산화 과정 중 그래피틱 카본 나이트라이드를 구성하는 트리-에스-트리아진이 손상되어 피크가 나타나지 않는다. 그래파이트 산화물인 비교예 1의 경우에는 10.8° 에서 피크가 나타나는데, 이는 층간 사이의 거리가 0.82 nm임을 나타낸다.

[0152] 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 복합체는 9.88° 에서 피크가 나타나고 이는 복합체를 구성하고 있는 그래파이트 산화물에 층간 사이의 거리에 해당한다, 복합체를 구성하고 있는 그래파이트 산화물 사이의 거리는 0.90 nm이고 이는 그래파이트 산화물에 비해 증가했음을 나타낸다.

[0153] 한편, 상기 비교예 3에서 복합체를 초음파 분해(sonication) 처리하여 분해된 복합체의 경우 그래파이트 산화물에 층간 거리에 해당하는 피크가 그래파이트 산화물과 비슷한 위치인 10.82° 에서 나타난다. 이는 산화 과정 중에 복합체를 구성하고 있는 산화된 카본 나이트라이드가 그래파이트 산화물 층간에서 빠져 나와서 층간 사이의 거리가 줄어들었기 때문이다.

[0155] <실험예 6> 원소분석(EA)

[0156] 본 발명에 따른 복합체의 화학적, 구조적 특성을 알아보기 위하여, 상기 실시예 1에서 제조된 복합체와, 비교예 3에서 초음파 분해된 복합체를 원소분석(EA)으로 분석하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0158]

시료명	탄소 (C, at%)	질소 (N, at%)	산소 (O, at%)	질소대 산소 비율(C/N)	탄소대 질소 비율(C/O)
실시예 1	45.83	4.00	26.03	11.46	1.76
비교예 3	47.27	3.92	26.75	12.06	1.77

[0160] 상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 초음파 분해 처리한 복합체인 비교예 3의 경우 탄소대 질소 비율(C/N)이 줄어든 것을 확인할 수 있었다. 이는 초음파 분해 과정에서 복합체에 있던 산화된 카본 나이트라이드가 그래파이트 산화물 층 사이에서 빠져나왔기 때문이다.

[0162] <실험예 7> 자외선-가시광선 분광 분석(UV-Vis spectroscopy)을 통한 분해된 유기물 양 측정

[0163] 본 발명에 따른 복합체의 광촉매 특성을 확인하기 위하여, 상기 실시예 1에서 제조된 복합체와, 상기 비교예 1에서 제조된 그래파이트 산화물(GO), 상기 비교예 2에서 제조된 산화된 카본 나이트라이드(OCN), 그래피틱 카본 나이트라이드($g-C_3N_4$), 상기 비교예 3에서 초음파 분해된 복합체를 사용하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0165] 상기 실시예 1에서 제조된 복합체와, 상기 비교예 1에서 제조된 그래파이트 산화물(GO), 상기 비교예 2에서 제조된 산화된 카본 나이트라이드(OCN), 상기 비교예 3에서 초음파 분해된 복합체 각각을 사용하여 20 mg를 증류

수 10 ml에 넣고, 교반기를 이용해 300 rpm의 회전 속도로 100 분 동안 교반을 수행한 후 90 ml의 증류수를 추가한 후 각각 3 mg, 10 mg, 1.3 mg, 2 mg의 유기물(Rhodamine B)을 넣고 12 시간의 교반을 통해 흡착 평형에 도달한 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물을 2 시간 동안 추가로 교반하며 자외선-가시광선 분광법(UV-Vis spectroscopy)으로 분석하였으며, 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0167] 도 7에 나타난 바와 같이, 산화된 카본 나이트라이드인 비교예 2의 경우에는 유기물 분해 능력을 보이지 않았고, 그래파이트 산화물인 비교예 1의 경우에는 약 16.6 %의 유기물 분해 능력을 나타내었다.

