



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0143216
(43) 공개일자 2022년10월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 35/00 (2006.01) B01J 23/40 (2006.01)
B01J 23/48 (2006.01) B01J 23/72 (2006.01)
B01J 27/20 (2006.01) B01J 27/24 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) B01J 37/08 (2006.01)
C25B 1/04 (2022.01)

(52) CPC특허분류

B01J 35/004 (2013.01)
B01J 23/40 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0049189

(22) 출원일자 2021년04월15일

심사청구일자 2021년04월15일

(71) 출원인

울산대학교 산학협력단

울산광역시 남구 대학로 93(무거동)

(72) 발명자

신은우

서울특별시 강남구 학동로64길 14, 101동 1303호
(삼성동, 현대아파트 101동)

웬 티 킴 안

울산광역시 남구 대학로 93, 울산대학교 1호관
415호

다오 득 캉

울산광역시 남구 대학로 93, 울산대학교 1호관
415호

(74) 대리인

이원희

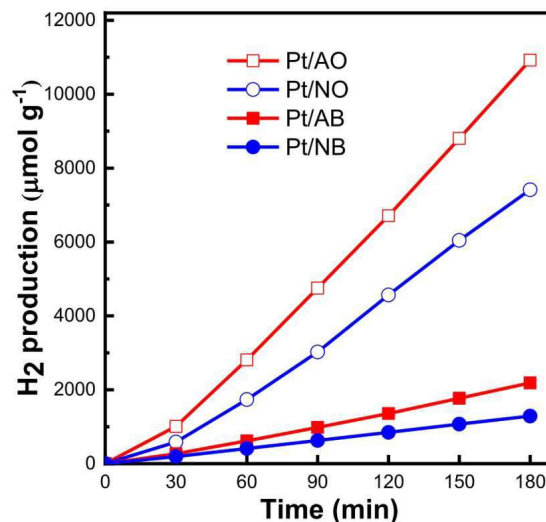
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 카본 나이트라이드 광촉매 및 이를 이용한 수소 생산 방법

(57) 요약

조촉매 금속이 담지된 그래피틱 카본 나이트라이드(Graphitic carbon nitride; g-C₃N₄)를 포함하고, 상기 그래피틱 카본 나이트라이드는 포타슘 다이크로메이트(Potassium dichromate; K₂Cr₂O₇) 및 산을 포함하는 용액으로 화학적 산화 에칭(chemical oxidative etching)이 수행된 것을 특징으로 하는 광촉매가 개시된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 23/48 (2013.01)
B01J 23/72 (2013.01)
B01J 27/20 (2013.01)
B01J 27/24 (2013.01)
B01J 37/02 (2013.01)
B01J 37/08 (2013.01)
C25B 1/04 (2022.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711126937
과제번호	2021R1A2B5B01001448
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견연구자지원사업
연구과제명	Heteroatom 도입과 solution etching을 통한 g-C ₃ N ₄ 기반 광촉매 나노물성제어 및
광활성증진	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	울산대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

조촉매 금속이 담지된 그래피틱 카본 나이트라이드(Graphitic carbon nitride; $g-C_3N_4$)를 포함하고,
상기 그래피틱 카본 나이트라이드는 포타슘 다이크로메이트(Potassium dichromate; $K_2Cr_2O_7$) 및 산을 포함하는 용액으로 화학적 산화 에칭(chemical oxidative etching)이 수행된 것을 특징으로 하는 광촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 조촉매 금속은 백금(Pt), 금(Au), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 구리(Cu), 루테튬(Ru), 이리듐(Ir) 및 로듐(Rh)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 광촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 산은 황산, 질산 및 염산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 광촉매.

청구항 4

그래피틱 카본 나이트라이드(Graphitic carbon nitride; $g-C_3N_4$)를 준비하는 단계;
포타슘 다이크로메이트(Potassium dichromate; $K_2Cr_2O_7$) 및 산을 포함하는 용액에 그래피틱 카본 나이트라이드를 첨가하여 화학적 산화 에칭을 수행하는 단계; 및
화학적 산화 에칭이 수행된 그래피틱 카본 나이트라이드에 조촉매 금속을 담지하는 단계;를 포함하는 광촉매의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,
상기 그래피틱 카본 나이트라이드를 준비하는 단계는,
카본 나이트라이드 전구체를 열처리하는 단계를 포함하는 광촉매의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,
상기 카본 나이트라이드 전구체는 티오우레아(Thiourea), 다이시안다디아민(Dicyandiamine), 멜라민(Melamine) 및 우레아(Urea)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 광촉매의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 열처리는 300℃ 내지 700℃의 온도범위로 가열하고, 가열된 300℃ 내지 700℃의 온도범위에서 1시간 내지 24시간 동안 하소시키는 것인 광촉매의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 하소는 공기 분위기 또는 질소 분위기에서 수행되는 것인 광촉매의 제조방법.

청구항 9

제4항에 있어서,

상기 포타슘 다이크로메이트 및 산을 포함하는 용액에서 포타슘 다이크로메이트의 농도는 0.01 g/ml 내지 10 g/ml인 광촉매의 제조방법.

