



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년04월04일
(11) 등록번호 10-1845659
(24) 등록일자 2018년03월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 35/00 (2006.01) B01J 21/06 (2006.01)
B01J 21/18 (2006.01) B01J 23/74 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01) B01J 31/06 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) B01J 35/10 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류
B01J 35/004 (2013.01)
B01J 21/063 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0036692
(22) 출원일자 2017년03월23일
심사청구일자 2017년03월23일

(56) 선행기술조사문헌
KR1020040088532 A*
KR1020130098234 A*
KR1020140008042 A*
Guohua Jiang 외 6, Preparation of Cu₂O/TiO₂
composite porous carbon microspheres as
efficient visible light-responsive
photocatalysts, Powder Technology, Vol.212,
pp.284-288(2011.05.08.)
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
이병규
울산광역시 남구 문수로335번길 27, 102동 1604호
(옥동, 롯데인벤스로알아파트)
아깃 샤마
울산광역시 남구 대학로 93 (무거동, 울산대학교)
(74) 대리인
특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 3 항

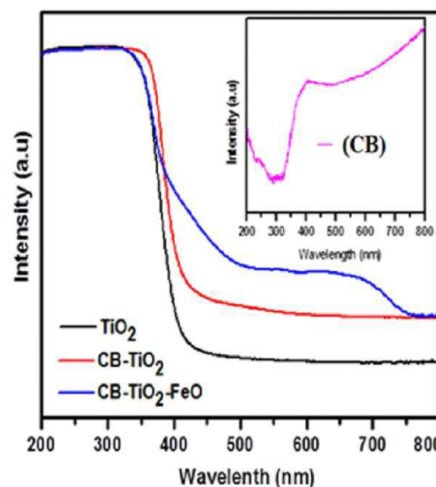
심사관 : 서대중

(54) 발명의 명칭 높은 가시광 활성과 흡착력을 갖는 광촉매 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 높은 가시광 활성과 흡착력을 갖는 광촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 광촉매는 다공성 구조의 탄소 비드에 Ti를 포함하는 금속 산화물; 및 Fe, Ni, Co, Al 및 Cu 중 1 종 이상을 포함하는 금속 산화물이 도핑된 구조를 가지고, 유해물질 등의 흡착 및 분해를 동시에 수행하여 지속적 사용이 가능하며, 또한, 낮은 밴드갭으로 인해 높은 가시광 활성을 구현할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 21/18 (2013.01)
B01J 23/74 (2013.01)
B01J 23/755 (2013.01)
B01J 31/06 (2013.01)
B01J 35/023 (2013.01)
B01J 35/1014 (2013.01)
B01J 35/1019 (2013.01)
B01J 37/0018 (2013.01)
B01J 37/0215 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711023901

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원

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

기 여 율 1/1

주관기관 울산대학교 산학협력단

연구기간 2014.06.01 ~ 2015.05.31

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제1 금속(M_1) 및 제2 금속(M_2) 중 1종 이상이 혼입된 탄소(C) 함유 유기계 고분자 비드를 불활성 가스 분위기
의 550 내지 650℃의 온도에서 2 내지 6 시간 동안 탄화하는 단계; 및

탄화 과정을 거친 고분자 비드를 불활성 가스와 활성 가스의 혼합 가스 분위기 하에서 500 내지 900℃의 온도에
서 1 내지 3 시간 동안 가열하여 활성화 단계를 포함하며,

상기 제1 금속(M_1)은 Ti이고,

상기 제2 금속(M_2)은 Fe, Ni, Co, Al 및 Cu 중 1 종 이상을 포함하는 광촉매 제조방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

제 6 항에 있어서,

상기 활성화 단계는,

질소, 아르곤, 헬륨 및 네온 중 1 종 이상을 포함하는 불활성 가스; 및

이산화탄소, 산소 및 오존 중 1 종 이상을 포함하는 활성 가스의 존재하에서 수행하는 것을 특징으로 하는 광촉
매의 제조방법.

청구항 10

제 6 항에 있어서,

상기 탄소(C) 함유 유기계 고분자 비드는,

페놀, 플로로글루시놀, 하이드로퀴논 및 레조르시놀 중 1 종 이상을 포함하는 탄소 함유 물질로부터 중합된 것을 특징으로 하는 광촉매의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 높은 가시광 활성과 흡착력을 갖는 광촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 기존에 폐수 내의 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)은 카본류 화합물을 이용하여 흡착 분리 하였다. 그러나, 카본류 화합물을 VOC 흡착제로 사용하기에는 초기 비용 및 유지 비용이 비싸 경제성이 떨어 지고, 환경 친화적이지 않다는 단점이 있었다.

[0003] 이에, 유기 화합물을 이용하여 광촉매를 개발하려는 노력이 계속되었다.

[0004] 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 악취, 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] 현재 광촉매로서로 폭넓게 사용되고 있는 이산화티탄(TiO_2)은 유기물 및 물을 분해하는데 우수한 특성을 나타내고 있다. 그러나 이산화티탄(TiO_2)은 태양광의 4% 정도를 포함하는 자외선 영역에서만 광촉매 반응을 일으킨다.

[0007] 또한, 이산화탄소를 이용하여 폐수 내의 톨루엔을 분리할 경우, 시간이 오래 걸리고, 산업에 널리 적용되기에는 안정성 등의 제한이 많다.

