



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년07월23일

(11) 등록번호 10-2137308

(24) 등록일자 2020년07월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

*C01B 33/113* (2006.01) *B01D 71/02* (2006.01)

*B01J 21/06* (2006.01) *B01J 35/00* (2006.01)

*C01B 3/00* (2006.01) *C01B 3/06* (2006.01)

(52) CPC특허분류

*C01B 33/113* (2013.01)

*B01D 71/027* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0057286

(22) 출원일자 2018년05월18일

심사청구일자 2018년05월18일

(65) 공개번호 10-2019-0132071

(43) 공개일자 2019년11월27일

(56) 선행기술조사문헌

JP2016219354 A

JP2017214270 A

KR1020150143168 A

JP2018119182 A

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

심우영

서울특별시 서초구 명달로4길 30, 501동 104호 (서초동, 서초5차대림이편한세상)

문주호

서울특별시 서대문구 연희로41길 162, 601호 (홍은동, 홍은동동아아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인이룸리온

전체 청구항 수 : 총 4 항

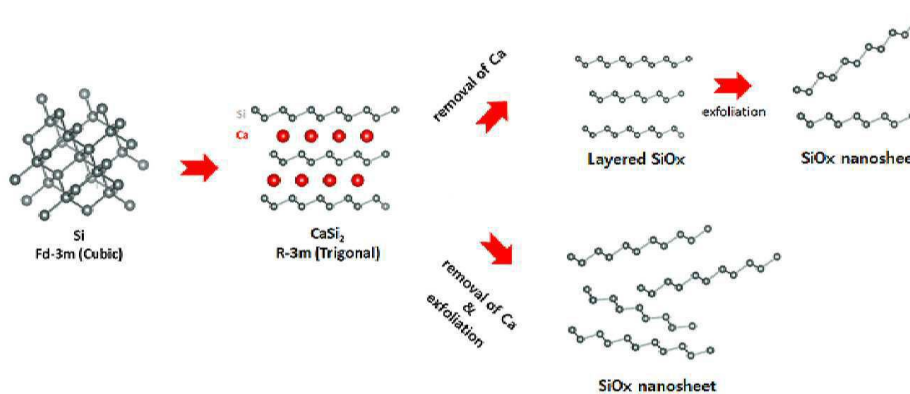
심사관 : 최준례

(54) 발명의 명칭 **층상형 SiO<sub>x</sub>, 이의 제조 방법, 이로부터 박리된 SiO<sub>x</sub> 나노시트**

### (57) 요약

본 발명은 층상형 SiO<sub>x</sub>, 이의 제조 방법 및 이로부터 박리된 SiO<sub>x</sub> 나노시트에 관한 것이며, 더욱 상세하게는 종래의 벌크형 SiO<sub>x</sub>와 달리 2차원 결정 구조를 갖고, 박리성이 우수하여 나노시트의 형태로 박리하기 용이하며, 표면적이 넓고 수소 저장 및 수소 발생용 광촉매 특성을 갖는 층상형 SiO<sub>x</sub>, 이의 제조 방법 및 이로부터 박리된 양이온 선택성을 갖는 SiO<sub>x</sub> 나노시트에 관한 것이다.

### 대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**B01J 21/06** (2013.01)

**B01J 35/004** (2013.01)

**C01B 3/0084** (2013.01)

**C01B 3/06** (2013.01)

**C01P 2004/24** (2013.01)

(72) 발명자

**이규형**

서울특별시 마포구 마포대로20길 26, 109동 1201호(공덕동, 삼성래미안공덕2차아파트)

**이수운**

서울특별시 서대문구 성산로17길 21, 106호(연희동)

**장규민**

경기도 성남시 분당구 서관교로 29, 923동 1502호(관교동, 관교원마을한림폴에버아파트)

**이민우**

서울특별시 구로구 중앙로12길 7, 101동 1403호(고척동, 고척LIG리가1단지)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017087257

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 원천기술개발사업

연구과제명 결정구조 차원 계층 설계를 통한 벌크소재의 2차원 소재화 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 연세대학교 산학협력단

연구기간 2017.12.18 ~ 2018.03.17

## 명세서

### 청구범위

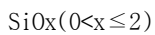
#### 청구항 1

(1) Ca 분말 및 Si 분말을 포함하는 혼합물을 열처리한 후 냉각하여 공간군이 R-3m인 삼방정계(trigonal) 결정 구조를 갖는 화학식  $\text{CaSi}_2$ 로 표시되는 층상형 화합물을 수득하는 단계; 및

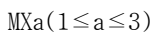
(2) 상기 층상형 화합물에 포함된 Ca 이온을 선택적으로 제거할 수 있는 하기 화학식 2로 표시되는 염 및 상기 염을 용해시킬 수 있는 용매를 포함하는 혼합용액으로 20 내지 60℃의 온도에서 상기 층상형 화합물을 처리하는 단계;

를 포함하고 하기 화학식 1로 표시되는 층상형  $\text{SiO}_x$ 의 제조 방법:

<화학식 1>



<화학식 2>



상기 화학식 2에서 M은 Sn, Al, 및 Ga 중에서 선택된 어느 하나고, X는 Cl, F 및 I 중에서 선택된 어느 하나다.

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 용매는 에탄올, 물 및 아세톤 중에서 선택된 적어도 어느 하나인 층상형  $\text{SiO}_x$ 의 제조 방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (1)단계의 열처리는 850~1200℃에서 5~10일 동안 수행되는 층상형  $\text{SiO}_x$ 의 제조 방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (1)단계의 냉각은 10~100℃/시간의 감온 속도로 수행되는 층상형  $\text{SiO}_x$ 의 제조 방법.

#### 청구항 6

삭제

#### 청구항 7

삭제

#### 청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 층상형 SiO<sub>x</sub>, 이의 제조 방법 및 이로부터 박리된 SiO<sub>x</sub> 나노시트에 관한 것이며, 더욱 상세하게는 종래의 벌크형 Si와 달리 2차원 결정 구조를 갖고, 박리성이 우수하여 나노시트의 형태로 박리하기 용이하며, 표면적이 넓고 수소 저장 특성 및 수소 발생용 광촉매 특성을 갖는 층상형 SiO<sub>x</sub>, 이의 제조 방법 및 이로부터 박리된 양이온 선택성을 갖는 SiO<sub>x</sub> 나노시트에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0003] 그래핀을 비롯한 다양한 초박막 이차원(2D) 재료들은 새로운 물리적, 화학적, 기계적 및 광학적 특성을 바탕으로 다양한 분야에서 활발히 연구가 되고 있다. 이러한 저차원의 소재는 기존의 벌크 소재가 가지지 못하는 획기적인 신기능이 기대되고 기존소재를 대체할 차세대 미래 소재로서 가능성이 매우 크다.

[0004] 기존 2D 소재에 대한 연구는 층간(interlayer)의 결합력이 약한 반데르발스 결합을 물리적 및 화학적 방법으로 분리하는 Top-down법, 기상증착법에 기반한 대면적 박막을 성장시키는 Bottom-up법을 기반으로 진행되고 있다. 특히 Top-down법은 박리(exfoliation) 대상 물질의 모상(pristine)이 반드시 2차원적 층상결정구조를 가져야 하므로 밴드갭이 없는 그래핀, 전하 이동도가 낮은 층상 금속산화물/질화물, 전자이동도/전기전도도가 낮은 전이 금속 칼코겐화합물 등 연구 대상이 매우 제한적인 문제점이 있다.

[0005] 종래 연구 방법의 한계로 인해 2D 소재는 그래핀이나 전이금속 칼코겐화합물 등의 물질을 대상으로 매우 제한적으로 연구가 진행되었으며, 이는 본질적으로 저차원 소재의 개발 가능 여부가 사용하고자 하는 원소의 종류에 따라 제한된다는 점에서 한계를 가지며 층상구조가 아닌 무수히 많은 3D 벌크 소재의 저차원 미래 소재 개발에는 적합하지 않은 방법이다.

[0006] 한편, Si은 뛰어난 물리적, 화학적 특성을 바탕으로 이미 많은 분야에서 다양한 용도로 사용되고 있다. 하지만

3D 결정 구조의 벌크형 Si의 광촉매 특성은 거의 없는 것으로 밝혀졌다.

[0007] 다른 한편, 희토류계 원소와 같은 기존 수소저장물질들은 수소를 흡수 할 때 결합력이 강한 수소화합물을 형성 하기 때문에 수소를 합금 내에 흡수할 때 보다 방출할 때의 효율이 떨어지는 문제점이 있다. 따라서, 수소저장 물질로서 사용되기 위해서는 수소와의 낮은 결합 에너지를 갖고, 표면적이 넓어야 한다.

