



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년01월04일
(11) 등록번호 10-0792012
(24) 등록일자 2007년12월28일

(51) Int. Cl.

B01D 53/86 (2006.01) *B01J 21/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0136859
(22) 출원일자 2006년12월28일
심사청구일자 2006년12월28일

(56) 선행기술조사문헌
KR1019970010940 A
KR1020040108675 A
KR1020050040903 A

(73) 특허권자

(재)대구경북과학기술연구원
대구 중구 덕산동 110

포항공과대학교 산학협력단

경상북도 포항시 남구 효자동 산31 포항공과대학교내

(72) 발명자

김순현

경북 포항시 남구 효자동 포항공대 대학원아파트 3동 1405호

최원용

경북 포항시 남구 지곡동 교수아파트 7동 803호

(74) 대리인

구기완

전체 청구항 수 : 총 3 항

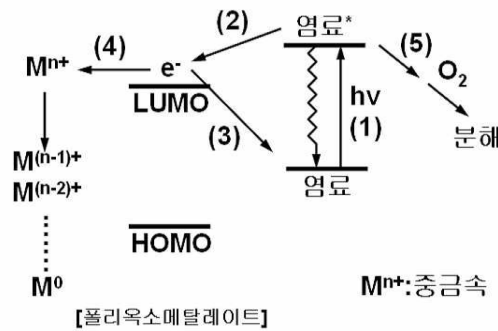
심사관 : 장성원

(54) 폴리옥소메탈레이트 광촉매를 이용한 염료 및 중금속의 동시 제거 방법

(57) 요약

본 발명은 가시광 조사 하에서 폴리옥소메탈레이트 광촉매를 이용하여 수중에 존재하는 염료를 산화 분해하고, 동시에 중금속을 환원시켜 제거하는 방법에 관한 것으로, 상기 방법은 가시광 조사에 의해 여기된 염료에서 폴리옥소메탈레이트로 전자 전달이 일어나면서 염료는 산화되고, 이 전자에 의해 중금속은 환원되는 반응을 이용하여 염료와 중금속 이온을 동시에 제거할 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

