(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0139488
(43) 공개일자 2022년10월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 251/30 (2006.01) *B01J 23/22* (2006.01)
B01J 23/28 (2006.01) *B01J 23/30* (2006.01)
B01J 27/24 (2006.01) *B01J 35/00* (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) *B01J 35/10* (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07D 251/30 (2013.01)
B01J 23/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0045141
(22) 출원일자 2021년04월07일
심사청구일자 2021년04월07일

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
이병규
울산광역시 남구 문수로335번길 27, 102-1604(옥동, 롯데인벤스로얄)
밀라드 조르샤바니
울산광역시 남구 문수로410번길 48(신정동)
(74) 대리인
특허법인다나

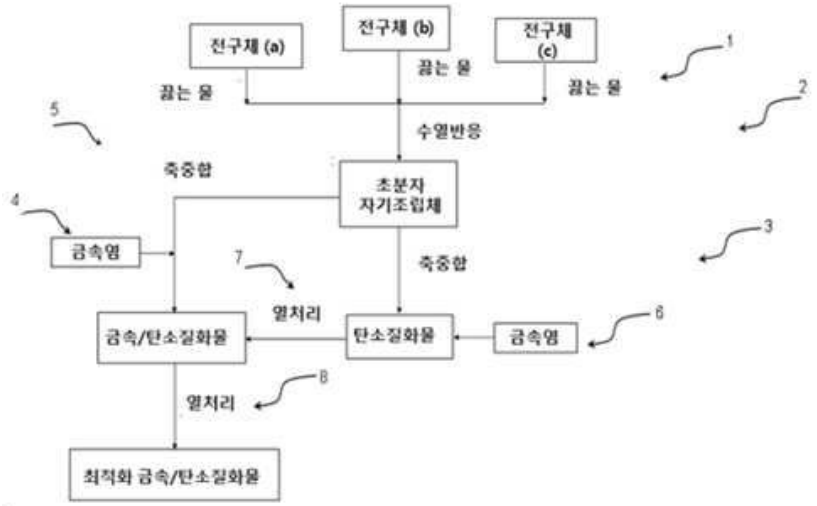
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **신규한 초분자 자기조립체, 이를 이용한 탄소 질화물 및 광촉매, 이들의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 신규한 초분자 자기조립체, 이를 이용한 탄소 질화물 및 광촉매, 및 이들의 제조방법에 관한 것으로, 2 이상의 질소함유 화합물이 서로 수소 결합하여 형성된 복수의 복합체 단위; 및 상기 복수의 복합체 단위를 수소 결합으로 연결하는 링커 단위를 포함하고, 상기 질소함유 화합물 및 링커 단위는 각각 독립적으로 -NH기 및 상기 -NH기와 수소결합 가능하고, N, S 및 O로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 초분자 자기조립체를 이용함으로써, 높은 N-C=N 결합 비율을 가지는 탄소 질화물, 가시광선 하에서 광촉매 활성이 우수한 광촉매 및 이들의 제조방법을 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 23/28 (2013.01)
B01J 23/30 (2013.01)
B01J 27/24 (2013.01)
B01J 35/004 (2013.01)
B01J 35/023 (2013.01)
B01J 35/1019 (2013.01)
B01J 35/1061 (2013.01)
B01J 35/1066 (2013.01)
B01J 37/0018 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711122513
과제번호 2019H1D3A1A01070060
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 국제연구인력교류(R&D)
연구과제명 태양광 조사와 카본질화물에 기초한 차세대 광촉매의 설계와 개발을 통한 신재생에너지의 생산연구
기 여 율 1/2
과제수행기관명 울산대학교
연구기간 2021.01.01 ~ 2021.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711110252
과제번호 2019R1A2C2085250
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명 Host-Guest Heterojunction 광촉매 시스템 개발 및 응용: 실내공기 중 탄소성 미세먼지, 전구체 및 바이오에어로졸의 광촉매 분해와 온실가스의 태양연료로 전환
기 여 율 1/2
과제수행기관명 울산대학교
연구기간 2021.03.01 ~ 2022.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

2 이상의 질소함유 화합물이 서로 수소 결합하여 형성된 복수의 복합체 단위; 및

상기 복수의 복합체 단위를 수소 결합으로 연결하는 링커 단위를 포함하고,

상기 질소함유 화합물 및 링커 단위는 각각 독립적으로

-NH기 및

상기 -NH기와 수소결합 가능하고, N, S 및 O로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 초분자 자기조립체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 질소함유 화합물 중 적어도 하나는 S 또는 O를 포함하되, 상기 링커 단위에 포함되는 헤테로원자와는 상이한 초분자 자기조립체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 질소함유 화합물은 -NH기와 N을 가지는 제1질소함유화합물과, -NH기와 O를 가지는 제2질소함유화합물을 포함하고,

상기 링커는 -NH기와 S을 포함하는 화합물을 포함하는 초분자 자기조립체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 복수의 복합체는 1,3,5-트리아진(1,3,5-triazine) 골격 및 1,3,5-트리아지네인(1,3,5-triazinane) 골격을 포함하는 초분자 자기조립체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 링커는 티오우레아, 티오우레아 이합체 또는 이들의 조합을 포함하는 초분자 자기조립체.

청구항 6

제1항에 있어서,

CuKα선을 이용한 X선 회절 측정 시 2Θ=10.8° ±0.4° , 11.8° ±0.4° , 28.1° ±0.4° 또는 33.2° ±0.4° 에서 피크를 나타내는 초분자 자기조립체.

청구항 7

제1항에 있어서,

FT-IR 측정 시 1084±20cm^{-1}에서 피크를 나타내는 초분자 자기조립체.

청구항 8

전구체를 이용하여 수열반응으로 초분자 자기조립체를 제조하는 초분자 자기조립체의 제조방법으로서,

상기 전구체는,

-NH기를 가지는 질소함유 화합물; 및

상기 -NH기와 수소결합 가능하고, N, S 및 O로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 가지는 화합물을 포함하는 초분자 자기조립체의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

전구체는 하기 (a) 내지 (c)를 포함하는 초분자 자기조립체의 제조방법:

(a) 질소 원자를 2 내지 6개 포함하는 화합물;

(b) 질소 원자를 2 내지 4개 포함하고, 산소 원자를 1개 이상 포함하는 화합물; 및

(c) 질소 원자를 1개 이상 포함하고, 황 원자를 1개 이상 포함하는 화합물.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 (a) 또는 (b)와 (c)의 몰비는 1:0.2 내지 1:2인 초분자 자기조립체의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 수열반응은 용매에 전구체를 용해시킨 후 60℃ 내지 180℃에서 1 내지 12 시간 동안 수행되는 것인 초분자 자기조립체의 제조방법.

청구항 12

헵타진(Heptazine) 골격을 포함하는 탄소 질화물로서,

C 1s X선 광전자 분광(XPS) 분석시, C-C 결합에너지를 나타내는 피크가 284.8±1eV에서 존재하고, N-C=N 결합을 나타내는 피크가 288.1±1eV에서 존재하며, 284.8±1eV에서 나타나는 가장 큰 피크 값을 I_1, 288.1±1eV에서 나타나는 가장 큰 피크 값을 I_2라 할 때, I_2/I_1가 2 이상인 탄소 질화물.

청구항 13

제12항에 있어서,

밴드갭 에너지가 2.7eV 내지 3.0eV 이하인 탄소 질화물.

청구항 14

제1항의 초분자 자기조립체를 축중합 및 열처리하여 탄소 질화물을 제조하는 탄소 질화물의 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 축중합은 500℃ 내지 600℃에서 2 시간 내지 5 시간 동안 수행되는 것인 탄소 질화물의 제조방법.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 열처리는 450℃ 내지 550℃에서 1 시간 내지 5 시간 동안 수행되는 것인 탄소 질화물의 제조방법.

청구항 17

제12항의 탄소 질화물; 및

상기 탄소 질화물의 표면 및/또는 내부에 형성된 금속 산화물을 포함하는 광촉매.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 금속 산화물은 텅스텐, 바나듐 및 몰리브덴에서 선택된 적어도 하나의 금속 산화물인 광촉매.

청구항 19

제17항에 있어서,

기공 크기가 30nm 이상이고, 기공 부피가 0.3cm^3/g 이상이며, BET 비표면적이 100m^2/g 이상인 광촉매.

청구항 20

초분자 자기조립체를 축중합하는 단계; 및

축중합된 자기조립체를 열처리하는 단계를 포함하되,

상기 축중합하는 단계는 금속함유 전구체와 자기 조립체를 용매에 분산하여 축중합하고, 또는

상기 열처리하는 단계에서 금속함유 전구체와 축중합된 자기조립체를 용매에 분산하여 열처리하는 광촉매의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 신규한 초분자 자기조립체, 이를 이용한 탄소 질화물 및 광촉매, 및 이들의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 급증하는 인구와 도시화로 인한 물 부족 및 환경 문제는 전 세계적으로 주요 관심사가 되었다. 폐수의 재사용은 이러한 물 부족 및 환경 문제를 해결하고, 농업 및 산업 활동에 수원을 공급하기 위한 유용한 방법 중 하나이다. 폐수 재사용의 주요한 관심사는 처리 비용이 많이 드는 잔류 유기 화합물을 제거하는 것이다. 특히, 의약품과 같이 안정한 방향족 유기 화합물은 폐수의 주요 오염 물질로 간주되고 있는데, 예를 들어, 인간과 동물의 약품으로 이용되는 테트라사이클린은 지표수에서 자주 검출되고 있으며, 각종 유기 염료는 종이, 섬유, 화장품, 인쇄 및 가죽 산업과 같은 다양한 분야에서 사용되고 있다. 이러한 유기 화합물은 생물학적으로 분해가 어려우며, 잠재적으로 독성을 가지고 있다.

[0004] 고도산화공정(Advanced oxidative processes, AOP)은 물에서 난해성 유기 화합물을 제거하는 유망한 방법으로 최근 관심이 증대되고 있다. 일반적으로 AOP는 수중 오염 물질 및 미생물과 반응성이 높은 ·OH 또는 $\cdot O_2^-$ 와 같은 활성종(라디칼)을 생성하는 것으로 알려져 있다.

[0005] 다양한 AOP 중에서 광촉매는 유기 오염 물질을 태양 에너지를 활용하여 제거할 수 있다. 광촉매가 밴드갭 이상의 에너지로 광자를 흡수하면 가전자대에서 전도대까지 여기된 전자를 얻을 수 있고, 여기된 전자에 의해 양공이 형성된다. 여기된 전자는 O_2 및 H_2O 분자에 의해 포획되어 전술한 라디칼을 생성한다. 생성된 라디칼은 일련의 산화/환원 반응을 통하여 유기 오염 물질을 분해한다.

[0006] 반도체 광촉매 중 하나인 이산화티타늄(TiO_2)은 폐수 처리에 널리 사용되고 있으며, TiO_2는 높은 광촉매 활성, 가용성, 무독성 및 높은 안정성과 같은 특성을 가지고 있다고 보고되었다. 다만, TiO_2는 3.0eV(루틸) 및 3.2eV(아나타제)와 같이 넓은 밴드갭으로 인해 광촉매 활성이 제한적이다. 이는 햇빛의 3 내지 5% 만을 흡수 할 수 있는 것으로, 가시광선 하에서 응용이 제한적일 수 밖에 없다(특허문헌 1). 또한, 액상에 현탁된 TiO_2 입자의 후분리(post-separation)는 슬러리 상태의 미세 입자로 인해 어려움이 있으며, 다공성 반응성 표면에 광촉매를 담지하는 기술은 폐수 처리에서 사용하기에는 많은 비용을 필요로 한다(특허문헌 2).

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 미국 특허출원공개공보 2012-0171079 A1

(특허문헌 0002) 미국 특허출원공개공보 2010-0105549 A1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 신규한 초분자 자기조립체, 이를 이용하여 높은 N-C=N 결합 비율을 가지는 탄소 질화물, 가시광선 하에서 광촉매 활성이 우수한 광촉매 및 이들의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 2 이상의 질소함유 화합물이 서로 수소 결합하여 형성된 복수의 복합체 단위; 및 상기 복수의 복합체 단위를 수소 결합으로 연결하는 링커 단위를 포함하고, 상기 질소함유 화합물 및 링커 단위는 각각 독립적으로

-NH기 및 상기 -NH기와 수소결합 가능하고, N, S 및 O로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 초분자 자기조립체를 제공한다.

[0012] 또한, 본 발명은 전구체를 이용하여 수열반응으로 초분자 자기조립체를 제조하는 초분자 자기조립체의 제조방법으로서,

[0013] 상기 전구체는, -NH기를 가지는 질소함유 화합물; 및 상기 -NH기와 수소결합 가능하고, N, S 및 O로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 가지는 화합물을 포함하는 초분자 자기조립체의 제조방법을 제공한다.

[0014] 또한, 본 발명은 헵타진(Heptazine) 골격을 포함하는 탄소 질화물로서, C 1s X선 광전자 분광(XPS) 분석시, C-C 결합에너지를 나타내는 피크가 284.8±1eV에서 존재하고, N-C=N 결합을 나타내는 피크가 288.1±1eV에서 존재하며, 284.8±1eV에서 나타나는 가장 큰 피크 값을 I_1, 288.1±1eV에서 나타나는 가장 큰 피크 값을 I_2라 할 때, I_2/I_1가 2 이상인 탄소 질화물을 제공한다.

[0015] 또한, 본 발명은 전술한 초분자 자기조립체를 축중합 및 열처리하여 탄소 질화물을 제조하는 탄소 질화물의 제조방법을 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명은 전술한 탄소 질화물 및 상기 탄소 질화물의 표면 및/또는 내부에 형성된 금속 산화물을 포함하는 광촉매를 제공한다.

[0017] 또한, 본 발명은 전술한 초분자 자기조립체를 축중합하는 단계 및 축중합된 자기조립체를 열처리하는 단계를 포함하되, 상기 축중합하는 단계는 금속함유 전구체와 자기 조립체를 용매에 분산하여 축중합하고, 또는 상기 열처리하는 단계에서 금속함유 전구체와 축중합된 자기조립체를 용매에 분산하여 열처리하는 광촉매의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명은 신규한 초분자 자기조립체를 이용함으로써, 높은 N-C=N 및/또는 C-N=C 결합 비율을 가지는 탄소 질화물을 제공하고, 가시광선 하에서 광촉매 활성이 우수한 광촉매를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명에 따른 광촉매 합성방법을 나타낸 개략도이다.

