



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0096162
(43) 공개일자 2023년06월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 21/082 (2006.01) B01J 27/20 (2006.01)
B01J 27/24 (2006.01) B01J 33/00 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 21/0828 (2013.01)
B01J 27/20 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0184481
(22) 출원일자 2021년12월22일
심사청구일자 2021년12월22일

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
정진석
울산광역시 남구 대학로 164, 103동 1202호(무거동, 웰츠타워)
당탄중
울산광역시 남구 대학로 93, 울산대학교 화학공학부 1-417 (무거동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인다나

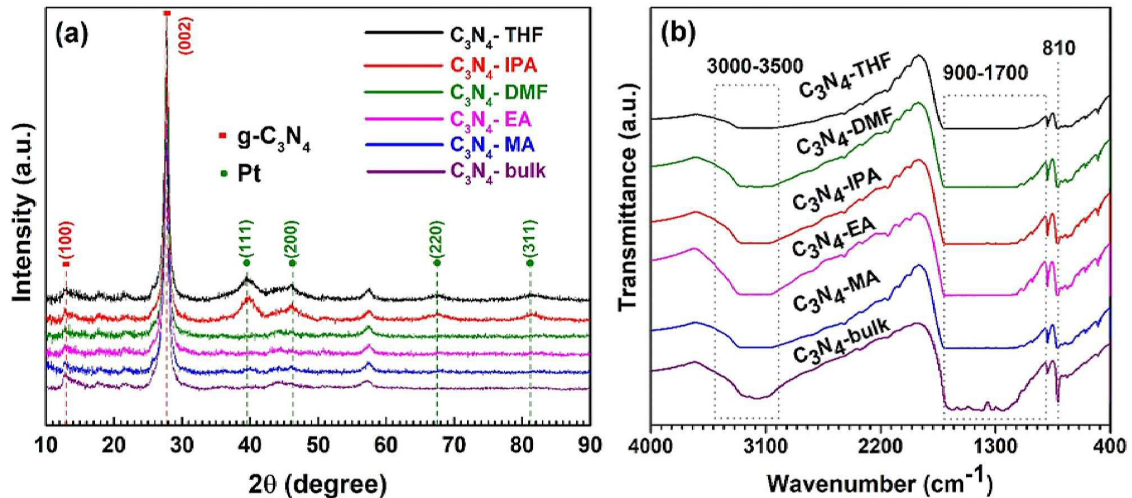
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 용매열 방법을 이용한 흑연질화탄소 및 그래핀 복합체의 제조 방법

(57) 요약

본 출원은 용매열 방법을 이용한 흑연질화탄소 및 그래핀 복합체의 제조 방법에 관한 것으로서, 별도로 그래핀을 도입하여 복합체를 제조할 필요없이 흑연질화탄소 및 그래핀 복합체를 직접 제조할 수 있으며, 각각의 물질을 이용하여 다른 방법으로 제조된 복합체보다 우수한 촉매활성을 제공할 수 있는 광촉매에 관한 것이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

B01J 27/24 (2013.01)

B01J 33/00 (2020.05)

B01J 35/004 (2013.01)

(72) 발명자

허승현

울산광역시 울주군 범서읍 구영로 75-7, 310동 80
3호(우미린 1차아파트)

최원목

울산광역시 남구 대공원로 207, 101동 403호(신정
동, 대공원 월드메르디앙)

강성구

울산광역시 울주군 범서읍 장검길 88, 109동 2301
호(울산 문수산 더샵)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711136762
과제번호	2020R1A4A4079954
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원(R&D)
연구과제명	수소 모빌리티 산업기반 확충을 위한 한계 요소기술 연구실
기 여 율	1/2
과제수행기관명	울산대학교
연구기간	2021.06.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345341781
과제번호	2021RIS-003
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	지자체-대학협력기반지역혁신사업
연구과제명	(기술개발 지정2) 온사이트 수소 생산 촉매기술개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	울산대학교
연구기간	2021.11.01 ~ 2022.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

질소 제공 전구체를 준비하는 단계;

준비된 질소 제공 전구체를 열중합하여 벌크 g-C₃N₄(graphitic carbon nitride)를 형성하는 단계;

형성된 벌크 g-C₃N₄를 분쇄하는 단계;

분쇄된 g-C₃N₄를 어닐링 후 냉각하는 단계;

냉각된 g-C₃N₄와 유기 용매를 혼합 후 초음파처리하는 단계; 및

초음파처리된 혼합물을 용매열 합성하는 단계를 포함하는 흑연질화탄소 및 그래핀 복합체의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

질소 제공 전구체는 멜라민, 시안아미드, 디시안디아미드, 요소 및 티오요소로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

열중합은 2 내지 20 °C/min의 램핑 속도로 450 내지 650°C에서 수행되는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

열중합은 1 내지 6 시간 동안 수행되는 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

어닐링은 2 내지 20 °C/min의 램핑 속도로 450 내지 650°C에서 수행되는 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

어닐링은 1 내지 3 시간 동안수행되는 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

유기 용매는 메탄올(CH₃OH), 에탄올(C₂H₅OH), 이소프로필알코올(IPA), 테트라히드로푸란(THF) 및 N,N-디메틸포름아미드(DMF)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

흑연질화탄소 및 그래핀 복합체의 표면에 백금(Pt)를 추가하는 단계를 추가로 포함하는 제조 방법.

청구항 9

제 1 항의 제조 방법에 의하여 제조된 흑연질화탄소 및 그래핀 복합체.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

흑연질화탄소 및 그래핀 복합체의 표면에 백금을 포함하는 흑연질화탄소 및 그래핀 복합체.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

백금은 1 nm 내지 8 nm의 평균 크기로 표면에 포함하는 흑연질화탄소 및 그래핀 복합체.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

백금은 9 중량% 이하로 포함하는 흑연질화탄소 및 그래핀 복합체.

청구항 13

제 9 항에 있어서,

그래핀은 5 중량% 이하로 포함하는 흑연질화탄소 및 그래핀 복합체.

청구항 14

제 9 항의 흑연질화탄소 및 그래핀 복합체를 포함하는 흑연질화탄소 광촉매.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

수성 매체 또는 비수성 매체에 초음파 처리에 의해 분산될 수 있는 흑연질화탄소 광촉매.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 출원은 용매열 방법을 이용한 흑연질화탄소 및 그래핀 복합체의 제조 방법에 관한 것으로서, 별도로 그래핀을 도입하여 복합체를 제조할 필요없이 흑연질화탄소 및 그래핀 복합체를 직접 제조할 수 있으며, 각각의 물질을 이용하여 다른 방법으로 제조된 복합체보다 우수한 촉매활성을 제공할 수 있는 광촉매에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 태양 에너지는 화석 연료를 대체할 가장 유망한 재생 에너지로서, 유한한 화석과 달리 지속 가능하고 풍부하며 널리 분포되어 있으며 완전히 고갈되지 않는 재생 가능한 에너지원이다. 고에너지 UV 광에 의한 수소 생성을 위한 광촉매로서의 TiO_2 에 대한 연구개발이 지속되어 왔다. 그러나, 미국 보건복지부에 따르면 태양 자외선의 약 5%만이 대기를 투과하여 지표면에 도달하여 그 효율성에 대한 문제가 제기되었다.

[0004] 이에 대하여 가시광선에 의해 촉진되는 반도체 재료에 대한 광범위한 연구가 수소 발생을 위한 광촉매로서 제안되었다. 그 중 고분자 반도체인 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (graphitic carbon nitride)는 밴드갭이 2.8 eV인 새로운 무기금속 광촉매로서, 비편재화된 π 시스템 및 다양한 합성 모듈성 뿐만 아니라 손쉬운 합성, 우수한 광학 밴드갭 및 반도체 특성, 높은 화학적 및 열적 안정성, 다양한 질감 및 구조로 인해 유망한 가시광 반응성 광촉매로 부상하고 있다.

- [0005] 또한, $g-C_3N_4$ 는 요소, 티오요소, 멜라민, 시안아미드 및 디시안디아미드와 같은 지구에 풍부한 물질을 전구체로 이용하여 열 중합을 통해 쉽게 제조될 수 있다. 그러나, 이러한 방법으로 합성된 벌크 $g-C_3N_4$ 는 물에서 접근 가능한 활성 부위의 낮은 분산을 초래하는 낮은 표면적, 높은 전하 캐리어의 재결합 속도, 열악한 전기 전도도 및 460nm 이상의 가시광선 흡수 부족과 같은 단점을 가진다.
- [0006] 따라서 합성 접근법, 나노 구조 설계, 전자 구조 및 밴드갭 변형을 포함하여, 순수 $g-C_3N_4$ 의 수많은 변형을 통해 광촉매 성능을 최적화하고자 한다. 합성 접근법의 관점에서, 비다공성 $g-C_3N_4$ 는 시안아미드, 싸이우레아, 암모늄 싸이오시아네이트, 멜라민, 우레아 및 염화사이아누르와 같은 질소가 풍부한 전구체를 사용하여 합성된다. 대조적으로, 메조다공성 $g-C_3N_4$ 는 트리아진 또는 시안아미드 또는 디시안디아미드 또는 구아니딘과 같은 전구체를 사용하는 나노-하드 템플릿 방법으로 제조할 수 있다. 널리 사용되는 열분해 방법 외에도 열응축, 용매열, 화학 기상 증착, 마이크로파 보조, 중합, 열수 합성 및 용액 공정이 합성 전략에 도입되었다. 실제로 공중합 및 도핑은 전자 구조 및 밴드갭 구성을 변형하기 위해 $g-C_3N_4$ 매트릭스로 불순물을 효과적으로 전도한다. 나노구조 디자인의 관점에서, 다양한 기하학적 모양을 가진 $g-C_3N_4$ 의 제어 가능한 형태는 소프트 템플릿, 하드 템플릿, 초분자 사전 조직화 및 박리 전략과 같은 다양한 합성 경로에 의해 설계된다.
- [0007] 반도체 물질의 접근 가능한 표면 활성 부위, 형태 및 측면 크기는 나노구조의 광활성에 큰 영향을 미친다. 그럼에도 불구하고, 벌크 $g-C_3N_4$ 의 비표면적은 광활성 성능에 충분하지 않다. 이론적으로, 2차원(2D) 물질로서 그래핀과 같은 $g-C_3N_4$ 는 더 많은 반응성 부위를 제공하고 전자 재결합을 방지하기 위해 더 짧은 캐리어 확산 길이를 제공하는 큰 비표면적 때문에 광합성의 다양한 응용 분야에 대한 유망한 후보이다. 그러나, 벌크 $g-C_3N_4$ 는 강한 수소 결합과 중간층 사이의 반 데르 발스 적층을 가지고 있어 반응 매질에서 $g-C_3N_4$ 의 낮은 분산성을 초래한다. 따라서, 반응 매질에서 접근 가능한 활성 표면적과 수성에서 $g-C_3N_4$ 의 분산성을 향상시키기 위한 연구가 요구된다.
- [0008] $g-C_3N_4$ 의 다층 구조를 기록하기 위해, 박리 공정을 사용하여 광촉매 성능을 최적화할 수 있다. 하향식 및 상향식 방법을 포함한 여러 합성 전략은 벌크 $g-C_3N_4$ 에서 강력한 수소 결합 및 다층 적층을 파괴하는 데 중점을 둔다. 상향식 방법은 템플릿화, $g-C_3N_4$ 양자점 합성, 자기조립 겔화에 의한 졸겔법, 고온에서 염용해 합성을 사용하였다. 한편, 하향식 기술(예: 초음파 처리, 다양한 분위기에서의 열처리, 산/알칼리성 처리, 산화 처리)은 필연적으로 박리 또는 에칭 과정에서 나타나는 손실 및 과편으로 인해 $g-C_3N_4$ 의 수율을 감소시켰다.
- [0009] 결과적으로, 이러한 기술은 용매에서 $g-C_3N_4$ 나노 입자의 진정으로 균일한 콜로이드 분산을 달성하는 데 부분적으로 효과적인 저분자량 촉매 물질밖에 제공하지 못한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 출원은 용매열 방법을 활용한 흑연질화탄소 및 그래핀 복합체의 제조 방법을 제공하고자 한다. 그래핀은 사용한 용매에 의한 에칭으로 떨어져나온 조각들이 모여 구성된 것으로서, 용매와 반응조건의 적절한 제어가 필요하다. 또한, 다공성 구조는 반응성에 큰 영향을 주지만, 다공성 구조가 무조건 많다고 반응성이 높아지는 것은 아닌 것으로 보고되고 있어서, 본 출원은 다공성 구조의 최적의 제어를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 출원의 일 측면은 흑연질화탄소 및 그래핀 복합체의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0014] 일 예시에서, 상기 제조 방법은 질소 제공 전구체를 준비하는 단계; 준비된 질소 제공 전구체를 열중합하여 벌크 $g-C_3N_4$ (graphitic carbon nitride)를 형성하는 단계; 형성된 벌크 $g-C_3N_4$ 를 분쇄하는 단계; 분쇄된 $g-C_3N_4$ 를

