



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년05월30일
(11) 등록번호 10-1862989
(24) 등록일자 2018년05월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 35/00 (2006.01) B01J 21/06 (2006.01)
B01J 23/745 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) C02F 1/28 (2006.01)

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

(21) 출원번호 10-2017-0055029

(22) 출원일자 2017년04월28일

심사청구일자 2017년04월28일

(56) 선행기술조사문헌

Li YouJi 외 4, Preparation of TiO₂/activated carbon with Fe ions doping photocatalyst and its application to photocatalytic degradation of reactive brilliant red K2G, Sci. China Ser. B-Chem, Vol.52, No
KR1020170043952 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

울산대학교 산학협력단

울산광역시 남구 대학로 93(무거동)

(72) 발명자

이병규

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

이지트쿠마르

울산광역시 남구 대학로 93 (무거동, 울산대학교)

(74) 대리인

특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 13 항

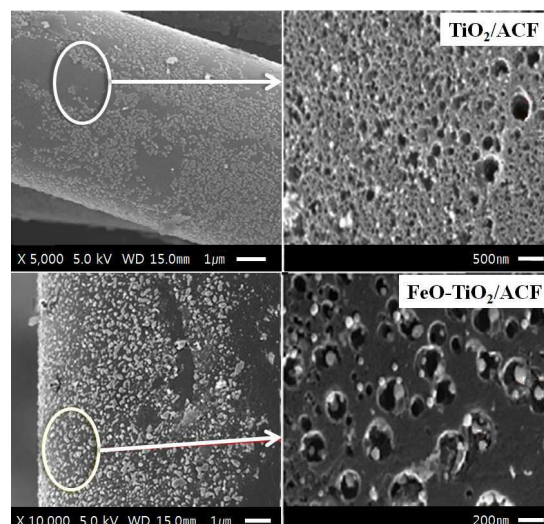
심사관 : 서대중

(54) 발명의 명칭 이산화티타늄이 분산된 활성 탄소 섬유를 포함하는 광촉매 및 이를 이용한 수처리 방법

(57) 요약

본 발명은 광촉매 및 이를 이용한 수처리 방법에 관한 것으로, 상기 광촉매는 산화철이 도핑된 이산화티타늄이 기공 내부 및 표면에 화학적으로 결합된 다공성 구조의 활성 탄소 섬유를 포함하여 활성 탄소 섬유와 이산화티타늄간의 접착력이 우수하여 내구성이 뛰어날 뿐만 아니라 UV 영역은 물론 가시광 영역에서도 높은 광촉매 활성을 나타내므로 수처리용 광촉매 소재로 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 23/745 (2013.01)

B01J 35/0006 (2013.01)

B01J 37/0201 (2013.01)

B01J 37/0215 (2013.01)

B01J 37/08 (2013.01)

C02F 1/281 (2013.01)

C02F 2305/10 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1425103057

부처명 중소기업청

연구관리전문기관 중소기업기술정보진흥원

연구사업명 산학협력기술개발

연구과제명 금속산화물이 도핑된 활성탄 섬유를 이용한 수중 페놀류 및 휘발성유기화합물 질 제거

기 여 율 1/1

주관기관 울산대학교 산학협력단

연구기간 2016.05.01 ~ 2017.04.30

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

다공성 구조의 활성 탄소 섬유; 및

상기 활성 탄소 섬유의 기공 내부 및 표면에 분산되고, 산화철이 도핑된 이산화티타늄을 포함하고,

상기 이산화티타늄은 활성 탄소 섬유와 화학적으로 결합되어 고정되며,

상기 산화철은 FeO이고,

XPS 측정 시 $712.2 \pm 1\text{eV}$ 및 $726.2 \pm 1\text{eV}$ 의 피크를 나타내는 광측매.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

밴드갭이 400 nm 내지 800 nm의 파장 범위에서, 2.8 내지 3.0 eV인 것을 특징으로 하는 광측매.

청구항 5

제1항에 있어서,

탄소 35 내지 60 중량부,

산소 35 내지 43 중량부,

티타늄 4 내지 15 중량부, 및

철 1 내지 7 중량부를 포함하는 광측매.

청구항 6

산화철이 도핑된 이산화티타늄을 포함하는 분산액에 활성 탄소 섬유를 침지하여 산화철이 도핑된 이산화티타늄이 표면과 기공 내부에 형성된 활성 탄소 섬유를 얻는 단계; 및

산화철이 도핑된 이산화티타늄이 표면과 기공 내부에 형성된 활성 탄소 섬유를 비활성 가스 분위기 하에서 열처리하는 단계를 포함하는 제1항에 따른 광측매의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

열처리는 300℃ 내지 600℃의 온도 범위에서 수행되는 광촉매의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

열처리 시간은 10분 내지 200분인 것을 특징으로 하는 광촉매의 제조방법.

청구항 9

산화철이 도핑된 이산화티타늄이 기공 내부 및 표면에 분산된 다공성 구조의 활성 탄소 섬유를 포함하는 광촉매와, 수용액을 접촉시켜 수용액의 유기 화합물을 제1항에 따른 광촉매에 흡착시키는 단계; 및

유기 화합물이 흡착된 광촉매에 광 조사하여 유기 화합물을 광분해하는 단계를 포함하고,

상기 광은 200 내지 800 nm의 파장을 갖는 것을 특징으로 하는 수처리 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

유기 화합물을 함유하는 수용액의 pH는, 3 내지 7인 것을 특징으로 하는 수처리 방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

광촉매의 유기 화합물 평균 제거용량은 $30 \pm 2^\circ\text{C}$, pH 6 ± 0.5 및 400 내지 800 nm의 광 조사 조건에서 140 mg/g 내지 160 mg/g 인 것을 특징으로 하는 수처리 방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

광촉매의 평균 흡착량은 $30 \pm 2^\circ\text{C}$ 에서 15mg/g 내지 50 mg/g 인 것을 특징으로 하는 수처리 방법.

청구항 13

제9항에 있어서,

광분해하는 단계 이후에,

광촉매에 열을 가하여 광촉매를 재생하는 열처리 단계를 더 포함하는 수처리 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

열처리는 100 내지 300℃의 온도 범위에서 수행되는 것을 특징으로 하는 수처리 방법.

청구항 15

유기 화합물을 함유하는 수용액이 주입되는 주입구;

상기 주입구로부터 주입된 수용액의 유기 화합물을 흡착시키고, 제1항에 따른 광촉매를 포함하는 여과부;

상기 여과부를 통과하여 유기 화합물이 제거된 수용액이 배출되는 배출구; 및

여과부에 빛을 조사하는 램프를 포함하는 수처리 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이산화티타늄이 분산된 활성 탄소 섬유를 포함하는 광촉매 및 이를 이용한 수처리 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 이산화티타늄(TiO_2) 광촉매는 표면에 자외선이 조사되면 수산화 라디칼($\text{OH}\cdot$)을 생성시키는데, 이 라디칼은 물속의 유해물질을 인체에 무해한 물과 이산화탄소로 완전히 분해하여 독성 유기 화합물을 제거하는데 아주 효과적인 물질로 알려져 있다. 구체적으로, 상기 광촉매는 일정한 영역의 에너지가 가해지면 전도대(Conduction Band)에는 전자[e^- , electron]들이 형성되게 되고 가전자대(Valence Band)에는 정공[h^+ , electron hole]이 형성되게 된다. 여기서, 상기 정공(h^+)이 물과 반응해서 수산화 라디칼($\text{OH}\cdot$)을 생성하고, 반대가 되는 환원반응에서는 공기 중 산소의 환원이 일어나 슈퍼 옥사이드 음이온($\text{O}_2^{\cdot-}$), 2종의 활성산소를 생성한다. 특히, 수산화 라디칼($\text{OH}\cdot$)은 높은 산화, 환원전위를 가지고 있기 때문에 NO_x , SO_x , 휘발성 유기화합물(VOCs) 및 각종 악취정화에 탁월하고 축산폐수, 오수, 공장폐수의 BOD, 색도 및 난분해성 오염물질, 환경호르몬 등을 제거할 뿐만 아니라 병원성 대장균, 황색포도구균, 0-157 등 각종 병원균과 박테리아를 99% 이상 살균할 수 있다.

