



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0025761
(43) 공개일자 2024년02월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 37/03 (2006.01) *B01J 21/18* (2006.01)
B01J 23/86 (2006.01) *B01J 27/24* (2006.01)
B01J 35/00 (2024.01) *B01J 37/04* (2006.01)
B01J 37/06 (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)
B01J 37/34 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 37/03 (2013.01)
B01J 21/18 (2024.01)

(21) 출원번호 10-2022-0103771

(22) 출원일자 2022년08월19일

심사청구일자 2022년08월19일

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

황성주

서울특별시 마포구 토정로 136-11, 1001호 (상수동, 신구강변연가 아파트)

홍윤창

서울특별시 서대문구 연희로10길 24-23, 103호 (연희동)

(74) 대리인

한상수

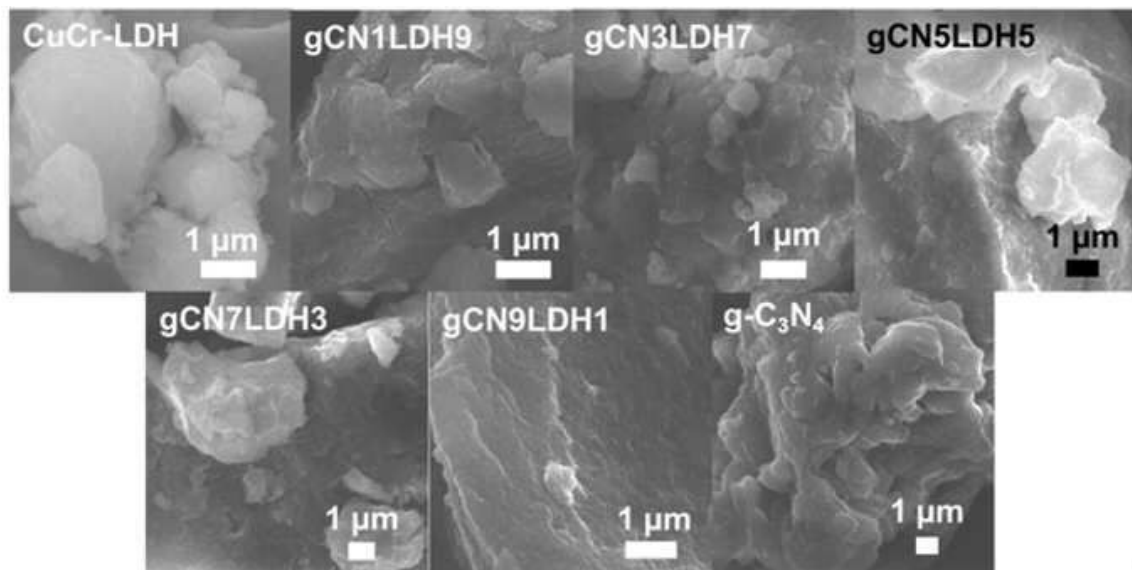
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 나노시트 혼성체 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 촉매활성을 나타내는 서로 다른 두 물질을 화학적 결정 성장을 통해 혼성화하여 전자와 정공의 재결합에 따른 성능 저하문제를 해소하고 촉매효율을 현격히 향상시킬 수 있는 나노시트 혼성체 및 이의 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

B01J 23/868 (2013.01)
B01J 27/24 (2013.01)
B01J 35/39 (2024.01)
B01J 37/04 (2013.01)
B01J 37/06 (2013.01)
B01J 37/08 (2013.01)
B01J 37/343 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711139523
과제번호	2020R1A2C3008671 (2022-11-0166)
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견연구자지원사업
연구과제명	격자결함 및 표면기공 구조제어를 통한 고성능 단일원자촉매 합성법 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711135250
과제번호	2021M3H4A1A03049662 (2021-11-2051)
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	원천기술개발사업
연구과제명	광전극 탠덤 소자 기반 저가 고순도 그린수소 생산 시스템 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

박리화된 흑연-질화탄소($g-C_3N_4$)나노시트를 준비하는 제1단계; 및

상기 박리화된 흑연-질화탄소 나노시트 표면에 이중층 수산화물 구조체(Layered Double Hydroxide; LDH)를 결정 성장시키는 제2단계; 를 포함하는 나노시트 혼성체의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제2단계의 이중층 수산화물 구조체는 CuCr-LDH인 것을 특징으로 하는 나노시트 혼성체의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 제2단계는,

박리화된 흑연-질화탄소 나노시트를 $NaNO_3$ 에 혼합한 혼합용액을 제조하는 2-1단계;

$CuNO_3$ 및 $Cr(NO_3)_3$ 를 혼합한 전구체 용액을 상기 혼합용액에 투입하는 2-2 단계; 및

전구체 용액이 투입된 상기 혼합용액을 질소를 포함하는 가스 분위기에서 교반하는 제2-3단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노시트 혼성체의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제2단계에서 박리화된 흑연-질화탄소 나노시트 및 이중층 수산화물 구조체는 1: 0.1 ~ 10의 중량비로 혼합하는 단계인 것을 특징으로 하는 나노시트 혼성체의 제조방법

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 제2-3단계는 pH 5 ~ 7에서 수행하는 것을 특징으로 하는 나노시트 혼성체의 제조방법

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제2-3단계의 질소를 포함하는 가스는 질소 가스인 것을 특징으로 하는 나노시트 혼성체의 제조방법

청구항 7

복수의 흑연-질화탄소 나노시트; 및

상기 복수의 흑연-질화탄소 나노시트 표면에 결정 성장된 이중층 수산화물 구조체; 를 포함하는 나노시트 혼성체.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 복수의 흑연-질화탄소 나노시트 층간에 형성된 질산을 더 포함하는 나노시트 혼성체.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 이중층 수산화물 구조체는 CuCr-LDH이며,

상기 복수의 흑연-질화탄소 나노시트 및 결정 성장된 CuCr-LDH는 1: 0.1 ~ 10의 중량비로 혼합된 것을 특징으로 하는 나노시트 혼성체.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 나노시트 혼성체의 밴드갭 에너지는 흑연-질화탄소 및 CuCr-LDH 각각의 밴드갭 에너지 사이에 위치하는 것을 특징으로 하는 나노시트 혼성체.