청구항 10

제4항에 있어서,

상기 화학적 산화 에칭을 위한 포타슘 다이크로메이트 및 그래피틱 카본 나이트라이드의 비율은 2 내지 100 : 1인 광촉매의 제조방법.

청구항 11

제4항에 있어서,

상기 산은 황산, 질산 및 염산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 광촉매의 제조방법.

청구항 12

제4항에 있어서,

상기 조촉매 금속은 백금(Pt), 금(Au), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 구리(Cu), 루테튬(Ru), 이리듐(Ir) 및 로듐(Rh)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 광촉매의 제조방법.

청구항 13

제4항에 있어서,

상기 조촉매 금속을 담지하는 단계는 광증착(photodeposition)으로 수행되는 것인 광촉매의 제조방법.

청구항 14

제1항의 광촉매를 준비하여 물 분해를 수행하는 단계;를 포함하는 광촉매를 이용한 수소생산 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 카본 나이트라이드 광촉매 및 이를 이용한 수소 생산 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 광촉매(photocatalyst)는 밴드갭 에너지 이상의 에너지를 갖는 빛을 받으면 가전자대(valence band)에서 전도대(conduction band)로 전자를 여기시켜서 전도대에는 전자를 형성하고 가전자대에는 정공을 형성하며, 형성된 전자와 정공이 광촉매의 표면으로 확산하여 산화, 환원 반응에 참여한다.

[0004] 광촉매 반응은 태양 에너지를 이용하여 물을 직접 광분해하여 차세대의 대체 에너지원인 수소를 생산하는데 사용될 수 있으며, 휘발성 유기화합물(VOCs), 각종 악취, 폐수, 난분해성 오염물질 및 환경 호르몬의 분해, 세균, 박테리아의 살균 등에 사용될 수 있다. 따라서 상온에서 태양 에너지만을 사용하는 광촉매 기술은 수소 제조 및 환경 정화에 응용되어 환경 문제를 해결할 수 있는 유력한 수단으로 주목을 받고 있다.

[0005] 특히 물분해는 다음과 같은 식에 의해 물을 분해하여 수소가스를 생산한다.

[0006] $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2$ ($\Delta G = 237\text{KJ/mol}$)

[0007] 물분해는 태양광을 흡수하여 전자가 가전자대(valence band)에서 전도대(conduction band)로 들떠 반응을 일으키는 광촉매를 필요로 한다. 광촉매는 값이 저렴하고 인체에 무해하고 안정성이 뛰어나야 하며, 물과 직접적으로 반응하는 경우가 많기 때문에 친수성이어야 한다. 물분해 반응의 표준 깁스 자유에너지 변화(standard Gibbs free energy change)인 ΔG° 값은 237 kJ/mol 이고, 밴드갭 에너지는 123 eV 이다.

[0008] 기존에 광촉매로 사용되던 백금, 루테튬, 산화 티타늄과 같은 물질들은 매장량의 한계와 높은 비용, 독성으로 인한 환경오염, 수용액 상 분산 불가, 불안정성과 같은 단점들을 가진다. 이를 해결하기 위한 대안으로 지구상에 가장 풍부한 원소인 탄소 기반의 구조체를 이용할 수 있다.

[0009] 그래피틱 카본 나이트라이드(Graphitic carbon nitride), 그래핀(Graphene) 등의 탄소 기반의 광촉매들이 연구된 바 있으나 특성의 조절이 어렵고 물에 용해가 잘 되지 않는다는 단점을 가지고 있다. 또한, 탄소 기반의 소재는 가시광선 흡수가 낮아서 종래에는 탄소 기반의 소재에 가시광선 감응 유기 물질을 정전기적 인력으로 뭉친 혼합물을 사용하는 경우가 많았다. 이 경우 비교적 약한 정전기적 인력 또는 분자간 반데르발스 인력(Van der Waals force)에 의존한 혼합물이 만들어지므로 가시광선 감응 염료에서 탄소 기반 광촉매로의 효율적인 전자 이동을 기대하기 어렵고 특성을 정확히 제어하기 어렵다. 따라서, 전자 전이가 효율적이고 특성을 제어하기 용이한 광촉매 시스템의 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 기존 그래피틱 카본 나이트라이드에 조촉매 금속이 담지된 광촉매에 있어서 수소생산 성능이 부족한 문제를 해결하여 우수한 성능을 가지는 수소생산용 광촉매를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 측면에서

[0014] 조촉매 금속이 담지된 그래피틱 카본 나이트라이드(Graphitic carbon nitride; g-C₃N₄)를 포함하고,

[0015] 상기 그래피틱 카본 나이트라이드는 포타슘 다이크로메이트(Potassium dichromate; K₂Cr₂O₇) 및 산을 포함하는 용액으로 화학적 산화 에칭(chemical oxidative etching)이 수행된 것을 특징으로 하는 광촉매가 제공된다.

