(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0059679
(43) 공개일자 2015년06월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 2/00 (2006.01) *B01J 21/06* (2006.01)
B01J 6/00 (2006.01) *C01G 23/04* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0143017
(22) 출원일자 2013년11월22일
심사청구일자 2013년11월22일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
김영국
경남 창원시 마산회원구 양덕서로 30, 114동 3404호 (양덕동, 메트로시티)
백연경
경상남도 창원시 성산구 가음정동 재료연구소 아파트
이정구
경남 창원시 성산구 원이대로 774, 307동 404호 (상남동, 성원아파트)
(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 15 항

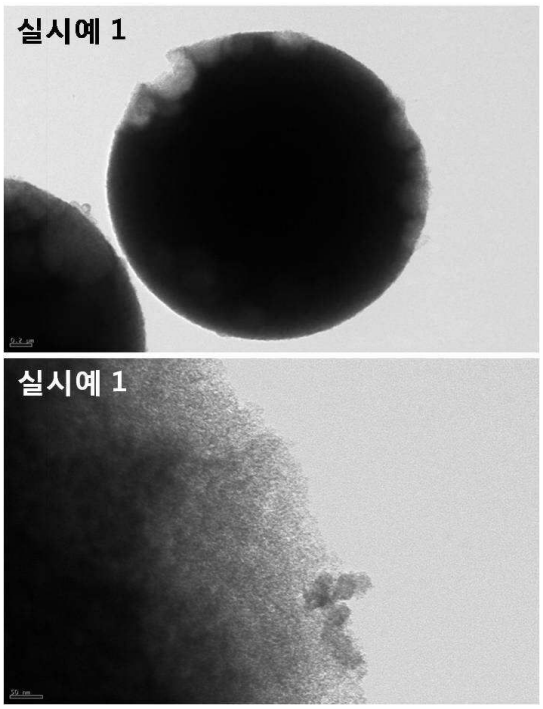
(54) 발명의 명칭 **금속 산화물이 코팅된 메조 다공성 입자의 제조방법 및 이를 포함하는 광촉매**

(57) 요 약

본 발명은 고분자 입자 및 제 1 금속 산화물 전구체를 포함하는 전구체 용액을 제조하는 단계(단계 1); 상기 단계 1에서 제조된 전구체 용액을 비극성 용액에 유화시키는 단계(단계 2); 상기 단계 2에서 유화된 용액을 가열하여 상기 용액의 용매를 제거하고, 고분자 입자 및 금속 산화물 입자를 포함하는 복합 미세 분말을 형성하는 단계

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도2



(단계 3); 상기 단계 3에서 형성된 복합 미세 분말에 포함된 고분자 입자를 제거하여 금속 산화물 분말을 제조하는 단계(단계 4); 상기 단계 4에서 제조된 금속 산화물 분말 및 제 2 금속 산화물 전구체를 포함하는 용액을 제조하는 단계(단계 5); 상기 단계 5에서 제조된 용액에서 용매를 제거하여 제 2 금속 산화물 전구체가 코팅된 분말을 형성하는 단계(단계 6); 및 상기 단계 6에서 형성된 제 2 금속 산화물 전구체가 코팅된 분말을 소성시키는 단계(단계 7);를 포함하는 금속 산화물이 코팅된 메조 다공성 입자의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따른 메조 다공성 입자는 메조-메크로 크기 기공을 갖는 지지체 상에 메조 크기 기공을 갖는 금속 산화물이 코팅된 입자로써, 광촉매로 활용할 경우 메조 다공성 표면으로 인하여 높은 광활성을 가짐으로써 오염물질의 높은 제거성능을 보여줌과 동시에 메조 다공성 표면으로 오염물질을 흡착시킬 수 있어 광촉매 성능을 극대화시킬 수 있는 효과가 있다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 PNK3530

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 산업기술연구회

연구사업명 주요사업

연구과제명 나노아키텍처링 기술에 의한 계층적 기공 구조를 갖는 미세 분말의 합성 및 기능화 기술 개발(2/2)

기 여 율 1/1

주관기관 한국기계연구원 부설 재료연구소

연구기간 2013.01.01 ~ 2013.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

고분자 입자 및 제 1 금속 산화물 전구체를 포함하는 전구체 용액을 제조하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 제조된 전구체 용액을 비극성 용액에 유화시키는 단계(단계 2);

상기 단계 2에서 유화된 용액을 가열하여 상기 용액의 용매를 제거하고, 고분자 입자 및 금속 산화물 입자를 포함하는 복합 미세 분말을 형성하는 단계(단계 3);

상기 단계 3에서 형성된 복합 미세 분말에 포함된 고분자 입자를 제거하여 금속 산화물 분말을 제조하는 단계(단계 4);

상기 단계 4에서 제조된 금속 산화물 분말 및 제 2 금속 산화물 전구체를 포함하는 용액을 제조하는 단계(단계 5);

상기 단계 5에서 제조된 용액에서 용매를 제거하여 제 2 금속 산화물 전구체가 코팅된 분말을 형성하는 단계(단계 6); 및

상기 단계 6에서 형성된 제 2 금속 산화물 전구체가 코팅된 분말을 소성시키는 단계(단계 7);를 포함하는 금속 산화물이 코팅된 메조 다공성 입자의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 고분자 입자는 폴리스티렌, 폴리이미드, 폴리아크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리이미다졸, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌글리콜 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 고분자 또는 블록공중합체인 것을 특징으로 하는 금속 산화물이 코팅된 메조 다공성 입자의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 제 1 금속 산화물 전구체는 실리카 전구체, 지르코니아 전구체 및 타이타니아 전구체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상인 것을 특징으로 하는 금속 산화물이 코팅된 메조 다공성 입자의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 전구체 용액은 물(Water), 아세톤(Acetone), 디메틸포름아마이드(Dimethylformamide, DMF) 및 알코올(Alcohol)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 산화물이 코팅된 메조 다공성 입자의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 단계 2의 비극성 용액은 헥사데칸(Hexadecane), 실리콘 오일(Silicon oil) 및 미네랄 오일(Mineral oil)

로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 소수성 오일을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 산화물이 코팅된 메조 다공성 입자의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 단계 3의 가열은 50 내지 150 ℃의 온도에서 수행하는 것을 특징으로 하는 금속 산화물이 코팅된 메조 다공성 입자의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 단계 4에서 고분자 입자의 제거는 400 내지 600 ℃의 온도에서 소성을 통해 수행되는 것을 특징으로 하는 금속 산화물이 코팅된 메조 다공성 입자의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 단계 5의 제 2 금속 산화물 전구체는 타이타니아 전구체인 것을 특징으로 하는 금속 산화물이 코팅된 메조 다공성 입자의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 단계 5의 용액은 인산을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 산화물이 코팅된 메조 다공성 입자의 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 단계 7의 소성은 400 내지 600 ℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 금속 산화물이 코팅된 메조 다공성 입자의 제조 방법.