[0008] 또 다른 한편, 유체에 존재하는 삼투압 에너지는 세계적으로 에너지 부족 문제를 해결할 수 있는 유망한 에너지 원이다. 삼투압 에너지 생산을 위한 소재로 나노 물질들이 개발되고 있으나 높은 저항성과 낮은 이온 선택성이 병목 현상으로 남아 있어 응용을 저해하고 있다. 현재 대표적으로 연구가 진행되고 있는 산화 그래핀(graphene oxide) 기반의 분리막은 빠른 침투성과 독특한 분자 및 이온 여과 특성을 가지고 있어 해수 담수화, 정수, 염분 차 발전 등 다양한 분야에서 연구가 진행되고 있다. 그러나 이러한 산화 그래핀 기반 분리막은 초기 높은 이온 선택성을 가지고 있으나 수분으로 인한 팽창으로 인해 구조적 안정성 및 이온 선택성이 감소하게 된다. 따라서, 높은 이온 선택성과 동시에 높은 습도에서 구조적으로 안정한 소재 개발이 필요하다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 대한민국등록특허 제10-1841666호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 상기와 같은 점을 감안하여 안출한 것으로, 종래의 벌크형  $\text{SiO}_x$ 와 달리 2차원 결정 구조를 갖고, 박 리성이 우수하여 나노시트의 형태로 박리하기 용이한 층상형  $\text{SiO}_x$ , 이의 제조 방법 및 이로부터 박리된  $\text{SiO}_x$  나 노시트를 제공하는데 목적이 있다.

[0012] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 층상형  $\text{SiO}_x$ 를 통해 기존 3D 벌크형 Si보다 수소 저장 용량이 높은 수소 저장 물질을 제공하는데 다른 목적이 있다.

[0013] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 층상형  $\text{SiO}_x$  및  $\text{SiO}_x$  나노시트를 포함하는 수소 발생용 광촉매, 이를 포함하는 수소 발생용 조성물 및 이를 이용한 수소 발생 방법을 제공하는데 또 다른 목적이 있다.

[0014] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른  $\text{SiO}_x$  나노시트를 포함하고, 우수한 양이온 선택성 및 구조적 안정성을 갖는 이 온선택성 분리막을 제공하는데 또 다른 목적이 있다.

### 과제의 해결 수단

[0016] 상술한 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 (1) Ca 분말 및 Si 분말을 포함하는 혼합물을 열처리한 후 냉각하여 공간군이 R-3m인 삼방정계(trigonal) 결정구조를 갖는 화학식  $\text{CaSi}_2$ 로 표시되는 층상형 화합물을 수득하는 단계 및 (2) 상기 층상형 화합물에 포함된 Ca 이온을 선택적으로 제거할 수 있는 염 및 상기 염을 용해시킬 수 있는 용매를 포함하는 혼합용액으로 상기 층상형 화합물을 처리하는 단계를 포함하고 하기 화학식 1로 표시되는 층상 형  $\text{SiO}_x$ 의 제조 방법을 제공한다.

[0017] <화학식 1>

[0018]  $\text{SiO}_x(0 < x \leq 2)$

[0019] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 염은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0020] <화학식 2>

[0021]  $\text{MX}_a(1 \leq a \leq 3)$

[0022] 상기 화학식 2에서 M은 Sn, Al, 및 Ga 중에서 선택된 어느 하나고, X는 Cl, F 및 I 중에서 선택된 어느 하나다.

[0023] 또한 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 용매는 에탄올, 물 및 아세톤 중에서 선택된 적어도 어느 하나일 수 있

다.

- [0024] 또한 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 (1)단계의 열처리는 850~1200℃에서 5~10일 동안 수행될 수 있다.
- [0025] 또한 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 (1)단계의 냉각은 10~100℃/시간의 감온 속도로 수행되는 층상형 SiO<sub>x</sub>의 제조 방법.
- [0026] 또한 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되고 비정질 결정구조를 갖는 층상형 SiO<sub>x</sub>를 제공한다.
- [0027] <화학식 1>
- [0028] SiO<sub>x</sub> (0<x≤2)
- [0029] 또한 본 발명은 본 발명에 따른 층상형 SiO<sub>x</sub>로부터 박리되고, 비정질 결정구조를 갖는 SiO<sub>x</sub> 나노시트를 제공한다.
- [0030] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 SiO<sub>x</sub> 나노시트의 두께는 400nm 이하일 수 있다.
- [0031] 또한 본 발명은 본 발명에 따른 층상형 SiO<sub>x</sub> 또는 본 발명에 따른 SiO<sub>x</sub> 나노시트를 포함하는 수소 발생용 광촉매를 제공한다.
- [0032] 또한 본 발명은 본 발명에 따른 수소 발생용 광촉매 및 물을 포함하는 수소 발생용 조성물을 제공한다.
- [0033] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 수소 발생용 조성물은 에틸렌디아민테트라아세트산, 알코올 및 유기산 중에서 선택된 적어도 어느 하나의 전자 주개 화합물을 더 포함할 수 있다.
- [0034] 또한 본 발명의 바람직한 일 실시예에 의하면, 상기 수소 발생용 조성물은 상기 물 및 전자 주개 화합물을 7:3 내지 9:1의 부피비율로 포함할 수 있다.
- [0035] 또한 본 발명의 바람직한 일 실시예에 의하면, 상기 광촉매는 상기 수소 발생용 조성물의 중량을 기준으로 25 내지 45의 중량%로 포함될 수 있다.
- [0036] 또한 본 발명은 본 발명에 따른 수소 발생용 조성물에 가시광선 영역의 광을 조사하는 단계를 포함하는 수소 발생 방법을 제공한다.
- [0037] 또한 본 발명은 다공성 지지층 및 상기 다공성 지지층의 일면 상에 형성되고 본 발명에 따른 SiO<sub>x</sub> 나노시트를 포함하는 이온선택성 층을 포함하는 이온 선택성 분리막을 제공한다.
- [0038] 또한 본 발명은 본 발명에 따른 층상형 SiO<sub>x</sub> 및 SiO<sub>x</sub> 나노시트 중에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 수소저장물질을 제공한다.

### 발명의 효과

- [0040] 본 발명에 따른 층상형 SiO<sub>x</sub>는 종래의 벌크형 Si와 달리 2차원 결정 구조를 갖고, 박리성이 우수하여 나노시트의 형태로 박리하기 용이하며, 표면적이 넓어 수소 저장 특성을 갖는 수소 저장 물질 및 수소 발생용 광촉매로 활용될 수 있고, 본 발명에 따른 층상형 SiO<sub>x</sub>로부터 박리된 SiO<sub>x</sub> 나노시트는 우수한 양이온 선택성을 갖기 때문에 이온선택성 층에 포함되어 이온 선택성 및 구조적 안정성이 우수한 이온선택성 분리막을 구현할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0042] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 층상형 SiO<sub>x</sub> 및 이로부터 박리된 SiO<sub>x</sub> 나노시트에 대한 모식도이다.
- 도 2a는 준비예1에서 제조된 층상형 CaSi<sub>2</sub>에 대한 XRD 분석 결과를 도시한 그래프이다.
- 도 2b는 실시예1에서 제조된 층상형 SiO<sub>x</sub>에 대한 XRD 분석 결과를 도시한 그래프이다.
- 도 3a는 비교예1의 3D 벌크형 Si 및 실시예1의 층상형 SiO<sub>x</sub>에 대한 흡광도 측정 결과를 도시한 그래프이다.
- 도 3b는 비교예1의 3D 벌크형 Si 및 실시예1의 층상형 SiO<sub>x</sub>에 밴드갭 계산 결과를 도시한 그래프이다.
- 도 4a는 준비예1의 CaSi<sub>2</sub>에 대한 SEM 이미지이다.
- 도 4b는 실시예1의 층상형 SiO<sub>x</sub>에 대한 SEM 이미지이다.

도 4c는 실시예3의 이온선택성 분리막 단면의 SEM 이미지이다.

도 5a는 실시예2의 SiO<sub>x</sub> 나노시트에 대한 TEM 이미지이다.

도 5b는 준비예1의 CaSi<sub>2</sub>에 대한 TEM 이미지이다.

도 5c는 실시예1의 층상형 SiO<sub>x</sub>에 대한 TEM 이미지이다.

도 6a는 준비예1의 CaSi<sub>2</sub> 및 실시예1의 층상형 SiO<sub>x</sub>에 대한 EDS 분석 결과를 도시한 이미지이다.

도 6b는 실시예3의 이온선택성 분리막 단면에 대한 EDS 분석 결과를 도시한 이미지이다.

도 7은 실시예2의 SiO<sub>x</sub> 나노시트에 대한 AFM 분석 결과를 도시한 이미지이다.

