



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0042999
(43) 공개일자 2017년04월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 35/00 (2006.01) *B01J 21/06* (2006.01)
B01J 21/08 (2006.01) *B01J 23/50* (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01) *B01J 37/02* (2006.01)

(52) CPC특허분류

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

(21) 출원번호 10-2015-0142290

(22) 출원일자 2015년10월12일

심사청구일자 2015년10월12일

(71) 출원인

울산대학교 산학협력단

울산광역시 남구 대학로 93(무거동)

(72) 발명자

이병규

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

팜탄동

울산광역시 남구 대학로 93 (무거동)

(74) 대리인

특허법인다나

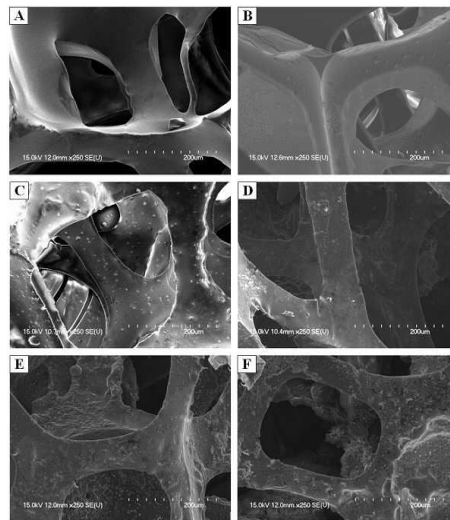
전체 청구항 수 : 총 10 항

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

(57) 요약

본 발명은 높은 가시광 활성을 갖는 광촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 광촉매는 다공성 구조의 높은 비표면적의 고분자 매트릭스 및 높은 광 활성을 갖는 금속이 도핑된 무기계 성분을 포함하는 것으로, 유해물질 등의 흡착 및 분해를 동시에 수행하여 지속적 사용이 가능하며, 높은 가시광 활성을 구현할 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

B01J 21/08 (2013.01)

B01J 23/50 (2013.01)

B01J 35/1019 (2013.01)

B01J 37/0203 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711023901

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 핵심연구지원사업

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

물 제거연구

기 여 율 1/1

주관기관 울산대학교 산학협력단

연구기간 2015.06.01 ~ 2016.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

다공성 구조의 고분자 매트릭스;

고분자 매트릭스 내에 분산되며 금속이 도핑된 무기계 성분을 포함하며,

고분자 매트릭스 100 중량부를 기준으로 금속이 도핑된 무기계 성분은 0.1 내지 15 중량부인 광촉매.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

고분자 매트릭스에 형성된 기공의 평균 입경은 50 내지 500 μm 이고, 기공의 평균 부피는 0.01 내지 0.03 cm^3/g 인 것을 특징으로 하는 광촉매.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

광촉매의 BET 비표면적은 120 내지 500 m^2/g 인 것을 특징으로 하는 광촉매.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

광촉매의 밴드갭은 4 eV 이하인 것을 특징으로 하는 광촉매.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

고분자 매트릭스는, 폴리우레탄 수지, 폴리에스터 수지 및 폴리아마이드 수지 중 1 종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 광촉매.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

무기계 성분은 실리카, 이산화티탄 및 산화은 중 1 종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 광촉매.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

금속은 전이금속인 것을 특징으로 하는 광촉매.

청구항 8

고분자 매트릭스 수지의 표면을 활성화시키는 단계;

표면이 활성화된 고분자 매트릭스에 무기계 성분 전구체를 분산시키는 단계; 및

무기계 성분 전구체가 분산된 고분자 매트릭스에 금속 전구체를 도핑시키는 단계를 포함하는 제 1 항에 따른 광촉매의 제조방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

표면이 활성화된 고분자 매트릭스에 무기계 성분 전구체를 분산시키는 단계에서, 무기계 성분 전구체는 결합제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 광촉매의 제조방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

결합제는 실란계 결합제, 티타네이트계 결합제, 우레아 결합제, 이온성 결합제 및 공유 결합제 중 1 종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 광촉매의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 높은 가시광 활성을 갖는 광촉매 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 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.

[0003] 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.

[0004] 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.

[0005] 따라서 광촉매 기술을 효과적으로 활용하기 위하여는 태양광의 약 43%를 차지하는 가시광을 효과적으로 이용할 수 있는 높은 가시광 활성을 가진 광촉매 재료의 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 미국공개특허 제2007-0148424호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 높은 가시광 활성을 갖는 광촉매 및 이의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 높은 가시광 활성을 갖는 광촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상기 광촉매의 하나의 예로서,

[0009] 다공성 구조의 고분자 매트릭스;

[0010] 고분자 매트릭스 내에 분산되며 금속이 도핑된 무기계 성분을 포함하며,

[0011] 고분자 매트릭스 100 중량부를 기준으로 금속이 도핑된 무기계 성분은 0.1 내지 15 중량부인 광촉매를 제공할 수 있다.

[0012] 또한, 상기 광촉매의 제조방법의 하나의 예로서,

[0013] 고분자 매트릭스 수지의 표면을 활성화시키는 단계;

[0014] 표면이 활성화된 고분자 매트릭스에 무기계 성분 전구체를 분산시키는 단계; 및

[0015] 무기계 성분 전구체가 분산된 고분자 매트릭스에 금속 전구체를 도핑시키는 단계를 포함하는 광촉매의 제조방법을 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따른 광촉매는 다공성 구조로서, 높은 비표면적의 고분자 매트릭스 및 높은 광 활성을 갖는 금속이 도핑된 무기계 성분을 포함하는 것으로, 유해물질 등의 흡착 및 분해를 동시에 수행하여 지속적 사용이 가능하며, 높은 가시광 활성을 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 활성화된 폴리우레탄 매트릭스(PU)의 SEM 사진이다.

도 2는 폴리우레탄 매트릭스에 이산화티탄이 분산된 광촉매(TiO_2/PU)의 SEM 사진 및 실시예 1 내지 5에서 제조된 광촉매($\text{V-TiO}_2/\text{PU}$)의 SEM 사진이다.

도 3은 실시예 1 내지 5에서 제조한 광촉매($\text{V-TiO}_2/\text{PU}$)의 V $2p_{3/2}$ 피크들에 대한 고해상도의 X선 광전자 분광 스펙트럼(high resolution XPS spectra)을 측정한 결과이다.

