



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년06월08일
(11) 등록번호 10-1744440
(24) 등록일자 2017년05월31일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 35/00 (2006.01) B01J 23/06 (2006.01)
B01J 23/10 (2006.01) B01J 35/02 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01) B01J 37/03 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) C02F 1/72 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B01J 35/004 (2013.01)
B01J 23/06 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-0051328
(22) 출원일자 2016년04월27일
심사청구일자 2016년04월27일
- (56) 선행기술조사문헌
Tiekun Jia 외 5, Fabrication, characterization and photocatalytic activity of La-doped ZnO nanowires, Journal of Alloys and Compounds, Vol.484, pp.410-415(2009.05.06.)
Jin-Chung Sin 외 3, Preparation and photocatalytic properties of visible light-driven samarium-doped ZnO nanorods, Ceramics International, Vol.39, pp.5833-5843(2013.01.16.)
- (73) 특허권자
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
- (72) 발명자
이병규
울산광역시 남구 문수로335번길 27, 102동 1604호 (옥동, 롯데인벤스로알아파트)
- (74) 대리인
전 티 비엣 하
울산광역시 남구 대학로 93 (무거동, 울산대학교)
특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 11 항

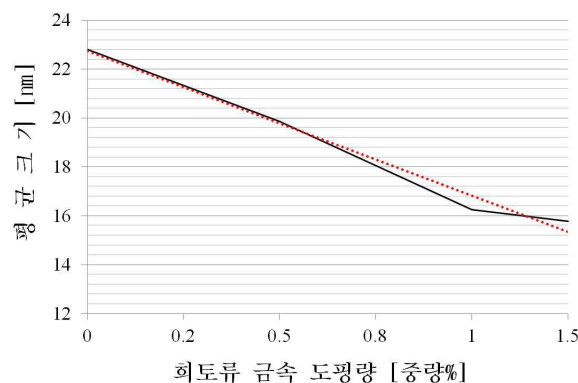
심사관 : 서대중

(54) 발명의 명칭 높은 가시광 활성을 갖는 광촉매 및 이를 이용한 수처리 방법

(57) 요약

본 발명은 희토류 금속이 도핑된 산화아연(ZnO)을 포함하여 가시광 활성이 우수한 광촉매 및 이를 이용한 수처리 방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 광촉매는 f 오비탈을 갖는 희토류 금속이 도핑된 산화아연(ZnO)을 포함하여 낮은 밴드갭을 가지므로 가시광 영역에서도 우수한 광학 활성을 나타내고, 특히 수중에 존재하는 유기 화합물에 대한 광분해 활성이 뛰어난 이점이 있다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

B01J 23/10 (2013.01)

B01J 35/023 (2013.01)

B01J 37/0018 (2013.01)

B01J 37/031 (2013.01)

B01J 37/08 (2013.01)

C02F 1/725 (2013.01)

C02F 2305/10 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015027450

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 핵심연구지원사업

연구과제명 금속 도핑 이산화티타늄/폴리우레탄 흡착-광촉매의 개발과 병원 실내공기 중 유해성 오염
물 제거연구

기 여 율 1/1

주관기관 울산대학교 산학협력단

연구기간 2015.06.01 ~ 2016.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

란타넘이 도핑된 산화아연(ZnO)을 포함하고,

상기 란타넘의 도핑량은 광촉매 중량에 대하여 0.3 내지 1.7 중량%이며,

광촉매의 평균 크기는 란타넘의 도핑량이 증가할수록 감소하여 하기 식 1의 조건을 만족하고,

광촉매의 밴드갭은 하기 식 2의 조건을 만족하되, $3.15 \pm 0.05 \text{ eV}$ 보다 낮은 밴드갭을 갖고 란타넘의 도핑량이 광촉매 중량에 대하여 1 ± 0.05 중량%일 때 $2.94 \pm 0.05 \text{ eV}$ 의 밴드갭 최저값을 가지며,

광촉매의 광 흡수도는 하기 식 3의 조건을 만족하는 광촉매:

[식 1]

$$y_1 = a \cdot x_1 + b$$

상기 식에서,

x_1 은 산화아연(ZnO)에 도핑된 란타넘의 함량이고 단위는 중량%이며,

y_1 은 광촉매의 평균 크기이고 단위는 nm이며,

a 및 b 는 각각 $-5.3 \leq a \leq -4.2$ 및 $22 \leq b \leq 24$ 를 만족하고,

[식 2]

$$y_2 = m (x_2 - 1)^2 + n$$

식 2에서,

x_2 는 산화아연(ZnO)에 도핑된 란타넘의 함량이고 단위는 중량%이며,

y_2 는 광촉매의 밴드갭이고 단위는 eV이며,

m 및 n 은 각각 $0.2 \leq m \leq 0.6$ 및 $2.92 \leq n \leq 2.96$ 을 만족하고,

[식 3]

$$A_{400} / A_{300} \geq 0.3$$

식 3에서,

A_{300} 은 300nm 내지 350nm 파장 범위에서 광촉매의 광 흡수도이고,

A_{400} 은 400nm 내지 450nm 파장 범위에서 광촉매의 광 흡수도이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,
광촉매에 대한 광 흡수도 평가 시,
300nm 내지 350nm 파장 범위에서 60% 이상의 광 흡수도를 나타내는 광촉매.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서,
란타넘(La)은 3가 란타넘(La^{3+})인 것을 특징으로 하는 광촉매.

청구항 7

제1항에 있어서,
광촉매에 대한 X선 회절 측정 시, 2θ 로 나타나는 회절 피크가 $36.2 \pm 0.5^\circ$ 에서 나타내는 광촉매.

청구항 8

산화아연 전구체 및 란타넘 전구체를 포함하는 졸(sol) 용액으로부터 침전물을 얻는 단계; 및
상기 침전물을 350℃ 내지 450℃의 온도에서 열처리하는 단계를 포함하는 제1항에 따른 광촉매의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,
침전물을 얻는 단계 이후,
침전물을 건조하는 단계를 더 포함하는 광촉매의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,
침전물을 건조하는 단계는 60℃ 내지 80℃의 온도에서 수행하는 광촉매의 제조방법.