도 8은 비교예1의 3D 벌크형 Si 및 실시예1의 층상형 SiO<sub>x</sub>에 대한 수소 저장 용량 측정 결과를 도시한 그래프이다.

도 9a는 비교예1의 3D 벌크형 Si 및 실시예1의 층상형 SiO<sub>x</sub>에 대한 암흑조건에서 수소 발생량을 측정한 결과를 도시한 그래프이다.

도 9b는 비교예1의 3D 벌크형 Si 및 실시예1의 층상형 SiO<sub>x</sub>에 대한 가시광선 조건에서 수소 발생량을 측정한 결과를 도시한 그래프이다.

도 9c는 비교예1의 3D 벌크형 Si 및 실시예1의 층상형 SiO<sub>x</sub>에 대한 태양광 조건에서 수소 발생량을 측정한 결과를 도시한 그래프이다.

도 10은 비교예2의 산화그래핀(GO) 분리막 및 실시예3의 SiO<sub>x</sub> 이온선택성 분리막에 대한 수용액 내 안정성 평가를 도시한 사진이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 이온선택성 분리막을 구비하는 염분차 발전 셀의 사진이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 이온선택성 분리막을 구비하는 염분차 발전 셀의 출력 전압 측정 결과를 도시한 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0043] 이하, 첨부한 도면을 참고로 하여 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.
- [0045] 본 발명에 따른 층상형 SiO<sub>x</sub>의 제조 방법은 기존 3D 구조의 벌크형 SiO<sub>x</sub>를 이차원 구조로 제조할 수 있으며, 기존 벌크형 SiO<sub>x</sub>와는 달리 박리가 용이한 층상형 SiO<sub>x</sub>를 제조할 수 있다.
- [0046] 먼저 (1)단계로서, Ca 분말 및 Si 분말을 포함하는 혼합물을 열처리한 후 냉각하여 공간군(space group)이 Rm-3m인 삼방정계(trigonal) 결정구조를 갖는 화학식 CaSi<sub>2</sub>로 표시되는 층상형 화합물을 수득한다.
- [0047] 상기 혼합물은 반응용기에 봉입한 후 열처리될 수 있으며, 상기 반응용기 내부는 불활성 기체 분위기 또는 진공 분위기로 유지될 수 있다.
- [0048] 상기 혼합물을 소결하기 위한 열처리는 850~1200℃에서 5~10일 동안 수행될 수 있다. 만일, 상기 열처리가 850℃ 미만으로 수행될 경우, 상기 혼합물의 소결 반응이 완료되지 않아 미반응된 원재료가 잔류할 수 있고, 이에 따라 제조되는 층상형 화합물의 수율이 저하되는 등의 문제가 있을 수 있다. 또한, 상기 열처리가 1200℃를 초과하여 수행될 경우, Ca 이온의 기화로 소결 반응시 사용되는 반응 용기가 파손되거나, 제조되는 층상형 화합물의 수율이 저하되는 등의 문제가 있을 수 있다.
- [0049] 또한, 상기 열처리가 5일 미만으로 수행될 경우, 상기 혼합물의 소결 반응이 완료되지 않아 미반응된 원재료가 잔류할 수 있고, 이에 따라 제조되는 층상형 화합물의 수율이 저하되는 등의 문제가 있을 수 있다. 또한, 상기 열처리가 10일을 초과하여 수행될 경우, 제조 공정 시간이 불필요하게 증가할 수 있다.
- [0050] 또한, 상기 열처리시 사용되는 반응용기의 소재는 시료와 반응하지 않고, 고온에서 파손되지 않는 물질이라면 소재에 제한 없이 사용할 수 있으며, 일례로 알루미늄, 몰리브덴, 텅스텐 또는 석영일 수 있다.



- [0051] 열처리를 수행한 후 소정의 감온 속도로 냉각시키는 단계를 더 포함할 수 있으며, 바람직하게는 상기 감온 속도는 10~100℃/시간일 수 있으며 상기 감온 속도 조건을 만족할 경우 제조되는 층상형 화합물의 층상형 구조가 더욱 잘 형성될 수 있다.
- [0052] 도 1에 도시된 바와 같이 (1) 단계를 통해 준비되는  $\text{CaSi}_2$ 는 3D 결정 구조의 Si와 상이한 2D 결정 구조를 가지는 것을 확인할 수 있으며, 후술되는 (2)단계에서 상기  $\text{CaSi}_2$ 의 Ca 이온을 선택적으로 제거하여 층상형  $\text{SiO}_x$ 를 제조할 수 있다.
- [0053] 다음으로, (2)단계로서 상기 (1)단계에서 제조된 층상형 화합물을 상기 층상형 화합물에 포함된 Ca 이온을 선택적으로 제거할 수 있는 염 및 상기 염을 용해시킬 수 있는 용매를 포함하는 혼합용액으로 처리하여 층상형  $\text{SiO}_x$ 를 제조한다.
- [0054] 상기 염은 상기 층상형 화합물에 포함된 Ca 이온과 용이하게 반응하기 위하여 전기음성도가 큰 음이온 및 상기 Ca 이온과 Si 이온 사이의 전기음성도 값을 갖는 양이온을 포함할 수 있다.
- [0055] 상기 염은 하기 화학식 2로 표시될 수 있으며, 상기 염은 상기 Ca 이온과 Si 이온 사이의 전기음성도 값을 갖는 양이온으로서 M 및 전기음성도가 큰 X 이온으로 구성될 수 있다.
- [0056] <화학식 2>
- [0057]  $\text{MX}_a (1 \leq a \leq 3)$
- [0058] 상기 화학식 2에서 M은 상기 Ca 금속 이온과 Si 이온 사이의 전기음성도 값을 갖는 양이온이라면 제한 없이 선택될 수 있으며, 바람직하게는 Sn, Al, 및 Ga 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다. 또한 상기 화학식 2에서 X는 Cl, F 및 I 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [0059] 상기 혼합용액에 포함되는 용매는 상기 염을 용해시킬 수 있는 용매라면 조성에 제한 없이 사용할 수 있으나 바람직하게는 에탄올, 물 및 아세톤 중에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0060] 상기 염은  $\text{CaSi}_2$ 의 Ca 이온을 제거하기에 충분한 양으로 사용될 수 있으나, 바람직하게는 상기 혼합용액 내 층상형 화합물( $\text{CaSi}_2$ ) 및 염은 1:1 내지 1:3의 몰비율로 포함될 수 있다. 만일 상기 층상형 화합물 및 염의 몰비율이 1:1 미만일 경우, Ca 이온이 목적하는 수준으로 제거되지 않을 수 있고 상기 몰비율이 1:3을 초과할 경우 상기 염이 상기 혼합용액에 용해되지 않아 침전물이 발생하는 등의 문제가 있을 수 있다.
- [0061] 또한, 상기 (2)단계는 상기 Ca 이온의 제거 반응이 원활하게 일어날 수 있는 온도에서 수행될 수 있으며, 상기 혼합용액의 조성에 따라 온도가 달라질 수 있으나, 바람직하게는 20 ℃ 이상의 온도, 더욱 바람직하게는 20~60 ℃의 온도에서 수행될 수 있다. 만일 20℃ 미만에서 수행될 경우, Ca 이온이 목적하는 수준으로 제거되지 않거나 제조되는 층상형 화합물의 층상형 구조가 붕괴될 수 있고, 20~60℃의 온도에서 수행될 경우 제조되는 층상형 화합물의 층상형 구조를 유지하면서 Ca 이온 제거율이 우수할 수 있다.
- [0062] 또한, 상기 (2)단계는 상기 혼합용액의 조성 및 Ca 이온의 제거율에 따라 복수회 실시할 수 있으나, 바람직하게는 제조되는 층상형 화합물의 층상형 구조를 유지하기 위해 1회 실시할 수 있다.
- [0063] 또한, 상기 (2)단계를 수행한 후 층상형  $\text{SiO}_x$ 외에 Ca 이온과 상기 염이 반응하여 생성된 반응물이 존재할 수 있으며, 이를 제거하기 위해 상기 (2)단계를 통해 수득된 분말을 용매로 세척할 수 있다.
- [0064] 상기 반응물을 제거하기 위한 용매는 물, 탈이온수, 에탄올 및 아세톤 중에서 선택된 적어도 어느 하나, 더욱 바람직하게는 에탄올일 수 있다.
- [0066] 다음으로, 본 발명의 층상형  $\text{SiO}_x$ 에 대하여 설명한다.
- [0067] 하기 화학식 1로 표시되는 본 발명에 따른 층상형  $\text{SiO}_x$ 는 비정질 결정구조를 가지며, 이는 기존 3D 벌크형 Si와 상이한 결정 구조로서 박리성이 우수하여 나노시트의 형태로 박리하기 용이하며, 표면적이 넓고 Ca 이온 제거 후 남아있는 단결링 본드(dangling bond)로 인해 수소 저장 및 광촉매 특성을 가질 수 있다.
- [0068] <화학식 1>
- [0069]  $\text{SiO}_x (0 < x \leq 2)$



