

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2018-0039897 (43) 공개일자 2018년04월19일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C01B 31/04 (2006.01) C01G 23/053 (2006.01) (52) CPC특허분류 C01B 32/23 (2017.08) C01G 23/053 (2013.01) (21) 출원번호 10-2016-0131246 (22) 출원일자 2016년10월11일 심사청구일자 2016년10월11일		(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동) (72) 발명자 박수진 서울특별시 강남구 역삼로 307, 203동 604호 (역삼동, 역삼아이파크아파트) 양혜미 경기도 고양시 일산동구 백석로 175, 707동 1205호 (백석동, 백송마을7단지아파트) (74) 대리인 이은철, 이수찬

전체 청구항 수 : 총 6 항

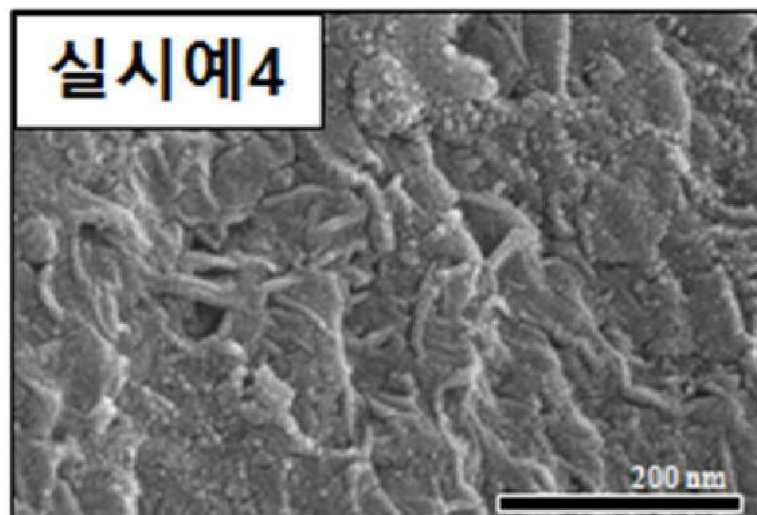
(54) 발명의 명칭 질소도핑된 TiO₂/그래핀 복합체의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 대기 및 수질 정화, 항균, 탈취를 위한 친환경 소재 등 여러 분야에서 응용 가능한 질소도핑된 TiO₂/그래핀 복합체의 제조 방법에 관한 것으로서, (1) 극성용매 하에서 그래핀 옥사이드와 우레아를 혼합하는 단계; (2) 상기 (1)단계에서 제조된 혼합물에 티타늄 전구체를 투입하여 혼합하는 단계; (3) 상기 (2)단계에서 티타늄 전구체가 투입된 혼합물을 수열합성하여 복합체를 제조하는 단계; 및 (4) 상기 (3)단계에서 제조된 복합체를 열처리하는 단계; 를 포함한다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 그래핀 옥사이드와 우레아, 티타늄 전구체의 혼합과 수열합성 및 열처리를 통해 질소도핑된 TiO₂/그래핀 복합체를 제조함으로써 우수한 기공 구조 형성과 밴드 갭을 감소시켜 각종 유기물의 효과적 분해가 가능한 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01P 2002/54 (2013.01)

