

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0046510 (43) 공개일자 2012년05월10일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) B01J 21/06 (2006.01) C01G 23/053 (2006.01)	(71) 출원인 충남대학교산학협력단 대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)	
(21) 출원번호 10-2010-0108198	(72) 발명자	
(22) 출원일자 2010년11월02일	이영석 대전광역시 유성구 엑스포로 448, 503동 1101호 (전민동, 엑스포아파트)	
심사청구일자 2010년11월02일	윤석민 대전광역시 대덕구 대덕대로1593번길 69, 원창동 마루아파트 509호 (석봉동)	
	정의경 대전광역시 유성구 온천로 59, 1814호 (봉명동, 동아벤처타워)	
	(74) 대리인	
	이동희	

전체 청구항 수 : 총 14 항

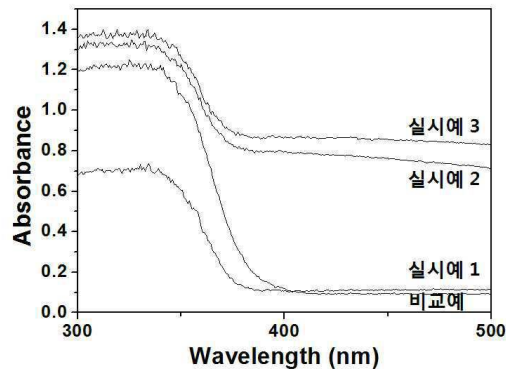
(54) 발명의 명칭 가시광 응답형 아나타제-브루카이트 혼성형 이산화티탄 광촉매의 제조방법

(57) 요약

가시광 응답형 아나타제-브루카이트 혼성형 이산화티탄 광촉매의 제조방법이 개시된다.

본 발명에 따른 가시광 응답형 아나타제-브루카이트 혼성형 이산화티탄 광촉매의 제조방법은, (1) 이산화티탄 전구체에 증류수 및 조용매를 혼합하여 이산화티탄 용액을 제조하는 제1단계; (2) 상기 제1단계를 통하여 얻어진 이산화티탄 용액에 산 촉매를 첨가하는 제2단계; (3) 상기 제2단계를 통하여 얻어진 혼합물을 건조하는 제3단계; 및 (4) 상기 제3단계를 통하여 얻어진 물질에 열처리 및 불소처리를 하는 제4단계;를 포함하여 이루어진다.

대표도 - 도5



특허청구의 범위

청구항 1

- (1) 이산화티탄 전구체에 증류수 및 조용매를 혼합하여 이산화티탄 용액을 제조하는 제1단계;
- (2) 상기 제1단계를 통하여 얻어진 이산화티탄 용액에 산 촉매를 첨가하는 제2단계;
- (3) 상기 제2단계를 통하여 얻어진 혼합물을 건조하는 제3단계; 및
- (4) 상기 제3단계를 통하여 얻어진 물질에 열처리 및 불소처리를 하는 제4단계;를 포함하여 이루어지는 가시광 응답형 아나타제-브루카이트 혼성형 이산화티탄 광촉매의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1단계의 이산화티탄 전구체에 증류수 및 조용매를 혼합하여 이산화티탄 용액을 제조하는 과정에서, 상기 증류수의 혼합비율은 상기 이산화티탄 전구체 100 중량부를 기준으로 1 내지 100 중량부인 것을 특징으로 하는 가시광 응답형 아나타제-브루카이트 혼성형 이산화티탄 광촉매의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1단계의 이산화티탄 전구체에 증류수 및 조용매를 혼합하여 이산화티탄 용액을 제조하는 과정에서, 상기 조용매의 혼합비율은 상기 이산화티탄 전구체 100 중량부를 기준으로 1 내지 100 중량부인 것을 특징으로 하는 가시광 응답형 아나타제-브루카이트 혼성형 이산화티탄 광촉매의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 이산화티탄 전구체는 티타늄 에톡사이드, 티타늄 프로폭사이드, 티타늄 부톡사이드, 티타늄 테트라에톡사이드, 티타늄 테트라이소프로폭사이드, 티타늄 테트라부톡사이드, 티타늄 클로라이드, 티타늄 다이클로라이드, 티타늄 트리클로라이드, 티타늄 테트라클로라이드, 티타늄 브로마이드, 티타늄 셀파이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 가시광 응답형 아나타제-브루카이트 혼성형 이산화티탄 광촉매의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 조용매는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로필알코올 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 가시광 응답형 아나타제-브루카이트 혼성형 이산화티탄 광촉매의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제2단계에서 첨가되는 산 촉매는 0.1 내지 10M의 농도 범위인 것을 특징으로 하는 가시광 응답형 아나타제