- [0070] 도 5c를 참조하면 본 발명의 일 실시예에 따른 층상형 SiO<sub>x</sub>가 비정질 결정구조를 갖는 것을 확인할 수 있다.
- [0071] 다음으로, 본 발명의 SiO<sub>x</sub> 나노시트에 대하여 설명한다.
- [0072] 본 발명에 따른 SiO<sub>x</sub> 나노시트는 본 발명에 따른 층상형 SiO<sub>x</sub>로부터 박리되어 수득할 수 있으며, 비정질 결정구조를 갖는다.
- [0073] 상기 SiO<sub>x</sub> 나노시트는 400nm이하의 두께를 가질 수 있으며, 만일 상기 두께가 400nm를 초과할 경우 SiO<sub>x</sub> 나노시트의 표면적이 저하되어 광촉매 특성 또는 수저장능력이 저하되거나 상기 SiO<sub>x</sub> 나노시트의 적층이 어려워 이온선택성 층으로 활용되기 어려울 수 있다.
- [0074] 상기 층상형 SiO<sub>x</sub>의 박리 방법은 당업계에서 공지된 층상형 물질의 박리 방법을 사용할 수 있으며, 일예로 초음파에 의한 에너지로 박리하는 방법, 용매의 침입에 의한 박리 방법, 테이프를 이용한 박리 방법 및 접착성 표면을 가진 물질을 이용한 박리 방법 중 어느 하나의 방법을 사용할 수 있다.
- [0076] 다음으로, 본 발명에 따른 층상형 SiO<sub>x</sub> 또는 SiO<sub>x</sub> 나노시트를 포함하는 수소 발생용 광촉매에 대하여 설명한다.
- [0077] 상술한 본 발명에 따른 층상형 SiO<sub>x</sub> 및 SiO<sub>x</sub> 나노시트는 표면적이 넓고 Ca 이온 제거 후 남아있는 단결링 본드(dangling bond)로 인해 수소 발생용 광촉매로 사용될 수 있다.
- [0079] 다음으로 본 발명에 따른 수소 발생용 조성물에 대하여 설명한다.
- [0080] 상기 수소 발생용 조성물은 본 발명에 따른 층상형 SiO<sub>x</sub> 및 SiO<sub>x</sub> 나노시트 중에서 선택된 적어도 어느 하나의 광촉매를 포함한다.
- [0081] 상기 광촉매는 상기 수소 발생용 조성물의 중량을 기준으로 25 내지 45의 중량%로 포함될 수 있으며, 이에 따라 광촉매 중량당 수소 발생량이 더욱 우수할 수 있다.
- [0082] 또한 상기 수소 발생용 조성물은 상기 광촉매에 전자를 지속적으로 전달하기 위한 희생제(sacrificial reagent)로서 에틸렌디아민테트라아세트산, 알코올 및 유기산 중에서 선택된 적어도 어느 하나의 전자 주개 화합물을 더 포함할 수 있다.
- [0083] 상기 수소 발생용 조성물에 포함되는 상기 전자 주개 화합물의 함량은 상기 희생제의 종류에 따라 달라질 수 있으나, 바람직하게는 상기 수소 발생용 조성물은 상기 물 및 전자 주개 화합물을 7:3 내지 9:1의 부피비율로 포함할 수 있으며, 상기 물 및 전자 주개 화합물이 상기 부피비율로 포함될 경우, 수소 발생량이 더욱 증가할 수 있다.
- [0084] 다음으로 본 발명의 수소 발생용 광촉매를 이용한 수소 발생 방법에 대하여 설명한다.
- [0085] 상기 수소 발생 방법은 본 발명에 따른 수소 발생용 조성물에 가시광선 영역의 광을 조사하는 단계를 포함하며, 상기 광을 조사하는 단계를 수행하기에 앞서 상기 수소 발생용 조성물 내 광촉매를 분산시키는 단계를 수행할 수 있다. 상기 광촉매를 분산시키는 방법은 당업계에서 통상적으로 사용되는 광촉매의 분산 방법을 사용할 수 있으며, 일예로 초음파 분산법을 이용할 수 있으나 이에 제한되지 않는다.
- [0087] 다음으로 본 발명의 이온 선택성 분리막에 대하여 설명한다.
- [0088] 본 발명에 따른 이온 선택성 분리막은 다공성 지지층 및 상기 다공성 지지층의 일면 상에 형성되고 본 발명에 따른 SiO<sub>x</sub> 나노시트를 포함하는 이온선택성 층을 포함한다.
- [0089] 상기 다공성 지지층은 당업계에서 이온 선택성 분리막의 지지층으로 사용되는 소재를 제한없이 사용할 수 있으며, 일예로 PVDF일 수 있다.
- [0090] 상기 이온선택성 층은 상기 다공성 지지층 상에 본 발명에 따른 SiO<sub>x</sub> 나노시트를 포함하는 용액을 투입한 후 상기 용액에 포함된 용매를 제거하여 제조될 수 있으며, 상기 용매를 제거하는 방법은 일예로 진공 여과법일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0091] 상기 SiO<sub>x</sub> 나노시트를 포함하는 이온선택성 층은 나노 유체 채널(nanofluidic channel) 내에서의 전기이중층 겹침(electric double layer overlap)을 통해 이온 선택성을 가질 수 있다. 또한, 상기 이온선택성 층은 물에서 높은 음전하를 갖기 때문에 양이온 선택성이 높을 수 있으며 이에 따라 상기 나노 유체 채널 내에서 양이온과 음이온 간의 이동성 차이에 의해 확산 전위(diffusion potential)가 형성되어 전기가 발생할 수 있다.

- [0092] 또한, 본 발명에 따른 이온 선택성 분리막은 염분차 발전 셀에 사용될 수 있다.
- [0093] 구체적으로 상기 염분차 발전 셀은 이온 선택성 분리막, 터빈, 압력 교환기를 포함할 수 있고, 상기 이온 선택성 분리막으로 본 발명에 따른  $\text{SiO}_x$  나노시트를 포함하는 이온 선택성 분리막을 사용할 수 있다. 상기 터빈 및 압력 교환기에 대한 구성은 염분차 발전 분야에서 공지된 구성을 채용할 수 있어서 본 발명은 이에 대한 구체적인 설명을 생략한다.
- [0095] 다음으로 본 발명의 수소저장물질에 대하여 설명한다.
- [0096] 본 발명에 따른 수소저장물질은 본 발명에 따른 층상형  $\text{SiO}_x$  및  $\text{SiO}_x$  나노시트 중에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하며, 상기 층상형  $\text{SiO}_x$ 는 표면적이 넓고 Ca 이온 제거 후 남아있는 단결링 본드(dangling bond)로 인해 수소 저장 물질로 사용될 수 있다.
- [0097] 상기 수소저장물질에 본 발명에 따른  $\text{SiO}_x$  나노시트가 포함될 경우, 수소 저장 용량을 증가시키기 위해 상기  $\text{SiO}_x$  나노시트를 제적층하여 형성된  $\text{SiO}_x$  나노시트 필름으로 포함될 수 있다. 상기  $\text{SiO}_x$  나노시트의 제적층 방법은 나노시트를 제적층(restacking)시키는 통상적인 방법일 수 있으며, 일예로 진공 여과(vacuum filtration) 방법일 수 있다.
- [0098] 이상에서 본 발명의 일 실시예에 대하여 설명하였으나, 본 발명의 사상은 본 명세서에 제시되는 실시 예에 제한되지 아니하며, 본 발명의 사상을 이해하는 당업자는 동일한 사상의 범위 내에서, 구성요소의 부가, 변경, 삭제, 추가 등에 의해서 다른 실시 예를 용이하게 제안할 수 있을 것이나, 이 또한 본 발명의 사상범위 내에 든다고 할 것이다.
- [0100] **(준비예1) 층상형  $\text{CaSi}_2$  제조**
- [0101] 층상형  $\text{CaSi}_2$ 의 합성을 위해 Ca분말과 Si분말을 혼합한 후 진공 분위기의 퀴츠 튜브에 봉입하였다. 시료가 담긴 퀴츠 튜브를  $900^\circ\text{C}$ 에서 7일 동안 열처리하였다. 이후 열공급을 차단하여 시료를 냉각하였으며, 공간군(space group)이 Rm-3m인 삼방정계(trigonal) 결정구조를 갖는 층상형  $\text{CaSi}_2$ 를 수득하였다.
- [0103] **(실시예1) 층상형  $\text{SiO}_x$  제조**
- [0104] 준비예1에서 제조된 층상형  $\text{CaSi}_2$ 를 에탄올 및  $\text{SnCl}_2$ 와 혼합한 후  $60^\circ\text{C}$ 에서 상기 층상형  $\text{CaSi}_2$ 로부터 Ca 이온을 제거하였으며, 이를 통해 비정질 결정구조를 갖는 층상형  $\text{SiO}_x$ 를 수득하였다.
- [0106] **(실시예2)  $\text{SiO}_x$  나노시트 제조**
- [0107] 실시예1에서 제조된 층상형  $\text{SiO}_x$ 를 스카치 테이프(3M)로 박리하여  $\text{SiO}_x$  나노시트를 제조하였다.
- [0109] **(실시예3) 이온선택성 분리막 제조**
- [0110] 실시예1에서 제조된 층상형  $\text{SiO}_x$ 를 에탄올에 첨가한 후 9시간 동안 초음파처리하여 분산시켰다. 이후 100nm 이하의 플레이크(flake)를 얻기 위하여 분산된 용액을 4500rpm에서 30분 동안 원심분리한 후 상층액만 수집하였다. 수집된 상층액을  $0.2\ \mu\text{m}$ 의 기공을 갖는 PVDF 분리막 상에 투입한 후 진공 여과하여 상기 PVDF 분리막 상에  $\text{SiO}_x$  이온선택성 층을 형성하였다.
- [0112] **(비교예1) 3D 벌크형 Si**
- [0113] 상용 제품인 3D 벌크형 Si(시그마알드리치, 제품번호: 215619)를 준비하였다.
- [0115] **(비교예2) 산화그래핀**
- [0116] 상용 제품인 산화그래핀(GO)(PlasmaChem, Graphene oxide, aqueous dispersion (PL-GO-04p))을  $0.2\ \mu\text{m}$ 의 기공을 갖는 PVDF 분리막 상에 투입한 후 진공 여과하여 상기 PVDF 분리막 상에 산화그래핀 층을 형성하였다.
- [0118] **(실험예1) XRD 측정**
- [0119] 준비예1에서 제조된 층상형  $\text{CaSi}_2$ 에 대하여 XRD 분석을 실시하였으며, 그 결과를 도 2a 및 도 2b에 도시하였다.
- [0120] 도 2a를 참조하면, 준비예1에서 제조된 층상형  $\text{CaSi}_2$ 는 공간군이 R-3m인 삼방정계 결정구조를 갖는 것을 확인할 수 있다.

