



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0121852
(43) 공개일자 2016년10월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 20/26 (2006.01) B01J 20/32 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01) B01J 23/72 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 20/265 (2013.01)
B01J 20/3212 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0051590

(22) 출원일자 2015년04월13일

심사청구일자 2015년04월13일

기술이전 희망 : 기술양도, 실시권허여, 기술지도

(71) 출원인

울산대학교 산학협력단

울산광역시 남구 대학로 93(무거동)

(72) 발명자

이병규

울산광역시 남구 문수로335번길 27, 102동 1604호(옥동, 롯데인벤스로얌)

팜탄동

울산광역시 남구 대학로 93 울산대학교 건설환경공학

(74) 대리인

위병갑

전체 청구항 수 : 총 8 항

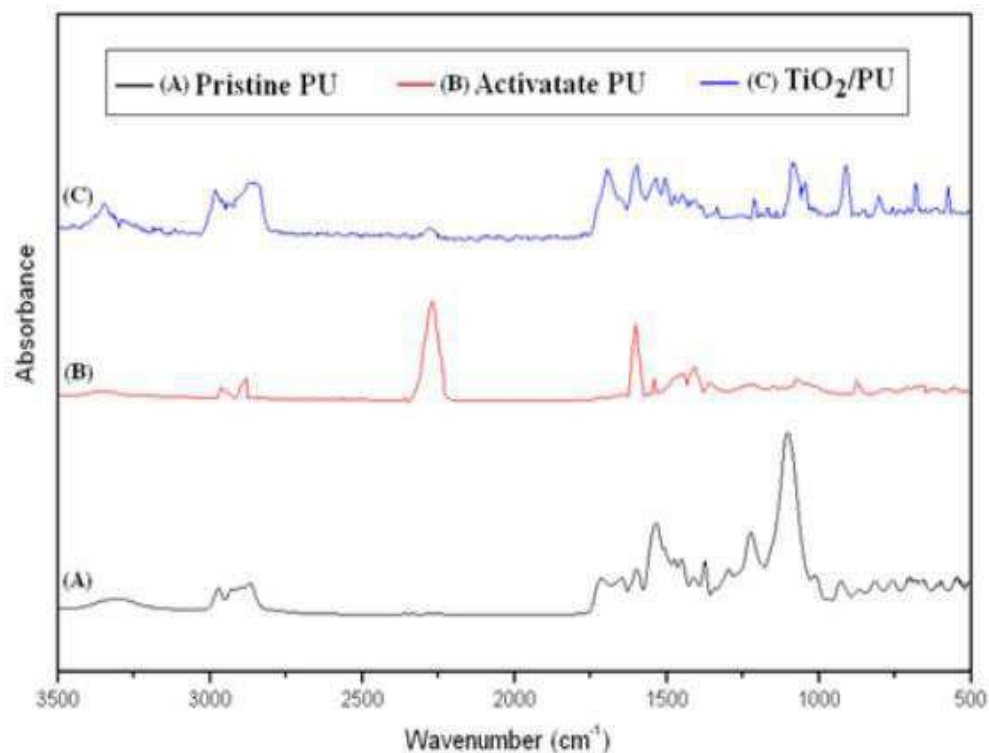
(54) 발명의 명칭 광촉매와 흡착제의 기능을 모두 가지는 다기능 구리-이산화티타늄-폴리우레탄 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 광촉매와 흡착제의 기능을 모두 가지는 다기능 구리-이산화티타늄-폴리우레탄 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 다공성 벌집 구조의 폴리우레탄 지지체 상에 이산화티타늄 박막이 고정되고, 상기 이산화티타늄 박막 상에 구리(Cu)가 도핑됨을 특징으로 하는, 다기능 구리-이산화티타늄-폴리우레탄 및 이의 제

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



조 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 다기능 구리-이산화티타늄/폴리우레탄은 지지체로서 다공성 폴리우레탄을 사용하여 흡착제로서의 사용이 가능하고, 이산화티타늄과 전자적 특성에 의해 화학적 결합이 가능하여 이산화티타늄 박막이 쉽게 박리되지 않으며, 구리를 도핑하여 이산화티타늄의 밴드갭 에너지를 낮추어 자외선을 포함하여 가시광선 영역에서도 우수한 광촉매 활성을 나타내어, 실내의 형광등이나 램프 등의 약한 가시광선에도 활성화될 수 있으므로, 광촉매로서 사용 시 에너지가 종래 기술대비 적게 사용되어 경제적이다. 또한 구리 도핑시 광-증착을 이용함으로써 도핑 과정이 이산화티타늄과 폴리우레탄 간의 결합에 영향을 미치지 않고, 대량 생산이 가능하고 재생이 가능하여 반영구적으로 사용할 수 있으므로, 종래 흡착제 및 광촉매를 대신하여 실내 공기 정화에 유용하게 사용될 수 있다.

(52) CPC특허분류

B01J 20/3231 (2013.01)

B01J 20/3242 (2013.01)

B01J 21/063 (2013.01)

B01J 23/72 (2013.01)

B01J 35/004 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014029765

부처명 건설환경공학부

연구관리전문기관 한국연구재단(미래부)

연구사업명 핵심연구지원사업

연구과제명 금속 도핑 이산화티타늄/폴리우레탄 흡착-광촉매의 개발과 병원 실내공기 중 유해성 오염물 제거연구(2)

기 여 율 1/1

주관기관 울산대학교 산학협력단

연구기간 2013.06.01 ~ 2016.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

다공성 벌집 구조의 폴리우레탄 지지체 상에 이산화티타늄 박막이 고정되고, 상기 이산화티타늄 박막 상에 구리(Cu)가 도핑된, 광촉매와 흡착제의 기능을 모두 갖는 다기능 구리-이산화티타늄/폴리우레탄.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 이산화티타늄 박막은 실리콘을 브릿지 원소로서 사용하여 생성된 C-Si-O-Ti 결합에 의해 폴리우레탄 지지체 상에 고정되는 것을 특징으로 하는, 광촉매와 흡착제의 기능을 모두 갖는 다기능 구리-이산화티타늄/폴리우레탄.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 구리(Cu)는 광-증착에 의해 이산화티타늄 박막 상에 도핑되는 것을 특징으로 하는, 광촉매와 흡착제의 기능을 모두 갖는 다기능 구리-이산화티타늄/폴리우레탄.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 구리(Cu)는 이산화티타늄 박막 상에 1~10 중량%로 도핑됨을 특징으로 하는, 광촉매와 흡착제의 기능을 모두 갖는 다기능 구리-이산화티타늄/폴리우레탄.

