

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2016-0100738 (43) 공개일자 2016년08월24일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>B01J 35/00</i> (2006.01) <i>B01J 21/06</i> (2006.01) <i>B01J 37/08</i> (2006.01) <i>B01J 37/16</i> (2006.01) <i>C01B 3/40</i> (2006.01) (52) CPC특허분류 <i>B01J 35/004</i> (2013.01) <i>B01J 21/06</i> (2013.01) (21) 출원번호 10-2015-0023622 (22) 출원일자 2015년02월16일 심사청구일자 2015년02월16일		(71) 출원인 울산과학기술원 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 (72) 발명자 박수진 울산 남구 팔등로 85, 112동 2801호 (신정푸르지 오아파트) 이재성 울산 남구 중앙로290번길 53, 108동 501호 (신정동, 강변센트럴하이츠) 류재건 경남 창원시 성산구 신촌로 123, 8동 506호 (성원아파트) (74) 대리인 유미특허법인

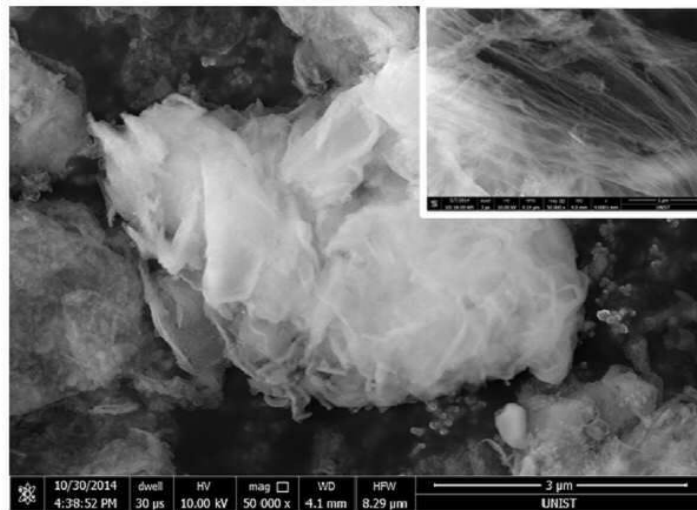
전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 발명의 명칭 광촉매, 이의 제조 방법, 및 이를 이용한 수소의 생성 방법

(57) 요약

광촉매, 이의 제조 방법, 및 이를 이용한 수소의 생성 방법에 관한 것으로, 실리콘 나노시트(nanosheet);를 포함하며, 상기 실리콘 나노시트의 두께는 1 내지 50 nm인, 광촉매, 이의 제조 방법, 및 이를 이용한 수소의 생성 방법을 제공할 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

B01J 37/088 (2013.01)

B01J 37/16 (2013.01)

C01B 3/40 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

실리콘 나노시트(nanosheet);를 포함하며,
상기 실리콘 나노시트의 두께는 1 내지 50 nm인,
광촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 실리콘 나노시트의 두께는,
1 내지 10 nm인,
광촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 실리콘 나노시트의 구조는,
박리된 층상 구조인,
광촉매.

청구항 4

제3항에 있어서,
상기 실리콘 나노시트의 구조는,
층상 구조인 점토 내 실리카가 환원되어 실리콘이 생성되고, 상기 점토 또는 상기 실리콘의 층상 구조가 박리되어 나노시트의 형태로 형성되어, 박리된 층상 구조를 이루는 것인,
광촉매.

청구항 5

제4항에 있어서,
상기 실리콘 나노시트의 구조는,
상기 실리콘의 생성 및 상기 층상 구조의 박리가 동시에 수행되어, 박리된 층상 구조를 이루는 것인,
광촉매.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 실리콘 나노시트는, 100 nm 내지 10 μm 의 크기를 가지고, 1:1 내지 1:10의 종횡비(가로:세로)를 가지는, 광촉매.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 실리콘 나노시트는,

Ti, Al, Mg, Fe, Ca, 및 Na 를 포함하는 군에서 선택된 적어도 어느 하나의 금속이 도핑된 것인, 광촉매.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 실리콘 나노시트 내 도핑된 금속의 함량은,

0.1 내지 5 중량%인,

광촉매.

청구항 9

실리카 및 금속 산화물을 포함하며, 층상 구조인 점토를 준비하는 단계;

상기 점토에 환원제 및 염을 혼합하는 단계;

상기 점토, 환원제, 및 염의 혼합물을 열처리하여, 상기 점토 내 실리카를 환원시켜 실리콘을 생성하고, 상기 점토 또는 상기 실리콘의 층상 구조를 박리시키는 단계; 및

실리콘 나노 시트를 광촉매로 수득하는 단계;를 포함하며,

상기 열처리에 의해, 상기 실리카의 환원 및 상기 층상 구조의 박리가 동시에 수행되는 것인,

광촉매의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 점토, 환원제, 및 염의 혼합물을 열처리하여, 상기 점토 내 실리카를 환원시켜 실리콘을 생성하고, 상기 점토 또는 상기 실리콘의 층상 구조를 박리시키는 단계;는,

450 내지 900 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 수행되는 것인,

광촉매의 제조 방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 점토, 환원제, 및 염의 혼합물을 열처리하여, 상기 점토 내 실리카를 환원시켜 실리콘을 생성하고, 상기

점토 또는 상기 실리콘의 층상 구조를 박리시키는 단계;는,
4 내지 8 시간 동안 수행되는 것인,
광촉매의 제조 방법.

청구항 12

제9항에 있어서,
상기 점토, 환원제, 및 염의 혼합물을 열처리하여, 상기 점토 내 실리카를 환원시켜 실리콘을 생성하고, 상기 점토 또는 상기 실리콘의 층상 구조를 박리시키는 단계;는,
불활성 기체 분위기에서 수행되는 것인,
광촉매의 제조 방법.

청구항 13

제9항에 있어서,
상기 점토에 환원제 및 염을 혼합하는 단계;에서,
상기 점토, 환원제, 및 염의 혼합물 전체 100 중량%에 대해, 상기 점토는 10 내지 30 중량%, 상기 염은 50 내지 70 중량%, 상기 환원제는 잔부로 포함되는 것인,
광촉매의 제조 방법.

청구항 14

제9항에 있어서,
상기 점토에 환원제 및 염을 혼합하는 단계;에서,
상기 점토에 대한 상기 염의 중량비는,
1:0.5 내지 1:5인,
광촉매의 제조 방법.

청구항 15

제9항에 있어서,
실리카 및 금속 산화물을 포함하며, 층상 구조인 점토를 준비하는 단계;는,
상기 점토를 정제하는 것인,
광촉매의 제조 방법.

청구항 16

제9항에 있어서,
상기 점토는,
몬트모릴로나이트(Montmorillonite), 논트로나이트(nontronite), 베이텔라이트(beidellite), 벤토나이트(bentonite), 헥토라이트(hectorite), 라포나이트(laponite), 사포나이트(saponite), 소코나이트(sauconite),

버미큘라이트(vermiculite), 카올리나이트(Kaolinite), 마이카(Mica), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 스멕타이트족 광물을 포함하는 것인,

광촉매의 제조 방법.

청구항 17

제9항에 있어서,

상기 염은,

염화리튬(LiCl), 염화나트륨(NaCl), 염화칼륨(KCl), 염화칼슘(CaCl₂), 염화마그네슘(MgCl₂), 염화아연(ZnCl₂), 염화구리(CuCl₂), 염화철(FeCl₂), 염화망간(MnCl₂), 질산화리튬(LiNO₃), 질산화나트륨(NaNO₃), 질산화칼륨(KNO₃), 또는 이들의 조합을 포함하는 것인,

광촉매의 제조 방법.

청구항 18

제9항에 있어서,

상기 환원제는,

마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 알루미늄(Al), 아연(Zn), 리튬(Li) 또는 이들의 조합을 포함하는 것인,

광촉매의 제조 방법.

청구항 19

실리카 및 금속 산화물을 포함하며, 층상 구조인 점토를 준비하는 단계;

상기 점토에 염을 혼합하는 단계

상기 점토 및 염의 혼합물을 열처리하여, 상기 점토의 층상 구조를 박리시키는 단계;

상기 박리된 점토에 환원제를 투입하여, 혼합하는 단계;

상기 박리된 점토 및 환원제의 혼합물을 열처리하여, 상기 박리된 점토 내 실리콘을 환원시키는 단계; 및

실리콘 나노 시트를 광촉매로 수득하는 단계;를 포함하는,

광촉매의 제조 방법.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 점토 및 염의 혼합물을 열처리하여, 상기 점토의 층상 구조를 박리시키는 단계;는,

200 내지 400 °C의 온도 범위에서 수행되는 것인,

광촉매의 제조 방법.

