

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0023978

(43) 공개일자 2023년02월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 35/00 (2006.01) B01J 27/22 (2006.01)

B01J 27/24 (2006.01) B01J 35/10 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 35/004 (2013.01)

B01J 27/22 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0105938

(22) 출원일자 2021년08월11일

심사청구일자 2021년08월11일

(71) 출원인

울산대학교 산학협력단

울산광역시 남구 대학로 93(무거동)

(72) 발명자

이병규

울산광역시 남구 문수로335번길 27, 102-1604(옥동, 롯데인벤스로얄)

호세인 파티

울산광역시 남구 옥현로58번길 36-1, 202호(무거동)

타헤레 마벨라

울산광역시 남구 옥현로58번길 36-1, 202호(무거동)

(74) 대리인

특허법인다나

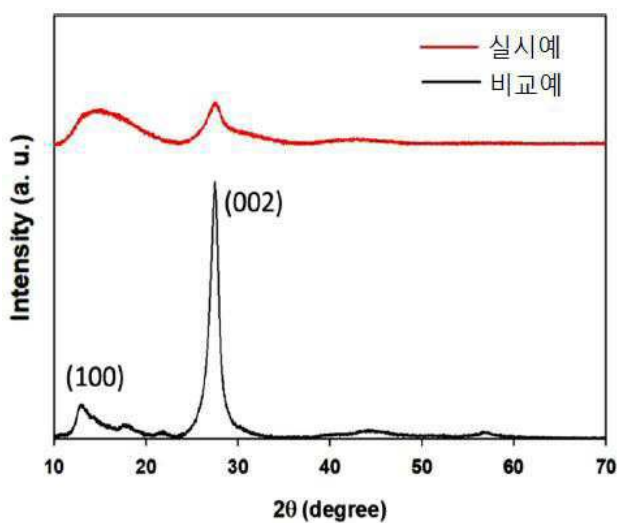
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 유기 광촉매 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 가시광선 하에서 광촉매 활성이를 제우수한 유기 광촉매 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 27/24 (2013.01)

B01J 35/1019 (2013.01)

B01J 35/1023 (2013.01)

B01J 35/1038 (2013.01)

B01J 35/1047 (2013.01)

B01J 37/08 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711132256

과제번호 2019R1A2C2085250

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원사업

연구과제명 Host-Guest Heterojunction 광촉매 시스템 개발 및 응용: 실내공기 중 탄소성 미세 먼지, 전구체 및 바이오에어로졸의 광촉매 분해와 온실가스의 태양연료로 전환

기 여 율 1/1

과제수행기관명 울산대학교 산학협력단

연구기간 2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

나노 시트형의 탄소질화물을 복수 개 포함하되, 복수 개의 탄소질화물 중 적어도 둘 이상의 탄소질화물이 불규칙적으로 연결되어 있으며,

복수 개의 탄소질화물 중 적어도 하나의 탄소질화물은 미세 기공을 포함하고,

표면적이 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 유기 광촉매.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

질소 원자수에 대한 탄소 원자수의 비율% (C/N)가 76.1 % 이상인 유기 광촉매.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

금속을 포함하지 않는 유기 광촉매.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

기공의 총 부피는 $0.09 \text{ cm}^3/\text{g}$ 내지 $5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 인 유기 광촉매.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

적어도 하나의 미세기공은 원통 모양을 갖는 유기 광촉매.

청구항 6

제 1항에 있어서,

적어도 하나의 나노 시트 형상의 분리된 탄소질화물은 1 내지 20 nm 두께를 갖는 유기 광촉매.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

시아누르산과 멜라민으로부터 형성되는 거대분자 조합체를 전구체로 이용하는 유기 광촉매.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

X-선 회절(XRD) 분석시, 13 ± 0.5 에서 나타나는 (100) 피크의 인텐시티를 I_{100} , 27 ± 0.5 에서 나타나는 (002) 피크의 인텐시티를 I_{002} 라 할 때, $0.01 < I_{002}/I_{100} < 7$ 를 만족하는 유기 광촉매.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

C 1s X선 광전자 분광(XPS) 분석시, 288.9 ± 1 eV에서 나타나는 피크의 면적 A_1 , 288.9 ± 1 eV에서 나타나는 피크의 면적을 A_2 라 할 때, $3 < A_1/A_2 < 45$ 를 나타내는 유기 광촉매.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

가시광선 조사 하에서 촉매 활성을 나타내는 유기 광촉매.

청구항 11

수계 용매에 시아누르산과 멜라민을 혼합하여 전구체를 제조하는 단계;

전구체를 열 축합중합하는 단계; 및

400 내지 700 ° C에서 하소하여 유기 광촉매를 제조하는 단계를 포함하는 유기 광촉매 제조방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

열 축합중합은 단계는 실온에서 400 내지 700 ° C까지 승온시키는 것인 유기 광촉매 제조방법.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

수계 용매는 물, 증류수, 또는 탈이온수를 포함하는 유기 광촉매 제조방법.

청구항 14

제 1항에 있어서,

하소 단계는 대기 분위기 하에서 수행되는 광촉매 제조방법.

청구항 15

제 1항에 있어서,

하소 단계는 120 내지 240분 동안 수행되는 광촉매 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기 광촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 2 차원 구조를 가지고 있는 나노시트는 특유의 특성으로 인해 많은 주목을 받고 있다. 그래핀, MoS_2 , WS_2 등의 나노시트들은 센서, 촉매와 같은 에너지 영역에서 많이 응용되고 있다. 특히 최근에는 대면적 및 대량 생산을 위한 새로운 나노시트 합성법들이 개발되면서 다양한 전자 소자로서의 응용 가능성이 한층 더 높아졌다.