[0004] 이와 같이 이산화티타늄 광촉매는 우수한 광촉매적 성질을 가지고 있으면서도 상대적으로 합성하기 쉬워 이에 관한 많은 연구가 진행되어왔다. 그러나, 이러한 이산화티타늄 광촉매는 그 크기가 약 $0.1 \mu\text{m}$ 이하로 매우 작아 연속흐름식 수처리 반응기로 제작하였을 경우 고정하기 어렵고 수처리 후 이를 회수하기 위해서는 멤브레인과의 같은 분리막을 사용해야 될 뿐만 아니라 사용된 분리막 표면에 축적되어 막의 수명을 단축시키는 결과를 가져오므로 전체적인 수처리 시스템의 제거효율을 저하시키는 한계가 있다.

[0005] 이러한 문제를 해결하기 위하여 최근 이산화티타늄 광촉매를 고분자 섬유 표면에 코팅시키는 기술들이 개발된 바 있다. 그러나, 상기 기술들과 같이 고분자 섬유 표면에 코팅된 이산화티타늄은 부착력이 약해 수처리 과정에서 쉽게 박리되므로 내구성이 낮은 한계가 있다.

[0006] 따라서, 광촉매의 고정이 용이하고, 이산화티타늄 광촉매의 손실이나 멤브레인 등의 분리막의 사용 없이 효율적으로 수처리가 가능할 뿐만 아니라, UV 영역은 물론 가시광 영역에서도 광촉매 활성을 높고, 내구성이 뛰어나 사용수명이 우수한 광촉매 소재의 개발이 절실히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 미국 등록특허 제5,462,674호

비특허문헌

[0009] (비특허문헌 0001) Textile Science and Engineering, Vol. 42, No. 4, 2005, pp.235~240

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 광촉매의 고정성이 용이하고, 이산화티타늄 광촉매의 손실이나 멤브레인 등의 분리막의 사용 없이 효율적으로 수처리가 가능할 뿐만 아니라, UV 영역은 물론 가시광 영역에서도 광촉매 활성을 높고, 내구성이 뛰어나 사용수명이 우수한 광촉매 소재 및 이를 이용한 수처리 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 과제를 해결하기 위하여,
 [0013] 본 발명은 일실시예에서,
 [0014] 다공성 구조의 활성 탄소 섬유; 및
 [0015] 상기 활성 탄소 섬유의 기공 내부 및 표면에 분산되고, 산화철이 도핑된 이산화티타늄을 포함하는 광촉매를 제공한다.
 [0017] 또한, 본 발명은 일실시예에서,
 [0018] 산화철이 도핑된 이산화티타늄을 포함하는 분산액에 활성 탄소 섬유를 침지하여 산화철이 도핑된 이산화티타늄이 표면과 기공 내부에 형성된 활성 탄소 섬유를 얻는 단계; 및
 [0019] 산화철이 도핑된 이산화티타늄이 표면과 기공 내부에 형성된 활성 탄소 섬유를 열처리하는 단계를 포함하는 광촉매의 제조방법을 제공한다.
 [0021] 나아가, 본 발명은 일실시예에서,
 [0022] 산화철이 도핑된 이산화티타늄이 기공 내부 및 표면에 분산된 다공성 구조의 활성 탄소 섬유를 포함하는 광촉매와, 수용액을 접촉시켜 수용액의 유기 화합물을 광촉매에 흡착시키는 단계; 및
 [0023] 유기 화합물이 흡착된 광촉매에 광 조사하여 유기 화합물을 광분해하는 단계를 포함하고,
 [0024] 상기 광은 200 내지 800 nm의 파장을 갖는 것을 특징으로 하는 수처리 방법을 제공한다.
 [0026] 또한, 본 발명은 일실시예에서,
 [0027] 유기 화합물을 함유하는 수용액이 주입되는 주입구;
 [0028] 상기 주입구로부터 주입된 수용액의 유기 화합물을 흡착시키고, 상기 광촉매를 포함하는 여과부;
 [0029] 상기 여과부를 통과하여 유기 화합물이 제거된 수용액이 배출되는 배출구; 및
 [0030] 여과부에 빛을 조사하는 램프를 포함하는 수처리 장치를 제공한다.

발명의 효과

[0032] 본 발명에 따른 광촉매는 산화철이 도핑된 이산화티타늄이 기공 내부 및 표면에 물리·화학적으로 결합되어 고정된 다공성 구조의 활성 탄소 섬유를 포함하여 광촉매의 고정성이 용이하고 활성 탄소 섬유와 이산화티타늄간의 접촉력이 우수하여 내구성이 뛰어날 뿐만 아니라 UV 영역은 물론 가시광 영역에서도 높은 광촉매 활성을 나타내므로 수처리용 광촉매 소재로 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0034] 도 1은 활성 탄소 섬유(ACF) 및 광촉매 종류별 주사전자현미경(SEM) 분석 결과를 도시한 이미지이다.
 도 2는 활성 탄소 섬유(ACF) 및 광촉매 종류별 에너지 분산 X선 분광(EXD)을 도시한 그래프이다.
 도 3은 활성 탄소 섬유(ACF) 및 광촉매 종류별 X선 회절(XRD)을 도시한 그래프이다.
 도 4는 활성 탄소 섬유(ACF) 및 광촉매 종류별 X선 에너지 분광(XPS)을 도시한 그래프이다.
 도 5는 활성 탄소 섬유(ACF) 및 광촉매 종류별 광 흡수율 및 밴드갭 에너지를 도시한 그래프이다: 이때, (a)는 활성 탄소 섬유(ACF)의 광흡수율을 나타낸 그래프이고, (b)는 광촉매 종류별 흡광도를 나타낸 그래프이며, (c)는 광촉매 종류별 밴드갭 에너지를 나타낸 그래프이다.
 도 6은 수중에 존재하는 페놀의 광분해 시 광촉매 종류별 시간에 따른 페놀의 농도 변화율을 도시한

그래프이다.