청구항 21

제19항에 있어서,

상기 점토 및 염의 혼합물을 열처리하여, 상기 점토의 층상 구조를 박리시키는 단계;는,
10 내지 180 시간 동안 수행되는 것인,
광촉매의 제조 방법.

청구항 22

제19항에 있어서,
상기 점토 및 염의 혼합물을 열처리하여, 상기 점토의 층상 구조를 박리시키는 단계; 이후에,
상기 박리된 점토를 용매에 분산시켜, 상기 박리된 점토를 정제하는 단계;를 더 포함하는 것인,
광촉매의 제조 방법.

청구항 23

제22항에 있어서,
상기 박리된 점토를 용매에 분산시켜, 상기 염을 제거하는 단계; 이후에,
상기 박리된 점토를 건조시키는 단계;를 더 포함하는 것인,
광촉매의 제조 방법.

청구항 24

광촉매, 희생 시약, 및 전해질을 포함하는 용액을 준비하는 단계;
상기 용액에 가시광선 또는 자외선을 조사하여, 수소를 생성하는 단계;를 포함하며,
상기 광촉매는 실리콘 나노시트(nanosheet);를 포함하고,
상기 실리콘 나노시트의 두께는 1 내지 50 nm인,
수소의 생성 방법.

청구항 25

제24항에 있어서,
광촉매, 희생 시약, 및 전해질을 포함하는 용액을 준비하는 단계;는,
상기 전해질 및 상기 희생 시약의 혼합물을 준비하는 단계;
상기 혼합물에 불활성 기체를 1차 주입하는 단계; 및
상기 불활성 기체가 1차 주입된 혼합물에, 상기 광촉매를 투입하는 단계;를 포함하는 것인,
수소의 생성 방법.

청구항 26

제24항에 있어서,
상기 불활성 기체가 1차 주입된 혼합물에, 상기 광촉매를 투입하는 단계; 이후에,
상기 불활성 기체가 1차 주입된 혼합물, 및 광촉매의 전체 혼합물에, 불활성 기체를 2차 주입하는 단계;를 포함

하는 것인,
수소의 생성 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 광촉매, 이의 제조 방법, 및 이를 이용한 수소의 생성 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 광촉매(photocatalyst)란, 빛을 받아들여 화학 반응을 촉진시키는 물질을 말하며, 이때의 화학 반응을 광화학 반응이라고 한다.

[0003] 현재 광촉매는 다양한 광화학 반응에 활용되고 있으며, 특히 빛을 이용한 물 분해 시스템에서는 수소를 생성하는 촉매로써 이용되고 있다.

[0004] 일반적으로, 빛을 이용한 물 분해 시스템은, 반응물로 이용되는 물, 조사되는 빛을 흡수하여 반응을 매개하는 광촉매, 그리고 광촉매가 빛을 흡수함에 따라 생성된 홀을 잡아주는 희생시약으로 이루어진다.

[0005] 이러한 물 분해 시스템에 적용될 수 있는 광촉매로는, SrTiO_3 , CdS 등이 널리 알려져 있다, 그런데, Sr 의 희귀성, Cd 의 유독성으로 인하여 상기 알려진 광촉매들을 상업적으로 이용하는 데 제약이 된다. 한편, 지구상에 풍부한 원소를 이용한 고효율의 친환경적 광촉매는 제시되지 않은 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명자들은, 전술한 문제점을 해결하기 위하여, 실리콘 나노시트(nanosheet)를 광촉매로 제시하는 바이다. 이에 관한 구체적인 내용은 다음과 같다.

[0007] 본 발명의 일 구현예에서는, 실리콘 나노시트(nanosheet);를 포함하며, 상기 실리콘 나노시트의 두께는 1 내지 50 nm인, 광촉매를 제공할 수 있다.

[0008] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 층상 구조인 점토(clay)를 원료 물질로 사용하고, 한 단계의 열처리에 의해 열환원 및 용융염 유도 박리(Molten Salt Induced Exfoliation)를 동시에 수행하는, 광촉매의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0009] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 층상 구조인 점토(clay)를 원료 물질로 사용하고, 두 단계의 열처리에 의해 용융염 유도 박리 및 열환원을 순차적으로 수행하는, 광촉매의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0010] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 전술한 것 중 어느 하나에 따른 광촉매를 이용하는, 수소의 생성 방법을 제공할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 구현예에서는, 실리콘 나노시트(nanosheet);를 포함하며, 상기 실리콘 나노시트의 두께는 1 내지 50 nm인, 광촉매를 제공한다.

[0012] 구체적으로, 상기 실리콘 나노시트의 두께는, 1 내지 10 nm일 수 있다.

[0013] 상기 실리콘 나노시트의 구조 및 이의 형성 요인에 관한 설명은 다음과 같다.

- [0014] 상기 실리콘 나노시트의 구조는, 박리된 층상 구조일 수 있다.
- [0015] 구체적으로, 실리콘 나노시트의 구조는, 층상 구조인 점토 내 실리카가 환원되어 실리콘이 생성되고, 상기 점토 또는 상기 실리콘의 층상 구조가 박리되어 나노시트의 형태로 형성되어, 박리된 층상 구조를 이루는 것일 수 있다.
- [0016] 이때, 상기 실리콘의 생성 및 상기 층상 구조의 박리가 동시에 수행되어, 박리된 층상 구조를 이루는 것일 수 있다.
- [0017] 상기 실리콘 나노시트의 크기 및 종횡비에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0018] 상기 실리콘 나노시트는, 100 nm 내지 10 μ m의 크기를 가지고, 1:1 내지 1:10의 종횡비(가로:세로)를 가지는 것일 수 있다.
- [0019] 상기 실리콘 나노시트에 금속이 도핑될 경우에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0020] 상기 실리콘 나노시트는, Ti, Al, Mg, Fe, Ca, 및 Na 를 포함하는 군에서 선택된 적어도 어느 하나의 금속이 도핑된 것일 수 있다.
- [0021] 구체적으로, 상기 실리콘 나노시트 내 도핑된 금속의 함량은, 0.1 내지 5 중량%일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 실리카 및 금속 산화물을 포함하며, 층상 구조인 점토를 준비하는 단계; 상기 점토에 환원제 및 염을 혼합하는 단계; 상기 점토, 환원제, 및 염의 혼합물을 열처리하여, 상기 점토 내 실리카를 환원시켜 실리콘을 생성하고, 상기 실리콘의 층상 구조를 박리시키는 단계; 및 실리콘 나노 시트를 광촉매로 수득하는 단계;를 포함하며, 상기 열처리에 의해, 상기 실리카의 환원 및 상기 실리콘의 박리가 동시에 수행되는 것인, 광촉매의 제조 방법을 제공한다.
- [0023] 상기 점토, 환원제, 및 염의 혼합물을 열처리하여, 상기 점토 내 실리카를 환원시켜 실리콘을 생성하고, 상기 점토 또는 상기 실리콘의 층상 구조를 박리시키는 단계;에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0024] 상기 열처리는, 450 내지 900 $^{\circ}$ C의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0025] 이와 독립적으로, 상기 열처리는 4 내지 8 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.
- [0026] 또한, 상기 열처리는 불활성 기체 분위기에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0027] 상기 점토에 환원제 및 염을 혼합하는 단계;에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0028] 상기 점토, 환원제, 및 염의 혼합물 전체 100 중량%에 대해, 상기 점토는 10 내지 30 중량%, 상기 염은 50 내지 70 중량%, 상기 환원제는 잔부로 포함되도록 혼합하는 것일 수 있다.
- [0029] 또한, 상기 점토에 대한 상기 염의 중량비는, 1:0.5 내지 1:5일 수 있다.
- [0030] 실리카 및 금속 산화물을 포함하며, 층상 구조인 점토를 준비하는 단계;는, 상기 점토를 정제하는 것일 수 있다.
- [0031] 한편, 상기 각 원료 물질에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0032] 상기 점토는, 몬트모릴로나이트(Montmorillonite), 논트로나이트(nontronite), 베이텔라이트(beidellite), 벤토나이트(bentonite), 헥토라이트(hectorite), 라포나이트(laponite), 사포나이트(saponite), 소코나이트(sauconite), 버미큘라이트(vermiculite), 카올리나이트(Kaolinite), 마이카(Mica), 및 이들의 조합들로 이루

어진 군으로부터 선택되는 스멕타이트족 광물을 포함하는 것일 수 있다.

