



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0131996
(43) 공개일자 2023년09월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 37/00 (2006.01) *B01D 53/86* (2006.01)
B01J 21/18 (2006.01) *B01J 27/06* (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01) *B01J 37/04* (2006.01)
B01J 37/06 (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)
C02F 1/72 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 37/0018 (2013.01)
B01D 53/86 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0028651

(22) 출원일자 2022년03월07일

심사청구일자 2022년03월07일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

(72) 발명자

박수진

서울특별시 강남구 역삼로 307 역삼아이파크아파트 203동 604호

김종우

인천광역시 미추홀구 한나루로477번길 36, 101호 (용현동)

(74) 대리인

이은철, 이수찬

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 광촉매용 탄소나노튜브/비스무트 옥시브로마이드 복합체의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 환경정화, 항균 및 탈취를 위한 친환경소재 등 다양한 분야에서 응용 가능한 광촉매용 탄소나노튜브가 첨가된 비스무트 옥시브로마이드 복합체의 제조방법을 제공하기 위한 것이다. 보다 상세하게는 1) 질산비스무트 5수화물(Bismuth(III) nitrate pentahydrate), 브롬화칼륨 및 증류수를 혼합하여 혼합용액A를 준비하는 단계;

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



2) 유기용매 및 탄소나노튜브를 혼합하여 혼합용액B를 준비하는 단계; 3) 상기 혼합용액A와 혼합용액B를 혼합한 후 염기성용액을 첨가하여 pH 8 내지 12로 조정하여 혼합물을 준비하는 단계; 4) 상기 3) 단계의 혼합물을 오토 클레이브(autoclave)에서 용매열반응을 통해 소성시키는 단계; 및 5) 상기 4)단계에서 얻어진 시료를 세척 및 건조하는 단계;를 제공한다.

본 발명은 높은 가시광 흡수량을 보이며, 반복적인 광분해 과정에서의 우수한 재생성으로 인해 환경정화 항균 및 탈취를 위한 친환경소재인 광촉매용 탄소나노튜브가 첨가된 비스무트 옥시브로마이드 복합체 제조방법을 제공하는 효과가 있다.

(52) CPC특허분류

B01J 21/185 (2013.01)

B01J 27/06 (2013.01)

B01J 35/004 (2013.01)

B01J 37/04 (2013.01)

B01J 37/06 (2013.01)

B01J 37/08 (2013.01)

C02F 1/725 (2013.01)

B01D 2255/802 (2013.01)

C02F 2305/10 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- 1) 질산비스무트 5수화물(Bismuth(III) nitrate pentahydrate), 브롬화칼륨 및 증류수를 혼합하여 혼합용액A를 준비하는 단계;
- 2) 유기용매 및 탄소나노튜브를 혼합하여 혼합용액B를 준비하는 단계;
- 3) 상기 혼합용액A와 혼합용액B를 혼합한 후 염기성용액을 첨가하여 pH 8 내지 12로 조정하여 혼합물을 준비하는 단계;
- 4) 상기 3) 단계의 혼합물을 오토클레이브(autoclave)에서 용매열반응을 통해 소성시키는 단계; 및
- 5) 상기 4)단계에서 얻어진 시료를 세척 및 건조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 광촉매용 단일벽 탄소나노튜브가 첨가된 비스무트 옥시브로마이드 복합체의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 1)단계에서 증류수는 50 내지 100 mL가 첨가되는 것을 특징으로 하는 광촉매용 단일벽 탄소나노튜브가 첨가된 비스무트 옥시브로마이드 복합체의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 2)단계에서 유기용매는 메틸피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone, NMP), 다이메틸 설펍사이드(Dimethyl sulfoxide, DMSO) 및 에탄올(ethanol) 중 어느 하나를 사용하는 것을 특징으로 하는 광촉매용 단일벽 탄소나노튜브가 첨가된 비스무트 옥시브로마이드 복합체의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 2)단계에서 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브, 이중벽 탄소나노튜브 및 다중벽 탄소나노튜브 중 어느 하나를 사용하는 것을 특징으로 하는 광촉매용 단일벽 탄소나노튜브가 첨가된 비스무트 옥시브로마이드 복합체의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 2)단계에서 탄소나노튜브는 질산비스무트 5수화물 대비 1 내지 10 wt%가 첨가되는 것을 특징으로 하는 광촉매용 단일벽 탄소나노튜브가 첨가된 비스무트 옥시브로마이드 복합체의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 3)단계에서 염기성용액은 암모니아수 및 수산화나트륨 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 광촉매용 단일벽 탄소나노튜브가 첨가된 비스무트 옥시브로마이드 복합체의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 4)단계에서 용매열반응은 100 내지 500℃에서 1 내지 24시간 동안 반응하는 것을 특징으로 하는 광촉매용

