(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0117097
(43) 공개일자 2014년10월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 21/06 (2006.01) *B01J 37/10* (2006.01)
C01G 23/047 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0032053
(22) 출원일자 2013년03월26일
심사청구일자 2013년03월26일
기술이전 희망 : **기술양도**, **실시권허여**, **기술지도**

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93
(72) 발명자
신은우
울산광역시 남구 대학로 93, 생명화학공학부 화학공학전공(무거동, 울산대학교 공과대학)
웬판투두엉
울산광역시 남구 대학로 93, 생명화학공학부(무거동, 울산대학교 일류화사압단)
(74) 대리인
위병갑

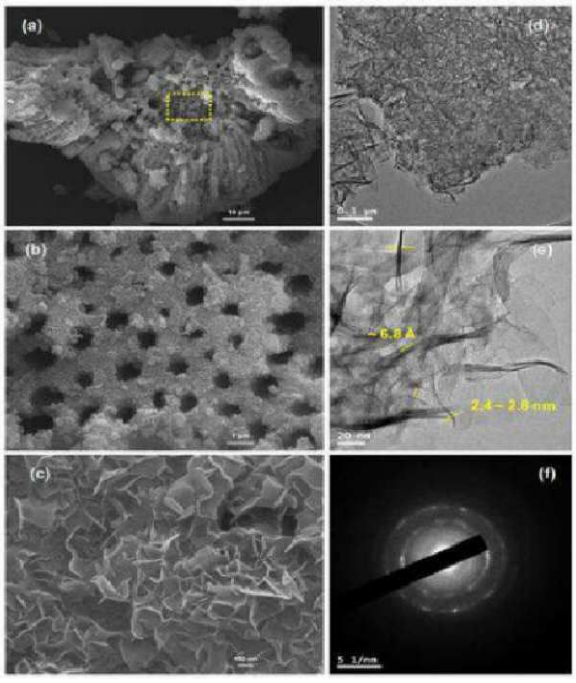
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **매크로채널 구조를 갖는 이산화티타늄 광촉매와 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 매크로 채널 구조를 갖는 이산화티타늄 광촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더 상세하게는 티타늄 부톡사이드(titanium butoxide)를 모노하이드레이트 히드라진(monohydrate hydrazine)과 반응시켜 만들어진 나노시트 판상 구조 및 매크로 채널 구조를 갖는 이산화티타늄 광촉매에 관한 것이다. 본 발명에 의한 이산화티타늄 광촉매는 유기 화합물에 대한 흡착율이 높으며, 흡착된 유기화합물을 빠른 시간 내에 분해시키고, 분해 전환율 또한 99% 이상 높아 유기화합물 흡착제로 유용하게 사용될 수 있을 것이다.

대 표 도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 PN1301-021
부처명 교육과학기술부
연구관리전문기관 울산테크노파크
연구사업명 울산지방과학연구단지 R&D과제
연구과제명 나노형상조절 및 나노컴포지트 이산화티타튬 가시광촉매 제조와 응용
기 여 율 1/2
주관기관 울산대학교 산학협력단
연구기간 2011.01.01 ~ 2012.12.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 20100008810
부처명 교육과학기술부 한국연구재단
연구관리전문기관 교육과학기술부 한국연구재단
연구사업명 기본연구지원사업
연구과제명 탄소나노튜브 분리기술을 이용한 CNT-TiO2광촉매 개발
기 여 율 1/2
주관기관 울산대학교 산학협력단
연구기간 2012.05.01 ~ 2013.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

티타늄 소스를 모노하이드레이트 히드라진(monohydrate hydrazine)과 반응시켜 생성되는 것을 특징으로 하는 이산화티타늄 광촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 티타늄 소스는 티타늄 이소프로폭사이드(titanium isopropoxide) 또는 티타늄부톡사이드(Titanium butoxide)인 것을 특징으로 하는 이산화티타늄 광촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 이산화티타늄 광촉매는 나노 시트 구조인 것을 특징으로 하는 이산화티타늄 광촉매.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 이산화티타늄 광촉매는 나노 시트 구조가 상호 결합되어 형성된 매크로 채널 구조인 것을 특징으로 하는 이산화티타늄 광촉매.

청구항 5

티타늄 소스와 모노하이드레이트 히드라진(monohydrate hydrazine)을 상온에서 교반하는 단계;

상기 교반된 혼합물을 100 내지 200 에서 40 내지 50 시간 열처리하는 단계;

상기 열처리된 고상 침적물을 에탄올로 세척하는 단계;

상기 세척된 고상 침적물을 70 내지 100에서 건조시키는 단계;로 구성되는 것을 특징으로 하는 이산화티타늄 광촉매 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 티타늄 소스는 티타늄 부톡사이드(Titanium butoxide)인 것을 특징으로 하는 이산화티타늄 광촉매 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 티타늄 부톡사이드(Titanium butoxide) 5 내지 15g 대비 모노하이드레이트 히드라진(monohydrate hydrazine) 80 내지 120 ml를 혼합하여 교반하는 것을 특징으로 하는 이산화티타늄 광촉매 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 교반된 혼합물은 110 내지 170에서 열처리하는 것을 특징으로 하는 이산화티타늄 광촉매 제조방법.

청구항 9

제5항 내지 제8항 중 어느 한 항에 의해 제조된 이산화티타늄 광촉매.

청구항 10

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 이산화티타늄 광촉매 또는 제5항 내지 제8항 중 어느 한 항에 의해 제조된 이산화티타늄 광촉매를 포함하는 유기화합물 흡착제.