- [0017] 또한, 본 발명의 다른 측면에서
- [0018] 그래피틱 카본 나이트라이드(Graphitic carbon nitride; g-C₃N₄)를 준비하는 단계;
- [0019] 포타슘 다이크로메이트(Potassium dichromate; K₂Cr₂O₇) 및 산을 포함하는 용액에 그래피틱 카본 나이트라이드를 첨가하여 화학적 산화 에칭을 수행하는 단계; 및
- [0020] 화학적 산화 에칭이 수행된 그래피틱 카본 나이트라이드에 조촉매 금속을 담지하는 단계;를 포함하는 광촉매의 제조방법이 제공된다.
- [0022] 나아가, 본 발명의 다른 일 측면에서
- [0023] 상기 광촉매를 준비하여 물 분해를 수행하는 단계;를 포함하는 광촉매를 이용한 수소생산 방법이 제공된다.
- [0025] 더욱 나아가, 본 발명의 또 다른 측면에서
- [0026] 그래피틱 카본 나이트라이드(Graphitic carbon nitride; g-C₃N₄)를 준비하는 단계;
- [0027] 포타슘 다이크로메이트(Potassium dichromate; K₂Cr₂O₇) 및 산을 포함하는 용액에 그래피틱 카본 나이트라이드를 첨가하여 화학적 산화 에칭을 수행하는 단계;
- [0028] 화학적 산화 에칭이 수행된 그래피틱 카본 나이트라이드를 물에 분산시켜 분산용액을 제조하고, 분산용액에 조촉매 금속 전구체를 첨가하여 그래피틱 카본 나이트라이드에 조촉매 금속을 담지하는 단계; 및
- [0029] 광을 조사하여 물 분해를 수행하는 단계;를 포함하는 광촉매를 이용한 수소생산 방법이 제공된다.

발명의 효과

- [0031] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 광촉매는 간단한 화학적 산화 에칭으로 개질된 조촉매 금속 함유 그래피틱 카본 나이트라이드로서, 최초로 수소생산에 적용하여 우수한 수소 생산 속도를 나타낸다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1 및 도 2는 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 광촉매를 이용하여 수소생산 실험을 수행한 결과를 나타낸 그래프이고;
- 도 3은 실시예 1, 비교예 3 및 비교예 4에서 제조된 광촉매를 이용하여 수소생산 실험을 수행한 결과를 나타낸 그래프이고;
- 도 4는 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1, 비교예 2 및 비교예 5 내지 비교예 8에서 제조된 광촉매를 이용하여 수소생산 실험을 수행한 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 본 발명의 일 측면에서
- [0035] 조촉매 금속이 담지된 그래피틱 카본 나이트라이드(Graphitic carbon nitride; g-C₃N₄)를 포함하고,
- [0036] 상기 그래피틱 카본 나이트라이드는 포타슘 다이크로메이트(Potassium dichromate; K₂Cr₂O₇) 및 산을 포함하는 용액으로 화학적 산화 에칭(chemical oxidative etching)이 수행된 것을 특징으로 하는 광촉매가 제공된다.

- [0038] 이하, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 광촉매에 대하여 상세히 설명한다.
- [0040] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 광촉매는 $g-C_3N_4$ 를 기반으로 하는 것으로, $g-C_3N_4$ 를 $K_2Cr_2O_7$ 및 산을 포함하는 용액으로 화학적 산화 에칭을 수행하고 난 후, 조촉매 금속을 담지시켜 형성된 것이다.
- [0041] $g-C_3N_4$ 의 화학적 산화 에칭은 tri-s-트리아진(tri-s-triazine) 단위에 산소 함유 작용기를 도입하여 더욱 음으로 하전된 표면을 생성할 수 있다. 이러한 $g-C_3N_4$ 표면으로의 조촉매 금속 담지 과정에서 음전하 표면을 가진 화학적 산화 에칭된 $g-C_3N_4$ 는 그 표면에서 조촉매 금속 나노 입자의 응집을 촉진할 뿐만 아니라 조촉매 금속 이온(예로, Pt^{2+})/조촉매 금속(예로, Pt^0)의 높은 비율을 유지할 수 있다.
- [0042] 또한, 수소생산용 광촉매로 적용하는 경우, 화학적 산화 에칭된 $g-C_3N_4$ 상의 조촉매 금속 이온(예로, Pt^{2+}) 사이트의 더 많은 부분은 수소(H_2)에서 수소 이온($2H^+$)으로의 가역적 반응 경로를 억제함으로써 H_2 발생 속도를 향상시킬 수 있다. 나아가서는, 화학적 산화 에칭된 $g-C_3N_4$ 에 산소 함유 작용기가 존재하면 Pt/ $g-C_3N_4$ 에서 광 여기된 전하의 분리 효율이 증가할 수 있다.
- [0044] 상기 광촉매는 수소생산용으로, 물 분해에 적용될 수 있다. 구체적으로, 광수전해용으로서 광을 이용한 물 분해 반응에 적용되는 광촉매일 수 있다.
- [0045] 상기 조촉매 금속은 백금(Pt), 금(Au), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 구리(Cu), 루테튬(Ru), 이리듐(Ir) 및 로듐(Rh) 등을 사용할 수 있다. 일례로, 상기 조촉매 금속은 백금일 수 있다.
- [0046] 상기 산은 황산, 질산 및 염산 등을 사용할 수 있다. 일례로, 상기 산은 황산을 사용할 수 있다. 상기 황산 및 $K_2Cr_2O_7$ 을 포함하는 용액으로 화학적 산화 에칭을 수행할 수 있다.
- [0048] 또한, 본 발명의 다른 측면에서
- [0049] 그래피틱 카본 나이트라이드(Graphitic carbon nitride; $g-C_3N_4$)를 준비하는 단계;
- [0050] 포타슘 다이크로메이트(Potassium dichromate; $K_2Cr_2O_7$) 및 산을 포함하는 용액에 그래피틱 카본 나이트라이드를 첨가하여 화학적 산화 에칭을 수행하는 단계; 및
- [0051] 화학적 산화 에칭이 수행된 그래피틱 카본 나이트라이드에 조촉매 금속을 담지하는 단계;를 포함하는 광촉매의 제조방법이 제공된다.
- [0053] 이하, 본 발명의 다른 측면에서 제공되는 광촉매의 제조방법에 대하여 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0055] 먼저, 본 발명의 다른 측면에서 제공되는 광촉매의 제조방법은 그래피틱 카본 나이트라이드(Graphitic carbon nitride; $g-C_3N_4$)를 준비하는 단계를 포함한다.
- [0056] 상기 그래피틱 카본 나이트라이드를 준비하는 단계는 카본 나이트라이드 전구체를 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0057] 상기 카본 나이트라이드 전구체는 티오우레아(Thiourea), 다이시아ندا미딘(Dicyandiamine), 멜라민(Melamine) 및 우레아(Urea) 등을 사용할 수 있으며, 바람직한 일례로 티오우레아를 사용할 수 있다.
- [0058] 상기 열처리는 300℃ 내지 700℃의 온도범위로 가열하고, 가열된 300℃ 내지 700℃의 온도범위에서 1시간 내지 24시간 동안 하소시키는 것일 수 있다. 일례로, 300℃ 내지 700℃의 온도범위, 다른 일례로 400℃ 내지 600℃의 온도범위로 가열하되, 1℃/min 내지 10℃/min의 가열속도, 일례로 3℃/min 내지 8℃/min의 가열속도, 다른 일례