[0003] 탄소 질화물은 탄소와 질소로 형성된 이원화합물로서, 그래핀과 유사한 구조를 가지고 있다. 상기 탄소 질화물은 구조를 형성하기 쉽고, 기계적, 열적, 화학적 안정성이 뛰어난 유기 반도체 특성을 가진다. 또한, 탄소 질화물은 이러한 광학적 성질을 이용한 광촉매로서 널리 사용되고 있다. 이러한 특징으로 인하여 탄소질화물의 합성/제조 및 응용 관련 연구가 전세계적으로 활발히 진행되고 있다. 하지만, 탄소 질화물 단일층 나노시트의 제조 방법은 아직 연구가 많이 되어있지 않은 상태이다. 최근 주로 연구되고 있는 방법으로는 벌크 탄소 질화물을 물리적, 화학적으로 박리화하여 탄소질화물 나노시트를 제조하는 것이다. 예를 들어, 물리적, 화학적 박리 방법은 초음파 분쇄, 열 산화 방법 등이 있는데 이러한 방법으로 제조한 탄소질화물 나노시트의 두께는 약 2nm로서, 단일층이 아닌 다층의 탄소질화물 나노시트이다. 따라서, 용이한 방법으로 탄소질화물 단일층 나노시트를 제조하는 방법의 개발이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 가시광선 하에서 광촉매 활성이우수한 유기 광촉매 및 이의 제조방법을 제공함에 있다. 본 발명의 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세하게 설명하고자 한다. 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.

[0006] 층, 영역 또는 기관과 같은 요소가 다른 구성요소 "상(on)"에 존재하는 것으로 언급될 때, 이것은 직접적으로 다른 요소 상에 존재하거나 또는 그 사이에 중간 요소가 존재할 수도 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.

[0007] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 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.

[0008] 본 명세서에서, "가시광선(visible light)"이란 적외선보다 파장이 짧고 자외선보다 파장이 긴 광으로서 약 300 내지 800 nm, 일 예로 330 내지 440 nm의 파장 범위에 속하는 광을 의미하며 태양광에 속한 광(예컨대, 자외선, 가시광선, 적외선 등) 중 가장 높은 비율을 차지한다.

[0009] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가진 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인

의미로 해석되지 않는다.

[0011] <유기 광촉매>

[0012] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 실시예는 유기 광촉매를 제공한다. 유기 광촉매는 나노 시트형의 탄소질화물을 복수 개 포함하되, 복수 개의 탄소질화물 중 적어도 둘 이상의 탄소질화물이 불규칙적으로 연결되어 있으며, 복수 개의 탄소질화물 중 적어도 하나의 탄소질화물은 미세 기공을 포함할 수 있다.

[0013] 여기서, 나노 시트형이라 함은 두께 또는/및 크기가 나노미터 단위를 갖는 것을 의미하는 것으로, 본 발명에 따른 유기 광촉매는 판상형의 규칙적인 결정구조를 갖는 것이 아니라, 비정질(amorphous) 일 수 있다. 즉, 본 발명에서의 나노 시트형은 2차원 판상형을 의미하는 것이 아닐 수 있고, 그 크기 또는/및 두께가 나노미터 단위이 기만 하면 평면형이거나 곡면형일 수 있고, 이에 제한되지 않는다. 또한, 일 예로서, 이에 제한되는 것은 아니 나, 나노 시트형의 탄소질화물은 육각 로제트(rosette)형일 수 있고, 구체적으로, 분리된 육각 로제트형이거나, 로제트형의 육각형 조합, 나선 조합, 또는 이들의 조합의 형태를 가질 수 있다.

[0014] 일 예로서, 시트형의 분리된 단일층의 탄소질화물 또는 이들이 적층된 다중층의 탄소질화물 중 적어도 둘 이상의 탄소질화물은 불규칙적으로 연결될 수 있다. 또한, 본 명세서에서, 탄소질화물들이 불규칙적으로 (disordered) 연결되어 있다고 함은 각각의 시트형의 탄소질화물들이 방향성을 갖고 하나의 층씩 차례로 적층되는 것이 아니라, 무질서하게 탄소질화물들이 붙어 있되, 연결된 탄소질화물들 중 적어도 하나의 탄소질화물 (들)이 두께 또는/및 크기가 나노미터 단위의 나노 시트 형태를 나타내는 것일 수 수 있다.

[0015] 이에 제한되는 것은 아니나, 일 예로서, 탄소질화물은 그래피틱 탄소 질화물($g-C_3N_4$, graphitic carbon nitride)로, 육각형의 로제트형일 수 있고, 평면 삼각형의 3가 아민에 의하여 연결된 헵타진(트리-s-트리아진) 단위로 이루어진 물질일 수 있다.

[0016] 하나의 예시에서, 유기 광촉매의 표면적이 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있고, 일 예로서, $270 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, $330 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, $350 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, $370 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 또는 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상일 수 있고, $900 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, $700 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, 또는 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하일 수 있다. 본 발명에 따른 유기 광촉매의 표면 적은 아래 비교예에서 제시하고 있는 벌크 형태의 탄소질화물을 포함하는 유기광촉매에서 얻을 수 없는 수치에 해당하는 것일 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 광촉매는 다공성 나노 시트를 포함하여, 광분해 반응을 위한 더 높은 활성 표면 사이트를 제공하고 전하 분리를 용이하게 하는 광 생성 전하 캐리어에 대해 더 짧은 확산 길이를 제공할 수 있고, 높은 표면적을 가짐으로써 표면 반응을 위한 충분한 활성 부위를 제공할 수 있다.

[0017] 하나의 예시에서, 적어도 하나의 나노 시트형의 탄소질화물은 1 내지 20 nm 두께를 가질 수 있다. 일 예로서, 2 nm 이상, 3 nm 이상, 5 nm 이상일 수 있고, 15 nm 이하, 10 nm 이하, 8 nm 이하, 5 nm 이하일 수 있다. 즉, 본 발명의 유기 광촉매는 벌크 상태가 아닌 나노 크기의 시트형 탄소질화물을 포함하여, 캐리어에 대해 더 짧은 확산 길이를 제공하여, 광촉매 효율이 기존 대비 개선될 수 있다.

[0018] 하나의 예시에서, 질소 원자수에 대한 탄소 원자수의 비율% (C/N)가 76.1 % 이상, 76.2 % 이상, 76.3 % 이상, 76.4 % 이상, 76.5 % 이상, 76.6 % 이상, 76.7 % 이상, 76.8 % 이상일 수 있고, 그 하한은 90 % 이하 또는 80 % 이하일 수 있다. 후술하는 바와 같이, 본 발명에 따른 유기 광촉매는 시아누르산과 멜라민으로부터 형성되는 거대분자 조합체로부터 얻어진 것으로, 상기 전구체 형성시 시아누르산이나 멜라민 외에 추가의 탄소원이나 질소원을 포함하지 않을 수 있다. 즉, 상기 전구체로부터 얻어진 본원발명의 유기 광촉매는 탄소 원자수와 질소 원자수의 비율이 상기 범위를 만족함으로써, 광학, 전자 및 표면 특성이 개선될 수 있다. 더욱이, 본 발명의 유기 광촉매는 금속을 포함하지 않는 금속 프리 광촉매일 수 있고, 별도의 금속을 포함하지 않으면서도 전하 분리가 개선될 수 있다.