청구항 11

제10항의 유기화합물 흡착제를 이용하는 것을 특징으로 하는 유기화합물 제거방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 나노 시트 구조가 상호 결합하여 형성된 매크로채널 구조를 갖는 이산화티타늄 광촉매와 이를 제조하는 방법 및 상기 이산화티타늄 광촉매를 활용한 유기화합물 흡착제와 유기화합물 제거방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 대표적인 환경 유해물질인 휘발성 유기화합물(VOCs; Volatile Organic Compounds, 이하 'VOCs'라 함)은 20여년 전부터 미국을 비롯한 유럽, 일본 등의 선진국에서 환경 보호가 중요시되면서, 중요한 사회 문제로 대두되어 왔다. 휘발성 유기화합물(VOCs)의 인체와 환경에 대한 유해성은 이미 널리 알려져 있으며, 대표적인 휘발성 유기화합물(VOCs)인 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등은 독성이 매우 심하고, 극소량으로도 유전자의 돌연변이를 유발할 수 있으며, 발암 물질로 작용하다고 보고되고 있다. 예를 들면, 벤젠의 경우 발암성 물질로 백혈병 및 임파종을 유발하고, 톨루엔과 자일렌은 반복 흡입시 신장과 간에 손상을 줄 뿐만 아니라 뇌기능 장애를 유발할 수도 있다.

[0003] 따라서, 최근 들어 많은 선진국에서 이들 물질의 규제를 위한 각종 제도를 도입하고 있는데, 미국, 일본의 경우 "Pollutant Release and Transfer Register(PRTR)"란 제도를 실시하여 자국 내의 환경 오염물질의 배출, 이동, 등록을 법규화하고 있으며, 유럽연합에서는 2004년부터 적용된 신화학물질관리제도(REACH system)을 통해 휘발성 유기화합물(VOCs)을 관리하고 있고, 우리 나라도 관련 법규를 통하여 휘발성 유기화합물(VOCs)을 관리하고 있으나, 유해물질 방출 농도 평가나 저감을 위한 연구나 대처 방안이 아직까지는 미흡한 실정이다.

[0004] 한편, 자동차산업에서 플라스틱 소재를 적용하기 시작한 것은 1960년대로, 오일쇼크 이후, 자동차 경량화 현상이 두드러지면서 자동차용 플라스틱 소재에 대한 관심이 높아지게 되었고, 자동차 부품에서 플라스틱이 차지하는 비율은 자동차 구성소재의 30%에 달하는 것으로 알려져 있다. 자동차용 플라스틱 소재는 자동차 범퍼와 내장재, 계기판 등에 주로 사용되고 있는데, 차종에 따라 차이는 있으나, 50 ~ 120g 정도의 플라스틱을 주로 사용하고 있는 것으로 알려져 있다. 이처럼, 자동차 경량화에 따른 플라스틱 사용이 증가하면서 자동차의 플라스틱 제품에서 발생하는 휘발성 유기화합물(VOCs)에 대한 관심이 높아지고 있다. 실제 GM은 2002년 말까지 모든 공급업체에 ISO 14000 또는 EMAS 등의 환경경영체제를 실시하도록 요구하였으며, Ford는 2003년 6월까지 납품업체의 모든 제조현장에 대하여 ISO 14000인증 획득을 요구하였다. 크라이슬러도 2000년 9월 모든 부품공급자들에게 ISO 14000 인증 획득을 의무화하겠다는 성명을 발표하고 부품업체들의 인증획득을 요구하였다. 뿐만 아니라 정부에서도 관련 법규를 정비하여 시대의 요구에 맞도록 법개정을 진행하고 있다. 2004년 5월부터 대중이용시설 등의 실내 공기질 관리법 등 환경규제에 관한 법규를 강화하고 있으며, 2007년 6월부터 당시 건설교통부는 신규 제작 자동차 실내 공기질 기준을 마련하여 자동차 실내공기에 대해서도 법으로 관리하고자 하였다. 따라서 자동차 내장재로부터 방산되는 휘발성 유기화합물(VOCs)의 제거가 절대적으로 필요하다.

[0005] 국내에서 개발된 대부분의 자동차 실내 공기 정화용 제품은 후처리제 형태를 이루고 있다. 즉 자동차 내부에 스프레이 형태로 분사하여 냄새를 제거하는 방법이며, 상용제품으로 BSONWORD 닥터포린, Bio Mist Biozone, 국제기업의 ALT-Bio 등이 있다. 미국의 General Latex and Chemical Corporation에서는 자동차 실내 공기 향상을 위해 기존의 섬유 제품이던 자동차 카펫식 매트를 TPU로 교체하였고, 일본 삼양 화성공업에서는 자체 개발한 PU 발포 방법으로 자동차 실내 공기질을 개선하고자 하였으나 실제 양산 과정에서 문제점이 발견되어 적용하지 못하고 있다. 일본 도요타 자동차의 경우, 자동차 내부에 가장 넓은 부위를 차지하는 시트 섬유 내부에 흡착제를 부착하는 방법을 시도하였고, 아우디에서는 자동차 핸들 내부에 흡착제 등을 투입하는 방법을 시도하였다. 이러한 시도는 자동차 실내에 발생되는 냄새를 일부 감소시키는 효과는 보여주었으나 장기적인 효과는 발휘하지 못한 것으로 알려져 있다. 자동차 내장용 플라스틱의 휘발성 유기화합물(VOCs) 혹은 냄새원인 물질 저감을 위한

방법으로 공정 개선 혹은 첨가물질 중 원인이 되는 원료 대체 등을 적용하고 있으나 이러한 방법은 유해성분 저감에 기술적 한계가 있으며, 많은 기술 투자비와 제품단가의 상승으로 경제적인 부담도 유발한다. 따라서 최근에는 풍부한 천연자원인 태양광을 이용한 광촉매에 의한 자동차 실내오염원 제거 기술이 많이 제안되고 있다.