로 4℃/min 내지 6℃/min의 가열속도로 가열한 후, 이어서 가열된 온도범위에서 1시간 내지 24시간, 일례로 2시간 내지 12시간, 다른 일례로 3시간 내지 6시간 동안 하소를 시킬 수 있다.

[0059] 여기서 상기 하소는 공기 분위기 또는 질소 분위기에서 수행되는 것일 수 있으며, 바람직한 일례로 공기 분위기에서 하소가 수행될 수 있다.

[0060] 최종적으로는 이러한 과정에서 발생한 생성물을 분말로 분쇄하여 준비할 수 있다.

[0062] 다음으로, 본 발명의 다른 측면에서 제공되는 광촉매의 제조방법은 포타슘 다이크로메이트(Potassium dichromate; $K_2Cr_2O_7$) 및 산을 포함하는 용액에 그래피틱 카본 나이트라이드를 첨가하여 화학적 산화 에칭을 수행하는 단계를 포함한다.

[0063] 상기 포타슘 다이크로메이트 및 산을 포함하는 용액에서 포타슘 다이크로메이트의 농도는 0.01 g/ml 내지 10 g/ml일 수 있고, 0.05 g/ml 내지 5 g/ml일 수 있고, 0.1 g/ml 내지 1 g/ml일 수 있고, 0.15 g/ml 내지 0.5 g/ml일 수 있다.

[0064] 상기 화학적 산화 에칭을 위한 포타슘 다이크로메이트 및 그래피틱 카본 나이트라이드의 비율은 2 내지 100 : 1일 수 있고, 5 내지 70 : 1일 수 있고, 10 내지 50 : 1일 수 있고, 15 내지 30 : 1일 수 있고, 18 내지 23 : 1일 수 있다.

[0065] 상기 산은 황산, 질산 및 염산 등을 사용할 수 있으며, 바람직한 일례로 황산을 사용할 수 있다.

[0066] 상기 화학적 산화 에칭이 수행되는 시간은 5분 내지 240분일 수 있고, 20분 내지 120분일 수 있으며, 30분 내지 90분일 수 있고, 45분 내지 75분일 수 있다.

[0067] 상기 화학적 산화 에칭을 수행하고 난 후 생성물은 원심 분리 및 초음파 처리를 통해 탈이온수로 수 차례 세척하여 모든 잔류 성분을 제거하여 화학적 산화 에칭된 $g-C_3N_4$ 를 얻을 수 있다.

[0069] 다음으로, 본 발명의 다른 측면에서 제공되는 광촉매의 제조방법은 화학적 산화 에칭이 수행된 그래피틱 카본 나이트라이드에 조촉매 금속을 담지하는 단계를 포함한다.

[0070] 상기 조촉매 금속은 백금(Pt), 금(Au), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 구리(Cu), 루테튬(Ru), 이리듐(Ir) 및 로듐(Rh) 등일 수 있으며, 바람직한 일례로 백금일 수 있다.