청구항 5

(a) 폴리우레탄의 표면에 이소시아네이트 기(NCO)를 도입하여 폴리우레탄을 활성화시키는 단계;

(b) 티타늄을 실란화하는 단계;

(c) NCO 기를 포함하는 활성화된 폴리우레탄을 실란화된 티타늄 용액에 침지시킨 후, 하소시켜 폴리우레탄 상에 고정된 이산화티타늄 박막을 제조하는 단계; 및

(d) 광-증착을 이용하여 이산화티타늄 박막 상에 구리(Cu)를 도핑시켜 다기능성 구리-이산화탄소/폴리우레탄을 제조하는 단계를 포함하는,

제1항의 광촉매와 흡착제의 기능을 모두 갖는 다기능 구리-이산화티타늄/폴리우레탄의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 단계 (a)는 폴리우레탄을 유기용매, 톨루엔 2,4-디이소시아네이트(TDI) 및 무수 트리에틸아민의 혼합 용액 내에 넣고, 불활성 기체 하에서 50~70℃에서 1~2 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 다기능 구리-이산화티타늄/폴리우레탄의 제조 방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 단계 (b)는 유기용매 내 티타늄 테트라이소프로폭사이드(TTIP) 용액에 유기용매 내 γ -아미노프로필 트리에톡시실란(APTES) 용액을 반응시켜 티타늄을 실란화시켜 티타노실록산의 콜로이드 용액을 제조하는 것을 특징으로 하는 다기능 구리-이산화티타늄/폴리우레탄의 제조 방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 단계 (c)의 하소는 200-250℃에서 1-3 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 다기능 구리-이산화티타늄/폴리우레탄의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 광촉매와 흡착제의 기능을 모두 가지는 다기능 구리-이산화티타늄/폴리우레탄 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현재 국내 아파트의 최초 건축물을 새로 지었거나 깨끗하게 단장된 집에서 눈이 따끔거리거나, 현기증을 느끼는 일이 발생되고, 더 나아가서는 갑자기 호흡이 가빠지고, 천식 등 호흡기 질환과 아토피성 피부염증 등을 유발하며, 근래에는 건축 내장재에서 발생하는 포름알데히드, 휘발성 유기화합물, 탄산가스, 화학물질 등의 유해가스로 인한 발암 가능성까지 대두되고 있는 실정이다.

[0003] 이러한 새집 증후군(Sick House Syndrome) 해소를 위한 실내공기정화 규제가 도입되어, 아파트도 실내공기 오염도에 따른 등급이 정해져, 법제화되어 시행될 예정이다.

[0004] 현재 국내 기준은 실내공기 성분 중 휘발성 유기화합물(VOC) 총량이 1.6mg/m³이나, 유럽 및 일본 등 선진국의 기준은 0.4mg/m³로, 국내 아파트 실내 공기 휘발성 유기화합물 규제화의 1/4 수준으로 엄격한 기준으로 관리되고 있는 실정이다.

[0005] 이러한 VOC 저감을 위해, 광촉매가 사용되고 있다.

[0006] 상기 광촉매는 광화학과 촉매가 결합된 의미로 빛에너지에 의하여 활성을 나타내는 촉매를 말한다. 환경오염이 가중됨에 따라 오염물질을 처리하기 위한 많은 공정들 중에서 최근에 각광받고 있는 기술이라 할 수 있다.

[0007] 특히, 광촉매는 활성화되면 광촉매 표면에서 강한 산화 및 환원력을 가지기 때문에 여러 분야에 적용이 가능하며, 유기물 분해능이 뛰어나서 대기 정화 기능 및 수중 유해성 난분해물질 제거 기능을 갖고 있다. 광촉매의 가장 대표적인 특징은 자정능력 즉 자가 분해 기능성이라고 할 수 있다.

[0008] 광촉매에 사용할 수 있는 물질로는 아나타제형 이산화티탄, 루틸형 이산화티탄, 산화아연(ZnO), 황화카드뮴(CdS), 산화지르코늄(ZrO₂), 산화바나듐(V₂O₅), 산화텅스텐(WO₃) 등과 페로브스카이트형 복합금속산화물(SrTiO₃) 등이 있다.

[0009] 그러나 실제 광촉매 반응에 사용할 수 있는 반도체 물질은 우선, 광학적으로 활성이 있으며, 광부식이 없어야 한다. 또한 생물학적으로나, 화학적으로 비활성이어야 하며, 가시광선이나 자외선 영역의 빛을 이용할 수 있어야 할 뿐만 아니라, 경제적인 측면에서도 저렴해야 한다. 티타늄은 지각 중에 아홉 번째로 많은 원소로, 흔히 화장품에 사용하는 백색안료나 백색페인트는 주로 이산화티타늄으로 제조한 것이다. 단지, 안료로서는 가능하면 빛에 의해 반응하지 않는 이산화티타늄이 사용되고 있지만, 공기청정기 등의 광촉매 응용제품에는 광반응성(光反應性)을 높인 이산화티타늄이 사용된다. 또한 이산화티탄은 자원적으로 매우 풍부하기 때문에 가격도 저렴하고, 광촉매로서 내구성, 내마모성이 우수하며, 그 자체는 안전, 무독물질로 폐기하여도 2차 공해에 대한 염려가 없어, 요즈음 흔히 미래 산업이라는 나노산업의 제품 중 한 품목이다. 특히, 광촉매의 조건과 활성을 고려해 볼 때, 빛을 받아도 자신은 변화하지 않아 반영구적으로 사용할 수 있고, 염소(Cl₂)나 오존(O₃)보다 산화력이 높아 살균력이 뛰어나며, 모든 유기물을 이산화탄소와 물로 분해할 수 있는 산화티탄(TiO₂)은 대표적인 광촉매 물질로 널리 사용되고 있다.

[0010] TiO₂의 가장 큰 장점은 화학적으로 안정하고, 인체에 무해하며, 다른 재료들에 비해서 가격이 저렴하다는 것이다. 그러나, 이러한 광촉매는 광반응이 일어나기 위하여 일정 에너지 이상의 광에너지를 필요로 하는데, 특히 순수한 TiO₂ 광촉매는 자외선 밖에 이용할 수 없기 때문에 효율이 낮아 실용화하기가 어려운 문제점이 있고,

아파트 등 실내공기 정화능력이 자연적인 정화속도 대비 미약한 수준이며, 기술적 한계가 있다.