[0033] 상기 염은, 염화리튬(LiCl), 염화나트륨(NaCl), 염화칼륨(KCl), 염화칼슘(CaCl₂), 염화마그네슘(MgCl₂), 염화아연(ZnCl₂), 염화구리(CuCl₂), 염화철(FeCl₂), 염화망간(MnCl₂), 질산화리튬(LiNO₃), 질산화나트륨(NaNO₃), 질산화칼륨(KNO₃), 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다.

[0034] 상기 환원제는, 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 알루미늄(Al), 아연(Zn), 리튬(Li) 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다.

[0035] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 실리카 및 금속 산화물을 포함하며, 층상 구조인 점토를 준비하는 단계; 상기 점토에 염을 혼합하는 단계; 상기 점토 및 염의 혼합물을 열처리하여, 상기 점토의 층상 구조를 박리시키는 단계; 상기 박리된 점토에 환원제를 투입하여, 혼합하는 단계; 상기 박리된 점토 및 환원제의 혼합물을 열처리하여, 상기 박리된 점토 내 실리콘을 환원시키는 단계; 및 실리콘 나노 시트를 광촉매로 수득하는 단계;를 포함하는, 광촉매의 제조 방법을 제공한다.

[0036] 상기 점토 및 염의 혼합물을 열처리하여, 상기 점토의 층상 구조를 박리시키는 단계;에 관한 설명은 다음과 같다.

[0037] 상기 열처리는, 200 내지 400 ℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.

[0038] 이와 독립적으로, 상기 열처리는 10 내지 180 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

[0039] 상기 점토 및 염의 혼합물을 열처리하여, 상기 점토의 층상 구조를 박리시키는 단계; 이후에, 상기 박리된 점토를 용매에 분산시켜, 상기 박리된 점토를 정제하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0040] 상기 박리된 점토를 용매에 분산시켜, 상기 박리된 점토를 정제하는 단계; 이후에, 상기 박리된 점토를 건조시키는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0041] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 광촉매, 희생 시약, 및 전해질을 포함하는 용액을 준비하는 단계; 상기 용액에 가시광선 또는 자외선을 조사하여, 수소를 생성하는 단계;를 포함하며, 상기 광촉매는 실리콘 나노시트(nanosheet);를 포함하고, 상기 실리콘 나노시트의 두께는 1 내지 50 nm인, 수소의 생성 방법을 제공한다.

[0042] 광촉매, 희생 시약, 및 전해질을 포함하는 용액을 준비하는 단계;에서, 상기 용액 내 광촉매에 대한 희생 시약의 몰비는 0.15 내지 0.2 일 수 있다.

[0043] 광촉매, 희생 시약, 및 전해질을 포함하는 용액을 준비하는 단계;는, 상기 전해질 및 상기 희생 시약의 혼합물을 준비하는 단계; 상기 혼합물에 불활성 기체를 1차 주입하는 단계; 및 상기 불활성 기체가 1차 주입된 혼합물에, 상기 광촉매를 투입하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0044] 상기 불활성 기체가 1차 주입된 혼합물에, 상기 광촉매를 투입하는 단계; 이후에, 상기 불활성 기체가 1차 주입된 혼합물, 및 광촉매의 전체 혼합물에, 불활성 기체를 2차 주입하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0045] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 1) 실리콘을 기반으로 함에 따라 전해질과의 계면에서 광촉매적 기능을 발현하고, 2) 나노시트인 형태에 의하여 넓은 광촉매 활성 자리를 제공하며, 3) 그 두께가 1 내지 50 nm인 특성에 의

하여 보다 효과적인 반응물의 침투가 가능한 광촉매를 제공할 수 있다.

[0046] 본 발명의 다른 구현예들에 따르면, 한 단계의 열처리에 의해 열환원 및 용융염 유도 박리를 동시에 수행하거나, 두 단계의 열처리에 의하여 용융염 유도 박리 및 열환원을 순차적으로 수행함으로써, 상기 특성을 지닌 광촉매가 대량으로 수득되는, 광촉매의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0047] 본 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면, 상기 특성을 지닌 광촉매를 이용함으로써, 전해질의 환원 반응이 효과적으로 매개되어, 수소의 생성 속도 및 생성량이 모두 증가하는, 수소의 생성 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0048] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에서 원료 물질로 사용된 점토에 대해, 주사전자현미경(SEM)으로 촬영한 저배율 이미지이다.

도 2는, 본 발명의 일 실시예에서 최종적으로 수득된 실리콘 나노시트에 대해, 주사전자현미경(SEM)으로 촬영한 저배율 이미지이다.

도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따라 최종적으로 수득된 실리콘 나노시트에 대해, 각각 투과전자현미경(TEM)으로 촬영한 고배율 이미지들이다.

도 4는, 본 발명의 일 실시예에 따라 최종적으로 수득된 실리콘 나노시트에 대해, 엑스선 회절(XRD) 결과를 나타낸 그래프이다.

도 5는, 본 발명의 일 실시예에 따른 수소의 생성량을 시간에 따라 기록한 그래프이다.

도 6은, 본 발명의 일 비교예에 따른 수소의 생성량을 시간에 따라 기록한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0049] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0050] 본 발명의 일 구현예에서는, 실리콘 나노시트(nanosheet);를 포함하며, 상기 실리콘 나노시트의 두께는 1 내지 50 nm인, 광촉매를 제공한다.

[0051] 이는 빛을 이용한 물 분해 시스템에 이용될 수 있는 광촉매에 해당되며, 1) 실리콘을 기반으로 하고, 2) 그 형태는 나노시트이며, 3) 그 두께가 1 내지 50 nm인 각 특성에 의하여 다음과 같은 광촉매의 성능이 발현될 수 있다.

[0052] 1) 기본적으로, 상기 광촉매는 반도체인 실리콘을 기반으로 하는 것이므로, 광촉매로써 기능할 수 있다. 구체적으로, 상기 광촉매에 빛이 조사되면 전자(electron) 및 정공(hole)이 발생되며, 상기 전자는 전해질의 환원 반응을 촉진하는 데 기여한다. 특히, 상기 전해질이 물(H₂O)인 경우, 상기 전자에 의해 물의 환원 및 이에 따른 수소의 생성 반응이 촉진될 수 있다.

[0053] 2) 위와 같은 전해질의 환원 반응은, 상기 광촉매 및 상기 전해질의 계면으로 일어나는 것이다. 이와 관련하여, 상기 나노시트인 형태는, 구형인 형태에 비하여 표면적이 넓으므로, 상기 환원 반응이 일어날 수 있는 활성 자리를 더욱 효과적으로 제공할 수 있다. 이러한 형태에 따른 광촉매의 성능은, 후술되는 평가예에 의하여 뒷받침된다.

[0054] 3) 아울러, 상기 실리콘 나노 시트의 얇은 두께(1 내지 50 nm)로 인하여, 상기 광촉매가 반응물과 효과적으로 접촉할 수 있게 되면서, 전술한 환원 반응이 더욱 촉진되게 된다.

[0055] 다만, 상기 실리콘 나노 시트가 50 nm를 초과하여 지나치게 두꺼운 두께를 가질 경우에는 반응물이 상기 광촉매 주변으로 침투되는 것이 제한된다. 즉, 상기 실리콘 나노 시트의 두께가 50 nm를 초과하는 것은, 반응물 확산을 제약하는 조건이 되며, 이로 인해 전술한 환원 반응이 지연될 수 있다.

[0056] 이와 달리, 상기 실리콘 나노 시트가 1 nm 미만의 지나치게 얇은 두께일 경우에는, 반응물의 침투에 유리할 수

있음은 별론이고, 원자 단위에 육박할 정도로 지나치게 얇은 두께는 밴드갭(bandgap)의 증가를 야기하며, 이로 인해 상기 광촉매 자체의 특성이 변화될 가능성이 있다.