폴리옥소메탈레이트 광촉매를 이용하여 광조사 하에서 염료와 중금속을 동시에 제거하는 것을 특징으로 하는 폴리옥소메탈레이트 광촉매를 이용한 염료 및 중금속의 동시 제거 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 폴리옥소메탈레이트 광촉매는 $SiW_{12}O_{40}^{4-}$, $PW_{12}O_{40}^{3-}$, $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ 로 구성되는 군으로부터 선택되는 1이상인 것을 특징으로 하는 폴리옥소메탈레이트 광촉매를 이용한 염료 및 중금속의 동시 제거 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 광조사는 가시광을 조사하는 것임을 특징으로 하는 폴리옥소메탈레이트 광촉매를 이용한 염료 및 중금속의 동시 제거 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <6> 본 발명은 가시광 조사 하에서 폴리옥소메탈레이트 광촉매를 이용하여 수중에 존재하는 염료를 산화 분해하고, 동시에 중금속을 환원시켜 제거하는 방법에 관한 것이다.
- <7> 광촉매는 일정 에너지 이상의 빛을 흡수하여 전자, 정공을 생성하는 물질로 이들 전하쌍의 산화, 환원력을 이용한 에너지 전환 기술이나 환경 정화 기술은 30여 년 전부터 활발하게 연구되어 왔다. 그러나, 광촉매를 이용한 환경 정화 기술은 대부분 TiO_2 광촉매에 관한 내용이다. 이 TiO_2 광촉매를 이용한 공기 정화 장치나 수처리 장치에 관하여 많은 특허들이 이미 출원되었으며, TiO_2 광촉매를 변형하여 효율을 높이거나 다른 반도체 광촉매 물질을 개발하는 연구도 많이 진행되어 왔다. 예를 들어, 대한민국 특허출원 제 10-2001-0066230호는 “수중 오염물질을 제거 처리하기 위한 고정화된 이산화티탄 광촉매 및 이를 이용한 수처리 장치”라는 명칭으로 광촉매를 수처리에 적용할 때 바인더를 이용해 무기계 담체에 광촉매를 고정화하는 기술에 대해 특허 출원을 했으며, 국제공개 제W02000/10706호는 “가시광형 광촉매 및 그 제조방법”이라는 명칭으로 안정한 산소결핍을 갖는 산화물 반도체인 가시광 활성 광촉매와 그 제조 방법에 대하여 개시하였다. 그러나 상기 선행기술들은 대부분 TiO_2 광촉매에 관한 내용에 한정되어 있다.
- <8> 한편, 균일계 폴리옥소메탈레이트 광촉매는 강한 산성을 지닌 촉매로서 산촉매와 산화촉매의 기능을 지닌 케긴(Keggin) 구조를 갖는 물질로 알려져 있다. 이 폴리옥소메탈레이트 광촉매도 기존의 반도체 광촉매와 마찬가지로, 근자외선의 빛을 흡수하여 환경 오염 물질들을 산화시킨다고 알려져 있다(Hiskia et al. *Chem. Soc. Rev.* 2001). 이 광촉매로서의 폴리옥소메탈레이트에 대해서는 1990년대 초반부터 그리스의 파파콘스탄티누스 이(Papaconstantinou E.) 그룹에 의해서 활발하게 연구되었고 그 외 미국의 힐 씨 엘(Hill C. L.) 그룹과 페리 제이 엘(Ferry J. L.) 그룹에 의해서 일부 연구되었다. 국내에서도 폴리옥소메탈레이트 광촉매에 관한 연구가 일부 이루어지긴 하였으나 아직까지는 미비한 실정이다.
- <9> 현재까지 폴리옥소메탈레이트 광촉매를 이용하여 염료와 중금속을 동시 제거하는 방법에 대해서는 전혀 제안되거나 실시된 바가 없다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<10> 본 발명은 TiO₂ 광촉매 외의 신규 광촉매를 제시하기 위하여 안출된 것으로서, 폴리옥소메탈레이트 광촉매로 이용하고, 이를 포함하는 폐수 용액에 가시광 영역의 빛을 조사함으로써, 폐수 중의 염료 및 중금속을 동시에 제거할 수 있는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

<11> 본 발명에 따른 폴리옥소메탈레이트 광촉매를 이용한 염료 및 중금속의 동시 제거 방법은, 폴리옥소메탈레이트 광촉매를 이용하여 광조사 하에서 염료와 중금속을 동시에 제거하는 것을 내용으로 한다.

<12> 본 발명에 따른 폴리옥소메탈레이트 광촉매를 이용한 염료 및 중금속의 동시 제거 방법에 있어서, 상기 폴리옥소메탈레이트 광촉매는 SiW₁₂O₄₀⁴⁻, PW₁₂O₄₀³⁻, PMo₁₂O₄₀³⁻로 구성되는 군으로부터 선택되는 1이상이다.

<13> 본 발명에 따른 폴리옥소메탈레이트 광촉매를 이용한 염료 및 중금속의 동시 제거 방법에 있어서, 상기 광조사는 가시광을 조사하는 것이다.

<14> 본 발명의 구성에 대해 이하에서 보다 상세히 설명한다.

<15> 본 발명은 가시광 조사 하에서 염료와 중금속 이온을 동시에 제거하는 폴리옥소메탈레이트 광촉매 시스템에 대한 것으로, 도 1에 폴리옥소메탈레이트(POM) 광촉매 상에서의 염료 감응 균일계 광촉매 시스템의 모식도를 나타내었다. 구체적으로, 도 1은 가시광 조사에 의해 염료가 여기(excited)(1)되고, 여기된 염료에서 폴리옥소메탈레이트로 전자 전달(2)이 일어나면서 염료는 산화(5)되고, 이 전자에 의해 중금속은 환원(4)되는 반응을 나타낸 것이다.