[0019] 하나의 예시에서, 유기 광촉매는 다공성 물질로서, 복수 개의 탄소질화물 중적어도 하나의 탄소질화물은 미세 기공을 포함하는 것으로, 기공의 총 부피는 $0.09 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이상, $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이상, $1.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이상, $1.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이상, $1.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이상, $1.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이상, $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이상, $1.6 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이상, $1.7 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이상, $1.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이상, 또는 $1.85 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이상일 수 있고, 그 상한은 크게 제한되지 않으나 $5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이하일 수 있다. 또한, 하나의 예시에서, 유기 광촉매 내 형성되는 기공은 슬릿 모양이 아니라 균일한 원통 모양을 가질 수 있다.

- [0020] 하나의 예시에서, X-선 회절(XRD) 분석시, 2θ 가 13 ± 0.5 에서 (100) 피크 및 27 ± 0.5 에서 (002) 피크를 나타낼 수 있다. 13 ± 0.5 에서 나타나는 (100) 피크의 인텐시티를 I_{100} , 27 ± 0.5 에서 나타나는 (002) 피크의 인텐시티를 I_{002} 라 할 때, 본 발명에 따른 유기 광촉매는 $0.01 < I_{002}/I_{100} < 7$ 을 만족할 수 있고, I_{002}/I_{100} 의 하한은 0.1 이상, 0.5 이상, 0.7 이상, 또는 1 이상일 수 있고, I_{002}/I_{100} 의 상한은 6 이하, 5 이하, 3 이하, 2 이하, 또는 1.5 이하일 수 있다. 본 발명에 따른 광촉매는 육각형 로제트형 나노 시트의 탄소질화물이 우수하게 박리되어, 벌크가 아닌 나노 구조일 수 있고, 이는 (002) 피크의 낮은 인텐시티를 나타내는 것을 통해 확인할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 광촉매는 나노 시트 크기가 작으며 질소 기공 거리 기준 구조 대비 짧을 수 있고, 이는 (100) 피크의 낮은 인텐시티를 나타내는 것을 통해 확인할 수 있다. 일 예에서, XRD 분석은 3 kW 구리 밀봉 X-선 관(Cu-Closed X-ray tube)을 이용하여 0.1 도 단위로 $2\theta = 10$ 내지 80의 범위에서 Bruker社의 D8 Advance 모델을 이용하여 측정될 수 있다.
- [0021] 하나의 예시에서, C 1s X선 광전자 분광(XPS) 분석시, N=C-N 결합에너지를 갖는 피크가 288.9 ± 1 eV에서 나타나고, N-C-NH₂ 결합에너지를 갖는 피크가 287.9 ± 1 eV에서 나타날 수 있다. 288.9 ± 1 eV에서 나타나는 피크의 면적 A_1 , 288.9 ± 1 eV에서 나타나는 피크의 면적을 A_2 라 할 때, 본 발명에 따른 유기 광촉매는 $3 < A_1/A_2 < 45$ 를 나타낼 수 있고, 상기 피크 면적 비의 상한은 5 이상, 7 이상, 10 이상, 13 이상, 15 이상, 17 이상, 19 이상, 20 이상, 21 이상, 22 이상일 수 있고, 그 하한은 43 이하, 40 이하, 37 이하, 35 이하, 33 이하, 30 이하, 27 이하, 25 이하, 또는 23 이하일 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 유기 광촉매는 잘 응축되어 있을 수 있다.
- [0022] 하나의 예시에서, 본 발명에 따른 광촉매는 2.7 초과 3 eV이하, 2.8 이상 2.95 eV 이하의 밴드갭 에너지를 가질 수 있다. 이에 따라, 가시광성 조사 하에서 광 흡수 효율이 우수하여 촉매 활성을 나타낼 수 있다.
- [0024] <유기 광촉매의 제조방법>
- [0025] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 실시예는 유기 광촉매의 제조방법을 제공한다. 유기 광촉매의 제조방법은 실온에서 수계 용매에 시아누르산과 멜라민을 혼합하여 전구체를 제조하는 단계를 포함할 수 있다. 본 명세서에서, 실온은 20 내지 28 ° C, 일 예로서, 23 내지 25° C일 수 있고, 수계 용매는 물을 의미하는 것으로, 그 종류는 증류수나 탈이온수 등에 제한되지 않는다.
- [0026] 일 예로서, 본 출원은 수계 용매에 시아누르산과 멜라민을 혼합하여 현탁액을 얻을 수 있고, 얻어진 현탁액을 실온에서 충분히 교반하여 형성된 결정을 원심분리시킨 뒤, 고온에서 건조시켜 백색 분말의 고도로 응축된 시아누르산-멜라민 거대분자 조합체를 얻을 수 있다. 시아누르산-멜라민 거대분자 조합체는 수소 결합을 통해 형성되는 자기조립체로, 비정형(amorphous)일 수 있다. 또한, 시아누르산-멜라민 거대분자 조합체는 매우 높은 안정성을 갖기 때문에, 시아누르산과 멜라민을 혼합하여 거대분자 조합체를 형성하는 과정에서 별도로 고온 조건이 필요하지 않고 실온에서 수행될 수 있다.
- [0027] 본 출원은 유기 용매가 아닌 수계 용매를 이용하여 친환경적일 수 있으며, DMSO, 에탄올 등 유기 용매를 실질적으로 포함하지 않거나 유기 용매가 5 중량% 미만, 1 중량% 미만, 또는 0.05 중량% 미만으로 포함될 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 광촉매 전구체는 용매 이외에 시아누르산이나 멜라민 이외에 별도의 탄소원이나 질소원을 포함하지 않을 수 있다. 광촉매 전구체인 거대분자 조합체는 시아누르산과 멜라민의 수소 결합, 반데르발스 결합 등에 의하여 형성되는 안정성이 매우 우수한 구조로, 수소 결합 등의 민감성 때문에 별도의 탄소원이나 질소원을 포함하지 않는 것이 바람직할 수 있다.
- [0028] 다음으로, 광촉매의 제조 방법은 제조된 전구체를 열 축합중합하는 단계를 포함할 수 있다. 열 축합중합은 대기 분위기에서 수행될 수 있고, 실온에서 400 내지 700 ° C, 450 내지 600 ° C, 470 내지 550 ° C, 또는 490 내지 520 ° C 온도까지 5 내지 30° C/min 또는 10 내지 20° C/min로 승온시키는 것일 수 있다.
- [0029] 또한, 광촉매의 제조 방법은 대기 분위기 하에서 400 내지 700 ° C에서 하소하여 광촉매를 제조하는 단계를 포함할 수 있다. 하소가 수행되는 온도는 열 축합중합에서 승온시킨 온도와 동일할 수 있다.
- [0030] 본 발명의 광촉매는 Ar 등 불활성 가스 분위기가 아닌 대기 분위기 하에서 120분 내지 240분 또는 150분 내지 210분 동안 하소단계를 수행함으로써, 표면적을 더욱 개선시킬 수 있다.