도 7은 광촉매 종류별 광분해 시 평형 등은 데이터(equilibrium isotherm data)를 도시한 그래프이다: 이때, (a)는 랭뮤어(Langmuir)법에 의해 도출된 결과이고, (b)는 프로인틀리히(Freundlich)법에 의해 도출된 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.
- [0036] 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.
- [0037] 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.
- [0038] 또한, 본 발명에서 첨부된 도면은 설명의 편의를 위하여 확대 또는 축소하여 도시된 것으로 이해되어야 한다.
- [0040] 본 발명에서, 활성 탄소 섬유(activated carbon fiber, ACF)란, 섬유(fiber) 형태를 갖는 탄소 재료로서 표면에 카보닐기(-C(O)-)나 카르복실기(-COOH)를 일부 포함하므로 탄소 원자(C)와 산소 원자(O)로 구성되며, 구조적으로는 길이가 얇고 평균 직경이 약 1 내지 2nm인 기공을 포함하여 비표면적이 큰 특징을 가질 수 있다. 활성 탄소 섬유는 섬유 자체를 사용하거나 압축, 편직 등의 성형을 거친 성형물의 형태로 사용할 수 있다.
- [0042] 본 발명은 광촉매 및 이를 이용한 수처리 방법에 관한 것이다.
- [0043] 이산화티타늄(TiO₂) 광촉매는 표면에 자외선이 조사되면 수산화 라디칼(OH·)을 생성시키는데, 이 라디칼은 물속의 유해물질을 인체에 무해한 물과 이산화탄소로 완전히 분해하여 독성 유기 화합물을 제거하는데 아주 효과적인 물질로 알려져 있어 이에 관한 연구가 활발히 진행되어왔다. 그러나, 이러한 이산화티타늄 광촉매는 그 크기가 약 0.1 μm 이하로 매우 작아 연속흐름식 수처리 반응기로 제작하였을 경우 고정이 어렵고, 수처리 후 이를 회수하기 위해서는 멤브레인과 같은 분리막을 사용해야 될 뿐만 아니라 사용된 분리막 표면에 축적되어 막의 수명을 단축시키는 결과를 가져오므로 전체적인 수처리 시스템의 제거효율을 저하시키는 한계가 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 최근 이산화티타늄 광촉매를 고분자 섬유 표면에 코팅시키는 기술들이 개발된 바 있다. 그러나, 상기 기술들과 같이 고분자 섬유 표면에 코팅된 이산화티타늄은 부착력이 약해 수처리 과정에서 쉽게 박리되므로 내구성이 낮은 한계가 있다.
- [0044] 이에, 본 발명은 이산화티타늄이 표면 및 기공 내부에 분산된 활성 탄소 섬유를 포함하는 광촉매 및 이를 이용한 수처리 방법을 제공한다.
- [0045] 본 발명에 따른 광촉매는 산화철이 도핑된 이산화티타늄이 기공 내부 및 표면에 화학적으로 결합되어 고정된 다공성 구조의 활성 탄소 섬유를 포함하여 광촉매의 고정이 용이하고 활성 탄소 섬유와 이산화티타늄 간의 접착력이 우수하여 내구성이 뛰어나 뿐만 아니라 UV 영역은 물론 가시광 영역에서도 높은 광촉매 활성을 나타내므로 수처리용 광촉매 소재로 유용하게 사용될 수 있다.
- [0047] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0049] 광촉매
- [0050] 본 발명은 일 실시예에서,
- [0051] 다공성 구조의 활성 탄소 섬유; 및
- [0052] 상기 활성 탄소 섬유의 기공 내부 및 표면에 분산되고, 산화철이 도핑된 이산화티타늄을 포함하는 광촉매를 제공한다.
- [0053] 본 발명에 따른 광촉매는 다공성 구조를 갖는 활성 탄소 섬유(activated carbon fiber, ACF)를 지지체로서 포함하고, 상기 활성 탄소 섬유(ACF)의 표면 및 기공 내부에 산화철로 도핑된 이산화티타늄이 분산된 구조를 가질 수 있다. 구체적으로 활성 탄소 섬유의 표면과 평균 직경이 약 50 내지 300nm의 기공에는 평균 직경이 10 내지

200nm, 구체적으로는 50 내지 200nm, 100 내지 200nm, 10 내지 100nm, 10 내지 50nm, 50 내지 150nm 또는 50 내지 100nm인 이산화티타늄 입자가 분산된 구조를 가질 수 있다. 여기서, 상기 이산화티타늄은 도핑된 산화철과 화학적으로 결합되어 산화철의 철 원자(Fe)와 이산화티타늄의 티타늄 원자(Ti) 사이에 산소 원자(O)를 공유하는 화학적 결합(Ti-O-Fe)을 포함할 수 있고, 이러한 철 원자(Fe)와의 화학적 결합으로 인해 광촉매의 광-발생 전자(photo-generated electrons)의 이동효율을 향상시켜 광촉매의 활성을 증대시킬 수 있다. 또한, 이산화티타늄은 활성 탄소 섬유(ACF)의 표면 및 기공 내부에 분산된 형태를 갖되 활성 탄소 섬유(ACF)의 탄소 원자(C)와 산소 원자(O)를 공유하는 화학적 결합(Fe-O-Ti-O-C, 및/또는 Fe-O(-C)-Ti)을 포함할 수 있다. 이산화티타늄은 탄소 원자(C)와 산소 원자(O)를 공유하는 이러한 화학적 결합을 이룸으로써 이산화티타늄(TiO₂)과 활성 탄소 섬유(ACF)간의 접착력을 향상시켜 내구성을 개선할 수 있고 보다 많은 전자 및 정공을 형성할 수 있으므로 광촉매 활성을 증가시킬 수 있다.

[0054] 이때, 상기 산화철, 이산화티타늄 및 활성 탄소 섬유를 구성성분으로 포함하되, 활성 탄소 섬유를 주성분으로 포함할 수 있다. 하나의 예로서, 상기 광촉매는 탄소 35 내지 60 중량부, 산소 35 내지 43 중량부, 티타늄 4 내지 15 중량부, 및 철 1 내지 7 중량부를 포함할 수 있고, 구체적으로는 탄소 44 내지 55 중량부, 산소 36 내지 40 중량부, 티타늄 6 내지 10 중량부 및 철 3 내지 6 중량부를 포함 할 수 있다.

[0055] 본 발명에 따른 광촉매는 다공성 구조의 활성 탄소 섬유를 지지체로 포함하므로 높은 표면적을 가질 수 있으므로 이를 수처리용 광촉매로 이용할 경우 광이 조사되지 않는 조건에서도 수중에 잔류하는 오염물을 표면에 흡착시켜 제거할 수 있다. 이때, 상기 광촉매의 평균 BET 비표면적은 90 내지 200m²/g일 수 있고, 구체적으로는 90 내지 180m²/g, 90 내지 160m²/g, 90 내지 140m²/g, 90 내지 120m²/g, 95 내지 200m²/g, 100 내지 200m²/g, 120 내지 200m²/g, 140 내지 200m²/g, 150 내지 200m²/g, 100 내지 180m²/g, 100 내지 160m²/g, 120 내지 150m²/g, 90 내지 110m²/g, 또는 150 내지 170 m²/g일 수 있다.

[0056] 또한, 본 발명에 따른 광촉매는 이산화티타늄에 도핑된 산화철로서 하나의 산소 원자(O)에 철 원자(Fe)가 결합된 산화제1철(FeO)을 포함할 수 있다. 본 발명은 이산화티타늄에 도핑된 산화철로서 산화제1철(FeO)을 포함함으로써 삼산화제2철(Fe₂O₃)을 포함한 경우와 달리 밴드갭이 낮아 가시광 영역에서 보다 높은 광촉매 활성을 나타낼 수 있다.

[0057] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 광촉매는 400 nm 내지 800 nm의 파장 범위에서 2.8 내지 3.0 eV의 밴드갭을 가질 수 있으며, 구체적으로는 2.8 내지 2.95 eV; 2.85 내지 3.0 eV; 2.85 내지 2.95 eV; 2.85 내지 2.92 eV; 2.87 내지 2.95 eV; 또는 2.87 내지 2.92 eV일 수 있다. 광촉매에 의한 광반응은 가전자대(valence band)에서 전도대(conduction band)로 전자를 여기시켜 전도대에는 전자를 형성하고, 가전자대에는 정공을 형성한다. 여기서, 형성된 전자와 정공이 광촉매의 표면으로 확산되어 산화환원 반응에 참여함으로써 수중 내에 잔류하는 오염물을 분해시킬 수 있는데, 본 발명의 광촉매는 가전자대와 전도대의 사이 간격, 즉 밴드갭을 상기 범위로 줄임으로써 가시광선에서도 높은 효율로 광반응을 수행할 수 있는 이점이 있다.

[0059] 광촉매의 제조방법

[0060] 또한, 본 발명은 일실시예에서,

[0061] 산화철이 도핑된 이산화티타늄을 포함하는 분산액에 활성 탄소 섬유를 침지하여 표면과 기공 내부에 산화철이 도핑된 이산화티타늄이 형성된 활성 탄소 섬유를 얻는 단계; 및

[0062] 산화철이 도핑된 이산화티타늄이 표면과 기공 내부에 형성된 활성 탄소 섬유를 열처리하는 단계를 포함하는 광촉매의 제조방법을 제공한다.

[0063] 본 발명에 따른 광촉매의 제조방법은 졸겔법을 통하여 얻은 산화철이 도핑된 이산화티타늄 분산액에 활성 탄소 섬유를 침지하여 활성 탄소 섬유의 표면과 기공 내부에 산화철이 도핑된 이산화티타늄을 침투시키고 이를 열처리하여 고정화시킴으로써 활성 탄소 섬유의 표면과 기공 내부에 산화철이 도핑된 이산화티타늄을 화학적 결합을 통하여 균일하게 고정시킬 수 있다. 여기서, 상기 이산화티타늄은 밴드갭 조절을 위하여 산화제1철(FeO)이 도핑된 것일 수 있다.