청구항 11

메조-메크로 크기 기공을 갖는 지지체 상에 메조 크기 기공을 갖는 금속 산화물이 코팅된 것을 특징으로 하는 메조 다공성 입자.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 금속 산화물은 타이타니아인 것을 특징으로 하는 메조 다공성 입자.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 메조 다공성 입자의 크기는 1 내지 50 ㎛인 것을 특징으로 하는 메조 다공성 입자.

청구항 14

제11항의 메조 다공성 입자를 포함하는 광활성 촉매.

청구항 15

제14항의 광활성 촉매를 사용한 오염물질의 제거방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 금속 산화물이 코팅된 메조 다공성 입자의 제조방법 및 이를 포함하는 광촉매에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 광촉매 기술(Photocatalysis)은 물분해를 통한 수소 제조 등의 에너지 분야부터 유기물 분해, 살균 등의 환경 정화 분야에 이르기까지 다방면에서 활발히 연구되고 있는 유망기술분야이다. 태양광 전환 소재로서의 광촉매(Photocatalyst)는 태양광, 인공광원 등의 광에너지를 전환하여 생성된 강한 산화력 및 환원력에 의해 다양한 분야에 응용이 가능하며, 상용화를 위한 많은 연구가 진행되고 있다.

[0003] 특히, 광촉매 소재는 대표적인 신재생 에너지원인 무한한 태양광에너지를 활용하여 VOC(휘발성유기화합물) 등과 같은 대기오염물질이나 폐수(하수)중의 각종 유기 오염물이나 각종 세균이나 박테리아 등을 분해 및 처리할 수 있는 고도 산화 공정(AOP, Advanced Oxidation Process)의 하나로 각광받고 있다. 최근에는 이러한 광촉매 소재를 이용하여 대표적인 온실가스(지구온난화의 원인)인 이산화탄소(CO_2)을 유용한 화학물질이나 연료 물질로 전환하여 활용하려는 연구에 대한 관심도 날로 커지고 있다. 하지만, 그렇기 위해선, 현재의 광촉매 소재의 낮은 광전환 효율 및 반응성의 개선이 반드시 필요하다.

[0004] 상기와 같이 낮은 광전환 효율 및 반응성의 개선을 위해 최근에는 이산화티탄늄에 이종 성분의 재료를 혼성화시키는 연구가 활발히 진행되고 있다. 단성분 이산화티탄늄에 귀금속 나노입자를 도입하여 이들 성분이 갖는 표면 플라즈몬 성질의유도효과에 기인하여 더욱 향상된 광촉매 활성을 갖도록 하거나, 이산화티탄늄에 비해 띠 간격이 상대적으로 작은 이산화규소 등과 같은 반도체 물질을 혼성화하여 흡광도를 가시광 범위까지 확대시키려는 시도가 빈번하나, 가시광 범위로 확대된 이산화티탄늄 촉매를 제조하는 것에 어려움이 있으며, 향상된 광촉매 활성을 갖는 물질은 여전히 요구되고 있다.

[0005] 이에 따라, 대한민국 공개특허 제10-2013-0113770호에서는 향상된 광활성을 갖는 하이브리드 광촉매 나노입자 및 그 제조방법이 개시된 바 있다. 상세하게는, 광촉매 나노입자 표면을 그래핀 옥사이드로 랩핑(Wrapping)한 다음, 그래핀 옥사이드로 랩핑된 광촉매 나노입자를 수열반응시켜 제조되는 광촉매 활성이 증가된 하이브리드 광촉매 나노입자 및 그 제조방법에 관한 것이다.

[0006] 이에, 본 발명자들은 향상된 광촉매 활성을 가지는 나노 입자에 대한 제조방법을 연구하던 중, 에멀젼(Emulsion)에 포함된 유기질 입자 및 금속 산화물 나노 입자의 자기 조립 과정에 의해 제조되는 다공성 입자 표면에 금속 산화물을 코팅하여 메조 다공성 표면을 가지는 나노 입자를 개발하고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 금속 산화물이 코팅된 메조 다공성 입자의 제조방법 및 이를 포함하는 광촉매를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0009] 고분자 입자 및 제 1 금속 산화물 전구체를 포함하는 전구체 용액을 제조하는 단계(단계 1);

[0010] 상기 단계 1에서 제조된 전구체 용액을 비극성 용액에 유화시키는 단계(단계 2);

[0011] 상기 단계 2에서 유화된 용액을 가열하여 상기 용액의 용매를 제거하고, 고분자 입자 및 금속 산화물 입자를 포함하는 복합 미세 분말을 형성하는 단계(단계 3);

[0012] 상기 단계 3에서 형성된 복합 미세 분말에 포함된 고분자 입자를 제거하여 금속 산화물 분말을 제조하는 단계(단계 4);

[0013] 상기 단계 4에서 제조된 금속 산화물 분말 및 제 2 금속 산화물 전구체를 포함하는 용액을 제조하는 단계(단계 5);

[0014] 상기 단계 5에서 제조된 용액에서 용매를 제거하여 제 2 금속 산화물 전구체가 코팅된 분말을 형성하는 단계(단계 6); 및

[0015] 상기 단계 6에서 형성된 제 2 금속 산화물 전구체가 코팅된 분말을 소성시키는 단계(단계 7);를 포함하는 금속 산화물이 코팅된 메조 다공성 입자의 제조방법을 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명은

[0017] 메조-메크로 크기 기공을 갖는 지지체 상에 메조 크기 기공을 갖는 금속 산화물이 코팅된 것을 특징으로 하는 메조 다공성 입자를 제공한다.

[0018] 나아가, 본 발명은

[0019] 상기의 메조 다공성 입자를 포함하는 광활성 촉매를 제공한다.