도 2a는 초분자 자기조립체의 개념도이다.

도 2b는 전구체의 몰비(멜라민, 시아누르산, 티오우레아)에 따른 초분자 자기조립체의 SEM 이미지이다.

도 3은 제조예 및 비교예 1 내지 3의 X-선 회절(XRD) 스펙트럼(a) 및 푸리에 변환 적외선 분광(FT-IR) 스펙트럼(b)이다.

도 4는 제조예 및 비교예 1 내지 3의 푸리에 변환 적외선 분광(FT-IR) 스펙트럼(b) 중 황(S) 영역의 확대도이다.

도 5는 실시예 1 및 비교예 4의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지이다.

도 6은 실시예 1의 투과 전자 현미경(TEM) 이미지이다.

도 7은 실시예 1, 비교예 4 및 비교예 5의 푸리에 변환 적외선 분광(FT-IR) 스펙트럼이다.

도 8은 실시예 1, 비교예 4 및 비교예 5의 C 1s(a) 및 N 1s(b)의 고해상도 X 선 광전자 분광법(XPS) 스펙트럼이다.

도 9는 실시예 1, 비교예 4 및 비교예 5의 확산 반사 분광법(DRS) 스펙트럼(a) 및 Tauc 플롯(b)이다.

도 10은 실시예 2, 비교예 4, 비교예 6 및 비교예 7의 X-선 회절(XRD) 스펙트럼이다.

도 11은 실시예 2 의 투과 전자 현미경(TEM) 이미지이다.

도 12는 실시예 2, 비교예 4 및 비교예6의 C 1s(a) 및 N 1s(b)의 고해상도 X 선 광전자 분광법(XPS) 스펙트럼이다.

도 13은 실시예 2, 비교예 4 및 비교예6의 확산 반사 분광법(DRS) 스펙트럼(a) 및 Tauc 플롯(b)이다.

도 14는 수용액 상에 12 mg/L의 농도로 존재하는 로다민 B의 광촉매 분해에서 실시예 1 내지 실시예 4, 비교예 4 및 비교예 5의 광촉매 활성(a) 및 반응 속도 상수 플롯(b)을 나타내는 그래프이다.

도 15는 수용액 상에 20mg/L의 농도로 존재하는 테트라사이클린의 광촉매 분해에서 실시예 1 내지 실시예 4, 비교예 4 및 비교예 5의 광촉매 활성(a) 및 반응 속도 상수 플롯(b)을 나타내는 그래프이다.

도 16은 실시예 2의 테트라사이클린 광분해의 액체 크로마토그래피-질량 분광법(LC-MS) 크로마토그램 및 관련 중간체이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 구체적으로 설명하고자 한다.

[0023] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0024] 본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0025] 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형 예들이 있을 수 있다.

[0027] 탄소 질화물은 탄소와 질소가 교대로 공유결합을 형성하고 있는 이원화합물로서, 본 발명의 탄소 질화물은 π-공액(π-conjugated) 전자 구조로 이어지는 헵타진 단위에 sp^2-하이브리드 탄소 및 질소 원자가 존재하는 고체상 및 이를 포함하는 정형화 되지 않은, 다양한 크기와 구조를 가지는 고분자 물질을 포함한다.

[0028] 종래 벌크 탄소 질화물은 낮은 표면적과 광에 의해 여기된 전자-정공 쌍의 빠른 재결합으로 인해 광촉매 활성이 낮은 문제가 있었으나, 본 발명은 신규한 초분자 자기조립체의 축중합을 통해 보다 응축된 탄소 질화물을 제공하며, 더 나아가 탄소 질화물과 금속 사이의 이종 접합(heterojuntion)을 형성하여 보다 넓은 광 흡수 범위 및 우수한 산화/환원 반응성을 가지는 광촉매를 제공할 수 있다.

[0029] 상기 초분자 자기조립체는 평형 조건에서 수소 결합, 이온 결합 및 반데르발스 힘과 같은 분자간 힘을 통해 분자들이 모여 결합된 분자의 안정적인 응집체이다. 수소(H), 질소(N), 황(S) 또는 산소(O) 원자를 가진 출발 물질은 다중 수소 결합을 형성하며 새로운 물리적 특성을 가진 탄소 질화물의 신규한 출발 물질이 될 수 있다.

[0030] 본 발명은 2 이상의 질소함유 화합물이 서로 수소 결합하여 형성된 복수의 복합체 단위 및 상기 복수의 복합체 단위를 수소 결합으로 연결하는 링커 단위를 포함하는 초분자 자기조립체를 제공한다.

[0031] 상기 질소함유 화합물 및 링커 단위는 각각 독립적으로 -NH기 및 상기 -NH기와 수소결합 가능하고, N, S 및 O로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함할 수 있다.

[0032] 상기 질소함유 화합물은 -NH기를 포함하며, 질소함유 화합물 중 적어도 하나는 S 또는 O를 포함하되, 상기 링커 단위에 포함되는 헤테로원자와는 상이할 수 있다.

[0033] 구체적으로, 상기 질소함유 화합물은 -NH기와 N을 가지는 제1질소함유화합물과, -NH기와 O를 가지는 제2질소함유화합물을 포함할 수 있다. 또한, 상기 질소함유 화합물은 C-N의 단일결합, 이중결합 또는 3중 결합을 포함할 수 있다.

[0034] 상기 2 이상의 질소함유 화합물이 서로 수소 결합하여 형성된 복수의 복합체 단위는 1,3,5-트리아진(1,3,5-

triazine) 골격 또는 헵타진(Heptazine) 골격을 포함할 수 있다. 또한, 상기 복수의 복합체는 1,3,5-트리아지네인(1,3,5-triazinane) 골격을 더 포함할 수 있다. 상기 1,3,5-트리아진(1,3,5-triazine) 골격은 1,3,5-트리아진 및 1,3,5-트리아진의 유도체를 포함하며, 상기 헵타진 골격은 헵타진 및 헵타진 유도체를 포함하고, 상기 1,3,5-트리아지네인 골격은 1,3,5-트리아지네인 및 1,3,5-트리아지네인 유도체를 포함한다. 상기 1,3,5-트리아진의 유도체는 1,3,5-트리아진-2,4,6-트리아민(1,3,5-triazine-2,4,6-triamine) 또는 1,3,5-트리아진-2,4,6-트리올(1,3,5-triazine-2,4,6-triol) 일 수 있다.

[0035] 또한, 상기 복합체 단위는 멜라민과 시아누레이트가 수소 결합으로 결합된 멜라민-시아누레이트(melamine cyanurate) 복합체일 수 있다.

[0036] 상기 복합체 단위는 동일한 평면상에 형성되는 2차원 구조일 수 있다.

[0037] 상기 링커 단위는 상기 복수의 복합체 단위의 -NH기와 수소결합 가능하고, N, S 및 O로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 링커는 -NH기와 S을 포함하는 화합물을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 링커는 티오우레아, 티오우레아 이합체 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0038] 상기 링커는 헤테로원자, 구체적으로는 S를 포함함으로써, 상기 복합체 단위 내부에 형성되지 않고, 상기 복수의 복합체 단위를 수소 결합으로 서로 연결할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 링커는 2차원 구조의 복수의 복합체 단위를 수소 결합으로 서로 연결함으로써, 초분자 자기조립체는 3차원 구조를 형성할 수 있다. 이때, 3차원 구조로 형성된 초분자 자기조립체는 육각기둥 또는 육방정계 형상을 가질 수 있다. 상기 육각기둥 또는 육방정계 형상은 두께 방향의 길이가 0.1um 내지 2um이고, 길이 방향으로 길이가 0.1um 내지 20um일 수 있다.

[0039] 상기 초분자 자기조립체는 CuKα선을 이용한 X선 회절(XRD) 측정 시 2Θ=10.8° ±0.4°, 11.8° ±0.4°, 21.9° ±0.4°, 28.1° ±0.4° 또는 33.2° ±0.4° 에서 피크를 나타낼 수 있다. 구체적으로, 초분자 자기조립체는 CuKα선을 이용한 X선 회절(XRD) 측정 시 2Θ=10.8° ±0.2°, 11.8° ±0.2°, 21.9° ±0.2°, 28.1° ±0.2° 또는 33.2° ±0.2° 에서 피크를 나타낼 수 있다. 이러한 피크는 상기 각각의 제1질소함유화합물, 제2질소함유화합물 및 링커의 X-선 회절 측정에서는 나타나지 않을 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 초분자 자기조립체는 상기 각각의 제1질소함유화합물, 제2질소함유화합물 및 링커가 수소 결합에 의하여 새로운 배향을 가지는 신규한 초분자 자기조립체임을 알 수 있다.

[0040] 또한, 상기 초분자 자기조립체는 푸리에 변환 적외선 분광(FT-IR) 측정 시 1086±10cm^{-1}에서 피크를 나타낼 수 있으며, 구체적으로, 1086±5cm^{-1}, 1086±1cm^{-1} 또는 1086±0.5cm^{-1}에서 피크를 나타낼 수 있다. 상기 피크는 C=S 신축 진동을 나타내는 피크로서, 상기 초분자 자기조립체가 S를 포함하고 있음을 알 수 있다.

[0042] 또한, 본 발명은 전구체를 이용하여 수열반응으로 초분자 자기조립체를 제조하는 초분자 자기조립체의 제조방법으로서, 상기 전구체는, -NH기를 가지는 질소함유 화합물 및 상기 -NH기와 수소결합 가능하고, N, S 및 O로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 가지는 화합물을 포함하는 초분자 자기조립체의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0043] 구체적으로, 상기 전구체는 하기 (a) 내지 (c)를 포함할 수 있다.

[0044] (a) 질소 원자를 2 내지 6개 포함하는 화합물;

[0045] (b) 질소 원자를 2 내지 4개 포함하고, 산소 원자를 1개 이상 포함하는 화합물; 및

[0046] (c) 질소 원자를 1개 이상 포함하고, 황 원자를 1개 이상 포함하는 화합물.

[0047] 상기 (a)는, 예를 들어 멜라민(melamine), 디시안디아미드(dicyandiamide), 시안아미드(cyanamide), 시아누르산(cyanuric acid), 요소(urea), 티오우레아(thiourea) 또는 암모늄티오시아네이트(ammonium thiocyanate)일 수 있다.

[0048] 상기 (b)는 예를 들어, 시아누르산 또는 요소일 수 있다.

[0049] 상기 (c)는 예를 들어, 티오우레아 또는 암모늄티오시아네이트일 수 있다.

[0050] 상기 (a) 내지 (c)를 포함하는 경우, 수소 결합 등에 의해 형성된 초분자 자기조립체가 형성된다.

[0051] 이때, 상기 (a) 또는 (b)와 (c)의 몰비((a):(c) 또는 (b):(c))는 1:0.2 내지 1:2일 수 있으며, 예를 들어, 상기 몰비는 1:0.5 내지 1:1.5, 1:0.5 내지 1:1.3 또는 1:0.8 내지 1:1.3일 수 있다. 상기 몰비를 가지는 경우, 육각기둥 또는 육방정계 형상의 균일한 초분자 자기조립체가 형성될 수 있다.

[0052] 도 1을 참조하면, 상기 수열반응 전 전구체를 용매에 각각 용해시킬 수 있으며(단계 1), 상기 용매는 물을 이용할 수 있고, 이때 용매는 10 ml/g 내지 30ml/g 사용할 수 있다. 즉, 전구체를 물에 용해시켜 60℃ 내지 140℃에서 5 내지 30분 교반하여 용액을 형성할 수 있다.

[0053] 상기 수열반응(도 1의 단계 2에 해당)은 상기 각가의 용액을 반응기에 옮긴 후 60℃ 내지 180℃ 또는 80℃ 내지 120℃에서 1 내지 12 시간 또는 4 내지 8시간 동안 수행되는 것일 수 있다. 상기 수열반응 후에 반응물을 분쇄, 세척 및 건조할 수 있다.

[0055] 또한, 본 발명은 헵타진(Heptazine) 골격을 포함하는 탄소 질화물을 제공한다. 상기 탄소 질화물은 전술한 초분자 자기조립체를 이용하여 제조될 수 있다. 구체적으로, 전술한 초분자 자기조립체를 축중합(polycondensation) 및 열처리하여 탄소 질화물을 제조할 수 있다.

[0056] 상기 축중합은 500℃ 내지 600℃에서 2시간 내지 5시간 동안 수행되는 것일 수 있다. 구체적으로 상기 축중합은 500℃ 내지 560℃ 또는 520℃ 내지 550℃의 온도에서, 공기 또는 질소(N_2) 분위기 하에서, 2시간 내지 4시간 수행될 수 있다.

[0057] 또한, 상기 열처리는 450℃ 내지 550℃ 또는 500℃ 내지 550℃에서 1시간 내지 5시간 또는 2시간 내지 4시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

[0058] 상기 탄소 질화물은 C 1s X선 광전자 분광(XPS) 분석시, C-C 결합에너지를 나타내는 피크가 284.8±1eV에서 존재하고, N-C=N 결합을 나타내는 피크가 288.1±1eV에서 존재하며, 284.8±1eV에서 나타나는 가장 큰 피크 값을 I_1, 288.1±1eV에서 나타나는 가장 큰 피크 값을 I_2라 할 때, I_2/I_1가 2 이상일 수 있으며, 예를 들어, I_2/I_1가 3 이상, I_2/I_1가 4 이상, I_2/I_1가 5 이상, 또는 I_2/I_1가 7 이상일 수 있다.

[0059] 본 발명에 따른 탄소 질화물은 전술한 초분자 자기조립체를 이용하여, 특정 조건에서 축중합 및 열처리를 실시함으로써, 상기와 같이 N-C=N 결합 비율이 높은 고 응축된 탄소 질화물을 제공할 수 있다.

[0060] 또한, 상기 탄소 질화물은 N 1s X선 광전자 분광(XPS) 분석시, $-N-(C)_3$ 결합에너지를 나타내는 피크가 398.7±0.1eV에서 존재하고, C-N=C 결합을 나타내는 피크가 399.1±0.1eV에서 존재하며, -N-H 결합 에너지를 나타내는 피크가 401.0±0.1eV에서 존재하고, 398.7±0.1eV에서 나타나는 가장 큰 피크 값을 I_3, 399.1±0.1eV에서 나타나는 가장 큰 피크 값을 I_4라 할 때, I_4/I_3가 2 이상일 수 있으며, 예를 들어, I_4/I_3가 2 이상, I_4/I_3가 2.5 이상, I_4/I_3가 2.8 이상 또는 I_4/I_3가 3 이상일 수 있다.