C02F 2305/10 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 R201503010

부처명 미래창조과학부-산업통상자원부

연구관리전문기관 (재)나노융합2020사업단

연구사업명 우수 연구성과 사업화 지원 사업

연구과제명 그래핀-TiO₂ 플레이크를 이용한 전자파 차폐 섬유 사업화

기 여 율 1/1

주관기관 (주)익성

연구기간 2015.12.01 ~ 2018.11.30

명세서

청구범위

청구항 1

- (1) 극성용매 하에서 그래핀 옥사이드와 우레아를 혼합하는 단계;
 - (2) 상기 (1)단계에서 제조된 혼합물에 티타늄 전구체를 투입하여 혼합하는 단계;
 - (3) 상기 (2)단계에서 티타늄 전구체를 투입된 혼합물을 수열합성하여 복합체를 제조하는 단계; 및
 - (4) 상기 (3)단계에서 제조된 복합체를 열처리하는 단계;
- 를 포함하는 질소도핑된 TiO_2 /그래핀 옥사이드 복합체의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 극성용매는 물, 에탄올 또는 이들의 혼합용액인 것을 특징으로 하는 질소도핑된 TiO_2 /그래핀 옥사이드 복합체의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 우레아는 0.1 내지 1.0 g이 첨가되는 것을 특징으로 하는 질소도핑된 TiO_2 /그래핀 옥사이드 복합체의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 티타늄 전구체는 티타늄 이소프로폭사이드(titanium isopropoxide, TIP)인 것을 특징으로 하는 질소도핑된 TiO_2 /그래핀 옥사이드 복합체의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 티타늄 전구체는 0.5 내지 10 mL을 투여하는 것을 특징으로 하는 질소도핑된 TiO_2 /그래핀 옥사이드 복합체의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 수열합성은 100 내지 200 °C에서 실시하는 것을 특징으로 하는 질소도핑된 TiO_2 /그래핀 옥사이드 복합체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 질소도핑된 TiO_2 /그래핀 복합체의 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 그래핀 옥사이드와 우레아의 혼합 및 티타늄 전구체 혼합물의 수열합성과 열처리 과정을 통하여 광촉매적 효율이 향상된 질소도핑된 TiO_2 /그래핀 복합체의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

배경 기술

- [0003] 최근 급격한 산업화 및 과학의 진보, 인구 증가로 인해 수자원 오염, 대기 오염 등의 환경 문제들이 발생하고 있으며, 현재 자연적 자정작용으로 복구 할 수 없는 수준이다. 이에 따른 친환경적인 연구가 필요한 상황임에 있어, 광촉매는 우수한 재생성 및 환경 친화적으로 각광받고 있는 기술로, 폐수 처리 분야에서 사용되는 기술이다. 광촉매는 밴드 갭 이상의 에너지를 받으면 전자와 정공이 형성되는데, 정공이 물 속 수산화 이온과 반응하여 강력한 산화력을 가지는 라디칼 형성으로 유기물을 분해하여, 대기 및 수질 정화, 항균, 탈취를 위한 친환경 소재 등 여러 분야에서 응용이 가능하다.
- [0004] 이산화 티타늄은 현재 다양한 분야에서 널리 사용되어온 반도체 중 하나로 낮은 가격, 우수한 환경 친화성, 화학적 안정성으로 각광받고 있다. 이산화 티타늄 광촉매는 400nm이하의 자외선을 받게 되면 전자와 정공을 형성하고, 공기 중의 물과 산소로부터 히드록실라디칼과 수퍼옥사이드 음이온을 생성하며 강력한 산화환원력을 가지고 있어, 항균, 탈취, 각종 유기물의 효과적이고, 친환경 소재 등 여러 분야에서 응용 가능하다는 장점이 있다. 그러나 400nm 이하의 자외선이 조사되어야만 활성을 나타내며 실생활에 적용하기에는 어려움이 있다는 단점이 있다. 따라서 이상적인 광촉매를 위해 우수한 표면 특성을 가지며, 지속적으로 전자와 정공의 재결합을 막고, 밴드 갭을 감소시킴으로 가시광 영역의 광을 흡수하도록 제조하는 것이 필요한 실정이다.
- [0005] 이에 본 발명자는 그래핀 옥사이드와 우레아 및 티타늄 전구체를 혼합하여 초음파 처리를 통해 질소도핑된 TiO_2 /그래핀 옥사이드 복합체를 합성하고, 제조된 질소도핑된 TiO_2 /그래핀 옥사이드 복합체를 수열합성 및 열처리과정을 통해 우수한 기공구조로 흡착 능력 증대 및 다중벽 탄소나노튜브로 인한 밴드갭 감소를 이루며, 가시광 영역을 흡수, 활용할 수 있는 광촉매적 효율이 우수한 질소도핑된 TiO_2 /그래핀 복합체의 제조방법을 제공한다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제 10-1334294호
(특허문헌 0002) 한국공개특허 제 10-2015-0108504호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 광촉매적 분해 거동이 향상된 특성을 갖는 질소도핑된 TiO_2 /그래핀 복합체를 제조 하는 것을 일 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 질소도핑된 TiO_2 /그래핀 옥사이드 복합체를 제조하는 방법으로서, (1) 극성용매 하에서 그래핀 옥사이드와 우레아를 혼합하는 단계; (2) 상기 (1)단계에서 제조된 혼합물에 티타늄 전