발명의 효과

[0031] 상술한 바와 같이 본 발명의 실시예들에 따른 신규한 초분자 자기조립체를 이용함으로써, 가시광선 하에서 광촉매 활성이 우수한 광촉매를 제공할 수 있다. 그러나, 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 실시예 및 비교예에 따른 광촉매의 XRD 분석에 따른 결과를 나타낸 것이다.
 도 2는 실시예 및 비교예에 따른 광촉매의 FT-IR 분석에 따른 결과를 나타낸 것이다.
 도 3은 실시예 및 비교예에 따른 광촉매의 전계방출주사전자현미경(FESEM) 이미지를 나타낸 것이다.
 도 4는 실시예에 따른 광촉매의 투과전자현미경(HRTEM) 이미지 및 제한시야 전자회절(selected area electron diffraction, SAED) 패턴을 나타낸 것이다.
 도 5는 실시예 및 비교예에 따른 광촉매의 질소 흡착-탈착 분석을 통한 결과를 나타낸 것이다.
 도 6은 N1s 및 C1s XPS 코어 수준 스펙트럼을 사용하여 실시예 및 비교예의 광촉매에 대한 XPS 조사 결과를 나타낸 것이다.
 도 7은 실시예 및 비교예의 광촉매에 따른 광전기 화학 분석에 따른 결과를 나타낸 것이다.
 도 8은 실시예 및 비교예의 광촉매의 전기 화학적 임피던스 분광법(EIS) 분석에 따른 결과를 나타낸 것이다.
 도 9는 실시예 및 비교예의 광촉매 성능에 대한 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0035] 실시예

[0036] 25° C에서 100 mL 증류수에 1:1의 물 비로 시아누르산과 멜라민 총 5 g을 혼합하여 현탁액(suspension)의 수용액을 얻었다. 현탁액을 6 시간 동안 충분히 교반하여 형성된 겔정을 원심분리시킨 뒤, 70 ° C 오븐에서 밤새 건조시켜 백색 분말의 거대분자 복합체를 얻었다. 얻어진 거대분자 복합체를 25° C에서 15° C/min의 가열속도로 500° C까지 가열하고, 500° C에서 3 시간동안 하소하여 광촉매를 얻었다.

[0038] 비교예

[0039] 멜라민 분말 5 g을 25° C에서 500° C까지 30분간 가열하고, 500° C에서 3 시간동안 하소하여 광촉매를 얻었다.

[0041] 도 1은 실시예 및 비교예에 따른 광촉매의 XRD 분석에 따른 결과를 나타낸 것이다.

[0042] XRD 분석은 0.1 도 단위로 2θ = 10 내지 80의 범위에서 Bruker社의 D8 Advance 모델을 이용하여 3 kW 구리 밀봉 X-선 관(Cu-Closed X-ray tube) 조건에서 측정된 것이다.

[0044] 도 2는 실시예 및 비교예에 따른 광촉매의 FT-IR 분석에 따른 결과를 나타낸 것이다.

[0045] 도 2를 통해, 실시예 및 비교예의 광촉매에 s-트리아진 단위의 존재를 809 cm⁻¹의 피크를 통해 확인할 수 있다. 1200 - 1600 cm⁻¹의 넓은 피크는 C-N 헤테로 사이클의 스트레칭 모드의 신호이고, 3000 - 3500 cm⁻¹의 피크는 잔류 N-H 그룹과 표면에 흡착된 물에 해당하는 N-H 및 O-H 기의 스트레칭 진동을 나타내는 것이다.

[0046] 즉, 본 발명에 따른 광촉매는 시아누르산-멜라민 거대분자 조합체를 전구체로 이용함에 따라 광촉매 성능에 필수적인 π-컨쥬게이션 구조가 완전히 구축되고, 그래피틱 탄소 질화물(g-C₃N₄)의 주 골격이 변하지 않았음을 시

사합니다.

- [0048] 도 3은 실시예 및 비교예에 따른 광촉매의 전계방출주사전자현미경(FESEM) 및 원자현미경(AFM) 이미지를 나타낸 것이다.
- [0049] 도 3a 및 3b는 비교예에 따른 광촉매로서, 적층도가 높은 구조이나, 도 3c, 3d, 및 3e는 실시예에 따른 광촉매로서, 로제트형의 나노 시트들이 연결된 구조임을 확인할 수 있다. 나노시트의 두께는, SEM 및 3f 및 3g의 원자현미경(AFM; Atomic Force Microscopy) 이미지 및 그 결과 데이터를 참조하면, 최대 9 nm에 해당한다.
- [0051] 도 4는 실시예에 따른 광촉매의 투과전자현미경(SRTEM) 이미지 및 제한시야 전자회절(selected area electron diffraction, SAED) 패턴을 나타낸 것이다.
- [0052] 도 4a~ 4d는 투과전자현미경 이미지로, 도 4a에서는 장미형(rosettes)의 육각 조합 구조, 도 4b에서는 고립(분리)된 장미형(rosettes), 도 4c에서는 로제트형의 나선 조합, 도 4d 및 4e에서는 육각 조합의 짜여진(interwoven) 또는 느슨한 구조일 수 있다
- [0053] 또한, 4f는 제한시야전자회절 패턴을 나타낸 것으로, 반점이 없는 명확한 링 패턴은 본 발명에 따른 광촉매 나노 구조가 비정질 특성을 의미하는 것이다.
- [0055] 도 5는 실시예 및 비교예에 따른 광촉매의 질소 흡착-탈착 분석을 통한 결과를 나타낸 것으로, 실시예 및 비교예의 광촉매 모두 메조 포러스 구조를 갖는 것이나, 히스테리시스 루프의 유형을 살펴보면, 비교예의 광촉매는 H3형에 해당하나 실시예의 광촉매는 H1형에 해당하는 것임을 알 수 있다. 즉, 비교예의 광촉매는 슬릿 모양의 기공을 갖는 것이나, 실시예의 광촉매는 균일한 원통형의 원통형의 기공을 갖는 것임을 확인할 수 있다.
- [0057] 아래 표 1은 실시예와 비교예의 광촉매에 대한 표면적과 기공 부피를 나타낸 것이다. 표면적과 기공크기 분포는 N₂ 흡착-탈착 등온선을 기반으로 한 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 방법으로 측정되었으며, 자동 물리흡착 분석기(Micrometrics社, ASAP 2020 모델)로 분석하였다.