[0008] 따라서 광촉매 기술을 효과적으로 활용하기 위하여는 태양광의 약 43%를 차지하는 가시광을 효과적으로 이용할 수 있는 높은 가시광 활성을 가지며 흡착력이 우수한 광촉매 재료의 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2015-0139429호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 높은 가시광 활성과 흡착력을 갖는 광촉매 및 이의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 높은 가시광 활성과 흡착력을 갖는 광촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상기 광촉매의 하나의 예로서,

[0012] 다공성 탄소 비드; 및

[0013] 상기 다공성 탄소 비드에 도핑된 제1 금속(M_1) 산화물 및 제2 금속(M_2) 산화물 중 1종 이상을 포함하며,

- [0014] 상기 제1 금속(M_1)은 Ti이고,
- [0015] 상기 제2 금속(M_2)은 Fe, Ni, Co, Al 및 Cu 중 1 종 이상이고,
- [0016] 밴드갭 에너지가 3 eV 이하인 광촉매를 제공할 수 있다.
- [0017] 또한, 상기 광촉매의 제조방법의 하나의 예로서,
- [0018] 제1 금속(M_1) 및 제2 금속(M_2) 중 1종 이상이 혼입된 탄소(C) 함유 유기계 고분자 비드를 500℃ 이상의 온도에서 탄화하는 단계를 포함하며,
- [0019] 상기 제1 금속(M_1)은 Ti이고,
- [0020] 상기 제2 금속(M_2)은 Fe, Ni, Co, Al 및 Cu 중 1 종 이상을 포함하는
- [0021] 광촉매 제조방법을 제공할 수 있다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명에 따른 광촉매는 다공성 구조의 탄소 비드에 Ti을 포함하는 금속 산화물; 및 Fe, Ni, Co, Al 및 Cu 중 1 종 이상을 포함하는 금속 산화물이 도핑된 구조를 가지고, 유해물질 등의 흡착 및 분해를 동시에 수행하여 지속적 사용이 가능하며, 또한, 낮은 밴드갭으로 인해 높은 가시광 활성을 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 실시예 및 비교예에 따른 광촉매의 UV-Vis 스펙트럼 측정 결과이다.
- 도 2는 실시예 및 비교예에 따른 광촉매의 타우 그래프를 나타낸 것이다.
- 도 3은 실시예 및 비교예에 따른 광촉매의 질소 흡착-탈착 곡선을 나타낸 것이다.
- 도 4는 실시예 및 비교예에 따른 광촉매의 XRD 패턴 측정 결과이다.
- 도 5는 실시예 및 비교예에 따른 광촉매의 SEM 및 EDX 측정 결과이다.
- 도 6은 실시예 및 비교예에 따른 광촉매의 TEM 측정 결과이다.
- 도 7은 실시예 및 비교예에 따른 광촉매의 랭뮤어 및 프로인틀리히 등온모델을 이용하여 암실 또는 가시광 조건 하에서 톨루엔 제거 실험을 한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.
- [0025] 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.
- [0026] 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.
- [0027] 또한, 본 발명에서 첨부된 도면은 설명의 편의를 위하여 확대 또는 축소하여 도시된 것으로 이해되어야 한다.
- [0028] 이하, 본 발명에 대하여 도면을 참고하여 상세하게 설명하고, 도면 부호에 관계없이 동일하거나 대응하는 구성요소는 동일한 참조 번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다.
- [0029] 본 발명은 높은 가시광 활성 및 흡착력을 갖는 광촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.
- [0030] 기존에 폐수 내의 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)은 카본류 화합물을 이용하여 흡착 분리 하였다. 그러나, 카본류 화합물을 VOC 흡착제로 사용하기에는 초기 비용 및 유지 비용이 비싸 경제성이 떨어지고, 환경 친화적이지 않다는 단점이 있었다.
- [0031] 이에, 유무기 화합물을 이용하여 광촉매를 개발하였으나, 현재 광촉매로서 폭넓게 사용되고 있는 이산화티탄

(TiO₂)은 유기물 및 물을 분해하는데 우수한 특성을 나타내고 있다. 그러나 이산화티탄(TiO₂)은 태양광의 4% 정도를 포함하는 자외선 영역에서만 광촉매 반응을 일으킨다.

- [0032] 또한, 이산화탄소를 이용하여 폐수 내의 톨루엔을 분리할 경우, 시간이 오래 걸리고, 산업에 널리 적용되기에는 안정성 등의 제한이 많다.
- [0033] 따라서 광촉매 기술을 효과적으로 활용하기 위하여는 태양광의 약 43%를 차지하는 가시광을 효과적으로 이용할 수 있는 높은 가시광 활성을 가지며 흡착력이 우수한 광촉매 재료의 개발이 필요하다.
- [0034] 이에 본 발명에서는 Ti을 포함하는 금속 산화물; 및 Fe, Ni, Co, Al 및 Cu 중 1 종 이상을 포함하는 금속 산화물이 도핑된 구형의 다공성 탄소 비드를 포함하는 광촉매를 제공한다. 구체적으로, 본 발명에 따른 광촉매는 다공성 구조의 탄소 비드에 Ti을 포함하는 금속 산화물; 및 Fe, Ni, Co, Al 및 Cu 중 1 종 이상을 포함하는 금속 산화물이 도핑된 구조를 가지고, 유해물질 등의 흡착 및 분해를 동시에 수행하여 지속적 사용이 가능하며, 또한, 낮은 밴드갭으로 인해 높은 가시광 활성을 구현할 수 있다.
- [0035] 이하, 본 발명에 대하여 더욱 구체적으로 설명하기로 한다.
- [0036] 하나의 예로서, 본 발명은,
- [0037] 다공성 탄소 비드; 및
- [0038] 상기 다공성 탄소 비드에 도핑된 제1 금속(M₁) 산화물 및 제2 금속(M₂) 산화물 중 1종 이상을 포함하며,
- [0039] 상기 제1 금속(M₁)은 Ti이고,
- [0040] 상기 제2 금속(M₂)은 Fe, Ni, Co, Al 및 Cu 중 1 종 이상이고,
- [0041] 밴드갭 에너지가 3 eV 이하인 광촉매를 제공할 수 있다.
- [0042] 구체적으로, 상기 광촉매에 있어서, 다공성 탄소 비드는 기공 패턴을 갖는 구조일 수 있으며, 예를 들어, 허니컴 구조 및 격자 구조 등을 가질 수 있다. 상기 다공성 구조의 탄소 비드와 상기 탄소 비드에 도핑된 1 종 이상의 금속 산화물은 화학적으로 결합된 형태일 수 있다. 이렇게 다공성 탄소 비드와 금속 산화물의 화학적 결합을 통해 광촉매를 형성함으로써, 우수한 내구성 및 가시광 활성을 구현할 수 있다. 구체적으로, 우수한 내구성을 통해 광촉매의 지속적인 재사용이 용이하며, 우수한 가시광 활성을 통해, 기존의 태양광의 약 43%를 차지하는 가시광을 효과적으로 사용할 수 있으며, 실내에서도 활용이 가능할 수 있다.
- [0043] 본 발명에 따른 광촉매는 현탁 중합 공정(suspension polymerization process), 탄화(carbonization) 공정 및 활성화(activation) 공정을 거쳐 제조되며, 이를 통해, 폐수 내에 잔존하는 유해 물질을 흡착 분리 및 제거할 수 있다.
- [0044] 구체적으로, 현탁 중합 공정을 거치면서 제1 금속(M₁) 및 제2 금속(M₂) 중 1 종 이상이 혼입된 탄소(C) 함유 유기계 고분자 비드를 제조하고, 소결을 통한 탄화 공정 및 활성화 공정을 거치게 되면서 탄소 비드는 다공성 구조를 형성할 수 있다.
- [0045] 상기 광촉매는, 다공성 탄소 비드에 제1 금속(M₁) 산화물 및 제2 금속(M₂) 산화물이 코도핑(co-doping)된 형태일 수 있다. 구체적으로, 다공성 탄소 비드에 Ti를 포함하는 금속 산화물과, Fe, Ni, Co, Al 및 Cu 중 1 종 이상을 포함하는 금속 산화물이 코도핑된 구조일 수 있다.
- [0046] 이렇게 2 종 이상의 금속 산화물을 다공성 탄소 비드에 코도핑 시킴으로써 가시광 활성, 흡착력 및 최대 흡착 용량을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0047] 이와 같은 신규한 제조법으로 제조된 본 발명에 따른 광촉매는 밴드갭 에너지가 2.8 eV 이하로 낮기 때문에 높은 가시광 활성을 구현할 수 있다.
- [0048] 일반적으로, 광촉매는 밴드갭 에너지 이상의 에너지를 갖는 광을 받아 광여기 반응을 할 수 있다. 구체적으로, 광여기 반응은 가전자대(valence band)에서 전도대(conduction band)로 전자를 여기시켜서 전도대에는 전자를 형성하고 가전자대에는 정공을 형성하는 것을 의미할 수 있다. 이때, 형성된 전자와 정공이 광촉매의 표면으로 확산하여 산화, 환원 반응에 참여함으로써 유해물질을 분해할 수 있다.
- [0049] 여기서, 본 발명에 따른 광촉매는 밴드갭을 상기 범위로 조절하여 자외선 및 가시광선 영역의 태양광에서도 광여기 반응을 할 수 있기 때문에 다양한 광 환경 하에서 우수한 광촉매 효율을 기대할 수 있다.