- [0121] 도 2b를 참조하면, 실시예1에서 제조된 층상형  $\text{SiO}_x$ 가 비정질 결정구조임을 확인할 수 있다.
- [0123] **(실험예2) 흡광도 측정 및 밴드갭 계산**
- [0124] 비교예1의 3D 벌크형 Si 및 실시예1의 층상형  $\text{SiO}_x$ 에 대하여 흡광도 측정 및 밴드갭을 계산하였으며, 그 결과를 도 3a 및 도 3b에 도시하였다.
- [0125] 도 3a 및 도 3b를 참조하면, 실시예1에서 제조된 층상형  $\text{SiO}_x$ 는 기존의 3D 벌크형 Si와 상이한 흡광 스펙트럼 및 밴드갭을 갖는 것을 확인할 수 있다.
- [0127] **(실험예3) SEM 분석**
- [0128] 준비예1의  $\text{CaSi}_2$ , 실시예1에서 제조된 층상형  $\text{SiO}_x$  및 실시예3에서 제조된 이온선택성 분리막에 대하여 SEM 분석을 실시하였으며, 그 결과를 도 4a 내지 도 4c에 도시하였다.
- [0129] 도 4a 및 도 4b를 참조하면, 층상형  $\text{CaSi}_2$ 로부터 제조된  $\text{SiO}_2$ 가 층상형인 것을 확인할 수 있다.
- [0130] 도 4c를 참조하면, PVDF 분리막 상에  $\text{SiO}_x$  층이 형성된 것을 확인할 수 있다.
- [0132] **(실험예4) TEM 분석**
- [0133] 준비예1의  $\text{CaSi}_2$  및 실시예1 및 실시예2에서 제조된 시료에 대하여 TEM 분석을 실시하였으며, 그 결과를 도 5a 내지 도 5c에 도시하였다.
- [0134] 도 5a를 참조하면,  $\text{SiO}_x$  나노시트(실시예2)가 얇은 판상의 형태로 박리된 것을 확인할 수 있다. 도 5b를 참조하면,  $\text{CaSi}_2$ (준비예1)가 공간군이 R-3m인 trigonal 결정구조를 갖는 것을 확인할 수 있다. 도 5c를 참조하면, 층상형  $\text{SiO}_x$ 가 비정질인 것을 확인할 수 있다.
- [0136] **(실험예5) EDS 분석**
- [0137] 준비예1의  $\text{CaSi}_2$ , 실시예1에서 제조된 층상형  $\text{SiO}_x$  및 실시예3에서 제조된 이온선택성 분리막에 대하여 EDS 분석을 실시하였으며, 그 결과를 도 6a 및 도 6b에 도시하였다.
- [0138] 도 6a를 참조하면,  $\text{CaSi}_2$ (준비예1)에서 Ca 이온을 제거한 층상형  $\text{SiO}_x$ (실시예1)의 Ca 함량이 34.5%에서 1.55%로 감소한 것을 확인할 수 있다.
- [0139] 도 6b를 참조하면, PVDF 분리막 상에 형성된 층이  $\text{SiO}_x$ 인 것을 확인할 수 있다.
- [0141] **(실험예6) AFM 분석**
- [0142] 실시예2에서 제조된  $\text{SiO}_x$  나노시트에 대하여 AFM 분석을 실시하였으며, 그 결과를 도 7에 도시하였다.
- [0143] 도 7을 참조하면,  $\text{SiO}_x$  나노시트가 90nm의 두께를 갖는 것을 확인할 수 있다.
- [0144] **(실험예7) 수소 저장 용량 측정**
- [0145] 비교예1의 3D 벌크형 Si 및 실시예1의 층상형  $\text{SiO}_x$ 에 대하여 수소 저장 용량을 측정하였으며, 그 결과를 도 8에 도시하였다.
- [0146] 구체적으로 3D 벌크형 Si 및 층상형  $\text{SiO}_x$ 의 수소 저장 용량 측정은 시료들을 활성화 시킨 후 진행되었다. 시료를 반응기에 넣고 1시간 정도 진공펌프로 공기를 제거한 후 수소가스를 유입하여 80℃, 30 bar에서 2 bar로 조절하는 작업을 5회 반복하였고, 그 후 8시간 동안 30 bar의 압력으로 유지시키는 방법으로 활성화를 진행하였다. 시료의 활성화가 수행되지 않을 경우 수소 흡수 반응이 적정 압력에서 이루어지지 않기 때문에 완전한 활성화가 이루어져야 한다.
- [0147] 수소 저장 용량 측정은 25℃ 및 0~40 bar의 압력 조건에서 측정하였다.
- [0148] 도 8을 참조하면, 3D 벌크형 Si의 수소 저장 용량보다 층상형  $\text{SiO}_x$ 의 수소 저장 용량이 높은 것을 확인할 수 있다.
- [0150] **(실험예8) 수소 발생량 측정**
- [0151] 비교예1의 3D 벌크형 Si 및 실시예1의 층상형  $\text{SiO}_x$ 에 대하여 수소 발생량을 측정하였으며, 그 결과를 도 9a 내

지 도 9c에 도시하였다.

[0152] 수소 발생량 측정 방법을 구체적으로 설명하면, 시료를 정제수와 메탄올을 8:2의 부피 비율로 혼합한 용액에 넣은 후 15분 이상의 초음파처리를 통해 시료를 용액에 분산시켰다. 이후 반응용기를 밀봉하고, 불활성 기체(Ar 또는  $N_2$ )로 퍼지(purge)하여 용액 내 잔존하는 기체를 제거하였다.

[0153] 다음으로, 반응 용기를 암흑조건, 솔라 시뮬레이터의 AM 1.5에서 자외선 차단용 유리를 장착한 가시광선 조건, 솔라 시뮬레이터의 AM 1.5의 태양광 조건에서 반응시켰으며, 반응 용기 내 용액은 400 rpm의 교반 속도를 유지하였다. 솔라 시뮬레이터와 반응 용기 간 거리는 13cm로 유지하였다.