[0071] 상기 조촉매 금속을 담지하는 단계는 광증착(photodeposition)으로 수행될 수 있다. 일례로, 화학적 산화 에칭된 $g-C_3N_4$ 를 물에 분산시키고, 여기에 조촉매 금속 전구체를 첨가하고 광을 조사하여 광증착을 통해 조촉매 금속이 화학적 산화 에칭된 $g-C_3N_4$ 에 담지될 수 있다.

[0072] 얻어지는 생성물은 물로 세척하고 동결 건조하여 최종 생성물을 얻을 수 있다.

[0073] 상기 광촉매는 수소생산용일 수 있다.

[0075] 나아가, 본 발명의 다른 일 측면에서

[0076] 상기의 광촉매를 준비하여 물 분해를 수행하는 단계;를 포함하는 광촉매를 이용한 수소생산 방법이 제공된다.

[0077] 구체적인 일례로, 상기 수소생산 방법은,

[0078] 그래피틱 카본 나이트라이드(Graphitic carbon nitride; $g-C_3N_4$)를 준비하는 단계;

[0079] 포타슘 다이크로메이트(Potassium dichromate; $K_2Cr_2O_7$) 및 산을 포함하는 용액에 그래피틱 카본 나이트라이드를 첨가하여 화학적 산화 에칭을 수행하는 단계;

[0080] 화학적 산화 에칭이 수행된 그래피틱 카본 나이트라이드를 물에 분산시켜 분산용액을 제조하고, 분산용액에 조촉매 금속 전구체를 첨가하여 그래피틱 카본 나이트라이드에 조촉매 금속을 담지하는 단계; 및

- [0081] 광을 조사하여 물 분해를 수행하는 단계;를 통해 수행될 수 있다.
- [0083] 상기와 같이 간단한 화학적 산화 에칭으로 개질된 그래피틱 카본 나이트라이드를 물에 분산시켜 조촉매 금속을 담지시키고, 바로 수소생산에 적용하여 우수한 수소 생산 속도를 나타낼 수 있다.
- [0085] 이하, 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0086] 단, 하기의 실시예 및 실험예는 본 발명을 설명하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예 및 실험예에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- [0088] <실시예 1> 화학적 산화 에칭된 $g-C_3N_4$ 에 백금이 담지된 광촉매-1
- [0089] 6 g의 티오우레아(thiourea, CH_4N_2S)를 Al-foil-covered crucible에 넣고 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 램핑 속도로 500°C 로 가열하고, 이어서 공기 중에서 4시간 동안 500°C 에서 하소시켜 황색 응집체를 수득하고, 분말로 분쇄하여 벌크 형태의 그래피틱 카본 나이트라이드(bulk $g-C_3N_4$)를 제조하였다.
- [0090] 포타슘 다이크로메이트(potassium dichromate, $K_2Cr_2O_7$) 10 g과 황산(H_2SO_4) 50 ml를 100 ml 플라스크에서 자기 교반기로 실온에서 40분 동안 용액이 갈색으로 변할 때까지 혼합하여 준비하였다.
- [0091] 준비된 용액에 0.5 g의 bulk $g-C_3N_4$ 분말을 용액에 첨가하고 용액을 $g-C_3N_4$ 의 화학적 산화 에칭을 위해 1시간 동안 계속 교반하였다. 이후, 용액을 500 ml의 DI water에 천천히 붓고 자연적으로 실온으로 냉각시키고, 산성 용액을 원심 분리 및 초음파 처리를 통해 탈 이온수로 여러 번 세척하여 모든 잔류 성분을 제거하여 화학적 산화 에칭된 $g-C_3N_4$ 를 제조하였다. 분산되지 않은 $g-C_3N_4$ 는 우유와 같은 용액에서 원심 분리를 통해 분리되었으며, 고체/액체 비율은 나중에 $5\text{ mg}/\text{ml}$ 의 농도로 조정하였다.
- [0092] 50 mg의 화학적 산화 에칭된 $g-C_3N_4$ 를 자기 교반에 의해 30분 동안 90 mL의 DI water에 분산시켰다. 그 후, 백금 담지를 위한 전구체로 H_2PtCl_6 용액 10 mL를 첨가하고 초기 Pt 함량은 3 wt%로 계산하였다. 순수한 아르곤(Ar) 흐름으로 10분 동안 퍼징한 후, 이 시스템에서 60분 동안 태양광 시뮬레이션을 통해 $g-C_3N_4$ 에 조촉매로서 백금의 광증착을 수행하였다.
- [0093] 마지막으로, 침전물을 DI water로 여러 번 세척하고 동결 건조하여 화학적 산화 에칭된 $g-C_3N_4$ 에 백금이 담지된 광촉매로, Pt/AO를 제조하였다.
- [0095] <실시예 2> 화학적 산화 에칭된 $g-C_3N_4$ 에 백금이 담지된 광촉매-2
- [0096] 상기 실시예 1에서 벌크 형태의 그래피틱 카본 나이트라이드(bulk $g-C_3N_4$)를 제조할 때, 공기 분위기가 아닌 질소 분위기에서 수행한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 화학적 산화 에칭된 $g-C_3N_4$ 에 백금이 담지된 광촉매로 Pt/NO를 제조하였다.
- [0098] <비교예 1> bulk $g-C_3N_4$ 에 백금이 담지된 광촉매-1
- [0099] 6 g의 티오우레아(thiourea, CH_4N_2S)를 Al-foil-covered crucible에 넣고 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 램핑 속도로 500°C 로 가열하고, 이어서 공기 중에서 4시간 동안 500°C 에서 하소시켜 황색 응집체를 수득하고, 분말로 분쇄하여 벌크 형태의 그래피틱 카본 나이트라이드(bulk $g-C_3N_4$)를 제조하였다.
- [0100] 50 mg의 bulk $g-C_3N_4$ 를 자기 교반에 의해 30분 동안 90 mL의 DI water에 분산시켰다. 그 후, 백금 담지를 위한 전구체로 H_2PtCl_6 용액 10 mL를 첨가하고 초기 Pt 함량은 3 wt%로 계산하였다. 순수한 아르곤(Ar) 흐름으로 10