-브루카이트 혼성형 이산화티탄 광촉매의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서 ,

상기 제2단계에서 첨가되는 산 촉매의 첨가비율은 상기 제1단계를 통하여 얻어진 이산화티탄 용액 100 중량부를 기준으로 1 내지 99 중량부인 것을 특징으로 하는 가시광 응답형 아나타제-브루카이트 혼성형 이산화티탄 광촉매의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제2단계에서 첨가되는 산 촉매는 황산, 염산, 질산, 아세트산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 가시광 응답형 아나타제-브루카이트 혼성형 이산화티탄 광촉매의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 제3단계에서 이루어지는 건조는 50 내지 200℃의 온도범위에서 1 내지 5 시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 가시광 응답형 아나타제-브루카이트 혼성형 이산화티탄 광촉매의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 제4단계에서 이루어지는 열처리는 25 내지 800℃의 온도범위에서 1 내지 5 시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 가시광 응답형 아나타제-브루카이트 혼성형 이산화티탄 광촉매의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 제4단계에서 이루어지는 불소처리는 불소가스 단독 또는 불소가스와 비활성가스의 혼합가스를 사용하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 가시광 응답형 아나타제-브루카이트 혼성형 이산화티탄 광촉매의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 불소가스 단독으로 불소처리를 하는 경우, 불소 처리는 불소 가스의 압력이 0.1 내지 5 atm의 범위에서 1 내지 5 시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 가시광 응답형 아나타제-브루카이트 혼성형 이산화티탄 광촉매의 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 불소가스와 비활성가스의 혼합가스를 사용하여 불소 처리를 하는 경우, 불소 처리는 불소의 부분압이 0.1

내지 5 atm의 범위에서 1 내지 5 시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 가시광 응답형 아나타제-브루카이트 혼성형 이산화티탄 광촉매의 제조방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항의 어느 한 항의 제조방법에 의하여 제조되는 가시광 응답형 아나타제-브루카이트 혼성형 이산화티탄 광촉매.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 가시광 응답형 이산화티탄 광촉매의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 가시광 영역에서 우수한 광분해능을 발휘할 수 있는 가시광 응답형 아나타제-브루카이트 혼성형 결정구조를 갖는 이산화티탄 광촉매의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 광촉매란 가시광선이나 자외선 등의 빛이 조사되는 경우, 표면의 화학적 상태가 변화됨으로써 화학반응을 촉진시키는 촉매 기능을 하는 물질을 말한다. 빛이 광촉매의 표면에 조사되면 히드록시 라디칼, 슈퍼 옥사이드 음이온 등의 라디칼 물질이 생성되며, 이렇게 생성된 라디칼 물질은 여러 가지 유해물질의 제거, 살균, 멸균 등의 기능을 하게 된다.

[0003] 광촉매로 사용되는 대표적인 것은 이산화티탄(TiO_2), 산화주석(SnO_2), 산화철(Fe_2O_3), 산화텅스텐(WO_3), 산화아연(ZnO), 황화카드뮴(CdS) 등이 있다. 이와 같은 많은 산화물이 광촉매로서 이용 가능하지만, 산화아연(ZnO)과 황화카드뮴(CdS)은 촉매 자체가 빛에 의해 분해되어 유해한 아연(Zn), 카드뮴(Cd) 이온을 발생하는 단점을 갖고 있고, 산화텅스텐(WO_3)은 특정 물질에 대해서만 광촉매로서의 효율이 우수하며, 산화주석(SnO_2)과 산화철(Fe_2O_3)은 광촉매로서의 효율면에서 문제점을 가지고 있다. 상기 언급한 물질중에서 이산화티탄(TiO_2)은 빛을 받아도 변하지 않아 반영구적으로 사용이 가능하며, 모든 유기물을 산화시켜 이산화탄소와 물로 분해시킴으로서 광촉매로 가장 각광받고 있다.