[0006] 또한, 최근 지속적으로 언론에 보도된 새집증후군은 벽지, 가구, 바닥재 등과 같은 건축자재로부터 휘발성 유기화합물(VOCs) 등의 유해물질이 방산되어 실내 공기질을 떨어뜨려 신체적으로 저항성이 약한 어린이에게 심각한 해를 주고 있다. 따라서, 실내 공기질에 대한 국민적인 관심이 증대되고 있으며, 이러한 사회적 분위기는 주변 생활환경뿐만 아니라 생필품에 대해서도 쾌적하고 인체에 무해한 친환경적인 제품을 요구하고 있다. 이에 정부에서는 건축자재에서 방출되는 오염물질로 인한 건강피해를 줄이기 위해 친환경 건축자재 품질인증제를 2004년 2월부터 도입하였고, 다중이용시설 등의 실내 공기질 관리법 등의 환경규제에 관한 법규를 강화시켜 2004년 5월부터 시행하고 있다.

[0007] 이러한 관련 법률강화는 관련 건축자재 시장에 큰 영향을 미치고 있으며, 휘발성 유기 물질 등의 유해물질의 방산을 차단하는 시스템 또는 방산된 유해물질을 제거하는 효과적인 시스템 개발을 요구하고 있다.

[0008] 나아가, 섬유, 제약, 도료, 피혁, 제지 등의 산업에서 생산되는 산업폐수에는 다양한 독성 유기 오염원을 포함하고 있으며, 이러한 오염원 중 염료는 발암물질로서 인체와 환경에 매우 유해한 물질이다. 이와 같이 인체와 환경에 매우 유해한 것으로 알려진 휘발성 유기화합물(VOCs) 및 액상 염료를 처리하는 방법은 이미 다양하게 제시되어 있으나, 최근 들어 광촉매 반응 및 흡착에 의한 후처리 방법이 제안 활용되고 있다. 이를 위한 대표적인 소재로는 광촉매소재로서 이산화티타늄, 흡착소재로서는 활성탄, 숯 등을 활용하고 있으며, 이산화티타늄은 현재까지 연구된 광촉매 중에서 제조가 용이하고 안정하여 가장 많이 사용되는 광촉매 중 하나이고, 활성탄은 높은 유기물 흡착량 때문에 가장 많이 사용되는 흡착 소재 중 하나이다..

[0009] 이러한 휘발성 유기화합물(VOCs)를 제거하기 위한 촉매와 관련된 종래 기술로는 대한민국 특허공개 제2011-0073072호에 이산화티타늄 광촉매에 전자빔을 조사하여 상기 광촉매의 표면을 개질하여 가시광선 하에서 빛의 흡수 및 광활성도가 증가된 휘발성 유기화합물 제거용 촉매 개시되어 있으며, 대한민국 특허공개 제2011-0072844호에는 카본 섬유를 이용한 휘발성 유기화합물의 제거방법이 개시되어 있다.

[0010] 그러나, 상기 이산화티타늄 광촉매는 유기물 흡착율이 낮으며, 상기 활성탄은 광촉매의 활성이 나타나지 않으므로, 흡착율이 높고 휘발성 유기화합물(VOCs)에 대한 우수한 광분해 반응 효율을 나타내는 새로운 형태의 광촉매의 개발이 여전히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 1. 대한민국 특허공개 제2011-0073072호

(특허문헌 0002) 2. 대한민국 특허공개 제2011-0072844호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 따라서, 본 발명의 목적은 흡착능이 높고 유기화합물에 대한 우수한 광분해 효율을 나타내는 신규한 이산화티타늄 광촉매를 제공하는데 있다.

[0013] 본 발명의 다른 목적은 상기 이산화티타늄 광촉매의 제조방법을 제공하는데 있다.

[0014] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 이산화티타늄 광촉매를 포함하는 흡착제를 제공하는데 있다.

[0015] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 흡착제를 이용한 유기화합물 제거방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0016] 상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 티타늄 소스를 모노하이드레이트 히드라진(monohydrate hydrazine)과 반응시켜 생성되는 것을 특징으로 하는 이산화티타늄 광촉매를 제공한다.

[0017] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 티타늄 소스는 티타늄 이소프로폭사이드(titanium isopropoxide) 또는 티타늄부톡사이드(Titanium butoxide)인 것을 특징으로 한다.

[0018] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 이산화티타늄 광촉매는 나노 시트 구조인 것을 특징으로 한다.

[0019] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 이산화티타늄 광촉매는 나노 시트 구조가 상호 결합되어 형성된 매크로 채널 구조인 것을 특징으로 한다.

[0020] 또한, 본 발명은 티타늄 소스와 모노하이드레이트 히드라진(monohydrate hydrazine)을 상온에서 교반하는 단계; 상기 교반된 혼합물을 100 내지 200 에서 40 내지 50 시간 열처리하는 단계; 상기 열처리된 고상 침적물을 에탄올로 세척하는 단계; 상기 세척된 고상 침적물을 70 내지 100에서 건조시키는 단계;로 구성되는 것을 특징으로 하는 이산화티타늄 광촉매 제조방법을 제공한다.

[0021] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 티타늄 소스는 티타늄 부톡사이드(Titanium butoxide)인 것을 특징으로 한다.

[0022] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 티타늄 부톡사이드(Titanium butoxide) 5 내지 15g 대비 모노하이드레이트 히드라진(monohydrate hydrazine) 80 내지 120 ml를 혼합하여 교반하는 것을 특징으로 한다.

[0023] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 교반된 혼합물은 110 내지 170에서 열처리하는 것을 특징으로 한다.

[0024] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 이산화티타늄 광촉매를 제공한다.

[0025] 또한, 본 발명은 상기 이산화티타늄 광촉매를 포함하는 유기화합물 흡착제를 제공한다.

[0026] 또한, 본 발명은 상기 유기화합물 흡착제를 이용하는 것을 특징으로 하는 유기화합물 제거방법을 제공한다.

발명의 효과

[0027] 본 발명에 의한 매크로채널 구조를 갖는 이산화티타늄 광촉매는 유기화합물에 대한 흡착율이 높으며, 흡착된 유기화합물을 빠른 시간 내에 분해시키고, 분해 전환율 또한 99% 이상을 나타내어 유기화합물 흡착제로 유용하게 사용할 수 있을 것이다.