<16> 이하 본 발명을 하기의 실시예 및 실험예에 의하여 구체화 하지만, 이는 본 발명의 이해를 돕기 위하여 제시되는 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<17> <실시예 1~3 및 비교예 1~4>

<18> 본 실시예 1~3은 각각 폴리옥소메탈레이트 광촉매로서 SiW₁₂O₄₀⁴⁻ (SiW₁₂⁴⁻), PW₁₂O₄₀³⁻ (PW₁₂³⁻), PMo₁₂O₄₀³⁻ (PMo₁₂³⁻)를 사용한 것으로서, 이 때 염료로서 로다민 비(Rhodamine B, RhB)를 사용하였고, 중금속으로는 6가 크롬(Cr(VI))이온을 사용하였다.

<19> 비교예 1 및 2는 폴리옥소메탈레이트 광촉매를 사용하지 아니한 경우로서, 비교예 1의 경우 염료만을 첨가하였고, 비교예 3 및 4는 폴리옥소메탈레이트 광촉매의 염료 및 중금속의 동시 제거 효과를 보이기 위한 것으로서, 폴리옥소메탈레이트 광촉매로서 SiW₁₂O₄₀⁴⁻ (SiW₁₂⁴⁻)를 실시예 1의 함량 조건으로 사용하되, 각각 염료 또는 중금속만을 첨가하였다.

<20> 실시예 1~3 및 비교예 1~4의 성분 첨가 조건들을 정리하면 하기의 표 1과 같다.

표 1

구분	광촉매	염료	중금속
실시예 1	SiW ₁₂ ⁴⁻	○	○
실시예 2	PW ₁₂ ³⁻	○	○
실시예 3	PMo ₁₂ ³⁻	○	○
비교예 1	×	○	×
비교예 2	×	○	○
비교예 3	SiW ₁₂ ⁴⁻	○	×
비교예 4	SiW ₁₂ ⁴⁻	×	○

<22> <실험예>

<23> 상기 실시예 1~3 및 비교예 1~4의 조건에 대하여 가시광 조사에 의한 RhB의 산화 및 6가 크롬의 환원 실험을 실

시하였다. 이 실험은 석영창을 갖는 파이렉스 반응기(30ml)를 사용하였다. 실시예 및 비교예의 조건에 따라 광촉매, 염료, 중금속을 혼합하고 pH를 HClO₄ 표준용액을 이용하여 3으로 조절하였다. 광원으로는 300W 크세논 아크(Xe-arc) 램프(Oriel)를 사용하였고, 발생된 빛을 10cm IR 워터 필터로 여과하고 나서 420 nm 이상의 빛만 투과되도록 컷 오프(Cut-off) 필터로 여과하였다. 광 조사 후 적절한 시간 간격으로 샘플링하여 RhB 와 Cr(VI)를 자외선-가시광 분광광도계(UV-visible spectrophotometer)와 이온 크로마토그래피(Ion chromatograph, IC)를 이용하여 각각 분석하였다.

<24> 도 2는 가시광 조사 하에서, 실시예 1~3의 조건에서와 같이 폴리옥소메탈레이트의 종류에 따른 RhB의 분해를 살펴본 것이다. 이 때, 폴리옥소메탈레이트, RhB, Cr(VI)의 농도는 각각 2 μM, 20 μM, 60 μM 이다. 도 2를 참조하면, 실시예 1의 SiW₁₂⁴⁻ 폴리옥소메탈레이트가 실시예 2와 3보다 월등히 높은 효율을 보여주는 것을 알 수 있다. 일반적으로 자외선 조사하에서 가장 분해효율이 좋은 폴리옥소메탈레이트는 PW₁₂³⁻로 알려져 있으나, 본 발명에 따른 가시광 조사에서의 염료 분해 실험에서는 SiW₁₂⁴⁻가 가장 높은 효율을 보였다.

<25> 도 3은 실시예 1의 SiW₁₂⁴⁻의 농도에 따른 RhB의 분해 속도를 나타내었다. 이 때, RhB, Cr(VI)의 농도는 각각 20 μM, 60 μM이었다. 도 3에서 보는 바와 같이, 폴리옥소메탈레이트의 농도가 RhB 농도의 1/10인 2 μM 일 때, 가장 높은 분해 속도를 나타내었다. 이 때 고농도의 SiW₁₂⁴⁻에서는 폴리옥소메탈레이트와 RhB 염료간에 착물(complex)을 형성함을 알 수 있었다.