- [0050] 또한, 본 발명에 따른 광촉매는 약 0.2 내지 1.1 mm의 평균 크기를 가지고 있어, 침강 분리가 용이하고, 수중에 분산된 광촉매를 단시간에 회수하여 재이용이 가능하다. 또한, 상기 범위 내의 평균 크기를 갖는 다공성 탄소 비드로 인해 본 발명에 따른 광촉매는 높은 비표면적을 구현할 수 있다.
- [0051] 구체적으로, 상기 광촉매의 다공성 탄소 비드의 평균 크기는 0.2 내지 1 mm, 0.2 내지 0.8 mm, 0.3 내지 0.8 mm 또는 0.3 내지 0.6 mm 범위일 수 있다.
- [0052] 상기 광촉매의 BET 비표면적은 50 내지 130 m²/g 범위일 수 있다. 이때, 상기 광촉매의 BET 비표면적은 유해물질 등이 흡착될 수 있는 용량을 의미할 수 있다. 상기 광촉매의 BET 비표면적은 예를 들어, 60 내지 125 m²/g, 60 내지 120 m²/g, 60 내지 115 m²/g, 70 내지 120 m²/g, 85 내지 120 m²/g, 80 내지 115 m²/g, 80 내지 110 m²/g, 80 내지 100 m²/g 또는 85 내지 95 m²/g 범위일 수 있다. 광촉매는 상기 범위를 만족함으로써, 넓은 비표면적으로 인해 우수한 흡착능을 구현할 수 있다.
- [0053] 상기 광촉매에 형성된 기공은 전체 중량을 기준으로 약 50 내지 70% 범위일 수 있다. 이는, 현탁 중합 공정 후, 탄화 공정 및 활성화 공정을 거치기 전 후의 중량 변화율을 측정한 결과를 통해 확인할 수 있다. 구체적으로, 탄화 공정 및 활성화 공정을 거치면서 광촉매에 기공이 발생하고, 이때 발생한 기공은 광촉매 전체 중량을 기준으로 약 50 내지 70%인 것을 의미한다. 예를 들어, 광촉매에 형성된 기공은 예를 들어, 전체 중량을 기준으로 52 내지 70%, 55 내지 70%, 58 내지 65% 또는 58 내지 63% 범위일 수 있다.
- [0054] 이를 통해, 본 발명에 따른 광촉매는 제조 과정에서 다공성 구조를 형성하고, 이로 인해 비표면적이 넓어지는 것을 알 수 있다. 이와 같이, 넓은 비표면적을 갖는 광촉매를 폐수의 수처리용으로 이용할 경우, 폐수 내의 유해 성분을 제거하는데 우수한 효과를 가질 것이라는 것을 알 수 있다.
- [0055] 이하, 광촉매를 이루는 금속 산화물에 대한 설명을 하도록 한다.
- [0056] 제1 금속 산화물은 티타늄옥사이드(Titanium oxide)를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 금속 산화물은 낮은 밴드갭을 가지고, 유해물질을 분해하는데 우수한 특성을 나타내며, 넓은 비표면적을 가진 기공 구조일 수 있다. 구체적으로, 제1 금속 산화물은 이산화티탄(TiO₂)일 수 있다.
- [0057] 제2 금속 산화물에 있어서, 금속은 Fe, Ni, Co, Al 및 Cu 중 1 종 이상일 수 있다. 구체적으로, 상기 제2 금속 산화물은, FeO, NiO, CoO, AlO 및 CuO 중 1 종 이상을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 제2 금속 산화물은 FeO일 수 있다. 다공성 탄소 비드에 상기 제1 금속 산화물 및 제2 금속 산화물 중 1 종 이상을 도핑함으로써 가시광 영역에서의 흡착력을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0058] 본 발명에 따른 광촉매는, 0.025 W/cm²의 가시광 조건 하에서 툴루엔 흡착 시험시, 랭뮤어 등온모델로 계산된 최대 흡착 용량은 75 mg/g 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 광촉매의 가시광 조건 하에서 최대 흡착 용량은 75 내지 150 mg/g, 80 내지 150 mg/g, 85 내지 150 mg/g, 90 내지 150 mg/g, 95 내지 130 mg/g 또는 100 내지 120 mg/g 범위일 수 있다.
- [0059] 광촉매를 이용하여 폐수 내 유해물질을 제거하는데 있어서, 광촉매의 흡착 용량이 주요 요인으로 작용한다. 이에, 본 발명에 따른 광촉매는 다공성의 구조로서 넓은 비표면적을 갖고, 이로 인해 우수한 흡착 용량을 가진다.
- [0060] 또한, 본 발명에 따른 광촉매는 다공성 탄소 비드에 1 종 이상의 금속 산화물을 도핑시킴으로써, 본 발명에 따른 광촉매는 우수한 흡착 용량과 더불어 우수한 흡착력까지 확보할 수 있다. 이를 통해, 본 발명에 따른 광촉매는 유해물질 제거에 유용할 것이라는 것을 알 수 있다.
- [0061] 본 발명은 상기 광촉매의 제조방법을 제공할 수 있으며, 하나의 예로서,
- [0062] 제1 금속(M₁) 및 제2 금속(M₂) 중 1종 이상이 혼입된 탄소(C) 함유 유기계 고분자 비드를 500℃ 이상의 온도에서 탄화하는 단계를 포함하며,
- [0063] 상기 제1 금속(M₁)은 Ti이고,
- [0064] 상기 제2 금속(M₂)은 Fe, Ni, Co, Al 및 Cu 중 1 종 이상을 포함하는 광촉매 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0065] 이하, 본 발명에 따른 광촉매의 제조방법을 더욱 상세히 설명하도록 한다.
- [0066] 구체적으로, 상기 제1 금속(M₁) 및 제2 금속(M₂) 중 1종 이상이 혼입된 탄소(C) 함유 유기계 고분자 비드는,