[0020] 또한, 본 발명은

[0021] 상기의 광활성 촉매를 사용한 오염물질의 제거방법을 제공한다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따른 금속 산화물이 코팅된 메조 다공성 입자의 제조방법은 코팅된 금속 산화물이 메조 다공성 표면을 형성함으로써 넓은 표면적을 가지고, 높은 광활성을 가지는 입자를 제조할 수 있는 효과가 있다. 또한, 본 발명에 따른 메조 다공성 입자는 메조-메크로 크기 기공을 갖는 지지체 상에 메조 크기 기공을 갖는 금속 산화

물이 코팅된 입자로써, 광촉매로 활용할 경우 메조 다공성 표면으로 인하여 높은 광활성을 가짐으로써 오염물질의 높은 제거성능을 보여줌과 동시에 메조 다공성 표면으로 오염물질을 흡착시킬 수 있어 광촉매 성능을 극대화시킬 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 금속 산화물이 코팅된 메조 다공성 입자를 주사 전자 현미경(Scanning electron microscope, SEM)으로 관찰한 사진이고;

도 2는 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 금속 산화물이 코팅된 메조 다공성 입자를 투과 전자 현미경(Transmission electron microscopy, TEM)으로 관찰한 사진이고;

도 3은 본 발명에 따른 실시예 2에서 제조된 금속 산화물이 코팅된 메조 다공성 입자를 주사 전자 현미경(Scanning electron microscope, SEM)으로 관찰한 사진이고;

도 4는 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 금속 산화물이 코팅된 메조 다공성 입자의 시간에 따른 흡광도를 나타낸 그래프이고;

도 5는 본 발명에 따른 비교예 1에서 제조된 나노 입자의 시간에 따른 흡광도를 나타낸 그래프이고;

도 6은 본 발명에 따른 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 나노 입자의 흡광도 변화율을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 발명은

[0025] 고분자 입자 및 제 1 금속 산화물 전구체를 포함하는 전구체 용액을 제조하는 단계(단계 1);

[0026] 상기 단계 1에서 제조된 전구체 용액을 비극성 용액에 유화시키는 단계(단계 2);

[0027] 상기 단계 2에서 유화된 용액을 가열하여 상기 용액의 용매를 제거하고, 고분자 입자 및 금속 산화물 입자를 포함하는 복합 미세 분말을 형성하는 단계(단계 3);

[0028] 상기 단계 3에서 형성된 복합 미세 분말에 포함된 고분자 입자를 제거하여 금속 산화물 분말을 제조하는 단계(단계 4);

[0029] 상기 단계 4에서 제조된 금속 산화물 분말 및 제 2 금속 산화물 전구체를 포함하는 용액을 제조하는 단계(단계 5);

[0030] 상기 단계 5에서 제조된 용액에서 용매를 제거하여 제 2 금속 산화물 전구체가 코팅된 분말을 형성하는 단계(단계 6); 및

[0031] 상기 단계 6에서 형성된 제 2 금속 산화물 전구체가 코팅된 분말을 소성시키는 단계(단계 7);를 포함하는 금속 산화물이 코팅된 메조 다공성 입자의 제조방법을 제공한다.

[0032] 이하, 본 발명에 따른 금속 산화물이 코팅된 메조 다공성 입자의 제조방법에 대하여 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0033] 먼저, 본 발명에 따른 금속 산화물이 코팅된 메조 다공성 입자의 제조방법에 있어서, 단계 1은 고분자 입자 및 제 1 금속 산화물 전구체를 포함하는 전구체 용액을 제조하는 단계이다.

[0034] 상기 단계 1에서는 1 차적으로 금속 산화물로 이루어진 다공성 입자를 제조하기 위하여 고분자 입자와 제 1 금속 산화물 전구체를 극성 용매에 용해시키는 단계이다.

[0035] 구체적으로, 상기 단계 1의 고분자 입자는 수백 ㎚에서 수 ㎛의 크기를 갖는 폴리스티렌, 폴리이미드, 폴리아크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리이미다졸, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌글리

콜 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 고분자 또는 블록공중합체일 수 있으며, 바람직하게는 폴리스티렌(Polystyrene) 입자일 수 있고, 구형 또는 비구형의 형상을 가질 수 있으나, 상기 고분자 입자의 종류 및 형상을 이에 제한하는 것은 아니다.

[0036] 일례로써, 상기 단계 1의 고분자 입자로 폴리스티렌(Polystyrene) 입자를 사용하는 경우, 무유화제 유화 중합(Emulsifier-free emulsion polymerization) 등의 방식으로 합성되거나, 상용화된 루트를 통해 얻어진 폴리스티렌 입자를 원심분리 과정을 거쳐 세척하여 적절한 농도로 물에 재분산하는 과정을 거쳐 폴리스티렌 수용액을 준비할 수 있다. 이때, 폴리스티렌 수용액에서의 폴리스티렌 입자의 농도는 2 내지 40 중량%일 수 있다. 상기 원심 분리는 3500 내지 4000 rpm에서 20 내지 40 분간의 조건에서 수행될 수 있다.

[0037] 또한, 상기 단계 1의 제 1 금속 산화물 전구체는 실리카 전구체, 지르코니아 전구체 및 타이타니아 전구체 등의 금속 산화물 전구체일 수 있으며, 바람직하게는 실리카 전구체일 수 있으나, 상기 금속 산화물 전구체의 종류를 이에 제한되는 것은 아니다.

[0038] 나아가, 상기 단계 1의 전구체 용액은 극성 용액을 형성하기 위하여 물(Water), 아세톤(Acetone), 디메틸포름아마이드(Dimethylformamide, DMF) 및 알코올(Alcohol) 등의 극성 용매를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 에탄올(Ethanol)을 사용할 수 있으나, 상기 전구체 용액에 포함되는 극성 용매의 종류를 이에 제한하는 것은 아니다.

[0039] 다음으로, 본 발명에 따른 금속 산화물이 코팅된 메조 다공성 입자의 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1에서 제조된 전구체 용액을 비극성 용액에 유화시키는 단계이다.

[0040] 상기 단계 2에서는 고분자 입자 및 제 1 금속 산화물 전구체를 포함하는 극성용액을 비극성 용액에 유화시켜 고분자 입자 및 제 1 금속 산화물 전구체를 포함하는 수중유 액적(Water-in-oil emulsion)을 형성한다.

[0041] 구체적으로, 상기 단계 2의 비극성 용액은 헥사데칸(Hexadecane), 실리콘 오일(Silicon oil) 및 미네랄 오일(Mineral oil) 등의 소수성 오일을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0042] 이때, 상기 고분자 입자와 제 1 금속 산화물 전구체는 극성 용매 내에 분산된 상태로 소수성 오일의 연속상(Oil phase)에 유화되어 있는 형태인 액적을 형성할 수 있다. 이러한 액적을 형성하는 것은 고분자 입자와 금속 산화물 전구체의 혼합 수용액을 미세한 액적의 형태로 소수성 오일의 연속 상에 유화시키는 것으로, 고분자 입자와 금속 산화물 전구체의 혼합 용액과 소수성 오일을 혼합한 뒤, 예를 들어 볼텍스 믹서(Vortexmixer) 또는 유화기(Homogenizer)로 20 내지 60 초간 혼합하여 수행될 수 있다.