[0061] 본 발명에 따른 탄소 질화물은 전술한 초분자 자기조립체를 이용하여, 특정 조건에서 축중합 및 열처리를 실시함으로써, 상기와 같이 C-N=C 결합 비율이 높은 고 응축된 탄소 질화물을 제공할 수 있다.

[0062] 또한, 상기 탄소 질화물은 밴드갭 에너지가 2.7eV 내지 3.0eV 이하일 수 있다. 상기와 같은 밴드갭 에너지는 전술한 초분자 자기조립체를 이용하여, 특정 조건에서 축중합 및 열처리를 실시함으로써, N-C=N 결합 비율 및 C-N=C 결합 비율이 높은 것에 기인할 수 있다. 상기와 같은 밴드갭 에너지를 가짐으로써, 가시광선에 대한 광 흡수율이 우수할 수 있다.

[0063] 상기 탄소 질화물은 DRS(Diffuse Reflectance Spectroscopy)를 이용한 광학적 특성 측정 시 200 내지 790 nm 범위의 스펙트럼에서 강한 광 흡수를 나타낼 수 있다.

[0065] 또한, 본 발명은 전술한 탄소 질화물 및 상기 탄소 질화물의 표면 및/또는 내부에 형성된 금속 산화물을 포함하는 광촉매를 제공한다.

[0066] 상기 금속산화물은 텅스텐(W), 바나듐(V) 및 몰리브덴(Mo)에서 선택된 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속산화물일 수 있다.

[0067] 상기 광촉매는 전술한 초분자 자기조립체를 용매에 분산하고 금속 함유 전구체를 첨가(도 1의 단계 4에 해당)한 후 축중합(도 1의 단계 5) 및 열처리(도 1의 단계 8에 해당)하는 방법으로 광촉매를 제조하거나, 전술한 초분자 자기조립체를 축중합(도 1의 단계 3에 해당)한 후, 용매에 분산하고 금속 함유 전구체를 첨가(도 1의 단계 6에 해당)하여 열처리(도 1의 단계 7에 해당)하여 광촉매를 제조할 수 있다.

[0068] 상기 금속 함유 전구체는 금속염일 수 있고, 예를 들어, 텅스텐산암모늄(VI) (ammonium tungstate(IV)), 몰리브덴산암모늄4수화물 (ammonium molybdate tetrahydrate) 또는 바나듐산 암모늄(V) (ammonium vanadate(V))일 수 있다.

[0069] 구체적으로, 상기 금속이 텅스텐인 경우, 전술한 초분자 자기조립체를 용매에 분산하고 금속 함유 전구체를 첨가한 후 축중합 및 열처리하는 방법으로 광촉매를 제조할 수 있으며, 이때, 상기 금속은 초분자 자기조립체 100 중량부를 기준으로 0.01 내지 5 중량부 포함할 수 있다. 금속이 상기 범위를 만족하는 경우, 적당한 밴드갭 범위를 가지면서도 가시광선 하에서 폐수 처리에 적합한 광촉매 활성을 가질 수 있다. 상기 축중합 및 열처리는 전술한 반응 조건을 이용할 수 있다.

[0070] 또한, 상기 금속이 바나듐 또는 몰리브덴인 경우, 전술한 초분자 자기조립체를 축중합한 후, 용매에 분산하고 금속 함유 전구체를 첨가하여 열처리하여 광촉매를 제조할 수 있으며, 이때, 상기 금속은 축중합된 초분자 자기조립체 100 중량부를 기준으로 1 내지 20 중량부 포함할 수 있다. 금속이 상기 범위를 만족하는 경우, 적당한 밴드갭 범위를 가지면서도 가시광선 하에서 폐수 처리에 적합한 광촉매 활성을 가질 수 있다. 상기 축중합은 전술한 반응 조건을 이용할 수 있으며, 상기 열처리는 450℃ 내지 550℃의 온도에서 5분 내지 60분의 시간으로 수행할 수 있다.

[0071] 상기 제조방법에 의해 제조된 광촉매는 탄소 질화물과 금속 또는 금속 산화물 사이에 이종 접합(heterojunction)을 형성하여 많은 수의 전자-정공 쌍을 제공할 수 있다. 이러한 이종 접합은 유기 화합물과 반응할 수 있는 더 많은 활성종(라디칼 등)을 생성할 수 있으며, 광 흡수 범위를 넓힐 수 있고, 산화/환원 반응을 향상시켜 광촉매 활성을 높일 수 있다.

[0072] 상기 광촉매는 평균 직경이 5 내지 100nm일 수 있으며, 예를 들어, 5 내지 50nm, 5 내지 30nm 또는 5 내지 20nm일 수 있다. 또한, 기공 크기가 30nm 이상 또는 30nm 내지 80nm이고, 기공 부피가 0.3cm^3/g 이상 또는 0.3cm^3/g 내지 0.8cm^3/g 이며, BET 비표면적이 100m^2/g 이상 또는 100m^2/g 내지 150m^2/g일 수 있다.

[0073] 상기 광촉매는 C 1s X선 광전자 분광(XPS) 분석시, C-C 결합에너지를 나타내는 피크가 284.8±1eV에서 존재하고, N-C=N 결합을 나타내는 피크가 288.1±1eV에서 존재하며, 284.8±1eV에서 나타나는 가장 큰 피크 값을 I_1, 288.1±1eV에서 나타나는 가장 큰 피크 값을 I_2라 할 때, I_2/I_1가 2 이상일 수 있으며, 예를 들어, I_2/I_1가 3 이상, I_2/I_1가 4 이상, I_2/I_1가 5 이상, 또는 I_2/I_1가 7 이상일 수 있다.

[0074] 본 발명에 따른 광촉매는 전술한 초분자 자기조립체 및 금속염을 이용하여, 특정 조건에서 축중합 및 열처리를 실시함으로써, 이들의 이종 접합을 형성하여 상기와 같이 N-C=N 결합 비율이 높고 광촉매활성이 우수한 광촉매를 제공할 수 있다.

[0075] 또한, 상기 광촉매는 N 1s X선 광전자 분광(XPS) 분석시, $-N-(C)_3$ 결합에너지를 나타내는 피크가 398.7±0.1eV에서 존재하고, C-N=C 결합을 나타내는 피크가 399.1±0.1eV에서 존재하며, -N-H 결합 에너지를 나타내는 피크가 401.0±0.1eV에서 존재하고, 398.7±0.1eV에서 나타나는 가장 큰 피크 값을 I_3, 399.1±0.1eV에서 나타나는 가장 큰 피크 값을 I_4라 할 때, I_4/I_3가 2 이상일 수 있으며, 예를 들어, I_4/I_3가 2 이상, I_4/I_3가 2.5 이상, I_4/I_3가 2.8 이상 또는 I_4/I_3가 3 이상일 수 있다.

[0076] 본 발명에 따른 광촉매는 전술한 초분자 자기조립체 및 금속염을 이용하여, 특정 조건에서 축중합 및 열처리를 실시함으로써, 이들의 이종 접합을 형성하여 상기와 같이 C-N=C 결합 비율이 높고 광촉매활성이 우수한 광촉매를 제공할 수 있다.

[0077] 또한, 상기 광촉매는 밴드갭 에너지가 2.7eV 내지 3.0eV 이하일 수 있다. 상기와 같은 밴드갭 에너지는 전술한 초분자 자기조립체 및 금속염을 이용하여, 특정 조건에서 축중합 및 열처리를 실시함으로써, N-C=N 결합 비율 및 C-N=C 결합 비율이 높은 것에 기인할 수 있다. 상기와 같은 밴드갭 에너지를 가짐으로써, 가시광선에 대한 광 흡수율 및 광촉매 활성이 우수할 수 있다.

[0079] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로써 본 발명이 제한되어서는 아니된다.

[0081] 하기 실시예들은 광촉매 활성을 개선하기 위하여 다른 성분을 사용하여 배치 규모로 실시하였으며, 광학적, 물리적 및 화학적 특성을 평가하는 특성화 방법을 포함한다. 광촉매의 개략적인 합성방법은 도 1에 나타내었다.

[0082] X-선 회절(XRD) 스펙트럼 분석은 실온에서 10° 내지 80° 의 2Θ 범위에서 단색 Cu-Kα 방사선(λ = 1.5418 Å)을 사용하여 Bruker, D8 ADVANCE로 측정하였다.

[0083] X-선 광전자 분광법(XPS)은 Thermo Fisher Scientific, ESCALAB 250XI X-선 광전자 분광기에 의해 $1.0x10^{-10}$ Torr의 초고진공 하에서 1.0eV의 에너지 단계 크기를 가진 단색 Al-Kα 소스를 사용하여 수행되었다.

[0084] 투과 전자 현미경(TEM) 이미지는 가속 전압 200Kv의 JEOL, JEM-2100F으로 수행되었다.

[0085] 질소 흡착-탈착 등온선은 Micromeritics Instruments, ASAP2020 장비를 사용하여 측정하였으며, 모든 샘플은 측정 전 3 시간 동안 150℃에서 탈기되었다. Brunauer-Emmett-Teller(BET) 및 Barrett-Joyner-Halenda(BJH) 방정식을 이용하여각각 비표면적 및 기공 크기 분포를 추출하였다.

[0086] 푸리에 변환 적외선(FT-IR) 스펙트럼은 4000 내지 $400cm^{-1}$ 범위의 Varian, Model-670/620을 사용하여 KBR 펠릿으로 만든 샘플에 대하여 스펙트럼을 기록하였다.

[0087] 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM)은 15kV에서 작동하는 Schottky 형 열 FE 건을 사용하는 FEI Nova NanoSEM에 의해 수행되었다.

[0088] UV-가시성 확산 반사 스펙트럼(UV-visible diffuse reflectance spectra, DRS)은 $BaSO_4$를 기준으로 사용하는 Agilent, Cary 5000 분광 광도계에 의해 측정되었다. 밴드갭은 하기 식(1)에 나타낸 Kubelka-Munk 이론 및 $(F(R)h\nu)^n$ vs ($h\nu$) Tauc 플롯에 의해 추정되었다.

[0089] $(1-R_\infty)^2/2 \times R_\infty = F(R)$ - 식(1)

[0090] 상기 식(1)에서 F (R), R_∞, h 및 ν는 각각 Kubelka-Munk 함수, 층(layer)의 반사율, 플랑크 상수 및 복사(radiation) 주파수이다. n 값은 반도체의 직접 허용 및 간접 허용 전환에 대해 0.5 및 2로 간주되었다. 밴드갭 에너지(E_g)는 스펙트럼의 선형 섹션을 hν 축으로 외삽하여 계산되었다.

[0092] **제조예 및 비교예 1 내지 3 - 초분자 자기조립체의 제조**

[0093] 3.0g의 멜라민(melamine), 3.0g의 시아누르산(cyanuric acid) 및 3.0g의 티오우레아(thiourea)를 개별적으로 60mL의 끓는 물에 첨가하고, 각각 30분 동안 교반하여 투명한 용액을 얻었다. 각각의 용액을 테플론 라이닝된 오토클레이브 반응기로 빠르게 옮기고 30분 동안 교반하였다. 오토클레이브를 밀봉하고 오븐에서 100℃에서 4시간 동안 자연 냉각시켰다. 이후, 현탁액을 원심 분리하고 오븐에서 밤새 80℃에서 건조하였다. 생성된 고체를 모은 후 갈아서 증류수로 여러 번 헹구어 초분자 자기조립체 샘플을 수득하였다.

[0094] 전구체로서, 비교예 1은 멜라민, 비교예 2는 시아누르산 및 비교예 3은 티오우레아(thiourea)만을 사용한 것을 제외하고는 제조예와 동일한 방법을 사용하여 샘플을 제조하였다.

[0096] 도 2a에 수득된 초분자 자기조립체의 개념도 및 도 2b에 초분자 자기조립체의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지를 나타내었다. 도 2a를 참조하면, 헵타진(Heptazine) 골격 및 1,3,5-트리아지네인(1,3,5-triazinane) 골격을 포함하는 멜라민-시아누레이트(melamine cyanurate) 복합체가 2차원 형태로 형성되고 황(S)을 함유하는 티오우레아 이합체가 상기 2차원 복합체들을 수소결합으로 연결하여 3차원 구조를 형성하고 있음을 보여주고 있다. 또한, 전구체의 몰비(멜라민, 시아누르산, 티오우레아)에 따른 초분자 자기조립체의 SEM 이미지를 나타낸 도 2b

를 참조하면, 제조예에 의해 수득된 초분자 자기조립체(3,3,3)는 6개의 면을 가진 육방정계(hexagonal) 형태를 가지고 있음을 알 수 있다. 이는 단사정계(monoclinic) 공간군(space group) C2/m와 유사하다. 멜라민 또는 시아누르산에 대한 티오우레아의 몰비가 낮거나(3,3,1.32) 높은(3,3,4.68) 경우, 육각기둥 형상이 생성되지 않거나, 균일한 초분자 자기조립체가 형성되지 않았다. 이러한 결과는 황을 함유하는 티오우레아 분자의 존재가 다른 출발물질에 대해 규칙적인 배향을 제공하여 새로운 초분자 자기조립체를 형성할 수 있음을 의미한다.

[0097] 도 3a를 참조하면, 제조예 1에서 생성된 초분자 자기조립체의 X-선 회절 패턴은 2Θ=10.8° , 11.8° , 21.9° 및 28.1° 에서 신규한 피크를 나타내고, 이는 초분자 자기조립체가 새로운 결정 및 구조를 가지고 있음을 나타낸다. 특히, 비교예 1 내지 3의 모든 중추 회절(pivotal diffraction) 패턴은 제조예의 패턴에서 사라짐으로써, 출발물질의 조합에 의해 새로운 배향을 가지는 새로운 초분자 자기조립체가 형성되었음을 알 수 있다.