[0028] 또한, 본 발명은 상기와 같은 이산화티타늄 광촉매 제조방법 및 유기화합물 흡착제를 이용한 유기화합물 제거방법을 제공하여 인체와 환경에 유해한 유기화합물 분해에 유용하게 활용할 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따라 매크로채널구조 이산화티타늄 광촉매를 제조하는 방법을 나타낸 모식도이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 매크로채널구조 이산화티타늄 광촉매인 HLT-120-45의 표면 구조를 주사전자현미경 및 투과전자현미경으로 관찰한 사진이다.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 매크로채널구조 이산화티타늄 광촉매인 HLT-160-45, HLT-200-45의 표면 구조를 주사전자현미경 및 투과전자현미경으로 관찰한 사진이다.

도 4는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 매크로채널구조 이산화티타늄 광촉매의 자외선-가시광선 흡수율을 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 매크로채널구조 이산화티타늄 광촉매의 메틸렌 블루 흡착 활성을 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 매크로채널구조 이산화티타늄 광촉매의 자외선 조사에 따른 메틸렌 블루 분해 활성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 본 발명은 매크로채널 구조를 갖는 신규한 이산화티타늄 광촉매에 관한 것이다. 즉, 본 발명은 비표면적이 크고, 나노 시트 구조 및 매크로채널 구조를 갖는 이산화티타늄 광촉매를 제공하는데, 본 발명에 의한 이산환티타늄 광촉매는 도 2에 나타난 바와 같이, 이산화티타늄 나노 시트 구조가 균일하게 분포되어 있고, 이러한 나노 시트 구조가 상호 결합하여 매크로채널 구조를 형성한다. 본 발명에 의한 이산화티타늄 광촉매는 이산화티타늄

단일 성분으로 구성되어 있다.

[0031] 또한, 본 발명은 상기 이산화티타늄 광촉매의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 의한 이산화티타늄 광촉매의 제조방법은 당업계에서 통상적으로 이산화티타늄 광촉매를 제조하기 위하여 사용되는 수열합성법과 달리 물이 없는 조건에서 제조되는 특징을 가지고 있다. 즉, 티타늄 소스와 모노하이드레이트 히드라진(monohydrate hydrazine)만을 반응시켜 본 발명에 의한 이산화티타늄 광촉매를 제조할 수 있으나, 제조방법이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0032] 본 발명에서 티타늄 소스로는 티타늄 이소프로폭사이드(titanium isopropoxide, TTIP) 또는 티타늄 부톡사이드(Titanium butoxide) 등을 사용할 수 있으며, 구조 유도 물질로 세틸트리메틸암모늄(Cetyltrimethylammonium, CTAB) 등을 더 포함하여 사용할 수 있다. 그러나, 상기 티타늄 소스 및 구조 유도 물질이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0033] 본 발명에 의한 이산화티타늄 광촉매는 도 2에 나타난 바와 같이, 나노 시트 구조가 상호 결합하여 매크로채널 구조를 형성하고 있는데, 이로 인하여 비표면적이 크게 나타난다. 따라서, 도 5 및 도 6에서 확인할 수 있는 바와 같이, 본 발명에 의한 이산화티타늄 광촉매는 유기화합물인 메틸렌 블루 흡착 및 분해 실험에서 상용화된 이산화티타늄 광촉매인 P25에 비하여 훨씬 나은 메틸렌 블루 흡착 및 분해 효율을 발휘한다. 특히, 광분해 반응의 경우 99% 이상의 높은 광촉매 활성을 나타냄을 확인할 수 있었다.

[0034] 따라서, 본 발명에 의한 매크로채널 구조를 갖는 이산화티타늄 광촉매는 유기화합물 흡착제 및 유기화합물 분해용 촉매로 활용 가능할 것이다. 또한, 본 발명에 의한 매크로채널 구조를 갖는 이산화티타늄 광촉매를 유기화합물 흡착제로 활용한다면 본 발명은 효과적인 유기화합물 제거방법을 제공할 수 있을 것이다.

[0035] 이하, 실시예를 들어 본 발명에 대해서 더욱 상세하게 설명할 것이나, 하기의 실시예는 본 발명의 바람직한 실시예일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0036] **<실시예 1>**

[0037] **매크로채널 구조를 갖는 이산화 티타늄 광촉매의 제조**

[0038] 매크로채널 구조를 갖는 이산화티타늄 광촉매를 제조하기 위하여, 티타늄 소스로는 티타늄 부톡사이드(titanium n-butoxide, TBOT)를 사용하였고, 수열합성법의 물 대신 모노하이드레이트 히드라진(monohydrate hydrazine, MH, 80 wt%)을 이용하여 광촉매를 제조하였다. 상기 티타늄 부톡사이드(titanium n-butoxide, TBOT)와 모노하이드레이트 히드라진(monohydrate hydrazine, MH)은 모두 Sigma Aldrich사의 제품을 구입하여 별다른 후처리 없이 사용하였다.

[0039] 매크로채널 구조를 갖는 이산화티타늄 광촉매 제조를 위해 티타늄 부톡사이드(titanium n-butoxide, TBOT) 8.5g과 모노하이드레이트 히드라진(monohydrate hydrazine, MH) 100ml을 혼합하여 상온에서 균일하게 섞일 때까지 교반한 뒤, 다양한 온도 조건(120, 160, 200)에서 약 45시간 가량 열처리하였다. 생성된 고상 침적물을 따뜻한 에탄올로 세척하고 80에서 밤새도록 건조하였다. 제조된 매크로채널구조 이산화티타늄 광촉매를 HLT-i-45 명명하였으며, 이때, 상기 HLT-i-45에서 i는 열처리한 온도를 나타낸다.