[0043] 또한, 소수성 오일은 계면활성제를 포함할 수 있는데, 상기 계면활성제는 소수성과 친수성을 갖는 양친성의 블록 공중합체일 수 있다. 계면활성제는 고분자 입자와 금속 산화물 입자의 혼합 수용액의 액적 표면에 흡착하여 액적 상호간의 유착(Drop coalescence)을 방지하는 역할을 수행하게 된다.

[0044] 다음으로, 본 발명에 따른 금속 산화물이 코팅된 메조 다공성 입자에 제조방법에 있어서, 단계 3은 상기 단계 2에서 유화된 용액을 가열하여 상기 용액의 용매를 제거하고, 고분자 입자 및 금속 산화물 입자를 포함하는 복합 미세 분말을 형성하는 단계이다.

[0045] 상기 단계 3에서는 유화된 용액에 포함된 극성 용매를 제거하여 고분자 입자 및 금속 산화물 입자를 포함하는 복합 미세 분말을 형성한다.

[0046] 구체적으로, 상기 단계 3의 유화된 용액에 포함된 수분을 서서히 증발키면, 자기 조립(self-assembly) 과정에 의해, 고분자 입자 및 금속 산화물 입자를 포함하는 복합 미세 분말(110)이 제조될 수 있다.

[0047] 한편, 수분이 증발하게 되면서, 상기 금속 산화물 입자는 반데르 발스 힘 등에 의해 서로 응집되어 마이크로 미터 크기의 금속 산화물 기질로 형성된다. 이때, 금속 산화물 기질은 구형으로 형성될 수 있으나, 상기 금속 산화물 기질의 형상이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0048] 또한, 상기 단계 3의 가열은 50 내지 150 ℃의 온도에서 수행할 수 있으며, 상기 유화된 용액에 포함된 수분의 증발 및 자기조립 공정에는 마이크로파를 통한 국부적(Localized)이고 선택적인(Selective) 가열을 활용할 수 있다. 상기 유화된 용액을 구성하는 수분과 같은 극성 분자는 마이크로파에 의해 국부적이고 선택적인 가열이 가능하므로, 가열 및 자기조립 공정에 있어서 에너지 소모를 줄일 수 있는 장점이 있다. 마이크로파의 생성에는 가정용 전자렌지로부터 실험실용 또는 산업용 전자렌지 등이 다양하게 활용될 수 있다.

[0049] 다음으로, 본 발명에 따른 금속 산화물이 코팅된 메조 다공성 입자의 제조방법에 있어서, 단계 4는 상기 단계 3에서 형성된 복합 미세 분말에 포함된 고분자 입자를 제거하여 금속 산화물 분말을 제조하는 단계이다.

[0050] 상기 단계 4에서는 복합 미세 분말에 포함된 고분자 입자를 제거하여 다수의 기공을 포함하는 다공질 입자를 제조한다.

[0051] 즉, 고분자 재질의 입자가 제거되고 그 빈 공간이 주형(Template)으로 작용하여 다공질 입자의 거대 기공(Macropore)이 형성되게 된다.

[0052] 이때, 상기 고분자 입자를 제거하는 것은 복합 미세 분말의 복합체로부터 소성(Calcination) 과정을 통해 고분자 입자만을 선택적으로 제거할 수 있다. 상기 소성은 400 내지 600 ℃의 온도에서 수행할 수 있으며, 이와 같이 상대적으로 저온에서 가동되는 로를 활용할 수 있다. 이는 에어로솔 공정에서 사용되는 고온로에 비하여 비교적 저온에서 유기질 입자의 제거가 가능한 조업 조건을 적용할 수 있다.

[0053] 다음으로, 본 발명에 따른 금속 산화물이 코팅된 메조 다공성 입자의 제조방법에 있어서, 단계 5는 상기 단계 4에서 제조된 금속 산화물 분말 및 제 2 금속 산화물 전구체를 포함하는 용액을 제조하는 단계이다.

[0054] 상기 단계 5에서는 금속 산화물 분말에 제 2 금속 산화물을 코팅하기 위하여 상기 단계 4에서 제조된 다공성 금속 산화물 입자로 이루어진 금속 산화물 분말과 제 2 금속 산화물 전구체를 포함하는 용액을 제조한다.

[0055] 구체적으로, 상기 단계 5의 제 2 금속 산화물 전구체는 타이타니아 전구체일 수 있으나, 광활성이 우수한 금속 산화물이면 이에 상기 금속 산화물 전구체의 종류를 이에 제한되는 것은 아니다.

[0056] 이때, 상기 제 2 금속 산화물 전구체와 제 1 금속 산화물 전구체는 동일한 금속 산화물 전구체를 사용할 수 있고, 서로 상이한 금속 산화물 전구체를 사용할 수 있으나, 그 종류를 이에 제한하지 않는다. 일례로써, 상기 제 1 금속 산화물 전구체는 실리카 전구체를 사용할 수 있으며, 제 2 금속 산화물 전구체는 타이타니아 전구체를 사용할 수 있다.

[0057] 또한, 일례로써 상기 실리카 전구체를 사용하여 다공성 실리카 입자를 제조하고, 제 2 금속 산화물 전구체로 타이타니아 전구체를 사용하는 경우 에틸렌 글라이콜(Ethylene glycol)에 타이타니아 전구체를 분산시킨 용액을 제조하여 코팅용액으로 사용할 수 있다. 상기 금속 산화물 입자 및 제 2 금속 산화물 전구체를 에틸렌 글라이콜에 고르게 분산시킴으로써, 금속 산화물 입자 표면에 금속 산화물 전구체를 고르게 코팅시킬 수 있다.

[0058] 나아가, 상기 단계 5의 용액은 인산을 더 포함할 수 있다. 상기 단계 5의 금속 산화물 입자 및 금속 산화물 전구체를 포함하는 용액에 인산을 더 포함함으로써 제조되는 금속 산화물 입자의 표면적을 더욱 극대화시킬 수 있다.