[0098] 또한, 도 3b에는 푸리에 변환 적외선 분광법(FT-IR) 분석 결과를 나타내었다. 푸리에 변환 적외선 분광법은 분자 구조의 진동 결합에 대한 중요한 정보를 제공할 수 있다. 도 3b를 참조하면, 제조예에서 제조된 샘플은 비교예 1 내지 3과 비교하여 출발물질 간 수소결합 형성에 기인하는 스펙트럼의 현저한 차이를 나타내었다. 1357 내지 1813 cm^{-1} 영역에서 새롭고 두드러진 피크가 나타났으며, 이를 통해 제조예의 초분자 자기조립체 내에서 새로운 상호 작용이 있었음을 확인할 수 있다. 또한, 제조예의 초분자 자기조립체는 비교예 1에 사용된 멜라민 분자와 비교예 2에 사용된 시아누르산 분자가 N-H...O와 N-H...N의 수소결합을 통해 연결되어 있음을 알 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 제조예에 의해 제조된 초분자 자기조립체는 비교예 1과 비교시 C=O 스트레칭 진동 피크가 1692에서 1735 cm^{-1}로 이동하였으며, 비교예 2와 비교시 트리아진(triazine) 링 진동 피크가 810에서 765 cm^{-1}로 이동하였다.

[0099] 또한, 황 영역에 속하는 FT-IR 결과를 확대한 도 4를 참조하면, 비교예 3에서 분자의 고체 상태는 1084cm^{-1}에서 C=S 신축 진동을 나타내는데, 비교예 1 및 2는 이 영역에서 피크를 나타내지 않았다. 또한, 제조예에 따른 초분자 자기조립체는 C=S의 피크가 더욱 뚜렷해지고, 비교예 3의 분자와는 달리 다른 분자의 비공유 상호 작용에 의한 것으로 고려될 수 있는 더 높은 주파수로 피크가 이동하는 것을 알 수 있다. 따라서, 상기 XRD 및 FT-IR 결과를 통하여, 제조예에서는 비교예 1 내지 3에서 각각 사용된 출발물질들의 비공유 상호 작용으로 새로운 초분자 자기조립체가 형성되었음을 확인할 수 있다.

[0101] **실시예 1, 비교예 4 및 비교예 5 - 탄소 질화물의 제조**

[0102] 제조예의 백색 고체 3.0g을 뚜껑이 있는 도가니에 넣고, 2.5℃/min의 가열 속도로 질소 분위기 하에서 4시간 동안 540℃에서 하소하여 초분자 자기조립체가 축중합된 탄소 질화물을 수득하였다. 또한, 최적화된 탄소 질화물을 얻기 위하여 2.5℃/min의 가열 속도로 공기 분위기 하에서 1시간 동안 540℃에서 추가 열처리를 실시하여 광촉매를 제조하였다.

[0103] 비교예 4는 3.0g의 멜라민을 뚜껑이 있는 도가니에 넣고 2.5℃/min의 가열 속도로 공기 분위기 하에서 3시간 동안 540℃에서 하소하여 탄소 질화물을 수득하였다. 비교예 5는 3.0g의 티오우레아를 뚜껑이 있는 도가니에 넣고 2.5℃/min의 가열 속도로 공기 분위기 하에서 3 시간 동안 540℃에서 하소하여 탄소 질화물을 수득하였다.

[0105] 도 5를 참조하면, 실시예 1에서 제조된 광촉매가 규칙적인 형태의 나노 시트를 나타내는 것을 주사 전자 현미경(SEM) 이미지에서 확인할 수 있다. 실시예 1과 비교예 4의 비교를 통해 탄소 질화물 광촉매를 제조하기 위해 새로운 초분자 자기조립체를 사용하는 경우 현저한 특성 개선이 가능하다는 것을 알 수 있다.

[0106] 도 6을 참조하면, 실시예 1의 광촉매의 투과 전자 현미경(TEM) 이미지는 SEM 결과와 완전히 호환된다. 2차원 시트형 나노 구조체는 광촉매 표면에서 전자-정공 쌍의 전이를 위한 훌륭한 조건을 제공하며 금속 산화물 나노 입자의 기재가 될 수 있다.

[0107] 도 7을 참조하면, FT-IR 스펙트럼을 통해 실시예 1에서 제조된 광촉매의 경우 트리아진 고리의 연신 모드의 피크 면적이 1200에서 1650 cm^{-1}로 크게 증가하여 헵타진 단위의 공액계(conjugated system)가 열 축중합 공정으로 변형이 있었음을 알 수 있다. 따라서, 제조예의 초분자 자기조립체의 열 중합은 가열하는 동안 단량체 및 중간체의 승화를 방지하여 탄소 질화물 형성에 적합한 환경을 제공한다.

[0108] 또한, X 선 광전자 분광법(XPS) 스펙트럼 분석을 사용하여 초분자 자기조립체가 최종 광촉매에 미치는 효과를 추가로 확인하였다. 도 8a는 비교예 4, 비교예 5 및 실시예 1에서 제조된 광촉매에 대한 고해상도 C 1s XPS 결과를 나타낸다. 실시예 1에서 제조된 광촉매의 고해상도 C 1s 스펙트럼은 284.8 및 288.1eV에 위치하는 두 개의 전형적인 피크를 나타내며, 이는 각각 C-C 및 NC=N 그룹과 관련된다.

[0109] 실시예 1, 비교예 4 및 비교예 5의 광촉매에서 NC=N 대 C-C의 비율은 각각 7.41, 1.0 및 0.93이었다. 이 결과는 제조예에서 제조된 새로운 출발 물질의 변형된 열 중축합을 통해 더 많은 헵타진 단위가 생성되었음을 시사한다.

[0110] 도 8b를 참조하면, N1 스펙트럼은 각각 C=N-C, -N-$(C)_3$ 및 -N-H 그룹에 해당하는 398.7, 399.7 및 401.0eV에서 3개의 피크를 나타낸다. 이때, 실시예 1, 비교예 4 및 비교예 5에서 제조된 시료의 C=N-C 대 N-$(C)_3$의 비율은 각각 2.87, 0.65 및 0.68이다. N-C=N 대 C-C의 비율 및 C=N-C 대 N-$(C)_3$의 비율을 표 1에 나타내었다.

표 1

[0111]

구분	N-C-N / C-C	C-N-C / N-$(C)_3$	밴드갭 에너지[eV]
실시예 1	7.41	2.87	2.83
비교예 4	1.0	0.65	2.69
비교예 5	0.93	0.68	2.61

[0112] 본 발명에 따른 광촉매의 광학적 특성은 DRS(Diffuse Reflectance Spectroscopy)를 사용하여 평가하였다. 도 9a를 참조하면, 실시예 1에서 제조된 광촉매는 비교예 4 및 5 보다 200 내지 790nm에서 전체 스펙트럼에서 가장 강한 광 흡수를 나타내었다. 이는 더 나은 중축합 공정 조건 및 FT-IR에 의해 확인된 더 많은 헵타진 블록 단위에 기인한다. Kubelka-Munk 이론에 따른 도 9b를 참조하면, 실시예 1에서 제조된 광촉매의 밴드갭 에너지는 비교예 4 및 5에서 제조된 광촉매 보다 높다. 이 청색-시프트는 입자 크기 및 적층된 층들이 각각 현저하게 감소된 SEM 및 TEM 결과와 완전히 일치한다. 실시예 1, 비교예 4 및 5의 광촉매의 밴드갭은 상기 표 1에 나타나있다. 이러한 결과는 본 발명의 광촉매가 전체 스펙트럼에서 우수한 광학적 특성을 가지고 있어 실내 가시광선을 조사하는 시스템에서도 사용될 수 있음을 나타낸다.

[0114] **실시예 2, 비교예 6 및 비교예 7 - 금속 산화물이 첨가된 광촉매**

[0115] 제조예에서 제조된 2.5g의 초분자 자기조립체 분말을 100mL의 물에서 10분 동안 강렬한 초음파 처리를 하여 분산시킨 다음 초음파 처리조에서 1시간 동안 유지하였다. 초분자 자기조립체의 초기 양은 최종 제품에 중대한 영향을 미친다. 이후, 금속원으로 0.2g의 텅스텐산암모늄(VI)(ammonium tungstate(IV))을 초분자 자기조립체 현탁액에 첨가하고 15분 동안 격렬하게 교반하였다. 이후, 초분자 자기조립체 입자 내에 잘 분산된 금속 이온을 얻기 위해 혼합물을 10분 동안 강하게 초음파 처리하고 초음파 수조에 넣었다. 혼합물을 실온에서 밤새 교반하여 초분자 자기조립체 표면에 흡착된 금속 이온을 안정화시켰다. 생성물을 80℃에서 24시간 동안 건조시키고 균일성을 위하여 막자 사발에서 분쇄하였다. 이후, 분쇄된 고체를 뚜껑이 있는 도가니에 넣고 3.0℃/min의 가열 속도로 3시간 동안 540℃에서 가열(tempering)하여 축중합하였다. 공기 분위기에서 금속 이온과 초분자 자기조립체는 점차적으로 금속 이온이 삽입된 이종 접합(heterojunction) 형태로 전환되었다. 생성물을 세척하고 원심분리하여 미반응 이온을 용해시키고, 공기 중에서 80℃의 온도로 밤새 건조시켰다. 또한 최적화된 광촉매를 얻기 위하여 2.5℃/min의 가열 속도로 공기 중에서 1시간 동안 540℃에서 추가 열처리를 실시하여 최종 생성물인 W를 가지는 실시예 2의 광촉매를 제조하였다.

[0116] 또한, 비교예 6은 초분자 자기조립체 3.0g을 뚜껑이 있는 도가니에 넣고 2.5℃/min의 가열 속도로 공기 중에서 3시간 동안 540℃에서 소성하여 탄소 질화물 광촉매를 수득하였다. 비교예 7은 WO_3를 얻기 위해 4시간 동안 540℃에서 WS_2를 하소하는 공정을 포함하여 광촉매를 제조하였다.

[0118] 실시예 2, 비교예 4, 비교예 6 및 비교예 7에서 제조된 광촉매의 XRD 회절 패턴을 도 10에 나타내었다. 도 10을 참조하면, 비교예 4에서 제조된 전형적인 탄소 질화물은 각각 헵타진 단위의 층간 적층 및 면내 패킹 모티프에

속하는 27.4° (002)에서 1 개의 강렬한 피크와 13.1(100)에서 약한 피크를 나타낸다. 실시예 2에서 제조된 광촉매에 대한 (002)면내 현저한 감소는 c-축을 따라 적층이 감소하고 벌크 구조에서 벗어나기 때문에 발생한다. 또한, 이러한 물리적 구조 변화는 (100) 면의 새로운 편차로 입증된 바와 같이 질소 포트(pots)에 영향을 미칠 수 있다. (002), (020) 및 (022)의 면을 갖는 WO_3 나노 입자의 XRD 피크가 실시예 2에서 제조된 광촉매에서 나타나며, 이는 텅스텐 나노 입자 및 초분자 자기조립체가 성공적으로 성장하고 텅스텐 나노 입자와 초분자 자기조립체가 긴밀한 상호 작용을 하고 있음을 의미한다. 이러한 결과로, WO_3와 탄소 질화물 사이의 계면 접촉이 보장되며 가속화된 전하 이동을 위한 더 많은 기회가 제공된다.

[0119] 또한, 약한 XRD 패턴으로부터 알 수 있듯이, 초분자 자기조립체는 텅스텐 이온에 대한 구속 효과(confinement effect)를 가질 수 있기 때문에 텅스텐 이온은 탄소 질화물 표면에서 과도하게 성장하는 것이 방지된다. 실시예 2에서 제조된 광촉매의 저배율 TEM 이미지를 나타낸 도 11은 초박형 탄소 질화물 나노 시트에 부착된 20nm 이하의 나노 결정으로 구성된 WO_3의 작은 크기의 나노 입자를 보여준다.

[0120] 도 12a에서 C1의 고해상도 XPS 스펙트럼은 284.8 및 288.1 eV의 결합 에너지에서 두 개의 피크를 나타내며, 각각 C-C 및 N-C=N 결합에 해당한다. 도 12a 및 표 2에 나타낸 바와 같이 실시예 2의 N-C=N 대 C-C의 비율은 비교예 4와 비교시 1.0에서 5.49로 증가한다.

[0121] 광촉매에 대한 N1의 고해상도 XPS 스펙트럼은 각각 C-N=C, $-N-(C)_3$ 및 -N-H 그룹과 관련된 398.6, 399.6 및 401.2eV 피크를 나타낸다. C-N=C 대 $N-(C)_3$의 비율은 도 12b에 나타낸 바와 같이 비교예 4(0.68), 비교예 6(0.75) 및 실시예 2(3.02)의 순서로 증가한다. 이러한 증가는 헵타진 단위의 더 많은 축합을 시사하고 중축 합 과정의 개선을 의미한다. 실시예 2에서 제조된 광촉매의 C=N-C 및 $N-(C)_3$와 관련된 XPS 피크는 비교예 4에 비해 약간의 청색 이동을 나타낸다. 특히, $N-(C)_3$ 위치가 더 높은 위치로 극적으로 이동한다. 전자 밀도를 나타내는 결합 에너지는 $N-(C)_3$ 그룹 주변에서 감소한다. 이러한 결과는 C-N=C 대 $N-(C)_3$의 비율이 더 증가하고 헵타진 고리가 더 많이 축합됨에 따라 발생한다. $N-(C)_3$ 부위 주변에 더 많은 질소 원자가 $N-(C)_3$에서 더 많은 전자를 빼낼 수 있기 때문에 결과적으로 XPS에서 긍정적인 움직임이 발생한다. 실시예 2에서 제조된 광촉매는 효율적인 가시광 수확을 나타내는 고 축합 헵타진 단위의 우수한 구조를 나타낸다.

[0122] 실시예 2, 비교예 4 및 6에서 제조된 광촉매의 광학적 특성 및 밴드갭은 도 13a 및 13b에 나타낸 바와 같이 DRS 측정 및 Kubelka-Munk 플롯에 의해 확인하였다. 실시예 3 및 비교예 6에서 제조된 광촉매는 비교예 4에서 제조된 광촉매에 비해 200 내지 750 nm의 전체 스펙트럼에서 우수한 흡광도가 관찰되었다. 이는 높은 표면적 및 기공 부피로 인해 구조 내에서 다중 반사를 제공하기 때문일 수 있다.