- [0057] 보다 구체적으로, 상기 실리콘 나노시트의 두께는 1 내지 10 nm일 수 있는데, 이러한 10 nm 이하의 두께에서 상기 광촉매의 특성이 더욱 강화될 수 있을 뿐만 아니라, 이는 일반적으로 알려진 실리콘 나노시트의 두께에서 달성될 수 없었던 두께이기도 하다.
- [0058] 보다 더 구체적으로, 상기 실리콘 나노시트의 두께는, 후술되는 실시예에서 확인되는 바와 같이, 2 내지 5 nm일 수 있다.
- [0059] 이하, 본 발명의 일 구현예에서 제공되는 광촉매에 관하여 보다 자세히 설명하기로 한다.
- [0060] 상기 실리콘 나노시트의 구조 및 이의 형성 요인에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0061] 상기 실리콘 나노시트의 구조는, 박리된 층상 구조일 수 있다. 이는, 층상 구조인 원료 물질이 박리되어 나노시트의 형태로 형성된 구조임을 의미한다.
- [0062] 구체적으로, 실리콘 나노시트의 구조는, 층상 구조인 점토(clay) 내 실리카가 환원되어 실리콘이 생성되고, 상기 점토 또는 상기 실리콘의 층상 구조가 박리되어 나노시트의 형태로 형성되어, 박리된 층상 구조를 이루는 것일 수 있다.
- [0063] 보다 구체적으로, 상기 층상 구조인 점토는, 실리카(silica) 및 금속 산화물(Metal Oxide)이 공유 결합을 통해 적층된 시트(sheet)를 포함하며, 이와 같이 적층된 시트(sheet)를 하나의 단위 구조로 할 때 2 내지 수백 개의 단위 구조가 쌓인 것이라면, 그 종류가 특별히 한정되지는 않는다.
- [0064] 이러한 점토 내 실리카가 환원되면 상기 실리콘이 생성될 수 있고, 이 경우 상기 점토의 층상 구조가 유지되면서 환원될 수 있으며, 결과적으로 상기 실리콘 역시 점토와 유사한 층상 구조를 가질 수 있다.
- [0065] 이때, 상기 점토 또는 상기 실리콘의 층상 구조가 박리되어 나노시트 형태로 형성된 것이, 상기 실리콘 나노시트의 구조, 즉 박리된 층상 구조일 수 있다.
- [0066] 이와 관련하여, 상기 실리콘의 생성 및 상기 층상 구조의 박리가 동시에 수행되어, 상기 박리된 층상 구조를 이루는 것일 수 있다. 물론, 상기 실리콘의 생성 및 상기 층상 구조의 박리가 순차적으로 수행되어, 상기 박리된 층상 구조를 이루는 것일 수 있다.
- [0067] 상기 실리콘 나노시트의 두 가지 형성 요인에 관한 설명은, 후술되는 본 발명의 다른 구현예들에서 보다 자세히 살펴볼 수 있다.
- [0068] 상기 실리콘 나노시트의 크기 및 종횡비에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0069] 상기 실리콘 나노시트는, 일반적으로 점토를 원료 물질로 하여 합성된 실리콘 나노시트에 비하여 대면적인 특성을 지닐 수 있다.
- [0070] 구체적으로, 상기 실리콘 나노시트는, 100 nm 내지 10 μ m의 크기를 가지고, 1:1 내지 1:10의 종횡비(가로:세로)를 가지는 것일 수 있다.
- [0071] 상기 실리콘 나노시트에 금속이 도핑될 경우에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0072] 상기 실리콘 나노시트는, 적어도 하나 이상의 금속이 도핑된 것일 수 있으며, 도핑된 금속의 종류는 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로, 상기 도핑된 금속은 상기 실리콘 나노시트의 원료 물질로부터 기인한 것일 수 있다.
- [0073] 상기 실리콘 나노시트의 원료 물질이 상기 층상 구조인 점토일 경우, 상기 점토 내 실리카 및 금속 산화물이 공유결합을 통해 적층된 시트를 포함하는 것은 전술한 바와 같고, 상기 실리카가 환원되어 상기 실리콘이 생성될 때 상기 금속 산화물에 포함된 금속이 상기 실리콘에 도핑될 수 있는 것이다.
- [0074] 즉, 상기 실리콘 나노시트에 도핑된 금속은, 상기 원료 물질인 점토에 포함된 금속 산화물에 의해 결정될 수 있다. 이때, 상기 점토의 종류에 따라 상기 금속 산화물을 이루는 금속이 달라질 수 있는데, 전술한 바와 같이 상

기 점토의 종류는 특별히 한정되지 않으므로, 결국 상기 실리콘 나노시트에 도핑된 금속의 종류 역시 특별히 한정되지는 않는다.

[0075] 예를 들면, Ti, Al, Mg, Fe, Ca, 및 Na 를 포함하는 군에서 선택된 적어도 어느 하나의 금속이 도핑된 것일 수 있다.

[0076] 구체적으로, 상기 실리콘 나노시트 내 도핑된 금속의 함량은, 0.1 내지 5 중량%일 수 있다.

[0077] 다만, 상기 도핑된 금속의 함량이 0.1 중량% 미만일 경우, 그 함량이 지나치게 적어 상기 도핑된 금속의 효과를 입증하기 힘들 뿐 아니라, 그 실효성이 미미하게 나타날 수 있다. 이와 달리, 상기 도핑된 금속의 함량이 5 중량% 초과 일 경우, 오히려 상기 실리코 나노시트의 순도가 급격하게 떨어지므로, 광촉매로서의 활용도가 낮아질 수 있다

[0078] 이하, 본 발명의 다른 구현예들에서 제공되는 두 가지 제조 방법은, 층상 구조인 점토(clay)를 원료 물질로 사용하고, 열처리에 의해 금속 열환원 및 용융염 유도 박리를 수행하여 광촉매를 제조한다는 공통점이 있다.

[0079] 다만, 한 단계의 열처리에 의해 상기 열환원 및 상기 용융염 유도 박리를 동시에 수행하는지, 두 단계의 열처리에 의해 상기 금속 열환원 및 상기 용융염 유도 박리를 순차적으로 수행하는지 여부에 따른 차이가 있다.

[0080] 이러한 두 가지 제조 방법은, 전술한 실리콘 나노시트의 두 가지 형성 요인과 관련된 것이며, 각각에 대하여 보다 자세히 설명하기로 한다.

[0081] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 실리카 및 금속 산화물을 포함하며, 층상 구조인 점토를 준비하는 단계; 상기 점토에 환원제 및 염을 혼합하는 단계; 상기 점토, 환원제, 및 염의 혼합물을 열처리하여, 상기 점토 내 실리카를 환원시켜 실리콘을 생성하고, 상기 점토 또는 상기 실리콘의 층상 구조를 박리시키는 단계; 및 실리콘 나노시트를 광촉매로 수득하는 단계;를 포함하며, 상기 열처리에 의해, 상기 실리카의 환원 및 상기 실리콘의 박리가 동시에 수행되는 것인, 광촉매의 제조 방법을 제공한다.

[0082] 이는, 상기 층상 구조인 점토를 원료 물질로 사용하고, 염 및 환원제의 존재 하에 한 단계로 열처리함에 따라, 열환원 및 용융염 유도 박리를 동시에 수행하여 광촉매를 제조하는 방법에 해당된다.

[0083] 구체적으로, 상기 점토는 실리카(silica) 및 금속 산화물(Metal Oxide)이 공유 결합을 통해 적층된 시트(sheet)를 포함하는 것이고, 이와 같이 적층된 시트(sheet)를 하나의 단위 구조로 할 때 2 내지 수백 개의 단위 구조가 쌓인 것임은 전술한 바와 같다.

[0084] 이때, 상기 점토, 환원제, 및 염의 혼합물을 열처리하면, 상기 환원제에 의해 상기 점토 내 실리카가 그 구조를 유지하면서 열환원되어, 상기 점토와 실질적으로 유사한 층상 구조를 가지는 실리콘이 생성될 수 있다.

[0085] 일 예시로서, 상기 환원제로 마그네슘 금속을 사용할 경우, 상기 점토 내 실리카의 환원 반응은 하기 반응식 1로 나타낼 수 있다.

[0086] [반응식 1]

[0087] $\text{SiO}_2 + 2\text{Mg} \rightarrow \text{Si} + 2\text{MgO} + \text{열(heat)}$

[0088] 그런데, 상기 반응식 1에 나타난 바와 같이, 상기 금속 환원제에 의한 열환원은 발열 반응이므로, 상기 열환원이 진행됨에 따라 상기 염의 녹는점 이상의 온도가 조성될 수 있다. 상기 염이 녹는점 이상에서 용융되면 용융염(molten salt)이 형성되며, 상기 용융염은 상기 점토 또는 상기 실리콘의 단위 구조 사이에 침투하여 그 층상 구조를 박리시킬 수 있다.