[0059] 다음으로, 본 발명에 따른 금속 산화물이 코팅된 메조 다공성 입자의 제조방법에 있어서, 단계 6은 상기 단계 5에서 제조된 용액에서 용매를 제거하여 제 2 금속 산화물 전구체가 코팅된 분말을 형성하는 단계이다.

[0060] 구체적으로, 상기 단계 6에서는 상기 단계 5에서 제조된 용액을 진공에서 24 시간 동안 방치하여 용매를 제거할 수 있다. 상기 용매를 제거함으로써, 제 2 금속 산화물 전구체가 고르게 코팅된 금속 산화물 입자를 형성할 수 있다.

[0061] 다음으로, 본 발명에 따른 금속 산화물이 코팅된 메조 다공성 입자의 제조방법에 있어서, 단계 7은 상기 단계 6에서 형성된 제 2 금속 산화물 전구체가 코팅된 분말을 소성시키는 단계이다.

[0062] 상기 단계 7에서는 제 2 금속 산화물 전구체가 코팅된 금속 산화물 입자들로 이루어진 분말을 소성시킴으로써, 상기 제 2 금속 산화물 전구체는 메조 다공성 표면을 가지는 금속 산화물을 형성한다.

[0063] 구체적으로, 상기 단계 7의 소성은 400 내지 600 ℃의 온도에서 수행할 수 있으나, 금속 산화물 전구체를 금속 산화물로 형성되기에 적절한 온도라면 이에 제한되지 않는다.

[0064] 또한, 본 발명은

[0065] 메조-메크로 크기 기공을 갖는 지지체 상에 메조 크기 기공을 갖는 금속 산화물이 코팅된 것을 특징으로 하는 메조 다공성 입자를 제공한다.

[0066] 본 발명에 따른 메조 다공성 입자는 메조-메크로 크기 기공을 갖는 지지체 상에 메조 크기 기공을 갖는 금속 산화물이 코팅된 입자이다. 광촉매로 활용할 경우, 메조 다공성 표면으로 인하여 높은 광활성을 가짐으로써 오염물질의 높은 제거성능을 보여줌과 동시에 메조 다공성 표면으로 오염물질을 흡착시킬 수 있어 광촉매 성능을 극대화시킬 수 있는 효과가 있다.

[0067] 이때, 상기 금속 산화물은 타이타니아일 수 있으며, 메조 다공성 구조를 가지는 타이타니아가 코팅되어 높은 광활성을 보일 수 있다.

[0068] 또한, 상기 메조 다공성 입자의 크기는 1 내지 50 ㎛일 수 있으나, 상기 입자 크기가 이에 제한되지 않는다.

[0069] 나아가, 본 발명은

[0070] 상기의 메조 다공성 입자를 포함하는 광활성 촉매를 제공한다.

[0071] 본 발명에 따른 메조 다공성 입자를 포함하는 광활성 촉매는 표면에 코팅된 금속 산화물이 메조 다공성을 형성함으로써 높은 광활성을 보이며, 동시에 메조 다공성 표면으로 오염물질을 흡착시킬 수 있어 광촉매 성능을 극대화시킬 수 있는 효과가 있다.

[0072] 또한, 본 발명은

[0073] 상기의 광활성 촉매를 사용한 오염물질의 제거방법을 제공한다.

[0074] 본 발명에 따른 금속 산화물이 코팅된 메조 다공성 입자를 포함하는 광활성 촉매를 사용하여 난분해성 환경유기오염물질을 CO_2와 H_2O 등으로 무기화시킬 수 있는 오염물질의 제거방법을 제공한다.

[0075] 본 발명에 따른 광활성 촉매는 메조 다공성 표면으로 인하여 높은 광활성으로 오염물질의 높은 제거성능을 보여줌과 동시에 메조 다공성 표면으로 오염물질을 흡착시킬 수 있어 광촉매 성능을 극대화시킬 수 있는 효과가 있다.

[0076] 이하, 하기 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 상세히 설명한다.

[0077] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 발명의 범위가 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0078] <실시예 1> 금속 산화물이 코팅된 메조 다공성 입자의 제조 1

[0079] 단계 1: 폴리스타이렌(Polystyrene, 입자 크기 : 670 nm) 입자를 2 회 에탄올(Ethanol)로 세척 후, 고순도 에탄올(Ethanol, 99.9 %)에 30 중량% 농도로 분산시키고, 0.01 M의 염산(HCl)을 더 첨가하여 30 분 동안 교반한다. 그 후, 상기 용액에 제 1 금속 산화물 전구체로 TEOS(Tetraethylorthosilicate) 3.25 g을 한 방울씩 첨가하고, 1 시간 동안 900 rpm으로 교반한다. 추가로, 3.3938 g의 물에 0.875 g의 P104((Ethylene Oxide)27(Propylene Oxide)61(Ethylene Oxide)57)를 용해시킨 용액을 더 첨가하여 추가로 30 분 동안 900 rpm으로 교반한다.

[0080] 단계 2: 상기 단계 1에서 제조된 용액을 ABIL EM 90 3 중량%가 녹아있는 헥사데칸(Hexadecane)의 소수성 오일상에 유화시킨다. 이때, 상기 소수성 오일상은 전구체 용액 부피의 3 배를 사용한다.

[0081] 단계 3: 상기 단계 2에서 유화된 용액을 유화기(Homogenizer)에서 10,000 rpm에서 40 초, 15,000 rpm에서 20 초 동안 교반한다. 그 후, 상기 용액을 300 rpm으로 교반하면서 90 ℃의 온도에서 1 시간 동안 가열한다. 가열이 끝난 후, 용매를 제거하여 폴리스타이렌 입자와 실리카를 포함하는 분말을 제조하였다.

[0082] 단계 4: 상기 단계 3에서 제조된 분말을 공기 중에서 500 ℃의 온도로 소성하여 고분자 입자인 폴리스타이렌 입자를 제거하여 실리카 분말을 제조하였다.

[0083] 단계 5: 상기 단계 4에서 제조된 실리카 분말을 제 2 금속 산화물 전구체로 0.05 M의 TTIP(Titanium tetraisopropoxide)가 분산된 에틸렌 글라이콜(Ethylene glycol)에 0.01 g/mL의 비율로 혼합한다.

[0084] 단계 6: 상기 단계 5에서 제조된 용액을 진공에서 24 시간 동안 놓아둔다. 그 후, 에탄올(Ethanol)에 2 회 세척하여 금속 산화물 전구체로써 타이타니아 전구체가 코팅된 실리카 분말을 제조하였다.