[0064] 또한, 상기 열처리는 활성 탄소 섬유(ACF)의 탄소 원자(C)와 이산화티타늄의 티타늄 원자(Ti)가 산소 원자(O)를 공유하는 화학 결합을 이룰 수 있도록 질소(N₂), 아르곤(Ar) 등의 비활성 가스 분위기, 300 내지 600℃의 온도 범위에서 10분 내지 200분 동안 수행될 수 있다. 구체적으로 상기 열처리는 질소 가스(N₂) 분위기에서 400 내지 600℃, 300 내지 500℃, 350 내지 450℃, 450 내지 550℃, 390 내지 510℃, 380 내지 420℃ 또는 480 내지 520

℃의 온도에서 10분 내지 150분, 30분 내지 150분, 60분 내지 150분, 80분 내지 150분, 100분 내지 150분, 10분 내지 60분, 30분 내지 90분, 90분 내지 150분 또는 110분 내지 130분 동안 수행될 수 있다.

- [0066] 수처리 방법
- [0067] 나아가, 본 발명은 일실시예에서,
- [0068] 활성 탄소 섬유의 내부 및 표면에 위치하고, 산화철이 도핑된 이산화티타늄을 포함하는 광촉매와, 수용액을 접촉시켜 수용액의 유기 화합물을 광촉매에 흡착시키는 단계; 및
- [0069] 유기 화합물이 흡착된 광촉매에 광 조사하여 유기 화합물을 광분해하는 단계를 포함하고,
- [0070] 상기 광은 200 내지 800 nm의 파장을 갖는 것을 특징으로 하는 수처리 방법을 제공한다.
- [0071] 본 발명에 따른 수처리 방법은 앞서 설명된 본 발명의 광촉매와 유기 화합물을 함유하는 수용액을 접촉시켜 유기 화합물을 흡착시키고, 200 내지 800 nm 파장을 갖는 자외선 및/또는 가시광선을 조사하여 광분해 시킴으로써 수용액 내에 잔류하는 유기 화합물을 높은 효율로 제거할 수 있다.
- [0072] 이때, 수용액에 존재하는 유기 화합물과 광촉매의 흡착률을 극대화하기 위하여 유기 화합물을 함유하는 수용액의 pH는 3 내지 7일 수 있으며, 수용액에 함유된 유기 화합물의 농도는 유기 화합물을 함유하는 수용액 1L당 500 mg 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 수용액의 pH는 3.5 내지 6.5; 3.8 내지 6.1; 3 내지 5; 4 내지 5; 5 내지 6; 5 내지 7; 5 내지 6.5; 6 내지 7; 3.5 내지 4.5; 3.7 내지 4.3; 3.9 내지 4.1; 5.5 내지 6.5; 5.7 내지 6.3 또는 5.9 내지 6.1일 수 있으며, 유기 화합물의 농도는 유기 화합물을 함유하는 수용액 1L 당 400 mg 이하; 300 mg 이하; 0.1 내지 250 mg; 0.1 내지 200 mg; 또는 0.1 내지 150 mg일 수 있다.
- [0073] 또한, 수용액의 유기 화합물과 접촉시키는 광촉매의 접촉량은, 유기 화합물을 함유하는 수용액 1 L당 2 g 이하일 수 있으며, 보다 구체적으로는 유기 화합물을 함유하는 수용액 1 L당 1.5 g 이하; 0.1 내지 1.5 g; 0.1 내지 1.2 g; 0.1 내지 1.0 g; 0.1 내지 0.7 g; 0.1 내지 0.5 g; 0.5 내지 1.5 g 또는 0.8 내지 1.2 g 일 수 있다. 본 발명에 따른 수처리 방법은 수용액 내에 잔류하는 유기 화합물과 접촉시키는 광촉매의 접촉량을 상기 범위로 제어함으로써 과량의 광촉매로 인해 발생하는 가림 효과(shielding effect)로 유기 화합물의 광분해율이 저하되는 것을 방지할 수 있다.
- [0074] 본 발명은 본 발명의 광촉매를 이용한 수처리 시 유기 화합물을 함유하는 수용액의 pH와 수용액에 포함된 유기 화합물의 농도 및 유기 화합물과 접촉되는 광촉매의 접촉량을 상기 범위로 최적화시킴으로써 광촉매를 이용한 수처리 효율을 극대화할 수 있다.
- [0075] 하나의 예로서, 광촉매의 유기 화합물 평균 제거용량은 $30 \pm 2^\circ\text{C}$, pH 6 ± 0.5 및 400 내지 800 nm의 광 조사 조건에서 140 mg/g 내지 160 mg/g일 수 있고, 구체적으로는 상기 조건에서 145 mg/g 내지 160 mg/g; 140 mg/g 내지 155 mg/g; 145 mg/g 내지 155 mg/g; 145 mg/g 내지 163 mg/g; 148 mg/g 내지 165 mg/g; 148 mg/g 내지 162 mg/g; 140 mg/g 내지 150 mg/g; 150 mg/g 내지 160 mg/g; 140 mg/g 내지 145 mg/g; 145 mg/g 내지 150 mg/g; 150 mg/g 내지 155 mg/g; 155 mg/g 내지 160 mg/g 또는 148.5 mg/g 내지 151 mg/g일 수 있다.
- [0076] 다른 하나의 예로서, 광촉매의 평균 흡착량은 $30 \pm 2^\circ\text{C}$ 에서 15mg/g 내지 50 mg/g일 수 있고, 구체적으로는 $30 \pm 2^\circ\text{C}$, pH 6 ± 0.5 , 400 내지 800 nm의 광 조사 조건에서 30mg/g 내지 50 mg/g; 30mg/g 내지 40 mg/g; 또는 34mg/g 내지 38 mg/g일 수 있고, $30 \pm 2^\circ\text{C}$, pH 6 ± 0.5 , 200 내지 300 nm의 광 조사 조건에서 15mg/g 내지 40 mg/g; 15 mg/g 내지 30 mg/g; 15mg/g 내지 25 mg/g; 또는 18mg/g 내지 22 mg/g일 수 있다.
- [0077] 한편, 본 발명에 따른 수처리 방법은 수중에 존재하는 다양한 종류의 유기 화합물을 제거할 수 있다. 구체적으로는 페놀(phenol), 니트로페놀(nitro phenol) 등의 방향족 유기 화합물을 제거할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0078] 한편, 본 발명에 따른 수처리 방법은 광 촉매를 이용하여 수중의 유기 화합물을 광분해하는 단계 이후에, 광촉매에 열을 가하여 광촉매를 재생하는 열처리 단계를 더 포함할 수 있다. 종래 비표면적 증가를 위해 활성 탄소 등의 탄소 입자를 포함하는 광촉매나 전이금속 원자가 도핑된 분말형태의 이산화티타늄 광촉매는 수처리 이후 회수가 어려울 뿐만 아니라 구조 안정성이 낮아 열 처리를 통한 재생 시 촉매 활성을 갖는 성분이 손실되거나 촉매 반응 사이트의 변형이 초래되어 광촉매의 광촉매 활성이 현저히 저하되는 문제가 있다. 그러나, 본 발명에 따른 광촉매는 지지체인 활성 탄소 섬유에 이산화티타늄이 물리·화학적으로 결합된 구조를 가져 구조 안정성이 뛰어나므로 열처리를 통한 재생 이후에도 광촉매 활성이 뛰어난 이점이 있다.