어닐링 후 냉각하는 단계; 냉각된 $g-C_3N_4$ 와 유기 용매를 혼합 후 초음파처리하는 단계; 및 초음파처리된 혼합물을 용매열 합성하는 단계를 포함한다.

- [0015] 일 예시에서, 질소 제공 전구체는 멜라민, 시안아미드, 디시안디아미드, 요소 및 티오요소로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함한다.
- [0016] 일 예시에서, 열중합은 2 내지 20 $^{\circ}C/min$ 의 램핑 속도로 450 내지 650 $^{\circ}C$ 에서 수행된다.
- [0017] 일 예시에서, 열중합은 1 내지 6 시간 동안 수행된다.
- [0018] 일 예시에서, 어닐링은 2 내지 20 $^{\circ}C/min$ 의 램핑 속도로 450 내지 650 $^{\circ}C$ 에서 수행된다.
- [0019] 일 예시에서, 어닐링은 1 내지 3 시간 동안 수행된다.
- [0020] 일 예시에서, 유기 용매는 메탄올(CH_3OH), 에탄올(C_2H_5OH), 이소프로필알코올(IPA), 테트라히드로푸란(THF) 및 N,N-디메틸포름아미드(DMF)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함한다.
- [0021] 일 예시에서, 흑연질화탄소 및 그래핀 복합체의 표면에 백금(pt)를 추가하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0022] 본 출원의 다른 측면은 전술한 제조 방법에 의하여 제조된 흑연질화탄소 및 그래핀 복합체에 관한 것이다.
- [0023] 일 예시에서, 흑연질화탄소 및 그래핀 복합체의 표면에 백금을 포함한다.
- [0024] 일 예시에서, 백금은 1 nm 내지 8 nm의 평균 크기로 표면에 포함한다.
- [0025] 일 예시에서, 백금은 9 중량% 이하로 포함한다.
- [0026] 일 예시에서, 그래핀은 5 중량% 이하로 포함한다.
- [0027] 본 출원의 다른 측면은 전술한 흑연질화탄소 및 그래핀 복합체를 포함하는 흑연질화탄소 광촉매에 관한 것이다.
- [0028] 일 예시에서, 수성 매체 또는 비수성 매체에 초음파 처리에 의해 분산될 수 있다.

발명의 효과

- [0030] 본 출원은 다양한 유기 용매에서 $g-C_3N_4$ 의 용매열 처리를 통한 박리, 형태 변형 및 $g-C_3N_4$ /자가 조립된 그래핀 형성의 통합 과정을 제공하고자 한다. 메틸알코올, 에탄올, 이소프로필알코올, 테트라히드로푸란, N,N-디메틸포름아미드를 유기용매로 사용하여 200 $^{\circ}C$ 에서 관찰 가능한 고압용매열을 관찰할 수 있으며, 이는 형태 및 흑연구조를 변형시키고 수소결합과 반데르발스 결합을 파괴하며 가장 많은 관심을 받았다. 반응에서 형성되는 $g-C_3N_4$ /그래핀 복합물에서, 자가조립 그래핀은 $g-C_3N_4$ 의 용매열처리로 생성되었으며, 이는 그래핀의 흑연 구조로 개질된 후 조각 단위를 형성하기 위한 $g-C_3N_4$ 의 에칭 공정에서 발생할 수 있다. 생성된 모든 $g-C_3N_4$ 샘플은 높은 수소 발생을 수행했으며, 특히 테트라히드로푸란으로 변형된 $g-C_3N_4$ 샘플은 ca. 5897 $\mu mol\ g^{-1}h^{-1}$ 의 높은 수소 발생 속도를 보였다. 중간 극성 용매에 의한 벌크 $g-C_3N_4$ 의 변형은 흑연 구조 개질에 중요한 역할을 하고 용매에서 단층 $g-C_3N_4$ 를 탈성하려는 시도에서 $g-C_3N_4$ 의 박리를 지원한다. 용매열 변형 $g-C_3N_4$ 의 우수한 광촉매 활성은 조촉매로 수소 환원, 희생제로 트리에탄올아민 및 감광제로 Eosin Y로 장식된 백금 나노입자를 사용하여 시뮬레이션된 태양광 하에서 향상된 H_2 발생율에 의해 입증된다. 추가로 박리 및 흑연 구조 변환을 위한 가능한 프로토콜과 가시광선 광활성을 향상시키는 메커니즘을 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [0032] 도 1은 본 출원의 일 실시예에 따른 $g-C_3N_4$ 광촉매 제조 시스템의 다이어그램을 도시한다.
- 도 2는 (a) XRD 강도 대 2θ , (b) FT-IR 투과 강도 대 파수의 플롯을 도시한다.
- 도 3은 본 출원의 실시예에 따른 C1s 및 N1s의 X-선 광전자 분광법(XPS) 스펙트럼을 도시한다.

도 4는 (a) 용매열 변형 $g-C_3N_4$ 광촉매의 XPS Pt4f 스펙트럼의 디콘볼루션, (b) $g-C_3N_4/G-THF$ 의 고해상도 투과 전자 현미경 이미지, (c) 푸리에 변환 이미지, (d) 고해상도 역 푸리에 변환 이미지 및 (e) 격자 무늬 패턴 이미지(0.19 nm(Pt의 (200) 평면)의 d-간격)를 도시한다.

도 5는 본 출원의 실시예에 따른 용매열 변형 $g-C_3N_4$ 광촉매의 원자력 현미경(AFM) 이미지를 도시한다.

도 6은 용매열 변형 $g-C_3N_4$ 광촉매의 투과전자현미경(HR-TEM) 이미지를 도시한다.

도 7은 용매열 변형 $g-C_3N_4$ 광촉매의 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM) 이미지를 도시한다.

도 8은 (a) UV-Vis 흡수 스펙트럼, (b) UV-vis 확산 반사 스펙트럼, (c) $E(eV)$ 및 $(\alpha h\nu)^2$ 의 해당 T_{auc} 플롯을 도시한다.

도 9는 (a) 광발광 방출(PL) 스펙트럼, (b) 전기화학 임피던스 분광법(EIS) 나이퀴스트 플롯 및 (c) 시간 분해 광발광(TRPL) 스펙트럼을 도시한다.

도 10은 (a) 및 (b) $g-C_3N_4/G-THF$ 및 $g-C_3N_4-EA$ 의 올림푸스 레이저 주사 공초점 현미경(LSCM) 이미지 및 (c) 샘플 표면의 흑색 점에서 $g-C_3N_4/G-THF$ 및 $g-C_3N_4-EA$ 의 라만 스펙트럼을 도시한다.

도 11은 용매열 변형 $g-C_3N_4$ 광촉매의 열중량 분석(TGA) 열기록과 고해상도 삽입을 도시한다.

도 12는 태양광 시뮬레이터의 1 Sun 조명에서 용매열 변형 $g-C_3N_4$ 광촉매에 대한 광촉매 수소 발생을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 출원을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 구성요소 등이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 구성요소 등이 존재하지 않거나 부가될 수 없음을 의미하는 것은 아니다.
- [0034] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 출원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0035] 본 출원에서 용어 "나노"는 나노 미터(nm) 단위의 크기를 의미할 수 있고, 예를 들어, 1 내지 1,000 nm의 크기를 의미할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 본 명세서에서 용어 "나노 입자"는 나노 미터(nm) 단위의 평균 입경을 갖는 입자를 의미할 수 있고, 예를 들어, 1 내지 1,000 nm의 평균입경을 갖는 입자를 의미할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0037] 본 출원의 구체에는 광촉매에 의한 녹색 수소 생산에 사용될 수 있는 유리한 2D 다공성 흑연질화탄소/자가조립된 그래핀($g-C_3N_4$) 복합체 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0038] 도 1은 본 출원의 일 실시예에 따른 $g-C_3N_4$ 광촉매 제조 시스템의 다이어그램을 도시한다.
- [0039] 본 출원에서는 통합 열중합 및 용매열 기술을 사용할 수 있다. 유기용매로는 메틸알코올(MA), 에탄올(EA), 이소프로필알코올(IPA), 테트라하이드로퓨란(THF), N,N-디메틸포름아미드(DMF) 등이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0040] 본 출원의 생산 방법은 실험실 규모일 수 있거나, 예를 들어 대형 반응기를 사용함으로써 산업적 수준으로 쉽게 확장될 수 있다.
- [0041] 본 출원의 실시예는 결정도, 미세구조 형태, 비표면적, 접근 가능한 표면 활성 부위, 구멍 구조 변형, 산소 도핑, 광흡착 및 밴드 에너지 준위, 광전자 매개체 및 수송체로서의 그래핀 형성 및 Pt의 산화 상태 뿐만 아니라 우수한 H_2 생성 성능을 달성하기 위한 $g-C_3N_4$ 의 엔지니어링 구조의 핵심을 제공한다.