[0085] 단계 7: 상기 단계 6에서 제조된 분말을 500 ℃의 온도로 3 시간 동안 소성하여 금속 산화물(타이타니아)이 코팅된 메조 다공성 입자를 제조하였다.

[0086] <실시예 2> 금속 산화물이 코팅된 메조 다공성 입자의 제조 2

[0087] 상기 실시예 1의 단계 1에서 제 1 금속 산화물 전구체로 지르코니아 전구체를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 금속 산화물이 코팅된 메조 다공성 입자를 제조하였다.

[0088] <실시예 3> 금속 산화물이 코팅된 메조 다공성 입자의 제조 3

[0089] 상기 실시예 1의 단계 1에서 제 1 금속 산화물 전구체로 타이타니아 전구체를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 금속 산화물이 코팅된 메조 다공성 입자를 제조하였다.

[0090] <실시예 4> 금속 산화물이 코팅된 메조 다공성 입자의 제조 4

[0091] 상기 실시예 1의 단계 5에서 0.001 M의 인산 100 ㎕를 더 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 금속 산화물이 코팅된 메조 다공성 입자를 제조하였다.

[0092] <비교예 1>

[0093] 타이타니아 나노 입자(P25)를 준비하였다.

[0094] <실험예 1> 주사 전자 현미경 분석

[0095] 본 발명에 따른 금속 산화물이 코팅된 메조 다공성 입자의 표면을 살펴보기 위하여 상기 실시예 1 및 실시예 10에서 제조된 금속 산화물이 코팅된 메조 다공성 입자들을 주사 전자 현미경(Scanning electron microscope, SEM) 및 투과 전자 현미경(Transmission electron microscopy, TEM)으로 관찰하였으며, 그 결과를 도 1 내지 3에 나타내었다.

[0096] 도 1에 나타낸 바와 같이, 상기 실시예 1에서 제조된 금속 산화물이 코팅된 메조 다공성 입자의 다공성 구조를 확인할 수 있다. 또한, 도 2에 나타낸 바와 같이, 코팅된 금속 산화물 표면의 형상을 살펴보면 메조 다공성 구조를 보이는 것을 확인할 수 있다. 이에 따라, 본 발명에 따른 제조방법을 통해 제조된 입자의 표면에 코팅된 금속 산화물이 메조 다공성 구조를 형성하는 것을 확인할 수 있었다.

[0097] 나아가, 도 3에 나타낸 바와 같이, 상기 실시예 2에서 인산을 더 첨가하여 제조된 메조 다공성 입자의 경우에는 더욱 표면적이 넓어진 것을 확인할 수 있었다.

[0098] <실험예 2> 광촉매 반응 분석

[0099] 본 발명에 따른 금속 산화물이 코팅된 메조 다공성 입자의 광촉매 활성을 평가하기 위하여, 상기 실시예 1 및 비교예 1의 입자들을 사용하여 하기와 같은 실험을 수행하고 메틸렌블루(Methylene Blue, MB)의 분해능을 측정하였다.

[0100] 상기 실시예 1 및 비교예 1의 입자들 각각을 물에 용해시켜 10 중량%의 용액을 제조하였다. 그 후, 2 mL의 메틸렌블루 용액(25 ppm)에 상기 용액 0.2 mL를 첨가한 후, 두 가지 조건(UV 조사 및 Dark 상태)에 방치한 후, UV-VIS spectrometer를 이용하여 매 20 분 마다 흡광도 변화를 조사하여 농도변화를 측정하였으며, 그 결과를 도 4 내지 6에 나타내었다.

[0101] 도 4 내지 5에 나타난 바와 같이, 금속 산화물이 코팅된 메조 다공성 입자인 실시예 1의 경우에는 메틸렌블루의

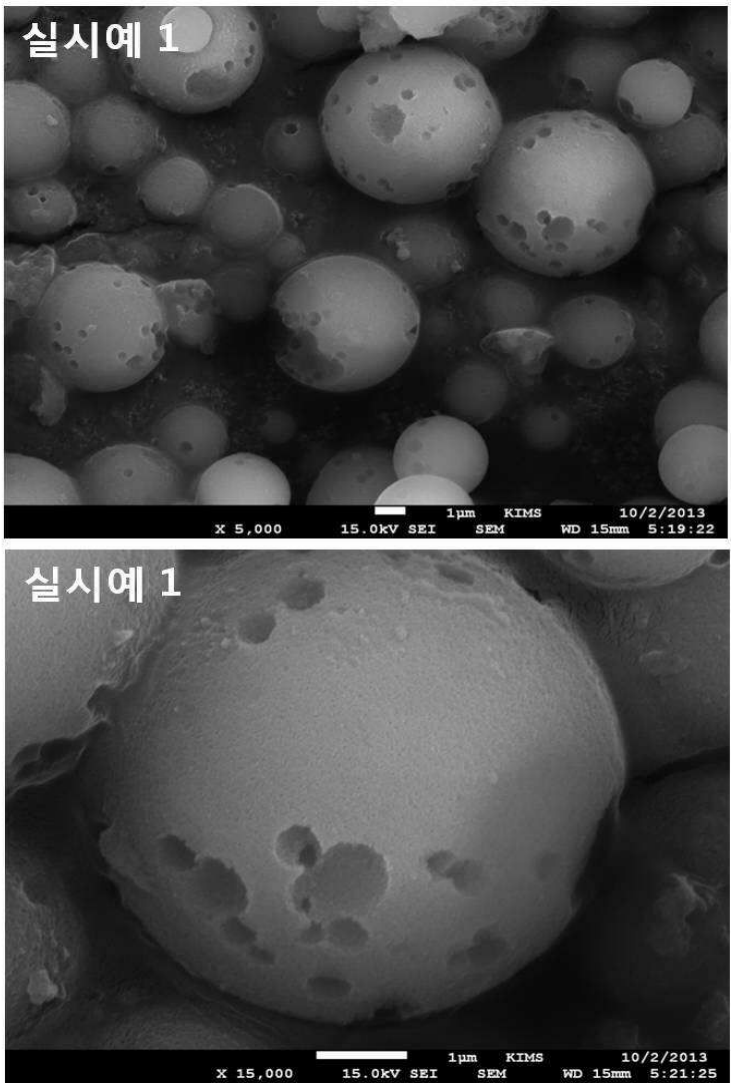
광분해 능력이 타이타니아 나노 입자인 비교예 1보다 매우 우수한 것을 확인할 수 있었다.

