(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0099585
(43) 공개일자 2013년09월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 21/06 (2006.01) *B01J 2/08* (2006.01)
B01J 8/18 (2006.01) *C01G 23/047* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0021206
(22) 출원일자 2012년02월29일
심사청구일자 2012년02월29일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
이영석
대전광역시 유성구 문화원로46번길 4, 401호
김예솔
경상북도 경주시 황성로 66 청우아파트 301동 1307호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이동희

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **가시광 응답형 이산화티탄 광촉매 및 이의 제조방법**

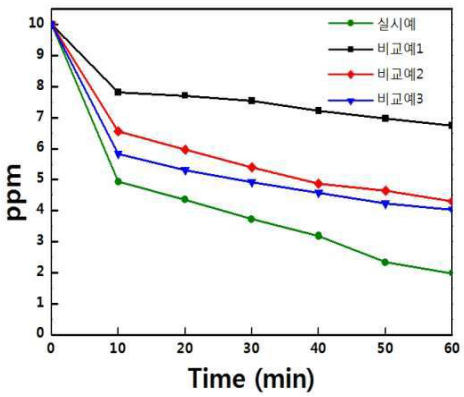
(57) 요 약

가시광 응답형 이산화티탄 광촉매 및 이의 제조방법이 개시된다.

본 발명에 의한 가시광 응답형 이산화티탄 광촉매의 제조방법은 (1) 반응기에서 알코올과 이산화티탄 전구체를 혼합하여 이산화티탄 용액을 제조하는 제1단계; (2) 상기 제1단계를 통하여 얻어진 이산화티탄 용액에 산 용액과 불소를 포함한 화합물을 용해시킨 용액을 첨가하는 제2단계; (3) 반응기에 불소가스 또는 불소가스와 비활성가스의 혼합가스를 버블(bubble) 주입식으로 주입시켜 상기 제2단계를 통하여 얻어진 혼합물 용액과 불소가스를 반응시키는 제3단계; (4) 제3단계를 통하여 얻어진 혼합물 용액에 열을 가하여 겔화 반응을 시키는 제4단계; 및 (5) 제4단계의 과정을 통하여 얻어진 물질을 열처리하는 제5단계를 포함한다.

본 발명에 의할 경우 이산화티탄의 밴드갭 에너지를 낮추어 가시광 영역에서도 우수한 광분해능을 발휘할 수 있게 된다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

배병철

대전광역시 유성구 가정로 65 두레아파트 102동 1202호

강연균

대전광역시 대덕구 동춘당로114번길 47 선비마을아파트 303동 1101호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	00045828-1
부처명	중소기업청
연구사업명	산학연협력 기업부설연구소 지원사업
연구과제명	LED 광원 다공성탄소필터를 이용한 환경 유해가스 정화장치 개발
주관기관	(주)지티사이언
연구기간	2011.06.01 ~ 2013.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

(1) 반응기에서 알코올과 이산화티탄 전구체를 혼합하여 이산화티탄 용액을 제조하는 제1단계;

(2) 상기 제1단계를 통하여 얻어진 이산화티탄 용액에 산 용액과 불소를 포함한 화합물을 용해시킨 용액을 첨가하는 제2단계;

(3) 반응기에 불소가스 또는 불소가스와 비활성가스의 혼합가스를 버블(bubble) 주입식으로 주입시켜 상기 제2단계를 통하여 얻어진 혼합물 용액과 불소가스를 반응시키는 제3단계;