- [0042] 본 출원의 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 광촉매는 수소 생산을 위한 광촉매로서, 우수한 반도체 재료이며, 독성 물질의 분해 수처리, 바이오매스, 생활쓰레기, 미세플라스틱을 가치 있는 것으로 광개질(photoreforming).할 수 있으며, 동시에 녹색 수소를 생산하는 할 수 있다. 또한, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 광촉매는 계면활성제를 사용하지 않고 초음파 처리하여 수성/비수성 매질에서 쉽게 회석될 수 있다. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 광촉매는 Evonik AEROXIDE P25 TiO_2 (10-50 nm, $60.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) 상용 촉매보다 5배 높은 매우 높은 수소 발생 속도를 제공할 수 있다.
- [0043] 본 출원의 흑연질화탄소가 수성 액체 반응 매질에서 질화탄소의 모든 응용 분야에서 활용될 뿐만 아니라 추가로 새로운 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 기반/금속/그래핀의 제조에 활용될 수 있다.
- [0044] 특히, 별도로 그래핀을 도입하여 복합체를 제조하지 않아도 되고, 각각의 물질을 이용하여 다른 방법으로 제조된 복합체보다 촉매활성에 더 우수하며, 제조된 촉매는 물이나 유기용매에 매우 잘 분산되는 특징이 있는데 이는 일반적인 벌크 C_3N_4 와 차별화되는 장점이다.
- [0046] 구체적으로, 본 출원은 2D 다공성 흑연질화탄소/자기조립 그래핀($g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{G}$) 복합재료를 제조하기 위한 용매열 합성법을 제공한다. 디시안디아미드(DCAD)의 고체 상태 열 중합을 사용하여 550°C 에서 4시간 동안 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 램핑 속도로 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 의 벌크를 합성한 후, 분쇄 후 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 램핑 속도로 2시간 동안 550°C 에서 두 번째 열처리를 적용한다. 재생 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 는 압력 관찰이 가능한 교반 마이크로리액터에서 200°C 에서 용매열법에 의해 유기 용매에서 통합된 개질 및 박리 공정에 의해 제조한다. 마지막으로, 백금 나노입자의 설계된 양을 백금 전구체로서 염화백금산을 사용하여 60°C 에서 수성에서 수소 환원에 의해 제조된 샘플의 표면에 로딩한다. 이 후, 탈이온수로 세척하고 건조하여 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 광촉매 분말을 얻을 수 있다. 본 출원의 용매열 방법은 산업 공정으로 쉽게 확장될 수 있고 UV 및 모의 태양광 조사 모두에서 우수한 수소 발생 성능을 수행하는 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 광촉매를 생산할 수 있다.
- [0048] **벌크 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 의 제조**
- [0049] 열중합법에 의해 벌크 흑연질화탄소 전구체로 디시안디아미드를 사용한다. 디시안디아미드(DCDA), 트리에탄올아민(TEOA), 염화백금산 용액(H_2PtCl_6 , H_2O 중 8 중량%)은 Sigma Aldrich에서 구입하였다. Eosin Y와 유기용매는 Samchun Chemicals(Korea)에서 구입하였다. 메틸 알코올(CH_3OH), 에탄올($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 이소프로필 알코올(IPA), 테트라하이드로푸란(THF) 및 N,N-디메틸포름아미드(DMF)는 HPLC 등급이었다. 고순도 아르곤 가스는 MS Gas Corporation(Korea)에서 구입하였다. 모든 화학 물질은 추가 정제 없이 받은 그대로 사용되었다.
- [0050] 구체적으로, 6g의 DCDA 전구체를 B형 도가니에 넣고 알루미늄 호일로 덮고, 이를 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 램핑 속도(ramping rate)로 550°C 로 올리고 전기로에서 4시간 동안 열중합하였다. 그런 다음, 샘플을 주위 온도로 냉각시킨 후 15 분 동안 모르타르에서 균일하게 분쇄하였다. 생성물을 공기 분위기에서 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 가열 속도로 500°C 로 가열하고 2시간 동안 어닐링 후 실온으로 자연 냉각시켰다. 벌크 샘플은 C_3N_4 -벌크로 지칭한다.
- [0052] **상이한 용매에서 용매열법을 통한 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 의 합성**
- [0053] 일반적으로 1g의 C_3N_4 -벌크 분말을 70ml의 메틸 알코올(MA), 에탄올(EA), 이소프로필 알코올(IPA), 테트라하이드로푸란(THF) 또는 N,N- 디메틸포름아미드(DMF), 6시간 동안 초음파 처리(Jeiotech UC-10, 200W)한다. 초음파 수조 온도는 냉각수로 약 25°C 를 유지하였다. 혼합 현탁액을 고압 마이크로 반응기(교반 반응기, HR-8200, 한울 엔지니어링, 한국)에 옮기고 200°C 에서 6시간 동안 용매열 반응을 수행하였다. 반응 매질의 압력은 공정 동안 관찰되었다. 반응된 유기용매 MA, EA, IPA, THF, DMF에 따라 각각 42 bar, 28 bar, 25 bar, 20 bar, 2 bar의 작동압력을 나타내었다. 반응기가 주위 온도로 자연 냉각된 후, 용매를 교환하기 위해 탈이온수를 사용한다. 얻어진 현탁액의 고체 대 액체 비율을 계산한 후, 시료를 탈이온수로 회석하여 삼구 둥근 바닥 플라스크(Duran, Germany)에 0.2 mg mL^{-1} 현탁액을 만들었다.
- [0055] **수성에서 수소 환원에 의한 백금 나노입자의 추가**

- [0056] 백금(Pt)은 조촉매로 사용될 수 있다. Pt 전구체로 염화백금산을 사용하여 60℃ 수성에서 수소 환원에 의해 g-C₃N₄ 샘플의 표면에 3wt% 백금이 추가될 수 있다. 여기에서 3구 둥근바닥 플라스크에 자석봉을 이용하여 현탁액을 세계 교반하고 반응기 바닥에서 수소가스를 25sccm의 유속으로 1시간 동안 주입한다. 생성물을 15분 동안 10000rpm에서 원심분리하여 탈이온수로 세척하고, 분리된 촉매를 추가 특성화를 위해 90℃에서 12시간 동안 진공 건조시킨다. 메틸 알코올, 에탄올, 이소프로필 알코올, 테트라히드로푸란 및 N,N-디메틸포름아미드를 사용하여 얻은 g-C₃N₄/G-MA, g-C₃N₄/G-EA, g-C₃N₄/G-IPA, g-C₃N₄/G-THF, g-C₃N₄/G-DMF로 각각 지칭한다.
- [0058] 이하, 실험예를 통하여 본 출원을 보다 상세히 설명한다.
- [0059] **[실험예]**
- [0060] [실시예 1]
- [0061] DCDA 전구체 6g을 B형 도가니에 넣고 알루미늄 호일로 덮고, 이를 5℃/min의 램핑 속도로 전기로를 가열하고, 550℃에서 4시간 동안 열중합하였다. 이후, 시료를 상온으로 냉각한 후 모르타르에서 15분간 균일하게 분쇄하였다. 생성물을 전기로에서 공기 분위기하에 5℃/min의 가열 속도로 500℃로 가열하고 2시간 동안 어닐링 후 실온으로 자연 냉각시켰다. 벌크 샘플은 g-C₃N₄-bulk로 지칭한다.
- [0062] g-C₃N₄-bulk 분말 1g을 테트라히드로푸란(THF) 70ml를 포함하는 100ml 바이알에 첨가한 다음 6시간 동안 초음파 처리하였다(Jeiotech UC-10, 200W). 초음파 구조의 온도는 냉각수로 약 25℃를 유지하였다. 혼합 현탁액을 고압 마이크로 반응기(교반 반응기, HR-8200, 한울엔지니어링, 한국)에 옮기고 200℃에서 6시간 동안 용매열 반응을 수행하였다.
- [0063] 백금 전구체로 염화백금산을 사용하여 60℃ 수성에서 수소 환원에 의해 설계된 양의 3wt% 백금이 표면에 포함된 g-C₃N₄ 샘플을 제조하였다. 이 때, 3구 둥근바닥 플라스크에 자석봉을 이용하여 현탁액을 세계 교반하고 반응기 바닥에서 수소가스를 25sccm의 유속으로 1시간 동안 주입하였다. 생성물을 15분 동안 10000rpm에서 원심분리하여 탈이온수로 세척하고, 분리된 촉매를 추가 특성화를 위해 90℃에서 12시간 동안 진공 건조시켰다. 얻어진 촉매를 g-C₃N₄/G-THF로 지칭한다.
- [0064] [실시예 2]
- [0065] THF 용매 대신 DMF 용매를 사용하는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매 샘플을 제조하고 g-C₃N₄/G-DMF로 지칭한다.
- [0066] [실시예 3]
- [0067] THF 용매 대신 메탄올 용매를 사용하는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매 샘플을 제조하고 g-C₃N₄/G-MA로 지칭한다.
- [0068] [실시예 4]
- [0069] THF 용매 대신 에탄올 용매를 사용하는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매 샘플을 제조하고 g-C₃N₄/G-EA로 지칭한다.
- [0070] [실시예 5]
- [0071] THF 용매 대신 이소 프로판올 용매를 사용하는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매 샘플을 제조하고 g-C₃N₄/G-IPA로 지칭한다.
- [0072] [비교예 1]
- [0073] 용매로 물을 사용하고, 용매열 반응 대신 65℃에서 12시간 동안 환류 공정을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 C₃N₄-water 촉매를 제조하였다.
- [0074] [비교예 2]
- [0075] 메탄올 용매를 사용하는 것을 제외하고 비교예 1과 동일한 방법으로 촉매 샘플을 제조하고 C₃N₄-methanol로 지칭

한다.

[0076] [비교예 3]

[0077] 에탄올 용매를 사용하는 것을 제외하고 비교예 1과 동일한 방법으로 촉매 샘플을 제조하고 C_3N_4 -ethanol로 지칭한다.