단일벽 탄소나노튜브가 첨가된 비스무트 옥시브로마이드 복합체의 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 5)단계에서 1 내지 10시간 동안의 세척과 5 내지 48시간 동안의 건조과정을 포함하는 것을 특징으로 하는 광촉매용 단일벽 탄소나노튜브가 첨가된 비스무트 옥시브로마이드 복합체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 탄소나노튜브가 첨가된 비스무트 옥시브로마이드 복합체의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 탄소나노튜브로 인해 낮은 전자-정공쌍 재결합율을 나타내고, 광원의 가시광 영역을 효율적으로 사용함에 따라, 광촉매 효율이 극대화된 탄소나노튜브가 첨가된 비스무트 옥시브로마이드 복합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 세계적으로 산업구조의 고도화 및 문명의 발달함에 따라 환경문제는 날로 심각해지고 있다. 그 중 수질오염은 가장 심각한 문제이며, 유해물질을 함유한 폐수는 수질을 오염시킬뿐 아니라 인체건강에 부정적인 영향을 미친다. 이러한 수자원 오염은 자연적인 순환으로는 해결할 수 없는 상황이다. 이에 따른 친환경적 기술로 흡착, 흡수 및 광촉매의 산화환원반응 등의 방법이 있다. 그 중 광촉매는 밴드갭 이상의 에너지를 받으면 전자와 정공이 형성되는데, 이는 물분자와 반응하여 강력한 산화력을 가지는 라디칼을 형성한다. 또한, 대기환경에서의 물분자와도 반응하므로, 환경정화, 항균 및 탈취를 위한 친환경소재 등 다양한 분야에서 광촉매로서 응용가능하다. 특히 비스무트 옥시브로마이드는 비스무트 기반의 반도체로써 층상구조와 높은 비표면적, 우수한 환경친화성 및 높은 화학적 안정성으로 각광받고 있다. 또한 유기체에 영향을 미치지 않고 항균작용이 강한 비독성 물질이며, 산화력은 다른 물질을 분해할 수 있을 정도로 강하며 환경에 적합하다.

[0003] 그러나 가시광선 영역의 빛을 흡수하지 못한다는 단점을 가지고 있다. 따라서 이상적인 광촉매를 위해 우수한 표면 특성을 가지며, 지속적으로 전자와 정공의 재결합을 막고 밴드갭을 감소시킴으로 가시광선 영역의 빛을 흡수하도록 제조하는 것이 필요한 실정이다.

[0004] 이에 본 발명자는 폐수처리 효율향상을 목적으로 하는 혁신적인 광촉매 활성소재를 개발하기 위해 탄소나노튜브가 첨가된 비스무트 옥시브로마이드 복합체를 이용한 고효율 광촉매 제조방법을 제공한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 광촉매용 탄소나노튜브가 첨가된 비스무트 옥시브로마이드 복합체를 제조하는 방법을 통해 광촉매 분해거동이 월등히 향상된 복합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 광촉매용 단일벽 탄소나노튜브가 첨가된 비스무트 옥시브로마이드 복합체의 제조방법에 있어서, 1) 질산비스무트 5수화물(Bismuth(III) nitrate pentahydrate), 브롬화칼륨 및 증류수를 혼합하여 혼합용액A를 준비하는 단계; 2) 유기용매 및 탄소나노튜브를 혼합하여 혼합용액B를 준비하는 단계; 3) 상기 혼합용액A와 혼합용액B를 혼합한 후 염기성용액을 첨가하여 pH 8 내지 12로 조정하여 혼합물을 준비하는 단계; 4) 상기 3) 단계의 혼합물을 오토클레이브(autoclave)에서 용매열반응을 통해 소성시키는 단계; 및 5) 상기 4)단계에서 얻어진 시료를 세척 및 건조하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0007] 바람직하게, 상기 1)단계에서 증류수는 50 내지 100 mL가 첨가될 수 있다.