- [0067] 탄소 함유 유기계 물질, 가교제, 촉매 및 용매를 혼합하여 고분자화하는 단계; 및
- [0068] 상기 고분자에 제1 금속(M_1) 및 제2 금속(M_2) 중 1종 이상을 혼입하는 단계를 통해 제조될 수 있다.
- [0069] 상기 탄소 함유 물질은, 페놀, 플로로글루시놀, 하이드로퀴논 및 레조르시놀 중 1 종 이상을 포함할 수 있다.
- [0070] 상기 용매는 포름알데히드, 아세트알데히드, 프로피온알데히드, 부티르알데히드, 푸르푸르알데히드, 글루코스, 벤즈알데히드 및 신남알데히드 중 1 종 이상을 포함할 수 있다.
- [0071] 상기 촉매는 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리헥실아민, 트리옥틸아민 및 트리도데실아민 중 1 종 이상을 포함할 수 있다.
- [0072] 상기 가교제는 멜라민, 헥사메틸렌디아민, 헥사메틸렌테트라민 및 구아니딘 중 1 종 이상을 포함할 수 있다.
- [0073] 이와 같이, 탄소 함유 물질 및 용매를 혼합하여 고분자화하면서, 촉매 및 가교제를 포함함으로써 고분자화를 촉진할 수 있다.
- [0074] 그런 다음, 상기 제조된 고분자에 제1 금속(M_1) 및 제2 금속(M_2) 중 1종 이상을 혼입함으로써, 제1 금속(M_1) 및 제2 금속(M_2) 중 1종 이상이 혼입된 탄소(C) 함유 유기계 고분자 비드를 제조할 수 있다.
- [0075] 상기 고분자에 제1 금속(M_1) 및 제2 금속(M_2) 중 1종 이상을 혼입하는 단계에서, 폴리비닐알콜, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴산 및 폴리비닐메틸에테르 1 종 이상의 안정화제를 더 포함할 수 있다.
- [0076] 상기 안정화제로 인해, 제1 금속(M_1) 및 제2 금속(M_2) 중 1종 이상이 혼입된 탄소(C) 함유 유기계 고분자 비드 안정적으로 제조할 수 있다.
- [0077] 제1 금속(M_1) 및 제2 금속(M_2) 중 1종 이상이 혼입된 탄소(C) 함유 유기계 고분자 비드를 500℃ 이상의 온도에서 탄화하는 단계는,
- [0078] 불활성 가스 분위기 하에서 500 내지 900℃의 온도로 2 내지 6 시간 동안 수행할 수 있다. 상기 불활성 가스는 질소, 아르곤, 헬륨 및 네온 중 1 종 이상을 포함할 수 있다.
- [0079] 예를 들어, 상기 탄화하는 단계는 불활성 가스 분위기 하에서 500 내지 850℃, 600 내지 800℃, 500 내지 650℃, 550 내지 650℃, 570 내지 630℃ 또는 590 내지 610℃ 범위에서 3 내지 5 시간 동안 수행할 수 있다. 이와 같이, 비교적 낮은 온도로 단시간의 탄화 공정을 통해 제1 금속(M_1) 산화물 및 제2 금속(M_2) 산화물 중 1 종 이상이 도핑된 다공성 탄소 비드를 제조함으로써, 경제성을 확보할 수 있다.
- [0080] 상기 제1 금속(M_1) 및 제2 금속(M_2) 중 1종 이상이 혼입된 탄소(C) 함유 유기계 고분자 비드를 500℃ 이상의 온도에서 탄화하는 단계 이후에,
- [0081] 탄화 과정을 거친 고분자 비드를 500 내지 900℃의 온도에서, 1 내지 3 시간 동안 가열하여 활성화 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0082] 구체적으로, 상기 활성화하는 단계는 질소, 아르곤, 헬륨 및 네온 중 1 종 이상을 포함하는 불활성 가스; 및
- [0083] 이산화탄소, 산소 및 오존 중 1 종 이상을 포함하는 활성 가스의 존재하에서 수행할 수 있다.
- [0084] 예를 들어, 상기 활성화(activation)하는 단계는 불활성 가스와 활성 가스의 혼합 가스 분위기 하에서 600 내지 900℃, 650 내지 850℃, 750 내지 850℃, 500 내지 650℃, 550 내지 650℃, 570 내지 630℃ 또는 590 내지 610℃ 범위에서 1 내지 3 시간 동안 수행할 수 있다.
- [0085] 결과적으로, 본 발명에 따른 광촉매는 현탁 중합 공정(suspension polymerization process), 탄화(carbonization) 공정 및 활성화(activation) 공정을 거쳐 제조할 수 있다.
- [0086] 구체적으로, 현탁 중합 공정을 거치면서 제1 금속(M_1) 및 제2 금속(M_2) 중 1종 이상이 혼입된 탄소(C) 함유 유기계 고분자 비드를 제조하고, 탄화 공정 및 활성화 공정을 거치게 되면서 탄소 비드는 다공성 구조를 형성할 수 있다.
- [0087] 이렇게 제조된 제1 금속(M_1) 산화물 및 제2 금속(M_2) 산화물 중 1종 이상이 도핑된 다공성 탄소 비드를 포함하는 광촉매는 유해물질 등의 흡착 및 분해를 동시에 수행하여 지속적 사용이 가능하며, 또한, 낮은 밴드갭으로 인해 높은 가시광 활성을 구현할 수 있다.
- [0088] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시