[0078] [비교예 4]

[0079] 이소 프로판올 용매를 사용하는 것을 제외하고 비교예 1과 동일한 방법으로 촉매 샘플을 제조하고 C_3N_4 -isopropanol로 지칭한다.

[0081] [평가]

[0082] [XRD 측정]

[0083] 결정학적 특성과 순도를 XRD에 의해 측정하였다. 각각의 샘플에 대한 (a) XRD 강도 대 2θ , (b) FT-IR 투과 강도 대 파수의 플롯을 도 2에 도시한다.

[0084] 모든 샘플의 XRD 패턴은 13.1° 및 27.7° 에서 두 개의 명확한 피크를 표시했으며, 이는 면내 구조 패킹 반복된 헵타진 모티프 및 공액 방향족 시스템의 층간 적층에 해당하는 $g-C_3N_4$ (JCPDS 87-1526)의 (100) 및 (002) 결정 평면에 할당된다. 따라서, $g-C_3N_4$ 의 일반적인 구조는 용매에 대한 가용화처리 후에도 유지됨을 확인할 수 있었다. 또한 10.6° 부근에서 불순물 피크가 나타나지 않아 모든 시료의 순도가 높음을 알 수 있었다. DCDA 전구체로부터 합성된 $g-C_3N_4$ 의 경우 벌크 $g-C_3N_4$ 의 유사한 패턴이 관찰되었다.

[0085] [FT-IR 측정]

[0086] 샘플의 구조를 추가로 조사하기 위해 푸리에 변환 적외선 분광법(FT-IR) 스펙트럼을 사용하여 $g-C_3N_4$ 화학 구조를 확인하였다.

[0087] 도 2b에 도시한 바와 같이, 일반적으로 모든 샘플은 세 가지 필수 대역 범위를 가진 유사한 FT-IR 스펙트럼을 갖는다. 810 cm^{-1} 및 $900\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ 에서의 전형적인 피크는 각각 tris-s-triazine 단위의 진동 모드와 C-N 헤테로사이클 및 C-C 방향족 고리의 특징적인 신축 모드에 해당한다. $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ 에서 넓어진 밴드는 N-H와 에폭사이드 및 하이드록실 그룹의 신축 모드에 기인한다. C_3N_4 -bulk와 비교하여, 용매열 처리 $g-C_3N_4$ 샘플은 3000 cm^{-1} 에서 3500 cm^{-1} 사이에서 더 강하고 더 많은 스트레칭을 보였으며, 이는 처리 후 더 많은 산소 작용기(-OH, C-O-C, N-C-O) 형성에 기인한 것이다.

[0088] [원소 분석(EA)]

[0089] 산소 작용기의 증가는 원소 분석에 의해 추가로 확인할 수 있다(표 1).

[0090] [표 1]

Samples	C (wt%)	N (wt%)	O (wt%)	H (wt%)	C/N	O/N	C/O
g-C ₃ N ₄ -bulk	35.3127	54.9294	3.4549	1.6458	0.6429	0.0629	10.2212
g-C ₃ N ₄ /G-MA	33.6948	50.8426	5.9529	2.0101	0.6627	0.1171	5.6603
g-C ₃ N ₄ /G-EA	33.5912	50.6318	6.1935	1.963	0.6634	0.1223	5.4236
g-C ₃ N ₄ /G-IPA	33.9791	51.8360	4.5531	1.8634	0.6555	0.0878	7.4628
g-C ₃ N ₄ /G-DMF	33.5533	50.8351	4.7169	1.8590	0.6600	0.0928	7.1134
g-C ₃ N ₄ /G-THF	33.8500	51.4490	4.8540	1.8876	0.6579	0.0943	6.9736

[0091]

[0092]

모든 샘플은 출발 물질 C₃N₄-bulk보다 산소 및 수소 원소의 질량 퍼센트가 더 높았으며, 이는 분명히 더 많은 수산기가 g-C₃N₄ 층에 형성되었음을 의미한다. C₃N₄-bulk 샘플의 탄소 및 질소 비율은 반응 후 유사하게 감소했으며, 모든 샘플의 동등한 C/N 원자 비율(약 0.65)은 C₃N₄-bulk에 대한 용매열 처리의 사용이 헵타진 단위를 감소시킨다는 것을 의미한다. 그 결과 다공성 g-C₃N₄ 나노시트가 형성되었다. C/O 및 O/N 원자비는 흑연 구조 재료의 상대적 산화 수준을 나타낸다. 제조된 C₃N₄-bulk 샘플의 C/O 원자비는 10.22이다. C₃N₄-bulk와 비교하여 g-C₃N₄/G-IPA, g-C₃N₄/G-DMF, g-C₃N₄/G-THF, g-C₃N₄/G-MA 및 g-의 C/O 원자 비율 C₃N₄/G-EA는 각각 7.46, 7.11, 6.97, 5.66 및 5.42로 감소하는데, 이는 더 많은 산소 함유 작용기가 도입된 g-C₃N₄의 산화로 인한 것이다. 반대로, 변형된 g-C₃N₄ 샘플의 O/N 원자 비율은 C/O 비율의 추세와 일관되게 증가한다. 극성 비양성자성 용매(DMF, THF) 및 중간 극성 양성자성 용매(IPA)는 약한 산소 관능화를 나타낸 반면, 고극성 양성자성 용매(CH₃OH, C₂H₅OH)는 g-C₃N₄ 표면 구조에서 강한 에칭 및 더 높은 관능화 산소 함량을 가졌다. 용매열 처리 동안 용매 분자는 고온 및 고압에서 g-C₃N₄구조의 N-C3 아미노기를 공격한다. 그 결과, 두 melem 단위 사이의 C-N-C 결합(N-C3)이 국부적으로 제거된다. 따라서, 헵타진 단위가 재형성되고 샘플에서 부분적으로 수화된 melem 및 다공성 g-C₃N₄구조가 생성된다.[X선 광전자 분광법(XPS) 측정]

[0093]

XPS 분석은 g-C₃N₄ 및 백금 나노 입자를 포함하여 제조된 샘플의 표면 화학적 상태를 조사하기 위해 수행하였다. 도 3a는 샘플의 XPS C1s 스펙트럼의 디콘볼루션을 도시한다(CasaXPS 소프트웨어). C1s XPS 스펙트럼은 ca. 288.0 eV, 286.0 eV, 284.6 eV로 각각 sp²-하이브리드화 탄소(N-C=N) 결합, C-NH₂ 결합(또는 C-OH 결합) 및 C-C 결합에 기인한다. C3 피크(C-C 결합)의 강도가 약간 증가하여 그래핀의 흑연 구조가 형성되었음을 나타낸다. 또한, 고해상도 N1s 스펙트럼을 사용하여 샘플에서 질소 함유 그룹의 분포를 확인하였다. 도 3b에 도시된 바와 같이, 용매열 변형 g-C₃N₄ 샘플의 피크 N1(C-N=C) 강도는 반응 후에 증가하였다. N2 피크 및 N3 피크에 비해 피크 N1의 기여도가 높으면 생성되는 용매열 샘플, 특히 g-C₃N₄/G-DMF 및 g-C₃N₄/G-THF에서 g-C₃N₄방향족 구조의 N 함량이 더 높음을 나타낸다. 이러한 결과는 흑연 구조에서 더 높은 정도의 응축을 의미하는 것이며, 이는 촉매

접근 가능한 활성 부위를 향상시킨다. EA 결과(표 1)에서 샘플의 산소 함량은 g- C_3N_4 -bulk(3.5wt%)에서 g- C_3N_4 /G-IPA(4.6wt%), g- C_3N_4 /G-DMF(4.7wt%), g- C_3N_4 /G-THF(4.9wt%), g- C_3N_4 /G-MA(6.0wt%) 및 g- C_3N_4 /G-EA(6.2wt%)였다. 이 결과는 0 원자가 g- C_3N_4 골격에 성공적으로 도핑되었음을 의미한다.

[0094] 설계된 양의 3wt% 백금 나노입자는 H_2PtCl_6 의 수소 환원에 의해 촉매 표면에 로딩된다. XPS 조사 스펙트럼에서, ca. 72 eV의 작은 피크는 Pt4f 피크에 기인한다. 고해상도 Pt4f XPS 스펙트럼의 디콘볼루션(도 4)은 Pt⁰에서 Pt⁰ 및 Pt²⁺를 포함한 Pt 나노입자의 산화 상태를 나타낸다. g- C_3N_4 에서 Pt⁰ 및 Pt²⁺ 산화 상태의 존재에 대해서는 Pt²⁺ 형태가 광활성에서 더 나은 성능을 보였다. XPS Pt4f 스펙트럼에서 볼 수 있듯이, Pt⁰ 및 Pt²⁺는 모두 g- C_3N_4 /G-MA, g- C_3N_4 /G-EA, g- C_3N_4 /G-DMF 및 g- C_3N_4 /G-THF 샘플에서 형성되었다. g- C_3N_4 /G-IPA는 촉매에서 Pt⁰ 산화 상태만을 나타내었고, 이는 용매열 처리 후 이 샘플에서 가장 낮은 산소 함량으로 설명될 수 있다(표 1). 0가 상태 Pt(111) 피크는 ca. 71.4 eV 및 74.9 eV에 위치하고, 이는 각각 Pt4f7/2 및 Pt4f5/2의 결합 에너지에 기인한다. 마찬가지로 Pt²⁺ 상태는 ca 72.4eV 및 75.8eV에서 두 개의 밴드를 나타낸다. 촉매에서 형성된 Pt 산화 상태는 용매열 변형 g- C_3N_4 샘플의 최종 촉매 성능에 영향을 미치는 요인이다.

[0095] [유도 결합 플라즈마(ICP) 분석]

[0096] 촉매에 담지된 Pt의 실제 양은 ICP 분석에 의해 측정되었다. 표 2에 촉매 내 Pt 및 그래핀의 함량을 나타낸다.

[0097] [표 2]

Samples	TGA Residue wt%	Pt wt%	Graphene wt%	Total Pt and Graphene wt%
g- C_3N_4 -bulk	0	0	0	0
g- C_3N_4 /G-MA	3.1234	1.8641	1.26	3.12
g- C_3N_4 /G-EA	3.8275	1.7864	2.04	3.83
g- C_3N_4 /G-IPA	3.2300	2.2925	0.94	3.23
g- C_3N_4 /G-DMF	3.0329	2.3527	0.68	3.03
g- C_3N_4 /G-THF	3.8114	2.2858	1.53	3.81

[0098] 각각 1.86 wt%, 1.79 wt%, 2.29 wt%, 2.35 wt% 및 2.28 wt% Pt 나노입자가 로딩되었다. g- C_3N_4 /G-MA 및 g- C_3N_4 /G-EA(고극성 양성자성 용매)의 촉매 표면에 로딩된 Pt의 양이 적은 것은 수소 환원 동안 Pt의 로딩 수율을 감소시키는 강한 에칭 현상 때문이다. 반면에, 중간 극성 용매 처리 샘플(g- C_3N_4 /G-IPA, g- C_3N_4 /G-DMF 및 g- C_3N_4 /G-THF)은 Pt 입자 수율이 더 높고 서로 거의 동일하였다.