[0004] 현재까지 알려진 이산화티탄의 제조방법은 수열합성법, 황산법, 침전법, 염소법 및 졸-겔법 등이 있으며, 이산화티탄은 결정구조에 따라서 크게 루타일(Rutile)과 아나타제(Anatase) 및 브루카이트(Brookite) 구조로 나뉘어진다. 이러한 결정구조를 갖는 이산화티탄은 약 380 nm의 파장 또는 이보다 짧은 파장을 갖는 자외선 영역에서만 반응한다는 단점이 있다. 따라서 이산화티탄은 자외선 조건하에서만 광분해능을 발휘하며 태양광선의 대부분을 차지하는 가시광선 영역에서 반응하지 않아 자외선램프 등의 특수한 광원으로 자외선을 조사하여야만 광분해능을 발휘하게 된다.

[0005] 이산화티탄을 가시광선 영역에서 반응할 수 있도록 하는 대표적인 방법은 이산화티탄에 Ag, Fe, V, Pt와 같은 금속의 이온을 도핑하는 방법이다(일본 공개특허공보 1997-192496호, 2007-0083259호, 한국 공개특허공보 2002-0082633호). 그러나 상기와 같이 금속 이온을 도핑하였을 경우에는 빛에 의한 분해반응 및 전하 불균형으로 인해 여러 가지 결함이 발생하며, 그 성능 또한 충분하지 않다는 문제점을 가지고 있다.

[0006] 또 다른 방법으로는, 이산화티탄에 C, N 등의 비금속 이온 또는 음이온(X)을 도핑하여 $\text{TiO}_2\text{-X}$ 형태로 만드는 것이다(일본 공개특허공보 1999-333302호, 2001-205103호, 2002-095976호, 2005-213123호). 이 경우에도 촉매 활성이 그다지 높지 않다는 문제점이 있으며, 특히 그 제조과정에서 전기로와 같은 고가의 장비가 필요하고, 또한 반응성을 우수하게 하기 위한 반응온도 및 제어조건이 까다로워 제조상에 많은 어려움이 있다.

[0007] 최근에는 이산화티탄의 결정구조가 순수한 아나타제상을 가진 것보다 루타일 또는 브루카이트상과 혼합되어 있을 때 광활성이 우수한 것으로 알려지고 있다.

[0008] 현재까지 연구된 브루카이트상을 갖는 이산화티탄의 대표적인 합성 방법에는 TiCl_4 수용액에 NaOH 수용액을 첨가하고 245 °C에서 반응시켜 합성하는 Zheng 등의 연구(J. of American Ceramic Society, 83(10) 2634-

2636(2000), J. of Materials Science Letters, 19, 1445-1448(2000))와 $[TiO(acac)_2]$ 과 소듐 라우레이트(sodium laurate)에 에틸렌글리콜을 첨가하여 300 °C에서 반응시켜 합성하는 Kominami 등의 연구(J. of Materials Chemistry, 10, 1151-1156(2000)) 등이 있다.

[0009] 하지만 아직 가시광 영역에서 광활성을 보이는 아나타제-브루카이트 혼성형 이산화티탄 광촉매에 관한 연구는 활발히 진행되지 않은 상태이다.

[0010] 따라서 가시광선 영역에서도 우수한 광분해능을 발휘하면서, 용이하게 제조할 수 있는 가시광 응답형 아나타제-브루카이트 혼성형 결정구조를 갖는 이산화티탄 광촉매의 제조 기술이 개발이 절실히 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 이산화티탄의 밴드갭 에너지를 낮추어 가시광선 영역에서 우수한 광분해능을 발휘하고, 또한 아나타제-브루카이트 혼성형 결정구조를 가지도록 하여 광분해능을 더욱 향상시키고, 경제적으로도 용이하게 제조할 수 있는 가시광 응답형 아나타제-브루카이트 혼성형 이산화티탄 광촉매의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 상술한 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 가시광 응답형 아나타제-브루카이트 혼성형 이산화티탄 광촉매의 제조방법을 제공하는데, 본 발명에 의한 가시광 응답형 아나타제-브루카이트 혼성형 이산화티탄 광촉매의 제조방법은,

[0013] (1) 이산화티탄 전구체에 증류수 및 조용매를 혼합하여 이산화티탄 용액을 제조하는 제1단계; (2) 상기 제1단계를 통하여 얻어진 이산화티탄 용액에 산 촉매를 첨가하는 제2단계; (3) 상기 제2단계를 통하여 얻어진 혼합물을 건조하는 제3단계; 및 (4) 상기 제3단계를 통하여 얻어진 물질에 열처리 및 불소처리를 하는 제4단계;를 포함하여 이루어진다.