구체를 투입하여 혼합하는 단계; (3) 상기 (2)단계에서 티타늄 전구체가 투입된 혼합물을 수열합성하여 복합체를 제조하는 단계; 및 (4) 상기 (3)단계에서 제조된 복합체를 열처리하는 단계; 를 포함한다.

- [0011] 바람직하게는, 상기 극성용매는 증류수, 에탄올 또는 이들의 혼합용액이며, 상기 티타늄 전구체는 티타늄 이소프로폭사이드(titanium isopropoxide, TIP)이다. 또한 상기 티타늄 전구체는 0.5 내지 10 mL을 투입하며, 상기 우레아는 0.1 내지 1.0 g을 첨가한다. 또한 수열합성은 100 내지 200℃에서 실시한다.

발명의 효과

- [0013] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 그래핀 옥사이드와 우레아, 티타늄 전구체의 혼합과 수열합성 및 열처리를 통해 질소도핑된 TiO_2 /그래핀 복합체를 제조함으로써 우수한 기공 구조 형성과 밴드갭을 감소시켜 각종 유기물의 효과적 분해가 가능한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은 본 발명의 일 형태에 따른 질소도핑된 TiO_2 /그래핀 복합체의 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 사진이다.
- 도 2는 본 발명의 일 형태에 따른 질소도핑된 TiO_2 /그래핀 복합체의 로다민 B(rhodamine B) 염료분해 효율을 나타내는 UV-Vis 분광분석(UV-Vis spectra)결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0017] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 일 형태에 따라 (1) 극성용매 하에서 그래핀 옥사이드와 우레아를 혼합하는 단계; (2) 상기 (1)단계에서 제조된 혼합물에 티타늄 전구체를 투입하여 혼합하는 단계; (3) 상기 (2)단계에서 티타늄 전구체가 투입된 혼합물을 수열합성하여 복합체를 제조하는 단계; 및 (4) 상기 (3)단계에서 제조된 복합체를 열처리하는 단계; 를 포함하는 질소도핑된 TiO_2 /그래핀 옥사이드 복합체의 제조 방법을 제공한다.
- [0018] 상기 극성용매는 물, 에탄올 또는 이들의 혼합용액일 수 있으며, 상기 티타늄 전구체는 티타늄 이소프로폭사이드(titanium isopropoxide, TIP)일 수 있다. 또한, 상기 티타늄 전구체는 0.5 내지 10 mL을 투입하는 것일 수 있으며, 상기 우레아는 0.1 내지 1.0 g 이 첨가되는 것일 수 있고, 상기 수열합성은 100 내지 200℃에서 실시하는 것일 수 있다.
- [0019] 상기 본 발명의 일 형태에 따른 본 발명을 구체적으로 설명한다. 먼저 (1)단계는 극성용매 하에서 그래핀 옥사이드와 질소 도핑을 위한 우레아를 투입해 혼합하는 단계로서, 증류수, 에탄올 또는 이들의 혼합용액에 0.1 내지 1.0g의 우레아를 첨가하고, 0.1 내지 1.0 g의 그래핀 옥사이드를 첨가하여 0.5 내지 6시간 동안 교반한다.
- [0020] 바람직하게, 극성용매는 증류수와 에탄올의 혼합용액일 수 있으며, 우레아는 0.2 내지 0.6 g이 첨가하는 것일 수 있고, 그래핀 옥사이드는 0.1 내지 0.5 g을 첨가하는 것일 수 있으며, 교반은 0.5 내지 2 시간 동안 교반하는 것일 수 있다. 더욱 바람직하게 에탄올은 5 내지 50 mL 일 수 있고, 증류수는 3 내지 40 mL일 수 있으며, 가장 바람직하게는 에탄올은 10 내지 30 mL 일 수 있고, 증류수는 10 내지 20 mL인 것일 수 있다.
- [0021] (2)단계는 (1)단계에서 제조된 혼합액에 티타늄 전구체를 투입하여 교반하는 단계로서, (1)단계에서 제조된 혼합액에 티타늄 전구체인 티타늄 이소프로폭사이드(titanium isopropoxide, TIP)를 0.5 내지 10mL를 첨가하여 교반 시키고, 0.5 내지 6 시간 동안 초음파 처리하여, 에탄올로 여러 차례 세척하고 감압필터로 회수 후, 상온에서 건조하는 것일 수 있다. 바람직하게 초음파 처리는 상온의 밀폐된 반응기에서 0.5 내지 2 시간 동안 실시하는 것일 수 있고, 온도는 민감하지 않아 이에 한정하지 않으나, 더욱 바람직하게 20℃ 일 수 있다.
- [0022] (3)단계는 (2)단계에서 티타늄 전구체가 투입된 혼합물을 수열합성하여 TiO_2 /그래핀 옥사이드의 복합체를 제조하는 단계로서, (2)단계에서 티타늄 전구체가 투입된 혼합물을 100 mL용량의 수열합성기(teflon-lined autoclave)에 밀폐시킨 후, 100 내지 200 °C에서 2 내지 18 시간 동안 수열합성을 실시하고 에탄올로 여러 차례 세척한