[0100] [원자력 현미경(AFM) 측정]

[0101] 용매열 변형 g- C_3N_4 광촉매의 원자력 현미경(AFM) 이미지를 도 5에 도시한다. 층 구조가 다공성 g- C_3N_4 구조(g- C_3N_4 /G-EA, g- C_3N_4 /G-IPA, g- C_3N_4 /G-THF) 및 시트 구조(g- C_3N_4 /G-MA, g- C_3N_4 /G-DMF)를 형성하도록 수정되었음을 나타낸다. 특히, g- C_3N_4 /G-DMF 샘플은 반응 후 단층을 형성하고 g- C_3N_4 의 기본 평면 구조를 유지한 g- C_3N_4 -bulk 박리에 가장 적합한 용매로 보여준(도 5e). g- C_3N_4 /G-MA 샘플의 단층은 g- C_3N_4 /G-DMF와 유사하지만 더 작은 조각이다. 이는 g- C_3N_4 구조에 대한 MA 용매의 강한 에칭 효과로 인해 발생하며, 흑연 구조의 골격을 더 작은 층으로 나눈다. 마찬가지로, 에칭 현상은 다른 강도에서 g- C_3N_4 /G-EA, g- C_3N_4 /G-IPA 및 g- C_3N_4 /G-THF에서도 발견되었다. g- C_3N_4 /G-EA는 강하게 에칭되어, 격자 구조를 생성하고(도 5c), g- C_3N_4 /G-IPA는 가장자리에 격자 구조를 형성하고 중앙에 시트 구조를 유지하였다. 특히, g- C_3N_4 /G-THF는 큰 측면 크기를 유지하고, 용매에 의해 약간 에칭되어 초기 전구체와 유사한 층 크기를 갖는 다공성 g- C_3N_4 구조를 형성하였다(도 5f). 샘플의 AFM 이미지와 높이 프로

파일은 일반적으로 약 3.8nm인 단층 $g-C_3N_4$ (Pt 나노입자 포함) 샘플의 두께를 결정하는 데 사용된다. 높이 프로파일은 또한 $g-C_3N_4/G-EA$ 의 격자 구조, $g-C_3N_4/G-IPA$ 의 격자 가장자리 구조, $g-C_3N_4/G-DMF$ 및 $g-C_3N_4/G-MA$ 의 시트 구조를 확인할 수 있다. $g-C_3N_4/G-THF$ 는 $g-C_3N_4$ -bulk의 측면 크기를 유지하는 최적화된 구조와 골격 $g-C_3N_4$ 2D 층을 유지하는 적당한 다공성 구조를 가진다. 이러한 형태의 구조는 다른 샘플과 비교하여 보다 많은 접근 가능한 활성 사이트로 이어질 수 있다.

[0102] Pt 입자 크기와 원자 분포는 도 4b에 나타난. 이러한 Pt 나노 입자 입자 크기는 일반적으로 2.2 nm이고 이러한 입자의 크기 범위는 1 nm에서 8 nm이다. $g-C_3N_4$ 시트는 캡핑제로 작용하고, Pt 양이온과 $g-C_3N_4$ 의 작용기의 상호 작용은 수성에서 수소 환원 동안 Pt 클러스터의 응집을 방지할 수 있다.

[0103] [투과전자현미경(HR-TEM) 측정]

[0104] HR-TEM을 통해 구조층의 형태를 확인하였다(그림 6). $g-C_3N_4/G-DMF$ 및 $g-C_3N_4/G-MA$ 는 일반적으로 그래핀과 같은 시트 층으로 나타나는 반 데르 발스 적층(그림 6b, e)에 의해 다층을 나타내었지만, $g-C_3N_4/G-EA$ 격자 구조로 인해 튜브와 같은 모양으로 접히는 것을 나타낸다(그림 6c). 반면에, $g-C_3N_4/G-THF$ 는 AFM 단층 구조를 뒷받침하는 단층 또는 소수의 층 형태의 분포를 나타낸다(그림 6f).

[0105] [전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM) 측정]

[0106] 건조된 샘플의 표면 형태를 조사하기 위해 FE-SEM을 활용하였다. 도 7은 용매열 변형 $g-C_3N_4$ 광촉매의 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM) 이미지를 도시한다. 도 7에 도시한 바와 같이 $g-C_3N_4$ -bulk는 표면이 평활한 적층 구조를 나타내어, 열중합 과정에서 다층으로 적층된 것을 확인할 수 있었다. 이 흑연과 같은 구조는 비표면적이 작고 소수성으로 인해 접근 가능한 표면 활성 사이트가 낮아, 빛의 흡착을 방지하고 반응 중에 물을 흡수하는 데 불리하다. 더욱이, 200℃에서 6시간 동안 용매열 처리 후, $g-C_3N_4$ 의 전형적인 크기가 감소하여 더 작은 조각을 개질하였다. 특히, $g-C_3N_4/G-MA$ 는 유사한 표면을 유지했지만 작은 크기의 조각이 형성되었다(도 7b), $g-C_3N_4/G-DMF$ 는 건조 과정에서 고체 반 데르 발스 힘에 의해 적층되는 $g-C_3N_4/G-DMF$ 층의 자가 조립에 의해, 시트 입자의 가장자리에 투명한 종이와 같은 구조의 층이 거의 없었다 (도 7e). 도 7c는 $g-C_3N_4/G-EA$ 표면의 구름과 같은 구조를 표시하며, 이는 강력한 에칭 효과로 인한 격자 구조이다. 특히, $g-C_3N_4/G-IPA$ 는 직경이 수백 나노미터에서 수 마이크로미터 범위인 구형 형태로 나타났다(도 7d). 이러한 형성은 AFM에 의해 관찰된 단층이 층의 가장자리에서 격자 모양과 결합하여 중심 시트가 표면 에너지를 최소화하는 구형 구조를 형성하는 것으로 설명된다. 결과적으로 $g-C_3N_4/G-IPA$ 는 BET 결과에서 $g-C_3N_4$ -bulk보다 4.65배 높은 더 큰 비표면적을 나타낸다. $g-C_3N_4/G-THF$ 은 층에 다공성 구조와 산재된 형태의 큰 시트를 나타내며(도 7f), 층 시트의 하이브리드 구조는 접근 가능한 표면 활성 사이트가 매우 높아서 결과적으로 후술하는 H_2 생성 실험에서 가장 높은 광촉매 성능을 보였다.

[0107] [UV-Vis 흡수 스펙트럼 및 UV-vis 확산 반사율 측정]

[0108] 도 8은 (a) UV-Vis 흡수 스펙트럼, (b) UV-vis 확산 반사 스펙트럼, (c) $E(eV)$ 및 $(\alpha h\nu)^2$ 의 해당 $Tauc$ 플롯을 도시한다.

[0109] 도 8a에 도시한 바와 같이 UV-Vis 스펙트럼은 제작된 샘플의 흡수 영역을 나타낸다. 주요 흡수 피크는 UV 영역 ($\lambda < 400$ nm)에 위치했으며, 피크의 숄더부분은 가시광 범위까지 확장된다. 밴드갭 값은 UV-DRS에서 파생된 $Tauc$ 플롯 스펙트럼에서 측정된다(도 8b). $Tauc$ 플롯 방정식은 하기와 같다.

[0110]
$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$$

[0111] 여기서 α , h , ν , A , E_g 는 흡수계수, 광의 주파수, 비례상수, 밴드갭 에너지이다. 흑연질화탄소 재료는 $Tauc$ 의 방정식($n=2$)에서 인덱스 n 값을 갖는 간접 밴드갭 반도체로 간주된다. 합성된 $g-C_3N_4$ 의 추정된 밴드갭 값(E_g)은 $Tauc$ 플롯($\alpha h\nu$) 곡선 대 광자 에너지 $h\nu$ 의 접선의 절편에서 확인할 수 있다(도 8c). 용매열 처리 후 밴드갭의 값은 약 2.9 eV로 $g-C_3N_4$ -bulk의 밴드갭 값인 2.76 eV보다 더 높았다. 여기서 밴드갭 값의 약간의 증가는 유기용매에서 용매열 처리 후 생성된 $g-C_3N_4$ 의 박리로 인한 양자 구속 효과 때문이다. 밴드갭 값이 약간 증가하였지만 모든 밴드갭 값은 3.2 eV보다 작아서 가시광선 영역에서 잘 작동할 수 있음을 확인하였다.

[0112] [광발광 방출(PL) 측정]

[0113] 합성된 $g-C_3N_4$ -bulk 및 용매열 $g-C_3N_4$ 의 광발광(PL) 스펙트럼은 도 9a와 같이 여기 파장이 340 nm인 PL에 의해 분석되었다. 용매열 $g-C_3N_4$ 샘플의 모든 방출 피크는 460 nm에서 ca. 435 nm으로, $g-C_3N_4$ -bulk와 비교하여, 약간의 청색 이동을 나타낸다. 전도대와 원자가대가 반대 방향으로 움직이는 PL 스펙트럼과 밴드 갭의 청색 이동은 양자 구속 효과 때문이다. 또한, 용매열 처리가 되지 않은 벌크에 비해 용매열 처리 $g-C_3N_4$ 샘플의 PL 강도에서 상당한 감소가 있음을 분명히 관찰할 수 있었다. 저장도 PL 신호는 광발생 전하 캐리어 재결합의 감소된 확률을 나타낸다. 여기에서 생성된 $g-C_3N_4$ 고유 나노시트 및 다공성 표면 구조는 광촉매 활성 향상을 초래하는 광생성 전하 캐리어 분리 및 수송을 상당히 증가시키는 원인이 될 수 있다. 따라서 $g-C_3N_4$ /G-THF는 가장 낮은 광생성 전하-정공 재결합 효율을 갖는다.