하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0089] 실시예 1

[0090] 환류 냉각기(reflux-condenser)가 부착된 3목 둥근 바닥 플라스크(three necked round-bottom flask)에 50 g의 페놀(Phenol)이 용해될 때까지 가열해주고, 상기 용해된 페놀 용액에 1.5 mL의 트리에틸아민(Triethylamine, TEA)와 50 mL의 포름알데히드(Formaldehyde)(37~41wt%) 수용액의 혼합 용액을 혼합한다. 그런 다음, 상기 혼합된 용액을 90 rpm으로 3 시간 동안 교반하고, 고분자화 매체로서 200 mL의 이온을 제거된 Milli-Q 물을 혼합해 준다. 그런 다음, 온도를 100℃까지 가열하면서 40 분 동안 혼합해준다. 그런 다음, 3.5 g의 헥사메틸렌테트라민(Hexamethylene tetramine, HMTA)를 추가로 혼합하고 35 분 동안 교반하고, 3 g의 폴리비닐알콜(Polyvinyl alcohol, PVA)을 더 혼합하고, 약 40 분간 교반한다.

[0091] 그런 다음, 0.5 g의 TiO_2 를 혼합하고 교반 속도를 390 rpm까지 높여준다. 그러면, 45 분 안에 구형의 고체 고분자 입자가 형성된다. 이렇게 약 4 시간 동안 교반한 후 상온까지 냉각시켜 준다. 그런 다음, 필터링을 통해 잔여 용액으로부터 고체의 고분자 입자를 분리한다. 분리된 고체의 고분자 입자의 평균 사이즈는 약 0.2 내지 1.1 μm 인 것으로 확인하였다. 이렇게 분리된 고분자 입자는 증류수와 아세톤으로 각각 3번씩 세척하였다.

[0092] 그런 다음, 상기 분리 및 세척된 구형의 고체 고분자 입자를 수직 관형 노(vertical quartz tubular furnace)(35mm diameter and 800 mm length)에 넣고, 질소 가스를 170 cc/min의 유량으로 공급하여 질소 분위기를 만들고, 600℃의 온도로 4 시간 동안 탄화하였다. 그런 다음, 이산화탄소와 질소의 혼합 가스를 추가로 110 cc/min의 유량으로 공급하면서 2 시간 동안 활성화시켜 탄소 비드에 TiO_2 가 분산된 광촉매(CB- TiO_2)를 제조하였다.

[0093] 이렇게 제조된 광촉매의 평균 사이즈는 0.3 내지 0.6 μm 로 나타났다.

[0094] 실시예 2

[0095] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 0.5 g의 TiO_2 대신에 0.5 g의 TiO_2 -FeO 나노 복합체를 사용하여 탄소 비드에 TiO_2 -FeO가 분산된 광촉매(CB- TiO_2 -FeO)를 제조하였다.

[0096] 비교예 1

[0097] 상업적으로 입수 가능한 이산화티탄(TiO_2)을 광촉매로써 사용하였다.

[0098] 비교예 2

[0099] 상업적으로 입수 가능한 탄소 비드(CB)를 광촉매로써 사용하였다.

[0100] 실험예 1: 탄화 및 활성화 공정을 거친 후 중량 감소율 측정

[0101] 상기 실시예 1 및 2에 있어서, 고체의 고분자 입자를 탄화 및 활성화 공정을 거치기 전과 후의 중량 감소율을 측정하였다.

[0102] 구체적으로, 중량 감소율은 하기 수학적 식 1에 따라 계산하였다.

[0103] [수학적 식 1]

[0104] 중량 감소율(%): ((탄화 및 활성화 공정을 거치기 전의 중량 - 탄화 및 활성화 공정을 거친 후의 중량)/ 탄화 및 활성화 공정을 거치기 전의 중량) x 100

[0105] 그 결과, 실시예 1 및 2 각각 고체의 고분자 입자를 탄화 및 활성화 공정을 거치기 전과 후의 중량 감소율이 약 60%인 것으로 확인되었다.

[0106] 이를 통해, 본 발명에 따른 광촉매는 탄화 및 활성화 공정을 거치면서 전체 중량의 약 60%의 기공이 형성된 것을 확인할 수 있었다.

[0107] 실험예 2: UV-Vis spectra 측정

[0108] 상기 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2의 광촉매를 이용하여 UV-Vis spectra를 측정하였다. 구체적으로, 200 내지 800 nm의 파장 범위에 대한 광흡수율을 측정하였다. 그 결과는 하기 도 1에 나타내었다.

[0109] 도 1을 참조하면, 실시예 1(CB-TiO₂) 및 2(CB-TiO₂-FeO)에 따른 광촉매의 경우에 가시광 영역인 약 380 내지 700 nm의 파장 영역에서 현저히 높은 광흡수율을 나타내는 것을 알 수 있다. 특히, CB-TiO₂-FeO 광촉매의 경우 407 내지 599 nm의 파장 영역에서 더욱 높은 광흡수율을 보였다. 이를 통해, 본 발명에 따른 광촉매의 경우 가시광 영역에서 우수한 활성을 보인다는 것을 알 수 있다.