<26> 광촉매와 염료간의 착물 형성 전후의 반응성에 대해서 더 자세히 살펴 보기 위하여, 각각 고농도(20 μM)와 저농도(2 μM)의 SiW₁₂⁴⁻ 폴리옥소메탈레이트 시스템(실시예 1)과 비교예 1~4의 조건에 대하여 RhB의 분해 및 6가 크롬의 환원 결과를 조사하였고, 그 결과를 도 4 및 도 5에 나타내었다.

<27> 도 4는 고농도(20 μM)의 폴리옥소메탈레이트 광촉매 시스템에 대한 실험결과로 6가 크롬의 초기 농도는 약 200 μM이었다. 도 4a는 RhB의 분해결과를, 도 4b는 6가 크롬의 제거 결과를, 도 4c는 6가 크롬의 환원 결과를 도시한 것이다.

<28> 도 4a의 RhB의 분해결과를 보면, 비교예 1~3에서 보다 실시예 1의 경우에 훨씬 높은 효율을 보임을 알 수 있다. 그리고, 고농도의 폴리옥소메탈레이트에서 광촉매와 염료가 착물을 형성하면서 입자화되기 때문에, 0.45 μm 필터로 여과하면 모두 걸러지게 됨을 알 수 있었다. 도 4b의 6가 크롬 제거 실험 결과를 보면, 비교예 2 및 4에서는 6가 크롬이 거의 환원되지 않는데 반하여, 폴리옥소메탈레이트를 첨가한 실시예 1에서는 6가 크롬의 농도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 이 때 총 크롬의 양을 분석해 봤을 때, 실시예 1의 경우 총 크롬의 농도 역시 감소함을 알 수 있었다. 이렇게 감소된 크롬들이 폴리옥소메탈레이트와 RhB의 착물 형성 결과 생긴 입자에 존재할 것으로 생각되어 이들 입자들을 모아서 건조한 후 X-선 광전자 흡광 분석(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 실시하였고, 그 결과를 도 4c에 나타내었다. 도 4c에서 광 반응 시간이 60분일 때와 230분일 때의 결과를 보면, 광 반응 시간이 증가함에 따라 3가 크롬이 점차 증가함을 알 수 있다. 또한, 6가 크롬의 경우 흡착을 잘 하지 않지만 3가 크롬의 경우 흡착을 잘 하기 때문에 훨씬 수월하게 용액으로부터 제거할 수 있음을 알 수 있다.

<29> 도 5는 저농도(2 μM)의 폴리옥소메탈레이트 광촉매 시스템에 대한 실험결과로 6가 크롬의 초기 농도는 60 μM이었다. 도 5a는 RhB의 분해결과를, 도 5b는 6가 크롬의 제거 결과를 도시한 것이다.

<30> 도 5a의 RhB 실험 결과를 보면, 실시예 1에서의 RhB의 산화는 비교예 3에서의 결과와 유사하다. 이는 6가 크롬이 없어도 산소가 전자 받게 물질로 작용할 수 있기 때문인 것으로 보인다. 그러나 도 5b의 6가 크롬의 제거 결과에서 보는 바와 같이, 비교예 4인 RhB가 없는 조건에서는 6가 크롬의 환원반응이 전혀 일어나지 않는 것을 알 수 있다. 이는 RhB가 없으면 가시광을 전혀 흡수할 수 없어 환원 반응이 전혀 일어나지 않기 때문인 것으로 보인다.

<31> 즉, 도 4 및 도 5의 결과로부터 본 발명에 따른 폴리옥소메탈레이트 광촉매를 이용하면 가시광의 조사하에서 염료 및 중금속을 동시에 제거할 수 있음을 확인할 수 있다.

발명의 효과

<32> 이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명은 가시광 조사하의 폴리옥소메탈레이트 광촉매 시스템에 대한 것으로, 가시광 조사에 의해 여기된 염료에서 폴리옥소메탈레이트로 전자 전달이 일어나면서 염료는 산화되고, 이 전자에 의해 중금속은 환원되는 반응을 이용하여 염료와 중금속 이온을 동시에 제거할 수 있다.