청구항 11

유기 화합물을 함유하는 수용액과 제1항에 따른 광촉매를 혼합하는 단계; 및
상기 광촉매가 혼합된 수용액에 광을 조사하는 단계를 포함하는 수처리 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

광은 350nm 내지 850nm 파장을 갖는 것을 특징으로 하는 수처리 방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

유기 화합물은 알킬기, 아민기, 하이드록시기, 아마이드기 및 카복실기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 관능기로 치환된 방향족 화합물인 수처리 방법.

청구항 14

제11항에 있어서,

유기 화합물은 하이드로퀴논, 벤조산, 2-아미노-5-메틸벤조산 및 n-(4-하이드록시페닐)에탄아마이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 수처리 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 회토류 금속이 도핑된 산화아연(ZnO)을 포함하여 가시광 활성이 우수한 광촉매 및 이를 이용한 수처리 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] n-헥산, 부틸아세테이트, 톨루엔 등의 유기 화합물은 용매, 세정제 등 산업적으로 사용되고 있을 뿐만 아니라, 살충제, 살균제, 제초제 등의 유기 농약으로 농업 분야에서 사용되거나 항생제, 해열제, 진통제 등의 합성의약품으로 의학 분야에서 널리 사용되고 있다. 그러나, 이들 유기 화합물은 사람에 대한 독성, 발암성을 나타내고 동식물에 대한 생육 장애, 기형 유발 등을 나타내는 성분을 포함하고 있다. 특히, 진통·해열제와 같은 합성의약품 및 이들의 제조 시 발생하는 잔류물이 수중에 존재할 경우 수질이 오염되어 어패류 등의 수중 생물에 대한 생육 장애 등이 발생됨은 물론 사람에게까지 그 피해가 발생될 수 있다. 이에, 현재 상기 유기 화합물의 제조, 사용, 폐기가 엄격히 규제되고 있는 실정이나, 방향족 유기 화합물을 처리하기 위한 종래 기술들은 높은 비용이 요구되고, 효율이 낮아 실제로 유기 화합물을 처리하는데 한계가 있다.

[0004] 한편, 광촉매(photocatalyst)는 밴드갭 에너지 이상의 에너지를 갖는 빛을 받으면 가전자대(valence band)에서 전도대(conduction band)로 전자를 여기시켜서 전도대에는 전자를 형성하고 가전자대에는 정공을 형성하며, 형성된 전자와 정공이 광촉매의 표면으로 확산하여 산화·환원 반응에 참여한다.

[0005] 광촉매 반응(photocatalysis)은 태양 에너지를 이용하여 물을 직접 광분해하여 차세대의 대체 에너지원인 수소를 생산하는데 사용될 수 있으며, 휘발성 유기화합물(VOCs), 각종 약취, 폐수, 난분해성 오염물질 및 환경 호르몬의 분해, 세균, 박테리아의 살균 등에 사용될 수 있다. 따라서 상온에서 태양 에너지만을 사용하는 광촉매 기술은 수소 제조 및 환경 정화에 응용되어 환경 문제를 해결할 수 있는 유력한 수단으로 주목을 받고 있다.

[0006] 그러나, 현재 광촉매로서 폭넓게 사용되고 있는 이산화티타늄(TiO_2)의 경우, 특허문헌 1과 같이 전체 태양광의 4% 정도를 포함하는 자외선 영역에서만 광촉매 반응을 일으킬 뿐만 아니라 자외선은 생물체에 노출되면 피부암과 같은 질병을 유발시키는 문제가 있다.

[0007] 따라서, 유기 화합물의 제거에 광촉매 기술을 효과적으로 활용하기 위하여 전체 태양광의 약 43%를 차지하는 가시광 영역에서 높은 활성을 가져 나타내는 광촉매 재료의 개발이 절실히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 미국 공개특허 제2012-0171079호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 이러한 문제를 해결하기 위하여,
- [0011] 본 발명의 목적은, 가시광 영역에서 광학 활성이 우수한 광촉매를 제공하는데 있다.
- [0012] 본 발명의 다른 목적은, 상기 광촉매의 제조방법을 제공하는데 있다.
- [0013] 본 발명의 또 다른 목적은, 상기 광촉매를 이용하여 수중에 존재하는 합성 의약품, 특히 파라세타몰과 같이 다양한 관능기로 치환된 방향족 유기 화합물을 제거할 수 있는 수처리 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0015] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 일실시예에서,
- [0016] 희토류 금속이 도핑된 산화아연(ZnO)을 포함하고,
- [0017] 하기 식 1의 조건을 만족하는 광촉매를 제공한다:
- [0018] [식 1]
- [0019] $y_1 = a \cdot x_1 + b$
- [0020] 상기 식에서,
- [0021] x_1 은 산화아연(ZnO)에 도핑된 희토류 금속의 함량이고,
- [0022] y_1 은 광촉매의 평균 크기이며,
- [0023] a 및 b 는 각각 $-5.3 \leq a \leq -4.2$ 및 $22 \leq b \leq 24$ 를 만족한다.
- [0025] 또한, 본 발명은 일실시예에서,
- [0026] 산화아연 전구체 및 희토류 금속 전구체를 포함하는 용액으로부터 침전물을 얻는 단계; 및
- [0027] 상기 침전물을 350℃ 내지 450℃의 온도에서 열처리하는 단계를 포함하는 상기 광촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0029] 나아가, 본 발명은 일실시예에서,
- [0030] 유기 화합물을 함유하는 수용액과 상기 광촉매를 혼합하는 단계; 및
- [0031] 광촉매가 혼합된 수용액에 광을 조사하는 단계를 포함하는 수처리 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0033] 본 발명에 따른 광촉매는 f 오비탈을 갖는 희토류 금속이 도핑된 산화아연(ZnO)을 포함하여 낮은 밴드갭을 가지므로 가시광 영역에서도 우수한 광학 활성을 나타내고, 특히 수중에 존재하는 유기 화합물에 대한 광분해 활성이 뛰어난 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1은 본 발명에 따른 광촉매의 X선 회절 분광 분석한 결과를 도시한 그래프이다: 이때, (a) 실시예 1의 광촉매, (b) 실시예 2의 광촉매, (c) 실시예 3의 광촉매 및 (d) 비교예 1의 광촉매 결과를 나타낸다.
- 도 2는 본 발명에 따른 광촉매의 주사전자현미경(SEM) 분석한 이미지이다.
- 도 3은 희토류 금속의 도핑량에 따른 광촉매의 평균 크기 변화를 도시한 그래프이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 광촉매의 광 흡수도를 도시한 그래프이다.