[0014] 상기 제1단계의 이산화티탄 전구체에 증류수 및 조용매를 혼합하여 이산화티탄 용액을 제조하는 과정에서, 상기 증류수의 혼합비율은 상기 이산화티탄 전구체 100 중량부를 기준으로 1 내지 100 중량부인 것이 바람직하다.

[0015] 또한 상기 제1단계의 이산화티탄 전구체에 증류수 및 조용매를 혼합하여 이산화티탄 용액을 제조하는 과정에서, 상기 조용매의 혼합비율은 상기 이산화티탄 전구체 100 중량부를 기준으로 1 내지 100 중량부인 것이 바람직하다.

[0016] 상기 이산화티탄 전구체는 티타늄 에톡사이드, 티타늄 프로폭사이드, 티타늄 부톡사이드, 티타늄 테트라에톡사이드, 티타늄 테트라이소프로폭사이드, 티타늄 테트라부톡사이드, 티타늄 클로라이드, 티타늄 다이클로라이드, 티타늄 트리클로라이드, 티타늄 테트라클로라이드, 티타늄 브로마이드, 티타늄 설파이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0017] 상기 조용매는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로필알코올 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0018] 상기 제2단계에서 첨가되는 산 촉매는 0.1 내지 10M의 농도 범위인 것이 바람직하다.

[0019] 상기 제2단계에서 첨가되는 산 촉매의 첨가비율은 상기 제1단계를 통하여 얻어진 이산화티탄 용액 100 중량부를 기준으로 1 내지 99 중량부인 것이 바람직하다.

[0020] 상기 제2단계에서 첨가되는 산 촉매는 황산, 염산, 질산, 아세트산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0021] 상기 제3단계에서 이루어지는 건조는 50 내지 200°C의 온도범위에서 1 내지 5 시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다.

- [0022] 상기 제4단계에서 이루어지는 열처리는 25 내지 800℃의 온도범위에서 1 내지 5 시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0023] 상기 제4단계에서 이루어지는 불소처리는 불소가스 단독 또는 불소가스와 비활성가스의 혼합가스를 사용하여 이루어질 수 있으며, 불소가스 단독으로 불소처리를 하는 경우, 불소처리는 불소 가스의 압력이 0.1 내지 5 atm의 범위에서 1 내지 5 시간 동안 이루어지는 것이 바람직하며, 불소가스와 비활성가스의 혼합가스를 사용하여 불소처리를 하는 경우, 불소처리는 불소의 부분압이 0.1 내지 5 atm의 범위에서 1 내지 5 시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0024] 또한 본 발명은 상기 제조방법에 의하여 제조되는 가시광 응답형 아나타제-브루카이트 혼성형 이산화티탄 광촉매를 제공한다.

발명의 효과

- [0025] 상술한 바와 같은 본 발명, 가시광 응답형 아나타제-브루카이트 혼성형 이산화티탄 광촉매의 제조방법에 의할 경우, 이산화티탄의 밴드갭 에너지를 낮추어 가시광 영역에서 우수한 광분해능을 발휘하며, 또한 제조되는 이산화티탄 광촉매가 아나타제-브루카이트 혼성형 결정구조를 가짐으로 인하여 가시광 영역에서 광분해능이 더욱 향상되며, 경제적으로도 용이하게 가시광 응답형 이산화티탄 광촉매를 제조할 수 있게 된다.
- [0026] 즉, 본 발명에 따라 제조된 가시광 응답형 이산화티탄 광촉매는 밴드갭 에너지가 낮아 실내의 형광등이나 램프 등의 약한 가시광선에도 활성화될 수 있으며, 광분해능 또한 우수하여, 유해물질을 효과적으로 처리할 수 있게 된다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 본 발명에 따른 가시광 응답형 아나타제-브루카이트 혼성형 이산화티탄 광촉매의 제조과정을 나타내는 흐름도이다.
- 도 2는 실시예 1, 2, 3 및 비교예의 EDS 데이터를 나타낸 것이다.
- 도 3은 실시예 1, 2, 3 및 비교예의 XRD 데이터를 나타낸 것이다.
- 도 4는 실시예 1, 2, 3 및 비교예의 XPS 데이터를 나타낸 것이다.
- 도 5는 실시예 1, 2, 3 및 비교예의 UV-DRS 데이터를 나타낸 것이다.
- 도 6은 실시예 1, 2, 3 및 비교예의 광활성 평가 데이터를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0029] 도 1은 본 발명의 일례에 따른 가시광 응답형 아나타제-브루카이트 혼성형 이산화티탄 광촉매의 제조과정을 나타내는 흐름도이다.
- [0030] 도시된 바와 같이 본 발명의 일례에 따른 가시광 응답형 아나타제-브루카이트 혼성형 이산화티탄 광촉매의 제조방법은,
- [0031] (1) 이산화티탄 전구체에 증류수 및 조용매를 혼합하여 이산화티탄 용액을 제조하는 제1단계; (2) 상기 제1단계를 통하여 얻어진 이산화티탄 용액에 산 촉매를 첨가하는 제2단계; (3) 상기 제2단계를 통하여 얻어진 혼합물을 건조하는 제3단계; 및 (4) 상기 제3단계를 통하여 얻어진 물질에 열처리 및 불소처리를 하는 제4단계;를 포함하여 이루어진다.
- [0032] 상기 제1단계의 이산화티탄 전구체에 증류수 및 조용매를 혼합하여 이산화티탄 용액을 제조하는 과정에서, 상기 증류수의 혼합비율은 상기 이산화티탄 전구체 100 중량부를 기준으로 1 내지 100 중량부인 것이 바람직하고, 상기 조용매의 혼합비율은 상기 이산화티탄 전구체 100 중량부를 기준으로 1 내지 100 중량부인 것이 바람직하다.
- [0033] 상기 이산화티탄 전구체는 증류수와 조용매에 존재하는 수산화 관능기와 치환반응을 하는데, 혼합비가 하한치