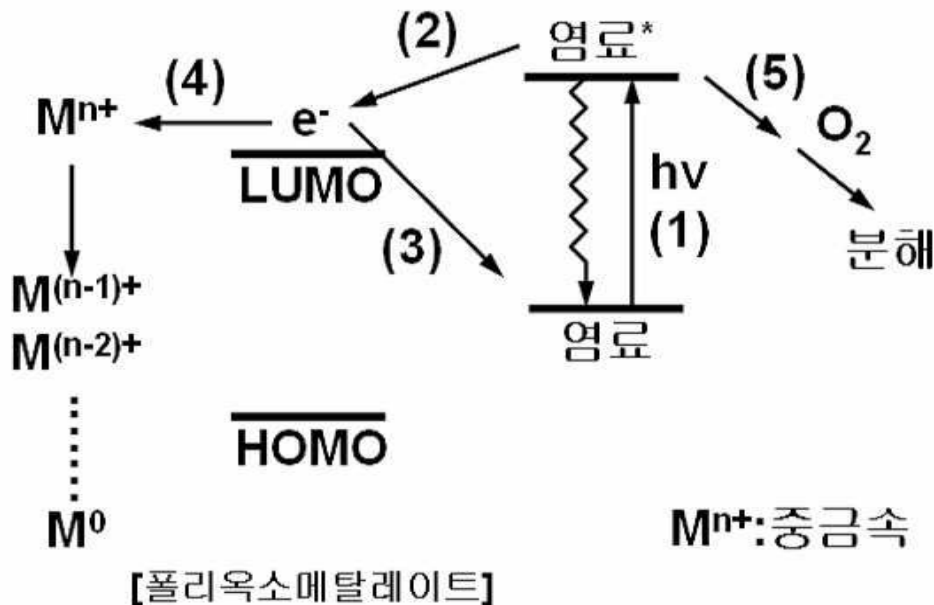
<33> 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

도면의 간단한 설명

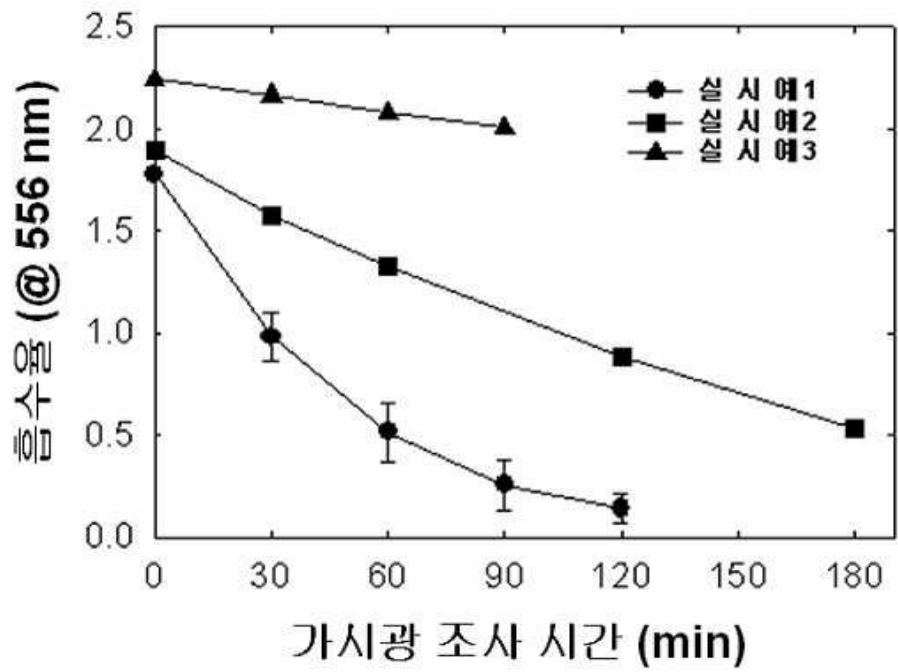
- <1> 도 1은 본 발명을 설명하기 위한 것으로, 가시광이 조사된 폴리옥소메탈레이트(Polyoxometalate, POM) 광촉매 시스템에서의 염료 및 중금속 이온의 동시 제거 반응을 나타내는 모식도이다.
- <2> 도 2는 본 발명에 있어서 폴리옥소메탈레이트 광촉매의 종류에 따른 로다민(Rhodamine B, RhB) 염료의 분해 결과를 나타낸 것이다.
- <3> 도 3은 발명에 있어서 폴리옥소메탈레이트 광촉매의 농도에 따른 RhB 염료의 분해 결과를 나타낸 것이다.
- <4> 도 4a는 본 발명에 따른 고농도의 폴리옥소메탈레이트 광촉매 시스템에서의 RhB 염료 분해 결과를, 도 4b는 6가 크롬 제거 결과를, 도 4c는 6가 크롬 환원 결과를 나타낸 것이다.
- <5> 도 5a는 본 발명에 따른 저농도의 폴리옥소메탈레이트 광촉매 시스템에서의 RhB 염료 분해 결과를, 도 5b는 6가 크롬 제거 결과를 나타낸 것이다.