도 5는 회토류 금속의 도핑량에 따른 광촉매의 밴드갭 변화를 도시한 그래프이다.

도 6은 파라세타몰을 함유하는 수용액과 본 발명에 따른 광촉매를 혼합한 용액의 파장에 따른 광 흡수도를 나타낸 그래프 및 시간에 따른 파라세타몰 함량 변화를 도시한 그래프이다: 이때, (a)는 파장에 따른 파라세타몰의 광 흡수도를 나타낸 그래프이고, (b)는 시간에 따른 파라세타몰 함량의 변화를 도시한 그래프이다.

도 7은 파라세타몰이 본 발명에 따른 광촉매에 의해 광 분해되는 메커니즘을 도시한 계략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.
- [0037] 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.
- [0038] 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.
- [0039] 또한, 본 발명에서 첨부된 도면은 설명의 편의를 위하여 확대 또는 축소하여 도시된 것으로 이해되어야 한다.
- [0041] 본 발명에서, "자외선(ultra violet light, UV light)"이란 가시광선보다는 파장이 짧고 X선보다는 파장이 긴 광으로서, 약 10nm 내지 390nm의 파장 범위에 속하고 가시광선보다 높은 에너지를 갖는 광을 의미한다.
- [0042] 또한, 본 발명에서, "가시광선(visible light)"이란 적외선보다 파장이 짧고 자외선보다 파장이 긴 광으로서 약 390nm 내지 820nm의 파장 범위에 속하는 광을 의미하며 태양광에 속한 광(예컨대, 자외선, 가시광선, 적외선 등) 중 가장 많은 비율을 차지한다.
- [0044] 본 발명은 가시광 영역에서 광학 활성이 우수한 광촉매 및 이를 이용한 수처리 방법에 관한 것이다.
- [0045] n-헥산, 부틸아세테이트, 톨루엔 등의 유기 화합물은 항생제, 해열제, 진통제 등의 합성의약품으로 의학 분야에서 널리 사용되고 있으나, 이들 유기 화합물은 사람에 대한 독성, 발암성을 나타내고 동식물에 대한 생육 장애, 기형 유발 등을 나타내는 성분을 포함하고 있다. 현재 상기 유기 화합물의 제조, 사용, 폐기가 엄격히 규제되고 있는 실정이나, 방향족 유기 화합물을 처리하기 위한 종래 기술들은 높은 비용이 요구되고, 효율이 낮아 실제로 유기 화합물을 처리하는데 한계가 있다.
- [0046] 이에, 본 발명은 회토류 금속이 도핑된 산화아연(ZnO)을 포함하는 광촉매 및 이를 이용한 수처리 방법을 제공한다.
- [0047] 본 발명에 따른 광촉매는 f 오비탈을 포함하는 회토류 금속이 산화아연(ZnO)을 포함하여 낮은 밴드갭을 가지므로 가시광 영역에서도 우수한 광학 활성을 나타내고, 특히 수중에 존재하는 유기 화합물에 대한 광분해 활성이 뛰어난 이점이 있다.
- [0049] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0051] 본 발명은 일실시예에서, 회토류 금속이 도핑된 산화아연(ZnO)을 포함하는 광촉매를 제공한다.
- [0052] 본 발명에 따른 광촉매는 광학활성을 갖는 산화아연(ZnO)을 주성분으로 포함하고, 상기 산화아연(ZnO)은 회토류 금속으로 도핑된 형태를 가질 수 있다. 여기서, "주성분으로 한다"란 광촉매 전체 중량에 대하여 90 중량부 이상, 95 중량부 이상, 96 중량부 이상, 97 중량부 이상, 98 중량부 이상 또는 99 중량부 이상 포함되는 것을 의미한다.
- [0053] 상기 광촉매는 산화아연(ZnO)에 도핑된 회토류 금속의 함량이 광촉매 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 10 중량% 일 수 있으며, 구체적으로는 0.1 내지 8 중량%; 0.1 내지 6 중량%; 0.1 내지 5 중량%; .0.1 내지 4 중량%; 0.1 내지 3 중량%; 0.1 내지 2 중량%; 또는 0.3 내지 1.7 중량%일 수 있다. 본 발명은 회토류 금속의 도핑량을 상기 범위로 제어함으로써 광촉매가 가시광 영역에서 광학 활성을 갖도록 최적화할 수 있다.
- [0054] 또한, 상기 회토류 금속은 f 오비탈을 갖는 금속이라면 특별히 제한되는 것은 아니나, 구체적으로는 란타넘(La), 세륨(Ce), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 이터븀(Yb), 루테튬(Lu) 등을 사용할 수 있으며, 보다 구체적으로는

란타넘(La)일 수 있다. 아울러, 상기 희토류 금속은 산화아연(ZnO)에 금속 이온이나 산화물 또는 수산화물의 형태로 도핑될 수 있으나, 바람직하게는 금속 이온 형태로 도핑될 수 있다.

[0055] 하나의 예로서, 상기 희토류 금속으로 란타넘(La)을 포함할 경우 상기 란타넘(La)은 산화수가 3가인 이온(La^{3+}) 형태를 가지며, 이에 따라 상기 광촉매에 대한 X선 회절 측정 시, 2θ 로 나타나는 회절 피크가 $36.2 \pm 0.5^\circ$ 에서 나타날 수 있다. 상기 회절 피크는 산화아연의 [101] 결정격자를 나타내는 회절피크로서 3가 란타넘(La^{3+})이 도핑되어 본래의 산화아연 회절피크가 이동(shift)되었음을 나타낸다.