후 감압필터로 회수 및 상온에서 건조 시키는 것일 수 있다. 수열합성의 실시예에 있어, 100 °C미만의 온도에서 수행하는 경우에는 원활한 질소도핑된 TiO₂/그래핀 복합체의 제조가 어려우며, 200 °C 초과 온도에서 수행하는 경우에는 격자 및 기공 구조의 붕괴를 초래 할 수 있다. 또한, 수열합성 하는 시간이 2 내지 18 시간을 벗어날 경우 질소도핑된 TiO₂/그래핀 복합체의 합성 효율과 형상에 부정적인 영향을 미칠 우려가 있다.

[0023] (4)단계는 (3)단계에서 제조된 TiO₂/그래핀 복합체에 열처리를 실시하여 환원시켜주는 단계로서, 열처리는 Air, N₂ 또는 H₂/Ar 분위기에서 200 내지 800°C로 실시할 수 있으며, 바람직하게는 300 부터 500 °C에서 1 내지 6 시간 일 수 있고, 더욱 바람직하게는 2 내지 3 시간일 수 있다.

[0024] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0026] 실시예 1.

[0027] 5.0 mL의 에탄올과 3.0 mL의 증류수를 혼합한 혼합액에 0.1 g의 우레아를 넣고, 0.1 g의 그래핀 옥사이드를 첨가하여, 30분 동안 교반한다. 상기 제조된 혼합액에 0.5 mL의 TIP를 천천히 첨가하여 교반 시킨 후, 30 분 동안 초음파 처리를 실시한다. 그 다음, 100 mL 용량의 수열합성기에 밀폐시킨 후, 100 °C에서 2시간 동안 수열합성을 실시하고 종결된 시료는 에탄올로 여러 차례 세척한 후 감압필터로 회수 및 상온에서 건조시킨다. 이 후, Air 분위기 하의 200 °C에서 1 시간 동안 열처리시켜 질소도핑된 TiO₂/그래핀 복합체를 제조한다.

[0028] 실시예 2.

[0029] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 에탄올 첨가량을 10.0 mL로 하고, 증류수 첨가량을 5.0 mL로하며, 우레아 첨가량은 0.2 g으로 한다. 또한, TIP 첨가량을 2.0 mL로 하고, 수열합성은 140 °C에서 4 시간으로 실시하여, 질소도핑된 TiO₂/그래핀 복합체를 제조한다.

[0030] 실시예 3.

[0031] 상기 실시예 2와 동일하게 과정을 실시하되, 증류수 첨가량을 10.0 mL로 하고, 그래핀 옥사이드 첨가량은 0.2 g으로 하며, 교반 시간은 1시간으로 한다. 초음파 처리 시간은 1시간으로 하며, 수열합성은 160 °C에서 6시간으로 하고, 열처리는 H₂/Ar 분위기에서 400 °C로 2 시간 실시하여, 질소도핑된 TiO₂/그래핀 복합체를 제조한다.