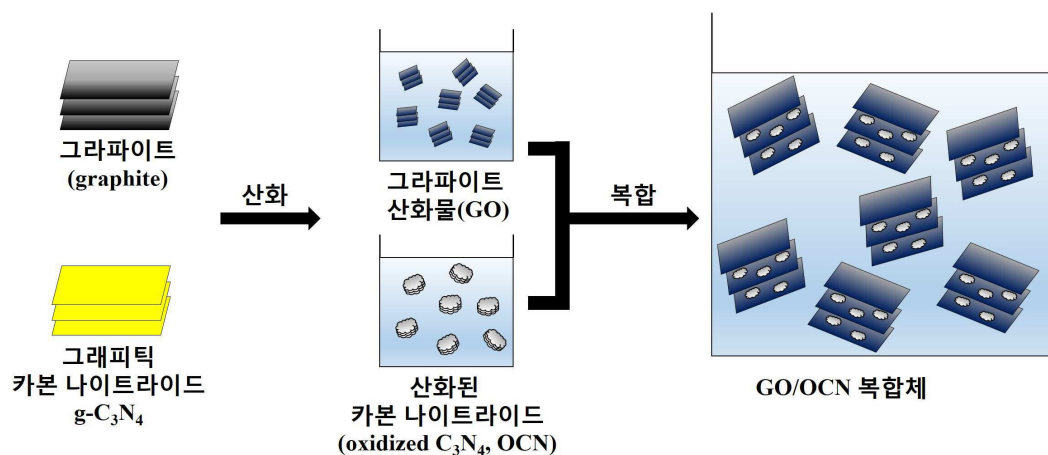
[0168] 이때, 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 복합체는 월등히 우수한 약 31.5 %의 유기물 분해 능력을 나타내었다.

[0169] 한편, 초음파 분해하여 얻은 복합체인 비교예 3의 경우 14.3 %로 비교예 1보다도 낮은 유기물 분해 능력을 나타내었는데, 이것은 복합체에서 그래파이트 산화물과 산화된 카본 나이트라이드의 적층 구조가 유기물 분해를 하기 위한 광촉매 특성에 중요한 역할을 하는 것을 입증해준다.

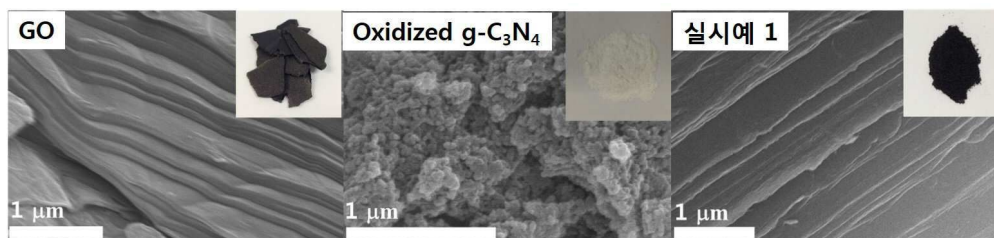
[0171] 이에 따라, 본 발명에 따른 광촉매용 복합체는 가시광선 조사 환경에서 유기물을 분해하는 광촉매 특성을 나타내며, 특히 우수한 광촉매 특성을 나타냄을 확인할 수 있었다.