청구항 11

제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 나노시트 혼성체를 포함하는 광촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 나노시트 혼성체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 질소 고정반응에서 촉매활성을 나타내는 서로 다른 물질을 화학적 결정 성장을 통해 혼성화함으로써 현저히 우수한 촉매활성을 나타낼 수 있어서 고가의 귀금속 촉매물질을 대체할 수 있는 나노시트 혼성체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 현재 다양한 신재생에너지 기술의 핵심적인 역할을 하고 있는 전기/광촉매 물질에서는 기존의 고가의 귀금속 촉매물질을 대체하고자 촉매물질의 밴드구조, 다공성조절, 전도성제어 및 결합구조생성 등 다양한 방법을 통해 성능 향상을 유도하고 있다. 그 중에서도 표면반응을 주로 하는 촉매물질에서는 혼성화를 통한 표면의 커플링 형성과 이를 통한 밴드 구조 변경으로 다양한 이점을 가져올 수 있어 많은 연구진들이 물질들의 혼성화를 통한 물성 변화와 성능 향상에 관심을 갖고 있다.

[0004] 특히 가시광선을 흡수하기에 적합한 밴드 구조를 가지며 무독성, 저비용 등의 장점을 지닌 비금속 기반의 흑연-질화탄소($g-C_3N_4$)는 차세대 광촉매 물질로 각광받고 있다. 그러나 현재까지 소개된 흑연-질화탄소를 이용한 광촉매는 아래와 같은 문제로 실제 활용에 제한이 있다.

[0006] 첫번째 흑연-질화탄소는 청정에너지를 만들 수 있는 광촉매로서 잠재력이 큰 물질이지만 현재까지 연구 결과를 종합하면 아직 에너지를 효율적으로 만들어내는데 어려움이 있다. 즉 기존 방식으로 제조된 흑연-질화탄소에서는 2차원 연결구조 내 수소 결합들이 다수 존재하여 태양광에 의해 생성된 전하 운반자의 원활한 이동을 막아 광촉매 성능이 저하되는 문제점이 있었다. 이에 따라 빛의 흡수가 비효율적인 문제, 표면의 느린 반응속도 문제 또는 광촉매를 구성하는 반도체 물질에서 전자와 정공의 재결합에 따른 성능 저하 문제 등의 흑연-질화탄소의 내재적인 문제점에 따른 제한이 따른다.

[0008] 두번째, 상기 흑연-질화탄소의 촉매로서의 우수한 물성을 이용하고자 흑연-질화탄소를 다양한 물리화학적 방법으로 다른 물질과 혼성화하려는 시도가 있었으나, 실험과정이 복잡하고 대량합성이 어려운 문제가 있어 실제 활용에 큰 제한이 있고, 혼성화 과정에서 불순물에 따른 효율 저하 문제 및 목적하는 만큼 촉매활성을 나타내지 못하는 문제가 있어 질화탄소가 가지는 우수한 촉매활성을 극대화시켜 충분히 활용하지 못하는 문제가 있다.

[0010] 이에 따라, 촉매활성이 우수한 흑연-질화탄소의 특성을 충분히 이용할 수 있도록 상술한 문제점을 개선하여 촉매로서의 활용도를 극대화시킬 수 있는 연구가 시급한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 대한민국 특허공개공보 2013-0005885 (2015.01.27)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 상술한 문제를 극복하기 위해 안출된 것으로, 본 발명의 해결하고자 하는 과제는 촉매활성을 나타내는 서로 다른 두 물질을 화학적 결정 성장을 통해 혼성화하여 전자와 정공의 재결합에 따른 성능 저하문제를 해소하고 촉매효율을 현격히 향상시킬 수 있는 나노시트 혼성체 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명은 상술한 과제를 해결하기 박리화된 흑연-질화탄소($g-C_3N_4$) 나노시트를 준비하는 제1단계 및 상기 박리화된 흑연-질화탄소 나노시트 표면에 이중층 수산화물 구조체(Layered Double Hydroxide; LDH)를 결정 성장시키는 제2단계; 를 포함하는 나노시트 혼성체의 제조방법을 제공한다.

[0016] 또한 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 제2단계의 이중층 수산화물 구조체는 CuCr-LDH인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0017] 또한, 상기 제2단계는 박리화된 흑연-질화탄소 나노시트를 $NaNO_3$ 에 혼합한 혼합용액을 제조하는 2-1단계, $CuNO_3$ 및 $Cr(NO_3)_3$ 를 혼합한 전구체 용액을 상기 혼합용액에 투입하는 2-2 단계 및 전구체 용액이 투입된 상기 혼합용액을 질소를 포함하는 가스 분위기에서 교반하는 제2-3단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 할 수 있다.

[0018] 또한, 상기 제2단계에서 박리화된 흑연-질화탄소 나노시트 및 이중층 수산화물 구조체는 1: 0.1 ~ 10의 중량비로 혼합하는 단계인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0019] 또한, 상기 제2-3단계는 pH 5 ~ 7에서 수행하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0020] 또한, 상기 제2-3단계의 질소를 포함하는 가스는 질소 가스인 것을 특징으로 할 수 있다.

- [0021] 또한, 본 발명은 복수의 흑연-질화탄소 나노시트 및 상기 복수의 흑연-질화탄소 나노시트 표면에 결정 성장된 이중층 수산화물 구조체를 포함하는 나노시트 혼성체를 제공한다.
- [0022] 또한, 본 발명의 일 실시예에 의하면 상기 복수의 흑연-질화탄소 나노시트 층간에 형성된 질산을 더 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0023] 또한, 상기 이중층 수산화물 구조체는 CuCr-LDH이며, 상기 복수의 흑연-질화탄소 나노시트 및 결정 성장된 CuCr-LDH는 1: 0.1 ~ 10의 중량비로 혼합된 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0024] 또한, 상기 나노시트 혼성체의 밴드갭 에너지는 흑연-질화탄소 및 CuCr-LDH 각각의 밴드갭 에너지 사이에 위치하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0025] 또한 본 발명은 상술한 나노시트 혼성체를 포함하는 광촉매를 제공한다.