미만일 경우에는 충분한 치환반응이 이루어지지 않아 바람직하지 않고, 혼합비가 상한치를 초과하는 경우에는 상한치의 경우와 별다른 차이가 없어 실익이 없으며, 후속되는 건조 등의 공정에 불필요한 시간만 더 소비되어 바람직하지 않다.

- [0034] 상기 이산화티탄 전구체는 티타늄을 포함하는 모든 화합물을 사용할 수 있으며, 구체적인 예를 들어 보면, 티타늄 에톡사이드, 티타늄 프로폭사이드, 티타늄 부톡사이드, 티타늄 테트라에톡사이드, 티타늄 테트라이소프로폭사이드, 티타늄 테트라부톡사이드, 티타늄 클로라이드, 티타늄 다이클로라이드, 티타늄 트리클로라이드, 티타늄 테트라클로라이드, 티타늄 브로마이드, 티타늄 셀파이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0035] 상기 조용매는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로필알코올 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0036] 상기 제2단계에서 첨가되는 산 촉매는 0.1 내지 10M의 농도 범위인 것이 바람직하다.
- [0037] 상기 산 촉매는 가수분해 및 축합반응에 있어서 촉매역할을 하는데, 산 촉매의 농도가 하한치 미만일 경우에는 가수분해 및 축합반응이 원활하게 이루어지지 않을 우려가 있어 바람직하지 않고, 상한치를 초과하는 경우에는 산 촉매에 있는 불필요한 성분(예를 들어, 산 촉매로 질산을 사용하는 경우에는 질소 성분)이 제조되는 이산화티탄 광촉매에 포함될 우려가 있어 바람직하지 않다.
- [0038] 또한 상기 제2단계에서 첨가되는 산 촉매의 첨가비율은 상기 제1단계를 통하여 얻어진 이산화티탄 용액 100 중량부를 기준으로 1 내지 99 중량부인 것이 바람직하다.
- [0039] 산 촉매의 첨가비율이 하한치 미만일 경우에는 가수분해 및 축합반응이 원활하게 진행되지 않을 우려가 있어 바람직하지 않고, 상한치를 초과하는 경우에는 가수분해 및 축합반응이 급격히 일어나 제조되는 이산화티타늄 광촉매의 크기 제어, 반응 속도 제어 등의 공정제어에 어려움이 있어 바람직하지 않다.
- [0040] 상기 산 촉매는 황산, 염산, 질산, 아세트산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0041] 상기 제3단계에서 이루어지는 건조는 50 내지 200℃의 온도범위에서 1 내지 5 시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0042] 건조온도와 시간이 하한치 미만일 경우에는 충분한 건조가 이루어지지 않을 우려가 있어 바람직하지 않고, 건조온도와 시간이 상한치를 초과하는 경우에는 이산화티타늄 광촉매의 구조가 원하지 않는 형태로 변할 우려가 있고, 이미 충분한 건조가 이루어졌으므로, 불필요한 에너지를 낭비할 뿐 실익이 없다.
- [0043] 상기 제4단계에서 이루어지는 열처리는 25 내지 800℃의 온도범위에서 1 내지 5 시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0044] 열처리 온도 및 시간이 하한치 미만일 경우에는 열처리가 충분히 이루어지지 않을 우려와 더불어 불소의 도핑이 충분히 이루어지지 않을 우려가 있어 바람직하지 않다. 또한 열처리 온도 및 시간이 상한치를 초과할 경우에는 도입된 불소관능기가 떨어질 우려, 즉 탈불소화가 진행될 우려가 있어 바람직하지 않다.
- [0045] 상기 열처리는 불소 처리와 동시 또는 각기 다른 스텝으로 진행될 수 있으나, 공정효율을 고려하면 동시에 진행되는 것이 바람직하다. 동시에 진행될 경우에는 열처리와 동일한 온도 및 시간 조건에서 불소처리가 이루어지게 된다. 불소 처리되어 제조되는 이산화티타늄 광촉매는 밴드갭 에너지가 낮아져 가시광 영역에서도 광분해능을 발현하게 된다. 즉, 제조되는 아나타제-브루카이트 혼성형 이산화티탄 광촉매에 불소 관능기가 도입되고, 이에 의하여 밴드갭 에너지가 낮아지게 된다. 따라서 충분한 불소 관능기의 도입이 중요한 부분이며, 이를 고려할 때 열처리 온도 및 시간은 상술한 범위 내에 있는 것이 바람직하다.
- [0046] 상기 제4단계에서 이루어지는 불소처리는 불소가스 단독 또는 불소가스와 비활성가스의 혼합가스를 사용하여 이루어질 수 있으며, 불소가스 단독으로 불소처리를 하는 경우, 불소 처리는 불소가스의 압력이 0.1 내지 5 atm의 범위에서 1 내지 5 시간 동안 이루어지는 것이 바람직하며, 불소가스와 비활성가스의 혼합가스를 사용하여 불소처리를 하는 경우, 불소 처리는 불소의 부분압이 0.1 내지 5 atm의 범위에서 1 내지 5 시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0047] 불소가스의 압력 또는 불소가스의 부분압 및 처리시간이 하한치 미만일 경우에는 불소 처리가 충분히 이루어지지 않아, 이산화티탄의 밴드갭을 줄이는 효과가 충분히 달성되지 않을 우려가 있어 바람직하지 않고, 불소가스의 압력 또는 불소가스의 부분압 및 처리시간이 상한치를 초과하는 경우에는 과불소화로 인하여 제조되는 이산화