도 4는 실시예 1 내지 5 및 비교예에서 제조한 광촉매($\text{V-TiO}_2/\text{PU}$)의 Ti $2p_{3/2}$ 피크들에 대한 고해상도의 X선 광전자 분광 스펙트럼(high resolution XPS spectra)을 측정한 결과이다.

도 5는 실시예 1 내지 5 및 비교예에서 제조된 광촉매에 대하여 300 내지 700 nm 파장 범위에서 UV-Vis absorption spectra를 측정한 결과이다.

도 6은 실시예 3에서 제조된 광촉매에 대하여, 0 내지 330 초 동안 시간의 흐름에 따른 주입 가스 내의 톨루엔 양/배출 가스 내의 톨루엔 양(C/Co) 및 CO_2 농도를 측정한 결과이다.

도 7은 실시예 1 내지 5 및 비교예에서 제조된 광촉매에 대하여, 가시광 조건(vis-light: 0.025 W/cm^2) 하에서 톨루엔의 광촉매 반응에 의한 제거율 및 광 분해율을 측정한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.
- [0019] 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.
- [0020] 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.
- [0021] 또한, 본 발명에서 첨부된 도면은 설명의 편의를 위하여 확대 또는 축소하여 도시된 것으로 이해되어야 한다.
- [0022] 이하, 본 발명에 대하여 도면을 참고하여 상세하게 설명하고, 도면 부호에 관계없이 동일하거나 대응하는 구성 요소는 동일한 참조 번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다.
- [0023] 본 발명은 높은 가시광 활성을 갖는 광촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상기 광촉매의 하나의 예로서,
- [0024] 다공성 구조의 고분자 매트릭스;
- [0025] 고분자 매트릭스 내에 분산되며 금속이 도핑된 무기계 성분을 포함하며,
- [0026] 고분자 매트릭스 100 중량부를 기준으로 금속이 도핑된 무기계 성분은 1 내지 10 중량부인 광촉매를 제공할 수 있다.
- [0027] 구체적으로, 상기 광촉매는 다공성 구조는 기공 패턴을 갖는 구조일 수 있으며, 예를 들어, 허니컴 구조 및 격자 구조 등을 가질 수 있다. 상기 다공성 구조의 고분자 매트릭스와 금속이 도핑된 무기계 성분은 화학적으로 결합된 형태일 수 있다. 예를 들어, 고분자 매트릭스의 표면을 활성화 시키고, 결합제를 이용하여 무기계 성분 에 작용기를 부여함으로써, 상기 활성화된 고분자 매트릭스 표면과 무기계 성분의 작용기가 화학적으로 결합할 수 있다. 이렇게 고분자 매트릭스와 무기계 성분이 화학적 결합을 통해 광촉매를 형성함으로써, 고분자 매트릭스의 다공성 구조로 미생물을 흡착하고, 광촉매를 통해 미생물을 분해하여, 흡착과 분해를 동시에 수행할 수 있다. 또한, 상기 광촉매는 우수한 내구성 및 가시광을 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.
- [0028] 이는, 상기 고분자 매트릭스 100 중량부를 기준으로 금속이 도핑된 무기계 성분은 0.1 내지 15 중량부인 광촉매를 혼합함으로써 구현할 수 있다. 예를 들어, 상기 금속이 도핑된 무기계 성분은 고분자 매트릭스 100 중량부를 기준으로, 0.5 내지 13 중량부, 1 내지 10 중량부, 2 내지 10 중량부 또는 4 내지 8 중량부일 수 있다.
- [0029] 상기 광촉매의 가시광 활성 효과는 400 내지 700 nm 파장 범위에서의 광흡수도를 통해 확인할 수 있다. 구체적으로, 본 발명에 따른 광촉매의 400 내지 700 nm 파장 범위에서의 광흡수도는 50 내지 80% 또는 50 내지 70% 범위일 수 있다. 이를 통해, 본 발명에 따른 광촉매는 자외선뿐만 아니라 가시광 영역의 태양광에서도 광여기 반응을 할 수 있기 때문에 다양한 광 환경 하에서 우수한 광촉매 효율을 구현할 수 있다는 것을 알 수 있다.
- [0030] 상기 고분자 매트릭스에 형성된 기공의 평균 입경은 50 내지 500 μm 이고, 기공의 평균 부피는 0.01 내지 0.03 cm^3/g 일 수 있다. 예를 들어, 상기 기공의 평균 입경은 50 내지 400 μm 또는 100 내지 300 μm 일 수 있고, 기공의 평균 부피는 0.015 내지 0.025 cm^3/g 또는 0.016 내지 0.02 cm^3/g 범위일 수 있다. 상기 범위 내의 평균 입경 및 평균 부피의 기공을 갖는 고분자 매트릭스는 높은 비표면적을 구현할 수 있다.
- [0031] 상기 광촉매의 BET 비표면적은 120 내지 500 m^2/g 일 수 있다. 이는, 다공성의 고분자 매트릭스의 구조로 인해 형성될 수 있고, 이때, 상기 광촉매의 BET 비표면적은 유해물질 등이 흡착될 수 있는 용량을 의미할 수 있다. 예를 들어, 상기 광촉매의 비표면적은 120 내지 480 m^2/g , 120 내지 400 m^2/g 또는 130 내지 250 m^2/g 일 수 있다. 고분자 매트릭스의 비표면적이 상기 범위를 만족함으로써, 넓은 비표면적으로 인해 우수한 흡착능을 구현할 수 있다.
- [0032] 상기 광촉매의 밴드갭은 4 eV 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 광촉매의 밴드갭은 0.1 내지 4 eV, 1 내지 4 eV

또는 2.5 내지 3.1 eV 범위일 수 있다. 일반적으로, 광촉매는 밴드갭 에너지 이상의 에너지를 갖는 광을 받아 광여기 반응을 할 수 있다. 구체적으로, 광여기 반응은 입사광에서 특정 에너지를 갖는 영역의 빛을 받아 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.