[0008] 바람직하게, 상기 2)단계에서 유기용매는 메틸피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone, NMP), 다이메틸 설펝사이드(Dimethyl sulfoxide, DMSO) 및 에탄올(ethanol) 중 어느 하나를 사용하는 것일 수 있다.

[0009] 바람직하게, 상기 2)단계에서 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브, 이중벽 탄소나노튜브 및 다중벽 탄소나노튜브

브 중 어느 하나를 사용하는 것일 수 있다.

- [0010] 바람직하게, 상기 2)단계에서 탄소나노튜브는 질산비스무트 5수화물 대비 1 내지 10 wt%가 첨가되는 것일 수 있다.
- [0011] 바람직하게, 상기 3)단계에서 염기성용액은 암모니아수 및 수산화나트륨 중 어느 하나인 것일 수 있다.
- [0012] 바람직하게, 상기 4)단계에서 용매열반응은 100 내지 500℃에서 1 내지 24시간 동안 반응하는 것일 수 있다.
- [0013] 바람직하게, 상기 5)단계에서 1 내지 10시간 동안의 세척과 5 내지 48시간 동안의 건조과정을 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0014] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 제조된 광촉매용 탄소나노튜브가 첨가된 비스무트 옥시브로마이드 복합체는 탄소나노튜브로 인하여 낮은 전자-정공쌍 재결합율을 나타내며, 광원의 가시광 영역을 효율적으로 사용가능하게 함에 따라, 향상된 광촉매적 효율로 고도정수처리용 소재, 항균, 탈취를 위한 친환경소재 및 태양전지 등 다양한 분야에 응용이 가능한 고부가가치를 창출할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은 본 발명에서 얻어진 탄소나노튜브가 첨가된 비스무트 옥시브로마이드의 주사전자 현미경(scanning electron microscope, SEM) 사진이다.
- 도 2는 본 발명에서 얻어진 광촉매용 탄소나노튜브가 첨가된 옥시브로마이드 복합체의 가시광선 조사시간에 따른 로다민(rhodamine) B 분해 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0017] 본 발명의 형태에 따른 탄소나노튜브가 첨가된 비스무트 옥시브로마이드 복합체 제조방법을 제공한다.
- [0018] 상기 탄소나노튜브가 첨가된 비스무트 옥시브로마이드 복합체 제조방법은 1) 전구체 질산비스무트 5수화물(Bismuth(III) nitrate pentahydrate), 브롬화칼륨 및 증류수를 혼합하여 혼합용액A를 준비하는 단계, 2) 유기용매 및 탄소나노튜브를 혼합하여 혼합용액B를 준비하는 단계, 3) 상기 혼합용액A와 혼합용액B를 혼합한 후 염기성용액을 첨가하여 pH 10으로 조정하여 혼합물을 준비하는 단계, 4) 상기 혼합물을 teflon-lined autoclave를 통해 용매열반응을 통해 제조하는 단계, 5) 상기 4)단계에서 얻어진 시료를 세척 및 건조하는 단계를 제공한다.
- [0019] 상기 1)단계에서 증류수의 양은 50 내지 100 mL를 사용하는 것일 수 있다.
- [0020] 상기 2)단계에서 용매는 NMP, DMSO 및 EtOH 등을 포함하는 유기용매를 사용하고, 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브(Single-Walled Carbonnanotube, SWCNT), 이중벽 탄소나노튜브(Double-walled carbonnanotube, DWCNT) 및 다중벽 탄소나노튜브(Multi-walled carbonnanotube, MWCNT) 등을 포함하는 군에서 선택될 수 있으며, 탄소나노튜브의 양은 질산비스무트 대비 1 내지 10 wt%로 혼합하는 것일 수 있다.
- [0021] 상기 3)단계에서 염기성용액은 암모니아수 혹은 수산화나트륨 등을 포함하는 염기성용액을 사용하는 것일 수 있다.
- [0022] 상기 4)단계에서 용매열반응은 100 내지 500℃에서 1 내지 24시간 동안 반응하는 것일 수 있다.
- [0023] 상기 5)단계에서 1 내지 10시간 동안의 세척과 5 내지 48시간 동안의 건조과정을 포함하는 것일 수 있다.
- [0025] 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.
- [0027] 실시예 1.