화티탄 광촉매의 표면 전체에 불소화가 이루어져 이산화티탄 광촉매의 광분해능이 오히려 저하될 우려가 있어 바람직하지 않다.

[0048] 상기 비활성가스는 비활성가스로 알려진 어느 것을 사용하여도 무방하다.

[0049] 상기와 같은 과정을 통하여 제조되는 이산화티탄 광촉매는 아나타제-브루카이트 혼성형 결정구조를 나타내며, 가시광 영역에서도 우수한 광분해능을 발현할 수 있도록 변화된다.

[0050] 또한 본 발명은 상기 제조방법에 의하여 제조되는 가시광 응답형 아나타제-브루카이트 혼성형 이산화티탄 광촉매를 제공한다.

[0051] 이하 실시예 및 시험예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0052] 실시예 1 : TiO_2 광촉매의 제조

[0053] 티타늄 테트라이소프로폭사이드(Titanium tetra isopropoxide) 28.4g에 이소프로판올(Isopropanol)을 100 ml 첨가하여 약 10분 동안 교반하였다. 혼합된 용액에 증류수 90 ml를 1 ml/min의 속도로 적가한 후 약 30분 동안 교반하였다. 여기에 1 M의 질산(HNO_3)을 20 ml 첨가한 후 반응이 충분히 이루어질 수 있도록 약 30 분 동안 교반하고, 상온에서 24 시간동안 방치하여 가수분해 및 축합반응을 진행하였다. 생성된 물질은 수차례 수세과정을 거쳐 불순물을 충분히 제거한 후 100 °C에서 3 시간 동안 건조하였다. 건조 후에 300 °C에서 1 시간 동안 열처리를 하였다. 상기와 같은 과정을 거쳐 TiO_2 광촉매를 제조하였다.