[0056] 아울러, 상기 광촉매는 나노미터 수준의 입자 형태를 가질 수 있다. 여기서 상기 광촉매의 평균 크기는 10nm 내지 22nm, 구체적으로는 12nm 내지 22nm; 14nm 내지 21nm; 15nm 내지 19nm; 15nm 내지 17nm; 16nm 내지 16.5nm; 16nm 내지 20nm; 또는 15nm 내지 20nm일 수 있으며, 하기 식 1을 만족할 수 있다:

[0057] [식 1]

[0058]
$$y_1 = a \cdot x_1 + b$$

[0059] 상기 식에서,

[0060] x_1 은 산화아연(ZnO)에 도핑된 희토류 금속의 함량이고,

[0061] y_1 은 광촉매의 평균 크기이며,

[0062] a 및 b는 각각 $-5.3 \leq a \leq -4.2$ 및 $22 \leq b \leq 24$ 를 만족한다.

[0063] 상기 식 1은 산화아연(ZnO)에 도핑된 희토류 금속의 함량이 증가할수록 광촉매의 평균 크기가 감소됨을 나타낸다. 일반적으로 광촉매의 비표면적이 클수록 촉매 활성 효율이 증가하는데, 상기 비표면적은 광촉매의 평균 크기에 영향을 받는다. 본 발명은 광촉매의 평균 크기를 상기 식 1을 만족하는 범위로 제어함으로써 광촉매의 비표면적을 증가시켜 광촉매 활성 효율을 향상시킬 수 있다.

[0064] 나아가, 상기 광촉매는 종래 자외선에 대한 광학 활성을 나타내는 산화아연(ZnO)에 f 오비탈을 갖는 희토류 금속을 도핑함으로써 산화아연의 에너지 레벨이 제어되며, 이에 따라 광촉매의 밴드갭이 조절되어 가시광 영역의 광에 대한 우수한 광학 활성을 나타낼 수 있다.

[0065] 하나의 예로서, 상기 광촉매의 에너지 레벨은 희토류 금속이 도핑되지 않은 산화아연과 대비하여 낮아져 밴드갭이 하기 식 2의 조건을 만족할 수 있다.

[0066] [식 2]

[0067]
$$y_2 = m (x_2 - 1)^2 + n$$

[0068] 식 2에서,

[0069] x_2 는 산화아연(ZnO)에 도핑된 희토류 금속의 함량이고,

[0070] y_2 는 광촉매의 밴드갭이며,

[0071] m 및 n은 각각 $0.2 \leq m \leq 0.6$ 및 $2.92 \leq n \leq 2.96$ 을 만족한다.

[0072] 상기 식 2는 산화아연(ZnO)에 도핑된 희토류 금속의 함량에 따라 광촉매의 밴드갭이 조절됨을 그 최저값은 광촉매 중량 기준 희토류 금속이 1 ± 0.1 중량% 도핑된 경우임을 나타낸다. 예를 들어, 본 발명에 따른 광촉매는 희토류 금속의 함량이 광촉매 중량 기준 1 중량%인 경우 약 $2.94 \pm 0.05\text{eV}$ 의 밴드갭을 나타낼 수 있다.

[0073] 다른 하나의 예로서, 상기 광촉매는 가시광 영역의 광에 대한 광 흡수도가 증가되어 300nm 내지 350nm 파장 범위에서 60% 이상, 구체적으로는 65% 이상, 70% 이상 또는 72% 이상의 광 흡수도를 나타내고, 하기 식 3의 조건을 만족할 수 있다:

[0074] [식 3]