[0011] 따라서, TiO_2 의 밴드갭을 낮추어 가시광 영역에서 활성화될 수 있는 이산화티타늄 광촉매의 개발이 절실히 요구되고 있다. 이러한 TiO_2 광촉매는 상술한 바와 같이 에너지 밴드갭이 3.0 내지 3.2 eV로 자외선 영역에서만 작용하여 효율이 떨어진다. 따라서, 효율을 높이기 위해서는 가시광 영역에서도 작용하는 이산화티타늄 광촉매가 요구되고 있는 실정이다.

[0012] 종래 가시광 영역에서 우수한 효율을 나타내는 이산화티타늄 광촉매를 개발하기 위하여, 아나타제 이산화티타늄에 Fe, V, Pt와 같은 금속의 이온을 도핑하는 방법이 있다(일본 공개특허공보 1997-192496호, 2007-0083259호, 한국 공개 특허공보 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. 또 다른 방법으로는, 아나타제 이산화티타늄에 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.

[0013] 따라서 가시광선 영역에서 우수한 광분해능을 발휘하면서, 용이하게 제조할 수 있는 이산화티타늄 촉매의 제조 기술의 개발이 절실히 요구되고 있다.

[0014] 또한, 최근에는 휘발성 유기화합물(VOC)의 빠른 제거를 위해 광촉매에 흡착 성능을 통합한 물질을 개발하려는 노력이 진행되고 있다.

[0015] 광촉매에 흡착 성능을 통합시킬 뿐만 아니라 다른 실용 시스템의 광촉매적 응용분야를 넓히기 위해 유리 박막, 유리 섬유, 활성 탄소 및 그래핀 필름과 같은 기판 상에 TiO_2 분말을 증착하기 위해 여러 접근법이 수행되어 왔다[S.W. Verbruggen, S. Deng, M. Kurttepli, D.J. Cott, P.M. Vereecken, S. Bals, J.A. Martens, C. Detavernier, S. Lenaerts, Applied Catalysis B: Environmental, 160-161 (2014) 204-210; Y.L. Pang, S. Lim, H.C. Ong, W.T. Chong, Applied Catalysis A: General, 481 (2014) 127-142.]. 그러나, 대부분의 증착 방법은 단지 물리적 결합에 의해 기판 표면 상에 TiO_2 를 증착시켰으며, 상기 물리적 결합은 TiO_2 과 기판 사이에 약한 결합을 형성한다. 그러므로, 이후 사용 과정에서 기판에서 TiO_2 가 쉽게 박리될 수 있는 문제가 있었다.

[0016] 이에, 본 발명자들은 자외선 보다 에너지가 낮은 가시광선을 받아도 광촉매 작용을 할 수 있게 되어 광촉매 효율을 증진시킬 수 있고, 흡착 기능도 동시에 할 수 있으며, 지지체에 이산화티타늄 박막이 강력하게 고정되어 있어, 휘발성 유기화합물(VOC)의 제거 효능이 높은 새로운 광촉매를 개발하기 위해 연구를 거듭한 결과, 벌집형 폴리우레탄(PU) 상에 이산화티타늄을 화학적으로 증착시킨 후, 광-증착법을 이용하여 구리(Cu)를 이산화티타늄에 도핑시켜 제조한 광촉매가 가시광 영역에서도 우수한 광촉매 활성을 나타내며, 흡착 성능도 동시에 나타냄을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0017] (특허문헌 0001) 1. 일본 공개특허공보 1997-0192496호
(특허문헌 0002) 2. 일본 공개특허공보 2007-0083259호
(특허문헌 0003) 3. 한국 공개특허공보 2002-0082633호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0018] 본 발명의 목적은 광촉매와 흡착제의 기능을 모두 가지는 다기능 물질을 제공하는데 있다.

[0019] 본 발명의 다른 목적은 상기 다기능 물질의 제조 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0020] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 다공성 벌집 구조의 폴리우레탄 지지체 상에 이산화티타늄 박막이 고정되고, 상기 이산화티타늄 박막 상에 구리(Cu)가 도핑됨을 특징으로 하는, 광촉매와 흡착제의 기능을 모두 가지는 다기능 구리-이산화티타늄/폴리우레탄을 제공한다.
- [0021] 또한, 바람직하게는 상기 이산화티타늄 박막은 실리콘을 브릿지 원소로서 사용하여 생성된 C-Si-O-Ti 결합을 의해 폴리우레탄 지지체 상에 고정될 수 있다.
- [0022] 또한, 바람직하게는 상기 구리(Cu)는 광-증착에 의해 이산화티타늄 박막 상에 도핑될 수 있다.
- [0023] 또한, 바람직하게는 상기 구리(Cu)는 이산화티타늄 박막 상에 1~10%의 중량 분율로 도핑될 수 있다.
- [0024] 또한, 본 발명은
- [0025] (a) 폴리우레탄의 표면에 이소시아네이트 기(NCO)를 도입하여 폴리우레탄을 활성화시키는 단계;
- [0026] (b) 티타늄을 실란화하는 단계;
- [0027] (c) NCO 기를 포함하는 활성화된 폴리우레탄을 실란화된 티타늄 용액에 침지시킨 후, 하소시켜 폴리우레탄 상에 고정된 이산화티타늄 박막을 제조하는 단계; 및
- [0028] (d) 광-증착을 이용하여 이산화티타늄 박막 상에 구리(Cu)를 도핑시켜 다기능성 구리-이산화탄소/폴리우레탄을 제조하는 단계를 포함하는 다기능 구리-이산화티타늄/폴리우레탄의 제조 방법을 제공한다.
- [0029] 또한, 바람직하게는 상기 단계 (a)는 폴리우레탄을 유기용매, 톨루엔 2,4-디이소시아네이트 (TDI) 및 무수 트리 에틸아민의 혼합 용액 내에 넣고, 불활성 기체 하에서 50~70℃에서 1~2 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0030] 또한, 바람직하게는 상기 단계 (b)는 유기용매 내 티타늄 테트라이소프로폭사이드 (TTIP) 용액에 유기용매 내 γ -아미노프로필 트리에톡시실란 (APTES) 용액을 반응시켜 티타늄을 실란화시킬 수 있다.
- [0031] 또한, 바람직하게는 상기 단계 (c)의 하소는 200~250℃에서 1~3 시간 동안 수행될 수 있다.