표 1

[0058]

	표면적 (m ² /g)	기공부피 (cm ³ /g)
실시예	408.8	1.86
비교예	13.9	0.087

- [0060] 도 6은 N1s 및 C1s XPS 코어 수준 스펙트럼을 사용하여 실시예 및 비교예의 광촉매에 대한 XPS 조사 결과를 나타낸 것이다.
- [0061] 도 6(a)에 나타난 XPS 결과는 N 1s, C 1s XPS 코어 수준 스펙트럼을 사용하여 실시예 및 비교예의 광촉매는 트리고날 질소를 통해 연결된 트라이진 단위의 존재를 확인하였다. 도 6(b)에서 볼 수 있듯이, N 1s 코어 수준 스펙트럼은 2개 (CN=C, 398.2 eV에서), 3개(N-C3, 399.1 eV에서) 및 1개의 배위 질소(C-NH₂, 401.2 eV에서)에 해당하는 3 개의 피크를 나타내었다. 또한, 도 6(c)의 C 1s XPS 결과를 통해, C 1s 피크는 N=C-N 배위를 나타내는 287.9 eV와 N-C-NH₂ 배위를 나타내는 288.9 eV의 두 개의 분리된 피크로 디컨볼루트(deconvolute)되었다. C 1s 피크의 표면적을 비교하면, 실시예에서 N=C-N 배위와 C-NH₂ 배위의 비율이 비교예 대비 높은 것을 알 수 있다. 즉, 비교예 대비 본원 발명의 광촉매는 더 잘 응축되었음을 알 수 있다.
- [0063] 아래 표 2는 XPS 분석에 따른 실시예 및 비교예 광촉매에 대한 원소 조성으로, 원자 비율(%) 및 C/N 원자 비율(%)을 나타낸 것이다.

표 2

[0064]

	C 1s (%)	N 1s (%)	O 1s (%)	C/N 비율(%)
실시예	41.93	54.59	3.48	76.81
비교예	41.23	54.21	4.56	76.06

[0066]

도 7은 실시예 및 비교예의 광촉매에 따른 광전기 화학 분석에 따른 결과를 나타낸 것이다. 광전기 화학 분석은 Versa STAT 3, Princeton Applied Research 장치를 사용하여 수행되었으며, 작업 전극, Pt 와이어 상대 전극 및 Ag / AgCl 기준 전극을 0.3 M KCl에 포함하는 표준 광전기 화학 셀과 함께 UV 차단 필터와 열 효과를 제거하기 위한 물 필터가 장착 된 300W Xe 램프 ($400 < \lambda < 800$ nm)를 모든 광전기 화학 (PEC) 측정에 사용하였다.

[0067]

도 7을 참조하면, 실시예에 따른 광촉매는 가시광선하에서 비교예 보다 훨씬 높은 광전류를 생성하는 것임을 알 수 있다. 이는 광전류가 더 높은 실시예의 광촉매는 더 작고 넓은 나노 시트에서 수평 및 수직 방향으로 전하 확산 길이가 감소하여 벌크 구조 대비 더 높은 전하 이동성을 나타냄에 따른 것으로 추측된다.

[0069]

도 8은 실시예 및 비교예의 광촉매의 전기 화학적 임피던스 분광법 (EIS) 분석에 따른 결과를 나타낸 것이다. 전기 화학적 임피던스 분광법 (EIS)은 빛 조명 하에서 Na_2S 및 Na_2SO_4 용액에서 0.7 V (vs. Ag / AgCl)에서 0.05 내지 100 kHz의 주파수 범위에서 수행되었다.

[0070]

도 8을 참조하면, 실시예에 따른 Nyquist 플롯의 억제된(suppressed) 아크 직경은 전하 캐리어가 표면에서 전해질로 이동할 때 촉매의 계면에서 전하 이동이 감소했음을 알 수 있다.

[0072]

도 9는 실시예 및 비교예의 광촉매 성능에 대한 결과를 나타낸 것이다.

[0073]

20 mg의 실시예 및 비교예에 따른 촉매를 각각 20 mg/L의 농도를 갖는 로다민 B 수용액 20 mL 에 각각 첨가하여 로다민 B 수용액을 준비하였다. 또한, 20 mg의 실시예 및 비교예에 따른 촉매를 각각 20 mg/L의 농도를 갖는 테트라사이클린(Tetracycline, TC) 수용액 20 mL 에 각각 첨가하여 테트라사이클린 수용액을 준비하였다. 각각의 현탁액을 15분 동안 충분히 교반한 뒤, UV 차단 필터와 IR 워터 필터 ($400 < \lambda < 800$ nm)가 장착 된 300 W Xe 램프의 조명 하에서 표적 오염 물질 인 로다민 B 및 테트라사이클린의 광분해를 수행하였다. 도 9(a)는 로다민 B 수용액에 대한 결과이고, 9(b)는 테트라사이클린 수용액에 대한 결과를 나타낸 것이다.