- [0033] 그러나, 기존의 광촉매는 가전자대와 전도대 사이의 밴드갭이 높아, 이 사이에서 광여기 반응을 일으키기 위해서는, 강력한 에너지를 가진 자외선 만이 가능하였다.
- [0034] 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.
- [0035] 이하, 광촉매를 이루는 고분자 매트릭스, 무기계 성분 및 금속에 대한 설명을 하도록 한다.
- [0036] 고분자 매트릭스는, 폴리우레탄 수지, 폴리에스터 수지 및 폴리아마이드 수지 중 1 종 이상을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 고분자 매트릭스 수지는 다공성 구조로, 우수한 기공도를 가지며, 우수한 기공도에 따라 유해물질 흡착력이 우수할 수 있다. 구체적으로, 고분자 매트릭스는 다공성 구조의 폴리우레탄 수지일 수 있다.
- [0037] 상기 무기계 성분은 실리카, 이산화티탄 및 산화은 중 1 종 이상을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 무기계 성분은 낮은 밴드갭을 가지고, 유해물질을 분해하는데 우수한 특성을 나타내며, 넓은 비표면적을 가진 기공 구조의 무기계 성분일 수 있다. 구체적으로, 무기계 성분은 이산화티탄일 수 있다.
- [0038] 상기 금속은 전이금속일 수 있다. 예를 들어, 상기 전이금속은 V, Ti, Zn, Al, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, In, Sn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Sr, W 및 Cd 등을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 금속은 바나듐(V)일 수 있다.
- [0039] 상기 금속은 무기계 성분이 가지는 밴드갭 에너지의 변화를 유도하여 자외선뿐만 아니라 가시광 영역의 태양광에서도 광여기 반응을 할 수 있기 때문에 다양한 광 환경 하에서 우수한 광촉매 효율을 기대할 수 있다.
- [0040] 상기 고분자 매트릭스는 광촉매 100 중량부를 기준으로 80 내지 95 중량부를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 고분자 매트릭스의 함량은 85 내지 95 중량부 또는 90 내지 95 중량부일 수 있다. 광촉매는 상기 범위의 함량으로 고분자 매트릭스를 포함함으로써, 넓은 비표면적에 따른 우수한 흡착능을 구현할 수 있으며, 우수한 내구성을 나타낼 수 있다.
- [0041] 상기 무기계 성분은 광촉매 100 중량부를 기준으로 1 내지 10 중량부를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 무기계 성분의 함량은 3 내지 10 중량부 또는 5 내지 10 중량부일 수 있다. 광촉매는 상기 범위의 함량으로 무기계 성분을 포함함으로써, 우수한 광활성을 구현할 수 있다.
- [0042] 상기 금속은 광촉매 100 중량부를 기준으로 1 내지 10 중량부를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 금속의 함량은 1 내지 8 중량부 또는 3 내지 8 중량부일 수 있다. 광촉매는 상기 범위의 함량으로 금속을 포함함으로써, 밴드갭을 감소시켜 자외선뿐만 아니라 가시광 영역의 태양광에서도 광여기 반응을 유도하여 우수한 광촉매 효율을 기대할 수 있다.
- [0043] 본 발명은 상기 광촉매의 제조방법을 제공할 수 있으며, 하나의 예로서,
- [0044] 고분자 매트릭스 수지의 표면을 활성화시키는 단계;
- [0045] 표면이 활성화된 고분자 매트릭스에 무기계 성분 전구체를 분산시키는 단계; 및
- [0046] 무기계 성분 전구체가 분산된 고분자 매트릭스에 금속 전구체를 도핑시키는 단계를 포함하는 광촉매의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0047] 참고로, 고분자 매트릭스, 무기계 성분 및 금속은 상기 설명한 바와 동일할 수 있다.
- [0048] 이하, 본 발명에 따른 광촉매의 제조방법을 더욱 상세히 설명하도록 한다.
- [0049] 먼저, 상기 고분자 매트릭스 수지의 표면을 활성화시키는 단계는, 고분자 매트릭스 수지 표면에 이소시아네이트기(NCO)를 활성화시키는 단계일 수 있다. 예를 들어, 고분자 매트릭스 수지에 염기성 유기 화합물 및 폴리이소시아네이트를 포함하는 화합물을 혼합함으로써, 고분자 매트릭스 수지 표면에 이소시아네이트기(NCO)를 활성화

시킬 수 있다.