[0114] [전기화학 임피던스 분광법(EIS) 측정]

[0115] $g-C_3N_4$ 에서 전자-정공 쌍의 효과적인 분리를 추가로 연구하기 위해 전기화학적 임피던스 분광법(EIS)을 적용하여 모든 $g-C_3N_4$ 샘플에서 광유도 전하 분리 효율 광촉매를 조사하였다(그림 9b). EIS Nyquist 플롯의 더 작은 반경은 전해질과 $g-C_3N_4$ 광촉매에 의해 증착된 전극 표면 사이의 더 작은 임피던스를 나타낸다. 도 9b에서 $g-C_3N_4$ -bulk의 EIS Nyquist 플롯은 가장 큰 EIS Nyquist 플롯 반경을 보여주었으며, 이는 용매열 처리가 광생성 전자-정공 쌍의 분리 향상에 대한 상당한 효과적인 수정을 확립하고 재결합을 방지했음을 의미한다. 생성된 모든 $g-C_3N_4$ 광촉매 중에서 $g-C_3N_4$ /G-THF는 PL 데이터와 일치하는 EIS Nyquist 플롯에서 가장 작은 반경을 보였다.

[0116] [12 시간 분해 광발광(TRPL) 측정]

[0117] 광생성 전하 캐리어의 복사/비방사 재조합을 평가하기 위해 430 nm 레이저 여기 상태에서 시간 분해 형광 붕괴 스펙트럼을 측정하였다. 특정 형광 수명의 값은 아래 방정식과 같이 지수 붕괴 모델의 합계에 따라 맞춰진다.

$$F(\tau) = A_1 \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_2}\right) + A_3 \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_3}\right)$$

[0118]

[0119] 여기서 $F(\tau)$ 는 획득한 동적 감쇠 곡선이고 A_i ($i = 1, 2, 3$)는 감쇠 채널의 진폭을 나타내고 τ_i 는 해당 수명이다. 붕괴 모델에 맞추기 위해 3개의 지수가 적용되었다. 평균 형광 수명(τ_{av})은 다음과 같이 계산된다.

$$\tau_{av} = \frac{A_1\tau_1 + A_2\tau_2 + A_3\tau_3}{A_1 + A_2 + A_3}$$

[0120]

[0121] 3개의 여기 상태 수명과 각각의 백분율을 갖는 잘 맞는 3지수 붕괴 함수를 사용하여 붕괴를 측정하였다(도 9c). 더 긴 PL 수명은 용매열 $g-C_3N_4$ 샘플에서 전하 캐리어 재결합 속도를 낮추어, 2D 나노시트와 다공성 구조의 $g-C_3N_4$ 에서 더 짧은 마이그레이션 거리를 의미한다. 도 9c에 도시한 바와 같이, τ_{av} 값은 용매열 처리 후 $g-C_3N_4$ /G-THF의 경우 1.89ns, $g-C_3N_4$ /G-MA의 경우 1.77ns, $g-C_3N_4$ /G-IPA의 경우 1.54ns, $g-C_3N_4$ /G-EA의 경우 1.52ns, $g-C_3N_4$ /DMF의 경우 1.51이었다. 더 긴 수명은 전자가 양성자 환원 과정에 참여할 수 있는 더 나은 기회를 제공한다. $g-C_3N_4$ /G-THF는 가장 높은 τ_{av} 값을 보여주고 나머지도 EIS Nyquist 플롯과 잘 맞는다.

[0122] [표 3]

	τ_1 (ns)	A_1	τ_2 (ns)	A_2	τ_2 (ns)	A_3	τ_{av} (ns)
g-C ₃ N ₄ /G-THF	0.51	0.66	2.7	0.28	13.36	0.06	1.89
g-C ₃ N ₄ /G-MA	0.48	0.67	2.65	0.28	14.16	0.05	1.77
g-C ₃ N ₄ /G-IPA	0.45	0.68	2.36	0.27	12.01	0.05	1.54
g-C ₃ N ₄ /G-EA	0.43	0.69	2.47	0.26	11.56	0.05	1.52
g-C ₃ N ₄ /G-DMF	0.42	0.69	2.43	0.26	12.15	0.05	1.51

[0123]

[레이저 주사 공초점 현미경(LSCM) 측정]

[0126] 용매열 처리 후 g-C₃N₄-bulk의 흰색은 g-C₃N₄/G-MA, g-C₃N₄/G-IPA 및 g-C₃N₄/G-DMF의 연한 갈색-흰색으로, g-C₃N₄/G-EA 및 g-C₃N₄/G-THF의 갈색으로 변경되었다. 또한 g-C₃N₄-bulk 색상을 변경한 용매열 변형 g-C₃N₄ 샘플 내부에 무엇이 있는지 LSCM을 사용하여 확인하였다. 도 10a 및 10b를 참조하면, g-C₃N₄/G-EA 및 g-C₃N₄/G-THF 샘플에서 그래핀은 흑색 입자를 나타내며, 반응 후 갈색으로 변경되었다.

[0127] [라만 측정]

[0128] 흑색 점에서의 g-C₃N₄/G-EA 및 g-C₃N₄/G-THF의 라만 스펙트럼을 도 10c에 도시한다. 이를 통해 그래핀의 전형적인 흑연 구조를 확인할 수 있다. g-C₃N₄/G-EA 및 g-C₃N₄/G-THF의 라만 스펙트럼은 1345 cm⁻¹ 및 1599 cm⁻¹에서 두 개의 두드러진 피크를 보여주며, 이는 각각 흑연 구조 그래핀의 D 및 G 밴드에 기인한다. 흐릿한 흰색을 가진 흑색 점도 측정되었으며, 이는 그래핀과 g-C₃N₄의 통합 라만 스펙트럼을 나타내며, g-C₃N₄의 흰색 영역과 그래핀의 흑색 점에서 라만 스펙트럼의 혼합을 나타낸다(도 10).

[0129] [열중량 분석(TGA)]

[0130] 열중량 분석(TGA)을 통해 촉매의 열 안정성과 그래핀 백분율을 확인하였다. 도 11의 TGA 써모그램은 10°C min⁻¹의 램프 속도로 아르곤 분위기 하에서 g-C₃N₄-bulk, g-C₃N₄/G-MA, g-C₃N₄/G-EA, g-C₃N₄/G-IPA, g-C₃N₄/G-DMF, 및 g-C₃N₄/G-THF에 대한 온도 함수에 의한 중량 손실을 나타낸다. g-C₃N₄-bulk는 550°C 부근에서 우수한 열적 안정성을 나타내었고 690°C에서 모두 분해되었다. 그러나 반응 후 샘플은 약 400°C로 열적 안정성을 떨어뜨렸고, 이 지점에서 생성된 g-C₃N₄ 샘플의 흑연 구조가 분해되기 시작하였다. 550°C에서 g-C₃N₄/G-DMF, g-C₃N₄/G-EA, g-C₃N₄/G-MA, g-C₃N₄/G-IPA, and g-C₃N₄/G-THF의 남은 중량은 각각 74.87, 70.32, 38.71, 18.79 및 3.93 wt%였다. 175°C 이하의 중량 손실은 산소 및 질소 불안정 그룹의 분해로 인한 것이다. 고해상도 TGA 써모그램은 700°C에서 생성된 샘플의 잔류물을 보여준다(도 11 삽입). 촉매의 그래핀 함량은 표 2에 표시된 ICP에 의한 Pt 퍼센트를 뺀 후 계산되었다. g-C₃N₄/G-EA와 g-C₃N₄/G-THF에서 Pt와 그래핀의 총 함량은 3.83wt%와 3.81wt%로 다른 샘플에 비해 높아 광촉매 성능 향상에 기여하였다. 뛰어난 전기 전도성 2D 재료인 그래핀은 광전자 매개체 및 수용체 역할로 인해 광촉매 계면 표면에서 전하 수집 및 분리를 촉진할 수 있다.

[0131] [비표면적(BET) 측정]

[0132] 샘플의 획득된 비표면적(S_{BET})은 표 4에 나타낸다. 샘플의 등온선은 H3 히스테리시스 루프를 가지며, IUPAC에 의해 유형 IV로 분류되고, 이는 모든 샘플의 메조포러스 특성을 나타낸다. 전체적으로, 진공 건조된 샘플은 g-C₃N₄-bulk, corresponding to g-C₃N₄/G-EA, g-C₃N₄/G-MA, g-C₃N₄/G-IPA, g-C₃N₄/G-DMF, 및 g-C₃N₄/G-THF과 비교하

여, 3.16배, 3.48배, 4.05배, 4.65배 및 4.77배 더 높은 S_{BET} 를 가지며, 이는 각각 샘플의 형태 미세 구조와 일치한다. 또한, 샘플의 기공 크기 분포는 대부분의 기공 크기가 3-100 nm 사이임을 나타내었다. 진공 건조된 샘플의 S_{BET} 값은 $\pi-\pi$ 적층 효과와 건조 과정에서 $g-C_3N_4$ 층을 조밀화하는 다양한 작용기 간의 상호 작용으로 인해 반응 매질의 실제 비표면적보다 낮았다.

[표 4]

Sample	S_{BET} (m^2/g) ^a	V (cm^3/g) ^a	L (nm) ^a	Band gap (eV) ^b
C_3N_4 -bulk	21.81	0.146	4.053	2.76
C_3N_4 /G-MA	75.91	0.410	3.821	2.88 ^c
C_3N_4 /G-EA	69.10	0.447	3.827	2.91 ^c
C_3N_4 /G-IPA	101.49	0.395	3.821	2.90 ^c
C_3N_4 /G-DMF	88.32	0.473	3.828	2.91 ^c
C_3N_4 /G-THF	103.98	0.488	3.852	2.91 ^c

(a: 비표면적, 기공 부피 및 평균 기공 크기는 N2 흡탈착 등온선 측정을 통해 측정되었다.

b: 추정된 밴드갭 값은 UV-Vis DRS 스펙트럼으로부터 측정되었다.

c: 밴드 갭 값은 진공 건조된 $g-C_3N_4$ 샘플을 사용하여 측정되었다.)

결론적으로, $g-C_3N_4$ /G-THF 샘플(실시예 1)은 결정도, 미세 구조 형태, 비표면적, 접근 가능한 표면 활성 부위, 구멍 구조 변형, 산소 도핑, 광흡착 및 밴드 에너지 준위, 광전자 매개체 및 수용체로서의 그래핀 형성 및 Pt의 산화 상태를 포함하는 광촉매 성능에 대한 최적화된 특성을 나타낸다. $g-C_3N_4$ /G-THF 샘플은 고품질의 결정학적 특성(도 2), 2D 나노시트의 적당한 다공성 구조(도 5), 103.98(m^2/g)의 가장 높은 비활성 영역(표 3), 여기 전자의 재결합을 감소시키기 위한 평균 산소 도핑(4.85wt% 0, 표 1), 1.53wt%의 적절한 양의 그래핀 형성(표 2)을 가지며, 이는 광자 차폐 효과에 의한 촉매 성능 저하 없이 활성 부위로의 전자 이동을 증가시킨다. $g-C_3N_4$ /G-THF 샘플에서 Pt의 산화 상태는 Pt^0 및 Pt^{2+} 상태 모두에서 나타났으며, 이는 광활성에서 더 나은 성능에 기여한다. 도 9b에서 $g-C_3N_4$ /G-THF의 Nyquist 플롯은 가장 작은 EIS Nyquist 플롯 반경을 보여주었으며, 이는 이 실시예 1이 광생성 전자-정공 쌍의 분리 향상에 대한 상당한 효과적인 변형을 의미하고, PL 데이터와 일치하는 재결합을 제거했음을 의미한다 (도 9a). $g-C_3N_4$ /G-THF 샘플은 다른 실시예 중에서 최적화된 것이며, H_2 생성 성능은 비교 예 3($g-C_3N_4$ /G-IPA)보다 3.5배 향상되고, $g-C_3N_4$ -bulk 보다 58.6배 향상되었다(도 12).