[0040] **<실시예 2>**

[0041] **본 발명에 의한 매크로채널 구조를 갖는 이산화 티타늄 광촉매의 특성 분석**

[0042] **<2-1> 표면 구조 분석**

[0043] 상기 실시예 1에 의해 제조된 HLT-120-45, HLT-160-45, HLT-200-45에 대한 표면 구조를 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 측정하고 그 결과를 도 2 및 도 3에 나타내었다.

[0044] 우선, HLT-120-45의 경우 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM) 사진을 통하여 매크로채널 구조를 확인할 수 있었으며(도 2(a), 도 2(b)), 상기 매크로채널 구조는 카드로 만든 구조물(house-of-cards)과 같은 티탄

산염 시트 구조(titanate sheets)가 상호 연결되어 생성된 것을 확인할 수 있었다(도 2(c)).

[0045] 한편, HLT-160-45의 경우 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM)을 통하여 관찰해 본 결과 매크로채널 구조가 확인되지 않았으며(도 3(a)), 나노 시트의 판상 구조는 일부 유지되고 있음을 확인할 수 있었다(도 3(b)).

[0046] 반면, HLT-200-45의 경우에는 매크로채널 구조도 완전히 붕괴되어 있을 뿐만 아니라(도 3(d)) , 기본 기조도 나노 시트 구조가 아닌 다이아몬드 형태로 이루어져 있음을 확인할 수 있었다(도 3(e)).

[0047] 본 발명자들은 상기와 같은 HLT-120-45, HLT-160-45, HLT-200-45의 구조적 차이가 이산화티타늄 광촉매의 비표면적에 지대한 영향을 미치고 광촉매의 활성과 직접적인 상관관계가 있을 것으로 예상하였다.

[0048] **<2-2> 본 발명에 의한 이산화티타늄 광촉매의 자외선-가시광선 확산 반사(UV-Vis Diffuse-Reflectance) 분석**

[0049] 상기 실시예 1에 의해 제조된 HLT-120-45, HLT-160-45, HLT-200-45에 대한 자외선-가시광선 확산 반사에 대해 분석 결과는 도 4에 나타내었다. 자외선-가시광선 분석 실험은 독일의 Analytikjena사의 SPECORD 210 Plus 모델을 이용하여 수행하였다.

[0050] 우선 흡광도를 관찰해 본 결과, 나노 시트 판상 구조를 가지는 HLT-120-45, HLT-160-45는 260nm 부근에서 급격한 피크가 나타났으나, 다이아몬드 구조를 가지는 HLT-200-45는 300nm 부근에서 완만한 피크가 나타남을 확인할 수 있었다(도 4(a)).

[0051] 또한, HLT-120-45, HLT-160-45, HLT-200-45에 대한 자외선-가시광선 확산 반사 분석을 통해 밴드 갭 에너지를 계산할 수 있었는데, 밴드 갭 에너지는 각각 3.07eV, 2.98eV, 5.63eV임을 확인할 수 있었다(도 4(b)).

[0052] 따라서, 본 발명자들은 나노 시트 구조를 가지고 있는 HLT-120-45 및 HLT-160-45의 경우 낮은 파장의 빛에 대한 흡수율이 높고, 낮은 밴드 갭 에너지를 가지고 있어 다이아몬드 구조를 가지는 HLT-200-45 및 종래 이산화티타늄 광촉매에 비하여 더 나은 광반응성을 나타낼 수 있음을 예상할 수 있었다.

[0053] **<실험예 1>**

[0054] **본 발명에 의한 이산화티타늄 광촉매의 흡착 특성 비교**

[0055] 본 발명자들은 본 발명에 의한 이산화티타늄 광촉매의 흡착 특성을 알아보기 위하여, 질소 흡탈착 성능을 측정하여 보았다.

[0056] 이를 위하여 실시예 1에서 제조된 HLT-120-45, HLT-160-45, HLT-200-45를 각각 473K에서 2시간 동안 탈수시킨 후, 상기 탈수된 HLT-120-45, HLT-160-45, HLT-200-45을 77K에서 질소와 반응시켜 질소 흡탈착 성능을 실험하여 상기 광촉매의 비표면적, 총 기공 부피 및 기공 직경을 측정하여 보았다.

표 1

[0057]

구분	비표면적 (m^2/g)	총 기공 부피 (cm^3/g)	기공 직경 (nm)
HLT-120-45	494.80	0.9699	5.76
HLT-160-45	397.89	1.2135	9.27
HLT-200-45	24.21	0.2033	29.74

[0058] 그 결과 상기 표1에 나타난 바와 같이, 나노시트 판상 구조를 가지는 HLT-120-45와 HLT-160-45의 경우 매우 높은 비표면적을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 한편, HLT-120-45의 경우 높은 비표면적 뿐만 아니라 매크로채널 구조를 함께 가지고 있어 유기오염물의 확산과 구조 저항에 보다 나은 활성을 나타낼 수 있을 것으로 예상된다.

[0059] **<실험예 2>**

[0060] **본 발명에 의한 이산화티타늄 광촉매의 활성 비교**

[0061] 본 발명자들은 본 발명에 의한 이산화티타늄 광촉매의 특성을 파악하고자 메틸렌 블루의 흡착 정도 및 광분해 속도를 측정하였다. 실험의 객관성을 부여하기 위하여 상업적으로 시판중에 있는 광촉매인 P25를 구입하여 양성 대조구로 활용하여 비교 실험하여 보았다.

[0062] **<2-1> 본 발명에 의한 이산화티타늄 광촉매의 메틸렌 블루 흡착 활성 비교**

[0063] 본 발명에 의한 이산화티타늄 광촉매의 메틸렌 블루 흡착 활성을 비교하기 위하여 액상의 메틸렌 블루를 HLT-120-45, HLT-160-45, HLT-200-45 및 P25의 광촉매에 노출시키면서 상기 광촉매에 흡착되는 정도를 측정하여 보았다. 광촉매 10mg을 메틸렌 블루 초기 농도 3×10^{-5}M 인 100ml 수용액에 넣고 90분 동안 흡착시켰다. 실험 중간에 용액을 샘플링하고, 샘플 용액에 있는 메틸렌 블루의 농도를 자외선-가시광선 흡수 분광기(Specta Max® Plus 384)로 측정하였다. 초기농도 대비 농도 변화값으로 제거 효율을 계산하고, 흡착된 메틸렌 블루 값 대비 사용 촉매 양의 비로 평형 흡착용량을 계산하였다.