- [0050] 상기 염기성 유기 화합물은 3차 아민, 예를 들어, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리-n-프로필아민, 트리아소프로필아민, 트리부틸아민, 디이소프로필에틸아민 및 트리페닐아민 등을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 염기성 유기 화합물은 트리에틸아민일 수 있다.
- [0051] 상기 폴리이소시아네이트 화합물은 예를 들어, 톨루엔 디이소시아네이트, 디페닐메탄 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, p-페닐렌 디이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸디페닐-4,4'-디이소시아네이트, 디아니시딘 디이소시아네이트(dianisidine diisocyanate), m-크실렌 디이소시아네이트, 이소포론(isophorone) 디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트, 트랜스-1,4-시클로헥실 디이소시아네이트, 라이신(lysine) 디이소시아네이트, 디메틸트리페닐메탄 테트라이소시아네이트, 트리페닐메탄 트리아소시아네이트, 및 트리스(이소시아네이트페닐) 티오포스페이트(tris(isocyanatophenyl) thiophosphate) 등을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 폴리이소시아네이트 화합물은 톨루엔 디이소시아네이트일 수 있다.
- [0052] 구체적으로, 고분자 매트릭스 수지의 표면을 활성화시키는 단계에서, 트리에틸아민은 고분자 매트릭스 수지에서 수소를 취하게 되어, 고분자 매트릭스 수지에 우레아 결합이 끊어지고, 이소시아네이트 결합이 형성되며, 분리된 우레아 산소는 톨루엔 디아이소시아네이트를 공격하게 되어 새로운 우레아 결합이 형성된 톨루엔 유도체를 만들게 되는 방법으로 표면 활성화를 수행함으로써 진행될 수 있다. 이런 방법으로, 폴리우레탄 수지 표면의 이소시아네이트기(NCO)를 활성화시킬 수 있다.
- [0053] 그런 다음, 표면이 활성화된 고분자 매트릭스에 무기계 성분 전구체를 분산시키는 단계에서, 무기계 성분 전구체는 결합제를 더 포함할 수 있다. 상기 결합제는 예를 들어, 상기 결합제는 실란계 결합제, 티타네이트계 결합제, 우레아 결합제, 이온성 결합제 및 공유 결합제 중 1 종 이상을 포함할 수 있다.
- [0054] 결합제는 이종의 소재로 이루어진 복합체의 인장강도, 굽힘강도, 압축강도 및 모듈러스 향상을 주된 목적으로 사용되며, 경우에 따라 이종의 소재 간의 결합을 강화시키기 위해 사용된다. 본 발명에서 결합제는 고분자 매트릭스와 무기계 성분 간의 결합력을 향상시키기 위해 사용되었으며, 구체적으로, 실란계 결합제를 사용할 수 있다. 상기 실란계 결합제는 예를 들어, 테트라 메톡시 실란(Tetramethoxy silane, TMOS), 테트라 에톡시 실란(Tetraethoxy silane, TEOS), 테트라 부톡시 실란(Tetrabutoxy silane, TBS), 아미노 프로필 트리메톡시 실란(3-Aminopropyl triethoxy silane, APTES) 및 아미노프로필 트리메톡시 실란(3-Aminopropyl trimethoxy silane, APTMS) 중 1 종 이상을 포함할 수 있다.
- [0055] 구체적으로, 상기 무기계 성분 전구체는 결합제 및 무기계 성분을 혼합하여 제조할 수 있다. 이때, 무기계 성분에서 결합제의 작용기를 부여할 수 있다. 예를 들어 설명하면, 이산화티탄 전구체에 실란계 결합제를 혼합하여 실란화된 이산화티탄 혼합물을 제조할 수 있다. 이를 통해, Si-O-Ti 결합과 아미노기(NH₂)를 가지는 아미노 티타노실록산을 제조할 수 있다.
- [0056] 그러면, 상기 폴리우레탄 수지 표면에 활성화된 이소시아네이트기와 아미노 티타노실록산의 아미노기가 화학적으로 결합하여, 폴리우레탄 수지 표면에 아미노 티타노실록산이 고정될 수 있다.
- [0057] 상기 무기계 성분은 예를 들어, 티타늄 이소프로폭사이드(titanium isopropoxide, TTIP)를 포함할 수 있다.
- [0058] 이때, 경우에 따라서, 무기계 성분 전구체는 결합제 및 무기계 성분을 용매에 분산시켜 사용할 수 있다. 용매는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어, 물, 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 프로판올(propanol), 톨루엔(toluene), 클로로포름(chloroform), 디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran) 및 벤젠(benzene) 등을 사용할 수 있다. 용매를 이용하여 분산시킴으로써, 고분산성을 가지고, 높은 안정성 및 내구성을 확보할 수 있다.
- [0059] 무기계 성분 전구체가 분산된 고분자 매트릭스에 금속 전구체를 도핑시키는 단계에서, 금속 전구체는 1 종 또는 2 종 이상을 혼합하여 용매를 이용해 분산시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 전구체는, 암모늄 메타바나데이트(NH₄VO₃)를 포함할 수 있다. 또한, 이때 사용되는 용매의 종류는 상기 설명한 바와 동일할 수 있다.
- [0060] 상기 무기계 성분 전구체가 분산된 고분자 매트릭스에 금속 전구체를 도핑시키는 단계 후, 3 내지 6 시간 동안 UV 조사하는 단계 및 150 내지 300℃에서 질소 분위기 하에서 3 내지 6 시간 동안 소성(calcination)하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이를 통해, 매트릭스에 금속으로 도핑된 무기계 성분이 분산된 광촉매를 제조할 수

있다.

[0061] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0062] **실시예 1 내지 5**

[0063] (1) 고분자 매트릭스 수지 제조

[0064] 폴리우레탄 수지에 트리메틸아민(triethylamine)과 톨루엔-2,4-다이소시아네이트(toluene-2,4-diisocyanate)를 혼합하여 폴리우레탄 수지의 이소시아네이트기를 활성화시켰다. 이는, 도 1을 통해 확인할 수 있다. 구체적으로, 도 1은 활성화된 폴리우레탄 매트릭스(PU)의 SEM 사진이다. 이를 통해, 폴리우레탄 매트릭스의 약 100 내지 300 μm 의 평균 입경을 가지는 다공성 구조를 확인할 수 있었다.

[0065] (2) 무기계 성분 전구체 제조

[0066] 티타늄이소프로폭사이드(Titanium isopropoxide, TTIP)와 아미노프로필트리톡실란(γ -Aminopropyl triethoxysilane, APTES)을 혼합하여 아미노 티타노실록산(amino titanosiloxane)을 제조하였다.

[0067] (3) 광촉매 제조

[0068] 상기 (1)에서 활성화된 폴리우레탄 매트릭스 수지와 (2)에서 제조된 무기계 성분 전구체인 아미노 티타노실록산을 혼합하여, 폴리우레탄 매트릭스에 이산화티탄이 분산된 광촉매(TiO_2/PU)를 제조하였다. 이는, 도 2의 A를 통해 확인할 수 있다. 구체적으로, 도 2의 A는 폴리우레탄 매트릭스에 이산화티탄이 분산된 광촉매(TiO_2/PU)의 SEM 사진이다.

[0069] 그런 다음, 폴리우레탄 매트릭스에 이산화티탄이 분산된 광촉매에 금속 전구체로서 0.1 몰 암모늄 메타바나데이트(NH_4VO_3)을 도핑시킨 후, 이를 5 시간 동안 UV 조사하고, 5 시간 동안 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 질소 분위기 하에 소성(calcination)시킴으로써 폴리우레탄 매트릭스에 바나듐으로 도핑된 이산화티탄이 분산된 광촉매($\text{V-TiO}_2/\text{PU}$)를 제조하였다.

[0070] 이때, 무기계 성분 전구체 조성의 함량 및 암모늄 메타바나데이트의 양을 조절하여 폴리우레탄 매트릭스(PU) 100 중량부를 기준으로 바나듐으로 도핑된 이산화티탄(V-TiO_2)의 함량을 하기 표 1과 같이 조절하였다.

표 1

[0071]

	V-TiO ₂ (중량부)
실시예 1	2
실시예 2	4
실시예 3	6
실시예 4	8
실시예 5	10

[0072] 이때, 상기 실시예 1 내지 5에서 제조된 광촉매($\text{V-TiO}_2/\text{PU}$)의 SEM 사진을 촬영하여 하기 도 2의 B 내지 F에 나타내었다. 구체적으로, 실시예 1에서 제조된 광촉매의 SEM은 하기 도 2의 B에 나타내었고, 실시예 2에서 제조된 광촉매의 SEM은 하기 도 2의 C에 나타내었고, 실시예 3에서 제조된 광촉매의 SEM은 하기 도 2의 D에 나타내었고, 실시예 4에서 제조된 광촉매의 SEM은 하기 도 2의 E에 나타내었으며, 실시예 5에서 제조된 광촉매의 SEM은 하기 도 2의 F에 나타내었다.