[0074]

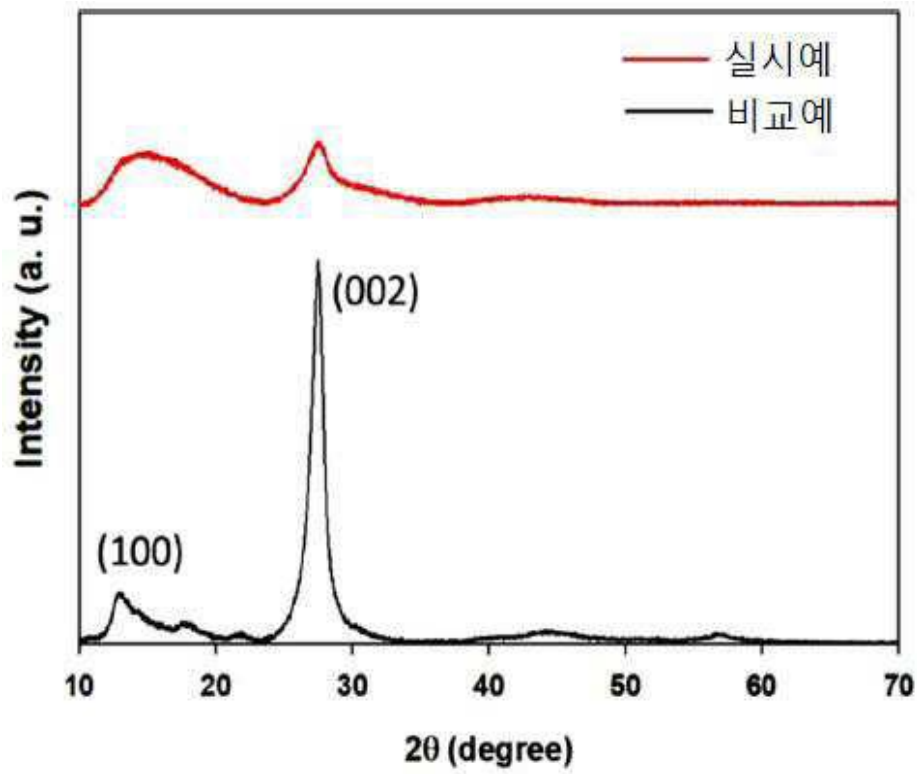
로다민 B의 광분해는 광촉매없이 거의 수행할 수 없었으나, 비교예의 경우, 90 분의 가시광선 조사로 광분해가 달성되었다. 실시예의 경우, 15분 만에 오염물을 온전히 분해시킬 수 있었다.

[0076]

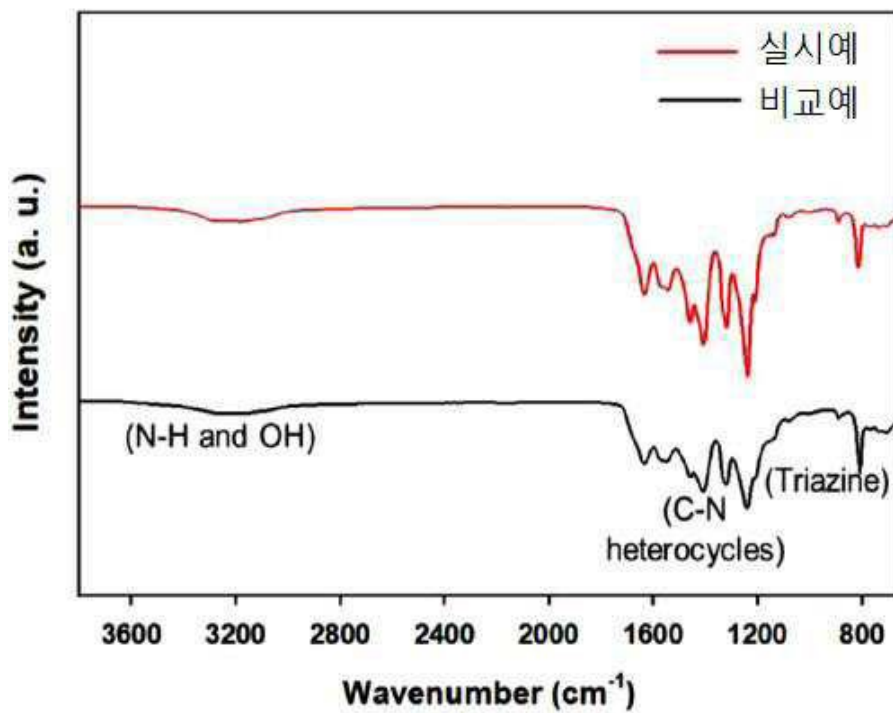
이상 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구의 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