발명의 효과

- [0027] 본 발명은 질소 고정 촉매활성이 있는 두 가지 물질의 화학적 혼성화를 통해 더 향상된 촉매활성을 나타내는 나노시트 혼성체를 구현할 수 있고, 두 물질 간의 전기적 커플링을 통한 밴드 구조의 변화와 전자와 정공의 재결합 감소로 인해 질소 고정 촉매로 사용되었을 때 두 물질의 물리적 혼합물보다 더욱 향상된 촉매활성을 나타낼 수 있으며, 이와 동시에 제조 과정이 상대적으로 간소하여 대량생산이 가능하며 고가의 귀금속 촉매를 대체할 수 있어서 산업적/경제적으로 우수한 이점으로 광촉매의 활용도를 극대화시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 본 발명에 따른 나노시트 혼성체 및 비교예에 대한 광발광 분석 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 나노시트 혼성체 및 비교예에 대한 FE-SEM 이미지이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 나노시트 혼성체 및 비교예에 대한 UV/Vis 분광 분석 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 나노시트 혼성체 및 비교예에 대한 X-선 회절패턴 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 5는 본 발명에 따른 나노시트 혼성체 및 비교예에 대한 적외선 분광 분석 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 6은 본 발명에 따른 나노시트 혼성체 및 비교예에 대한 질소 고정반응의 촉매활성을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 이하 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [0032] 상술한 것과 같이 흑연-질화탄소를 사용하는 종래 광촉매는 비효율적인 빛의 흡수 문제, 정공과 전자의 재결합 문제, 표면의 느린 반응속도 문제 등으로 인해 광촉매로서 촉매효율을 극대화시킬 수 없는 문제가 있어 실제 활용에 제한이 있다.
- [0033] 이에 따라, 본 발명은 박리화된 흑연-질화탄소($g-C_3N_4$)나노시트를 준비하는 제1단계 및 상기 박리화된 흑연-질화탄소 나노시트 표면에 이중층 수산화물 구조체(Layered Double Hydroxide; LDH)를 결정 성장시키는 제2단계; 를 포함하는 나노시트 혼성체의 제조방법을 제공하여 상술한 문제의 해결을 모색하였다.
- [0034] 이를 통해, 본 발명은 질소 고정 촉매활성이 있는 두 가지 물질의 혼성화를 통해 더 향상된 촉매활성을 나타내는 나노시트 혼성체를 구현할 수 있고, 두 물질 간의 전기적 커플링을 통한 밴드 구조의 변화와 전자와 정공의 재결합 감소로 인해 질소 고정 촉매로 사용되었을 때 두 물질의 물리적 혼합물보다 더욱 향상된 촉매활성을 나타낼 수 있으며, 이와 동시에 제조 과정이 상대적으로 간소하여 대량생산이 가능하며 고가의 귀금속 촉매를 대체할 수 있어서 산업적/경제적으로 이점이 있어 광촉매의 활용도를 극대화시킬 수 있다.

- [0037] 이하 도면을 참조하여 본 발명에 따른 나노시트 혼성체의 제조방법에 대해 설명한다.
- [0038] 본 발명에 따른 나노시트 혼성체의 제조방법 제1단계는 박리화된 흑연-질화탄소($g-C_3N_4$) 나노시트를 준비하는 단계이다.
- [0039] 흑연-질화탄소는 청정에너지를 만들 수 있는 광촉매로서 잠재력이 큰 물질이지만 현재까지 연구 결과를 종합하면 아직 에너지를 효율적으로 만들어내는데 어려움이 있다. 즉 일반적으로 상기 흑연-질화탄소는 열적, 화학적 안정성이 좋고 밴드갭이 좁아 가시광에서도 반응할 수 있는 광촉매 물질이지만 2차원 연결구조 내 수소 결합들이 다수 존재하여 태양광에 의해 생성된 전하 운반자의 원활한 이동을 막아 광촉매 성능이 저하되는 문제점이 있다. 이에 광촉매 효율을 증대시 키기 위해 재결합율을 줄이려는 연구가 최근 많이 진행되고 있다.
- [0040] 보다 구체적으로 도 1을 참조하면, 일반적인 흑연-질화탄소는 빛의 흡수가 비효율적인 문제, 표면의 느린 반응 속도 문제 및 광촉매를 구성하는 반도체 물질에서 전자와 정공의 재결합에 따른 성능 저하 등의 내재적인 문제로 인해 광발광세기가 매우 큰 값을 나타내는 것을 알 수 있다. 광발광 세기가 강하게 나오는 것은 물질에서 분리된 전자와 정공의 재결합이 활발하게 일어나는 증거이며, 광발광 세기가 낮아진다는 것은 두 물질의 혼성화로 인해 전자와 정공의 공간적 분리가 일어나게 되고 이들 재결합의 빈도가 매우 낮아진다는 것을 의미할 수 있다.
- [0042] 이에 따라 본 발명은 도 1의 실시예들과 같이 상기 흑연-질화탄소의 광촉매로서의 우수한 물성에도 불구하고 해결하지 못하는 흑연-질화탄소 자체의 내재적인 문제점을 질소 고정 촉매활성이 있는 물질의 혼성화를 통해 해결할 수 있다.
- [0043] 이를 위해 상기 제1단계는 질소고정 촉매활성이 있는 흑연-질화탄소 나노시트를 제조하여 혼성화를 준비하는 단계이다.
- [0044] 이때 상기 박리화된 흑연-질화탄소의 제조는 본 발명의 목적에 부합하는 한 공지의 통상적인 흑연-질화탄소 나노시트의 제조방법을 사용할 수 있다.
- [0045] 예를 들어 상기 흑연-질화탄소 나노시트를 제조하기 위해 멜라민을 시간당 100 내지 200 $^{\circ}C$ 로 승온한 후 400 내지 600 $^{\circ}C$ 에서 2 내지 6시간의 열처리과정 수행할 수 있다. 이후 얻어진 흑연-질화탄소는 황산 등의 산을 이용하여 박리를 진행하고 물로 충분히 씻어주어 pH를 6 내지 8에 맞춰주고, 원심분리를 통해 얻은 침전물들을 증류수에 넣고 3 내지 8시간 동안 초음파를 통해 분산시킨 후 침전물을 제거하여 박리된 흑연-질화탄소 나노시트를 얻을 수 있다.
- [0046] 이와 같이 제조된 흑연-질화탄소 나노시트는 다음 단계에서 이중층 수산화물 구조체가 결정 성장될 자리를 제공한다. 즉 본 발명은 흑연-질화탄소를 나노시트 형태로 구현함에 비표면적과 촉매 활성부위를 증대시키고 후술할 2단계의 혼성화를 통해 반도체의 밴드 갭 폭을 줄이고 반응의 활성화 에너지를 크게 감소시킴으로써 전하의 신속한 이동을 촉진하고, 전자와 정공의 재결합을 억제함으로써 촉매 효율을 크게 향상시킬 수 있다.
- [0049] 다음, 본 발명에 따른 나노시트 혼성체의 제조방법은 제2단계는 상기 박리화된 흑연-질화탄소 나노시트 표면에 이중층 수산화물 구조체를 결정 성장시키는 단계이다.
- [0050] 상술한 것과 같이 상기 흑연-질화탄소의 촉매로서의 우수한 물성을 이용하고자 질화탄소를 다양한 물리화학적 방법으로 혼성화하려는 시도가 있었으나, 실험과정이 복잡하고 대량합성이 어려운 문제가 있어 실제 활용에 큰 제한이 있고, 혼성화 과정에서 불순물에 따른 효율 저하 문제 및 목적하는 만큼 촉매활성을 나타내지 못하는 문제가 있어 흑연-질화탄소가 가지는 우수한 촉매활성을 이용하는데 제한이 있다.
- [0051] 이에 본 발명은 상기 1단계에서 제조된 박리화된 흑연-질화탄소 나노시트에 이중층 수산화물 구조체를 결정 성장시켜 두 물질을 화학적으로 혼성화함으로써 상술한 문제를 해결하였다.