[0089] 이와 같이, 한 단계의 열처리에 의해 상기 점토 내 실리카가 열환원되어 실리콘을 생성하며, 상기 열환원 시 발생하는 열에 의해 용융염이 형성되어 상기 점토 또는 상기 실리콘의 층상 구조를 박리시키므로, 상기 열환원 및 상기 용융염 유도 박리가 동시에 수행되는 공정 상 이점이 있다.

[0090] 아울러, 상기 열환원 및 상기 용융염 유도 박리가 동시에 수행됨에 따라 최종적으로 수득되는 광촉매는, 전술한 우수한 촉매 특성을 지닌다.

- [0091] 이하, 전술한 내용과 중복되는 설명은 제외하고, 상기 각 단계의 특성을 자세히 설명하기로 한다.
- [0092] 우선, 상기 점토, 환원제, 및 염의 혼합물을 열처리하여, 상기 점토 내 실리카를 환원시켜 실리콘을 생성하고, 상기 점토 또는 상기 실리콘의 층상 구조를 박리시키는 단계;에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0093] 상기 열처리는, 450 내지 900 °C의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다. 상기 열처리 온도는, 상기 층상 구조가 박리되는 정도를 결정할 수 있다. 구체적으로, 상기 열처리 온도가 상승할수록, 상기 층상 구조가 박리되는 정도는 열처리 온도가 상승함에 따라 증가될 수 있다.
- [0094] 다만, 상기 열처리 온도가 900 °C를 초과하는 고온인 경우에는 구조적인 붕괴와 더불어 응집되는 정도가 증가하는 문제가 있고, 450 °C 미만의 저온인 경우에는 상기 환원 반응은 물론이고 상기 박리 자체가 일어나지 않는 문제가 있으므로, 상기 범위로 열처리 온도를 한정할 필요가 있다.
- [0095] 상기 열처리는, 구체적으로는 500 내지 750 °C의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있고, 더욱 구체적으로는 550 내지 650 °C의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0096] 이와 독립적으로, 상기 열처리는 4 내지 8 시간 동안 수행되는 것일 수 있다. 상기 열처리 시간 역시, 상기 층상 구조가 박리되는 정도를 결정할 수 있다. 구체적으로, 상기 열처리 시간이 증가할수록, 상기 층상 구조가 박리되는 정도는 열처리 온도가 상승함에 따라 증가될 수 있다.
- [0097] 다만, 상기 열처리 시간이 8 시간을 초과하는 장시간인 경우에는 고온에서 장시간 반응함에 따라 부산물이 생성되는 문제가 있고, 4 시간 미만의 단시간인 경우에는 상기 환원 반응 및 상기 박리가 불충분하게 일어나는 문제가 있으므로, 상기 범위로 열처리 시간을 한정할 필요가 있다.
- [0098] 또한, 상기 열처리는 불활성 기체 분위기에서 수행되는 것일 수 있다. 구체적으로, 아르곤 기체 분위기에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0099] 상기 점토에 환원제 및 염을 혼합하는 단계;에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0100] 상기 점토, 환원제, 및 염의 혼합물 전체 100 중량%에 대해, 상기 점토는 10 내지 30 중량%, 상기 염은 50 내지 70 중량%, 상기 환원제는 잔부로 포함되도록 혼합하는 것일 수 있다.
- [0101] 구체적으로, 상기 점토의 함량이 30 중량%를 초과할 경우 상기 환원제의 함량이 상대적으로 감소하므로 상기 환원 반응이 불충분하게 일어나는 문제가 있고, 10 중량% 미만인 경우에는 상기 환원제의 함량이 상대적으로 증가함에 따른 부산물 생성의 문제가 있다.
- [0102] 또한, 상기 염의 함량이 70 중량%를 초과할 경우 환원이 일어나지 않는 문제가 있고, 50 중량% 미만인 경우에는 박리가 일어나지 않는 문제가 있다.
- [0103] 이러한 점들을 고려하여, 상기 혼합물 전체에 대해 점토 및 염의 함량을 상기와 같이 각각 한정하고, 상기 환원제는 잔부로 포함되도록 한다.
- [0104] 또한, 상기 점토에 대한 상기 염의 중량비는, 1:0.5 내지 1:5일 수 있다. 만약 상기 중량비를 만족하지 못하고 상기 염이 과량으로 포함될 경우에는 상기 환원 반응이 진행되기 어려운 문제가 있고, 상기 염이 소량으로 포함될 경우에는 상기 박리가 일어나지 않는 문제가 있으므로, 상기 범위로 중량비가 한정될 필요가 있다.
- [0105] 상기 점토에 대한 상기 염의 중량비는, 구체적으로는 1:1 내지 1:4, 더욱 구체적으로는 1:2 내지 1:3일 수 있다.
- [0106] 실리카 및 금속 산화물을 포함하며, 층상 구조인 점토를 준비하는 단계;는, 상기 점토를 정제하는 것일 수 있다.
- [0107] 상기 점토의 정제는, 상기 점토에 포함된 이물질을 제거하는 방법이라면 특별히 한정되지는 않는다. 예를 들면, 상기 점토를 진공 상태에서 고온으로 열처리하는 방법일 수 있고, 물, 에탄올, 클로로포름 및 이들의 조합인 용매에 상기 점토를 하루 내지 일주일 동안 분산시킨 뒤 침전물을 회수하는 방법일 수 있다.

- [0108] 한편, 상기 각 원료 물질에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0109] 상기 점토는, 전술한 바와 같이 실리카 및 금속 산화물을 포함하며, 층상 구조인 것이라면, 특별히 한정되지는 않는다.
- [0110] 예를 들면, 몬트모릴로나이트(Montmorillonite), 논트로나이트(nontronite), 베이텔라이트(beidellite), 벤토나이트(bentonite), 헥토라이트(hectorite), 라포나이트(laponite), 사포나이트(saponite), 소코나이트(sauconite), 버미큘라이트(vermiculite), 카올리나이트(Kaolinite), 마이카(Mica), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 스멕타이트족 광물을 포함하는 것일 수 있다.
- [0111] 상기 염은, 상기 열환원이 진행됨에 따라 발생된 열에 의해 용융될 수 있는 것이라면, 특별히 한정되지는 않는다.
- [0112] 예를 들면, 염화리튬(LiCl), 염화나트륨(NaCl), 염화칼륨(KCl), 염화칼슘(CaCl₂), 염화마그네슘(MgCl₂), 염화아연(ZnCl₂), 염화구리(CuCl₂), 염화철(FeCl₂), 염화망간(MnCl₂), 질산화리튬(LiNO₃), 질산화나트륨(NaNO₃), 질산화칼륨(KNO₃), 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다.
- [0113] 상기 환원제는, 상기 점토 내 실리카를 환원시킬 수 있는 물질이라면 특별히 한정되지는 않는다.
- [0114] 예를 들면, 금속 환원제로서, 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 알루미늄(Al), 아연(Zn), 리튬(Li) 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다.
- [0115] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 실리카 및 금속 산화물을 포함하며, 층상 구조인 점토를 준비하는 단계; 상기 점토에 염을 혼합하는 단계; 상기 점토 및 염의 혼합물을 열처리하여, 상기 점토의 층상 구조를 박리시키는 단계; 상기 박리된 점토에 환원제를 투입하여, 혼합하는 단계; 상기 박리된 점토 및 환원제의 혼합물을 열처리하여, 상기 박리된 점토 내 실리콘을 환원시키는 단계; 및 실리콘 나노 시트를 광촉매로 수득하는 단계;를 포함하는, 광촉매의 제조 방법을 제공한다.
- [0116] 이는, 상기 층상 구조인 점토를 원료 물질로 사용하고, 두 단계의 열처리에 의해 상기 금속 열환원 및 상기 용융염 유도 박리를 순차적으로 수행하여 광촉매를 제조하는 방법에 해당된다.
- [0117] 구체적으로, 염의 존재 하에 상기 층상 구조인 점토를 열처리하여 박리시킨 다음, 환원제의 존재 하에 상기 박리된 점토에 포함된 실리카를 환원시켜, 광촉매를 제조할 수 있는 것이다.
- [0118] 즉, 상기 점토의 박리를 먼저 수행하는 점을 제외하고, 앞서 설명한 제조 방법과 모두 동일한 과정에 의하여 광촉매를 제조할 수 있다.
- [0119] 이하, 전술한 내용과 중복되는 설명은 제외하고, 상기 각 단계의 특성을 자세히 설명하기로 한다.
- [0120] 상기 점토 및 염의 혼합물을 열처리하여, 상기 점토의 층상 구조를 박리시키는 단계;에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0121] 상기 열처리는, 200 내지 400 °C의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0122] 이러한 열처리 온도는, 용융염에 의하여 상기 점토의 층상 구조를 박리시키기 위하여, 상기 염이 용융되어 용융염을 형성할 수 있는 온도로 한정될 필요가 있다. 구체적으로, 상기 열처리 온도가 400 °C를 초과하는 경우에는 상기 용융염이 상기 점토를 둘러싼 후 딱딱해지므로, 목적하는 최종 생성물이 수득되기 어려운 문제가 있다. 이와 달리, 200 °C 미만인 경우에는 상기 용융염이 녹는점까지 도달하지 못해 상기 박리가 일어나지 않는 문제가 있다.
- [0123] 이와 독립적으로, 상기 열처리는 10 내지 180 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.
- [0124] 이러한 열처리 시간은, 용융염에 의하여 상기 점토의 층상 구조를 박리시키는 데 충분한 시간으로 한정될 필요가 있다. 구체적으로, 상기 열처리 시간이 180 시간을 초과하는 경우에는 장시간 고온에 노출되면서 점토가 딱딱하게 굳게 되므로, 목적하는 최종 생성물이 수득되기 어려운 문제가 있다. 이와 달리, 10 시간 미만인 경우에