[0032] 실시예 4.

[0033] 상기 실시예 3과 동일하게 과정을 실시하되, 에탄올 첨가량을 20.0 mL로하고, 우레아 첨가량은 0.4 g으로 하며, TIP 첨가량은 3.0 mL로 한다. 또한 수열합성 온도는 180 °C로 하여, 질소도핑된 TiO₂/그래핀 복합체를 제조한다.

[0034] 실시예 5.

[0035] 상기 실시예 4와 동일하게 과정을 실시하되, 증류수 첨가량을 20.0 mL로 하고, 그래핀 옥사이드 첨가량은 0.5 g으로 하여, 교반 시간은 2시간으로 한다. 또한 TIP 첨가량을 5.0 mL로 하고, 초음파 처리시간을 2시간으로 하며, 수열합성은 8시간으로 한다. 열처리는 500 °C에서 4 시간으로 하여 질소도핑된 TiO₂/그래핀 복합체를 제조한다.

[0036] 실시예 6.

[0037] 상기 실시예 5와 동일하게 과정을 실시하되, 에탄올 첨가량을 30.0 mL로 하고, 우레아 첨가량은 0.6 g으로 한다. 또한 초음파 처리시간은 4시간으로 하고, 수열합성은 190 °C에서 12시간 실시하며, 열처리는 N₂분위기에서 600 °C로 하여 질소도핑된 TiO₂/그래핀 복합체를 제조한다.

[0038] 실시예 7.

[0039] 상기 실시예 6과 동일하게 과정을 실시하되, 에탄올 첨가량을 40.0 mL로 하고, 증류수 첨가량을 30.0 mL로 하며, 우레아 첨가량은 0.8 g으로 하고, 그래핀 옥사이드 첨가량은 0.8 g으로 하여 4시간 동안 교반한다. 또한 TIP 첨가량을 8.0 mL로 하며, 수열합성 온도는 200 °C이며, 열처리 시간을 6시간으로 하여 질소도핑된 TiO₂/그래핀 복합체를 제조한다.

[0040] 실시예 8.

[0041] 상기 실시예 7과 동일하게 과정을 실시하되, 에탄올 첨가량을 50.0 mL로 하고, 증류수 첨가량을 40.0 mL로 하며, 우레아 첨가량은 1.0 g으로 하고, 그래핀 옥사이드 첨가량은 1.0 g으로 하여, 6 시간 동안 교반한다. 또한 TIP 첨가량을 10.0 mL로 하며, 초음파 처리는 6시간 실시한다. 수열합성 시간은 18시간이며, 열처리 온도는 800 °C로 하여 질소도핑된 TiO₂/그래핀 복합체를 제조한다.

[0042] 비교예 1.

[0043] 상기 실시예 4와 동일하게 과정을 실시하되, 우레아를 첨가하지 않고 합성하여 질소가 도핑되지 않은 TiO₂/그래핀 복합체를 제조한다.

[0044] 비교예 2.

[0045] 상기 실시예 4와 동일하게 과정을 실시하되, 그래핀 옥사이드를 첨가하지 않고 합성하여 질소도핑된 TiO₂를 제조한다.

[0046] 측정예 1. 본 실시예에 의한 질소도핑된 TiO₂/그래핀 복합체의 모폴로지 및 표면구조 관찰

[0047] 고해상도 주사전자현미경(High Resolution Scannig Electron Microscopy, SU 8010, Hitach Co., Ltd.)을 통해 본 발명의 실시예 4로 제조한 질소도핑된 TiO₂/그래핀 복합체의 모폴로지 및 표면구조를 관찰한다.(도 1).