발명의 효과

- [0032] 본 발명에 따른 다기능 구리-이산화티타늄/폴리우레탄은 지지체로서 다공성 폴리우레탄을 사용하여 흡착체로서의 사용이 가능하고, 이산화티타늄과 전자적 특성에 의해 화학적 결합이 가능하여 이산화티타늄 박막이 쉽게 박리되지 않으며, 구리를 도핑하여 이산화티타늄의 밴드갭 에너지를 낮추어 자외선을 포함하여 가시광선 영역에서도 우수한 광촉매 활성을 나타내어, 실내의 형광등이나 램프 등의 약한 가시광선에도 활성화될 수 있으므로, 광촉매로서 사용시 에너지가 종래 기술대비 적게 사용되어 경제적이다. 또한 구리 도핑시 광-증착을 이용함으로써 도핑 과정이 이산화티타늄과 폴리우레탄 간의 결합에 영향을 미치지 않고, 대량 생산이 가능하고 재생이 가능하여 반영구적으로 사용할 수 있으므로, 종래 흡착제 및 광촉매를 대신하여 실내 공기 정화에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은 본 발명의 일 비교예 및 일 실시예에 의해 제조된 순수 PU, 활성화된 PU 및 TiO_2/PU 의 FTIR 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 의해 제조된 $\text{Cu-TiO}_2/\text{PU}$ 내의 Cu 2p의 고-해상도 XPS 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 3은 본 발명의 일 비교예에 따른 PU (A), TiO_2/PU (B), 및 일 실시예에 따른 $\text{Cu-TiO}_2/\text{PU}$ (C)의 SEM 및 (D) $\text{Cu-TiO}_2/\text{PU}$ 내의 Cu 및 Ti의 맵핑을 나타낸다.
- 도 4는 본 발명의 일 비교예 및 일 실시예에 의해 제조된 PU, TiO_2/PU 및 $\text{Cu-TiO}_2/\text{PU}$ 의 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

- [0035] 본 발명은 광촉매와 흡착제의 기능을 모두 가지는 다기능 구리-이산화티타늄/폴리우레탄을 제공한다.
- [0036] 본 발명에 따른 다기능 구리-이산화티타늄/폴리우레탄은 다공성 벌집 구조의 폴리우레탄 지지체 상에 이산화티타늄 박막이 고정되고, 상기 이산화티타늄 박막 상에 구리(Cu)가 도핑됨을 특징으로 한다.
- [0037] 본 발명에 따른 다기능 구리-이산화티타늄/폴리우레탄에 있어서, 상기 폴리우레탄(PU)은 기관 또는 지지체의 역할을 담당하며, 100-300 μm 의 기공 크기를 갖는 다공성 물질이므로 흡착 기능이 우수하다. 또한, 표면 개질을 통하여 이산화티타늄과 화학적으로 결합이 가능하다.
- [0038] 본 발명에 따른 다기능 구리-이산화티타늄/폴리우레탄에 있어서, 상기 이산화티타늄(TiO_2)은 광촉매의 주요 재료로서, 내구성, 내마모성이 우수하며, 화학적으로 안정하고, 인체에 무해하며, 다른 재료들에 비해서 가격이 저렴한 장점이 있으나, 순수한 TiO_2 광촉매는 자외선 밖에 이용할 수 없기 때문에 효율이 낮아 실용화하기가 어려운 문제점이 있다. 이를 보완하기 위해, 본 발명에서는 상기 이산화티타늄 박막 상에 구리를 도핑하여, 이산화티타늄의 밴드갭 에너지를 낮춤으로써 자외선을 포함하여 가시광선 영역에서도 우수한 광촉매 활성을 나타낼 수 있다.
- [0039] 따라서, 본 발명에 따른 구리-이산화티타늄/폴리우레탄은 흡착제의 기능과 광촉매 기능을 동시에 수행할 수 있는 다기능 물질이다.
- [0040] 본 발명에 따른 다기능 구리-이산화티타늄/폴리우레탄에 있어서, 종래에는 유리 박막, 유리 섬유, 활성 탄소 및 그래핀 필름과 같은 기관 상에 TiO_2 분말을 증착하기 위해 물리적 결합을 주로 사용하였는데, 상기 물리적 결합은 TiO_2 과 기관 사이에 약한 결합을 형성하므로, 이후 사용 과정에서 기관에서 TiO_2 가 쉽게 박리될 수 있는 문제가 있었다. 그러나, 본 발명에 따른 구리-이산화티타늄/폴리우레탄은 폴리우레탄 지지체가 실리콘을 브릿지 원소로서 사용하여 표면 개질을 통해 생성된 C-Si-O-Ti 결합에 의해 이산화티타늄 박막과 화학적 결합이 가능하므로 사용시 TiO_2 가 쉽게 박리되지 않으며, 따라서 반영구적으로 광촉매 활성을 나타낼 수 있다.
- [0041] 이때, 상기 구리(Cu)는 광-증착에 의해 이산화티타늄 박막 상에 도핑되는 것이 바람직하다. 종래에는 TiO_2 기재 내에 금속을 도핑하기 위해 졸-겔(sol-gel), 수열(hydrothermal), 이온-교환(ion-exchange), 및 화학 증기 증착(chemical vapor deposition) 등의 방법들이 사용되었으나, 폴리우레탄 상에 고정된 TiO_2 내에 금속을 도핑하기 위해 이들 방법이 사용되면, pH, 온도 및 압력과 같은 가혹한 환경 조건에 의해 TiO_2 와 폴리우레탄의 결합에 부작용을 일으킬 수 있다.
- [0042] 본 발명에 따른 다기능 구리-이산화티타늄/폴리우레탄에 있어서, 상기 구리(Cu)는 이산화티타늄 박막 상에 1~10%의 중량 분율로 도핑되는 것이 바람직하다. 만일 상기 구리의 도핑량이 1 중량% 미만이면 가시광선 영역에서의 광촉매 활성이 미비한 문제가 있고, 10 중량% 초과이면 도핑효과가 충분하지 않은 문제가 있을 수 있다.
- [0043] 또한, 본 발명은
- [0044] (a) 폴리우레탄의 표면에 이소시아네이트 기(NCO)를 도입하여 폴리우레탄을 활성화시키는 단계;
- [0045] (b) 티타늄을 실란화하는 단계;
- [0046] (c) NCO 기를 포함하는 활성화된 폴리우레탄을 실란화된 티타늄 용액에 침지시킨 후, 하소시켜 폴리우레탄 상에 고정된 이산화티타늄 박막을 제조하는 단계; 및
- [0047] (d) 광-증착을 이용하여 이산화티타늄 박막 상에 구리(Cu)를 도핑시켜 다기능성 구리-이산화탄소/폴리우레탄을 제조하는 단계를 포함하는 다기능 구리-이산화티타늄/폴리우레탄의 제조 방법을 제공한다.
- [0048] 먼저, 단계 (a)는 폴리우레탄을 활성화시키는 단계이다.
- [0049] 상기 단계에서, 폴리우레탄의 활성화는 당 업계에서 통상적으로 사용하는 방법을 통하여 수행할 수 있다. 일 구현예에 있어서, 상기 폴리우레탄을 유기용매, 톨루엔 2,4-디이소시아네이트 (TDI) 및 무수 트리에틸아민의 혼합 용액 내에 넣고, 불활성 기체 하에서 50~70℃에서 1~2 시간 동안 수행하여 폴리우레탄의 표면에 이소시아네이트