[0123] 한편, XPS 결과로 확인된 헵타진 블록이 많을수록 더 많은 흡광도 안테나와 전자 전이를 나타내어 결과적으로 실시예 2에서 제조된 광촉매의 흡광도 능력을 향상시켰다. 특히, 분말의 색상이 노란색에서 백색으로 변하고, 2.94eV까지 밴드갭을 증가시켰음에도 광 능력은 감소하지 않았다. 실시예 2, 비교예 4 및 6의 광촉매의 밴드갭을 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0124]

구분	N-C-N / C-C	C-N=C / $N-(C)_3$	밴드갭 에너지[eV]
실시예 2	5.49	3.02	2.92
비교예 6	2.94	0.75	2.94
비교예 4	1.0	0.68	2.69

[0125] 실시예 2에서 제조된 광촉매의 경우, 200 내지 450nm 영역에서 더 많은 광 흡수 향상이 밴드갭(2.92 eV)의 적색 이동과 함께 나타났다. 이는 WO_3 나노 입자와 탄소 질화물 사이에 구축된 긴밀한 계면 형성에 의한 것일 수 있다.

[0126] 하기 표 3에는 실시예 2 및 비교예 4 및 6에서 제조된 광촉매의 특성을 추가로 조사하기 위해 질소 흡착-탈착 분석을 사용한 결과를 나타내었다.

표 3

[0127]

구분	기공 크기[nm]	기공 부피[cm^3/g]	BET 비표면적[m^2/g]
실시예 2	32.5	0.61	132
비교예 6	20.3	0.26	90
비교예 4	28.15	0.045	9

[0128] 실시예 2, 비교예 4 및 6에서 제조된 광촉매의 표면적은 각각 132, 90.7 및9m^2/g이며, 기공 부피는 각각 0.61, 0.26 및 0.045cm^3/g이었다. 이와 같은 실시예 2의 기공 및 표면적의 큰 개선은 제조예에서 제조된 새로운 출발 물질 및 가시광 흡수와 전하 이동도를 향상시킬 수 있는 인시튜(in-situ) 공정에 의하여 얻어진다.

[0130] **실시예 3 - 금속 산화물이 첨가된 광촉매**

[0131] 열처리하지 않은 실시예 2에서 제조된 탄소 질화물 0.8g을 100 mL의 물에서 10분 동안 강렬한 초음파 처리를 하여 분산시킨 다음 초음파 처리조에서 1시간 동안 유지하여 혼합물 A를 제조하였다. 열처리하지 않은 실시예 2의 탄소 질화물의 초기 양은 최종 제품에 중대한 영향을 미친다. 이어서, 금속 공급원으로 0.2g의 바나듐산암모늄(V)(ammonium vanadate(V))을 혼합물 A에 첨가하고, 15분 동안 격렬하게 교반하였다. 이후, 혼합물을 10분 동안 강하게 초음파 처리하고 초음파 처리조에서 꺼내어 열처리 없이 금속 이온이 잘 분산된 탄소 질화물을 얻었다. 혼합물을 밤새 실온에서 교반하여 탄소 질화물 표면에 흡착된 금속 이온을 안정화시켰다. 최종 고체를 원심 분리하고, 수집한 후 증류수로 여러 번 철저히 행구었다. 분말을 80℃에서 24 시간 동안 건조하고 균일성을 위하여 막자 사발에서 분쇄하였다. 이후, 고체를 뚜껑이 있는 도가니에 넣고 2.5℃/min의 가열 속도로 3시간 동안 540℃에서 가열(tempering)하여 축중합하였다. 공기 중에서 금속 이온은 이종 접합 광촉매로 변환되었다. 또한, 최적화된 광촉매를 얻기 위하여 2.5℃/min의 가열 속도로 공기 중에서 30분 동안 540℃에서 추가 열처리를 실시하여 실시예 3의 최종 광촉매를 수득하였다.

[0133] **실시예 4 - 금속 산화물이 첨가된 광촉매**

[0134] 열처리하지 않은 실시예 2에서 제조된 탄소 질화물 0.8g을 100 mL의 물에서 10분 동안 강렬한 초음파 처리를 하여 분산시킨 다음 초음파 처리조에서 1시간 동안 유지하여 혼합물 B를 제조하였다. 열처리하지 않은 실시예 2의 탄소 질화물의 초기 양은 최종 제품에 중대한 영향을 미친다. 이어서, 금속 공급원으로 0.2g의 몰리브덴산암모늄4수화물(ammonium molybdate tetrahydrate)을 혼합물 B에 첨가하고, 15분 동안 격렬하게 교반하였다. 이후, 혼합물을 10분 동안 강하게 초음파 처리하고 초음파 처리조에서 꺼내어 열처리없이 금속 이온이 잘 분산된 탄소 질화물을 얻었다. 혼합물을 밤새 실온에서 교반하여 탄소 질화물 표면에 흡착된 금속 이온을 안정화시켰다. 최종 고체를 원심 분리하고, 수집한 후 증류수로 여러 번 철저히 행구었다. 분말을 80℃에서 24 시간 동안 건조하고 균일성을 위하여 막자 사발에서 분쇄하였다. 이후, 고체를 뚜껑이 있는 도가니에 넣고 2.5℃/min의 가열 속도로 3시간 동안 500℃에서 가열(tempering)하여 축중합하였다. 공기 중에서 금속 이온은 이종 접합 광촉매로 변환되었다. 또한, 최적화된 광촉매를 얻기 위하여 2.5℃/min의 가열 속도로 공기 중에서 30분 동안 500℃에서 추가 열처리를 실시하여 실시예 4의 최종 광촉매를 수득하였다.

[0136] **실험예 1**

[0137] 탄소 질화물계 광촉매를 포함하는 본 발명의 광촉매 활성을 평가하기 위하여하기와 같은 광분해 실험을 수행 하였다.

[0138] 우선, 광촉매의 성능을 전형적인 기준 물질인 로다민 B(rhodamine B)와 같은 유기 염료의 광촉매 분해를 통해 확인하였다. 또한, 폐수의 약제로서 광촉매 성능을 가시광선 조사에 민감하지 않은 테트라사이클린(tetracycline)의 광분해에 의해 확인하였다.

[0139] 유기 화합물의 측정 방법은 하기와 같다.

[0140] 2.5 mL의 샘플을 채취하고 UV-vis 분광 광도계로 농도를 측정하였다. 로다 민 B는 λ_{max} = 553에서 하나의 두드러진 흡수 피크를 갖는 반면, 테트라사이클린은 λ_{max}=273 및 356nm에서 두 개의 명확한 피크를 가진다. 광활성 계산은 $\eta=(C_0-C_t)/C_0$를 이용하였다. 여기서, η, C_0, C_t는 각각 광촉매 효율, 광조사 전 초기 농도 및 광조사 후 농도이다. 다른 실시 양태에서, 분해 결과는 $\ln C_0/C_t=K_{app}t$에 따른 1차 반응 동역학 모델에 잘 맞는다. 여기서 K_{app}은 겉보기(apparent) 반응속도 상수이고 t는 조사 시간이다.

[0141] 실시예 1 내지 4, 비교예 4 및 5에서 제조된 광촉매 10mg을 로다민 B를 유기 화합물로 함유하는 수용액(15 내지 20mL)에 12mg/L 농도로 분산시켰다. 조사하기 전에 Pyrex 바이알을 흡착-탈착 평형에 도달하도록 60분 동안 어두운 조건에서 유지하였다. 바이알을 400nm 차단 필터가 있는 300W Xe 램프의 10cm 지점에 위치시켰다. 주어진 시간 동안 광촉매를 원심 분리하고 생성된 상층액(resulting supernatant)의 로다민 B 농도를 측정하여 광분해 효율을 계산하였다.

[0142] 도 14a를 참조하면, 실시예 1 내지 4에서 제조된 모든 주요 광촉매는 비교예에 비하여 가시광선 조사 하에서 매우 짧은 시간에 로다민 B 분해에 대한 광활성을 나타내었다. 예를 들어, 실시예 1에서 제조된 광촉매는 14분 동안 98% 이상의 로다 민 B를 제거하는 반면, 비교예 4 및 5는 각각 약 29% 및 36% 제거율을 나타내었다. 보다 구체적으로 실시예 2 및 실시예 3에서 제조된 광촉매는 유기 화합물이 로다 민 B 인 경우 8분에 99% 이상의 제거율을 나타내었다. 특히, 실시예 2 및 실시예 3에서 제조된 광촉매는 로다민 B를 어두운 조건에서 15분 만에 73% 이상 흡착하는 우수한 흡착능을 나타내었다. 분해 결과를 토대로 본 발명에 따라 제조된 광촉매는 가시광선 조사 하에서 고농도의 유기 화합물을 흡착하여 단시간에 분해시킬 수 있는 우수한 광학적 특성을 갖는다.

[0143] 하기 표 4 및 도 14b를 참조하면, 실시예 2, 실시예 3 및 실시예 4에서 제조 된 광촉매의 로다민 B의 가시광선 조사 하에서 광분해 반응속도 상수는 0.453, 0.283, 0.276 min^{-1}로 비교예 5의 광촉매보다 약 57.34, 35.82 및 34.9배 더 크다. 이러한 성능은 로다민 B에 대하여 보고된 가장 높은 수치에 해당한다. 또한, 비교 동역학 데이터는 탄소 질화물 기반 광촉매가 전자-정공 쌍을 형성하고 전하 캐리어의 재결합을 현저히 저하시켜 매우 우수한 광촉매 효율을 제공할 수 있음을 나타낸다.

표 4

[0144]

구분	R-Square	K_{app}
실시예 4	0.986	0.276
실시예 3	0.990	0.283
실시예 2	0.996	0.453
비교예 5	0.948	0.0079
비교예 4	0.910	0.0087

[0145] **실험예 2**

[0146] 실시예 1 내지 4에 따른 광촉매의 특성화 결과에 따르면, 광촉매는 전체 스펙트럼에서 효율적인 전하 분리, 고축합 헵타진 단위 및 확장된 광 흡수를 나타내었다. 광촉매의 광학적 특성을 추가로 평가하기 위해 다른 파장을 사용하여 일부 실험을 수행하였다.

[0147] 유기 화합물을 제거하는 방법은 광촉매(10mg), 예를 들어 실시예 2에서 제조 된 광촉매를 유기 화합물로 로다민 B를 12mg/L 농도로 함유하는 반응 바이알(15 내지 20mL)에 분산시키는 것을 포함한다. 반응 바이알은 광원으로서 300W Xe 램프에 대해 10cm에 위치시켰다. 조사하기 전에 Pyrex 바이알을 60 분 동안 어두운 조건에서 유지하여 흡수-탈착 평형에 도달하였다. 주어진 시간에 광촉매를 원심 분리로 제거하고 생성된 상층액의 로다민 B 농도를 UV-vis 분광 광도계를 사용하여 553 nm의 파장에서 측정하였다. 이번에는 400, 420, 435, 495 및 550nm 등 다양한 차단 필터를 사용하여 가시광선 영역을 다양하게 조정하였다.

[0148] 하기 표 5를 참조하면, 어떠한 대역 필터(Band pass filter)도 실시예 2에서 제조된 광촉매에 의한 로다민의 광분해를 막을 수 없음을 분명히 보여 주며, 이를 통해 가시광선 조사 하에서 광학 및 조직 특성화 결과와 성능 사이의 정확한 관계를 확인하였다. 보다 구체적으로, 실시예 2에서 제조된 광촉매는 550nm 이상의 파장을 갖는 가시광선 조사 하에서 15분의 단시간에 로다민 B를 분해하였다. 따라서, 본 발명에 따른 광촉매는 확장된 광 흡수, 효율적인 전하 분리 및 인상적인 광촉매 성능을 가지고 있다.

표 5

[0149]

대역 필터(nm)	실시예 2의 로다민 B에 대한 광분해율	시간 (min)
400	~100%	8
420	~100%	8
435	~100%	8
495	~100%	8
550	~100%	15

[0150] **실험예 3**

[0151] 본 발명에 따른 광촉매의 광촉매 성능을 평가하기 위해 실시예 1 내지 4, 비교예 4 및 5에서 제조된 광촉매를 폐수 약제로서 사용하여 테트라사이클린을 제거 하였다. 이때, 광촉매 10mg을 유기화합물로 테트라사이클린을 20mg/L 농도로 함유하는 수용액(15 내지 20mL)에 분산시켰다. 조사하기 전에 Pyrex 바이알을 60 분 동안 어두운 조건에서 유지하여 흡수-탈착 평형에 도달시켰다. 바이알을 400 nm 차단 필터가 있는 300 W Xe 램프의 10cm 지점에 위치시켰다. 주어진 시간에 광촉매를 원심 분리하고 생성된 상층액의 테트라사이클린 농도를 측정하여 광분해 효율을 계산하였다.

[0152] 도 15a를 참조하면, 실시예 1 내지 4에서 제조된 모든 광촉매는 비교예에 비하여 가시광선 조사 하에서 매우 짧은 시간에 테트라사이클린을 분해하였다. 예를 들어, 실시예 1에서 제조된 광촉매는 60분 동안 92% 이상의 테트라사이클린을 제거하는 반면, 비교예 4 및 5는 모두 제거율이 약 32% 이하였다. 보다 구체적으로, 실시예 2 내지 4에서 제조된 광촉매는 유기 화합물이 테트라사이클린인 경우 15분에 82% 이상의 제거율을 보였다. 실시예 2 및 실시예 3에서 제조된 광촉매는 테트라사이클린 흡착능이 우수하여 어두운 조건에서 15분 만에 50% 이상의 흡착력을 보였다. 분해 결과를 토대로 본 발명에 따라 제조된 광촉매는 가시광선 조사 하에서 고농도의 유기 화합물을 흡착하여 단시간에 분해 할 수 있는 뛰어난 광학적 특성을 갖는다.

[0153] 하기 표 6 및 도 15b를 참조하면, 실시예 2, 실시예 3 및 실시예 4에서 제조 된 광촉매에 대한 가시광선 조사하에서 테트라사이클린 광분해 반응 속도 상수는 0.079, 0.072, 0.078 min^{-1}로, 비교예 4에서 제조된 광촉매보다 약 6.7, 6.6 및 6.1 배 더 크다. 이러한 성능은 테트라사이클린에 대해 보고된 가장 높은 수치에 해당한다. 이는 금속 산화물 나노 입자와 탄소 질화물 나노 시트가 긴밀한 계면을 유발하는 것에 기인하여 스펙트럼의 전체 범위(200-700nm)에서 강한 흡수 능력을 보이는 것이다.

표 6

[0154]

구분	R-Square	K_{app}
실시예 4	0.955	0.0785
실시예 3	0.981	0.0721
실시예 2	0.933	0.0791
비교예 5	0.958	0.0124
비교예 4	0.971	0.0118

[0155] **실험예 4**

[0156] 본 발명에 따라 제조된 광촉매의 성능에 대한 면밀히 분석하기 위하여 액체 크로마토그래피-질량 분광법(LC-MS)을 이용하여 테트라사이클린 광분해에서 중간체를 확인하였다.