는 상기 박리가 고르게 일어나지 않는 문제가 있다.

- [0125] 상기 점토 및 염의 혼합물을 열처리하여, 상기 점토의 층상 구조를 박리시키는 단계; 이후에, 상기 박리된 점토를 용매에 분산시켜, 상기 박리된 점토를 정제하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0126] 이는, 상기 용융염에 의해 상기 점토의 층상 구조를 박리시킨 뒤 남은 용융염을 제거하는 것을 의미한다.
- [0127] 구체적으로, 상기 박리된 점토를 용매에 분산시켜, 상기 박리된 점토를 정제하는 단계;는, 6 내지 24시간 동안 수행되는 것일 수 있다.
- [0128] 상기 용매는, 에틸렌글리콜, 에탄올, 물, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다.
- [0129] 상기 박리된 점토를 용매에 분산시켜, 상기 염을 제거하는 단계; 이후에, 상기 박리된 점토를 건조시키는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0130] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 광촉매, 희생 시약, 및 전해질을 포함하는 용액을 준비하는 단계; 상기 용액에 가시광선 또는 자외선을 조사하여, 수소를 생성하는 단계;를 포함하며, 상기 광촉매는 실리콘 나노시트(nanosheet);를 포함하고, 상기 실리콘 나노시트의 두께는 1 내지 50 nm인, 수소의 생성 방법을 제공한다.
- [0131] 이는, 전술한 광촉매에 의해 물 분해 및 이에 따른 수소의 생성이 촉진되는, 수소의 생성 방법에 해당된다.
- [0132] 상기 광촉매는 전술한 바와 같으므로, 이를 제외한 상기 각 단계를 자세히 설명하기로 한다.
- [0133] 광촉매, 희생 시약, 및 전해질을 포함하는 용액을 준비하는 단계;에서, 상기 용액 내 광촉매에 대한 희생 시약의 몰비는, 0.15 내지 0.2 일 수 있다..
- [0134] 광촉매, 희생 시약, 및 전해질을 포함하는 용액을 준비하는 단계;는, 상기 전해질 및 상기 희생 시약의 혼합물을 준비하는 단계; 상기 혼합물에 불활성 기체를 1차 주입하는 단계; 및 상기 불활성 기체가 1차 주입된 혼합물에, 상기 광촉매를 투입하는 단계;를 ,포함하는 것일 수 있다.
- [0135] 이처럼 상기 광촉매를 투입하기 전 불활성 기체를 주입함으로써, 상기 전해질 내 용존 산소를 감소시킬 수 있고, 상기 용존 산소에 의한 부반응을 감소시킬 수 있다.
- [0136] 상기 불활성 기체가 1차 주입된 혼합물에, 상기 광촉매를 투입하는 단계; 이후에, 상기 불활성 기체가 1차 주입된 혼합물, 및 광촉매의 전체 혼합물에, 불활성 기체를 2차 주입하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0137] 이처럼 상기 광촉매를 투입하기 전후로 불활성 기체를 주입함으로써, 상기 전해질 내 용존 산소를 더욱 감소시킬 수 있고, 상기 용존 산소에 의한 부반응 역시 더욱더 감소시킬 수 있다.
- [0138] 이하 본 발명의 바람직한 실시예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0139] **실시예 1: 열환원 및 용융염 유도 박리를 동시에 수행함에 따른 광촉매의 제조**
- [0140] 원료 물질로서, 실리카 및 금속 산화물 (aluminosilicate, magnesium silicate 등)을 포함하며, 이들의 공유 결합을 단위 구조로 하여 층상 구조를 이루는, 점토 (Nanoclay, 구입처: Aldrich)를 준비하였다.
- [0141] 또한, 환원제로는 마그네슘(Mg, 구입처: Aldrich)을 준비하고, 염으로는 염화나트륨(NaCl, 구입처: SAMCHUN)를 준비하였다.
- [0142] 상기 점토 1g에, 상기 마그네슘 0.7g, 상기 염화나트륨 3g을 투입하고, 이들 물질을 막자 사발을 이용하여 균일

하게 혼합하였다.

[0143] 상기 점토, 마그네슘, 염화나트륨의 혼합물을 열처리하여, 상기 점토 내 실리카의 열환원 및 상기 점토를 이루는 층상 구조의 박리가 동시에 이루어지도록 하였다. 구체적으로, 상기 열처리는 650 °C에서 6시간 동안 아르곤 분위기에서 수행되었다.

[0144] 상기 열처리를 마친 뒤 수득된 실리콘 나노시트에는 여러 가지 이물질이 포함되어 있으므로, 이를 정제한 뒤 광촉매로 수득하였다.

[0145] 구체적으로, 상기 실리콘 나노시트를 1M 염산 200mL에 투입한 뒤 35 °C에서 3시간 동안 교반하여, 상기 마그네슘 산화물(Magnesium Oxide), 염화나트륨(NaCl), 및 기타 이물질을 제거하였다. 이들 물질이 제거된 실리콘 나노시트를 다시 0.1 내지 1 중량%의 불산에 투입한 뒤 5 내지 30분 동안 교반하여, 실리카를 제거하였다. 최종적으로, 필터(filter)를 통해 실리콘 나노시트를 수득하였다.

[0146] 실시예 2: 실시예 1의 광촉매를 사용한 수소의 생성

[0147] 실시예 1에서 수득된 실리콘 나노시트를 광촉매로 사용하여, 수소를 생성하였다.

[0148] 이를 위해, 전해질로는 물을 사용하고, 희생 시약으로는 메탄올(methanol)을 사용하였다.

[0149] 구체적으로, 상기 물에 상기 메탄올을 투입하여 6.25 mM 메탄올 수용액을 제조한 뒤, 상기 메탄올 수용액에 아르곤(Ar) 기체를 2 시간 동안 주입하였다(주입 속도: 50sccm, 총 주입량: 6000 ml).

[0150] 상기 아르곤 기체가 주입된 메탄올 수용액에, 실시예 1의 광촉매를 1 g을 투입하여 분산시켰다. 이때, 실시예 1의 광촉매는, 희생 시약:광촉매의 몰비가 1 : 5.7가 되도록 투입량을 결정한 것이다.

[0151] 이와 같이 광촉매를 투입한 뒤, 아르곤(Ar) 기체를 1 시간 동안 주입하였다(주입 속도: 50 sccm, 총 주입량: 3000 ml).

[0152] 이후, 가시광선을 조사하여 수소를 생성시켰다. 구체적으로, 가시광선을 발생시키는 광원으로는 Xe 300 W 램프(구입처: Oriel)를 사용하였고 400nm 이하 파장의 빛에 대해서 통과를 막아주는 컷-오프(cut-off) 필터(filter, 구입처: Oriel) 사용하여 안정적인 가시광선을 조사하였다.