기(NCO)를 도입하여 활성화시킬 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

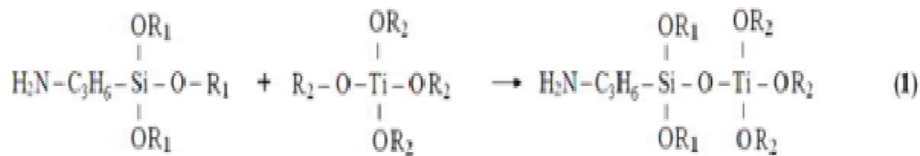
[0050] 이때, 상기 유기용매는 톨루엔, 벤젠, n-헥산 등을 사용할 수 있다.

[0051] 다음으로, 단계 (b)는 티타늄을 실란화하는 단계이다.

[0052] 상기 티타늄의 실란화 단계 또한 당 업계에서 통상적으로 사용하는 방법을 통하여 수행할 수 있다. 일 구현예에 있어서, 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이, 유기용매 내 티타늄 테트라이소프로폭사이드 (TTIP) 용액에 유기용매 내 γ-아미노프로필 트리에톡시실란 (APTES) 용액을 반응시켜 티타늄을 실란화시킬 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0053] 이때, 상기 유기용매는 톨루엔, 벤젠, n-헥산 등을 사용할 수 있다.

[0054] <반응식 1>



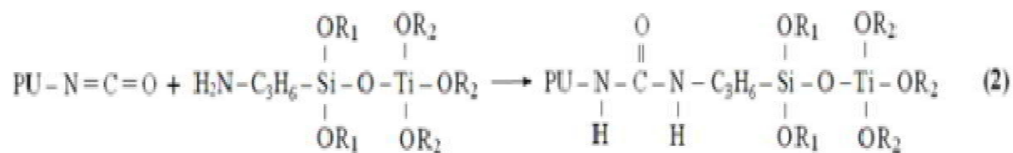
[0055]

[0056] (상기 반응식 1에서 R₁ 및 R₂는 C₁₋₄의 직쇄 또는 측쇄 알킬이다.)

[0057] 다음으로, 단계 (c)는 폴리우레탄 상에 고정된 이산화티타늄 박막을 제조하는 단계이다.

[0058] 상기 단계에서는 하기 반응식 2에 나타난 바와 같이, NCO 기를 포함하는 활성화된 폴리우레탄을 실란화된 티타늄 용액에 침지시킨 후, 하소시켜 폴리우레탄 상에 화학적으로 고정된 이산화티타늄 박막을 제조할 수 있다.

[0059] <반응식 2>



[0060]

[0061] (상기 반응식 2에서 R₁ 및 R₂는 C₁₋₄의 직쇄 또는 측쇄 알킬이다.)

[0062] 종래에는 상기 이산화티타늄 박막이 물리적 결합에 의하여 기판에 고정됨으로써 사용시 쉽게 박리되는 문제가 있었으나, 본 발명에 따른 방법에서는 상기 이산화티타늄 박막이 화학적인 결합을 통해 폴리우레탄에 강하게 고정되므로, 사용시 쉽게 박리되지 않는 특징이 있다.

[0063] 이때, 하소는 일 구현예에 있어서 200-250℃에서 1-3 시간 동안 수행될 수 있다.

[0064] 다음으로, 단계 (d)는 이산화티타늄 박막 상에 구리(Cu)를 도핑시키는 단계이다.

[0065] 상기 단계에서 구리의 증착은 광-증착 법을 이용하여 수행하며, 이때 도핑되는 구리의 양은 우수한 광촉매적 살균 효능을 위하여 1~10% Cu의 중량 분율로 도핑되는 것이 바람직하다. 상기 범위를 벗어나는 경우에는 광촉매적 살균 효능이 저하되는 문제가 있다.

[0066] 상기 단계에서는 구리 도핑시 광-증착을 이용함으로써 도핑 과정이 이산화티타늄과 폴리우레탄 간의 결합에 영향을 미치지 않는다.

[0067] 이렇게 제조된 다기능 구리-이산화티타늄/폴리우레탄은 지지체로서 다공성 폴리우레탄을 사용하여 흡착제로서의 사용이 가능하고, 이산화티타늄과 전자적 특성에 의해 화학적 결합이 가능하여 이산화티타늄 박막이 쉽게 박리

되지 않으며, 구리를 도핑하여 이산화티타늄의 밴드갭 에너지를 낮추어 자외선을 포함하여 가시광선 영역에서도 우수한 광촉매 활성을 나타내어, 실내의 형광등이나 램프 등의 약한 가시광선에도 활성화될 수 있으므로, 광촉매로서 사용시 에너지가 종래 기술대비 적게 사용되어 경제적이다. 또한 구리 도핑시 광-증착을 이용함으로써 도핑 과정이 이산화티타늄과 폴리우레탄 간의 결합에 영향을 미치지 않고, 대량 생산이 가능하고 재생이 가능하여 반영구적으로 사용할 수 있으므로, 종래 흡착제 및 광촉매를 대신하여 실내 공기 정화에 유용하게 사용될 수 있다.

[0068] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0069] <실시예 1> 다기능 구리-이산화티타늄/폴리우레탄 광촉매 제조

[0070] <1-1> 순수 폴리우레탄(PU)의 활성화

[0071] 순수 벌집형 PU 폼(foam)을 각각 톨루엔 및 에탄올 용액에서 강 초음파처리 조건 하에서 20분 동안 세척하였다. 세척된 PU를 진공 하에서 40 °C에서 2시간 동안 건조시킨 후, 85 V% 톨루엔, 10 V% 톨루엔 2,4-디이소시아네이트(TDI) 및 5 V% 무수 트리에틸아민의 혼합 용액 내에 넣었다. PU의 표면 상에 이소시아네이트 기(NCO)를 도입하기 위해서 PU가 포함된 용액을 지속적으로 교반시키면서 보호 가스로서 질소 하에서 1 시간 동안 60 °C로 가열하였다. 이러한 과정 후, 이소시아네이트 기를 포함한 PU(활성화된 PU)를 톨루엔으로 반복해서 세척하고 60 °C의 질소 가스에서 4 시간 동안 건조시켰다.