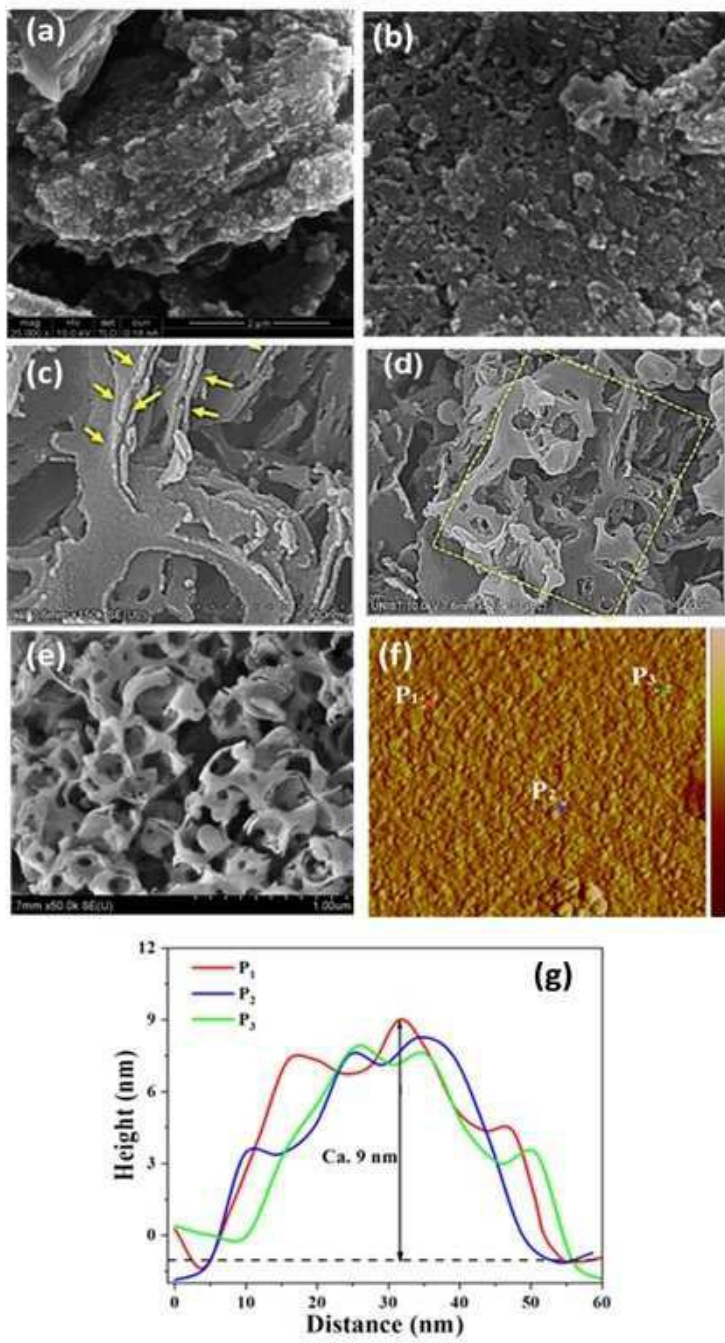
도면1



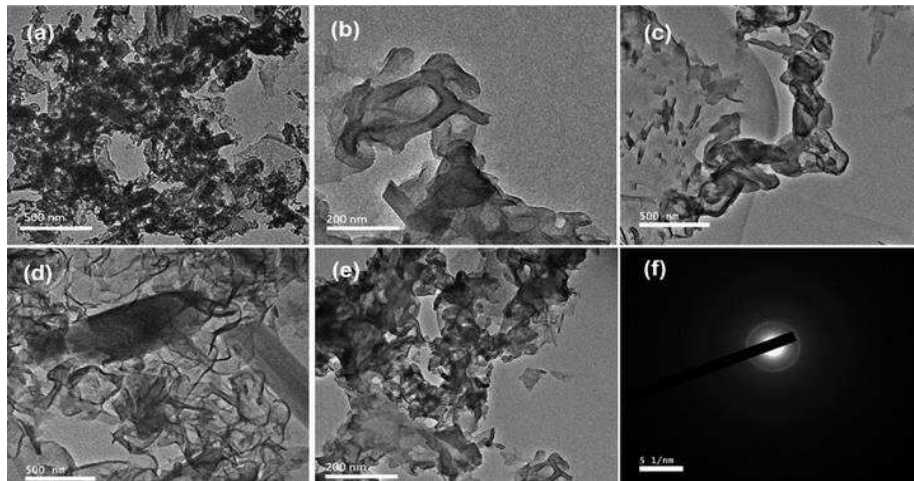
도면2



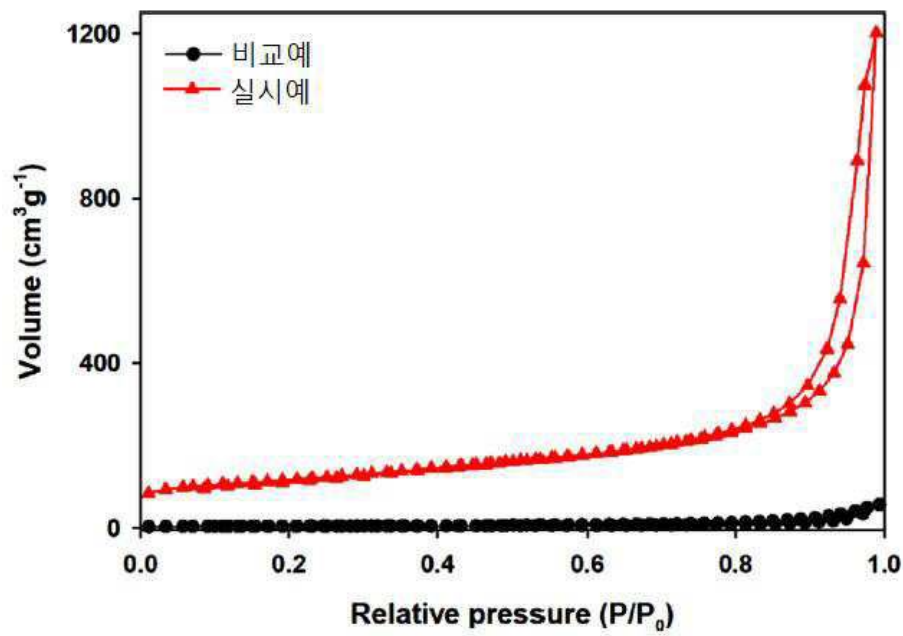
도면3