- [0053] 상기 이중층 수산화물 구조체(Layered Double Hydroxide; LDH)는 하이드로탈사이트(Hydrotalcite)형 물질로도 알려져 있으며 평면 구조의 음이온성 점토의 한 종류로서 양이온 층과 이온교환이 가능한 음이온의 이중층으로 구성되어 있다. 최근 LDH 구조체가 다양한 종류의 금속의 도입과 조성의 변화가 가능하여 흡착제와 불균일계 촉매 및 전 구체로의 활용 방안이 대두되어 큰 주목을 받고 있다. 이에 본 발명은 상기 이중층 수산화물 구조체로 본 발명의 목적에 부합하는 공지의 통상적인 물질이 사용될 수 있으며, 예를 들어 CuCr, NiCo, NiFe, ZnFe 로 이루어진 군에서 어느 하나를 상기 제2단계를 통해 흑연-질화탄소 나노시트에 결정 성장시킴으로써 혼성화할 수 있으며, 보다 바람직하게는 이중층 수산화물 구조체로서 CuCr-LDH를 사용할 수 있다. 이 경우 가시광선 하에서 질소 고정 광촉매 효율면에서 보다 유리할 수 있다.
- [0054] 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 상기 이중층 수산화물 구조체로 CuCr-LDH를 상기 제1단계에서 제조한 박리화된 흑연-질화탄소 나노시트에 혼성화한 도 2를 참조하면, 전자주사현미경 이미지(FE-SEM)를 통해 흑연-질화탄소 나노시트 표면에 CuCr-LDH가 결정 성장한 것을 볼 수 있고, 각 물질의 양이 구성 물질의 비율에 따라 달라지는 것을 확인할 수 있다.
- [0055] 또한, 상술한 도 1에서 흑연-질화탄소 나노시트 단독으로 있는 비교예 대비 흑연-질화탄소 나노시트에 CuCr-LDH가 결정 성장되어 혼성화된 혼성체의 경우 광발광 세기가 매우 낮은 값을 가지는 것을 알 수 있다. 이를 통해 두 물질의 혼성화로 인해 전자와 정공의 공간적 분리가 일어나게 되고 따라서 전자와 정공의 재결합 빈도가 매우 낮아져서 종래 흑연-질화탄소에 내재적인 문제를 극복하고 광촉매 효율을 크게 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.
- [0056] 또한, 도 3을 혼성체들의 피크에서는 CuCr-LDH와 흑연-질화탄소의 피크가 모두 나타나는 것을 보아 혼성체에서 두 물질이 광학적 특성을 유지하고 있다는 것을 확인할 수 있으며 특히 도 3의 UV/Vis 분광 분석(Diffuse reflectance UV/Vis spectroscopy) 결과를 통해 박리화된 흑연-질화탄소 나노시트에 CuCr-LDH가 결정 성장되어 혼성화된 경우 밴드갭 에너지가 CuCr-LDH와 흑연-질화탄소가 나타내는 밴드갭 에너지 사이에 위치한 값으로 변화하는 것을 확인할 수 있다.
- [0057] 이와 같은 결과를 종합하면 본 발명에 따른 나노시트 혼성은 상기 제2단계에서 통해 박리화된 흑연-질화탄소 나노시트에 이중층 수산화물 구조체를 결정 성장시키는 방식으로 화학적으로 혼성화함으로써 두 물질간의 전기적 커플링을 통한 전자와 정공의 재결합 감소로 인해 질소고정 촉매로 사용되었을 때 두 물질의 물리적 혼합물보다 향상된 촉매활성을 나타내어 광촉매의 활용도를 크게 제고할 수 있고, 귀금속을 포함하지 않는 혼성체를 합성할 수 있다는 점에서 경제성도 담보할 수 있음을 알 수 있다.
- [0059] 이를 위해 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 상기 이중층 수산화물 구조체로 CuCr-LDH를 상기 제1단계에서 제조한 흑연-질화탄소 나노시트에 혼성화하는 경우 상기 제2단계는 박리화된 흑연-질화탄소 나노시트를 NaNO_3 에 혼합한 혼합용액을 제조하는 제2-1단계, CuNO_3 및 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 를 혼합한 전구체 용액을 상기 혼합용액에 투입하는 제2-2 단계 및 전구체 용액이 투입된 상기 혼합용액을 질소를 포함하는 가스 분위기에서 교반하는 제2-3단계를 수행할 수 있다.
- [0061] 상기 제2-1단계는 박리화된 흑연-질화탄소 나노시트를 NaNO_3 에 혼합한 혼합용액을 제조하는 단계이다.
- [0062] 상기 혼합용액은 박리화된 흑연-질화탄소 나노시트와 NaNO_3 가 1:0.45 ~ 45 몰비로 혼합될 수 있다. 이때 만일 박리화된 흑연-질화탄소 나노시트와 NaNO_3 가 1:0.45 미만의 몰비로 혼합되는 경우 LDH 층간에 삽입되는 NO_3^- 의 양이 적어 CO_3^{2-} 가 층간에 대신 삽입되는 문제가 있을 수 있고, 또한 만일 박리화된 흑연-질화탄소 나노시트와 NaNO_3 가 1:45를 초과하여 혼합되는 경우 NO_3^- 의 양이 많아지면 층간에 삽입되고 남은 NO_3^- 가 존재하여 촉매 반응에 문제가 생길 수 있다.
- [0063] 또한 상기제2-1 단계에서 박리화된 흑연-질화탄소 및 NaNO_3 가 혼합되는 용매는 본 발명의 목적에 부합하는 한 공지의 통상적인 용매가 사용될 수 있으며 바람직하게는 탈탄소 증류수에 박리화된 흑연-질화탄소 및 NaNO_3 를 상기 비율로 혼합하여 혼합용액을 제조할 수 있다.