[0072] <1-2> 티타늄의 실란화

[0073] 티타늄의 실란화 공정을 준비하기 위해, 첫째로, 티타늄 테트라이소프로폭사이드(TTIP) 용액을 교반 조건 하에서 톨루엔을 함유하는 플라스크 내에 천천히 적가하여 5 V%의 톨루엔 내 TTIP 용액을 얻었다. 둘째로, 동 부피의 4 V% γ-아미노프로필 트리에톡시실란(APTES)을 함유하는 톨루엔 용액을 상기 플라스크에 첨가하였다. 혼합물 플라스크를 1시간 동안 지속적으로 교반시킨 후, 40 °C의 오븐에서 4시간 동안 유지시켜 티타늄을 실란화하였다. 최종 생성물은 티타노실록산의 콜로이드 용액이었다.

[0074] <1-3> PU 상에 TiO₂ 증착

[0075] 다음으로, NCO 기를 포함하는 활성화된 PU를 40 °C의 콜로이드 티타노실록산 용액에 1시간 동안 침지시켰다.

[0076] 침지 후, PU 상에 코팅된 TiO₂를 증류수로 천천히 세척하였다. 마지막으로, PU 상에 코팅된 TiO₂를 80 °C에서 2 시간 동안 건조시키고 200 °C의 보호 질소 가스 내에서 2 시간 동안 하소하여 PU 상에 고정된 TiO₂를 얻었다.

[0077] <1-4> PU 상에 고정된 TiO₂ 내에 Cu의 광-증착

[0078] 침지 공정 후 0.1 M Cu(NO₃)₂ 용액을 PU 상에 코팅된 TiO₂ 위에 천천히 한방울씩 떨어뜨려 Cu-TiO₂/PU 광촉매를 합성하였다. 이후, 상기 Cu-TiO₂/PU에 UV 광(60 W)을 5 시간 동안 조사하고 200 °C 보호 질소 가스 내에서 2 시간 동안 하소시켜 Cu-TiO₂/PU 광촉매를 얻었다.

[0079] <비교예 1>

[0080] 비교예로서 순수한 PU를 사용하였다.

[0081] <비교예 2>

[0082] 실시예 1의 <1-1>의 공정을 거쳐 활성화된 PU를 사용하였다.

[0083] <실험예 1> FTIR 분석

[0084] 본 발명에 따른 구리-이산화티타늄/폴리우레탄 촉매에 있어서, 폴리우레탄에 이산화티타늄이 성공적으로 증착되었는지 알아보기 위하여 FTIR 분석을 실시하여, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0085] 도 1은 순수 PU, 활성화된 PU 및 TiO_2/PU 의 FTIR 스펙트럼 결과를 나타낸다. FTIR 밴드 및 이들의 지정된 진동들은 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

파수 (cm^{-1})	물질	지정된 진동모드
3400 내지 3250	C	N-H
2950 내지 2850	A, B, C	C-H
2250	B, C	N=C=O
1730	A, C	C=O
1600	A, B, C	C=C
1510, 1240	A, C	C-N
1200	C	C-Si
1100, 790	C	Si-O-Si
970	C	Si-O-Ti
570, 670	C	Ti-O-Ti

참고: A - 순수 PU, B - 활성화된 PU, C - TiO_2/PU

[0086]

[0087] FTIR 스펙트럼은 순수 PU 내의 N-H, C-N, C=O 및 C-O 결합을 포함하는 우레탄 기($-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$)가 활성화된 PU 내의 이소시아네이트 기($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$)로 성공적으로 전환되었음을 나타낸다. TiO_2/PU 의 FTIR 스펙트럼에 기록된 Si-O-Ti 결합은, 티타노실록산을 생성하기 위한 TTIP와 APTES 간의 실란화 공정이 성공적이었음을 나타낸다. 상기 활성화된 PU와 비교할 때, TiO_2/PU 의 FTIR 스펙트럼은 우레아 기($-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$)의 전형적인 피크인 N-H 및 C=O 흡수 피크의 강한 증가를 나타낸다. 그러나, TiO_2/PU 내의 이소시아네이트 피크는 활성화된 PU와 비교할 때 매우 감소되었다. 피크 강도 변화는 활성화된 PU의 이소시아네이트 기와 티타노실록산의 아민 기 간의 반응을 기초로 우레아 결합이 성공적으로 형성되었음을 나타낸다. 그러므로, APTES 내의 실리콘의 브릿지 역할을 기초로 PU의 표면 상에 티타나아가 성공적으로 코팅되었다. 실리콘은 Si-O-Ti 결합을 통해 TTIP 내의 티타나에 연결할 수 있다. 상기 APTES 내의 아민 기는 활성화된 PU 내의 이소시아네이트 기와 반응하여 우레아 결합을 형성할 수 있다.

[0088] TiO_2/PU 의 FTIR 스펙트럼은 Ti-O-Ti 결합의 진동모드로 지정된 670 및 570 cm^{-1} 에 흡수 피크를 나타내었다. 상기 피크 출현은 티타늄 알콕사이드와 H_2O 간의 반응을 기초로 PU의 표면 상에 TiO_2 가 형성되었음을 시사한다.

[0089]

[0090] <실험예 2> XPS 분석

[0091] 도 2는 Cu- TiO_2/PU 내의 Cu의 Cu 2p_{3/2} 피크의 고-해상도 XPS 스펙트럼을 나타낸다. Cu- TiO_2/PU 내의 구리의 상태를 결정하기 위해 Cu 2p 피크를 맞추는 데 가우시안(Gaussian) 다중 피크 형태를 적용시켰다. 피크 분석 결과, Cu_2O 내의 Cu^+ (932.3 eV) 및 CuO 내의 Cu^{2+} (933.5 eV)를 포함하는 Cu- TiO_2/PU 내의 구리의 두 성분이 있었다. Cu- TiO_2/PU 내의 CuO는 UV 조사, 또는 하소 공정 동안 각각 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 의 광-환원, 열 분해에 의해 생성될 수 있다. 광-증착 공정 동안, Cu^{2+} 는 Cu^+ 로 환원되어 Cu_2O 를 형성할 수 있다. Lin 등은 UV 조사 하에서 Cu^{2+} 양이

온이 TiO_2 격자를 침투하여 Ti^{4+} 양이온과 치환되어 Cu-O-Ti 결합의 형성을 유발함을 보고하였다[17]. 치환은 또한 TiO_2 격자 내에 Cu^+ 의 형성을 유발할 수 있다. 그러므로, Cu- TiO_2 /PU 내의 Cu 도펀트의 원소 상태는 Cu^+ 및 Cu^{2+} 를 포함하였다. 대부분의 Cu^+ 및 Cu^{2+} 는 각각 Cu_2O 및 CuO 형태로 존재하였고, 이들은 TiO_2 표면 상에 물리적으로 흡착되었다. 또다른 Cu^+ 는 TiO_2 격자 내에 Cu-O-Ti 결합의 형태로 존재하였다.