- [0079] 이때, 상기 열처리 온도는 광촉매에 잔류하는 유기 화합물을 완전히 제거할 수 있는 100℃ 내지 300℃의 온도 범위에서 수행될 수 있고, 구체적으로는, 100℃ 내지 250℃, 100℃ 내지 200℃, 100℃ 내지 150℃, 150℃ 내지 300℃, 200℃ 내지 300℃, 150℃ 내지 250℃, 180℃ 내지 220℃, 120℃ 내지 170℃, 250℃ 내지 300℃ 또는 240℃ 내지 260℃의 온도 범위에서 수행될 수 있다.
- [0081] 수처리 장치
- [0082] 또한, 본 발명은 일실시예에서,
- [0083] 유기 화합물을 함유하는 수용액이 주입되는 주입구;
- [0084] 상기 주입구로부터 주입된 수용액의 유기 화합물을 흡착시키고, 본 발명에 따른 상기 광촉매를 포함하는 여과부;
- [0085] 상기 여과부를 통과하여 유기 화합물이 제거된 수용액이 배출되는 배출구; 및
- [0086] 여과부에 빛을 조사하는 램프를 포함하는 수처리 장치를 제공한다.
- [0088] 본 발명에 따른 수처리 장치는 산화철이 도핑된 이산화티타늄이 표면 및 기공 내부에 균일하게 분산된 활성 탄소 섬유를 포함하는 광촉매를 포함하는 여과부가 구비되어 수용액 내에 함유된 유기 화합물을 높은 비율로 광분해시킬 수 있으므로 산업용·농업용 오폐수 등 수용액 내에 잔류하는 유기 화합물을 제거하는 효과가 우수하다.
- [0089] 이때, 상기 수처리 장치는 그 형태를 특별히 제한하는 것은 아니나, 구체적으로 본 발명의 광촉매를 포함하는 흡착베드가 구비된 여과부의 상부에는 유기 화합물을 함유하는 수용액이 주입되는 주입구가 위치하고, 여과부의 하부에는 여과부의 흡착베드를 거쳐 유기 화합물이 제거된 수용액이 배출되는 배출구가 위치하는 구조를 가질 수 있다. 여기서, 상기 흡착베드는 본 발명에 따른 광촉매를 포함하되, 섬유(fiber) 형태를 갖는 상기 광촉매를 직접적으로 사용하거나 압축, 편직 등의 성형을 거친 펠트나 필름과 같은 형태로 사용될 수 있다.
- [0090] 또한, 상기 수처리 장치는 여과부 내부에 광을 조사하여 광촉매에 흡착된 유기 화합물을 분해시키기 위한 램프를 포함할 수 있으며, 상기 램프는 200 내지 800 nm 파장을 갖는 광을 조사할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않고 사용될 수 있다. 예를 들면, 상기 램프는 자외선을 조사하는 UV 램프, 가시광선을 조사할 수 있는 발광장치 등일 수 있다.
- [0091] 나아가, 상기 수처리 장치는 주입되는 수용액의 pH 및 온도와; 수용액과 광촉매의 접촉 시간을 측정하는 계측부를 더 포함할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0092] 본 발명에 따른 수처리 장치는 본 발명의 광촉매를 포함하는 여과부를 구비하여 수처리 시 광촉매의 손실이나 광촉매를 회수하기 위하여 추가적인 분리막이 필요하지 않으므로 경제적인 뿐만 아니라 광촉매 활성을 갖는 이산화티타늄을 여과부에 고정화하기 위한 별도의 구성이 필요하지 않은 이점이 있다.
- [0094] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.
- [0095] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.
- [0097] **실시예 1.**
- [0098] 250 mL의 플라스크에 아세트산(13.45 mL)을 주입하고, 주입된 아세트산에 티타늄 이소프로폭사이드(titanium isopropoxide, TIP 6.50 mL)와 에탄올(75 mL)을 첨가한 후 30℃에서 25분 동안 교반하여 가수분해를 수행하였다. 그런 다음, 반응물에 질산철(ferric nitrate)가 0.25 중량% 용해된 증류수(75 mL)를 혼합하고 활성 탄소 섬유(ACF)로 이루어진 펠트(가로 3cm X 세로 3cm, 1g)를 용액에 침지시킨 후 45분간 초음파 조사하였다. 초음파 조사된 용액에서 활성 탄소 섬유로 이루어진 펠트를 꺼내고 에탄올로 세척한 후 90℃에서 6시간 동안 건조시킨 다음 400℃, 질소(N₂) 분위기 2시간 동안 열처리하여 펠트를 구성하는 활성 탄소 섬유의 기공 내부 및 표면에 산화철이 도핑된 이산화티타늄이 화학적 결합을 통하여 고정된 형태의 광촉매(FeO-TiO₂/ACF)를 제조하였다.
- [0100] **비교예 1.**
- [0101] 250 mL의 플라스크에 아세트산(13.45 mL)을 주입하고, 주입된 아세트산에 티타늄 이소프로폭사이드(titanium isopropoxide, TIP 6.50 mL)와 에탄올(75 mL)을 첨가한 후 30℃에서 25분간 동안 교반하여 가수분해를 수행하였다. 그런 다음, 활성 탄소 섬유로 이루어진 펠트(가로 3cm X 세로 3cm, 1g)를 용액에 침지시킨 후 45분간 초

음과 조사하였다. 초음파 조사된 용액에서 활성 탄소 섬유로 이루어진 펠트를 꺼내고 에탄올로 세척한 후 90℃에서 6시간 동안 건조시킨 다음 400℃, 질소(N₂) 분위기 2시간 동안 열처리하여 펠트를 구성하는 활성 탄소 섬유의 기공 내부 및 표면에 이산화티타늄이 화학적으로 고정된 형태의 광촉매(TiO₂/ACF)를 제조하였다.

[0103] **비교예 2.**

[0104] 250 mL의 플라스크에 아세트산(13.45 mL)을 주입하고, 주입된 아세트산에 티타늄 이소프로폭사이드(titanium isopropoxide, TIP 6.50 mL)와 에탄올(75 mL)을 첨가한 후 30℃에서 25분 동안 교반하여 가수분해를 수행하였다. 그런 다음, 반응물에 질산철(ferric nitrate)가 0.25 중량% 용해된 증류수(75 mL)를 혼합하고 활성 탄소 섬유(ACF)로 이루어진 펠트(가로 3cm X 세로 3cm, 1g)를 용액에 침지시킨 후 45분간 초음파 조사하였다. 초음파 조사된 용액에서 활성 탄소 섬유로 이루어진 펠트를 꺼내고 에탄올로 세척한 후 90℃에서 6시간 동안 건조시켜 펠트를 구성하는 활성 탄소 섬유의 기공 내부 및 표면에 산화철이 도핑된 이산화티타늄이 분산된 형태의 광촉매(FeO-TiO₂/ACF)를 제조하였다.

[0106] **비교예 3.**

[0107] 산화철로서 삼산화제이철(Fe₂O₃)이 도핑된 이산화티타늄을 포함하는 분산액에 활성 탄소 섬유(ACF)로 이루어진 펠트(가로 3cm X 세로 3cm, 1g)를 용액에 침지시킨 후 45분간 초음파 조사하였다. 초음파 조사된 용액에서 활성 탄소 섬유로 이루어진 펠트를 꺼내고 에탄올로 세척한 후 90℃에서 6시간 동안 건조시켜 펠트를 구성하는 활성 탄소 섬유의 기공 내부 및 표면에 삼산화제이철이 도핑된 이산화티타늄이 고정된 형태의 광촉매(Fe₂O₃-TiO₂/ACF)를 제조하였다.

[0109] **실험예 1.**

[0110] 본 발명에 따른 광촉매의 형태, 성분 함량 등을 확인하기 위하여, 활성 탄소 섬유(ACF)와 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 광촉매를 대상으로 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 촬영을 수행하였으며, 주사전자현미경(SEM) 촬영을 수행하면서 연속적으로 에너지 분산 X선 분광(Energy Dispersive X-ray spectroscopy, EDX)을 측정하였다. 또한, 상기 재료들에 대한 X선 회절(X-ray diffraction, XRD)을 측정하였으며, 실시예 1 및 비교예 2의 광촉매를 대상으로 X선 광전자분광(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)을 측정하였으며, 측정된 결과들을 도 1 내지 4에 나타내었다.