이에 비해 $g-C_3N_4$ /G-DMF(실시예 2)는 다공성 구조가 아닌 2D 나노시트이며 H_2 를 형성하기 위해 더 작은 접근 가능한 활성 사이트를 생성한다. 그래핀 형성량은 0.68중량%로 낮았다(표 2). 실시예 2는 2D 다공성 구조의 $g-C_3N_4$ /그래핀 나노시트를 형성하기 위한 반응 동안 에칭 효과가 없는 것을 제외하고 실시예 1과 매우 유사한 특성을 나타낸다. DMF는 또한 벌크 $g-C_3N_4$ 로부터 $g-C_3N_4$ 의 단층을 만들기 위한 박리 보조를 위한 우수한 용매이지만, 실시예 2의 H_2 생성에 대한 광촉매 성능은 실시예 1보다 2.6배 낮았다(도 12).

실시예 3($g-C_3N_4$ /G-MA)은 가장 강한 에칭 효과를 가지며, 이는 벌크 $g-C_3N_4$ 의 골격을 분쇄하고 다공성 구조를 가진 더 작은 시트를 생성한다(도 5b). 실시예 3의 특성은 시트에 소량의 다공성을 나타내는 것을 제외하고는 실시예 2와 매우 유사하다. 그래핀 형성량은 1.26중량%였다(표 2). 그 결과, $g-C_3N_4$ /G-MA는 실시예 2보다 1.37배 높고 실시예 1보다 1.86배 낮은 중간 정도의 H_2 생성 속도 성능을 갖는다(도 12).

실시예 4($g-C_3N_4$ /G-EA) 및 실시예 5($g-C_3N_4$ /G-IPA)는 강한 에칭 효과를 가지며, 격자형 구조(도 5c) 및 구형 구조

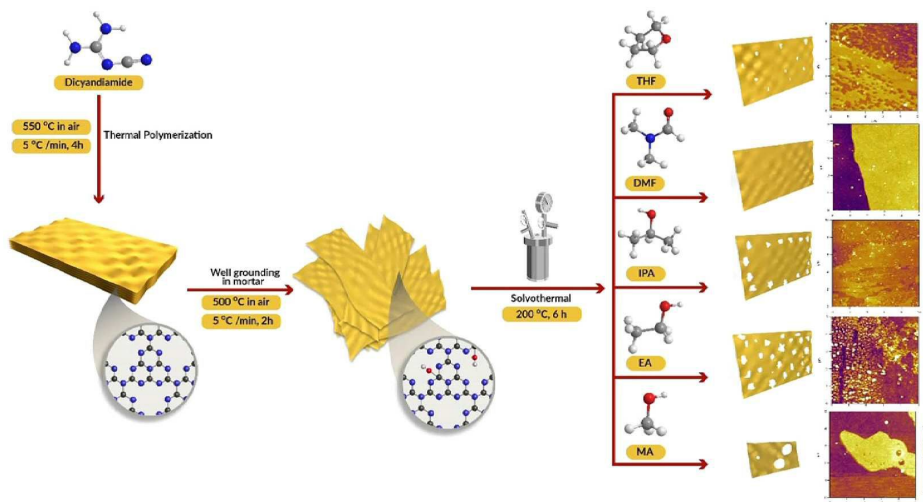
(도 7d)를 형성하기 위해 벌크 $g-C_3N_4$ 의 수많은 구조 변형을 야기한다. 이러한 구조는 반응 매질에서 접근 가능한 활성 부위의 감소를 유발하여, H_2 생성 성능은 실시예 1보다 3.3배 더 낮다(도 12). 실시예 4의 그래핀 형성은 2.04wt%(표 2)로 강한 에칭 효과로 인해 용매열 반응 동안 그래핀 구조로 변형된다. 반면에, 실시예 5 $g-C_3N_4/G-IPA$ 는 IPA의 적당한 극성 특성으로 인해 낮은 에칭 효과를 갖기 때문에 0.94 중량%의 낮은 그래핀 함량을 나타낸다.

[0143] 비교예는 모두 다공성 구조가 아니었다(도 2), 65 °C 환류 조건에서 그래핀이 생성되지 않았다. 비교예 1, 비교예 2, 비교예 3 및 비교예 4의 수소 발생율은 각각 ca. 100.6, 350, 360 및 607.4 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ 였다. 광전자 매개체 및 수용체로서 그래핀 함량이 부족하여 광촉매의 성능이 저하되었다. 더욱이, $g-C_3N_4$ 이 다공성 구조가 아닌 비교예는 반응 매질에서 단일 층을 얻을 수 없고, 그 결과 낮은 비표면적 및 낮은 수성 분산을 초래한다. 따라서 H_2 발생에 대한 광촉매는 실시예 1보다 약 9.6배 낮았다.

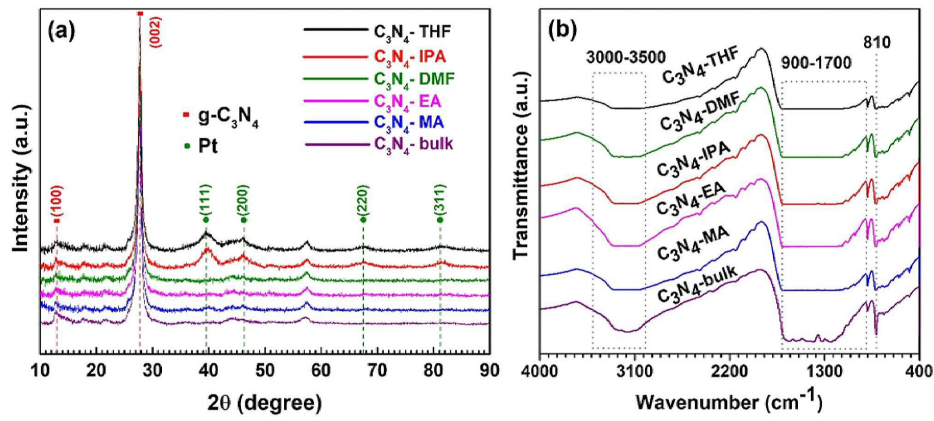
[0145] 상기에서는 본 출원의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 출원의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 출원을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