[0092] <실험예 3> 모폴로지 및 표면적 분석

[0093] 본 발명에 따른 구리-이산화티타늄/폴리우레탄 촉매에 있어서, 순수 PU, TiO_2 /PU 및 실시예에서 제조된 Cu- TiO_2 /PU의 모폴로지를 분석하기 위해 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과를 도 3에 나타내었다.

[0094] 도 3에 있어서, 도 3A는 순수 PU의 SEM 사진이고, 도 3B는 TiO_2 /PU의 SEM 사진이며, 도 3C는 본 발명에 따른 Cu- TiO_2 /PU의 SEM 사진이다.

[0095] 도 3A에 나타난 바와 같이, 상기 순수 PU는 100 내지 300 μm 의 크기 범위를 가진 기공을 포함하는 것으로 나타났으며, 도 3B에 나타난 바와 같이, PU에 이산화티타늄이 코팅된 SEM 사진은 순수 PU의 SEM 사진과 비교시 기공 차이가 거의 없었다. 따라서, TiO_2 /PU에 있어서 PU 표면 상에 TiO_2 가 매끈하고 얇게 코팅되고, TiO_2 층은 PU 기공의 기공 크기 변화에 크게 영향을 미치지 않았음을 알 수 있었다. 또한, 도 3C에 나타난 바와 같이, Cu- TiO_2 /PU에 있어서, 작은 Cu_2O 및 CuO 입자들이 TiO_2 층 위에 잘 분산되어 증착된 것으로 나타났다.

[0096] 또한, 도 3D는 본 발명에 따라 제조된 Cu- TiO_2 /PU 물질 내의 Ti 및 Cu 원소의 혼합 맵핑을 나타낸다. 도 3D에 나타난 바와 같이, 상기 원소 맵핑은 Ti 및 Cu 원소들이 PU 프레임 상에 거의 고르게 또는 교대로 증착되었음을 명확히 나타내었다. 이와 같이, 본 발명에 따른 Cu- TiO_2 /PU 물질은 Ti 및 Cu 원소들이 PU 프레임 상에 거의 고르게 또는 교대로 증착되므로 바이오에어로졸(bioaerosol) 제거를 위한 뚜렷한 광촉매 활성을 유발할 수 있다.

[0097] 또한, 표면적 측정 결과, 합성된 TiO_2 /PU의 BET 표면적은 $111.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 였고, 이는 PU($31.3 \text{ m}^2/\text{g}$) 또는 TiO_2 시판용 분말 ($60 \text{ m}^2/\text{g}$)보다도 훨씬 높은 값으로 나타났다. 이러한 높은 표면적은 PU의 표면 상에 TiO_2 가 고정화됨으로써 TiO_2 의 표면적을 매우 향상시켰음을 시사한다. 본 발명의 일 실시예에 따라 합성된 Cu- TiO_2 /PU의 BET 표면적은 $166.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 였고, 이는 PU 또는 TiO_2 /PU 보다도 더욱 높은 것으로 나타났다. 이는 TiO_2 층 상의 작은 Cu_2O 및 CuO 입자들의 현저한 증착 때문일 수 있다.

[0098] <실험예 4> 광 흡수능 측정

[0099] PU, TiO_2 /PU 및 Cu- TiO_2 /PU의 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 도 4에 나타내었다.

[0100] 도 4에 나타난 바와 같이, TiO_2 /PU 및 Cu- TiO_2 /PU와 비교할 때, PU는 300 내지 700 nm의 파장 범위에서 빛에 대한 어떠한 흡수능도 나타내지 않았고, TiO_2 /PU의 UV-Vis 흡수 스펙트럼은 390 nm에서 흡수 끝(edge)을 나타내었고, 가시광선 영역에서는 주목할만한 흡수를 나타내지 않았으며, 이는 TiO_2 의 광흡수 특성과 일치한다[N.R. Khalid, E. Ahmed, Z. Hong, K. S. M. Ahmad, Y. Zhang, Ceramics International, 39 (2013) 7107-7113].

[0101] 그러나, TiO_2 /PU의 UV-Vis 흡수 스펙트럼과 비교할 때, 본 발명에 따른 Cu- TiO_2 /PU는 흡수 끝의 적색 이동을 나타낼 뿐만 아니라 가시광 영역에서의 더 높은 흡수능을 나타내었다. 상기 Cu- TiO_2 /PU 물질에 대한 흡수 끝의 적색 이동은 상기 합성된 물질 내의 CuO의 흡수 역할 때문일 가능성이 있다. Pham 및 Lee는 TiO_2 및 CuO를 포함하는 복합 물질이 TiO_2 의 밴드 갭 에너지의 감소를 유발하여 합성된 물질의 흡수 끝의 적색 이동을 초래함으로써, 적합한 반도체-반도체 시스템을 생성할 수 있음을 보고하였다[T.D. Pham, B.K. Lee, Applied Surface Science, 296 (2014) 15-23]. TiO_2 의 원자가 전자대로부터 CuO의 원자가 전자대 및 전도대로의 직접적인 계면의 전자 이