[0157] LC-MS 분석을 위한 샘플을 준비하기 위해 실험예 3에 기재된 것과 동일한 방법을 사용하였다. 예를 들어, 실시예 2에서 제조된 광촉매 10mg을 유기화합물로 테트라사이클린을 12mg/L의 농도로 함유하는 수용액(15 내지 20mL)에 분산시켰다. 조사하기 전 Pyrex 바이알을 60분 동안 어두운 조건에서 유지하여 흡수-탈착 평형에 도달하였다. 두 개의 샘플은 LC-MS 분석을 위해 테트라사이클린의 표준 용액(STD)과 함께 흡착/15분(Adsorption/'15min) 및 흡착/60분(Adsorption/'60min)이라는 이름으로 명명된 15분 및 60분의 반응 시간에 어두운 조건에서 추출하였다. 테트라사이클린의 광분해는 400nm 차단 필터가 있는 300W Xe 램프를 이용하였다. 반응 용액은 가시광선 조사 하에서 15분 및 30분의 반응 시간으로 샘플링되었다.

[0158] 도 16을 참조하면, STD 용액은 m/z=445.5에서 하나의 피크를 나타내고 m/z=353.0 및 m/z=391.8에서 높은 강도

로 두 개의 피크를 나타내었다. 전자는 테트라사이클린의 특징적인 피크에 해당하는 반면 다른 피크는 STD(별표로 표시)의 성분이다. 어두운 조건에서 15분 후 m/z=445.5의 강도는 10000에서 1500으로 현저하게 감소하며 이는 광촉매 표면에 의한 테트라사이클린 흡광도와 완전히 일치한다. 특히, 여러 중간체와 함께 m/z=445.5의 감소 추세는 어두운 상태를 60분으로 확장한다. 주요 중간체는 도 16에 삽입된 바와 같이 $\cdot O_2^-$ 및 $\cdot OH$가 테트라사이클린 분자를 공격하는 것에서 기인하는 m/z=413.6에서 나타난다. 실시예 2에서 제조된 광촉매는 광 조사없이도 활성종을 생산할 수 있음을 시사한다. 이는 산화 촉매로서의 WO_3 나노 입자의 강력한 능력과 WO_3 나노 입자와 탄소 질화물 나노 시트와의 조합 때문일 수 있다. 이러한 결과는 테트라사이클린과 관련된 피크가 더 이상 남아 있지 않고 m/z=413.6의 피크만 뚜렷하게 관찰되는 15분 동안 조사한 스펙트럼 결과에 의해 확인할 수 있다. 조사를 30분까지 유지함으로써, 낮은 강도의 일부 비 검출 중간체가 m/z=118, m/z=253 및 m/z=351 주변에 나타나며, 해당 구조는 도 16에 삽입되어 있다. 조사 후 짧은 시간 내에 생성된 이러한 중간체는 (i) 아미드기 산화, (ii) 이중 결합 산화, (iii) 탈 알킬화 및 (iv) 고리 개방이라는 네 가지 중요한 현상을 분명히 나타낸다. 그 결과, 본 발명에 따른 광촉매는 물속의 고농도 유기 화합물을 완전히 제거할 수 있다.

[0160] **실험예 5**

[0161] 본 발명에 따라 제조된 광촉매는 전체 스펙트럼에서 인상적인 광촉매 활성을 나타내고, 따라서 건물, 실험실 및 사무실 조명과 같은 실내 조명 아래에서의 성능을 추가로 평가하였다.

[0162] 실험 방법은 간접 실내 조명 아래에서 수중 로다민 B 및 테트라사이클린과 같은 유기 화합물을 제거하는 것을 포함한다. 광촉매 활성을 평가하기 위해, 예를 들어 실시예 2에서 제조된 광촉매 10mg을 유기 화합물로서 테트라사이클린 또는 로다민을 10mg/L 농도로 함유하는 수용액(15 내지 20mL)에 첨가하였다. Pyrex 바이알을 어두운 조건에서 60분 동안 교반하여 흡수-탈착 평형에 도달하였다. 반응 바이알을 천장에 매달린 32W Osram 선형 형광등에 의해 제공되는 실내 광 조사 하에 두었습니다. 이 때, 반응 바이알의 Pyrex 벽은 외부로부터의 자외선을 차단하거나 흡수 할 수 있어 실내 시스템의 외부 광이 예상보다 적을 수 있다. 주어진 시간에 광촉매를 원심 분리하고 생성된 상층액의 테트라사이클린 농도를 측정하여 광분해 효율을 계산 하였다.

[0163] 하기 표 7을 참조하면, 20 시간 후 실내 조명 시스템 하에서 실시예 2에서 제조한 광촉매에서 로다민 B의 광분해는 20시간 후 96% 이상에 도달하였다. 한편, 비교예 4 또는 5에서 제조된 광촉매는 현저한 분해가 관찰되지 않았다. 또한, 실시예 2에서 제조된 광촉매는 실내 조명 아래에서 20 시간 후 테트라사이클린이 73% 이상 분해되었지만, 비교예 4 또는 5에서 제조된 광촉매는 뚜렷한 분해가 관찰되지 않았다.

표 7

[0164]

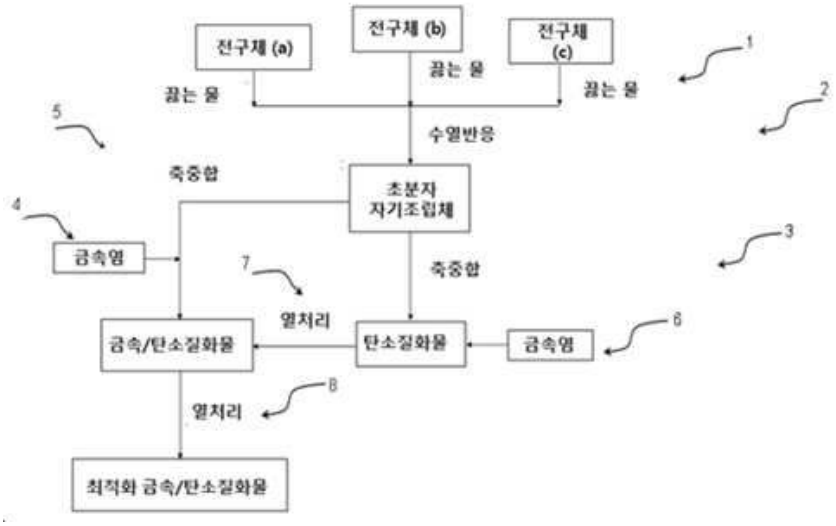
실내 조명	로다민 B의 광분해율	테트라사이클린의 광분해율	시간 (h)
실시예 2	96.3%	77.2%	20
비교예 5	22.1%	10.9%	20

[0165] 이러한 결과로부터 본 발명은 고 축합된 탄소 질화물 나노 시트와 잘 분포 된 금속 산화물 나노 입자를 포함하는 탄소 질화물계 광촉매를 제조하는 간단하고 확장 가능하며 보다 효율적인 방법을 제안함을 알 수 있다. 이 방법은 새로운 초분자 자기조립체를 이용하고 열 축중합 공정을 포함한다. 이는 변형된 고체 반응을 유도하며, 금속 산화물 나노 입자의 제한된 성장과 함께 분산성을 높여 금속 산화물과 탄소 질화물 사이에 긴밀한 계면을 만든다. 본 발명에 따른 광촉매는 전체 스펙트럼에서 확장된 광 흡수, 탁월한 전하 분리 및 어두운 조건에서도 인상적인 성능을 나타내었다.

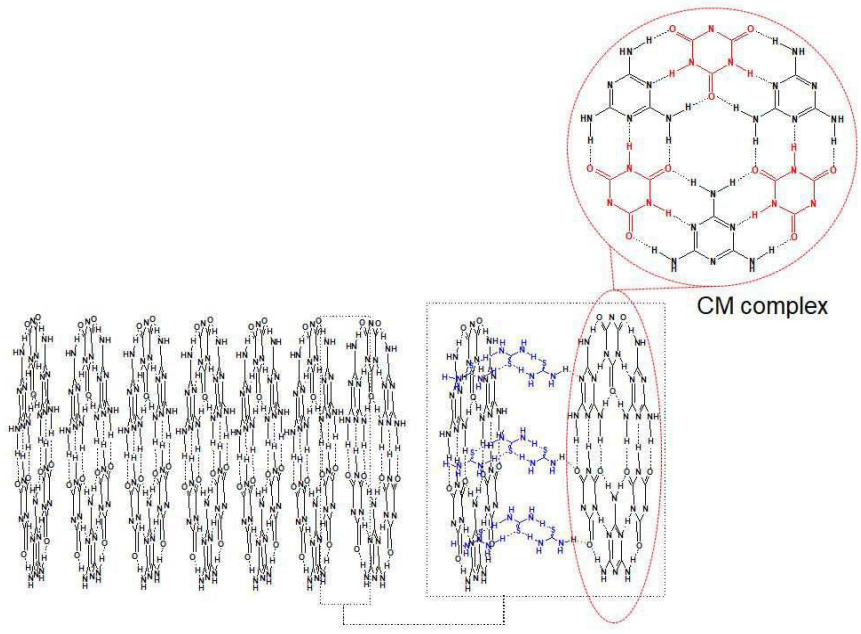
[0166] 본 발명에 따른 가시광선 기반 광촉매는 유기 오염 물질의 광분해에 대한 광촉매 활성이 높아 폐수 처리에 적용 가능하다. 또한, 본 발명의 광촉매는 슬러리 형태로 실내 조명 시스템에서도 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명의 나노 복합체는 물 및 폐수 처리에서 산업적 응용을 용이하게 하고, 가시광선 기반 나노 복합체는 공기 여과 시스템에도 사용할 수 있다.

도면

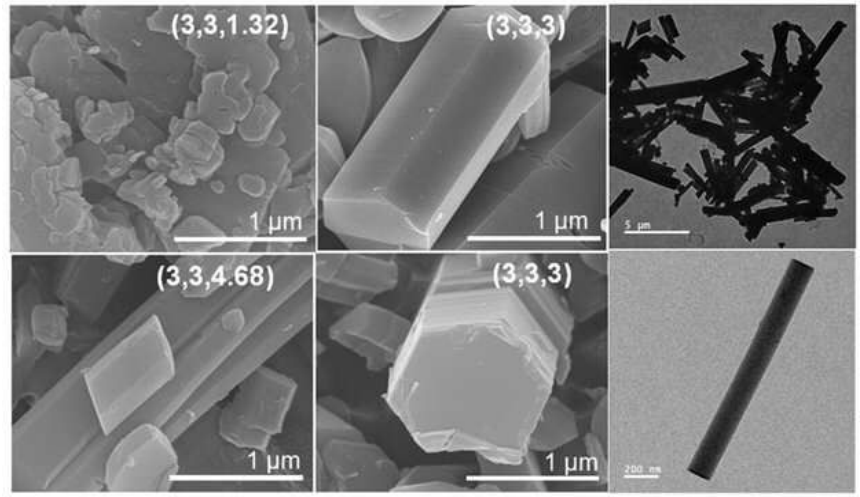
도면1


전구체 (a)
전구체 (b)
전구체 (c)
끓는 물
끓는 물
끓는 물
수열반응
축중합
초분자 자기조립체
금속염
축중합
열처리
금속/탄소질화물
탄소질화물
금속염
열처리
최적화 금속/탄소질화물
1
2
3
4
5
6
7
8