[0112] 도 1을 살펴보면, 본 발명에 따른 실시예 1의 광촉매(FeO-TiO₂/ACF)는 다공성 구조의 활성 탄소 섬유(ACF)를 포함하고, 상기 활성 탄소 섬유는 표면과 기공 내부에 산화철이 도핑된 이산화티타늄(TiO₂) 입자(평균 입도: 50~200 nm)가 균일하게 형성된 것을 확인할 수 있다. 이에 반해, 산화철을 포함하지 않는 비교예 1의 광촉매(TiO₂/ACF)는 이산화티타늄(TiO₂) 입자가 활성 탄소 섬유(ACF) 표면에 불균일하게 흡착되고 일부 기공 내부에 분산된 구조를 갖는 것으로 나타났다.

[0113] 또한, 도 2를 살펴보면 에너지 분산 X선 분광(EDX)을 통한 성분 분석 시 활성 탄소 섬유(ACF)는 탄소 원자 및 산소 원자가 각각 84.3±0.05% 및 15.7±0.05%이고, 상기 실시예 1의 광촉매(FeO-TiO₂/ACF)는 탄소 원자, 산소 원자, 티타늄 원자 및 철 원자가 각각 49.7±0.05%, 38.6±0.05%, 8.2±0.05% 및 4.5±0.05%인 것으로 나타났다.

[0114] 아울러, 도 3을 살펴보면, 활성 탄소 섬유(ACF)는 비정질 결정형을 가져 2θ = 23.3±0.5° 및 43.9±0.5°의 피크가 확인된 반면 본 발명에 따른 광촉매는 활성 탄소 섬유(ACF)의 표면과 내부 기공에 이산화티타늄(TiO₂) 입자가 위치하여 X선 회절 측정 시 아나타제(anatase) 및 루틸(rutile) 결정상의 이산화티타늄(TiO₂)을 나타내며 아나타제의 비율이 높으므로 아나타제(anatase) 결정상을 나타내는 2θ = 25.3±0.5° [1,0,1], 37.8±0.5° [0,0,4], 48.1±0.5° [2,0,0], 53.9±0.5° [1,0,5], 55.1±0.5° [2,1,1] 및 62.7±0.5° [2,0,4]의 피크가 확인되었다. 이와 더불어, 상기 이산화티타늄의 회절 피크는 그 강도가 약하게 관측되는데, 이는 4가 티타늄 이온(Ti⁴⁺)과 철 이온의 이온 반경이 유사하여 이산화티타늄(TiO₂)의 티타늄 이온이 철 이온으로 치환됨에 따른 것이다.

[0115] 나아가, 실시예 1에서 제조된 광촉매는 티타늄 원자와 산소 원자의 각 결합 성질을 확인할 수 있는 Ti2p 및 O1s의 결합 에너지가 비교예 2에서 제조된 광촉매와 대비하여 낮아진 것으로 나타났다. 이는 실시예 1의 광촉매의

이산화티타늄의 산소 원자가 활성 탄소 섬유(ACF)의 탄소 원자와 화학적으로 결합하여 상대적으로 티타늄 원자와 산소 원자간의 결합 에너지가 감소되었음을 의미한다.

[0116] 이와 더불어, 도 4를 살펴보면 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 광촉매는 이산화티타늄을 포함하여 464.3 ± 1 eV 및 458.9 ± 1 eV에서 Ti2p_{1/2} 및 Ti2p_{3/2}의 결합 에너지를 나타내는 피크를 포함하는 것으로 나타났다. 그러나, 실시예 1의 광촉매는 비교예 1의 광촉매와 비교하여 피크의 폭이 좁고 강도가 약한 것으로 확인되었다. 이는 비교예 1의 광촉매는 이산화티타늄에 4가 티타늄 이온(Ti^{4+})만을 포함하나 실시예 1의 광촉매는 이산화티타늄의 4가 티타늄 이온(Ti^{4+})의 일부가 환원되어 3가 티타늄 이온(Ti^{3+})을 포함하고, 상기 3가 티타늄 이온(Ti^{3+})은 활성 탄소 섬유의 탄소 원자(C)와 도핑된 산화철의 철 원자(Fe)와 화학적으로 결합을 이룸을 나타낸다. 또한, 실시예 1에서 제조된 광촉매는 활성 탄소 섬유를 포함하여 284.3 ± 1 eV에서 C1s의 결합 에너지를 나타내는 피크를 포함하는 것으로 나타났으며, 이때, 실시예 1의 광촉매가 갖는 피크는 활성 탄소 섬유의 C1s의 결합 에너지 피크보다 현저히 낮은 강도를 갖는 것으로 나타났다. 이는 실시예 1의 광촉매에 포함된 활성 탄소 섬유의 탄소 원자가 이산화티타늄과 화학적 결합을 이룸을 의미한다. 나아가, 실시예 1의 광촉매는 산화철로 도핑된 이산화티타늄을 포함하여 712.2 ± 1 eV 및 726.2 ± 1 eV에서 각각 철 이온의 Fe2p_{3/2} 및 Fe2p_{1/2} 결합 에너지를 나타내는 피크를 포함하는 것으로 확인되었다. 이는 열처리 시 티타늄 이온이 철 이온으로 변환되어 이산화티타늄의 산소 원자(O)에 철 원자(Fe)가 화학적으로 결합되었음을 의미한다.

[0117] 이러한 결과로부터 본 발명에 따른 광촉매는 다공성 구조의 활성 탄소 섬유(ACF) 표면과 기공 내부에 산화철(FeO)이 도핑된 이산화티타늄(TiO_2)이 균일하게 분산된 형태를 갖고, 이때, 상기 이산화티타늄(TiO_2)은 산화철(FeO)의 철 원자와 활성 탄소 섬유(ACF)의 탄소 원자와 각각 화학적으로 결합되어 활성 탄소 섬유 상에 고정(immobilization)된 구조인 것을 알 수 있다.

[0119] 실험예 2.

[0120] 본 발명에 따른 광촉매의 광학적 물성을 평가하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0122] 실시예 1과 비교예 1 및 3에서 제조된 광촉매와 활성 탄소 섬유(ACF)를 대상으로 280 내지 800 nm 파장 영역에서의 흡광도를 측정하고, 타우 그래프(Tauc plot)을 이용하여 측정된 흡광도로부터 광촉매의 밴드갭을 도출하였다. 측정된 결과는 하기 표 1 및 도 5에 나타내었다.

표 1

	밴드갭
실시예 1($FeO-TiO_2/ACF$)	2.89 ± 0.01 eV
비교예 1(TiO_2/ACF)	3.09 ± 0.01 eV
비교예 3($Fe_2O_3-TiO_2/ACF$)	2.92 ± 0.01 eV

[0125] 표 1 및 도 5를 살펴보면 본 발명에 따른 광촉매는 300nm 내지 800nm의 가시광 영역에서 높은 광 흡광률을 나타내는 것을 알 수 있다. 구체적으로, 활성 탄소 섬유(ACF)는 300nm 이상의 파장 범위에서 전체 흡광률의 약 80% 이상의 높은 광 흡광률을 나타내나 산화철이 도핑되지 않은 이산화티타늄을 포함하는 비교예 1의 광촉매(TiO_2/ACF)는 300nm 이상의 파장 범위에서 전체 흡광률의 약 20% 미만의 낮은 광 흡광률을 나타낸다. 이에 반해, 산화철(FeO)이 도핑된 이산화티타늄을 포함하는 실시예 1의 광촉매($FeO-TiO_2/ACF$)는 300nm 이상의 파장 범위에서 전체 흡광률의 40% 이상의 높은 광 흡광률을 나타내는 것으로 확인되었다.

[0126] 또한, 상기 실시예 1의 광촉매($FeO-TiO_2/ACF$)는 산화철(FeO)이 도핑된 이산화티타늄을 포함하여 3 eV 미만의 낮은 밴드갭을 갖는 반면 산화철이 도핑되지 않은 이산화티타늄을 포함하는 비교예 1의 광촉매(TiO_2/ACF)는 3 eV를 초과하는 높은 밴드갭을 갖는 것으로 확인되었다.

[0127] 이러한 결과로부터 본 발명에 따른 광촉매는 산화철이 도핑된 이산화티타늄을 포함하여 가시광 영역의 광을 높은 비율로 흡수할 수 있고, 3 eV 미만의 낮은 밴드갭을 갖는 것을 알 수 있다.