[0154] 도 9a 내지 도 9c를 참조하면, 암흑, 가시광선 및 태양광 조건 모두에서 층상형  $SiO_x$ 의 수소발생량이 3D 벌크형 Si보다 현저히 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0156] (실험예9) 수용액 내 안정성 평가

[0157] 비교예2의 산화그래핀(GO) 분리막 및 실시예3의  $SiO_x$  이온선택성 분리막을 각각 물이 담긴 용기에 넣고 초기, 교반 1시간 및 교반 5시간 후 사진을 촬영하였다.

[0158] 도 10을 참조하면, GO 분리막보다  $SiO_x$  분리막이 수용액 내 안정성이 현저히 우수한 것을 확인할 수 있다.

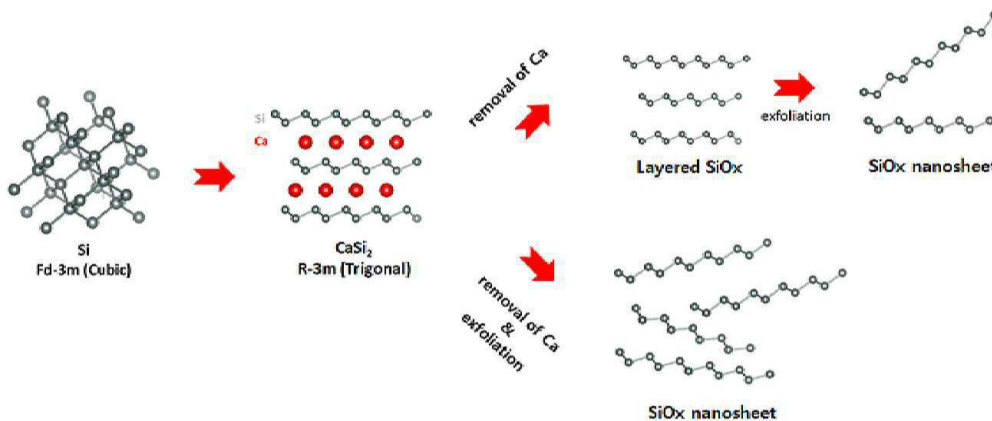
[0160] (실험예10) 이온선택성 분리막의 양이온 선택성 및 출력 전압 측정

[0161] 도 11에 도시된 바와 같이 실시예3의 이온 선택성 분리막의 일면에 NaCl(200  $\mu$ M) 수용액이 접촉하고, 타면에 탈이온수가 접촉하도록 염분차 발전 셀을 제작하였다. 상기 셀에서  $SiO_x$  분리막이 양이온 선택성을 가질 경우, 확산 전위(diffusion potential)로 인해 전기가 발생하며, 이를 통해 출력 전압을 측정하고 그 결과를 도 12에 도시하였다.

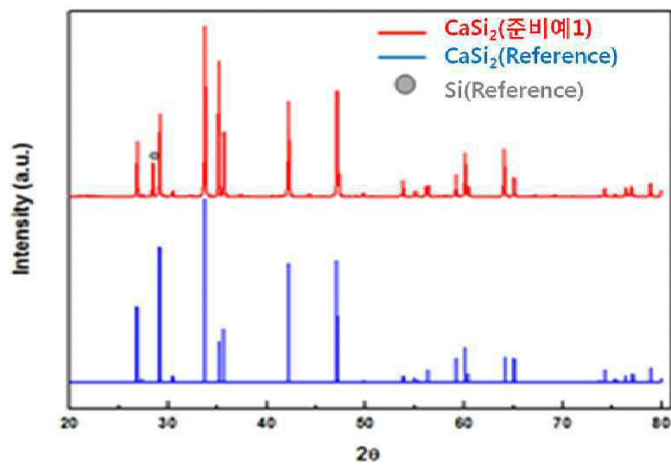
[0162] 도 12를 참조하면,  $SiO_x$  분리막이 양이온 선택성을 갖는 것을 확인할 수 있다.