[0153] 비교예 1: 실리카가 제거된 실리콘 나노 파우더의 제조

[0154] 실리카가 제거된 실리콘 나노 파우더를 비교예 1의 광촉매로 사용하였다.

[0155] 이를 위해, 실리콘 나노 파우더(평균 입자 크기: 100nm, 구입처: Alfa-Aesar)를 0.1 내지 1 중량%의 불산에 투입한 뒤 5 내지 30분 동안 교반하여, 실리카를 제거하였다.

[0156] 비교예 2: 실시예 2의 광촉매를 사용한 수소의 생성

[0157] 실시예 1의 광촉매 대신 비교예 1의 광촉매를 사용한 점을 제외하고, 실시예 2와 모두 동일한 과정에 의하여 수소를 생성시켰다.

[0158] 평가예 1: 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진 분석

[0159] 실시예 1에서 사용된 점토, 그리고 최종적으로 수득된 실리콘 나노시트의 각 SEM 사진을 촬영하여, 실시예 1의 원료 물질(즉, 점토) 및 최종 생성물(즉, 실리콘 나노시트)의 외관 변화를 평가하고자 하였다.

[0160] 구체적으로, 도 1은 실시예 1에서 사용된 점토의 SEM 사진이고, 도 2는 실시예 1에서 최종적으로 수득된 실리콘 나노시트의 SEM 사진이다.

[0161] 도 1에 따르면 원료 물질인 점토의 층상 구조를 확인할 수 있는데, 이는 실리카 및 금속 산화물의 공유 결합을 통해 적층된 시트(sheet)를 포함하며, 이와 같이 적층된 시트(sheet)를 하나의 단위 구조로 할 때 2 내지 수백 개의 단위 구조가 쌓인 것임을 알 수 있다.

- [0162] 또한, 도 2에 따르면 최종 생성물인 실리콘 나노시트의 구조가 박리된 층상 구조임을 확인할 수 있다.
- [0163] 도 1 및 도 2를 종합적으로 분석하면, 층상 구조인 점토 내 실리카가 환원될 때 층상 구조가 유지되며 실리콘이 생성되며, 이와 동시에 용융염이 상기 점토 또는 상기 실리콘의 단위 구조 사이로 침투하여 박리된 층상 구조가 형성되어, 상기 실리콘 나노시트가 최종 수득된 것으로 평가할 수 있다.
- [0164] 또한, 실시예 1에서는 상기 원료 물질인 점토, 염, 및 환원제를 동시에 투입한 뒤 한 단계로 열처리하였으므로, 상기 실리콘의 생성(즉, 상기 실리카의 환원) 및 상기 층상구조의 박리가 동시에 수행되어 상기 구조를 이룰 수 있는 것으로 평가할 수 있다.
- [0165] 도 1 및 도 2의 각 내부 도면은 도 1 및 도 2의 고배율 이미지이다. 도 1의 내부 도면으로부터 사용한 점토의 크기를 알 수 있으며, 도 2의 내부 도면으로부터 박리가 잘 이루어진 얇은 실리콘 나노시트의 구조를 확인할 수 있다.
- [0166] **평가예 2: 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM) 사진 분석**
- [0167] 실시예 1에서 최종적으로 수득된 실리콘 나노시트의 구조를 보다 자세히 관찰하기 위하여, 이에 대한 TEM 사진을 촬영하여 도 3 및 4에 나타내었다.
- [0168] 도 3은 실시예 1에서 얻어진 두 개의 실리콘 나노시트 샘플을 각각 나타낸다. 다공성 구조를 가지고 있으며, 그 두께는 2 내지 5 nm의 범위를 보여주고 있다.
- [0169] **평가예 3: 엑스선 회절(X-ray Diffraction, XRD) 그래프 분석**
- [0170] 실시예 1에서 최종적으로 수득된 실리콘 나노시트의 구조를 보다 구체적으로 파악하기 위하여, 이에 대한 XRD 그래프를 작성하여 도 4에 나타내었다.
- [0171] 본 측정에 사용한 XRD 장비 (D8 Advance, Bruker)는 3kW 의 X-ray 발전전력, 20kV 측정전압, 50mA 측정전류, 그리고 10도에서 90도의 측정범위에서 측정하였다.
- [0172] 도 4를 참고하면, 다른 불순물 없이 순수한 실리콘이 합성되었음을 알 수 있다.
- [0173] **평가예 4: 수소의 생성량 분석**
- [0174] 실시예 2 및 비교예 2에 따른 각 수소의 생성량을 비교하고자, 각각에 대해 시간에 따른 수소 발생량을 측정하여, 그 결과를 도 5 및 6의 그래프로 각각 나타내었다.
- [0175] 구체적으로, 도 6은 시간에 따른 비교예 2의 수소 생성량을 기록한 그래프로서, 하단의 그래프는 빛을 전혀 조사하지 않았을 경우에 관한 것이며, 상단의 그래프는 가시광선 영역의 빛을 조사한 경우에 관한 것이다.
- [0176] 도 6에 따르면, 비교예 2에서 가시광선 영역의 빛을 조사하였을 경우의 수소 생성 속도가 $153 \text{ mol hr}^{-1} \text{ cat.g}^{-1}$ 인 것으로 확인되었다. 또한, 비교예 2에서는 빛을 전혀 조사하지 않은 경우에도 상당량의 수소가 생성된 것을 확인할 수 있으며, 이는 전해질인 물에 의해 실리콘 나노 입자의 표면이 산화하여 생성된 것으로 추정된다.
- [0177] 한편, 도 5는 시간에 따른 실시예 2의 수소 생성량을 기록한 그래프로서, 그 최하단의 그래프는 빛을 전혀 조사하지 않았을 경우에 관한 것이며, 최상단의 그래프는 자외선 영역의 빛을 조사한 경우에 관한 것이고, 나머지 그래프는 가시광선 영역의 빛을 조사한 경우에 관한 것이다.
- [0178] 도 5에 따르면, 실시예 2에서는 가시광선 영역의 빛을 조사하였을 경우의 수소 생성 속도가 $486 \text{ mol hr}^{-1} \text{ cat.g}^{-1}$ 인 것으로 확인되었으며, 이는 비교예 2에 비해 3배 이상 빠른 속도이다. 또한, 절대적인 생성량 역시 비교예 2에 비하여 실시예 1이 더욱 많은 것으로 확인되었다. 또한, 실시예 2에서도 빛을 전혀 조사하지 않은 경우에 수소가 생성되었지만, 비교예 1보다 적은 생성량인 것으로 확인되었다. 이는, 표면 작용기가 전이됨에 따라 수소가 생성된 것으로 추정된다.
- [0179] 이처럼 비교예 2에 비하여 실시예 2의 수소 생성 속도가 빠르고 그 생성량이 더욱 많은 것은, 구형인 나노 입자

의 형태(비교예 1)보다 나노시트인 형태(실시예 1)가 더욱 넓은 표면적을 가지는 데서 비롯된 것으로 추론된다.

[0180] 구체적으로, 광촉매는 전해질과의 계면에서 반응을 촉진하므로, 구형인 비교예 1에 비하여 넓은 표면적을 가지는 나노시트 형태인 실시예 1의 활성 자리가 더욱 효과적으로 제공될 수 있어, 광촉매적 성능이 더욱 우수한 것이다.