[0129] 실험예 3.

[0130] 본 발명에 따른 광촉매의 수처리 효율을 평가하기 위하여, 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0132] (1) 광조사 조건에 따른 수처리 효율 평가

[0133] 자외선($250\pm 50\text{nm}$) 및 가시광선(300nm 내지 800nm , 조사되는 광의 파장: $550\pm 20\text{nm}$)을 조사할 수 있는 광 반응기에 500mL 플라스크를 설치하고, 플라스크에 200mg/L 의 농도로 페놀(phenol)이 용해된 증류수를 100mL 주입한 후, 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 광촉매를 각각 1g 씩 첨가하고 5시간 동안 시간에 따른 페놀의 농도를 측정하였다. 이때, 페놀이 용해된 증류수의 pH는 6 ± 0.5 로 조절되고, 온도는 $30\pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지하였다. 측정된 결과로부터 페놀의 초기농도(C_0) 기준 시간별 페놀의 농도(C_t)를 도출하였으며, 그 결과를 하기 표 2 및 도 6에 나타내었다.

표 2

[0134]

유사 1차 반응 속도	UV 조사 조건	가시광 조사 조건
실시예 1 ($\text{FeO-TiO}_2/\text{ACF}$)	$0.289\pm 0.005\text{ min}^{-1}$	$0.398\pm 0.005\text{ min}^{-1}$
비교예 1 (TiO_2/ACF)	$0.198\pm 0.005\text{ min}^{-1}$	-

[0136] 상기 표 2 및 도 6을 살펴보면, 본 발명에 따른 실시예 1의 광촉매($\text{FeO-TiO}_2/\text{ACF}$)는 산화철이 도핑된 이산화티타늄을 활성 탄소 섬유에 포함하여 산화철이 도핑되지 않은 이산화티타늄을 포함하는 비교예 1의 광촉매와 비교하여 300nm 미만의 UV 영역 광에 대한 광학 활성이 우수하여 약 1.46배 반응속도가 높은 것으로 나타났다. 또한, 가시광 영역의 광을 조사할 경우 비교예 1의 광촉매는 광분해 반응이 진행되지 않는 것으로 나타나 실시예 1의 광촉매는 UV 영역의 광을 조사할 때보다 약 1.38배 빠른 속도로 수중의 페놀을 광분해하는 것으로 확인되었다.

[0137] 이러한 결과로부터 본 발명의 광촉매는 UV 영역의 광은 물론 가시광 영역의 광에 대한 광활성이 우수한 것을 알 수 있다.

[0139] (2) 광촉매 종류에 따른 수처리 효율 평가

[0140] 자외선($250\pm 50\text{nm}$) 및 가시광선(300nm 내지 800nm , 조사되는 광의 파장: $550\pm 20\text{nm}$)을 조사할 수 있는 광 반응기에 500mL 플라스크를 설치하고, 플라스크에 200mg/L 의 농도로 페놀(phenol)이 용해된 증류수를 100mL 주입한 후, 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 광촉매를 각각 1g 씩 첨가하고 5시간 동안 수처리를 수행하였다. 이때, 페놀이 용해된 증류수의 pH는 6 ± 0.5 로 조절되고, 온도는 $30\pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지하였으며, 페놀의 분해 효율은 랭뮤어 흡착 등온식(Langmuir absorption isother) 및 프로인드리히 흡착 등온식(Freundlich adsorption isotherm)에 따라 도출하여 하기 표 3과 도 7에 나타내었다.

표 3

[0141]

	암 조건	UV 조사 조건		가시광 조사 조건
	활성 탄소 섬유	실시예 1	비교예 1	실시예 1
광촉매의 평균 제거 용량, q_{max} [mg/g]	84.03 ± 0.1	136.98 ± 0.1	121.95 ± 0.1	149.2 ± 0.5
흡착 시 결합상수, b [mL/g]	42.12 ± 0.1	66.3 ± 0.1	43.71 ± 0.1	22.87 ± 0.1
페놀 흡착량, Kf [mg/g]	11.18 ± 0.1	19.92 ± 0.1	14.95 ± 0.1	36.7 ± 0.5

[0143] 먼저, 표 3 및 도 7을 살펴보면 본 발명에 따른 광촉매는 수중에 존재하는 유기 화합물을 높은 비율로 흡착할 수 있을 뿐만 아니라 흡착된 유기 화합물을 효율적으로 분해하는 것을 알 수 있다.

[0144] 구체적으로, 실시예 1의 광촉매는 UV 조사 조건에서 수중에 존재하는 페놀을 평균적으로 단위 g당 125mg 내지 140mg 제거할 수 있고, 가시광 조사 조건에서 평균적으로 단위 g당 140mg 내지 160mg 제거할 수 있는 것으로 나타났다. 반면, 비교예 1의 광촉매는 가시광 조사 조건에서 수중에 존재하는 페놀을 광분해시킬 수 없고, UV 조사 조건에서 단위 g당 110mg 내지 125mg 제거할 수 있는 것으로 나타났다.

[0145] 또한, 활성 탄소 섬유(ACF)와 비교예 1의 광촉매는 암 조건 또는 UV 조사 조건에서 페놀에 대한 결합 상수가 약 40 내지 45ml/g으로 단위 g당 10 내지 15mg의 낮은 흡착량을 갖는 것으로 나타났다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예 1의 광촉매는 UV 조사 조건에서 페놀에 대한 결합 상수가 약 18 내지 21ml/g으로 단위 g당 60 내지 70mg의 높은 흡착량을 나타내는 것으로 확인되었다.

[0147] 이러한 결과로부터, 본 발명에 따른 광촉매는 산화철이 도핑된 이산화티타늄이 기공의 내부 및 표면에 균일하게 화학 결합된 활성 탄소 섬유를 포함하여 광촉매로서 이산화티타늄과 섬유간의 접착력이 향상되어 내구성이 우수할 뿐만 아니라 가시광 영역의 광에 대한 촉매 활성이 향상되어 400 내지 800 nm의 파장 영역에서 수용액 내에 잔류하는 유기 화합물을 광분해하는 효율이 우수함을 알 수 있다.

[0149] 실험예 4.

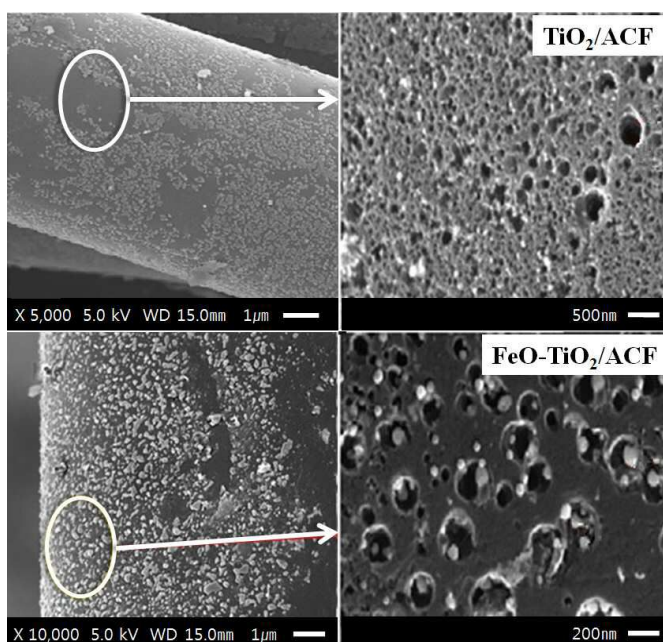
[0150] 본 발명에 따른 광촉매의 재사용 여부 및 재사용 시 광촉매 활성도를 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0152] 자외선(250±50nm) 및 가시광선(300nm 내지 800nm, 조사되는 광의 파장: 550±20nm)을 조사할 수 있는 광 반응기에 500ml 플라스크를 설치하고, 플라스크에 200mg/L의 농도로 페놀(phenol)가 용해된 증류수를 100ml 주입한 후, 실시예 1에서 제조된 펠트 형태의 광촉매를 1 g 첨가하고 3시간 동안 시간에 따른 페놀의 농도를 측정하였다. 이때, 페놀 용해된 증류수의 pH는 6±0.5로 조절되고, 온도는 30±1℃로 유지하였다. 수처리가 완료되면 광촉매를 수처리액에서 꺼내 건조시키고 질소 가스(N₂) 조건 하에서 2시간 동안 200℃ 열처리하여 재생하였으며, 앞서 수행된 일련의 과정을 10회 반복 수행하였다.