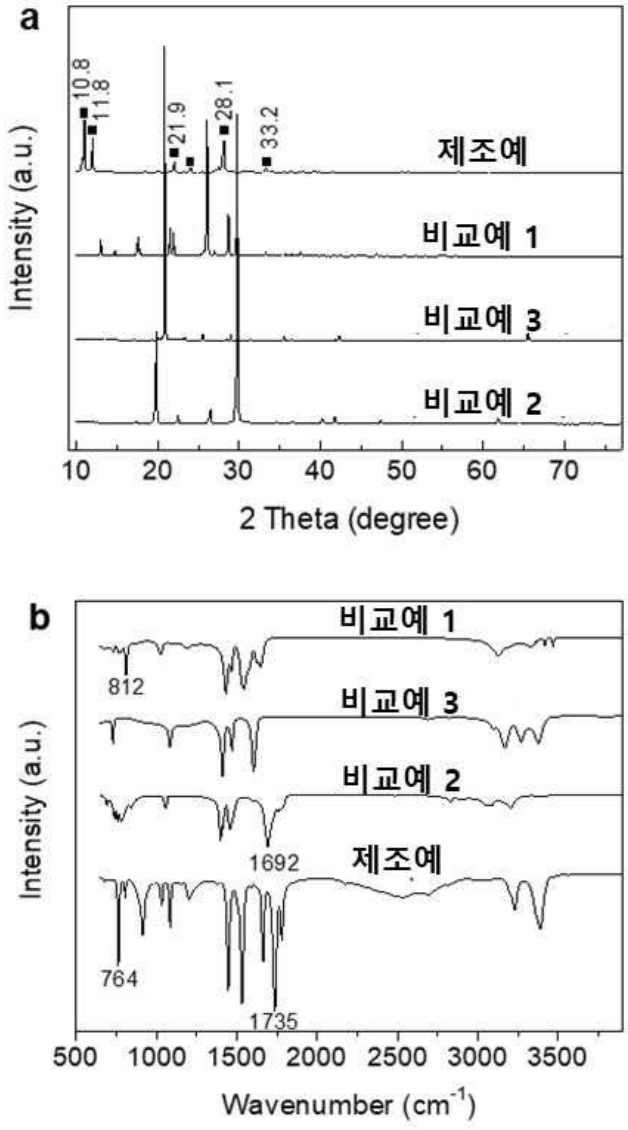
도면2a


CM complex

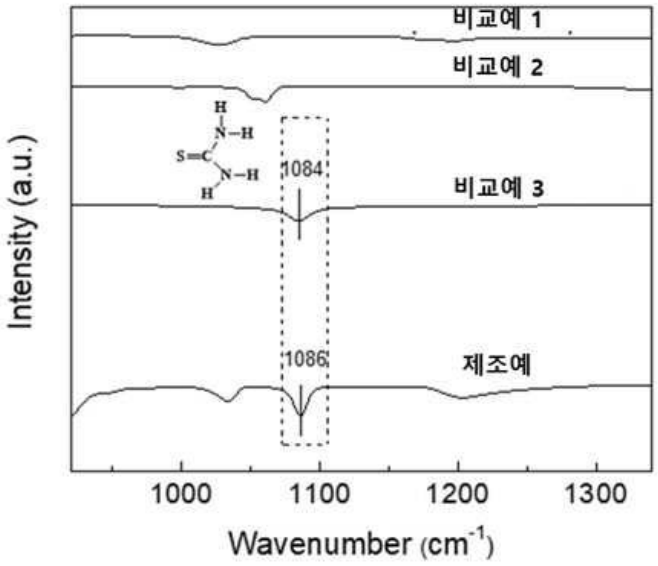
도면2b


(3,3,1.32)
1 μm
(3,3,3)
1 μm
(3,3,4.68)
1 μm
(3,3,3)
1 μm

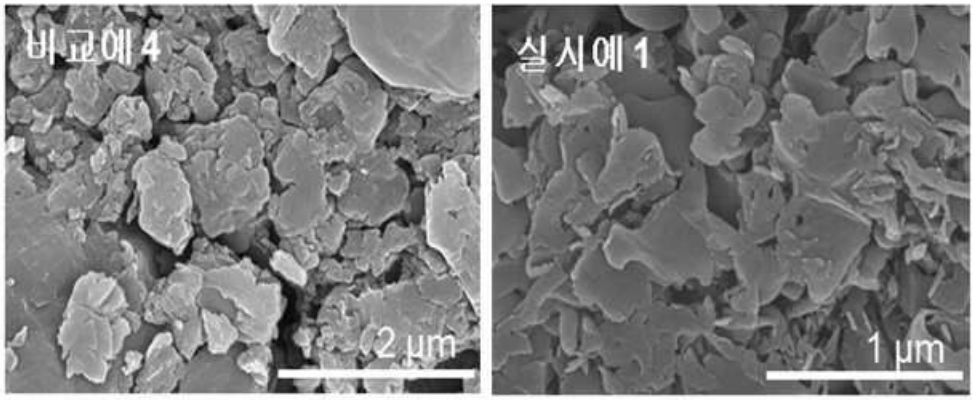
도면3


a
Intensity (a.u.)
10.8
11.8
21.9
28.1
33.2
제조예
비교예 1
비교예 3
비교예 2
10
20
30
40
50
60
70
2 Theta (degree)
b
비교예 1
812
비교예 3
비교예 2
1692
제조예
764
1735
Intensity (a.u.)
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
Wavenumber (cm-1)

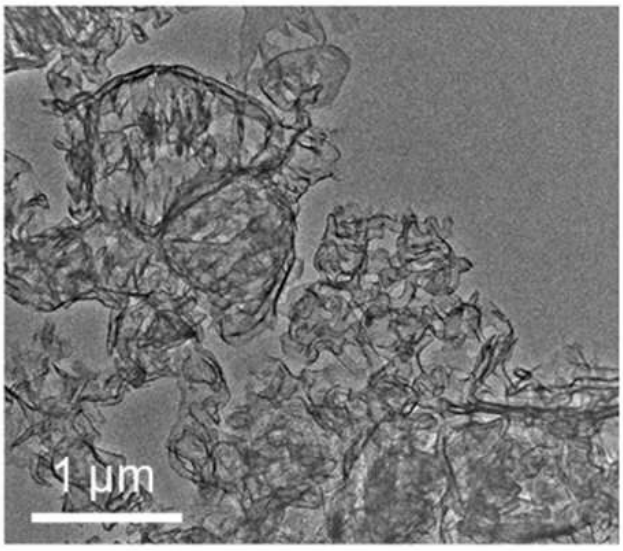
도면4


비교예 1
비교예 2
비교예 3
제조예
1084
1086
Intensity (a.u.)
1000
1100
1200
1300
Wavenumber (cm-1)

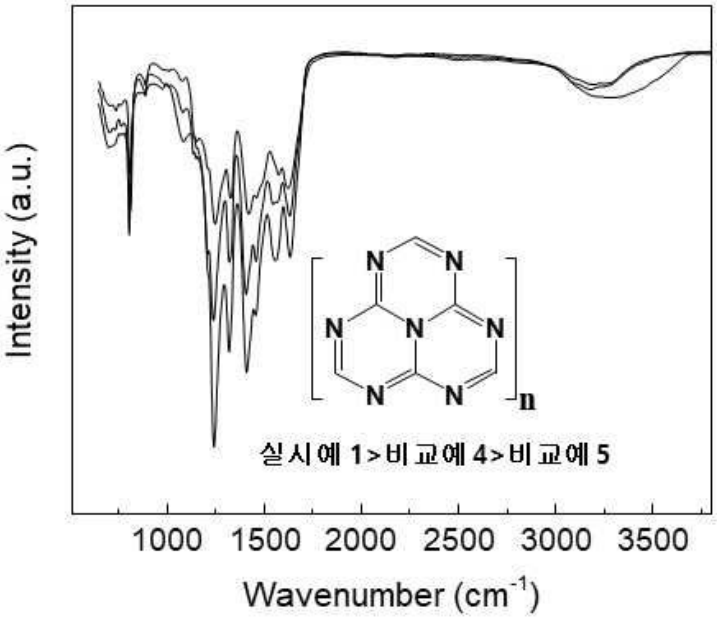
도면5


비교예 4
2 μm
실시예 1
1 μm

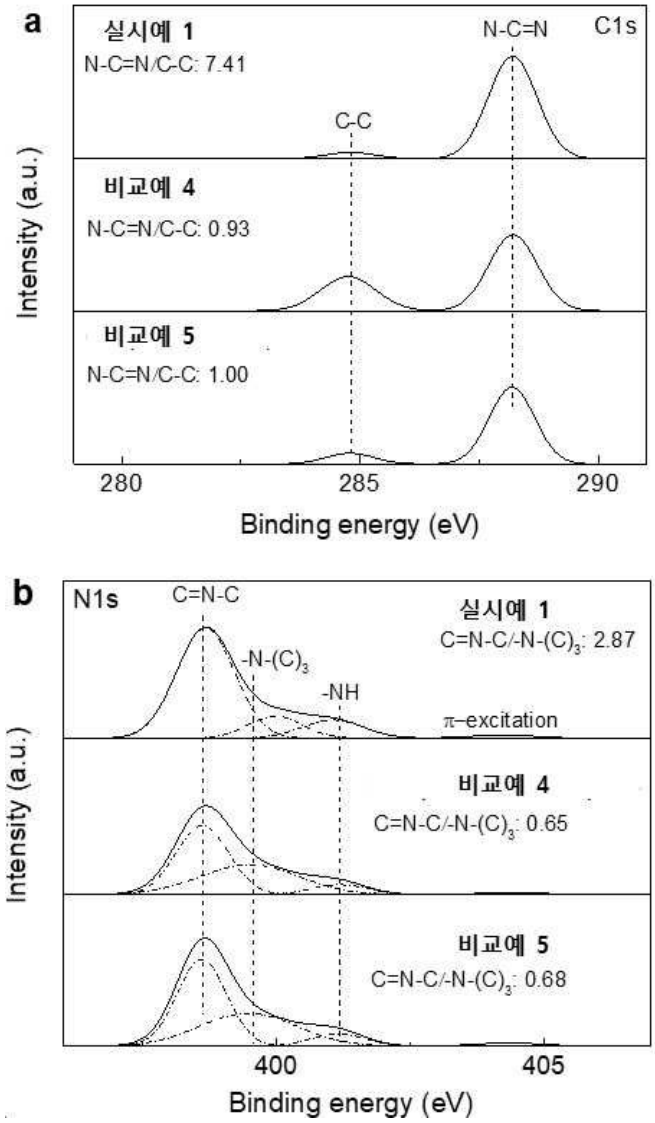
도면6


1 μm

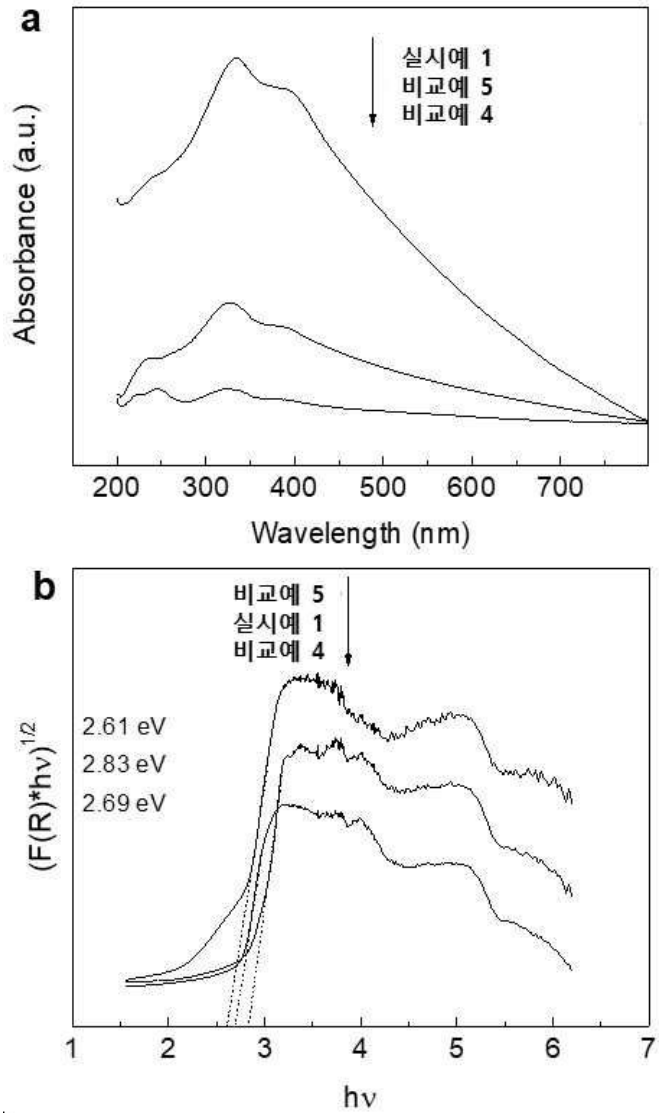
도면7


Intensity (a.u.)
실시예 1>비교예 4>비교예 5
1000 1500 2000 2500 3000 3500
Wavenumber (cm-1)
N
n

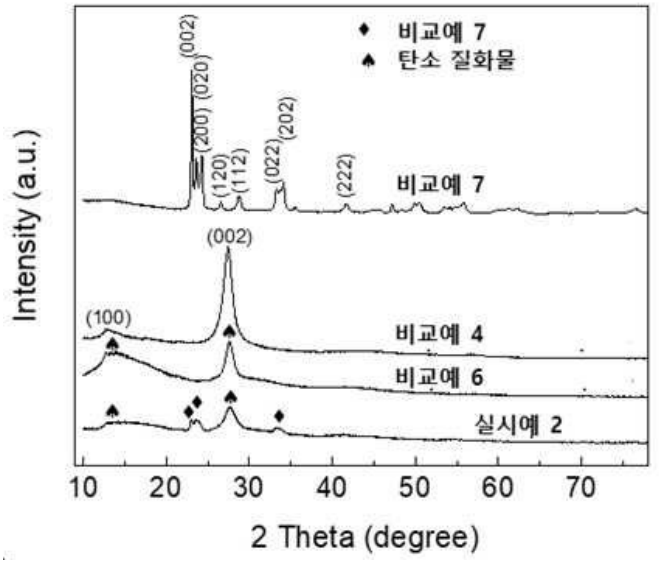
도면8


a
실시예 1
N-C=N/C-C: 7.41
N-C=N
C1s
C-C
비교예 4
N-C=N/C-C: 0.93
비교예 5
N-C=N/C-C: 1.00
Intensity (a.u.)
280
285
290
Binding energy (eV)
b
N1s
C=N-C
실시예 1
C=N-C/-N-(C)3: 2.87
-N-(C)3
-NH
π–excitation
비교예 4
C=N-C/-N-(C)3: 0.65
비교예 5
C=N-C/-N-(C)3: 0.68
Intensity (a.u.)
400
405
Binding energy (eV)

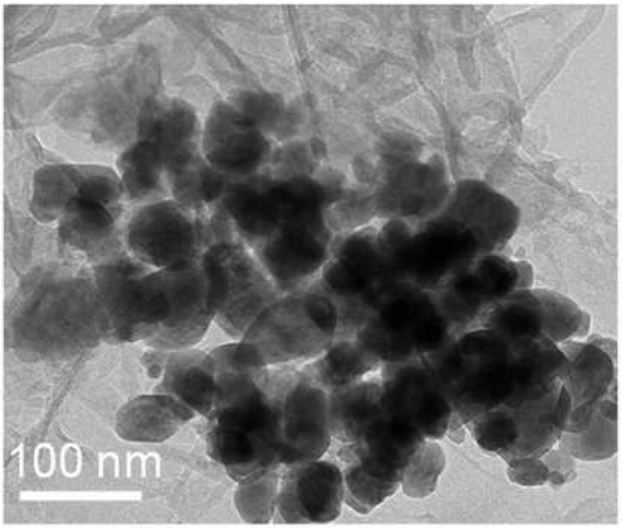
도면9


a
Absorbance (a.u.)
실시예 1
비교예 5
비교예 4
200
300
400
500
600
700
Wavelength (nm)
b
비교예 5
실시예 1
비교예 4
2.61 eV
2.83 eV
2.69 eV
(F(R)*hν)^1/2
1
2
3
4
5
6
7
hν