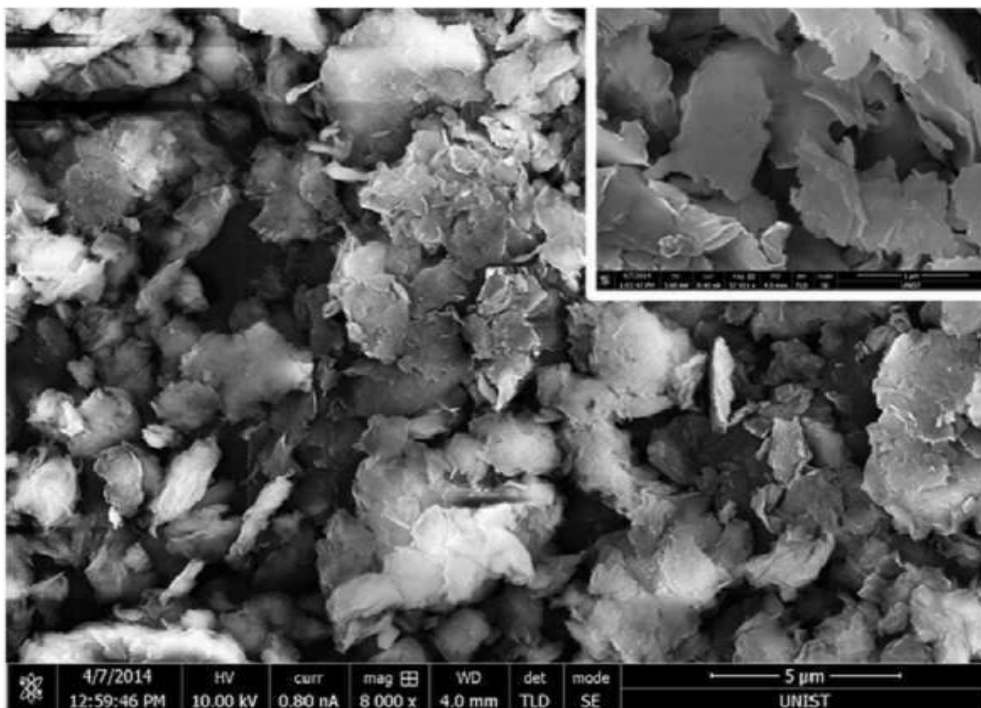
[0181] 이에 따라, 실시예 1을 광촉매로 사용한 실시예 2의 경우, 비교예 1을 광촉매로 사용한 비교예 2에 비하여, 물의 환원 반응이 효과적으로 촉진되어 수소의 생성 속도 및 그에 따른 생성량이 더욱 개선된 것으로 평가된다.

[0182] 추가적으로, 실시예 2에서 자외선 영역의 빛을 조사하였을 때에는 가시광선 영역의 빛에 비하여 수소의 생성 속도가 증가되었는데, 이는 보다 높은 에너지의 광전 입자에 따른 결과이다.

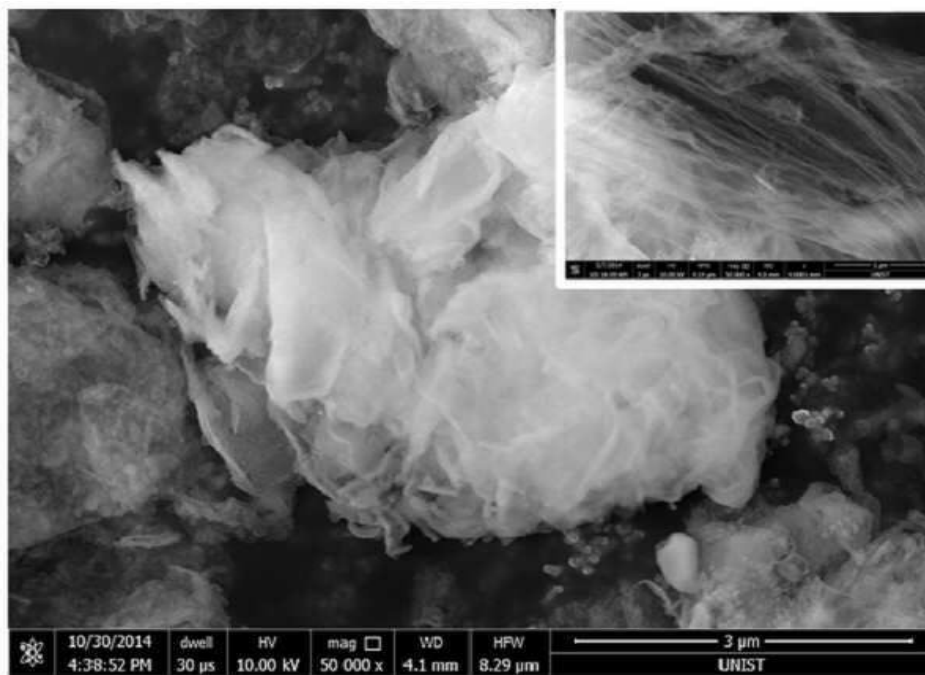
[0183] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

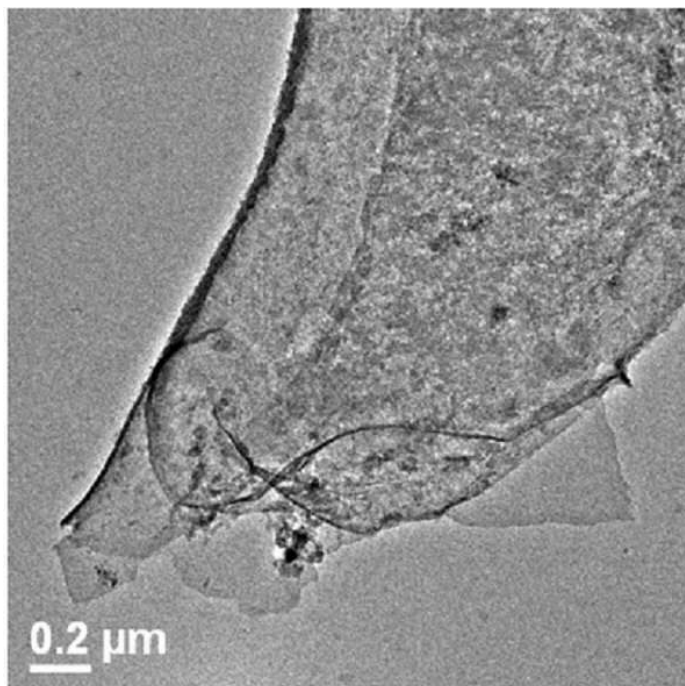
도면1



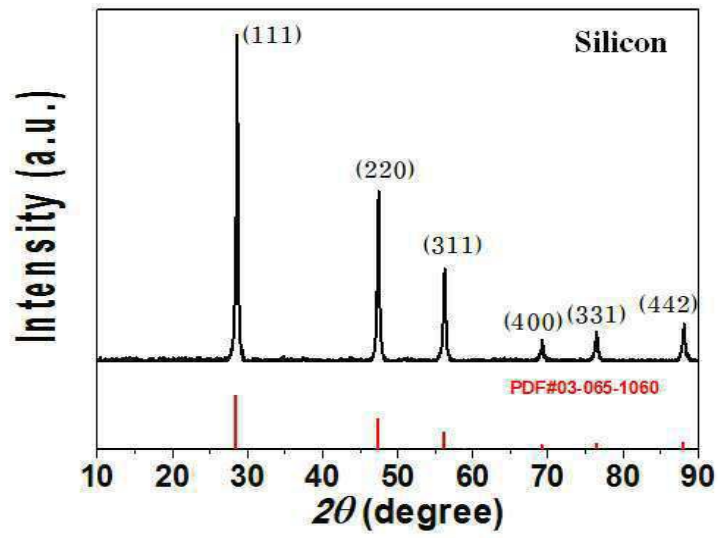
도면2



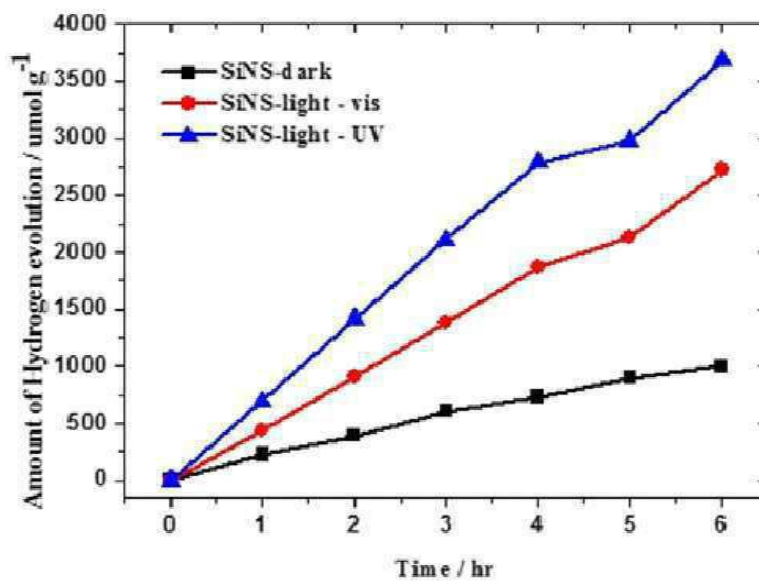
도면3



도면4



도면5



도면6