- [0065] 다음, 상기 제2-2 단계는 CuNO_3 및 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$ 를 혼합한 전구체 용액을 상기 혼합용액에 투입하는 단계이다.
- [0066] 즉 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 상기 이중층 수산화물 구조체로 CuCr-LDH를 사용하는 경우 CuCr-LDH를 흑연-질화탄소 나노시트 표면에 성장시키기 위하여 CuNO_3 및 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$ 및 용매를 혼합한 전구체 용액을 혼합용액에 투입하는 단계이다.
- [0067] 이때 상기 전구체 용액의 CuNO_3 및 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$ 은 본 발명의 목적에 부합하는 한 LDH 구조가 형성될 수 있는 비율로 혼합될 수 있어서 특별히 제한하지 않으며, 이에 대한 비제한적인 예로 2가 양이온 1 내지 3, 3가 양이온 0.5 내지 2의 몰비로 혼합될 수 있다.
- [0068] 또한 상기 제2-2 단계에서 CuNO_3 및 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$ 가 혼합되는 용매로는 본 발명의 목적에 부합하는 한 공지의 통상적인 용매가 사용될 수 있으며 바람직하게는 탈탄소 증류수에 박리화된 흑연-질화탄소 및 NaNO_3 를 상기 비율로 혼합하여 전구체 용액을 제조할 수 있다.
- [0069] 또한 제2-2 단계에서 제조한 전구체 용액 및 제2-1단계에서 제조한 혼합용액의 혼합비율은 최종 제조될 나노시트 혼성체에서 결정 성장된 CuCr-LDH와 흑연-질화탄소 나노시트의 비율을 고려하여 적절히 선택될 수 있어서 특별히 제한하지 않는다.
- [0071] 다음, 상기 제2-3단계 전구체 용액이 투입된 상기 혼합용액을 질소를 포함하는 가스 분위기에서 교반하는 단계이다.
- [0072] 본 발명은 제2-3 단계를 통해 흑연-질화탄소 나노시트 층간에 질산을 형성할 수 있다. 보다 구체적으로 도 4를 참조하면, 상기 제2-3단계의 질소를 포함하는 가스 분위기에서 교반하여 최종 제조된 나노시트 혼성체의 X-선 회절 패턴 분석을 통해 (003)의 질산 피크를 확인할 수 있다. 또한 최종 제조된 나노시트 혼성체의 적외선 분광 분석 결과인 도 5를 통해 1390 cm^{-1} 에서 질산 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 본 발명은 이와 같이 흑연-질화탄소 층간에 질산을 형성시킴으로써 구조적 뒤틀림이 일어나 질소가 더욱 쉽게 반응 자리로 들어갈 수 있어서 질소 고정 반응 효율이 향상될 수 있다. 즉
- [0073] 이를 위해 상기 제2-3단계는 pH 5 ~ 7에서 질소를 포함하는 가스 분위기에서 수행할 수 있으며 바람직하게는 질소 가스 분위기에서 수행할 수 있다.
- [0076] 다음, 본 발명에 따른 나노시트 혼성체에 대하여 설명한다. 다만 중복을 피하기 위하여 상술한 나노시트 혼성체의 제조방법과 기술적 사상이 동일한 부분에 대하여는 설명을 생략한다.
- [0077] 본 발명에 따른 나노시트 혼성체는 복수의 흑연-질화탄소 나노시트 및 상기 복수의 흑연-질화탄소 나노시트 표면에 결정 성장된 이중층 수산화물 구조체를 포함하며, 보다 바람직하게는 이중층 수산화물 구조체로서 CuCr-LDH를 사용할 수 있다.
- [0078] 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 상기 이중층 수산화물 구조체로, CuCr-LDH를 사용한 경우 상기 복수의 흑연-질화탄소 나노시트 및 결정 성장된 CuCr-LDH는 1: 0.1 ~ 10의 중량비로 혼합될 수 있으며 보다 바람직하게는, 1: 0.5 ~ 5의 비율로 혼합될 수 있다.
- [0079] 보다 구체적으로 도 5를 참조하면, 본 발명에 따라 제조한 나노시트 혼성체를 질소 고정반응의 광촉매로 사용한 촉매 활성 결과를 알 수 있다. 즉, 흑연-질화탄소 나노시트 및 결정 성장된 CuCr-LDH의 중량비가 상술한 범위에 포함되는 나노시트 혼성체 모두 가시광선 하에서 질소 고정 촉매 활성을 가지고 있는 것을 알 수 있고, 대부분의 혼성체들은 흑연-질화탄소 나노시트 자체와 유사하거나 그보다 더 큰 촉매 활성을 나타냄을 알 수 있다. 특히 흑연-질화탄소 나노시트와 CuCr-LDH를 1:1의 비율로 합성한 샘플의 경우, 흑연-질화탄소 나노시트 대비 약 3 배에 가까운 촉매 활성을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, 본 발명에 따른 혼성화 이후 모두 혼성화 이전보다 더 높은 질소 고정 촉매활성을 나타내는 것을 알 수 있다. 즉 본 발명은 표면반응을 주로 하는 촉매물 질에서 표면 사이의 전기적 커플링을 형성하여 촉매물질의 물성을 변화시켜 더 향상된 촉매활성을 나타낼 수 있