[0073] 이를 통해, 이산화티탄과 바나듐이 폴리우레탄 매트릭스 상에 거의 균등하게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0074] **비교예**

[0075] 상기 실시예와 동일하게 제조하되, (3)에서 상기 바나듐을 별도로 도핑시키지 않고 폴리우레탄 매트릭스에 이산화티타늄이 분산된 광촉매(TiO_2/PU)를 제조하였다.

[0076] **실험예 1: XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 측정**

[0077] **(1) 바나듐(V)**

[0078] 상기 실시예 1 내지 5에서 제조한 광촉매($\text{V-TiO}_2/\text{PU}$)의 V $2p_{3/2}$ 피크들에 대한 고해상도의 X선 광전자 분광 스펙트럼(high resolution XPS spectra)을 측정하였다. 이는 하기 도 3에 나타내었다. 도 3을 보면, $\text{V-TiO}_2/\text{PU}$ 의 V $2p_{3/2}$ 는 516.0 및 517.4 eV에서 2 종류의 피크를 나타내며, 이들 V^{4+} 와 V^{5+} 상태에서 V $2p_{3/2}$ 의 결합 에너지를 의미한다. $\text{V-TiO}_2/\text{PU}$ 에서 V^{5+} 상태는 제조 과정에서 NH_4VO_3 전구체로부터 형성된 V_2O_5 옥사이드 상태에 해당할 수 있다. 반면, V^{4+} 는 V^{5+} 가 줄어드는 과정에서 형성된 것이다. V^{5+} 의 감소는 UV 조사와 소결 과정에서 온도의 영향으로 옥실산에 의한 산화로 인해 일어날 수 있다. 상기 V^{4+} (72 Å)는 Ti^{4+} (74 Å)와 직경이 유사하기 때문에, Ti-O-V 결합에서 Ti^{4+} 이온들의 자리를 대체함으로써 TiO_2 격자 내에 포함될 수 있다. 따라서, $\text{V-TiO}_2/\text{PU}$ 내에 바나듐이 V^{4+} 와 V^{5+} 상태로 TiO_2 격자에 도핑될 수 있다. 이때, 상기 $\text{V-TiO}_2/\text{PU}$ 내에서 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 비율은 X선 광전자 분광 스펙트럼에서 V^{4+} 피크 영역/ V^{5+} 피크 영역과 비례한다.

[0079] 도 3을 보면, $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 비율은 V/ TiO_2 함량이 증가함에 따라 급격히 증가하고, V/ TiO_2 함량이 6 중량부에 가까워질 때, 점차 안정되는 것을 확인할 수 있다.

[0080] **(2) 티타늄(Ti)**

[0081] 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예에서 제조한 광촉매($\text{V-TiO}_2/\text{PU}$)의 Ti $2p_{3/2}$ 피크들에 대한 고해상도의 X선 광전자 분광 스펙트럼(high resolution XPS spectra)을 측정하였다. 이는 하기 도 4에 나타내었다. 도 4를 보면, $\text{V-TiO}_2/\text{PU}$ 는 Ti^{4+} 및 Ti^{3+} 모두 포함하며 형성된 것을 알 수 있다. $\text{V-TiO}_2/\text{PU}$ 에서, Ti^{3+} 의 형성은 V^{4+} 의 도핑 효과로 인해 나타날 수 있다. 이때, V^{4+} 는 Ti-O-V 결합을 형성하기 위해 TiO_2 격자 내의 티타늄과 산소 원자를 공유하고, 이는 격자에 산소 공백을 일으킨다. TiO_2 격자에서 산소 공백은 Ti^{4+} 가 감소하여 Ti^{3+} 가 되는 주요 원인이다.

[0082] $\text{V-TiO}_2/\text{PU}$ 에서 Ti^{3+} 의 함유 경향은 V/ TiO_2 함량이 증가함에 따라 급격히 증가하고, V/ TiO_2 함량이 6 중량부에 가까워질 때, 점차 안정되는 V^{4+} 의 경우와 유사하다. 이 결과는 TiO_2 격자 내에 어느 정도의 V^{4+} 의 함유는 격자 내의 Ti^{3+} 형성을 유도한다는 것을 의미할 수 있다.

[0083] Ti^{3+} 의 전자 번호는 19로, 18인 Ti^{4+} 보다 높다. 이를 통해, Ti^{3+} 가 Ti^{4+} 보다 쉽게 여기된다는 것을 알 수 있다. 따라서, 높은 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 비율을 갖는 $\text{V-TiO}_2/\text{PU}$ 는 높은 전자 생성량을 구현할 수 있다는 것을 알 수 있다.

[0084] 이때, 하기 도 3 및 4에 측정한 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 비율 및 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 비율은 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0085]

	$\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 비율	$\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 비율
실시예 1	15.5	12.3
실시예 2	24.3	18.5
실시예 3	35.4	30.1

실시예 4	38.2	32.2
실시예 5	40.8	33.6
비교예	-	0

[0086] 실험예 2: BET 비표면적 및 밴드갭 측정

[0087] 상기 실시예 1 내지 5에서 제조된 광촉매(Ag-TiO₂/PU) 및 비교예에서 제조된 광촉매(TiO₂/PU)에 대하여 BET 비표면적 및 밴드갭 측정을 수행하였다. 측정 방법은 하기 기재하였으며, 그 결과는 하기 표 3에 나타내었다.

[0088] 1) BET 비표면적 측정 방법: 질소 흡착-탈착법을 이용하여 BET 비표면적을 측정하였다.

[0089] 2) 밴드갭 측정 방법: 파장에 대한 에너지 값(E)을 X축으로, 확산반사율(R)을 쿠벨카 뮅크(Kubelka-Munk) 변환한 값에 에너지 값을 곱한 값의 제곱근으로 나타낸 Y축으로 나타낸 타우 그래프(Tauc plot)에서, 흡수단 부근에 거의 직선에 가까운 구간의 직선을 연장하여 X축과 만나는 지점을 통해 측정하였다.