도면

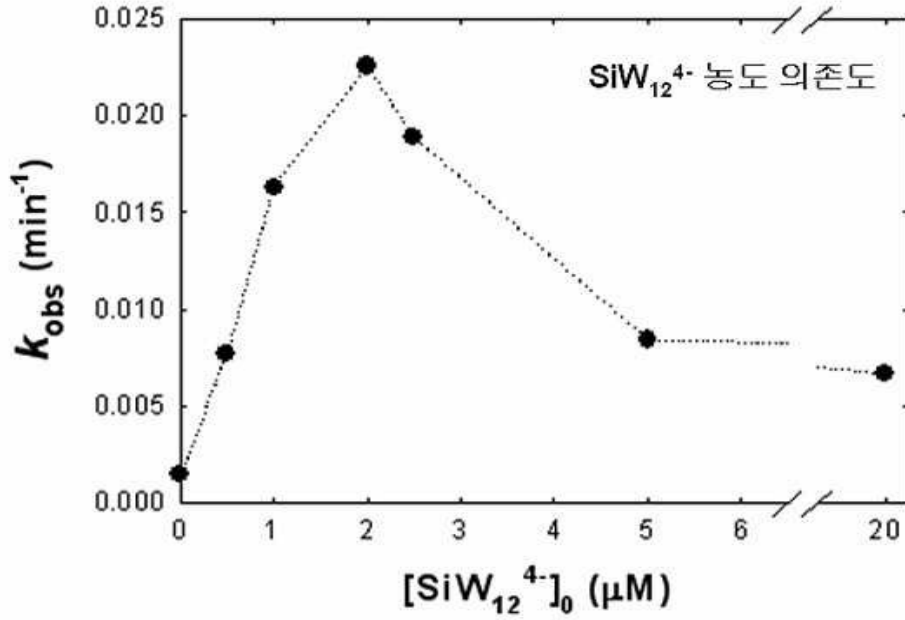
도면1



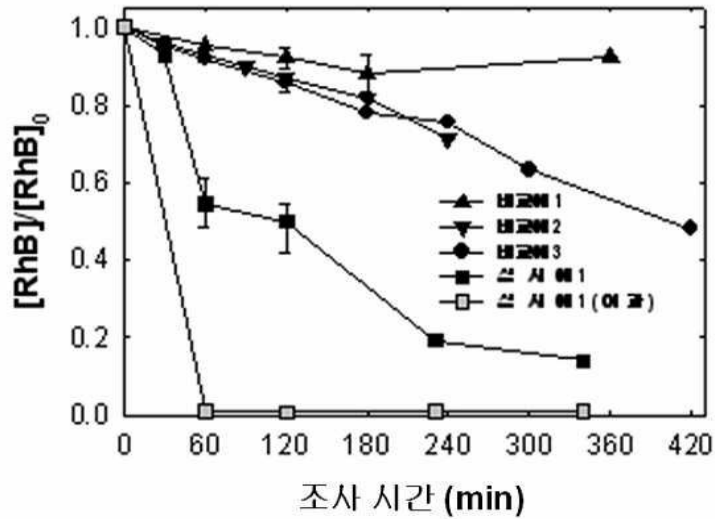
도면2



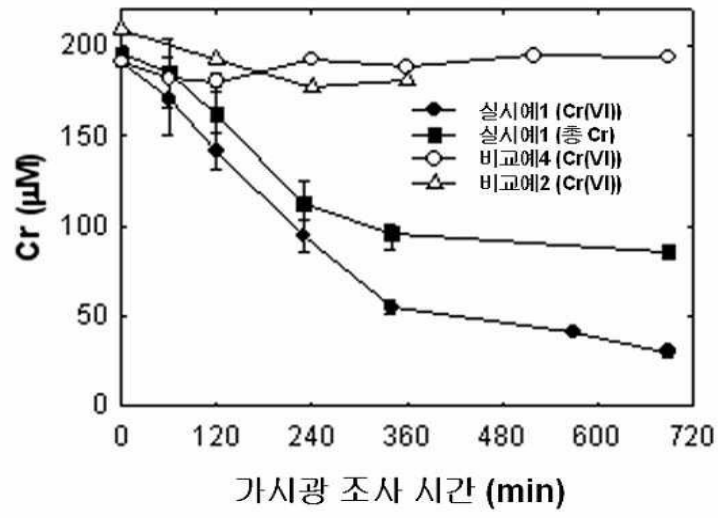