분 동안 퍼징한 후, 이 시스템에서 60분 동안 태양광 시뮬레이션을 통해 $g-C_3N_4$ 에 조촉매로서 백금의 광증착을 수행하였다.

[0101] 마지막으로, 침전물을 DI water로 여러 번 세척하고 동결 건조하여 bulk $g-C_3N_4$ 에 백금이 담지된 광촉매로, Pt/AB를 제조하였다.

[0103] <비교예 2> bulk $g-C_3N_4$ 에 백금이 담지된 광촉매-2

[0104] 상기 비교예 1에서 벌크 형태의 그래피틱 카본 나이트라이드(bulk $g-C_3N_4$)를 제조할 때, 공기 분위기가 아닌 질소 분위기에서 수행한 것을 제외하고 상기 비교예 1과 동일하게 수행하여 bulk $g-C_3N_4$ 에 백금이 담지된 광촉매로 Pt/NB를 제조하였다.

[0106] <비교예 3> 황산처리된 $g-C_3N_4$ 에 백금이 담지된 광촉매

[0107] 상기 실시예 1에서 포타슘 다이크로메이트를 사용하지 않고 황산만을 이용하여 bulk $g-C_3N_4$ 를 처리한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 황산처리된 $g-C_3N_4$ 에 백금이 담지된 광촉매로 Pt/AS를 제조하였다.

[0109] <비교예 4> 질산처리된 $g-C_3N_4$ 에 백금이 담지된 광촉매

[0110] 상기 실시예 1에서 포타슘 다이크로메이트 및 황산을 사용하지 않고 질산을 이용하여 bulk $g-C_3N_4$ 를 처리한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 황산처리된 $g-C_3N_4$ 에 백금이 담지된 광촉매로 Pt/AN을 제조하였다.

[0112] <비교예 5> bulk $g-C_3N_4$ -1

[0113] 6 g의 티오우레아(thiourea, CH_4N_2S)를 Al-foil-covered crucible에 넣고 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 램핑 속도로 500°C 로 가열하고, 이어서 공기 중에서 4시간 동안 500°C 에서 하소시켜 황색 응집체를 수득하고, 분말로 분쇄하여 벌크 형태의 그래피틱 카본 나이트라이드(bulk $g-C_3N_4$)로 AB를 제조하였다.

[0115] <비교예 6> 화학적 산화 에칭된 $g-C_3N_4$ -1

[0116] 6 g의 티오우레아(thiourea, CH_4N_2S)를 Al-foil-covered crucible에 넣고 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 램핑 속도로 500°C 로 가열하고, 이어서 공기 중에서 4시간 동안 500°C 에서 하소시켜 황색 응집체를 수득하고, 분말로 분쇄하여 벌크 형태의 그래피틱 카본 나이트라이드(bulk $g-C_3N_4$)를 제조하였다.

[0117] 포타슘 다이크로메이트(potassium dichromate, $K_2Cr_2O_7$) 10 g과 황산(H_2SO_4) 50 ml를 100 ml 플라스크에서 자기 교반기로 실온에서 40분 동안 용액이 갈색으로 변할 때까지 혼합하여 준비하였다.

[0118] 준비된 용액에 0.5 g의 bulk $g-C_3N_4$ 분말을 용액에 첨가하고 용액을 $g-C_3N_4$ 의 화학적 산화 에칭을 위해 1시간 동안 계속 교반하였다. 이후, 용액을 500 ml의 DI water에 천천히 붓고 자연적으로 실온으로 냉각시키고, 산성 용액을 원심 분리 및 초음파 처리를 통해 탈 이온수로 여러 번 세척하여 모든 잔류 성분을 제거하여 화학적 산화 에칭된 $g-C_3N_4$ 로 A0를 제조하였다.

[0120] <비교예 7> bulk $g-C_3N_4$ -2

[0121] 상기 비교예 5에서 벌크 형태의 그래피틱 카본 나이트라이드(bulk $g-C_3N_4$)를 공기 분위기가 아닌 질소 분위기에

서 하소시킨 것을 제외하고 상기 비교예 5와 동일하게 수행하여 벌크 형태의 그래피틱 카본 나이트라이드(bulk g-C₃N₄)로 NB를 제조하였다.