표 3

	BET 비표면적 (m ² /g)	밴드갭 (eV)
실시예 1	131.7	3.09
실시예 2	156.3	2.93
실시예 3	192.5	2.83
실시예 4	186.7	2.76
실시예 5	180.2	2.76
비교예	110.9	3.20

[0091] 상기 표 3을 참조하면, 본 발명에 따른 실시예에서 제조된 광촉매의 BET 비표면적이 비교예에서 제조된 것에 비해 현저히 높은 것을 확인할 수 있으며, 특히, V-TiO₂/PU에서 V/TiO₂ 함량이 6 중량부인 실시예3의 경우, BET 비표면적이 최고 192.5 m²/g로 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

[0092] 또한, 밴드갭은 비교예에서 제조된 광촉매의 3.2 eV와 비교하여, 본 발명은, V-TiO₂/PU에서 V/TiO₂ 함량이 증가할수록 밴드갭이 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

[0093] 실험예 3: UV-Vis absorption spectra 측정

[0094] 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예에서 제조된 광촉매에 대하여 300 내지 700 nm 파장 범위에서 UV-Vis absorption spectra를 측정하였다. 그 결과는 하기 도 5에 나타내었다. 도 5를 보면, UV 파장 영역인 370 nm 이후에 광흡수도가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 5의 경우, 특히 실시예 3에 따른 광촉매의 경우에는 비교예와 비교하여 광흡수도의 감소율이 현저히 감소한 것을 확인할 수 있다.

[0095] 이러한 결과는, TiO₂ 표면에 분산된 V 입자의 광흡수 특성으로 인해 나타나는 것을 알 수 있다. 이를 통해, V 입자로 인해 가시광 영역에서의 광흡수도가 현저히 향상된 것을 알 수 있다.

[0096] 실험예 4: 톨루엔 제거 실험

[0097] 상기 실시예 3에서 제조된 광촉매에 대하여, 0 내지 330 초 동안 시간의 흐름에 따른 주입 가스 내의 톨루엔 양/배출 가스 내의 톨루엔 양(C/Co) 및 CO₂ 농도를 측정하였다. 이때, 150 초까지는 암실 조건(dark)으로 진행하였고, 150 초 이후로는 가시광 조건(vis-light: 0.025 W/cm²)으로 진행하였다. 그 결과는 하기 도 6에 나타내었다.

[0098] 도 6을 보면, C/Co는 150 초까지 점차적으로 증가하고, CO₂ 농도에는 변화가 없는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, 암실 조건에서는 톨루엔이 흡착에 의해서만 제거되는 것을 알 수 있다. 이때, 톨루엔의 흡착은 광촉매 표면

의 Ti^{3+} , Ti^{4+} , V^{4+} 및 V^{5+} 와 같은 이온과 톨루엔의 방향족 링과의 직접적인 정전기 상호작용에 의해 일어난다.

[0099] 또한, 가시광 조건(vis-light)에서 CO_2 농도가 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이는, 본원에 따른 광촉매에 도핑된 V의 광촉매능 강화에 따라 가시광 조건에서도 양공 쌍을 형성하기 때문에 가능하다. 그러면, 상기 형성된 양공 쌍은 광촉매 표면에 흡착된 물 및 산소 분자와 반응하여 하이드록실 라디칼($-OH$)와 슈퍼옥사이드 라디칼 음이온($-O_2^-$)과 같은 옥시 라디칼(oxy radical)을 형성할 수 있다. 이러한 옥시 라디칼은 우수한 산화제로 작용하여, 톨루엔을 CO_2 및 H_2O 로 분해할 수 있다.

[0100] 이를 통해, 본 발명에 따른 광촉매는 UV 영역뿐만 아니라 가시광 영역에서도 톨루엔의 분해가 가능하다는 것을 알 수 있었다.

[0101] 실험예 5: 가시광 조건 하에서 광촉매 성능 평가

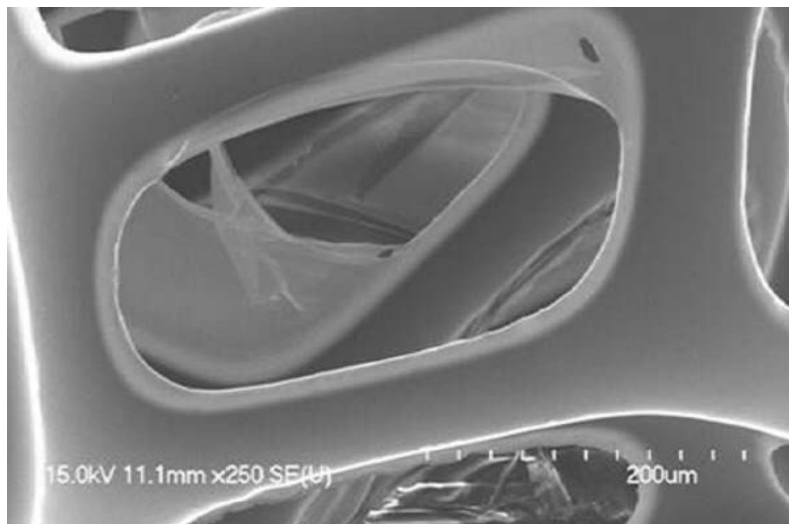
[0102] 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예에서 제조된 광촉매에 대하여, 가시광 조건(vis-light: $0.025 W/cm^2$) 하에서 톨루엔의 광촉매 반응에 의한 제거율 및 광 분해율을 측정하였다. 그 결과는 하기 표 7에 나타내었다.

[0103] 도 7을 보면, 바나듐이 도핑되지 않은 비교예의 경우에는 가시광 하에서 톨루엔의 제거가 거의 이루어지지 않는 것을 알 수 있으며, 본 발명에 따른 경우에는 특히, 실시예 3에서 제조된 광촉매의 경우에는 톨루엔의 광촉매 반응에 의한 제거율은 최고 80%로 나타나고, 광 분해율은 최고 89.3%로 높게 나타나는 것을 알 수 있었다.