[0102] 또한, 도 6에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 금속 산화물이 코팅된 메조 다공성 입자인 실시예 1의 경우에는 20 분이 지났을 경우에 대부분의 메틸렌블루가 광분해되어 메틸렌블루의 흡광도 변화율인 C/C_0(시간이 지남에 따른 메틸렌블루의 농도/초기 메틸렌블루의 농도)의 값이 0에 가까움으로써, 20 분의 짧은 시간 동안에 대부분의 메틸렌블루가 분해되었음을 확인할 수 있었다. 이는, 표면에 코팅된 금속 산화물이 메조 다공성을 형성함으로써, 우수한 분해능력을 가짐과 동시에 메조 다공성 표면에 오염물질을 흡착시켜 제거할 수 있는 능력을 가지기 때문이다.

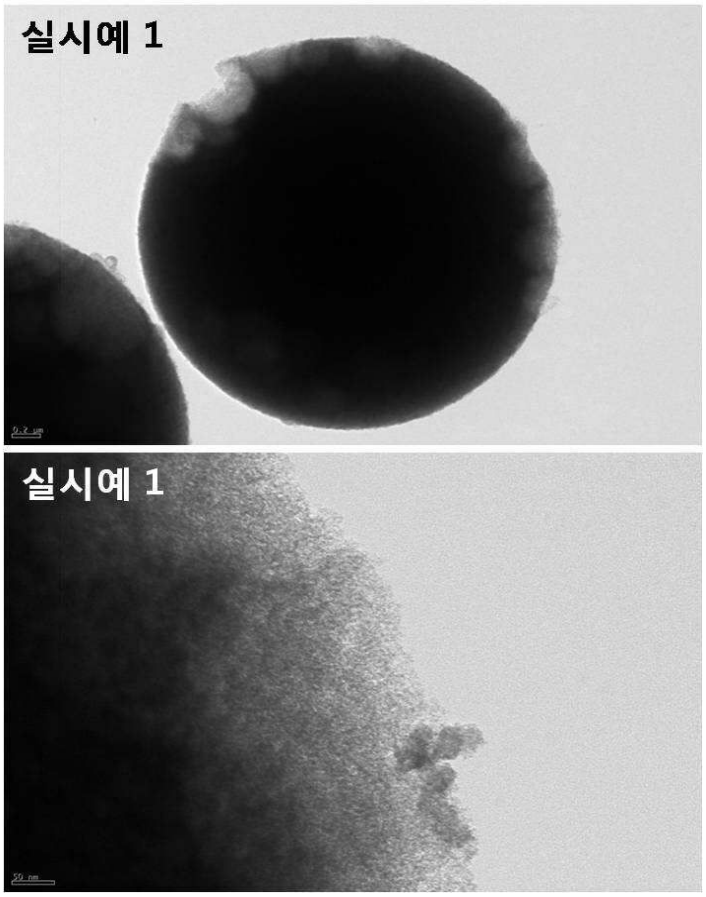
[0103] 이에 따라, 본 발명에 따른 금속 산화물이 코팅된 메조 다공성 입자를 포함하는 광촉매는 매우 우수한 오염물질 제거능력을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