[0110] **실험예 3: 밴드 갭 측정**

[0111] 상기 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2의 광촉매에 대하여 밴드 갭을 측정하였다. 그 결과는 하기 표 1 및 도 2의 타우 그래프(Tauc plot)를 통해 나타내었다. 타우 그래프(Tauc plot)는 밴드 갭 에너지를 계산하기 위해 사용되는데, 광자(photon)와 $(ah\nu)^2$ 간의 그래프 접선의 절편을 나타내고 있다.

표 1

	밴드 갭(eV)
실시예 1(CB-TiO ₂)	2.9
실시예 2(CB-TiO ₂ -FeO)	2.68
비교예 1(TiO ₂)	3.13
비교예 2(CB)	-

[0113] 상기 표 1 및 도 2를 참조하면, 실시예 1(CB-TiO₂) 및 2(CB-TiO₂-FeO)에 따른 광촉매의 경우에 밴드 갭이 2.9 eV 이하로 낮은 것을 확인할 수 있으며, 특히, CB-TiO₂-FeO 광촉매의 경우 2.68 eV로 현저히 낮은 것을 확인할 수 있었다.

[0114] 이 경우, Ti/Fe-O-C 결합과 여기된 광전자 에너지(excited photon energies)로 인한 전하 이동 트랜지션(charge transfer transitions)의 결과로, 밴드 갭이 낮아진 것을 알 수 있다. 이를 통해, CB-TiO₂-FeO 광촉매는 가시광 영역에서 흡착력이 우수하다는 것을 알 수 있다.

[0115] **실험예 4: BET 비표면적 측정**

[0116] 상기 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2에 따른 광촉매의 BET 비표면적을 측정하였다. BET 비표면적은 질소 흡착-탈착법을 이용하여 측정하였으며, 그 결과는 하기 도 3 및 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

	BET 비표면적(m ² /g)
실시예 1(CB-TiO ₂)	118.4
실시예 2(CB-TiO ₂ -FeO)	91.8
비교예 1(TiO ₂)	71.4
비교예 2(CB)	147.7

[0118] 표 2를 보면, 실시예 1(CB-TiO₂) 및 2(CB-TiO₂-FeO)에 따른 광촉매의 경우 BET 비표면적이 더 높게 나타났으며, 특히 CB-TiO₂ 광촉매의 경우 최고 118.4 m²/g으로 높게 나타난 것을 확인할 수 있었다.

[0119] 구체적으로, CB의 BET 비표면적인 147.7 m²/g과 비교하여, CB에 TiO₂를 분산한 경우 BET 비표면적인 118.4 m²/g로 감소하였고, CB에 TiO₂-FeO를 분산한 경우 BET 비표면적인 91.8 m²/g로 감소한 것을 알 수 있다.

[0120] 이를 통해, 본 발명에 따른 광촉매는 다공성의 CB에 TiO₂ 또는 TiO₂-FeO가 잘 분산된 것을 알 수 있다. 이러한 구조적 특징으로 인해 본 발명에 따른 광촉매는 우수한 광 흡수능을 가지고, 가시광 조건 하에서 보다 많은 양의 공 쌍을 생성한다. 이로 인해, 가시광 조건 하에서 톨루엔의 제거능을 향상시킬 수 있고, 암실 조건 하에서도 흡착능을 향상시킬 수 있다.

[0121] 실험예 5: XRD 측정

[0122] 상기 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2에 따른 광촉매에 대하여 X선 회절 분석(XRD) 패턴을 하기 도 4에 나타내었다.

[0123] 도 4를 보면, CB의 경우 2θ 에서 주 피크가 21.6 및 43.2에서 나타나고, 이 것은 무정형 탄소의 결정면 피크를 나타낸다. 또한, CB-TiO₂와 CB-TiO₂-FeO의 경우에는 TiO₂ 결정 구조에 따른 피크와, 무정형 탄소의 결정면 피크가 나타나며,

[0124] 또한, CB-TiO₂-FeO의 XRD 측정 결과를 보면, 다른 TiO₂ 피크들보다 아나타스 및 루틸 피크가 낮게 나타나는데, 이는 Ti⁴⁺(0.64 Å의 이온 반지름이 Fe³⁺(0.68 Å)와 매우 가깝기 때문이다. 이를 통해, CB 상에 TiO₂ 및 TiO₂-FeO가 분산된 것을 확인할 수 있다.

[0125] 따라서, 이렇게 제조된 CB-TiO₂-FeO는 광촉매 특성이 뛰어나고, 가시광 영역에서 톨루엔 분해를 위한 양공 쌍 생성이 용이하다.

[0126] 실험예 6: 표면 모폴로지 및 함량 측정

[0127] (1) SEM-EDX 측정

[0128] 상기 실시예 1 내지 2 및 비교예 2에 따른 광촉매에 대하여 SEM 및 EDX 를 측정하여 하기 도 5에 나타내었다.

[0129] 구체적으로, 비교예 2(CB)의 SEM 및 EDX 측정 결과를 각각 도 5의 (a) 및 (d)에 나타내었고, 실시예 1(CB-TiO₂)의 SEM 및 EDX 측정 결과를 각각 도 5의 (b) 및 (e)에 나타내었으며, 실시예 2(CB-TiO₂-FeO)의 SEM 및 EDX 측정 결과를 각각 도 5의 (c) 및 (f)에 나타내었다.

[0130] (2) TEM 측정

[0131] 상기 실시예 1 내지 2 및 비교예 2에 따른 광촉매에 대하여 TEM을 측정하여 하기 도 6에 나타내었다.

[0132] 상기 도 5 및 도 6을 통해, 본 발명에 따른 광촉매는 CB 상에 TiO₂ 내지 FeO가 잘 분산 내지 도핑된 것을 확인할 수 있었다.

[0133] 실험예 7: 톨루엔 제거 실험

[0134] 상기 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 광촉매를 이용하여 30℃의 온도 및 3.5의 pH 조건에서 가시광 조건(Visible phase)(vis-light: 0.025 W/cm²) 및 암실 조건(Dark phase) 각각에 대한 톨루엔 공급에 따른 톨루엔 제거능을 측정하였다.