(4) 제3단계를 통하여 얻어진 혼합물 용액에 열을 가하여 겔화 반응을 시키는 제4단계; 및

(5) 제4단계의 과정을 통하여 얻어진 물질을 열처리하는 제5단계를 포함하여 이루어지는 가시광 응답형 이산화티탄 광촉매의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1단계에서 혼합되는 알코올과 이산화티탄 전구체의 혼합비율은 알코올 100 중량부를 기준으로 이산화티탄 전구체 10 내지 50 중량부인 것을 특징으로 하는 가시광 응답형 이산화티탄 광촉매의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 이산화티탄 전구체는 티타늄 에톡사이드, 티타늄 이소프로폭사이드, 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 선택되는 것을 특징으로 하는 가시광 응답형 이산화티탄 광촉매의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제2단계에서 첨가되는 불소를 포함한 화합물을 용해시킨 용액의 농도는 0.5 내지 25M이며, 상기 제1단계를 통하여 얻어진 이산화티탄 용액 100 중량부를 기준으로 5 내지 50 중량부가 첨가되는 것을 특징으로 하는 가시광 응답형 이산화티탄 광촉매의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제2단계를 통하여 얻어진 혼합물 용액의 pH는 5보다 작은 것을 특징으로 하는 가시광 응답형 이산화티탄 광촉매의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제3단계에서 버블(bubble) 주입식으로 반응기에 주입되는 불소가스는 상기 제2단계를 통하여 얻어진 혼합물 용액의 부피 100을 기준으로 분당 10 내지 100의 부피로 주입되는 것을 특징으로 하는 가시광 응답형 이산화티탄 광촉매의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 제3단계에서 이루어지는 상기 제2단계를 통하여 얻어진 혼합물 용액과 불소가스의 반응은 0.1 내지 2 시간의 범위에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 가시광 응답형 이산화티탄 광촉매의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제3단계에서 버블(bubble) 주입식으로 반응기에 주입되는 불소가스는 불소(F_2), 삼화불화질소(NF_3), 사불화탄소(CF_4), 삼불화탄소(CHF_3), 팔불화삼탄소(C_3F_8), 팔불화사탄소(C_4F_8) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 가시광 응답형 이산화티탄 광촉매의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

제4단계에서 이루어지는 겔화 반응은 30 내지 100℃의 온도범위에서 1 내지 24시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 가시광 응답형 이산화티탄 광촉매의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 제5단계에서 이루어지는 열처리는 200 내지 800℃의 온도범위에서 1 내지 3시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 가시광 응답형 이산화티탄 광촉매의 제조방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중에서 선택된 어느 한 항의 제조방법에 의하여 제조되는 것을 특징으로 하는 가시광 응답형 이산화티탄 광촉매.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 가시광 응답형 이산화티탄 광촉매의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 가시광 영역에서도 우수한 광분해능을 발휘할 수 있는 가시광 응답형 광촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[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 음

이온 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] 그러나 이산화티탄은 약 380nm의 파장 또는 이보다 짧은 파장을 갖는 자외선 영역에서만 반응한다는 단점이 있다. 따라서 이산화티탄은 자외선 조건하에서만 광분해능을 발휘하며 태양광의 대부분을 차지하는 가시광 영역에서 반응하지 않아 자외선램프 등의 특수한 광원으로 자외선을 조사하여야만 광분해능을 발휘하게 된다.

[0005] 이산화티탄을 가시광 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 TiO_2-X 형태로 만드는 것이다(일본 공개특허공보 1999-333302호, 2001-205103호, 2002-095976호, 2005-213123호). 이 경우에도 촉매활성이 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.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 이산화티탄의 밴드갭 에너지를 낮추어 가시광 영역에서도 우수한 광분해능을 발휘할 수 있으면서도, 종래와 달리 간단한 방법에 의하여 제조가 가능한 이산화티탄 광촉매 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 상술한 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 가시광 응답형 이산화티탄 광촉매의 제조방법을 제공하는데, 본 발명의 일례에 따른 가시광 응답하여 이산화티탄 광촉매의 제조방법은,

[0009] (1) 반응기에서 알코올과 이산화티탄 전구체를 혼합하여 이산화티탄 용액을 제조하는 제1단계;

[0010] (2) 상기 제1단계를 통하여 얻어진 이산화티탄 용액에 산 용액과 불소를 포함한 화합물을 용해시킨 용액을 첨가하는 제2단계;

[0011] (3) 반응기에 불소가스 또는 불소가스와 비활성가스의 혼합가스를 버블(bubble) 주입식으로 주입시켜 상기 제2단계를 통하여 얻어진 혼합물 용액과 불소가스를 반응시키는 제3단계;

[0012] (4) 제3단계를 통하여 얻어진 혼합물 용액에 열을 가하여 겔화 반응을 시키는 제4단계; 및

[0013] (5) 제4단계의 과정을 통하여 얻어진 물질을 열처리하는 제5단계를 포함하여 이루어진다.

[0014] 상기 제1단계에서 혼합되는 알코올과 이산화티탄 전구체의 혼합비율은 알코올 100 중량부를 기준으로 이산화티탄 전구체 10 내지 50 중량부인 것이 바람직하다.

[0015] 상기 제2단계에서 첨가되는 불소를 포함한 화합물을 용해시킨 용액의 농도는 0.5 내지 25M이며, 상기 제1단계를 통하여 얻어진 이산화티탄 용액 100 중량부를 기준으로 5 내지 50 중량부가 첨가되는 것이 바람직하다.