[0048] 실험예 1. 본 발명의 실시예에 의한 질소도핑된 TiO₂/그래핀 복합체의 광촉매 특성 실험

[0049] 본 발명의 실시예와 비교예의 조건(표 1)으로 제조한 질소도핑된 TiO₂/그래핀 복합체의 광촉매 특성을 UV-Vis을 통해 로다민비 염료의 제거 효과를 측정하여 관찰하였다(표 2 및 도 2). 10 ppm 로다민비 수용액을 cell에 넣고 UV-Vis spectrum을 얻은 후, 바이알병에 10 mg 중형기공 구형 이산화 티타늄/다중벽 탄소나노튜브 복합체와 10 ppm 로다민비 50 mL를 넣고 암막에서 30 분 동안 흡탈착 평형을 위해 교반 한 후, 용액이 담겨 있는 바이알병을 인공태양조명(solar simulator, Sun 2000, ABET Technology)을 켜 가시광 조사와 함께 교반하며 2 시간동안 반응 시켰다. 조사 시간을 15 분 단위로 4 mL씩 취하여 cell에 넣고 UV-Vis 분광광도계(S-3100, Scinco)를 이용해 스펙트라(spectra)를 얻었다.

표 1

[0051] 본 발명의 실시예에 따른 질소도핑된 TiO₂/그래핀 복합체의 제조조건.

샘플명	에탄올 첨가량 (mL)	증류수 첨가량 (mL)	우레아 첨가량 (g)	그래핀 옥사이드 첨가량 (g)	교 반 시간 (h)	TIP 첨가량 (mL)	초음파 처리 시간 (h)	수열 합성 온도 (°C)	수 열 합성 시간 (h)	열처리 온도 (°C)	열처리 시간 (h)	열처리 기체 종 류
실시예 1	5.0	3.0	0.1	0.1	0.5	0.5	0.5	100	2	200	1	Air
실시예 2	10.0	5.0	0.2	0.1	0.5	2.0	0.5	140	4	200	1	Air
실시예 3	10.0	10.0	0.2	0.2	1	2.0	1	160	6	400	2	H ₂ /Ar
실시예 4	20.0	10.0	0.4	0.2	1	3.0	1	180	6	400	2	H ₂ /Ar
실시예 5	20.0	20.0	0.4	0.5	2	5.0	2	180	8	500	4	H ₂ /Ar
실시예 6	30.0	20.0	0.6	0.5	2	5.0	4	190	12	600	4	N ₂
실시예 7	40.0	30.0	0.8	0.8	4	8.0	4	200	12	600	6	N ₂

실시예 8	50.0	40.0	1.0	1.0	6	10.0	6	200	18	800	6	N ₂
비교예 1	20.0	10.0	-	0.2	1	3.0	1	180	6	400	2	H ₂ /Ar
비교예 2	20.0	10.0	0.4	-	1	3.0	1	180	6	400	2	H ₂ /Ar

표 2

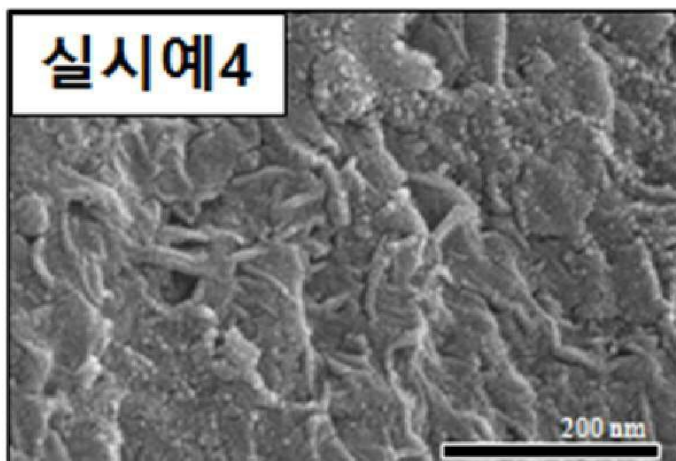
[0052] 본 발명의 실시예에 따른 질소도핑된 TiO₂/그래핀 복합체의 로다민 B(rhodamine B) 염료 분해효율.

	10 ppm 농도에서의 로다민비 염료 분해효율 (%)
실시예 1	8.93
실시예 2	34.19
실시예 3	51.44
실시예 4	95.00
실시예 5	46.08
실시예 6	23.76
실시예 7	11.21
실시예 8	10.70
비교예 1	15.03
비교예 2	10.87

[0054] 이상, 본 발명의 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2