[0135] 그 결과는 하기 도 7 및 표 3에 나타내었다.

[0136] 구체적으로, 도 7의 (a) 및 (b)는 랭뮤어(Langmuir) 등온모형을 이용하여 측정한 결과이고, 도 7의 (c) 및 (d)는 프로인틀리히(Freundlich) 등온모형을 이용하여 측정한 결과를 각각 나타내었다.

표 3

	조건	Langmuir (식: $q_e = q_{\max} bC_e / (1 + bC_e)$)			Freundlich (식: $\ln q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e$)		
		$q_{\max}$ (mg/g)	b (mL/g)	R^2	K_f	1/n	R^2
실시예 1	Dark phase	57.4	16.5	0.992	10.17	0.452	0.952
실시예 2		55.8	33.1	0.932	23.71	0.348	0.965
비교예 1		38.4	10.9	0.981	5.49	0.485	0.459
비교예 2		52.6	15.4	0.994	9.01	0.459	0.954
실시예 1	Visible phase	78.1	12.2	0.984	10.47	0.521	0.966
실시예 2		103.1	81.8	0.985	37.67	0.457	0.858
비교예 1		48.3	15.7	0.941	1.76	0.588	0.866
비교예 2		52.6	15.4	0.994	9.01	0.459	0.942

[0138] $q_e(\text{mg/g})$: 광촉매에 의해 제거된 톨루엔 양

[0139] $C_e(\text{mg/L})$: 수상의 톨루엔 농도(Aqueous phase concentration of toluene)

[0140] $q_{\text{max}}(\text{mg/g})$: 최대 흡착 용량

[0141] $b(\text{L/mg})$: 흡착의 결합 상수

[0142] $K_f(\text{mg/g})$: 흡착능(sorption efficiency)

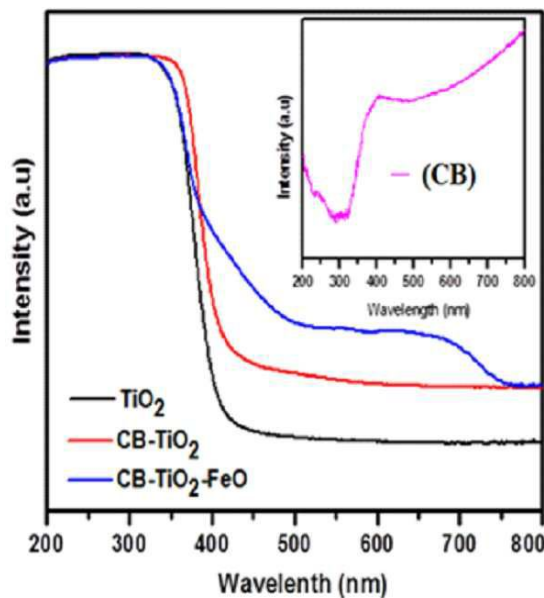
[0143] n : 경험적 수치에 근거한 흡착력(sorption intensity related to an empirical parameter)

[0144] 도 7 및 표 3을 참조하면, 랭뮤어(Langmuir) 등온모델을 이용하여 측정한 결과 CB의 경우 가시광 조건 및 암실 조건에서, 톨루엔에 대한 흡착 용량이 동일하나, 본 발명에 따른 CB-TiO₂ 및 CB-TiO₂-FeO 광촉매의 경우에는 가시광 조건에서의 최대 흡착 용량이 암실 조건일 때와 비교하여 증가한 것을 확인할 수 있었다. 이때, CB-TiO₂-FeO 광촉매의 톨루엔에 대한 우수한 흡착 용량은 톨루엔-OH-C/Ti/Fe 결합에 의한 것이다. 또한, CB-TiO₂-FeO 광촉매가 가시광 영역에서 흡착 용량이 증가한 것은, 가시광 하에서 Fe(II) 및 OH 분자 생성이 증가하기 때문이다.

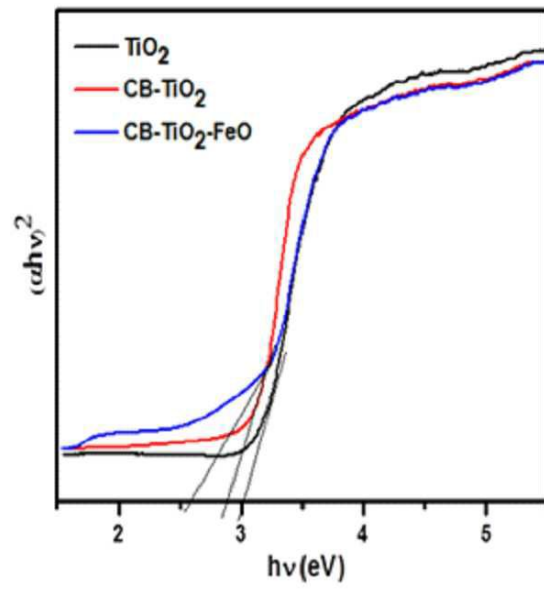
[0145] 또한, 프로인틀리히(Freundlich) 등온모델에 있어서, $1/n$ 값은 높을수록 흡착이 용이한 것을 나타낸다. 이에 대해, 본 발명에 따른 광촉매의 경우 암실 조건과 비교하여 가시광 조건에서 $1/n$ 값이 증가하는 것을 확인할 있으며, 이를 통해, 본 발명에 따른 광촉매는 암실 조건과 비교하여 가시광 조건에서 흡착능이 더욱 우수한 것을 확인할 수 있었다.