[0123] <비교예 8> 화학적 산화 에칭된 g-C₃N₄-2

[0124] 상기 비교예 6에서 벌크 형태의 그래피틱 카본 나이트라이드(bulk g-C₃N₄)를 공기 분위기가 아닌 질소 분위기에 서 하소시킨 것을 제외하고 상기 비교예 6과 동일하게 수행하여 화학적 산화 에칭된 g-C₃N₄로 NO를 제조하였다.

[0126] <실험예 1> 광촉매를 이용한 수소생산 실험

[0127] 본 발명의 광촉매의 촉매 활성을 확인하기 위하여, 아래와 같이 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 2 내지 비교예 6 의 광촉매를 이용하여 수소생산 실험을 수행하였다

[0128] 구체적으로, 수소생산 실험은 시스템이 실온에서 작동하도록 물 재킷으로 둘러싸인 석영 플라스크에서 수행하였다. 다른 불순물 가스를 완전히 제거하기 위해 공정 중에 아르곤을 흐르게 하였고, 300 W 수은 램프를 태양광 시뮬레이션 광원으로 사용하였다. 광원의 강도는 43 mW/cm²이다. 50 mg의 g-C₃N₄를 자기 교반에 의해 30분 동안 80 ml의 DI water에 분산시키고, 3 wt%로 계산된 Pt 함량과 함께 10 mL의 H₂PtCl₆ 용액을 첨가하였다. 아르곤으 로 10분 퍼징한 후, 60분 동안 태양광 시뮬레이션 조사하에 조촉매로서 Pt를 현장에서 광 증착하였다. 마지막으로 10 mL의 TEOA 용액을 희생 시약으로 시스템에 추가하고 전체 범위 조사 하에서 수소생산을 시작하기 전에 고 순도 아르곤 가스로 다시 비우고 수소생산을 수행하였으며, 수소생산은 TCD 검출기가 있는 온라인 가스크로마토 그래프로 측정하였다.

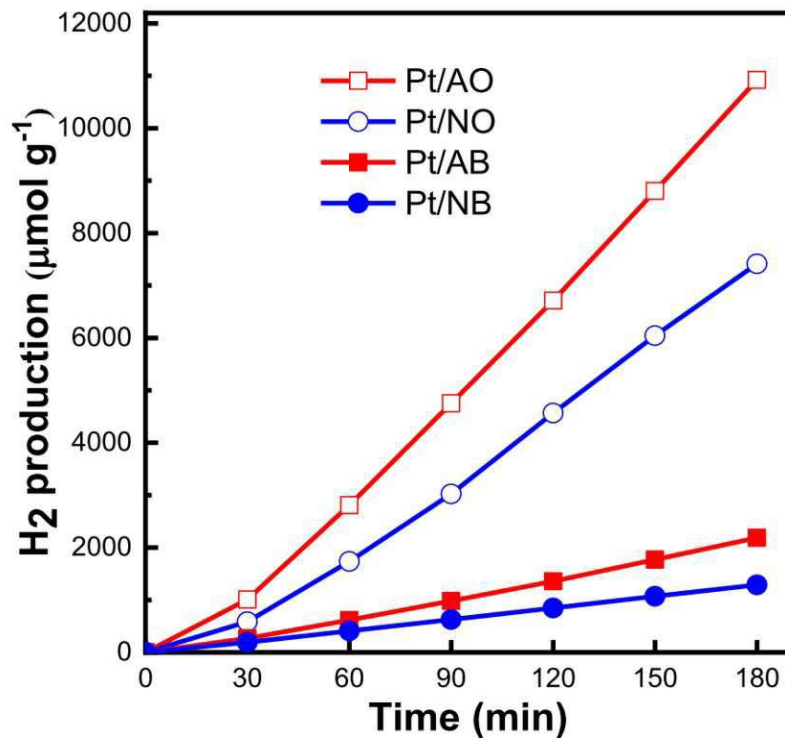
[0129] 도 1 및 도 2에 나타낸 바와 같이, 실시예 1(Pt/AO), 실시예 2(Pt/NO), 비교예 1(Pt/AB), 비교예 2(Pt/NB)에서 제조된 광촉매의 물 분해 공정에서 광촉매 수소 생산량 및 수소생산 속도를 확인할 수 있다. 도 1에 나타낸 바 와 같이, 3시간 조사 후 Pt/AO 및 Pt/NO는 Pt/AB 및 Pt/NB와 비교하여 뛰어난 수소 생산량을 확인할 수 있다. 실시예 1의 경우 10992 μmol/g의 수소 생산량을 나타내었고, 실시예 2의 경우 7415 μmol/g을 나타내었으며, 비교예 1의 경우 2186 μmol/g을 나타내었고, 비교예 2의 경우 1287 μmol/g을 나타내었다. 또한, 도 2에 나타 낸 바와 같이, 1시간 동안 촉매 g당 생성된 μmol 수소 단위로 계산된 평균 수소생산 속도는 실시예 1의 경우 비교예 1에 비해 5배 향상되었고, 실시예 2의 경우 비교예 2에 비해 5.8배 향상된 것을 확인할 수 있다.