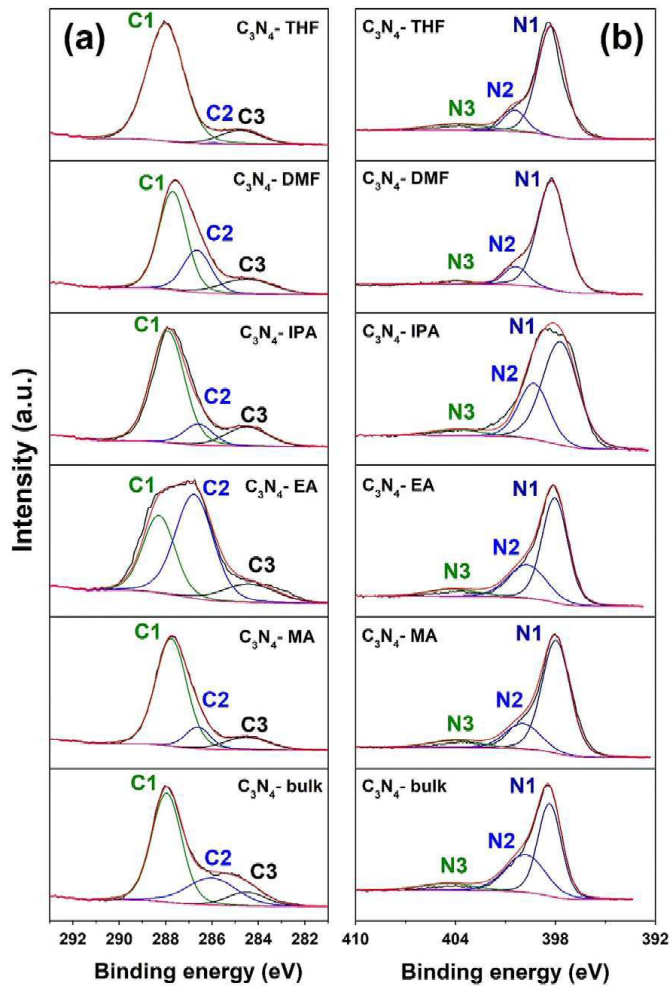
도면1



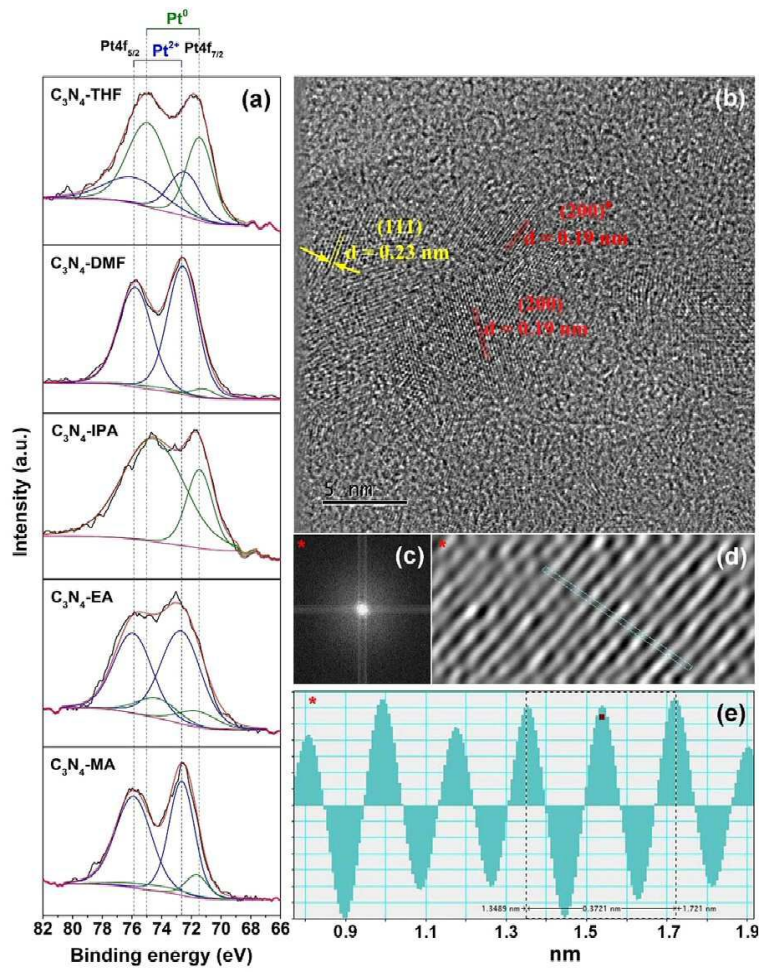
도면2



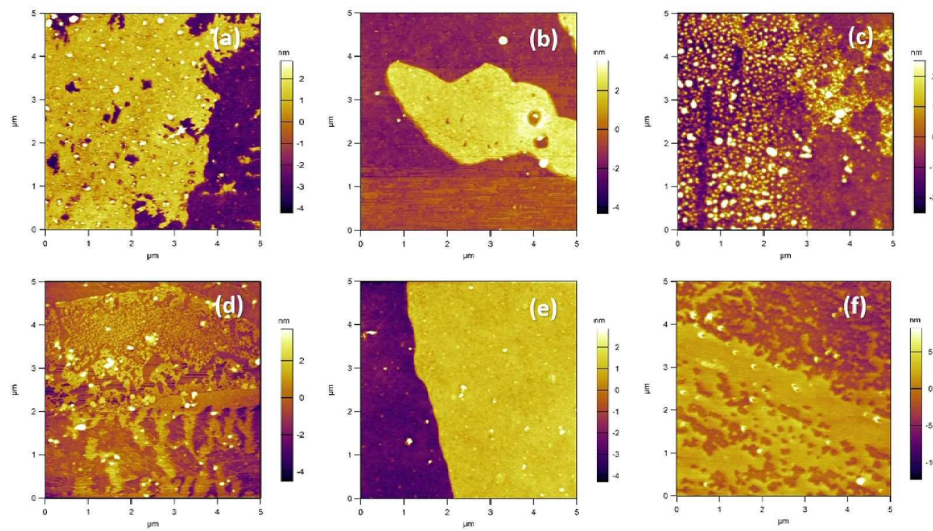
도면3



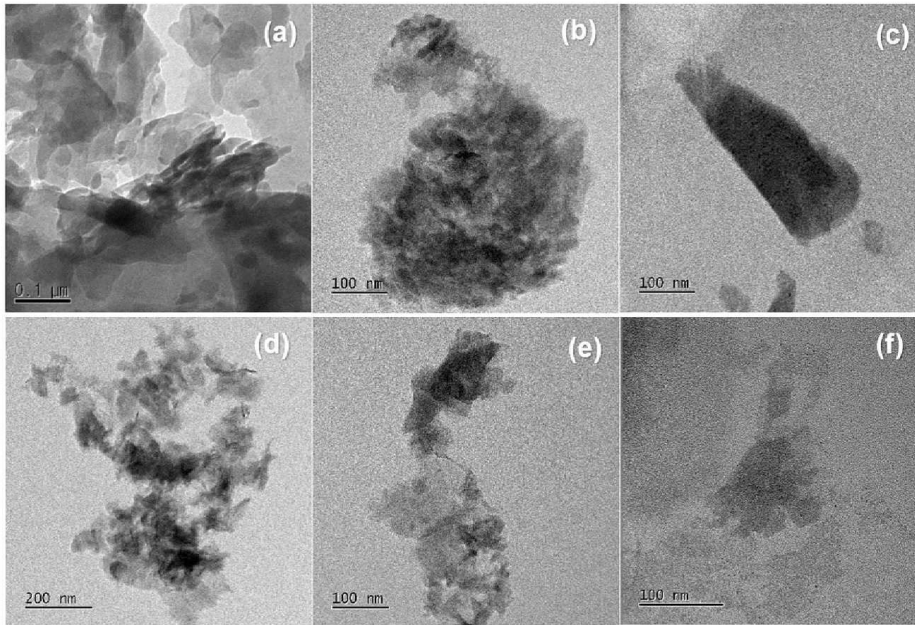
도면4



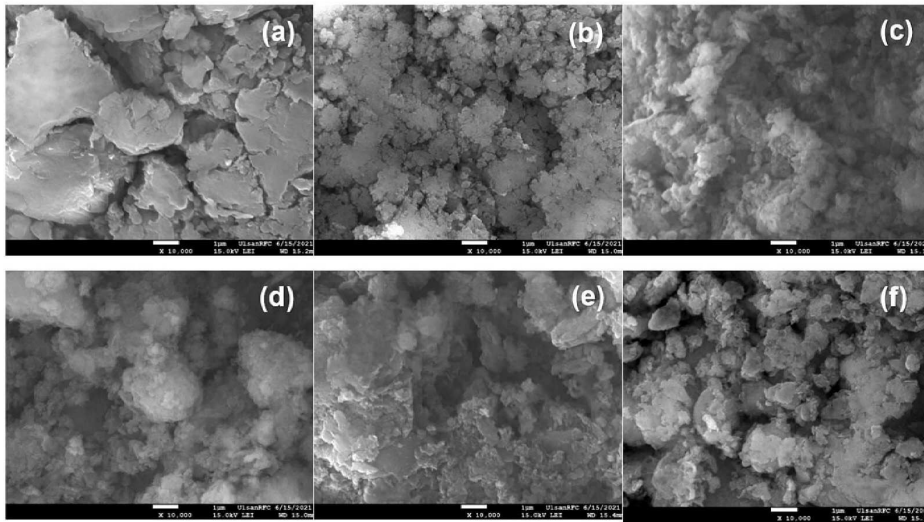
도면5



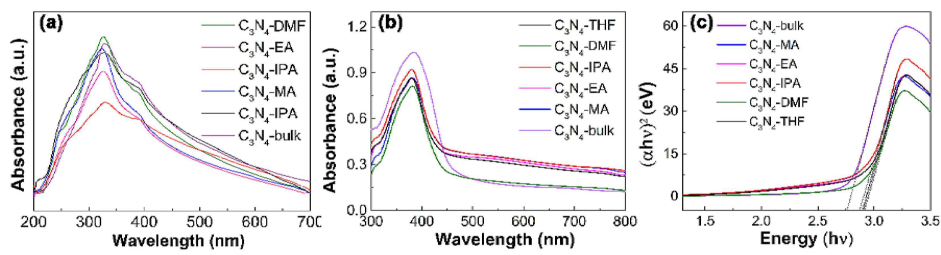
도면6



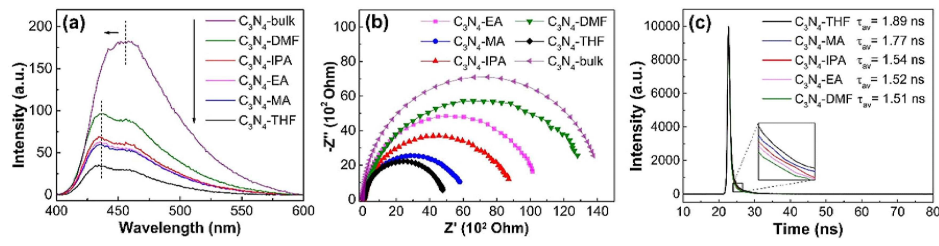
도면7



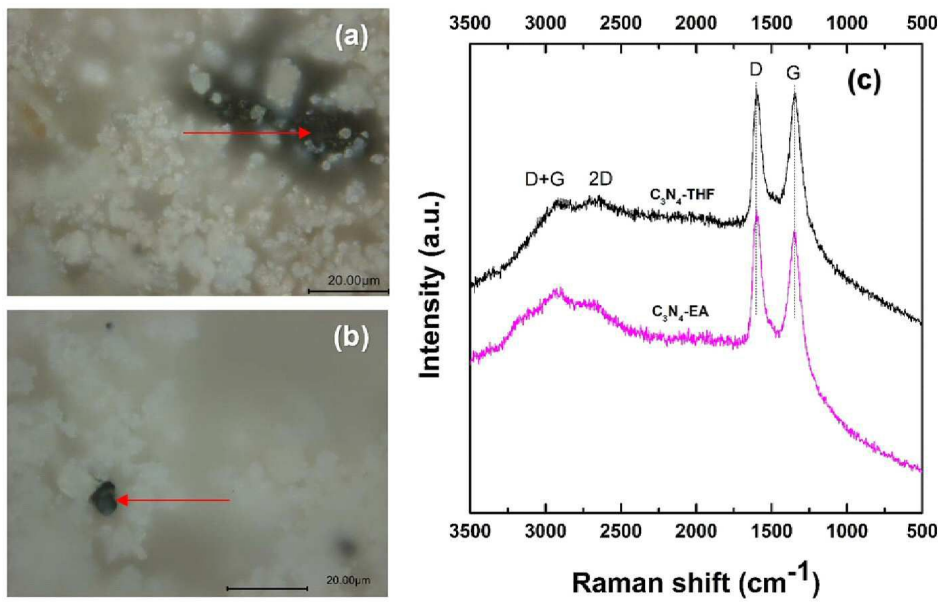
도면8



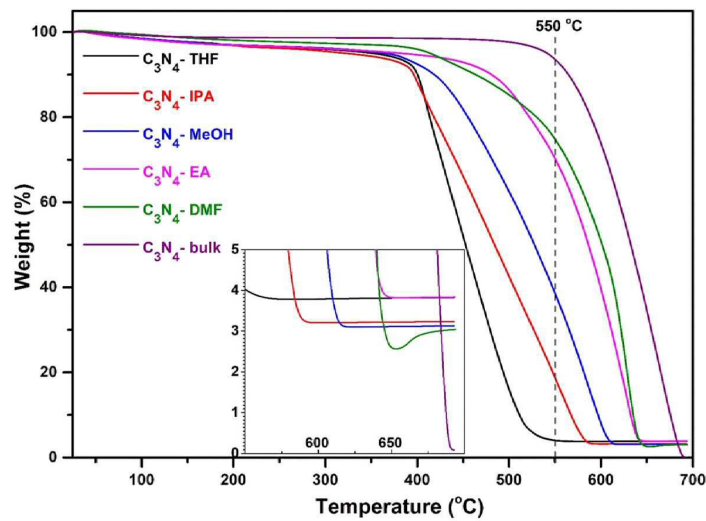
도면9



도면10



도면11



도면12