게 하였으며, 기본 물질의 밴드갭 구조 변화와 전자와 정공의 공간적 분리 등을 통해 광촉매 활성을 더 강화할 수 있었음을 확인할 수 있다. 본 발명은 이를 통해 귀금속계 촉매물질을 사용하는 것이 아닌 질소 고정 촉매활성을 나타내는 물질들끼리의 혼성화를 통해 더 좋은 활성 증가를 나타냄을 증명하여 에너지기능성을 향상시키려는 연구에서 다양한 방향성을 제시할 수 있다.

[0082] 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기로 하지만, 하기 실시예가 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니며, 이는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로 해석되어야 할 것이다.

[0084] **실시예 1 - 광촉매물질 제조**

[0085] 흑연-질화탄소($g-C_3N_4$)를 시간당 $175^{\circ}C$ 로 승온 후 $520^{\circ}C$ 에서 4시간의 열처리과정을 통해 2 g 수득하였다. 수득한 $g-C_3N_4$ 는 H_2SO_4 을 이용해 박리를 진행하는데 $g-C_3N_4$ 500 mg에 H_2SO_4 10 ml를 첨가하여 30분동안 교반을 진행하여 박리를 진행하였다. 이 후, $g-C_3N_4$ 를 포함한 H_2SO_4 를 물로 충분히 씻어주어 pH를 7이 맞춰주고, 원심분리를 통해 얻은 침전물들을 500 ml 증류수에 넣고 6시간 동안 초음파를 통해 분산시킨 후 침전물을 제거하여 박리된 $g-C_3N_4$ 를 수득하였다.

[0086] 수득한 박리된 $g-C_3N_4$ 나노시트 표면에 CuCr-LDH를 공침법을 통해 결정 성장시킨다. 즉, $NaNO_3$ 0.45 M, 50 ml 수용액을 탈탄소 증류수에 녹인 후, $g-C_3N_4$ 에 혼합하여 혼합용액을 제조한다. 이후 $CuNO_3$ 와 $Cr(NO_3)_3$ 를 2:1의 몰비로 탈탄소 증류수에 녹인 후 혼합 용액에 한 방울씩 떨어뜨리고 pH를 6으로 맞춰준 상태에서 질소 가스를 흘려주며 24시간동안 교반한다. 결정 성장된 $g-C_3N_4$ -CuCr-LDH를 탈탄소 증류수로 충분히 씻어주고 진공건조시켜 최종 $g-C_3N_4$ 나노시트 및 $g-C_3N_4$ 나노시트 표면에 결정 성장된 CuCr-LDH이 1:9의 중량비를 가지는 나노시트 혼성체를 제조하였다.

[0088] **실시예 2 내지 7**

[0089] 상기 실시예 1과 동일하게 제조하되, 하기 표 1과 같이 $g-C_3N_4$ 나노시트 및 $g-C_3N_4$ 나노시트 표면에 결정 성장된 CuCr-LDH의 중량비를 달리하여 제조하였다.

[0091] **비교예 1**

[0092] 비교예 1로 이중층 수산화물 구조체 단독으로 CuCr-LDH을 선정하였다.

[0094] **비교예 2**

[0095] 비교예 2로 이중층 수산화물 구조체가 표면에 성장하지 않은 흑연-질화탄소 나노시트 자체를 선정하였다.

표 1

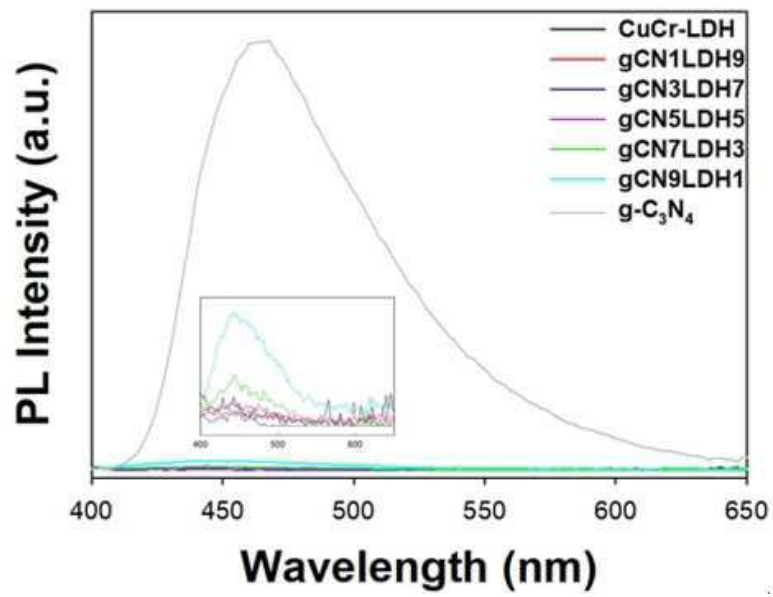
구분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1	비교예 2
명명	gCN1LDH9	gCN3LDH7	gCN5LDH5	gCN7LDH3	gCN9LDH1	CuCr-LDH	$g-C_3N_4$