표 2

[0064]

구분	제거 효율 X_{Ads}(%)	평형 흡착 용량 q_e(mg/g_{cat})
P25	16.3	18.8
HLT-120-45	86.4	88.1
HLT-160-45	71.3	75.6
HLT-200-45	44.3	49.1

[0065] 그 결과, 표 2 및 도 5에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 의한 이산화티타늄 광촉매인 HLT-120-45, HLT-160-45, HLT-200-45 모두 상용 광촉매인 P25에 비하여 메틸렌 블루 제거 효율 및 평형 흡착 용량이 현저히 높기 나타남을 확인할 수 있었다. 한편, 본 발명에 의한 이산화티타늄 광촉매인 HLT-120-45, HLT-160-45, HLT-200-45 중에서는 HLT-120-45가 가장 우수한 메틸렌 블루 제거 효율 및 평형 흡착 용량을 나타낸었는데, 이는 HLT-120-45의 나노 시트 구조에 의한 높은 비표면적과 매크로채널 구조에 의해 기인하는 것으로 판단되었다. 따라서, 본 발명에 의한 매크로채널 구조를 갖는 이산화티타늄 광촉매는 유기화합물의 흡착제로 유용하게 활용가능하고, 특히 공기 및 폐수 등의 오염물질 분해에 유용하게 사용될 수 있을 것이다.

[0066] **<2-2> 본 발명에 의한 이산화티타늄 광촉매의 메틸렌 블루 분해 활성 비교**

[0067] 본 발명에 의한 이산화티타늄 광촉매의 메틸렌 블루 흡착 활성을 비교하기 위하여 상기 메틸렌 블루가 흡착된 HLT-120-45, HLT-160-45, HLT-200-45 및 P25의 광촉매에 자외선을 조사하며 상기 광촉매 표면에서 메틸렌 블루의 광분해 속도를 측정하여 보았다. 광촉매 10 mg을 메틸렌 블루 초기농도 3 x 10^{-5}M 인 100 ml 수용액에 넣고 90분 동안 흡착시킨 후, 광램프를 조사하여 메틸렌 블루 광분해 반응 속도를 측정하였다. 이 때, 사용된 광원은 Oriel 300 W이며, 실험 중간에 채취한 샘플 용액의 메틸렌 블루 농도를 자외선-가시광선 흡수 분광기 (Specta MaxPlus 384)로 측정하였다. 반응 초기농도 대비 농도 변화값으로 분해 전환율을 계산하고, 겉보기속도 상수는 아래식에 의해 계산되었다.

[0068]
$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kKt = -k_{app}\,t$$

표 3

[0069]

구분	메틸렌 블루 분해 전환율 X_{UV}(%)	겉보기 속도 상수 $k_{app}\times10^{3}$(1/min)
P25	89.47	54.81
HLT-120-45	99.78	152.9
HLT-160-45	99.28	116.0
HLT-200-45	70.44	30.77

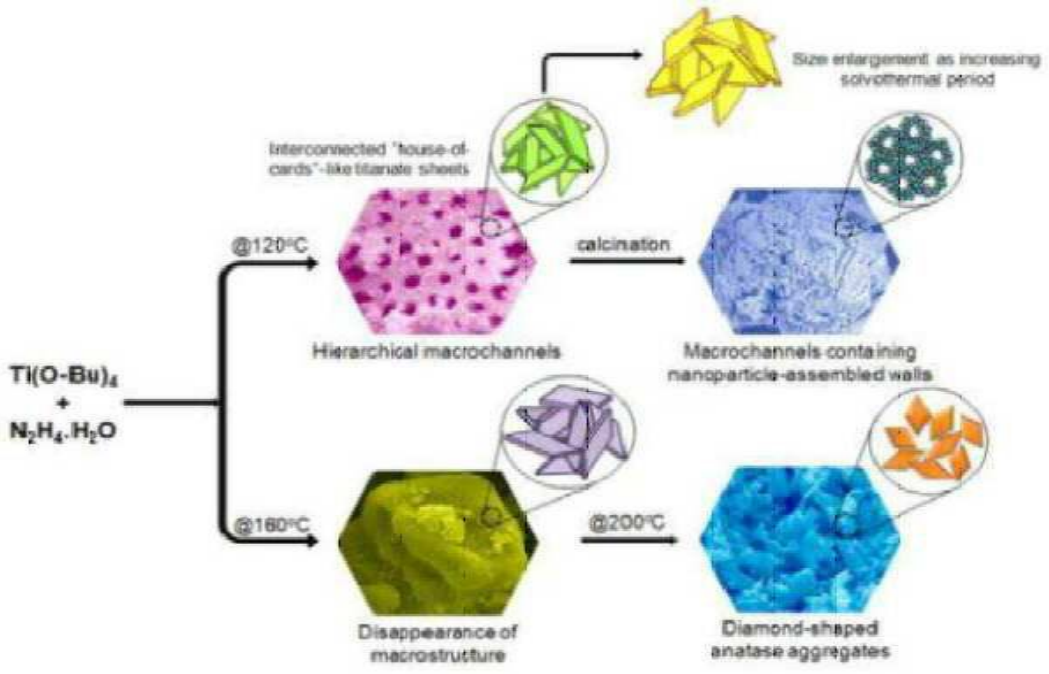
[0070] 그 결과, 표 3 및 도 6에 나타낸 바와 같이 이산화티타늄 광촉매에 흡착된 메틸렌 블루 흡착량은 자외선 조사 5분 후 급격히 감소하는 것으로 나타나, 메틸렌 블루가 매우 빠른 속도로 분해됨을 확인할 수 있었다. 한편, 본 발명에 의한 이산화티타늄 광촉매 중 HLT-120-45 및 HLT-160-45는 메틸렌 블루의 분해 전환율이 99% 이상으로 확인되었는데, 이는 상용화된 광촉매인 P25가 나타내는 메틸렌 블루의 분해 전환율인 89% 보다 현저히 높은 값으로, 상용화된 광촉매인 P25에 비해 훨씬 좋은 광촉매 활성을 나타냄을 확인할 수 있었다. 이는 본 발명에 의한 이산화티타늄 광촉매가 나토 시트 구조 및 매크로채널 구조에 기인하는 것으로 예상된다.