도면

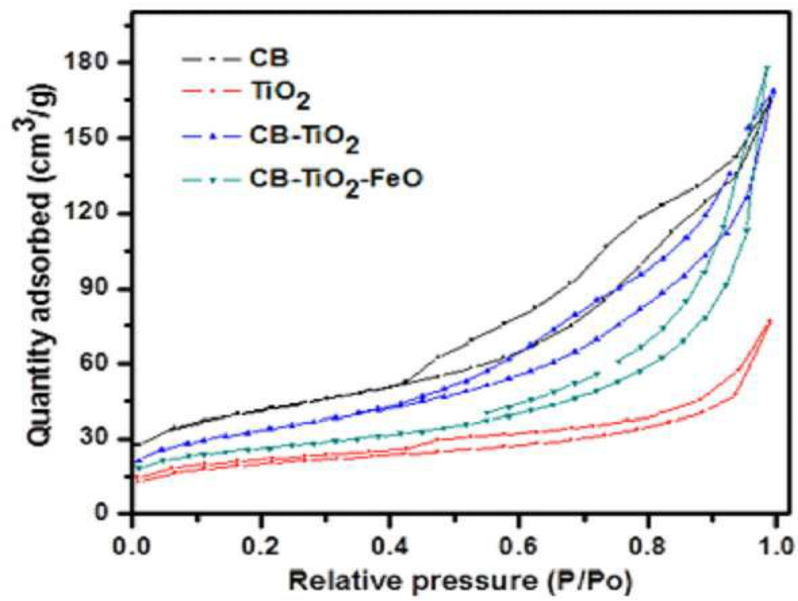
도면1



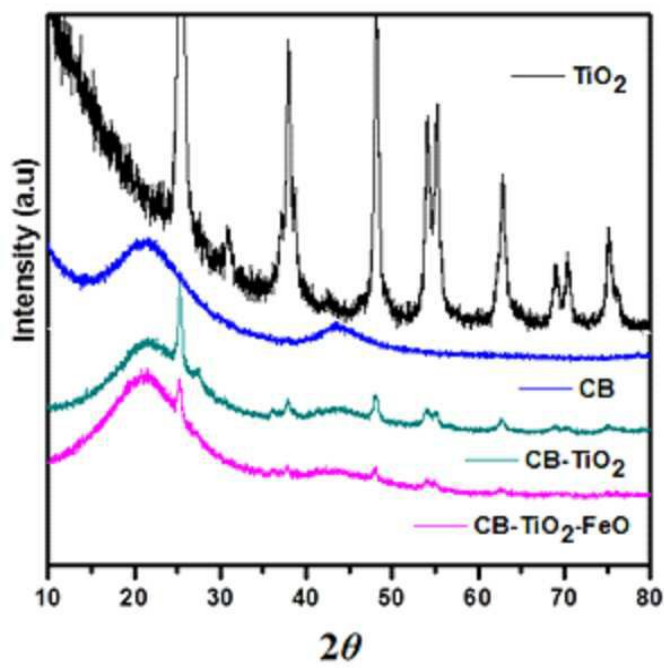
도면2



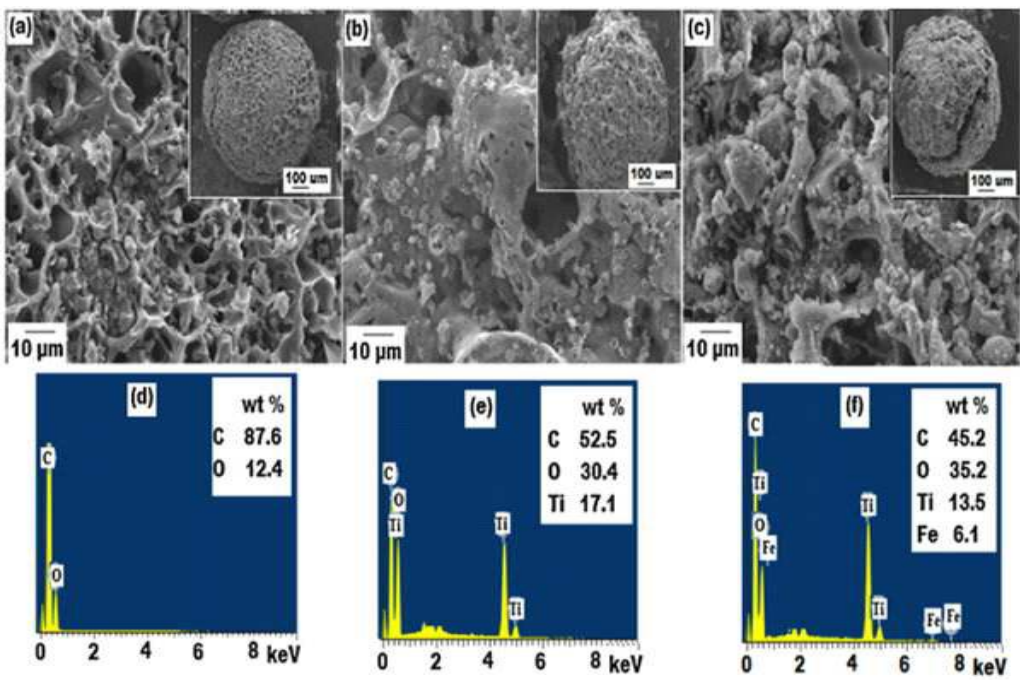
도면3



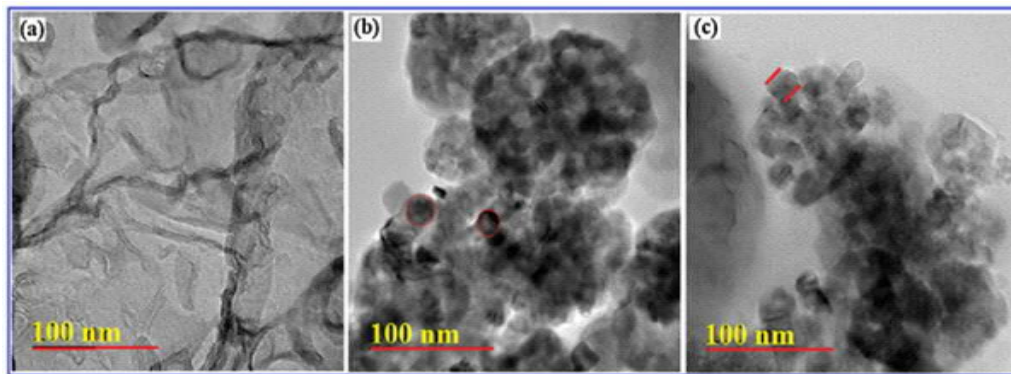
도면4



도면5



도면6



도면7