[0054] 실시예 2 : 불소처리에 의한 광촉매의 제조

[0055] 상기 실시예 1과 동일한 과정을 진행하되, 열처리시에 불소처리를 동시에 하였다. 즉, 건조 후에 300 °C에서 1 시간 동안 열처리를 하는 동안 반응기에 불소가스 및 비활성가스의 혼합가스를 공급하여 불소처리를 하였다. 비활성 가스로는 아르곤가스를 사용하였으며, 불소가스와 아르곤가스는 각각 50 vol%로 혼합하였으며, 혼합가스에서 불소가스의 부분압이 0.5 atm이 되도록 하여 광촉매를 제조하였다.

[0056] 실시예 3 : 불소처리에 의한 광촉매의 제조

[0057] 상기 실시예 2에서 열처리 및 불소 처리시의 온도가 400 °C인 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 과정을 거쳐 광촉매를 제조하였다.

[0058] 비교예

[0059] 비교예로서 시중에서 구입 가능한 순수한 아나타제 이산화티탄 광촉매(아크로스, 미국, 순도 99%)를 사용하였다.

[0060] 시험예

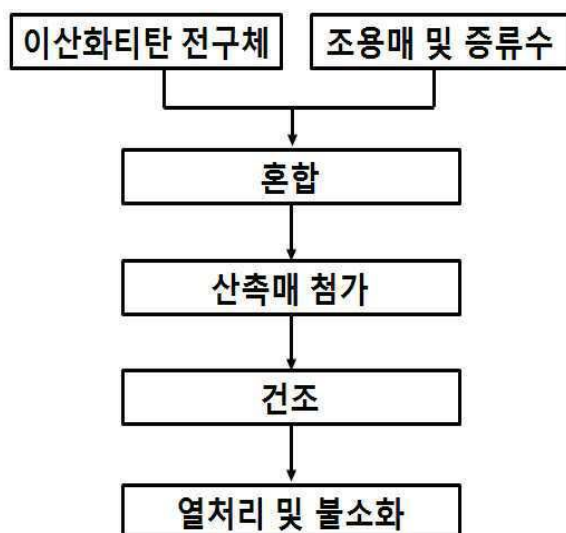
[0061] 상기 실시예 및 비교예를 대상으로 가시광선 영역에서의 광활성을 보이는지, 즉, 광분해능에 대한 시험을 하였다.

[0062] 먼저, 실시예 1, 2, 3 및 비교예의 물질의 구성성분 파악하기 위하여 이들을 에너지 분산형 X-선 분광기(EDS : Energy Dispersive X-ray Spectrometer)로 측정하여 이를 도 2에 나타내었다. 도면에서 알 수 있듯이, 비교예와 실시예 1에서는 불소가 검출되지 않았고, 실시예 2 및 3에서는 불소가 함유되어 있음을 알 수 있었다.

- [0063] 도 3은 실시예 1, 2, 3 및 비교예를 통하여 제조된 광촉매의 결정구조를 X-선 회절 분석법(XRD : X-ray Diffractometer)에 의하여 나타낸 것이고, 도 4는 실시예 1, 2, 3 및 비교예를 통하여 제조된 광촉매를 X선 광전자 분광분석장치(XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy)로 측정하여 Ti2p, O1s 및 F1s의 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- [0064] 도 3 및 4에서 보는 바와 같이, 비교예의 경우 순수한 아나타제 결정구조를 갖는 것을 알 수 있으며, 실시예 1, 2 및 3의 경우 아나타제-브루카이트 혼성형 결정구조를 갖는 것을 알 수 있었다. 또한 실시예 2 및 3의 경우에는 23.5도에서 TiOF_2 의 존재를 확인할 수 있었다.
- [0065] 도 5는 실시예 1, 2, 3 및 비교예의 자외선-가시광선 흡광도를 확산 반사 분광법(UV-DRS : UV-visible Diffuse Reflectance Spectrophotometer)으로 측정하여 나타낸 것이다. 도 5에서 보이는 바와 같이 실시예 1 및 비교예에 의한 광촉매는 400nm이상 범위의 가시광선 영역의 빛에 대한 활성을 보이지 않았다. 반면 실시예 2 및 3에 의하여 제조된 광촉매는 모두 가시광선 영역의 빛에 대한 활성을 나타냄을 알 수 있었다.
- [0066] 도 6은 실시예 1, 2, 3 및 비교예의 메틸렌 블루용액(Methylene blue solution)에 대한 광활성 평가를 나타낸 것이다. 광활성 평가는 각각의 샘플 0.1 g을 10 ppm의 메틸렌 블루(Methylene blue) 용액 100 ml에 첨가하여 평가하였다. 얻어진 결과를 단위 시간당 메틸렌 블루(Methylene blue)의 양(ppm)으로 산출하여 나타내었다. 도 6에서 보이는 바와 같이 실시예 2 및 3에 의하여 제조된 광촉매가 가시광선 영역에서 우수한 광활성을 나타냄을 알 수 있었다.
- [0067] 본 발명은 상기한 실시예와 첨부한 도면을 참조하여 설명되었지만, 본 발명의 개념 및 범위 내에서 상이한 실시예를 구성할 수도 있다. 따라서 본 발명의 범위는 첨부된 청구범위 및 이와 균등한 것들에 의해 정해지며, 본 명세서에 기재된 특정 실시예에 의해 한정되지는 않는다.