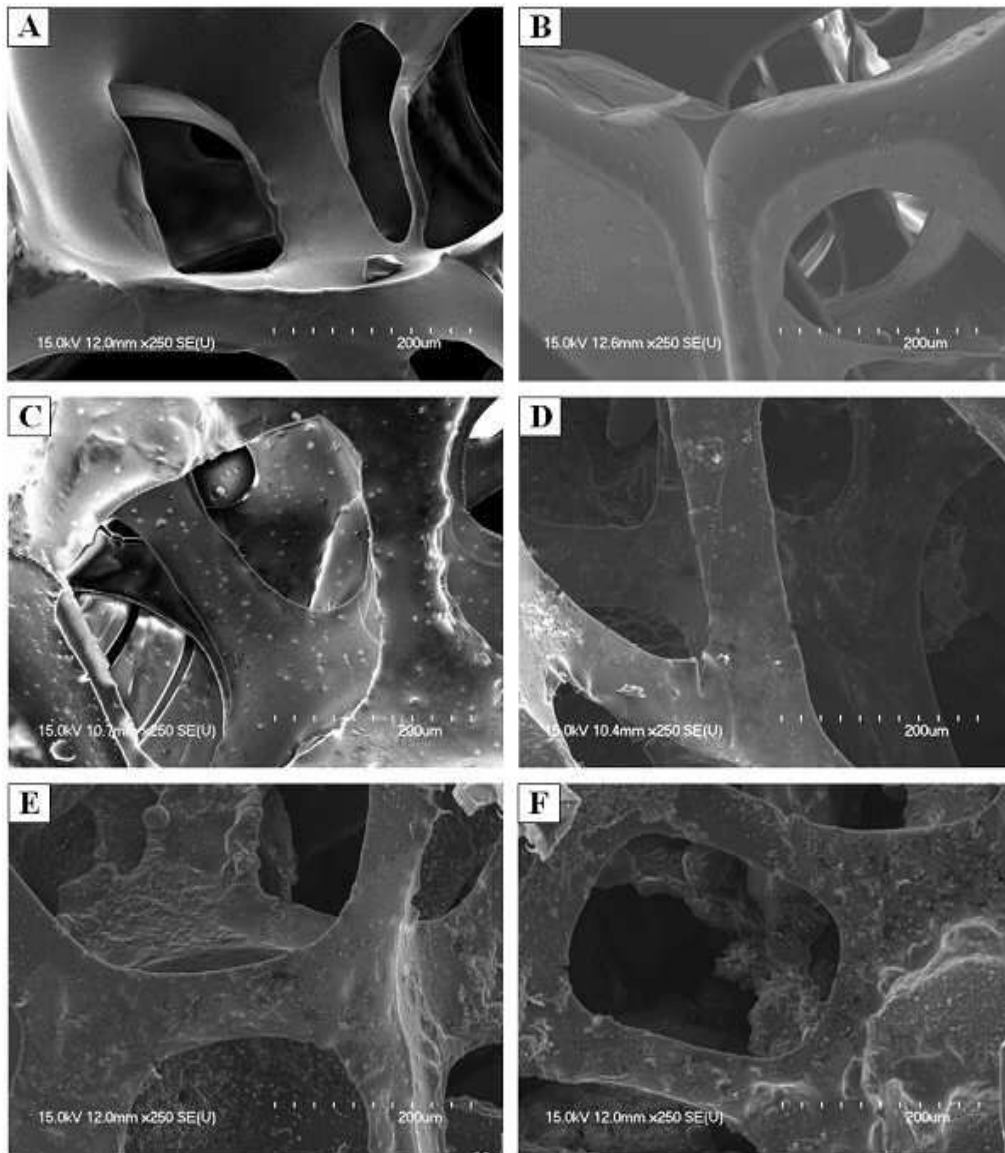
[0104] 이때, 광촉매 반응에 의한 제거율은 톨루엔의 광촉매 산화율을 의미하고, 광 분해율은 톨루엔이 톨루엔을 CO_2 및 H_2O 로 분해되는 비율을 의미한다.