[0016] 상기 제2단계를 통하여 얻어진 혼합물 용액의 pH는 5보다 작은 것이 바람직하다.

[0017] 상기 제3단계에서 버블(bubble) 주입식으로 반응기에 주입되는 불소가스는 상기 제2단계를 통하여 얻어진 혼합물 용액의 부피 100을 기준으로 분당 10 내지 100의 부피로 주입되는 것이 바람직하다.

[0018] 상기 제3단계에서 이루어지는 상기 제3단계를 통하여 얻어진 혼합물 용액과 불소가스의 반응은 0.1 내지 2 시간의 범위에서 이루어지는 것이 바람직하다.

[0019] 상기 제4단계에서 이루어지는 겔화 반응은 30 내지 100℃의 온도범위에서 1 내지 24시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다.

[0020] 상기 제5단계에서 이루어지는 열처리는 200 내지 800℃의 온도범위에서 1 내지 3시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다.

[0021] 또한 본 발명은 상기 제조방법에 의하여 제조되는 가시광 응답형 이산화티탄 광촉매를 제공한다.

발명의 효과

[0022] 상술한 바와 같은 본 발명에 의할 경우 이산화티탄의 밴드갭 에너지를 낮추어 가시광 영역에서도 우수한 광분해능을 발휘할 수 있으면서도, 경제적으로 용이하게 가시광 응답형 이산화티탄 광촉매를 제조할 수 있게 된다.

[0023] 즉, 본 발명에 따라 제조된 가시광 응답형 이산화티탄 광촉매는 밴드갭 에너지가 낮아 약한 가시광에도 활성화될 수 있으며, 광분해능 또한 우수하여, 유해물질을 효과적으로 처리할 수 있게 된다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에 의한 이산화티탄 광촉매의 광분해능 측정 결과를 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.

[0026] 본 발명은 가시광 응답형 이산화티탄 광촉매 및 그 제조방법을 제공하는데, 본 발명의 일례에 따른 이산화티탄 광촉매의 제조방법은,

[0027] (1) 반응기에서 알코올과 이산화티탄 전구체를 혼합하여 이산화티탄 용액을 제조하는 제1단계;

[0028] (2) 상기 제1단계를 통하여 얻어진 이산화티탄 용액에 산 용액과 불소를 포함한 화합물을 용해시킨 용액을 첨가하는 제2단계;

[0029] (3) 반응기에 불소가스 또는 불소가스와 비활성가스의 혼합가스를 버블(bubble) 주입식으로 주입시켜 상기 제2단계를 통하여 얻어진 혼합물 용액과 불소가스를 반응시키는 제3단계;

[0030] (4) 제3단계를 통하여 얻어진 혼합물 용액에 열을 가하여 겔화 반응을 시키는 제4단계; 및

[0031] (5) 제4단계의 과정을 통하여 얻어진 물질을 열처리하는 제5단계를 포함하여 이루어진다.

[0032] 먼저 본 발명의 경우, 이산화티탄 광촉매의 제조과정에서 기-액 반응을 통하여 이산화티탄에 불소 관능기를 도입하게 된다. 따라서 본 발명에서 사용되는 상기 반응기는 기-액 반응이 가능한 반응기, 예를 들어 버블(bubble) 반응기가 이용된다. 버블(bubble) 반응기란 반응기 내부에 액체를 수용하고, 반응기 내의 액체와 접촉시 버블(bubble)이 형성되도록 주입구를 통하여 기체를 주입하는 반응기를 의미하며, 이러한 반응기 자체는 공지의 기술이므로 이의 상세한 설명은 생략한다.

[0033] 상기 제1단계에서 이산화티탄 전구체와 혼합되는 알코올은 통상의 졸-겔법에 의한 이산화티탄 제조과정에서 사용되는 모든 알코올을 사용할 수 있다. 예를 들어, 메틸알코올, 에틸알코올, 이소프로필알코올, 부틸알코올, 벤질알코올, 이소아밀알코올, 이소부틸알코올 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0034] 또한 상기 제1단계에서 알코올과 혼합되는 이산화티탄 전구체는 티타늄을 포함하는 모든 화합물을 사용할 수 있

다. 예를 들어, 티타늄 에톡사이드, 티타늄 이소프로폭사이드, 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 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0035] 상기 제1단계에서 혼합되는 알코올과 이산화티탄 전구체의 혼합비율은 알코올 100 중량부를 기준으로 이산화티탄 전구체 10 내지 50 중량부인 것이 바람직하다. 이산화티탄 전구체는 알코올 및 이후의 과정에서 첨가되는 산 용액에 존재하는 관능기와 가수분해 반응을 하는데, 이산화티탄 전구체의 혼합비율이 상기 상한치를 초과할 경우에는 관능기 대비 많은 양으로 인하여 적절한 가수분해 반응이 이루어지지 않아 바람직하지 않고, 혼합비율이 상기 하한치 미만일 경우에는 가수분해 반응이 미흡하여 이후에 진행될 응축반응에 악영향을 초래하게 되어 바람직하지 않다.