[0075]
$$A_{400} / A_{300} \geq 0.3$$

- [0076] 식 3에서,
- [0077] A_{300} 은 300nm 내지 350nm 파장 범위에서 광촉매의 광 흡수도이고,
- [0078] A_{400} 은 400nm 내지 450nm 파장 범위에서 광촉매의 광 흡수도이다.
- [0079] 종래 산화아연을 포함하는 광촉매(ZnO)는 약 3.15 ± 0.05 eV의 높은 밴드갭을 가져 350nm 이하의 파장을 갖는 광에 대해서는 높은 광 흡수도를 보이거나 350nm 파장을 초과하는 광에 대해서는 현저히 낮은 광 흡수도를 나타낸다. 그러나, 본 발명에 따른 광촉매는 희토류 금속이 도핑되어 광촉매의 밴드갭이 감소되므로 350nm 파장을 초과하는 약 390nm 내지 820nm의 가시광을 높은 비율로 흡수할 수 있다. 예를 들어, 본 발명에 따른 광촉매는 300nm 내지 350nm 파장 범위에서 광촉매의 광 흡수도(A_{300})와 400nm 내지 450nm 파장 범위에서 광촉매의 광 흡수도(A_{400})의 비율이 30% 이상, 35% 이상, 40% 이상 또는 50% 이상일 수 있다.
- [0081] 또한, 본 발명은 일실시예에서,
- [0082] 산화아연 전구체 및 희토류 금속 전구체를 포함하는 용액으로부터 침전물을 얻는 단계; 및
- [0083] 상기 침전물을 350℃ 내지 450℃의 온도에서 열처리하는 단계를 포함하는 광촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0084] 본 발명에 따른 상기 광촉매의 제조방법은 산화아연 전구체와 희토류 금속 전구체를 혼합한 용액의 축합반응(condensation)을 수행하여 졸 용액을 제조한 후, 상기 졸 용액에서 형성된 침전물을 여과하고 건조하여 얻는 단계를 포함한다.
- [0085] 이때, 상기 산화아연 전구체는 질산아연($Zn(NO_3)_2$) 등을 사용할 수 있고, 상기 희토류 금속 전구체는 란타넘(La), 세륨(Ce), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 이터븀(Yb), 루테튬(Lu) 등의 희토류 금속을 포함하고, 상기 산화아연 전구체와 축합반응을 수행할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않고 사용할 수 있다.
- [0086] 아울러, 상기 침전물의 건조는 60℃ 내지 80℃에서 수행될 수 있고, 구체적으로는 65℃ 내지 75℃ 또는 67.5℃ 내지 72.5℃에서 수행될 수 있다. 본 발명은 침전물의 건조 온도를 상기 범위로 조절함으로써 건조 시 침전물 내 수분의 증발 속도를 조절하여 침전물의 평균 크기를 조절할 수 있다.
- [0088] 또한, 상기 광촉매의 제조방법은 침전물을 열처리하여 이온 형태의 희토류 금속이 도핑된 산화아연(ZnO) 입자를 형성하는 단계를 포함한다.
- [0089] 이때, 상기 열처리 단계는 희토류 금속 전구체가 산화물이나 수산화물의 형태가 아닌 이온 형태로 산화아연(ZnO)에 도핑하기 위해 열처리 온도를 350℃ 내지 450℃로 조절하며, 구체적으로는 375℃ 내지 425℃; 또는 390℃ 내지 410℃로 조절할 수 있다.
- [0091] 나아가, 본 발명은 일실시예에서,
- [0092] 유기 화합물을 함유하는 수용액과 상기 광촉매를 혼합하는 단계; 및
- [0093] 상기 광촉매가 혼합된 수용액에 광을 조사하는 단계를 포함하는 수처리 방법을 제공한다.
- [0094] 본 발명에 따른 수처리 방법은 유기 화합물을 함유하는 수용액과 희토류 금속이 도핑된 산화아연(ZnO)을 포함하는 광촉매를 혼합하는 단계를 포함할 수 있다. 이 단계에서는 유기 화합물을 함유하는 수용액과 상기 광촉매를 혼합하여 수중 내 유기 화합물과 광촉매를 접촉을 유도할 수 있다.
- [0095] 이때, 상기 유기 화합물은 수용액 내의 함량이 특별히 제한되는 것은 아니나, 구체적으로는 수용액 1L 기준 1 내지 1000mg 포함될 수 있으며, 보다 구체적으로는 수용액 1L 기준 1mg 내지 500mg; 50 내지 300mg; 200mg 내지 500mg; 300mg 내지 600mg; 500mg 내지 1000mg; 250mg 내지 750mg; 50mg 내지 150mg; 또는 10mg 내지 200mg으로 포함될 수 있다.
- [0096] 또한, 상기 광촉매는 수용액 1L 기준 유기 화합물이 1 내지 200mg 포함된 경우 0.1g 내지 10g 혼합될 수 있고, 구체적으로는 0.1g 내지 7.5g; 0.1g 내지 5g; 0.1g 내지 4g; 0.1g 내지 2g; 0.5g 내지 2g; 0.5g 내지 1.5g 또는 0.75g 내지 1.25g 혼합될 수 있다.
- [0097] 본 발명에 따른 수처리 방법은 이후, 광촉매가 혼합된 수용액에 광을 조사하는 단계를 포함할 수 있다. 이 단계에서는 광촉매가 조사된 광의 에너지를 이용하여 유기 화합물을 분해할 수 수행할 수 있다.

- [0098] 이때, 조사되는 광은 350 nm 내지 850 nm의 파장을 갖는 광일 수 있으며, 구체적으로는 360 nm 내지 850 nm; 380 내지 800 nm; 390 nm 내지 820 nm; 400 nm 내지 800 nm; 400 nm 내지 700 nm; 450 nm 내지 750 nm; 500 nm 내지 800 nm; 450 nm 내지 650 nm; 500 nm 내지 720 nm; 380 nm 내지 500 nm; 380 nm 내지 450 nm 파장을 갖는 광일 수 있다.
- [0099] 또한, 상기 광 조사는 광촉매에 충분한 양의 광이 조사될 수 있는 조건이라면 특별히 제한되지 않고 수행될 수 있다. 하나의 예로서 50 내지 200 W의 평균 출력으로 수행될 수 있으며, 구체적으로는 50 내지 150 W; 100 내지 200 W; 또는 75 내지 125 W의 평균 출력으로 수행될 수 있다.
- [0100] 나아가, 상기 유기 화합물은 수중에 존재하여 방향족 화합물로서 탄소수 1 내지 8을 갖는 알킬기, 아민기, 하이드록시기, 아마이드기, 카복실기 등의 관능기가 하나 이상이 치환된 것일 수 있으며 구체적으로는, 합성의약품의 목적으로 제조되거나, 합성의약품의 제조과정에서 부산물로 발생되는 하이드로퀴논, 벤조산, 2-아미노-5-메틸벤조산, N-(4-하이드록시페닐)에탄아마이드(즉, 파라세타몰) 등을 포함할 수 있다.
- [0101] 하나의 예로서 본 발명에 따른 수처리 방법은 수용액에 포함된 하이드로 퀴논, 벤조산, 2-아미노-5-메틸벤조산 및 N-(4-하이드록시페닐)에탄아마이드를 제거하기 위하여 본 발명에 따른 광촉매를 수용액에 혼합할 수 있다.
- [0103] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.
- [0104] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.
- [0106] **실시예 1 내지 3**
- [0107] 질산아연 수화물($Zn(NO_3)_2 \cdot H_2O$, 7.44 g)과 탄산나트륨(Na_2CO_3 , 2.65 g)을 물에 용해시켜 0.5M 농도의 수용액(50 ml)을 각각 제조하고, 질산아연 수용액을 탄산나트륨 수용액에 5 ml/분의 속도로 적가하였다. 이후 3시간이 경과되면, 제조된 산화아연(ZnO) 내 란타넘의 함량이 하기 표 1과 같도록 농도가 조절된 질산란탄 용액($La(NO_3)_3$, 20 ml)을 적가하였다. 그 후 3시간 동안 교반하여 졸(sol)을 형성한 다음 백색 입자를 침전시켰다. 상기 침전물을 여과 및 세척하고 $70 \pm 5^\circ C$ 에서 23~25시간 동안 건조시킨 후 $400 \pm 10^\circ C$ 에서 3 ± 0.5 시간 동안 소결하여 란타넘이 도핑된 산화아연(ZnO) 광촉매를 얻었다.