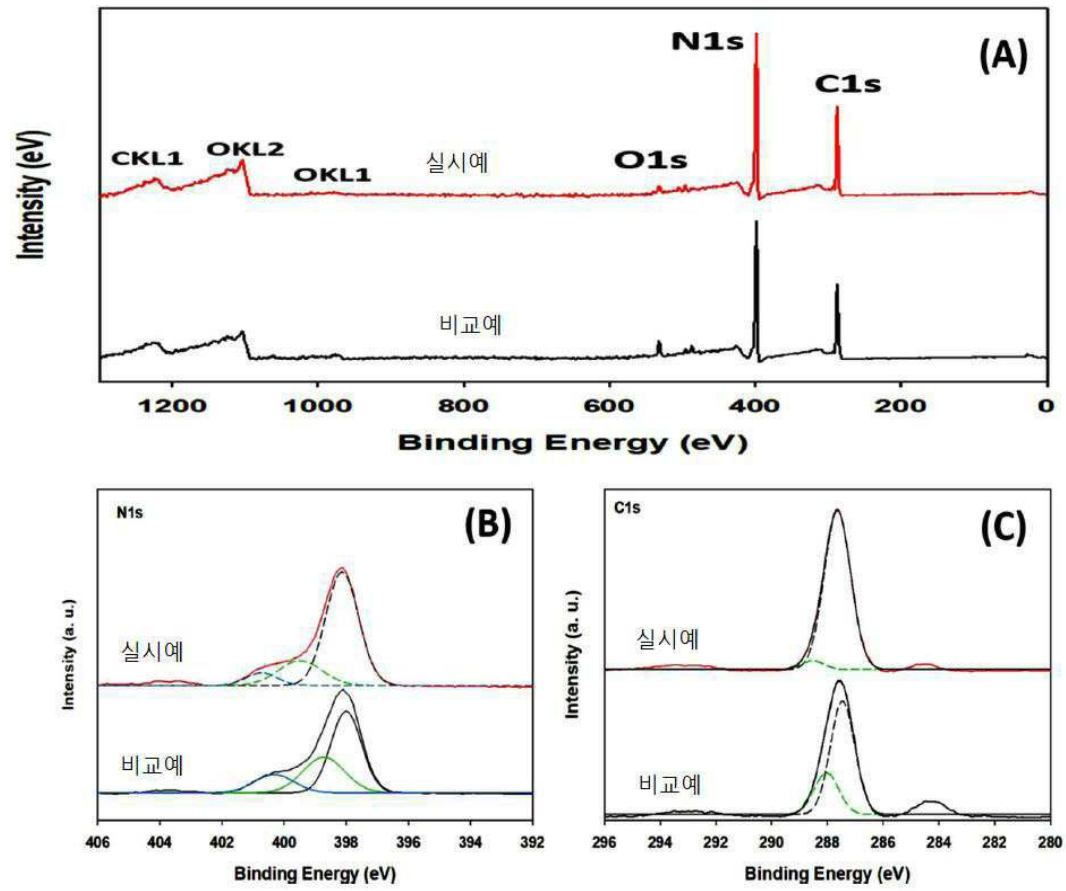
도면4



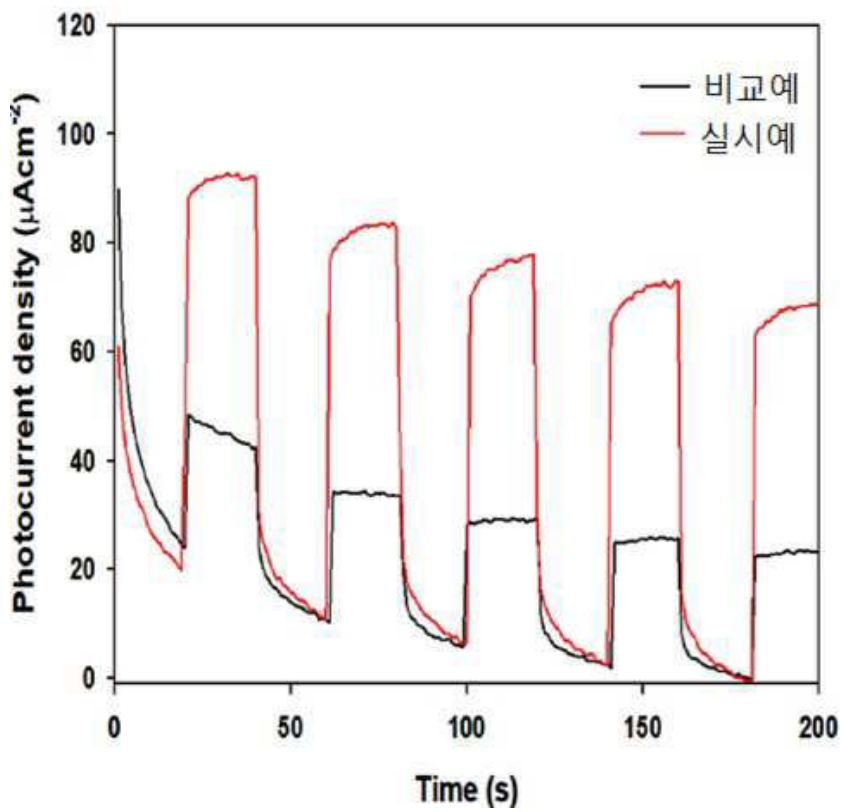
도면5



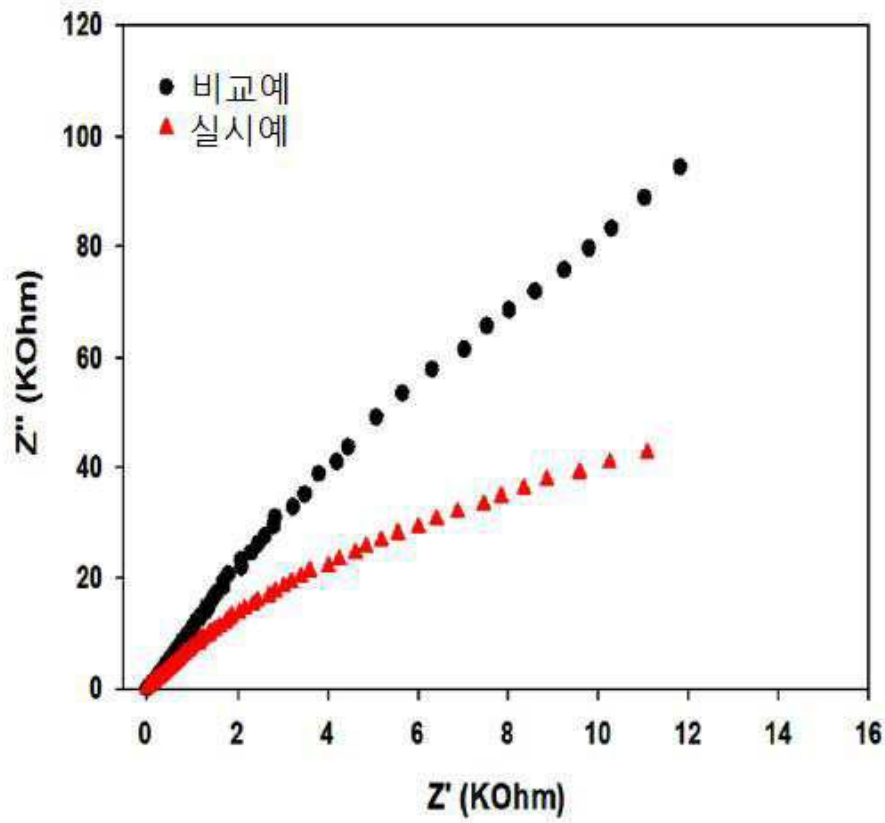
도면6



도면7



도면8



도면9