도면

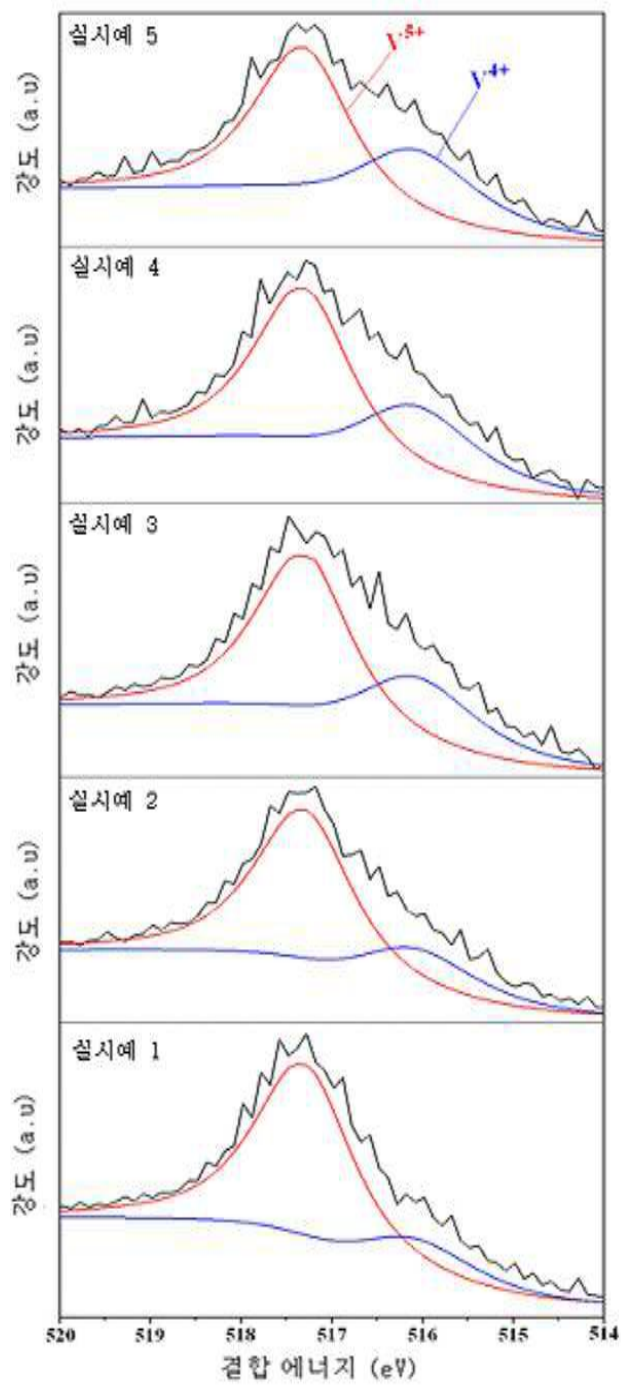
도면1



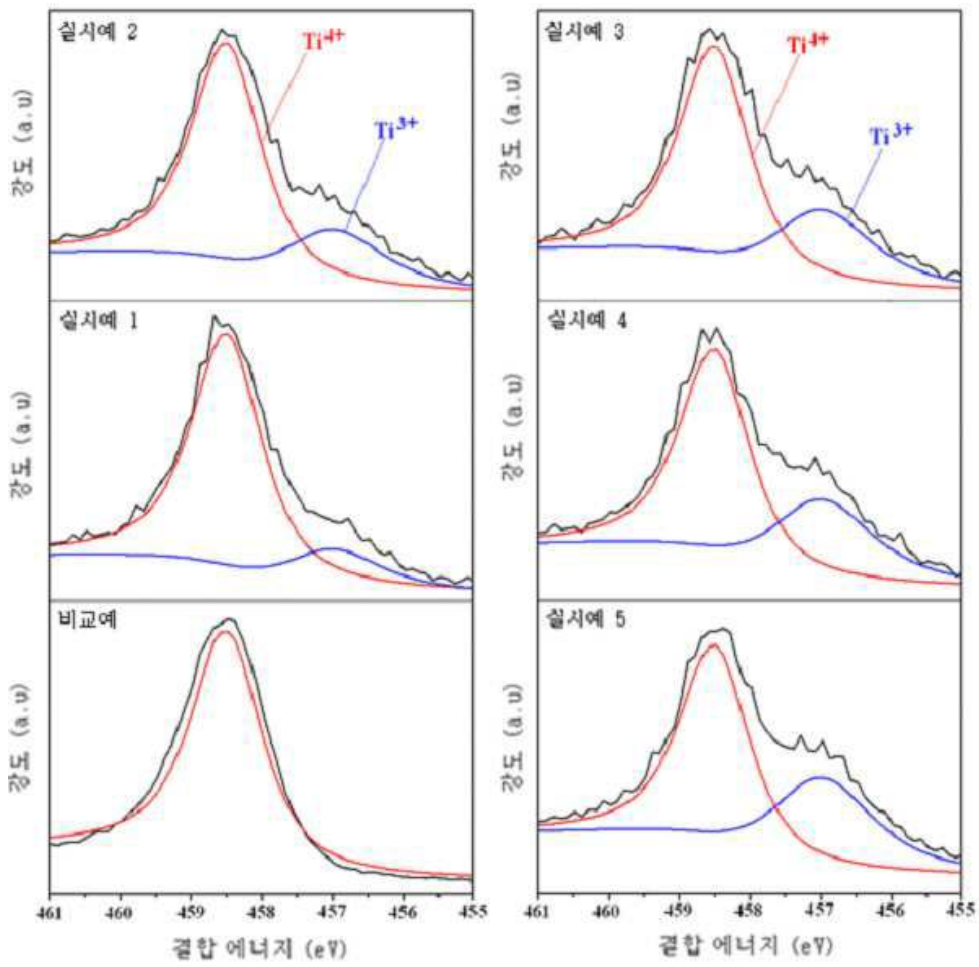
도면2



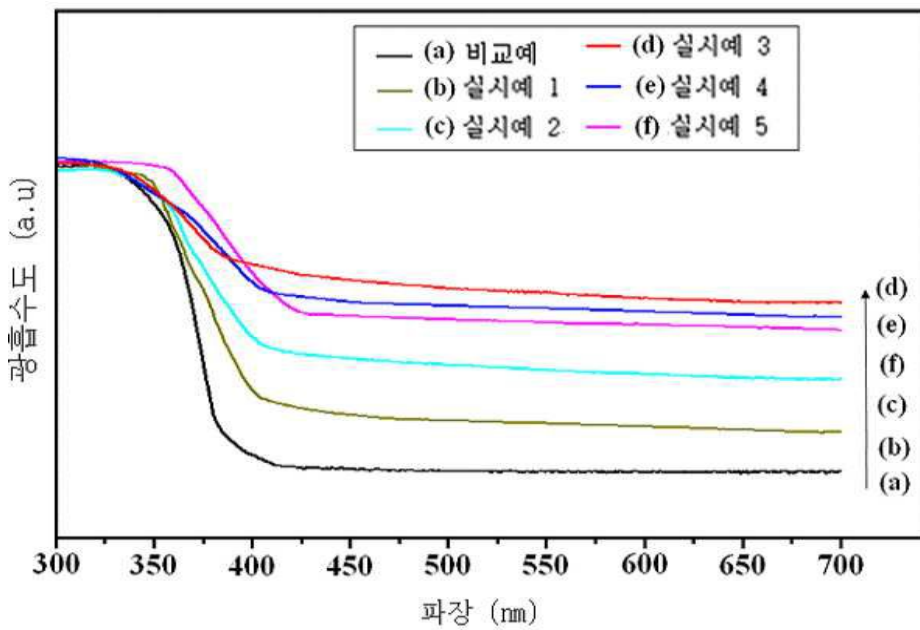
도면3



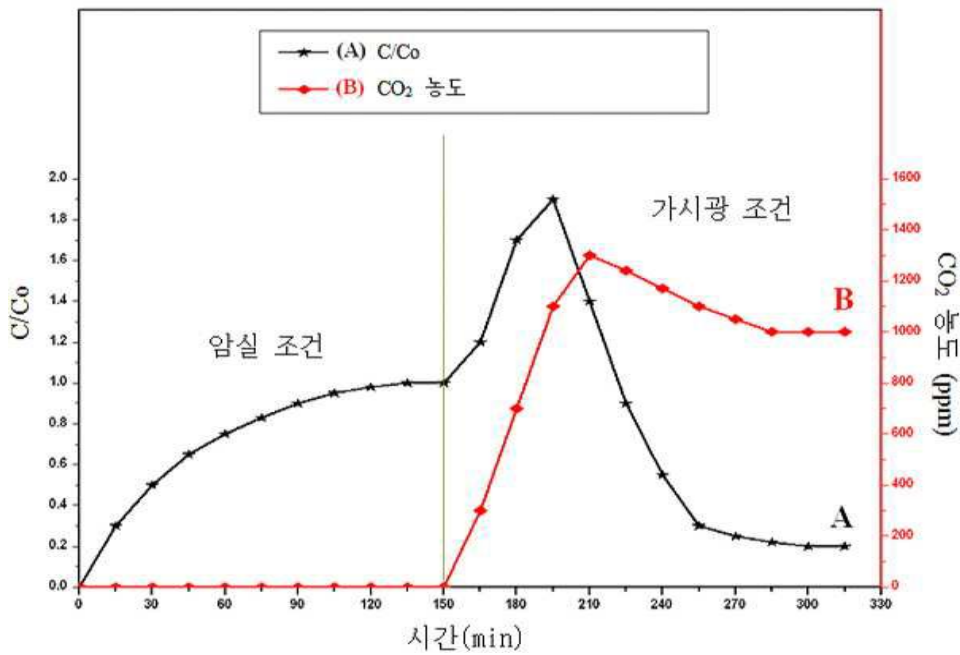
도면4



도면5



도면6



도면7