표 1

[0108]	란타넘 도핑량 [광촉매 총중량 기준]
실시예 1	0.5 ± 0.05 중량%
실시예 2	1 ± 0.05 중량%
실시예 3	1.5 ± 0.05 중량%

- [0110] **비교예 1.**
- [0111] 상기 실시예 1에서 질산란탄 용액을 적가하지 않는 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 산화아연(ZnO) 광촉매를 얻었다.
- [0113] **실험예 1.**
- [0114] 본 발명에 따른 광촉매의 조성 및 구조를 평가하기 위하여 실시예 1 내지 3과 비교예 1에서 제조된 광촉매를 대상으로 X선 회절 분광(XRD) 분석을 수행하였다. 이때, 측정에 사용한 사용량은 홀더 상에 분포된 시료가 1 cm 정도의 직경을 고르게 채울 정도로 사용하였다. 또한, 측정 기기는 Rigaku D/MAX(Cu K α radiation, 40 kV, 30 mA)를 사용하였으며, $1.5406 \text{ \AA}$ 파장을 주사하고, 2θ 에서 $10^\circ \sim 80^\circ$ 범위, $0.02^\circ / \text{sec}$ 의 주사 속도로 X선 회절 패턴을 얻었다. 또한, 디바이-셰러식(Debye-Scherrer quation)을 이용하여 측정된 X선 회절결과로부터 란타넘의 도핑량에 따른 광촉매 입자의 평균 크기를 도출하였다.
- [0115] 그 후, 상기 광촉매의 주사전자현미경(SEM) 분석을 수행하였다. 측정된 결과로부터 광촉매의 성분과 구조를 확인하였으며, 분석결과는 하기 표 2와 도 1 내지 3에 나타내었다.

표 2

	평균 직경 [nm]
실시예 1	19.86±0.5
실시예 2	16.25±0.5
실시예 3	15.78±0.5
비교예 1	22.80±0.5

[0116]

도 1 및 2를 참고하면 본 발명에 따른 광촉매는 희토류 금속이 도핑된 산화아연 입자들이 응집된 형태를 갖는 것을 알 수 있다.

[0118]

구체적으로 X선 회절 분석 결과, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3의 광촉매는 2θ 로 나타내는 $31.62\pm0.5^\circ$ [100], $34.4\pm0.5^\circ$ [002], $36.23\pm0.5^\circ$ [101], $47.46\pm0.5^\circ$ [102], $56.61\pm0.5^\circ$ [110], $62.94\pm0.5^\circ$ [103], $66.44\pm0.5^\circ$ [200], $68.03\pm0.5^\circ$ [112] 및 $69.03\pm0.5^\circ$ [201]의 피크를 나타내었다. 이는 산화아연을 나타내는 회절피크로서 [101]의 결정격자를 나타내는 $36.23\pm0.5^\circ$ 의 피크는 실제로 3가 란타넘(La^{3+})이 산화아연에 도핑되어 이동(shift)되었음을 나타낸다. 이와 대비하여 비교예 1의 광촉매는 3가 란타넘(La^{3+})이 도핑되지 않아 [101]의 회절격자를 나타내는 피크가 이동하지 않은 것을 알 수 있다.

[0119]

또한, 표 2 및 도 3을 참고하면 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3의 광촉매는 산화아연에 도핑되는 란타넘의 양이 증가할수록 입자의 평균 크기가 작아지는 것으로 나타났다.

[0120]

이러한 결과로부터 본 발명에 따른 광촉매는 3가 란타넘(La^{3+})이 도핑된 산화아연을 포함하고, 란타넘의 도핑량이 증가할수록 산화아연의 평균크기가 감소하여 광촉매의 비표면적이 증가함을 알 수 있다.

[0122]

실험예 2.

[0123]

본 발명에 따른 광촉매의 광학 물성을 평가하기 위하여 실시예 1 내지 3과 비교예 1에서 제조된 광촉매를 대상으로 광 흡수도를 측정하였다. 이때, 상기 광 흡수도는 300nm 내지 850nm 범위의 파장을 갖는 광이 흡수되는 상대값을 측정하였으며, 측정된 결과로부터 광촉매의 밴드갭을 도출하였다. 그 결과는 표 3 및 도 4 및 5에 나타내었다.

표 3

	밴드갭	평균 직경 [nm]
실시예 1	3.02 ± 0.05 eV	19.86 ± 0.5
실시예 2	2.94 ± 0.05 eV	6.25 ± 0.5
실시예 3	3.09 ± 0.05 eV	5.78 ± 0.5
비교예 1	3.15 ± 0.05 eV	2.80 ± 0.5

[0124]

도 4 및 5를 참고하면, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3의 광촉매는 약 380nm 미만의 파장에 대한 광은 약 70% 이상 흡수하고, 약 380nm 이상의 25% 이상 흡수하는 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 1 내지 3의 광촉매는 300nm 내지 350nm 파장을 갖는 광에 대한 광 흡수도와 400nm 내지 450nm 파장을 갖는 광에 대한 광 흡수도의 비율이 각각 약 42%, 41% 및 52%로 가시광에 대한 광 흡수도가 높은 것으로 나타났다.

[0125]

[0126]

이와 더불어, 상기 광흡수도는 란타넘이 도핑된 양에 따라 다르며 란타넘이 산화아연 중량에 대하여 1 ± 0.05 중량%로 도핑되는 경우 약 2.94 ± 0.05 eV의 낮은 밴드갭을 갖는 것으로 나타났다.

[0127]

이러한 결과는 본 발명에 따른 광촉매는 380nm 내지 850nm 파장 범위의 광에 대한 활성이 높음을 의미한다.

[0129]

실험예 3.