[0071] 상기와 같은 실험 결과들을 종합하여 볼 때, 본 발명에 의한 이산화티타늄 광촉매는 상용화된 광촉매 보다도 훨씬 나은 유기화합물에 대한 흡착 효율을 나타내며, 흡착된 유기화합물을 빠른 속도로 분해하여 99% 이상의 높은 분해 전환율을 나타내는바, 유기화합물 흡착제 및 유기화합물 분해용 물질로 유용하게 활용 가능함을 확인할 수 있었다.

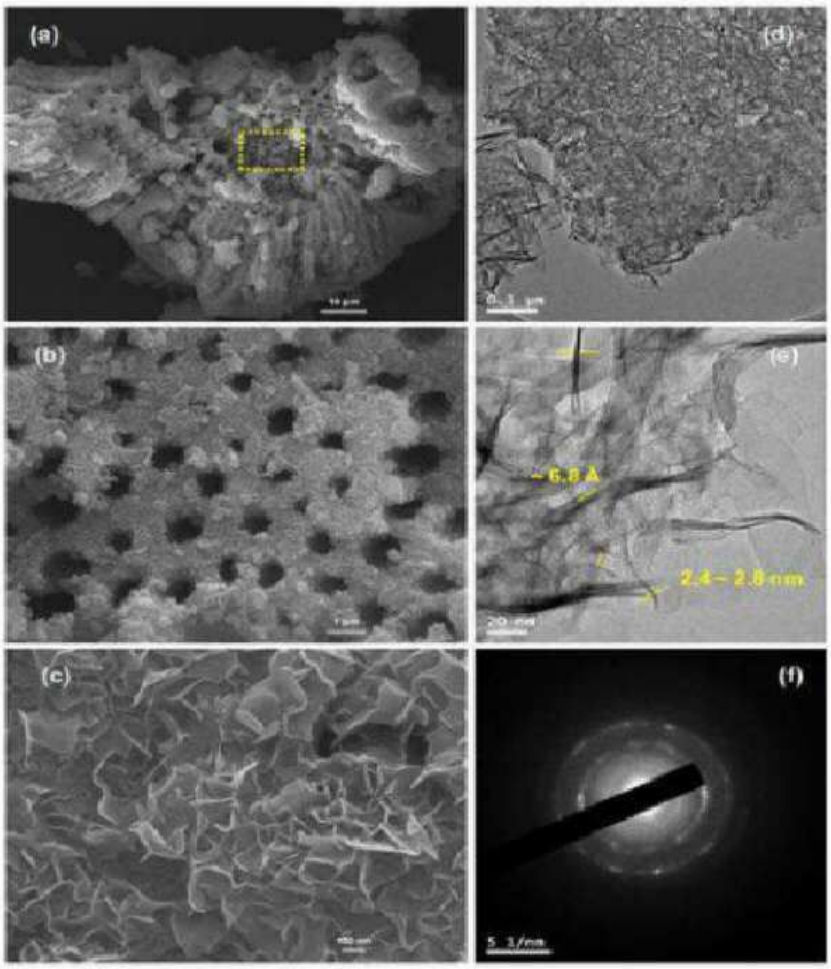
[0072] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