[0099] **실험예 1 - 광발광 분석 (Photoluminescence-회사 Perkin-Elmer LS55)**

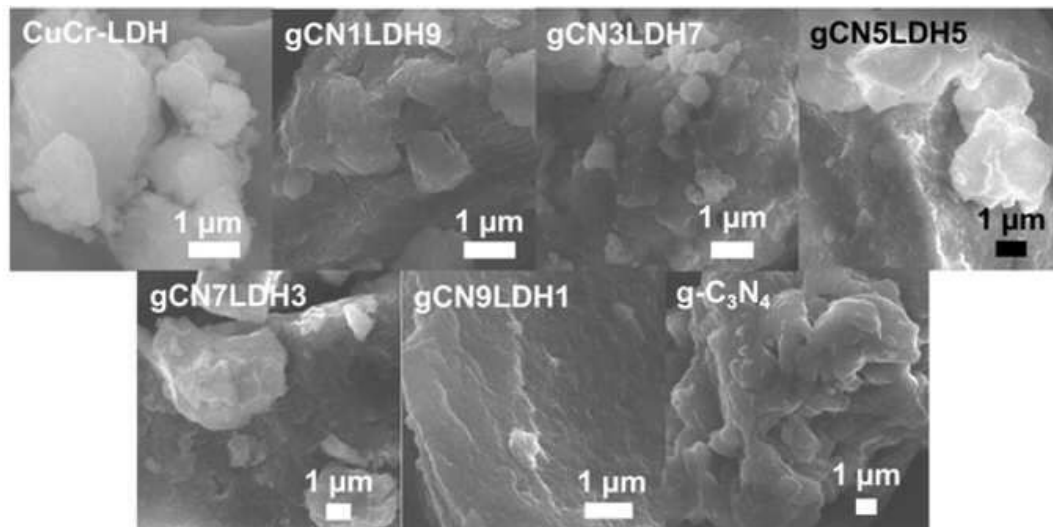
- [0100] 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 및 2를 Perkin-Elmer LS55를 이용하여 분석하고 이를 도 1에 나타내었다.
- [0101] 도 1을 참조하면, 매우 높은 PL intensity를 보이는 $g-C_3N_4$ 와 달리, 실시예들은 매우 낮은 값을 보이는 것을 확인할 수 있다. 광발광 세기가 강하게 나오는 것은 물질에서 분리된 전자와 정공의 재결합이 활발하게 일어나는 증거이므로, 실시예들에서 광발광 세기가 낮아진 것은 두 물질의 혼성화로 인해 전자와 정공의 공간적 분리가 일어나게 되고 따라서 전자와 정공의 재결합 빈도가 매우 낮아졌다는 결과로 해석할 수 있다.
- [0103] **실험예 2 - 전자주사현미경이미지 (Field Emission-Scanning Electron Microscopy-회사: JEOL JSM-7001F).**
- [0104] 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 및 2의 FE-SEM 이미지를 측정하고 이를 도 2에 나타내었다.
- [0105] 도 2를 참조하면, 실시예들의 경우 $g-C_3N_4$ 나노시트 표면에 CuCr-LDH가 결정 성장한 것을 볼 수 있다.
- [0107] **실험예 3 - 확산 반사 UV/Vis 분광 분석 결과 (Diffuse reflectance UV/Vis spectroscopy-회사 JASCO V-760).**
- [0108] 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 및 2에 대하여 UV/Vis 분광 분석하고 이를 도 3에 나타내었다.
- [0109] 도 3을 참조하면, 두 물질의 혼성화를 통해 밴드갭 에너지가 두 물질 사이에 위치한 값으로 변화하는 것을 확인할 수 있다.
- [0111] **실험예 4 - X선 회절패턴(X-ray diffraction-회사:Rigaku/Ultima IV).**
- [0112] 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 및 2에 대하여 X선 회절패턴을 측정하고 이를 도 4에 나타내었다.
- [0113] 도 4를 참조하면, 실시예들에서 $g-C_3N_4$ 와 CuCr-LDH의 피크를 제외한 다른 피크가 나오지 않는 것을 보아 불순물 없이 잘 합성이 되었다는 것을 알 수 있다.
- [0115] **실험예 5 - 적외선 분광 분석 결과 (Infrared spectroscopy-회사 JASCO FT/IR-4600)**
- [0116] 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 및 2에 대하여 적외선 분광 분석을 수행하고 이를 도 5에 나타내었다.
- [0117] 도 5를 참조하면, 실시예들의 피크에서는 기본 물질들의 피크가 모두 나타나는 것을 보아 혼성체에서 두 물질이 광학적 특성을 유지하고 있다는 것을 확인할 수 있다.
- [0119] **실험예 6 - 합성한 물질들의 N_2 fixation reaction 활성 데이터.**
- [0120] 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 및 2에 대하여 질소고정반응의 광촉매로사용하여 촉매활성을 측정하고 이를 도 6에 나타내었다.
- [0121] 도 6을 참조하면, 실시예 및 비교예의 질소 고정 촉매 활성을 측정한 결과, 실시예들이 가시광선 하에서 질소 고정 촉매 활성을 가지고 있는 것을 확인했다. 대부분의 실시예들은 $g-C_3N_4$ 와 유사하거나 그보다 더 큰 촉매 활성을 나타냈고, 그 중에서도, $g-C_3N_4$ 와 CuCr-LDH를 5:5의 비율로 합성한 실시예 3의 경우, $g-C_3N_4$ 보다 약 3배에 가까운 촉매 활성을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, 기본 물질의 밴드갭 구조 변화와 전자와 정공의 공간적 분리 등을 통해 광촉매 활성을 더 강화할 수 있었음을 확인할 수 있다.