[0130]

본 발명에 따른 광촉매의 수처리 효율을 평가하기 위하여 실시예 1 내지 3과 비교예 1에서 제조된 광촉매를 합성 의약품인 파라세타몰(paracetamol)이 용해된 용액에 혼합하여 상기 화합물을 광 분해하는 효율을 측정하였다.

[0131]

구체적으로, 실시예 1 내지 3과 비교예 1에서 제조된 광촉매 각각을 100mg/L 농도로 파라세타몰(paracetamol)이

용해된 수용액(100ml)에 약 0.1 g을 첨가하고 교반하면서 형광램프(20±2W, 200nm 내지 850nm 광 조사)로 3시간 동안 광 조사하였다. 이때, 교반은 25±2℃에서 120±20 rpm의 속도로 수행되었으며, 조사되는 광의 파장 범위에 따라 수용액 내의 파라세타몰(paracetamol)이 흡수하는 광 흡수도를 측정하여 광 분해 효율을 평가하였다. 또한, 시간에 따라 수용액 내 유기 탄소 총량을 측정하여 파라세타몰(paracetamol)의 분해율을 측정하여 분해 속도를 평가하였으며, 평가된 결과는 도 7에 나타내었다.

[0133] 도 7을 참고하면, 본 발명에 따른 광촉매는 수용액 내에 존재하는 유기 화합물을 광 분해하는 효율이 우수한 것을 알 수 있다.

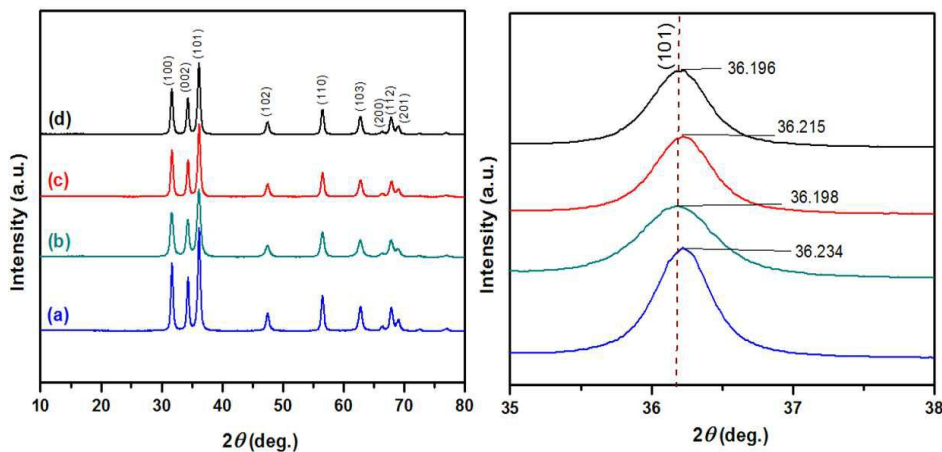
[0134] 구체적으로 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3의 광촉매는 합성 의약품인 파라세타몰을 100mg/L로 함유하는 수용액에 혼합되는 경우 파라세타몰을 약 50% 이상의 높은 효율로 광분해 하는 것으로 나타났으며, 특히, 가시광선 영역, 구체적으로 400nm 내지 450nm의 파장 범위에서 약 99% 이상의 광분해 효율을 나타냈다. 또한, 란타넘이 산화아연 중량 기준 1± 중량% 로 도핑된 광촉매는 조사되는 광의 파장에 상관없이 약 99%의 높은 광 분해율을 나타내는 것으로 확인되었다.

[0135] 또한, 본 발명의 광촉매는 400nm 내지 450nm의 파장 범위에서 파라세타몰을 광분해하는 속도가 매우 빨라 광촉매 처리 3시간 이후 수중 내 유기 화합물의 탄소 함유물(TOC)이 광촉매 처리 전의 탄소 함유물(TOC₀)에 대하여 약 0.4 이하, 구체적으로는 0.35 이하, 0.3 이하, 0.2 이하, 또는 0.15 이하인 비율(TOC/TOC₀)을 것으로 나타냈다. 이는 상기 광촉매가 가시광 영역에서 파라세타몰에 대한 광 분해 효율이 우수하여 400nm 내지 450nm의 파장 범위에서 파라세타몰의 약 60% 이상, 구체적으로는 65% 이상, 70% 이상, 80% 이상 또는 85% 이상임을 나타내는 것이다.

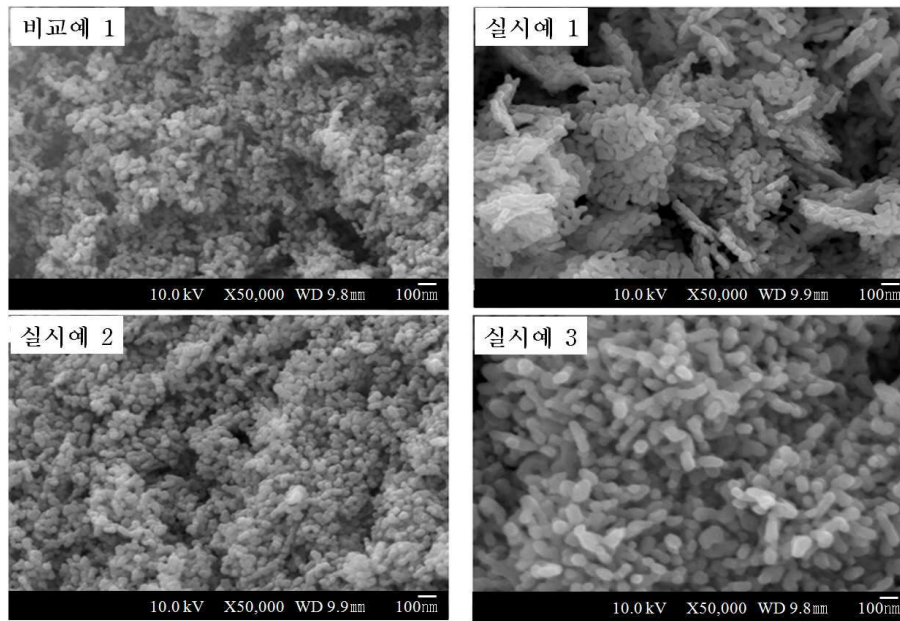
[0136] 이러한 결과로부터, 본 발명에 따른 광촉매는 수중에 존재하는 방향족 화합물, 그 중에서도 합성 의약품으로 사용되기 위하여 다수의 관능기로 치환된 방향족 유기 화합물에 대한 광 분해 효율이 우수한 것을 알 수 있다.