도면

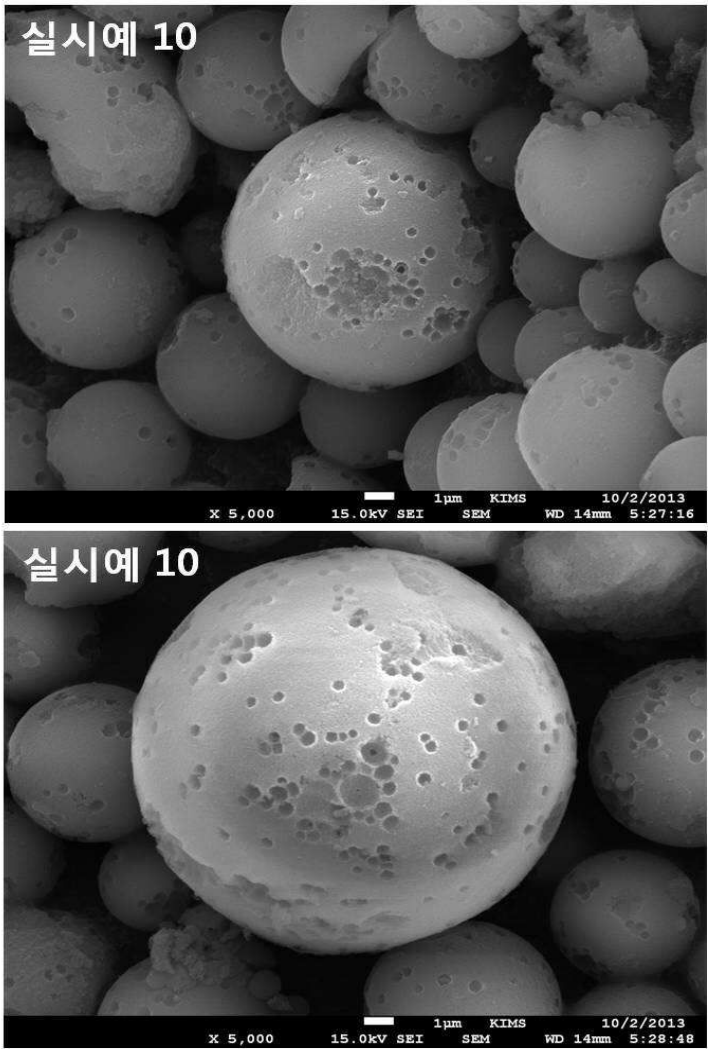
도면1



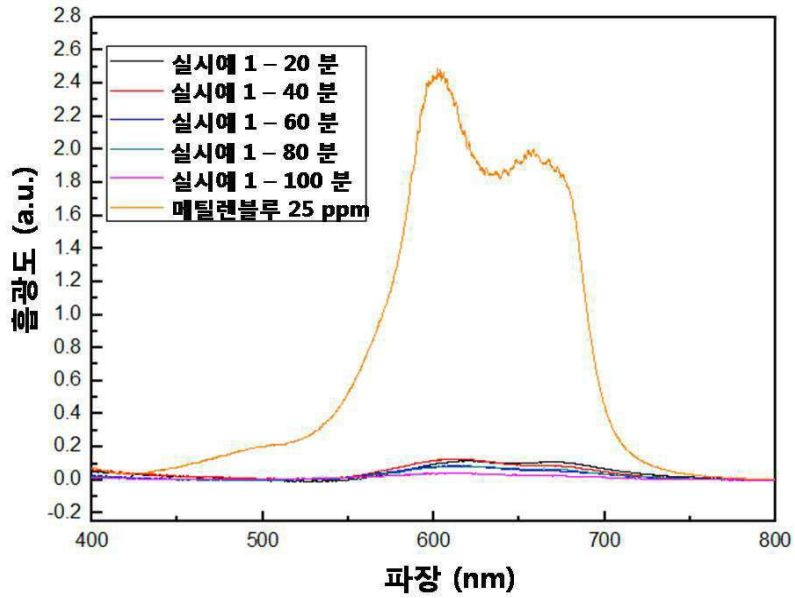
도면2

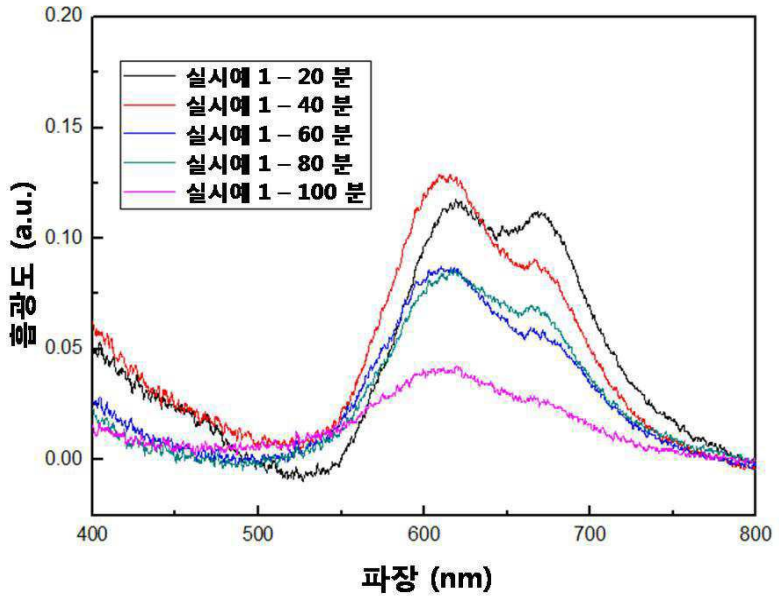


도면3

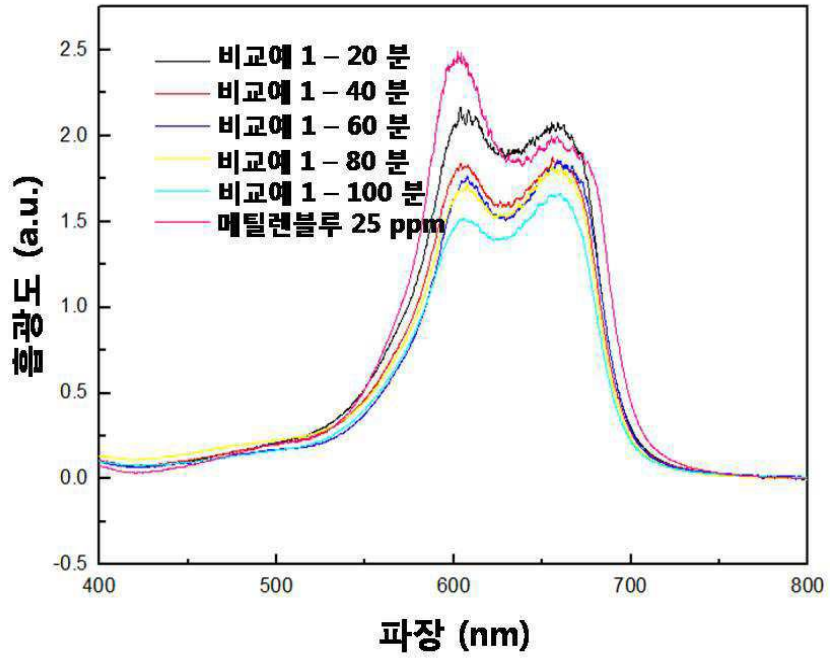

실시예 10
1μm KIMS 10/2/2013
X 5,000 15.0kV SEI SEM WD 14mm 5:27:16
실시예 10
1μm KIMS 10/2/2013
X 5,000 15.0kV SEI SEM WD 14mm 5:28:48

도면4

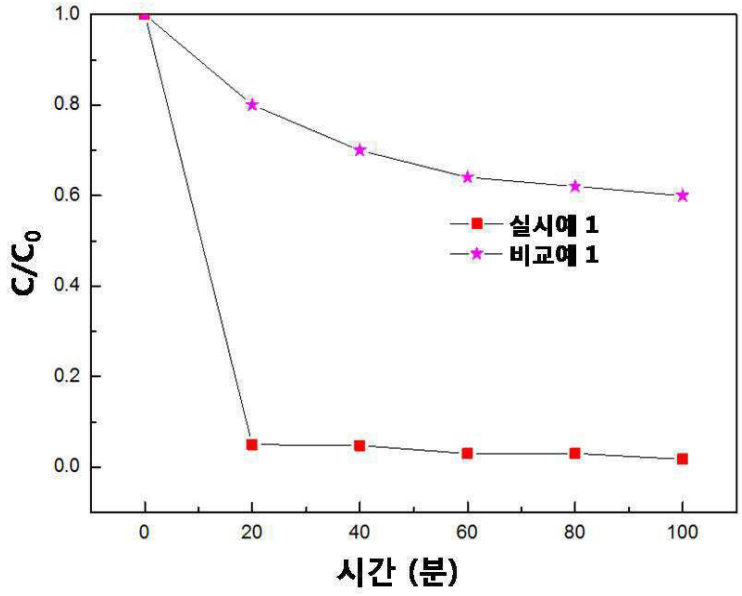

실시예 1 – 20 분
실시예 1 – 40 분
실시예 1 – 60 분
실시예 1 – 80 분
실시예 1 – 100 분
메틸렌블루 25 ppm
흡광도 (a.u.)
파장 (nm)


실시예 1 – 20 분
실시예 1 – 40 분
실시예 1 – 60 분
실시예 1 – 80 분
실시예 1 – 100 분
흡광도 (a.u.)
파장 (nm)

도면5


비교예 1 – 20 분
비교예 1 – 40 분
비교예 1 – 60 분
비교예 1 – 80 분
비교예 1 – 100 분
메틸렌블루 25 ppm
흡광도 (a.u.)
파장 (nm)
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
-0.5
400
500
600
700
800

도면6


실시예 1
비교예 1
C/C0
시간 (분)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0
20
40
60
80
100