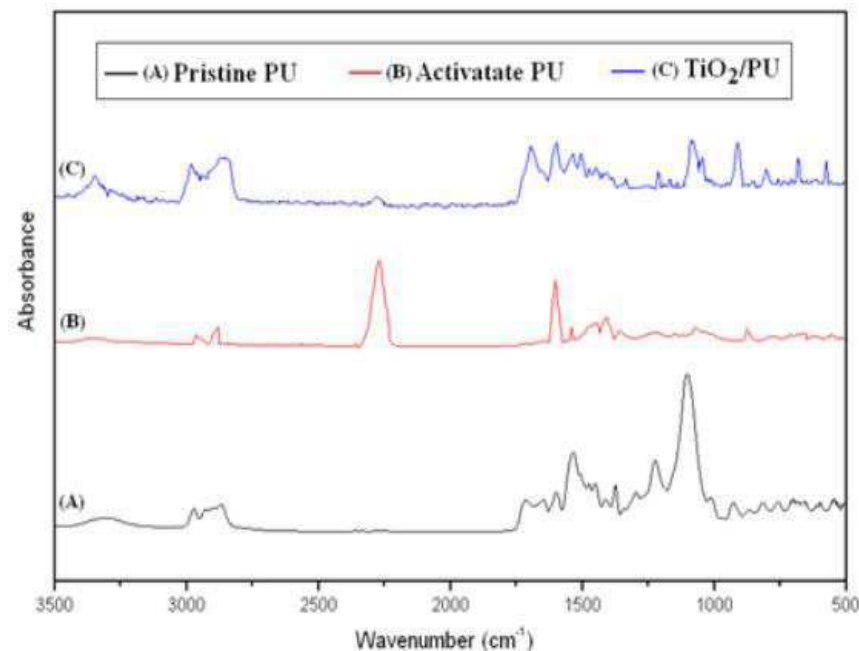
동 또한 상기 Cu-TiO₂/PU 물질에 대한 흡수 끝의 적색 이동을 초래할 수 있다. Cu-TiO₂/PU의 광 흡수능의 높은 향상은 Cu 도핑 때문일 수 있으며, 이는 가시광 영역 내에서의 광 흡수 능력을 증가시킬 수 있다. 관찰된 Cu-TiO₂/PU의 향상된 가시광 흡수도는 가시광 영역에서 합성된 물질의 광촉매 활성을 현저하게 증가시킬 것으로 기대된다.

[0102] 따라서, 본 발명에 따른 Cu-TiO₂/PU는 지지체로서 벌집 모양의 100 내지 300 μm의 크기 범위를 가진 기공을 포함하는 폴리우레탄을 사용하고, 폴리우레탄 표면 상에 코팅된 TiO₂ 층은 폴리우레탄의 기공 크기 변화에 크게 영향을 미치지 않음으로써 흡착제로서의 기능을 수행할 수 있을 뿐만 아니라, 작은 Cu₂O 및 CuO 입자들이 TiO₂ 층 위에 잘 분산되어 증착됨으로써 높은 표면적을 나타내고, 가시광 영역 내에서의 광 흡수 능력 또한 현저히 향상됨으로써, 흡착제와 광촉매의 역할을 동시에 수행할 수 있으므로, 기존 광촉매를 대체하여 바이오에어로졸(bioaerosol) 및 휘발성 유기 화합물(VOC) 제거에 유용하게 사용될 수 있다.

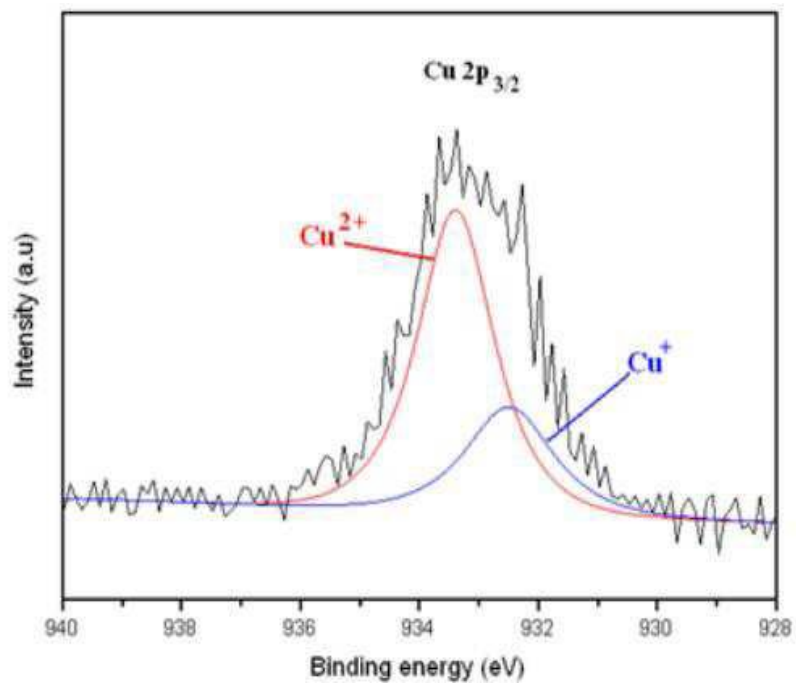
[0103] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

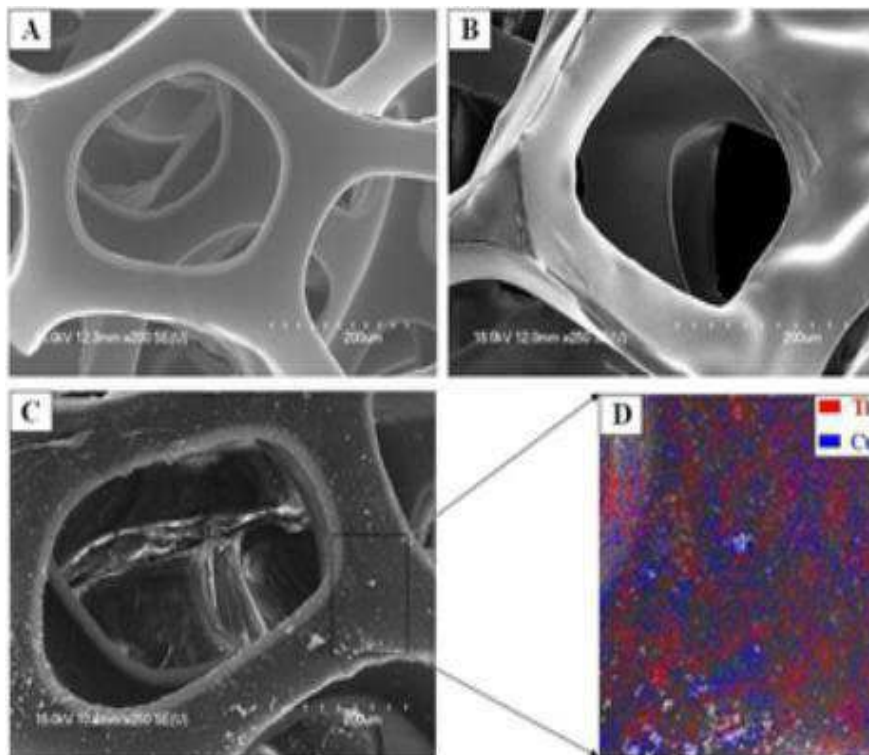
도면1



도면2



도면3



도면4