- [0028] 질산비스무트 5수화물 10 g, 브롬화칼륨 2.5 g 및 증류수 100 mL를 넣고 1시간 동안 교반시켜 혼합용액A를 제조하여 준비하였다.
- [0029] 단일 탄소나노튜브는 질산비스무트 5수화물 대비 3 wt%, 유기용매로서, N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 30 mL을 2시간 동안 초음파분산기를 통해 분산시켜 혼합용액B를 제조하여 준비하였다.
- [0030] 상기 혼합용액A와 혼합용액B를 혼합하고, 1M 수산화암모늄을 첨가하여 pH를 10으로 조정시킨 후, 1시간 동안 교반시켰다.
- [0031] 상기 혼합용액을 테플론-라이닝된 오토클레이브(teflon-lined autoclave)에서 용매열반응을 위해 150℃의 온도에서 3시간 동안 소성시켜 단일벽 탄소나노튜브가 첨가된 비스무트 옥시브로마이드 복합체를 제조하였다.
- [0032] 상기 제조된 복합체를 8시간 동안 세척 및 24시간 동안 건조를 진행하였다.
- [0034] **실시예 2.**
- [0035] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 증류수의 양을 50 mL로 하였다.
- [0037] **실시예 3.**
- [0038] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 유기용매를 DMSO로 사용하였다.
- [0040] **실시예 4.**
- [0041] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 유기용매를 EtOH로 사용하였다.
- [0043] **실시예 5.**
- [0044] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 이중벽 탄소나노튜브를 사용하였다.
- [0046] **실시예 6.**
- [0047] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 다중벽 탄소나노튜브를 사용하였다.
- [0049] **실시예 7.**
- [0050] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 단일벽 탄소나노튜브의 양을 1 wt%를 사용하였다.
- [0052] **실시예 8.**
- [0053] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 단일벽 탄소나노튜브의 양을 10 wt%를 사용하였다.
- [0055] **실시예 9.**
- [0056] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 염기성용액을 NaOH를 사용하였다.
- [0058] **실시예 10.**
- [0059] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 용매열반응 온도를 100℃로 진행하였다.

- [0061] 실시예 11.
- [0062] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 용매열반응 온도를 500℃로 진행하였다.
- [0064] 실시예 12.
- [0065] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 용매열반응 시간을 1시간 동안 진행하였다.
- [0067] 실시예 13.
- [0068] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 용매열반응 시간을 24시간 동안 진행하였다.
- [0070] 실시예 14.
- [0071] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 세척시간을 1시간 동안 진행하였다.
- [0073] 실시예 15.
- [0074] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 세척시간을 10시간 동안 진행하였다.
- [0076] 실시예 16.
- [0077] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 건조시간을 5시간 동안 진행하였다.
- [0079] 실시예 17.
- [0080] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 건조시간을 48시간 동안 진행하였다.
- [0082] 비교예 1.
- [0083] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 단일 탄소나노튜브를 첨가하지 않았다.
- [0085] 하기 표 1은 본 발명에 따른 탄소나노튜브/비스무트 옥시브로마이드 복합체의 제조조건을 나타낸 것이다.