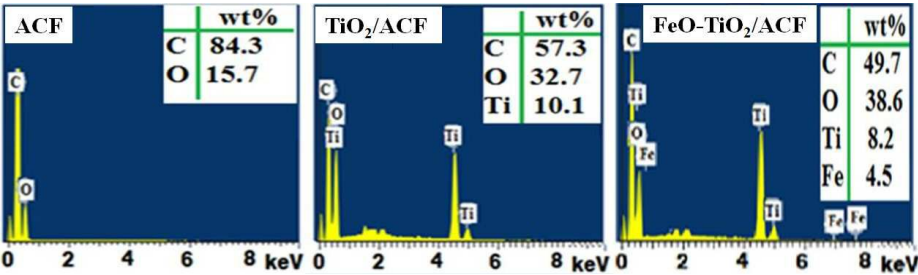
[0154] 그 결과, 본 발명에 따른 광촉매는 수처리 후 재생하여도 반복 사용이 가능하고, 반복 사용시 높은 광촉매 활성을 나타내는 것을 알 수 있다. 구체적으로, 실시예 1에서 제조된 광촉매는 1회 수처리 시 페놀을 92.0±1%의 높은 제거율로 광분해하였으며, 이를 재생하여 8회 반복 수처리하는 경우, 8회째에 약 72.2±1%, 10회째에 약 70±1%의 제거율을 갖는 것으로 확인되었다. 이는 본 발명의 광촉매는 섬유 형태의 지지체에 광촉매가 물리·화학적으로 결합되어 고정된 구조를 가지므로, 비표면적 증가를 위해 활성 탄소 등의 탄소 입자를 포함하는 광촉매나 전이금속 원자가 도핑된 분말형태의 이산화티타늄 광촉매와 비교하여 구조 안정성이 우수하고, 이에 따라 광촉매의 재사용 시 광촉매 활성을 갖는 성분의 손실 등이 방지되므로 광촉매 활성의 감소율이 현저히 낮음을 의미한다.

도면

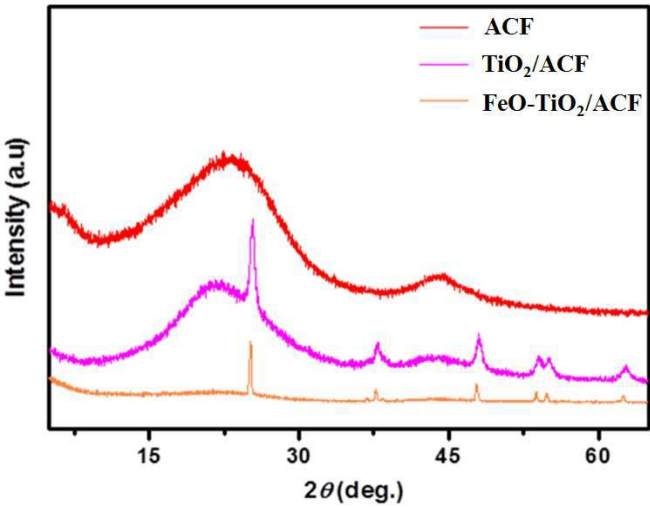
도면1



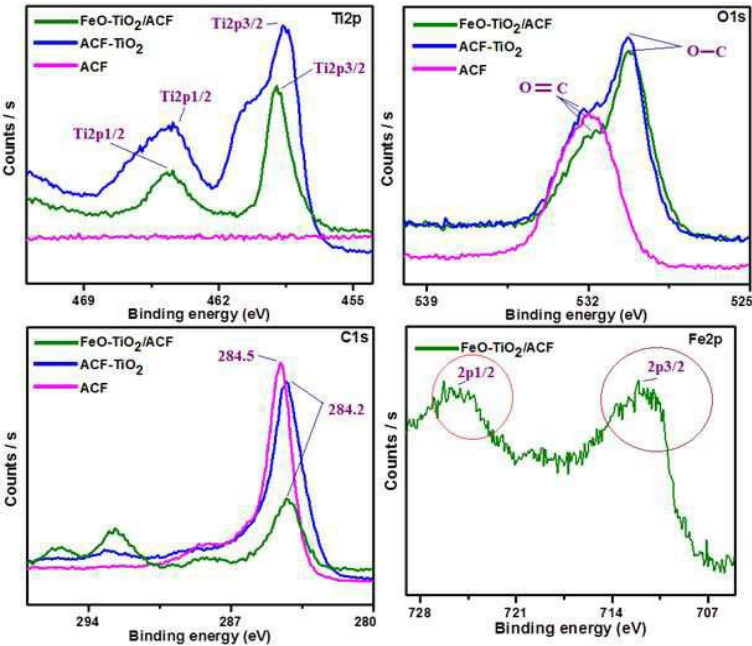
도면2



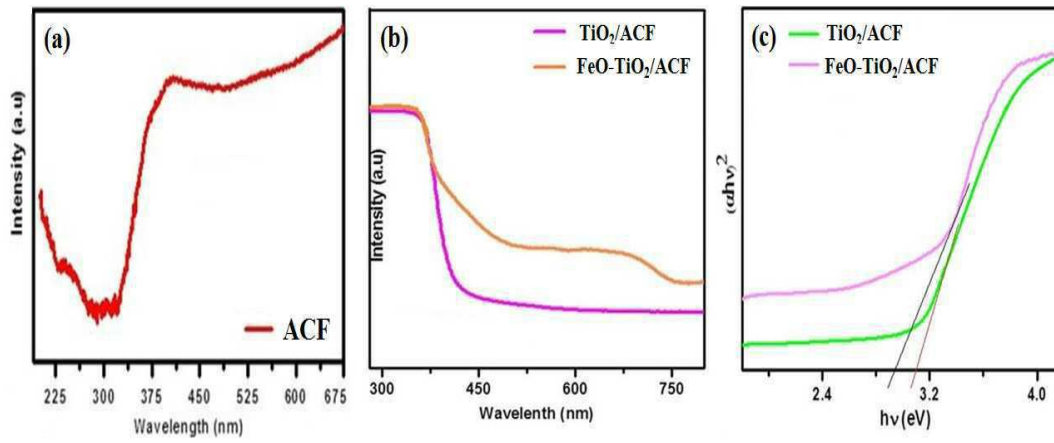
도면3



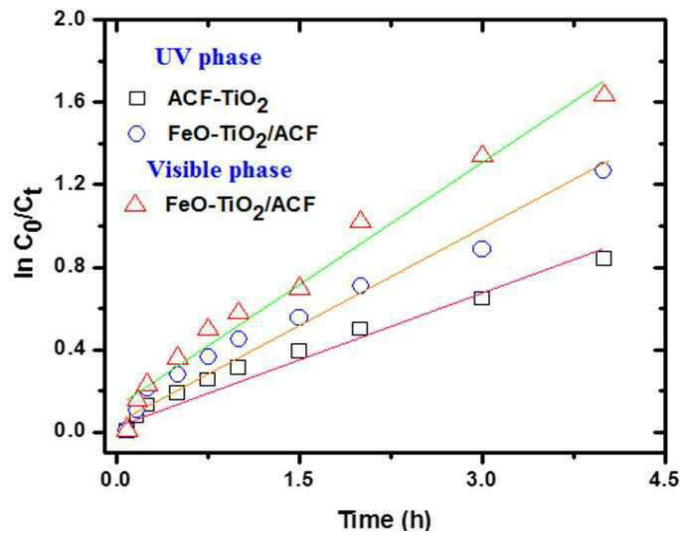
도면4



도면5



도면6



도면7