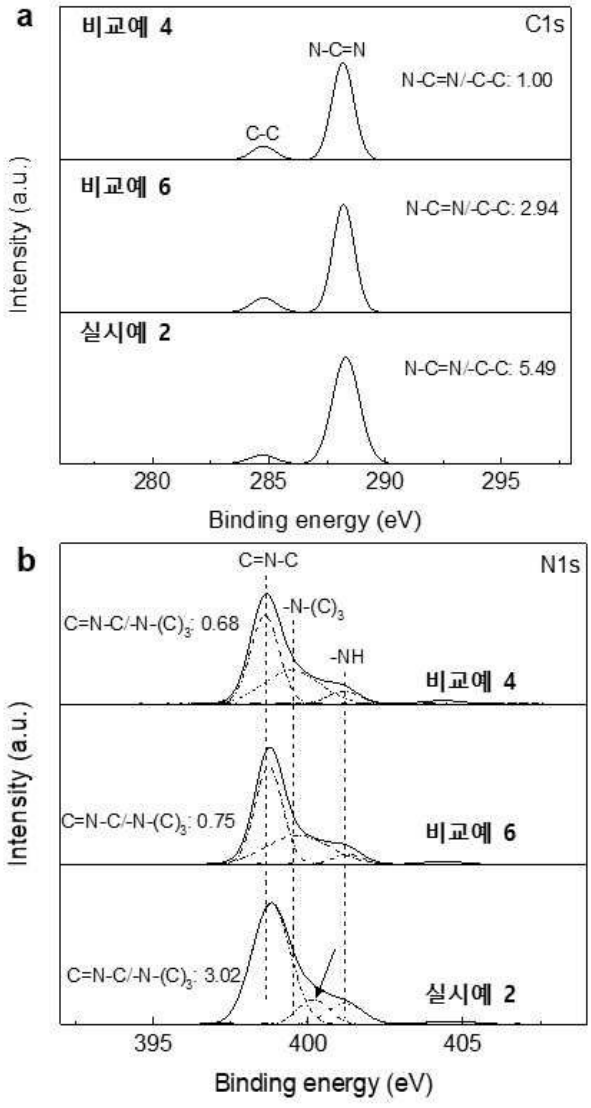
도면10


Intensity (a.u.)
비교예 7
탄소 질화물
(002)
(020)
(200)
(120)
(112)
(022)
(202)
(222)
비교예 7
(002)
(100)
비교예 4
비교예 6
실시예 2
10
20
30
40
50
60
70
2 Theta (degree)

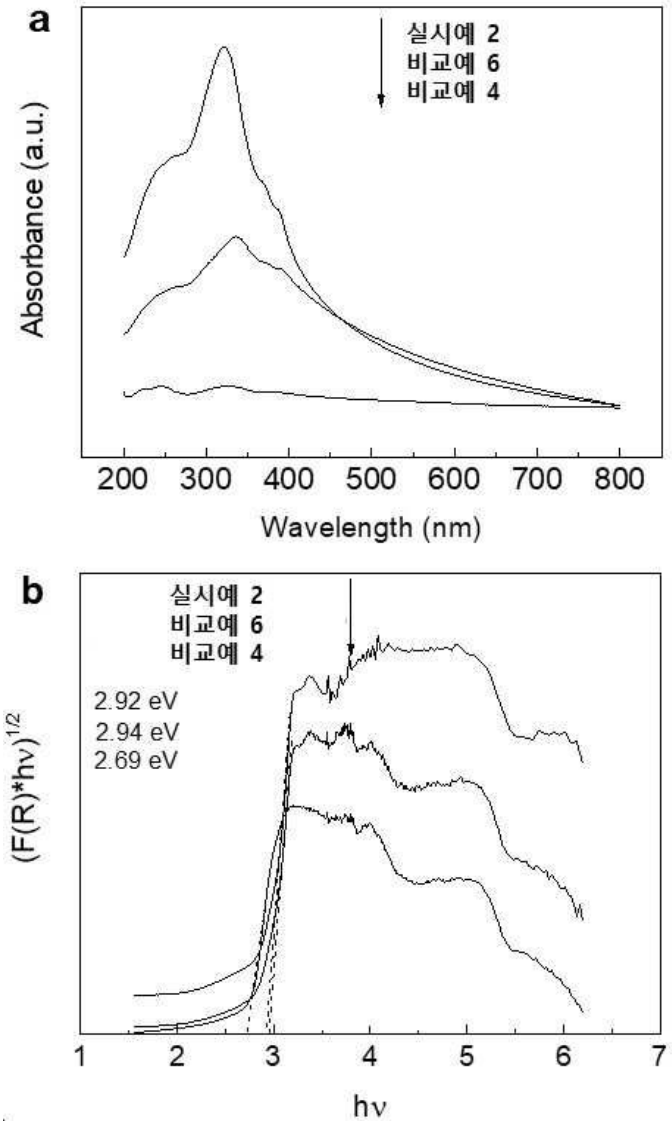
도면11


100 nm

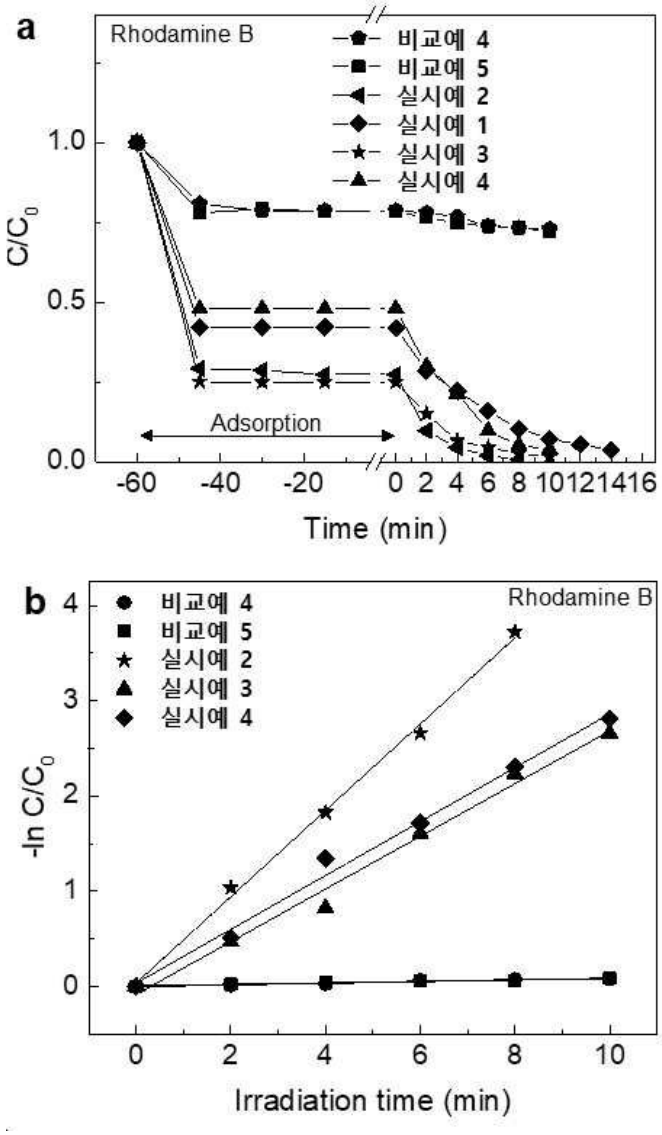
도면12


a
비교예 4
C1s
N-C=N
N-C=N/-C-C: 1.00
C-C
비교예 6
N-C=N/-C-C: 2.94
실시예 2
N-C=N/-C-C: 5.49
Intensity (a.u.)
280
285
290
295
Binding energy (eV)
b
C=N-C
N1s
C=N-C/-N-(C)3: 0.68
-N-(C)3
-NH
비교예 4
C=N-C/-N-(C)3: 0.75
비교예 6
C=N-C/-N-(C)3: 3.02
실시예 2
Intensity (a.u.)
395
400
405
Binding energy (eV)

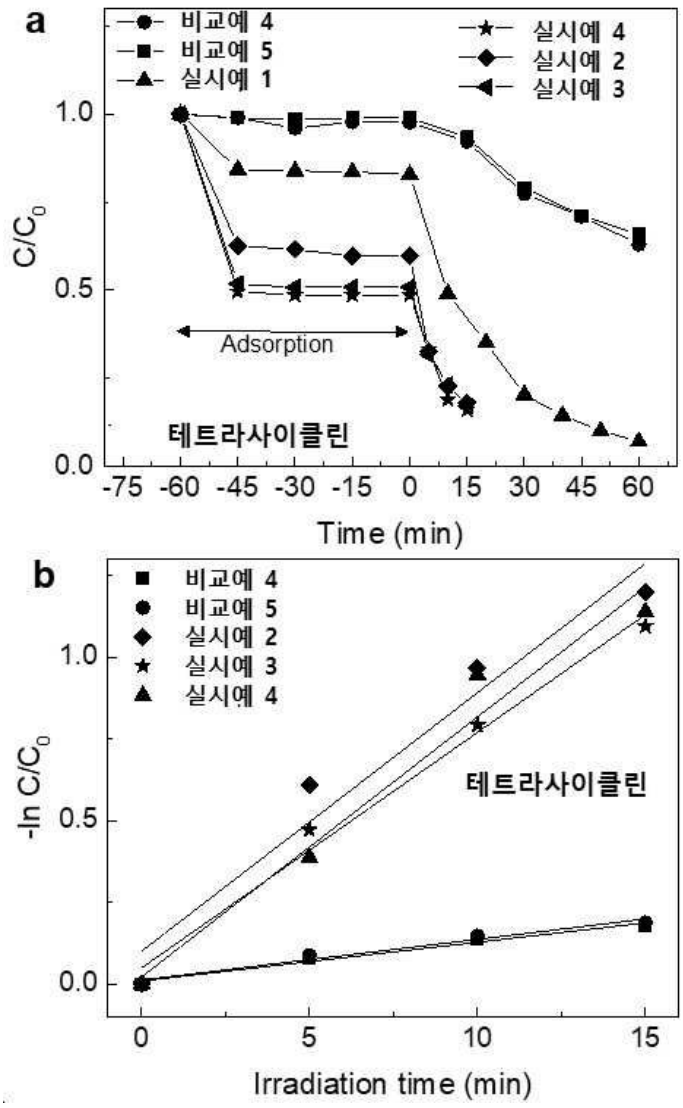
도면13


a
실시예 2
비교예 6
비교예 4
Absorbance (a.u.)
200 300 400 500 600 700 800
Wavelength (nm)
b
실시예 2
비교예 6
비교예 4
2.92 eV
2.94 eV
2.69 eV
(F(R)*hν)^1/2
1 2 3 4 5 6 7
hν

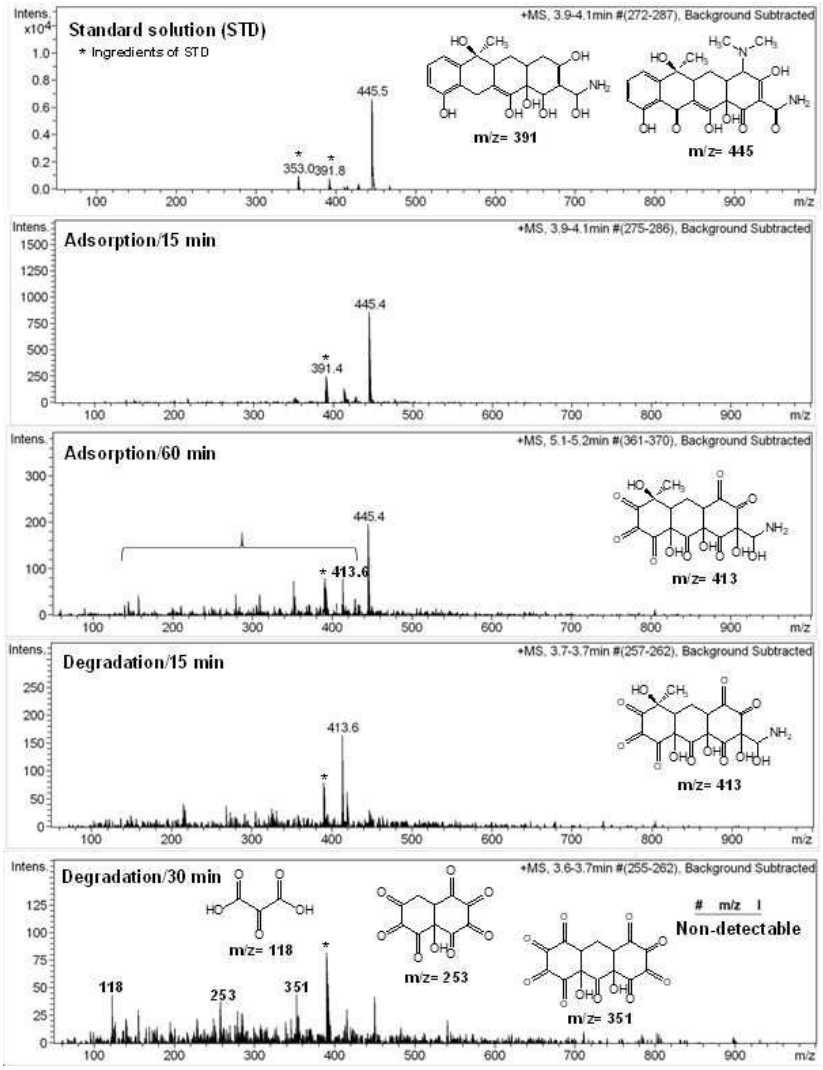
도면14


a
Rhodamine B
비교예 4
비교예 5
실시예 2
실시예 1
실시예 3
실시예 4
C/C0
1.0
0.5
0.0
Adsorption
-60
-40
-20
0 2 4 6 8 10 12 14 16
Time (min)
b
Rhodamine B
비교예 4
비교예 5
실시예 2
실시예 3
실시예 4
-ln C/C0
4
3
2
1
0
0
2
4
6
8
10
Irradiation time (min)

도면15


a
비교예 4
비교예 5
실시예 1
실시예 4
실시예 2
실시예 3
C/C0
1.0
0.5
0.0
Adsorption
테트라사이클린
-75 -60 -45 -30 -15 0 15 30 45 60
Time (min)
b
비교예 4
비교예 5
실시예 2
실시예 3
실시예 4
-ln C/C0
1.0
0.5
0.0
테트라사이클린
0 5 10 15
Irradiation time (min)

도면16


Standard solution (STD)
* Ingredients of STD
+MS, 3.9-4.1min #(272-287), Background Subtracted
445.5
353.0
391.8
m/z= 391
m/z= 445
Adsorption/15 min
+MS, 3.9-4.1min #(275-286), Background Subtracted
445.4
391.4
Adsorption/60 min
+MS, 5.1-5.2min #(361-370), Background Subtracted
445.4
413.6
m/z= 413
Degradation/15 min
+MS, 3.7-3.7min #(257-262), Background Subtracted
413.6
m/z= 413
Degradation/30 min
+MS, 3.6-3.7min #(255-262), Background Subtracted
m/z= 118
m/z= 253
m/z= 351
118
253
351
m/z I
Non-detectable
Intens.
m/z