표 1

샘플명	증류수 양 (mL)	유기용매	탄소 나노튜브	탄소나노 튜브 첨가량 (wt%)	염기성 용액	용매열 반응온도 (℃)	용매열 반응시간 (시간)	세척시간 (시간)	건조시간 (시간)
실시예 1	100	NMP	SWCNT	3	NH ₄ OH	150	3	8	24
실시예 2	50	NMP	SWCNT	3	NH ₄ OH	150	3	8	24
실시예 3	100	DMSO	SWCNT	3	NH ₄ OH	150	3	8	24
실시예 4	100	EtOH	SWCNT	3	NH ₄ OH	150	3	8	24
실시예 5	100	NMP	DWCNT	3	NH ₄ OH	150	3	8	24
실시예 6	100	NMP	MWCNT	3	NH ₄ OH	150	3	8	24
실시예 7	100	NMP	SWCNT	1	NH ₄ OH	150	3	8	24
실시예 8	100	NMP	SWCNT	10	NH ₄ OH	150	3	8	24
실시예 9	100	NMP	SWCNT	3	NaOH	150	3	8	24

실시예 10	100	NMP	SWCNT	3	NH ₄ OH	100	3	8	24
실시예 11	100	NMP	SWCNT	3	NH ₄ OH	500	3	8	24
실시예 12	100	NMP	SWCNT	3	NH ₄ OH	150	1	8	24
실시예 13	100	NMP	SWCNT	3	NH ₄ OH	150	24	8	24
실시예 14	100	NMP	SWCNT	3	NH ₄ OH	150	3	1	24
실시예 15	100	NMP	SWCNT	3	NH ₄ OH	150	3	10	24
실시예 16	100	NMP	SWCNT	3	NH ₄ OH	150	3	8	5
실시예 17	100	NMP	SWCNT	3	NH ₄ OH	150	3	8	48
비교예 1	100	NMP	-	-	NH ₄ OH	150	3	8	24

[0088] 측정예 1. 실시예에 따라 제조한 탄소나노튜브/비스무트 옥시브로마이드 복합체의 표면구조 관찰

[0089] High Resolution Scanning Electron Microscopy (SU 8010, Hitach Co., Ltd.)을 통해 실시예에 따라 제조한 탄소나노튜브를 첨가한 비스무트 옥시브로마이드 복합체의 표면구조를 관찰 하였다. 관찰결과는 도 1에 도시하였다.

[0091] 측정예 2. 실시예에 따라 제조한 탄소나노튜브/비스무트 옥시브로마이드 복합체의 광분해능력 측정

[0092] 본 발명에 따른 단일벽 탄소나노튜브가 첨가된 비스무트 옥시브로마이드 복합체의 광분해능력 측정을 위해, Solar simulator (Model 11000, Abet Technologies, USA)을 태양광조사와 함께 교반이 될 수 있도록 설치하고, 반응기는 70 mL 비커를 사용했고 10ppm rhodamine B 50 mL와 제조된 복합체 0.02 g을 첨가하였다. 우선 외부의 빛이 들어오지 않는 암실조건에서 제조된 복합체를 rhodamine B 용액과 30분 동안 안정화시킨 후 태양광과 함께 교반시켜 rhodamine B를 광분해 시켰다. 광분해율 측정을 위해 UV-Vis spectrophotometer (S-3100, Scinco Co., Korea)를 사용하였고, 15분 간격으로 2시간 동안 시료를 채취해 흡광도를 통해 농도감소를 확인하였다. 관찰결과는 도 2에 도시하였다.

[0094] 하기 표 2는 본 발명에 따른 탄소나노튜브/비스무트 옥시브로마이드 복합체의 rhodamine B 염료 분해효율을 측정한 결과이다.

표 2

	10 ppm 농도에서의 로다민비 염료 분해효율 (%)
실시예 1	91.18
실시예 2	90.09
실시예 3	87.69
실시예 4	70.11
실시예 5	88.73
실시예 6	86.60
실시예 7	89.56
실시예 8	72.35
실시예 9	89.37
실시예 10	89.68
실시예 11	81.25
실시예 12	83.34
실시예 13	79.91
실시예 14	90.88
실시예 15	91.05
실시예 16	90.81
실시예 17	91.12

비교예 1	48.81
-------	-------

[0098] 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