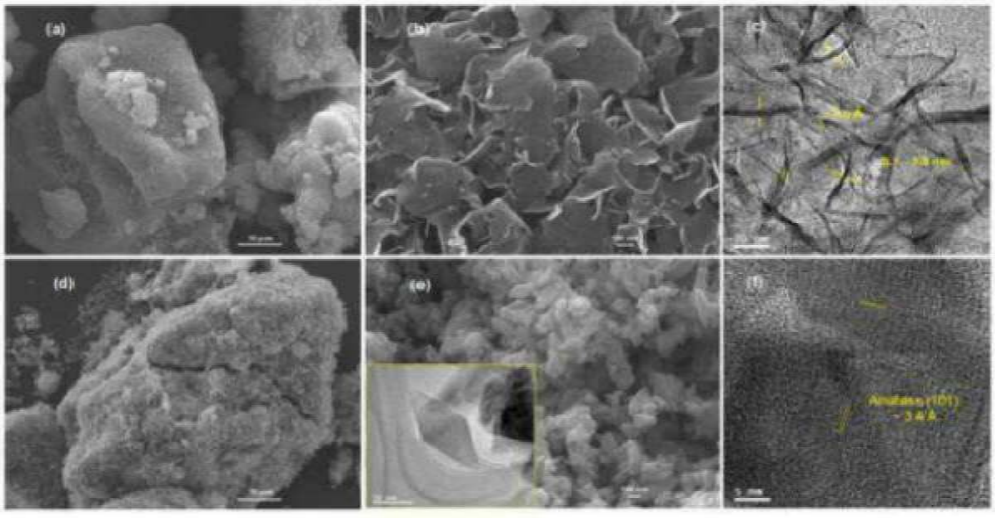
도면1



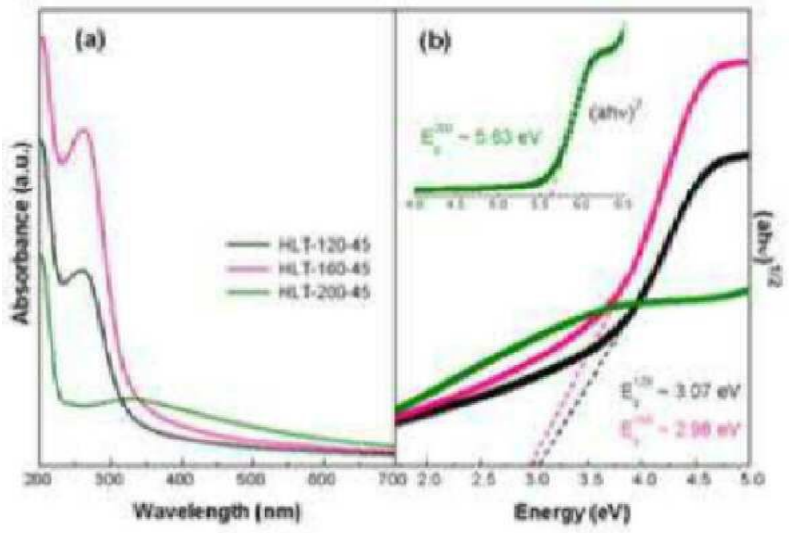
도면2



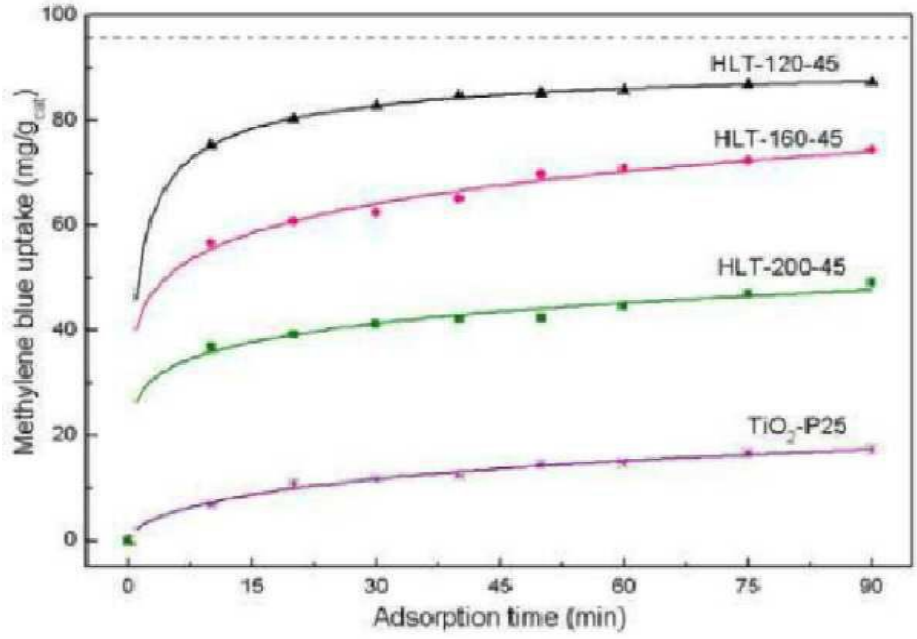
도면3



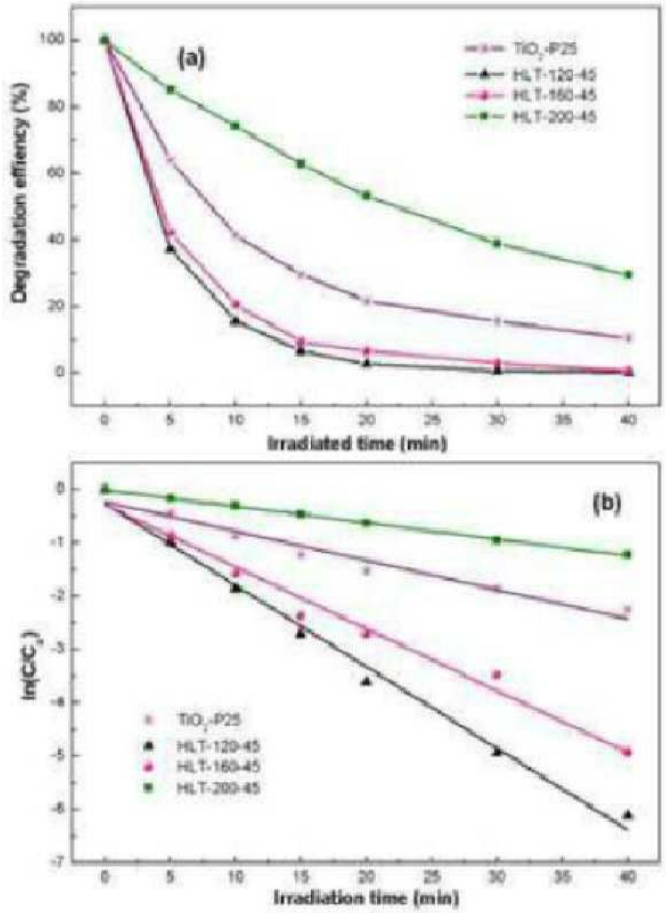
도면4


(a)
(b)
Absorbance (a.u.)
HLT-120-45
HLT-160-45
HLT-200-45
Wavelength (nm)
Energy (eV)
(ahν)^2
3.07 eV

도면5


Methylene blue uptake (mg/g_cat)
HLT-120-45
HLT-160-45
HLT-200-45
TiO2-P25
Adsorption time (min)

도면6


(a)
Degradation effiency (%)
Irradiated time (min)
TiO2-P25
HLT-120-45
HLT-160-45
HLT-200-45
(b)
ln(C/C0)
Irradiation time (min)
TiO2-P25
HLT-120-45
HLT-160-45
HLT-200-45