도면

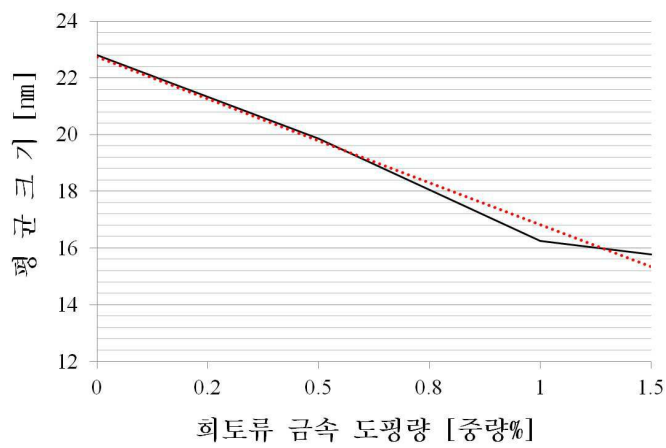
도면1



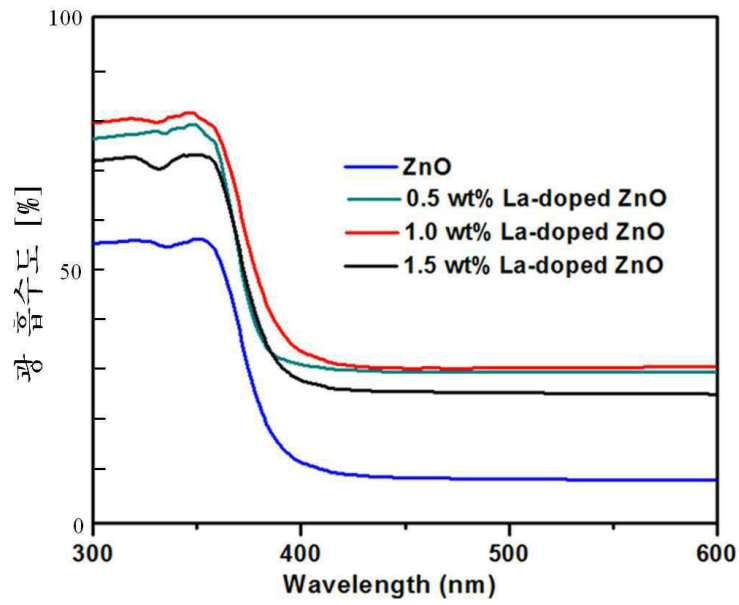
도면2



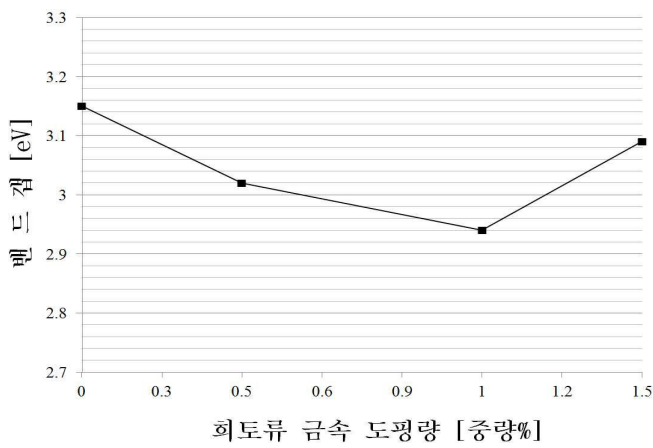
도면3



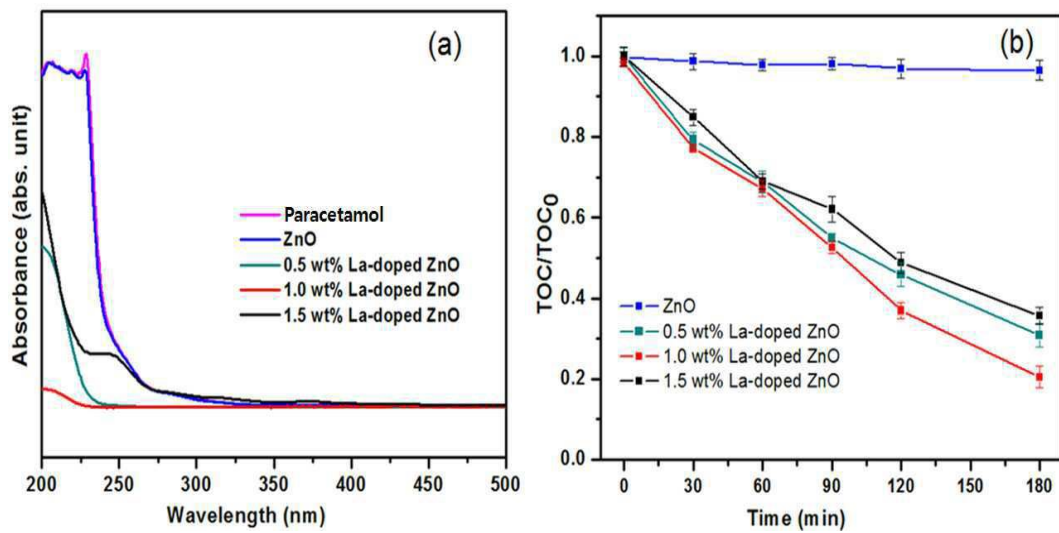
도면4



도면5



도면6



도면7