[0130] 또한, 도 3에 나타낸 바와 같이, 실시예 1(Pt/AO), 비교예 3(Pt/AH) 및 비교예 4(Pt/AN)에서 제조된 광촉매의 물 분해 공정에서 광촉매 수소생산 속도를 확인할 수 있다. 도 3에 나타낸 바와 같이, 실시예 1의 경우 비교예 3에 비해서도 2배 이상 수소생산 속도가 빠른 것을 확인할 수 있다.

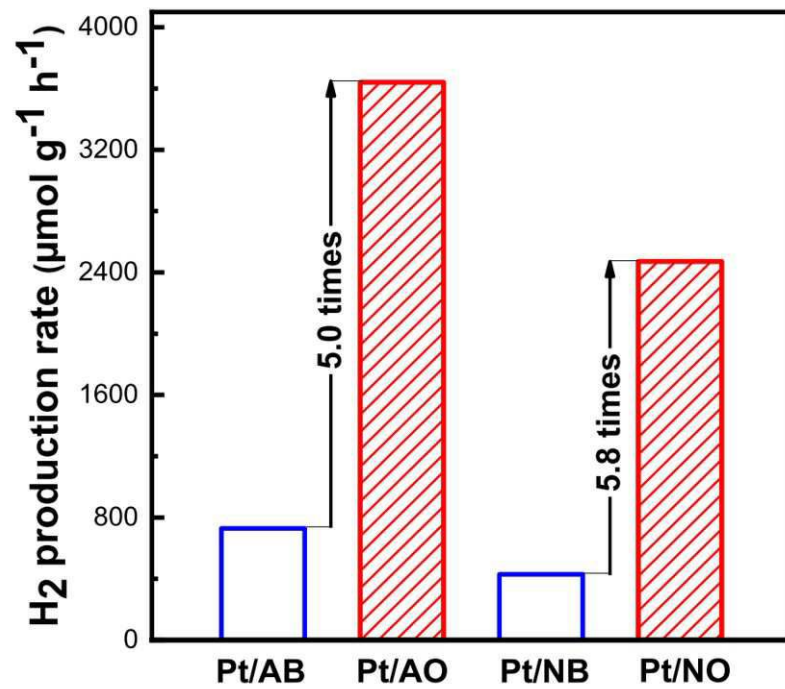
[0131] 나아가, 도 4에 나타낸 바와 같이, 비교예 5(AB), 비교예 6(AO) 비교예 7(NB) 및 비교예 8(NO)에서 제조된 물질 의 수소생산 속도를 살펴보면, 화학적 산화 에칭을 수행하는 경우 어느정도 수소생산 속도가 향상되는 효과가 있으나, Pt 담지에 의해 월등히 높은 수소생산 속도를 얻을 수 있음을 확인할 수 있다.

도면

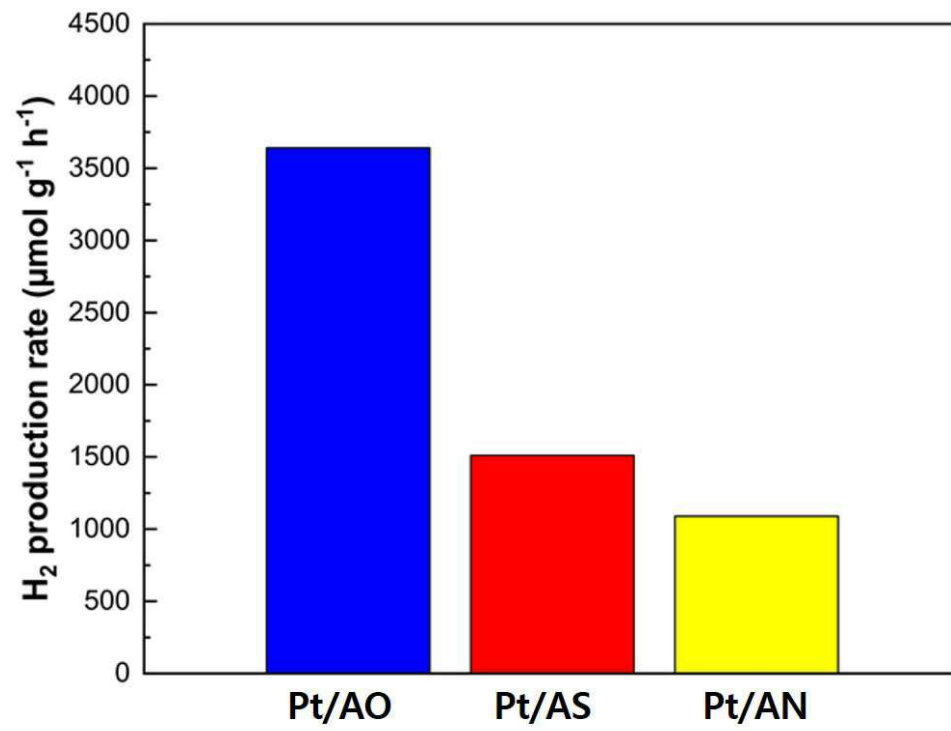
도면1



도면2



도면3



도면4