## 도면

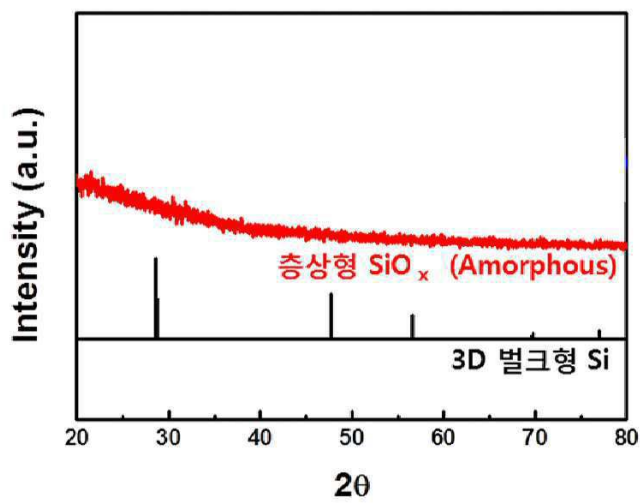
### 도면1



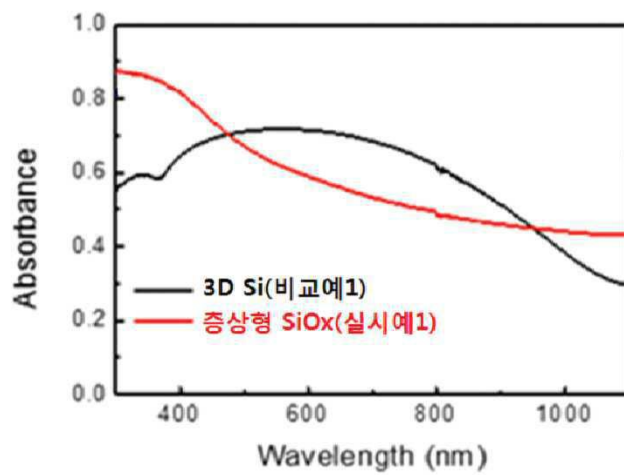
도면2a



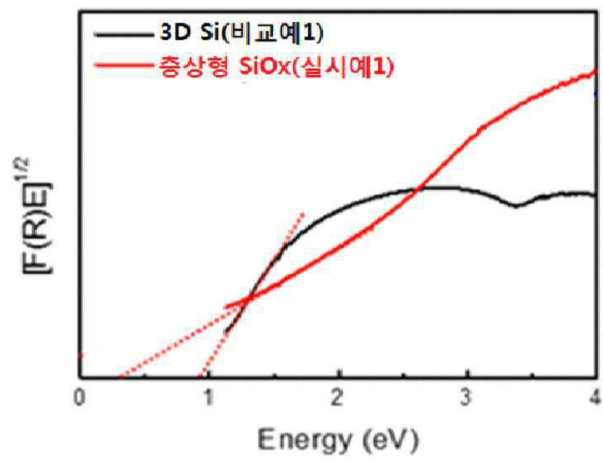
도면2b



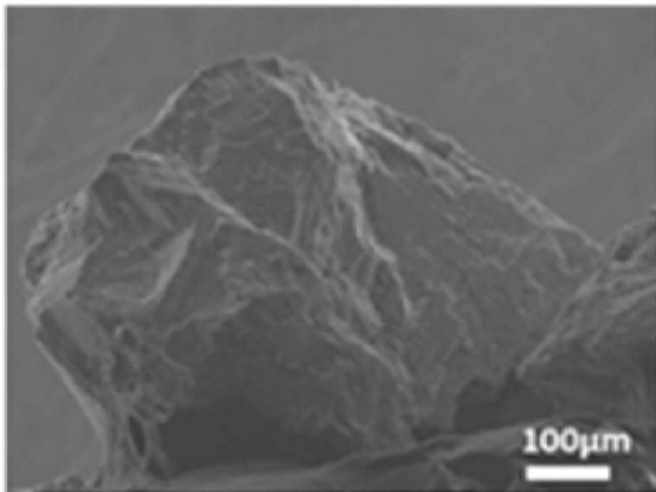
도면3a



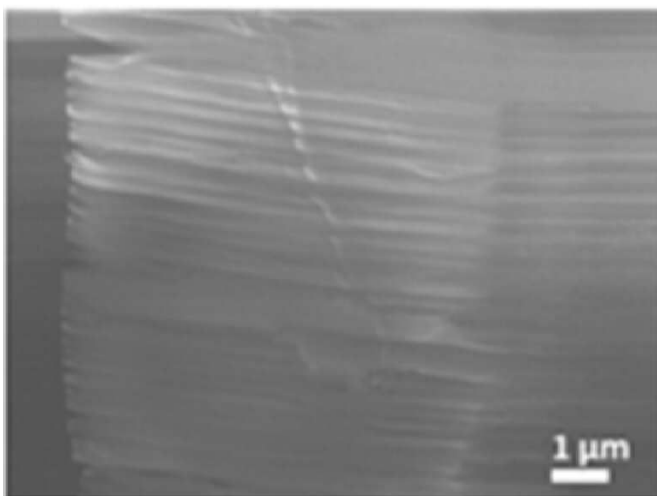
도면3b



도면4a

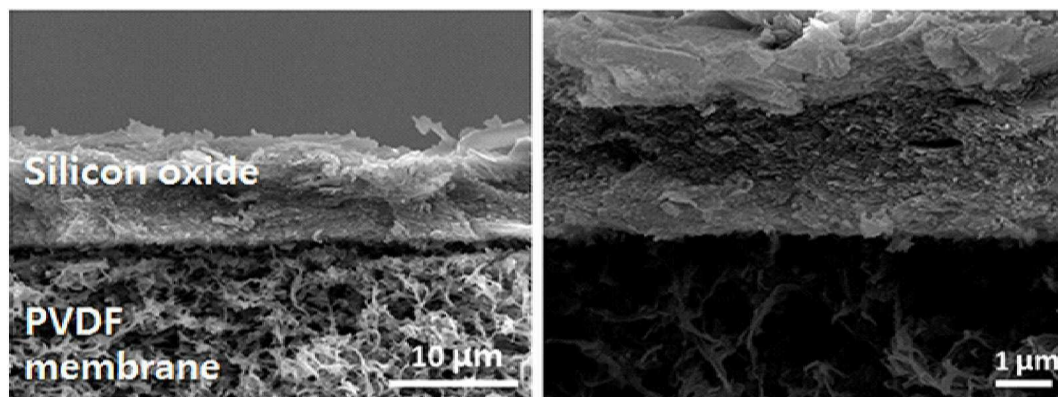


도면4b

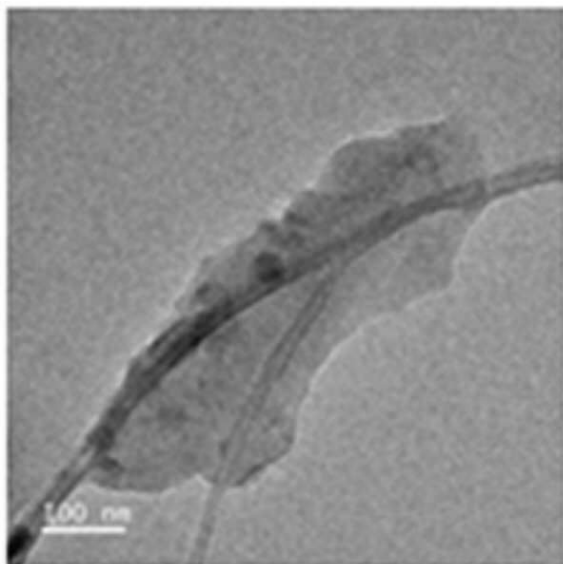




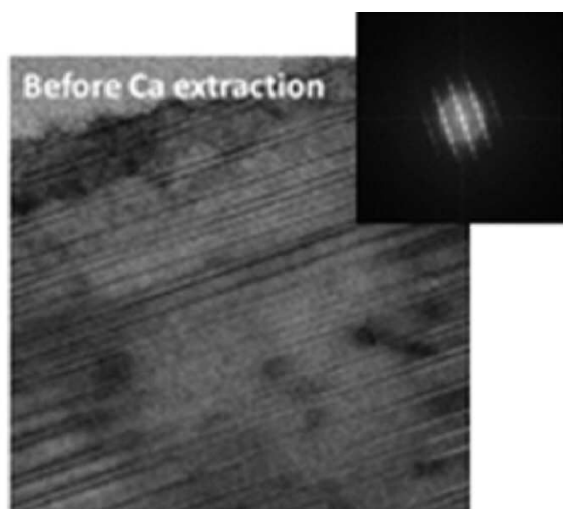
도면4c



도면5a

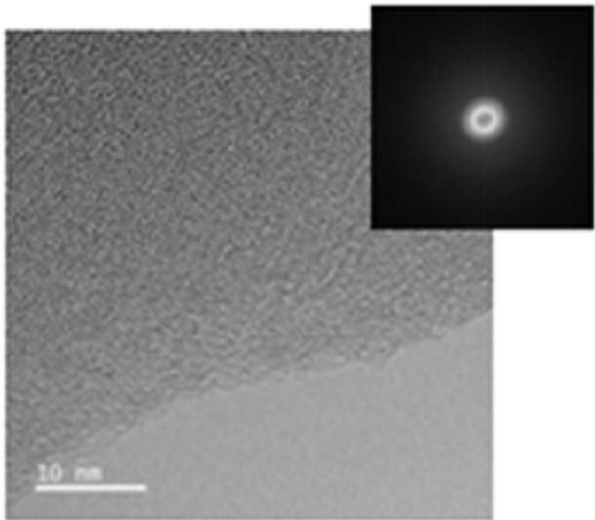


도면5b