도면3



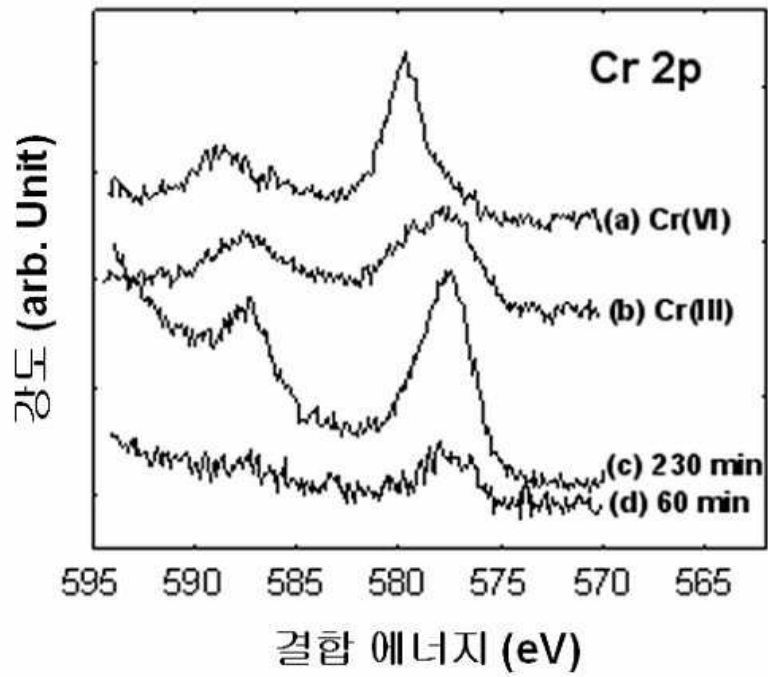
도면4a



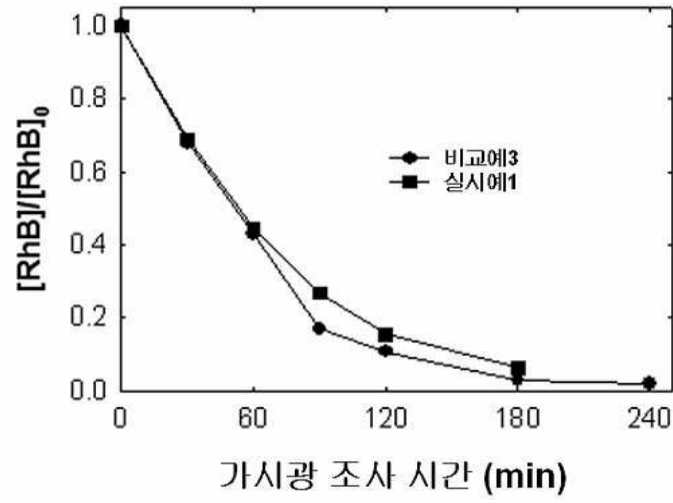
도면4b



도면4c



도면5a



도면5b