도면

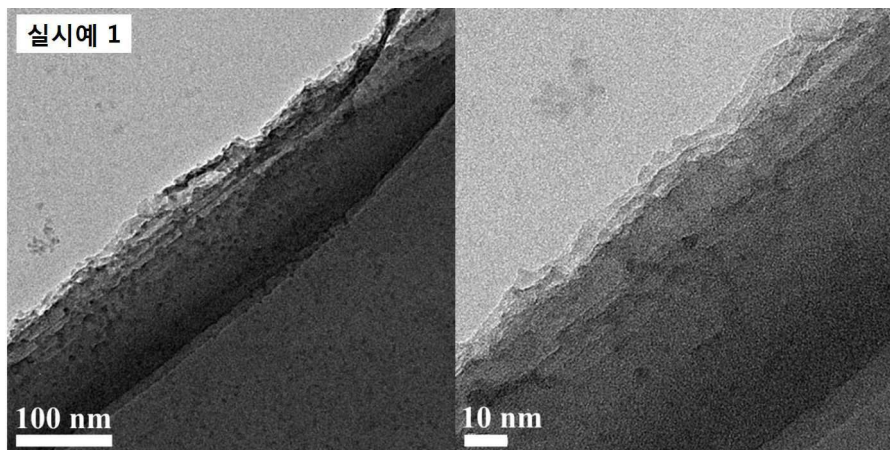
도면1



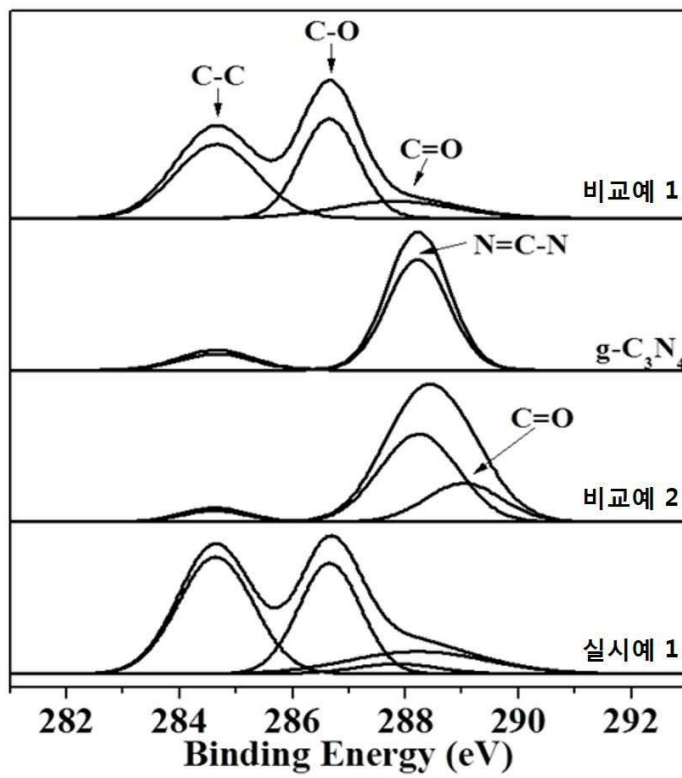
도면2



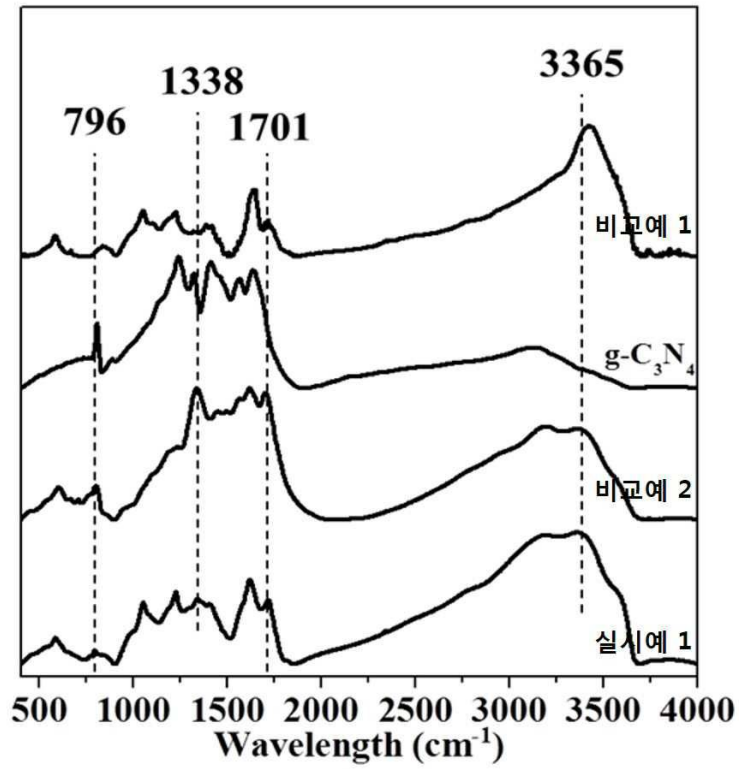
도면3



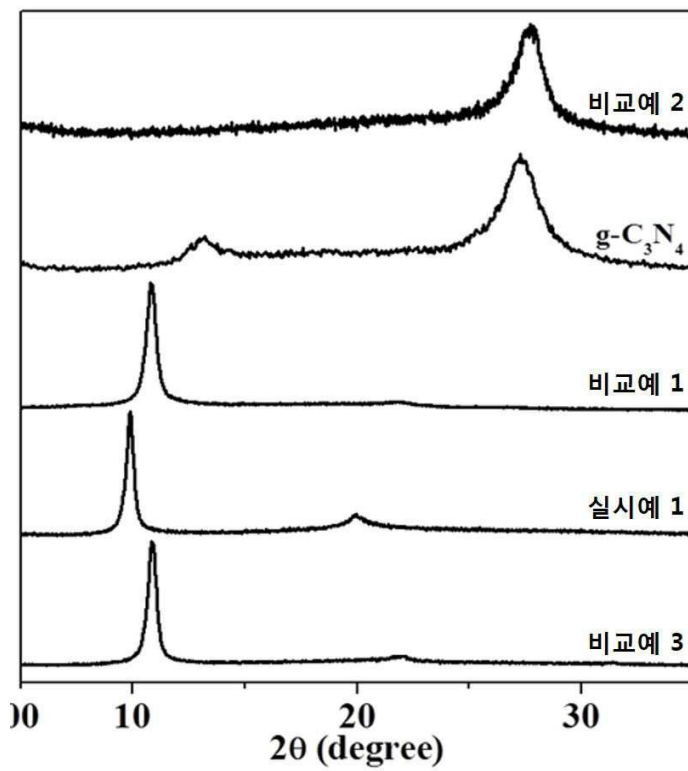
도면4



도면5



도면6



도면7