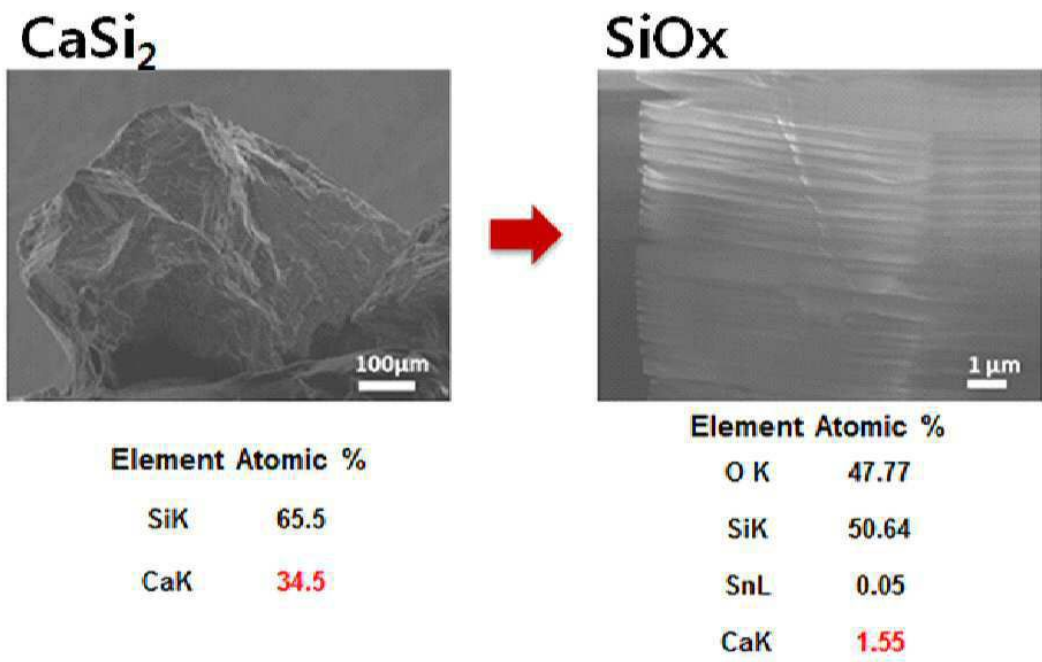




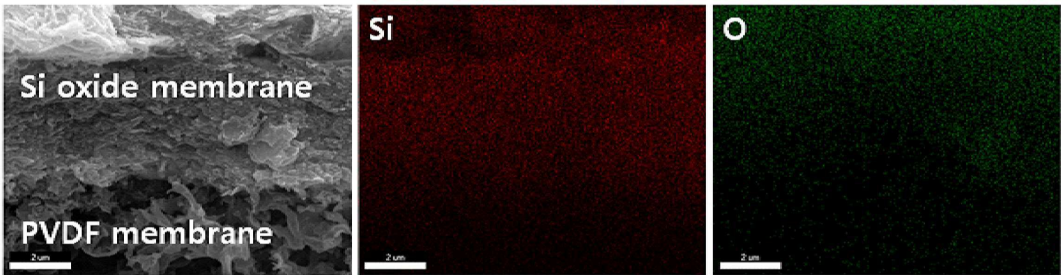
도면5c



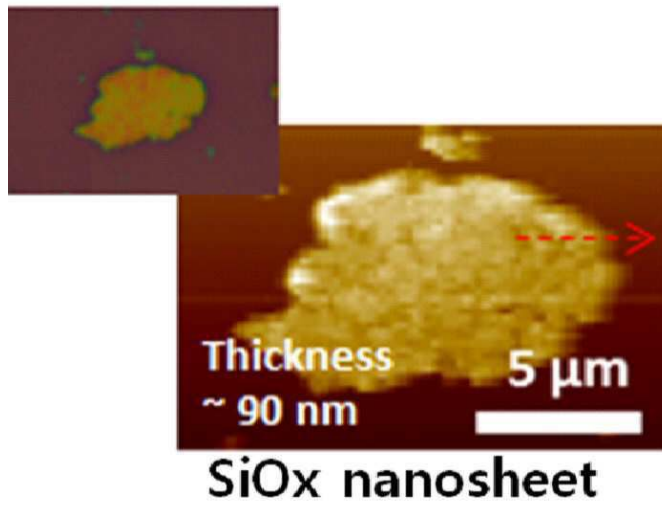
도면6a



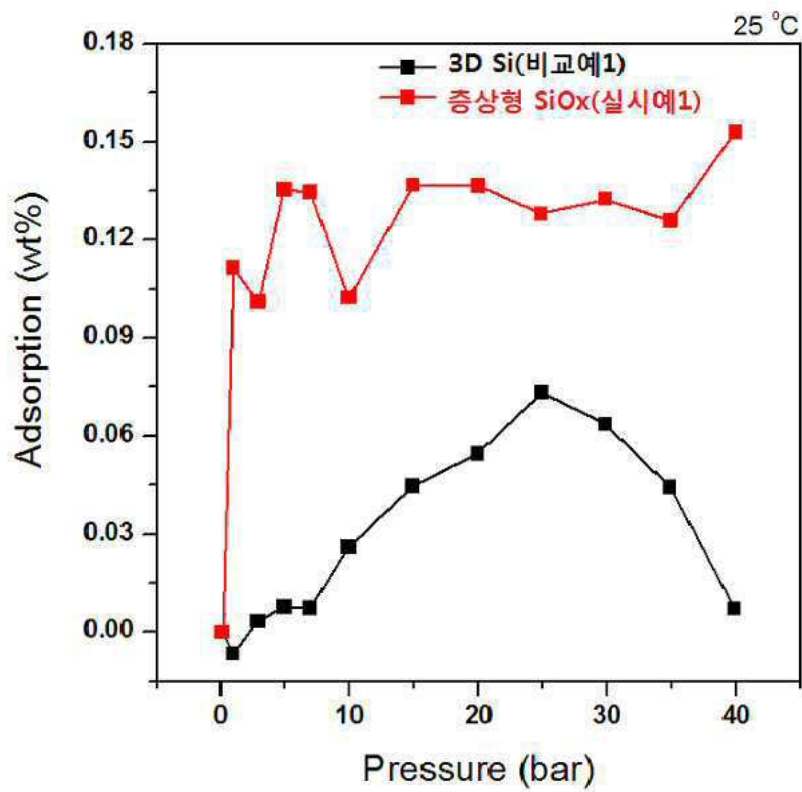
도면6b



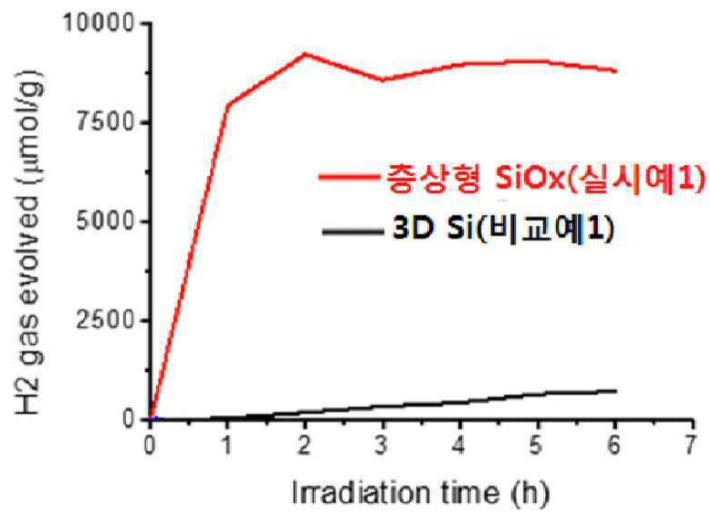
도면7



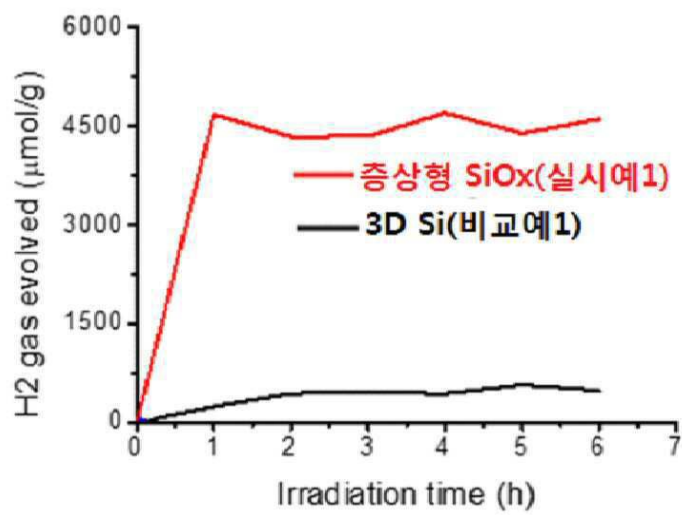
도면8



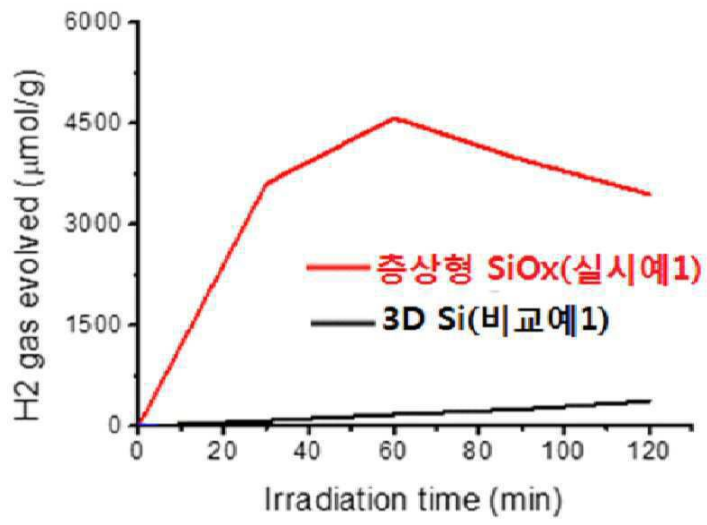
도면9a



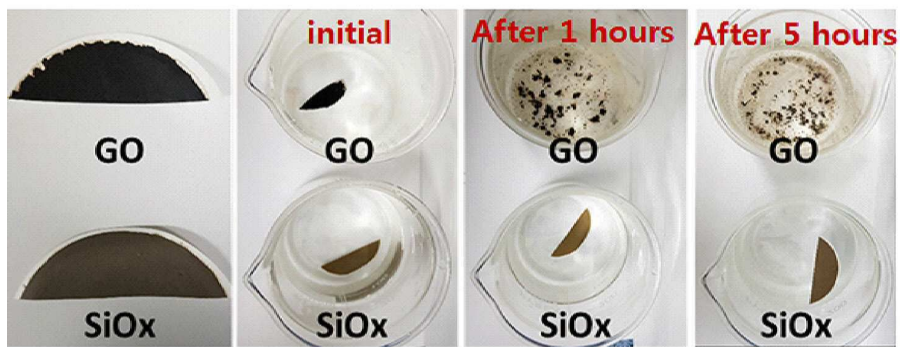
도면9b



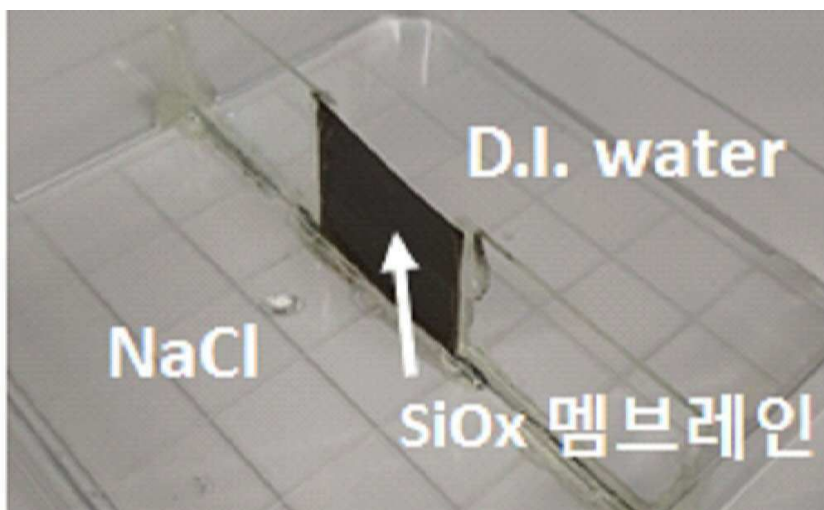
도면9c



도면10



도면11



도면12