도면

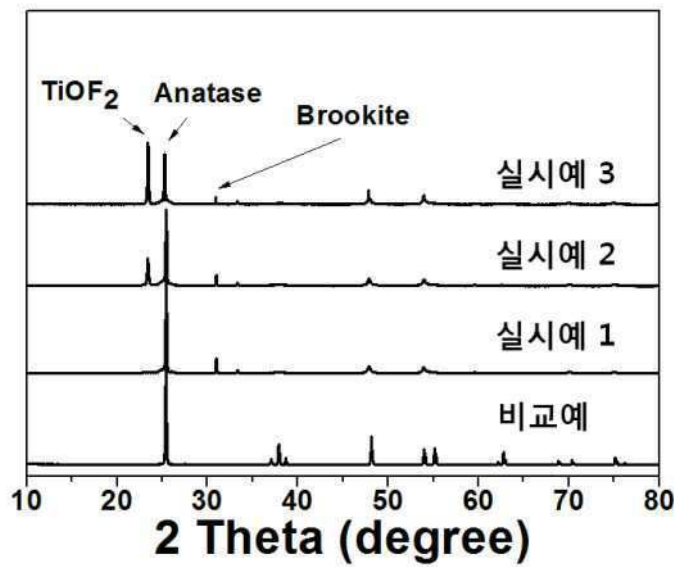
도면1



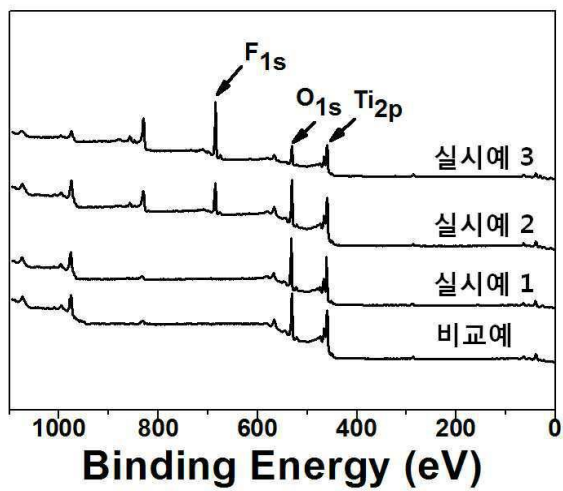
도면2

Sample	Elements		
	Ti (at%)	O (at%)	F (at%)
비교예	31.6	68.4	-
실시예1	29.5	70.5	-
실시예2	21.5	50.9	27.6
실시예3	19.3	46.7	34.0

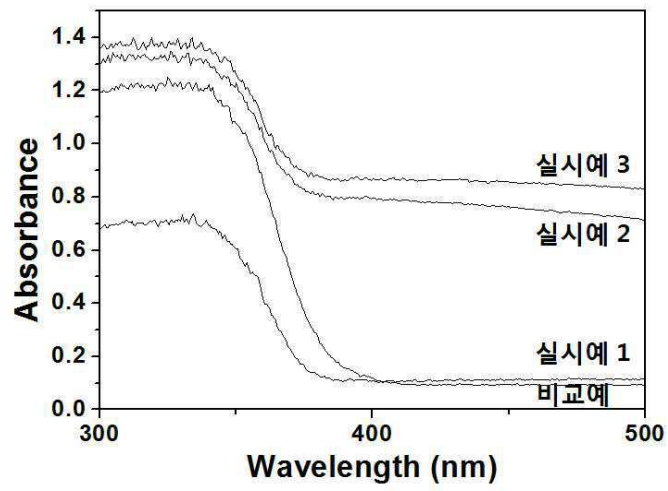
도면3



도면4



도면5



도면6