도면

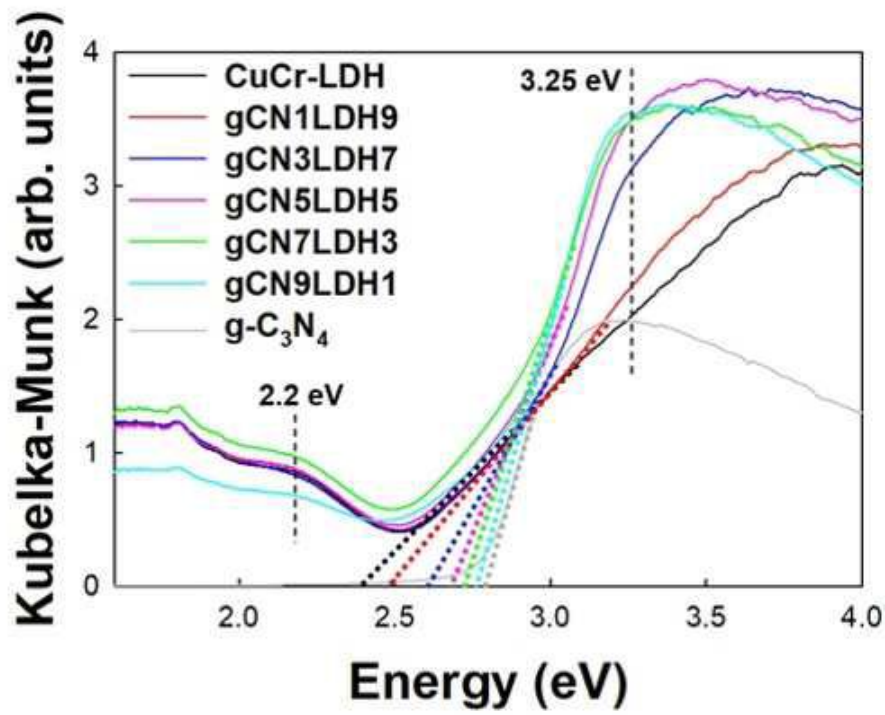
도면1



도면2

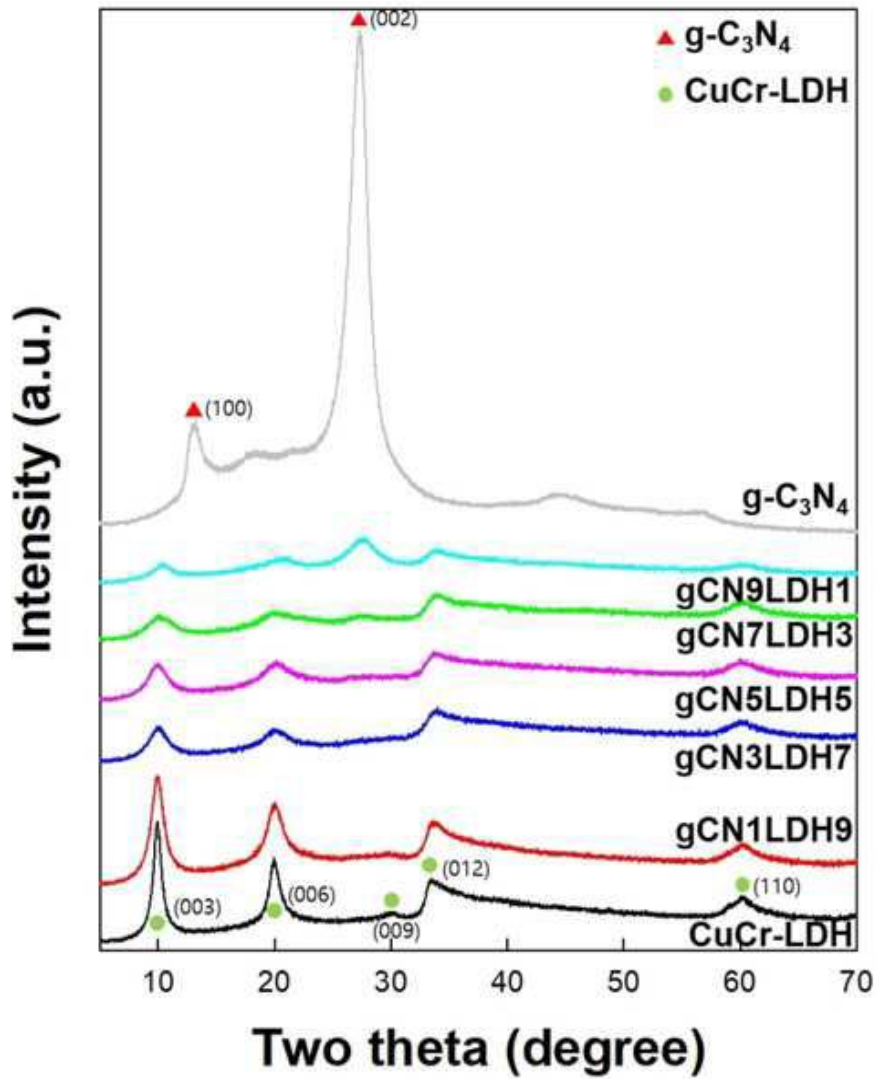


도면3

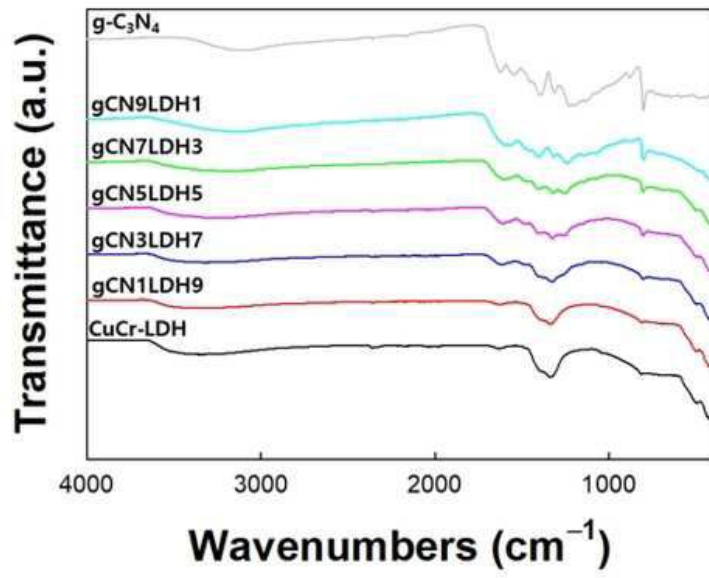


2.2 eV: d-d transition ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ of Cr^{3+}
 3.25 eV: d-d transition ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$ of Cr^{3+}

도면4



도면5



도면6