[0036] 상기 제2단계에서 첨가되는 불소를 포함한 화합물을 용해시킨 용액의 농도는 0.5 내지 25M이며, 상기 제1단계를 통하여 얻어진 이산화티탄 용액 100 중량부를 기준으로 5 내지 50 중량부가 첨가되는 것이 바람직하다. 불소를 포함한 화합물을 용해시킨 용액을 제조하는 과정은 예를 들어 하이드로젠플루오라이드(HF), 암모늄플루오라이드(NH_4F), 암모늄바이풀루오라이드(NH_4HF_2) 등의 화합물을 증류수 또는 알코올과 같은 용매에 용해시켜 제조할 수 있다. 불소를 포함하는 화합물의 종류 및 이를 용해시킨 용액의 제조 자체는 공지의 기술이므로 이의 상세한 설명은 생략한다. 본 발명의 경우, 이산화티탄 광촉매의 제조과정에서 기-액 동시 반응을 통하여 이산화티탄에 불소 관능기를 도입하게 된다. 따라서 상기 불소를 포함한 화합물을 용해시킨 용액의 농도와 첨가비율이 상기 하한치 미만일 경우에는 제조되는 이산화티탄에 불소 관능기가 충분히 도입되지 못해 이산화티탄의 밴드갭을 충분히 낮추지 못할 우려가 있어 바람직하지 않으며, 상기 불소를 포함한 화합물을 용해시킨 용액의 농도와 첨가비율이 상기 상한치를 초과하는 경우에는 과불소화로 인하여 제조되는 이산화티탄 광촉매의 광분해능이 오히려 저하될 우려가 있어 바람직하지 않다.

[0037] 상기 제2단계를 통하여 첨가되는 산 용액은 pH를 조절하기 위해서 첨가하며, 염산, 질산, 아세트산 등 알려진 어떠한 산 용액을 사용하여도 무방하다. 산 용액과 불소를 포함한 화합물을 용해시킨 용액을 첨가하여 얻어지는 혼합물 용액의 pH는 5보다 작은 것이 바람직한데, pH가 5 이상인 경우에는 이후의 중합, 겔화 과정에서 응축의 기준인 H^+가 충분하지 않아, 입자의 직경이 커지는 문제가 발생할 우려가 있어 바람직하지 않다.

[0038] 다음으로 상기 제3단계에서는 버블(bubble) 주입식으로 반응기에 불소가스 또는 불소가스와 비활성가스의 혼합가스를 주입하여 상기 제2단계를 통하여 얻어진 혼합물 용액과 반응시키게 된다. 즉, 불소가스의 주입에 의하여 기-액 동시 반응으로 불소 관능기가 도입된다. 상기 불소가스는 불소(F_2), 삼화불화질소(NF_3), 사불화탄소(CF_4), 삼불화탄소(CHF_3), 팔불화삼탄소(C_3F_8), 팔불화사탄소(C_4F_8) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0039] 상기 제3단계에서 버블(bubble) 주입식으로 반응기에 주입되는 불소가스는 상기 제2단계를 통하여 얻어진 혼합물 용액의 부피 100을 기준으로 분당 10 내지 100의 부피로 주입되는 것이 바람직한데, 불소가스의 주입비가 상기 하한치 미만일 경우에는 제조되는 이산화티탄에 불소 관능기가 충분히 도입되지 못해 이산화티탄의 밴드갭을 충분히 낮추지 못할 우려가 있어 바람직하지 않으며, 불소가스의 주입비가 상기 상한치를 초과하는 경우에는 과불소화로 인하여 제조되는 이산화티탄 광촉매의 광분해능이 오히려 저하될 우려와 더불어 이산화티탄의 구조가 변형될 우려가 있어 바람직하지 않다. 불소가스와 비활성가스의 혼합가스를 사용하는 경우에도 주입되는 불소가스의 비율은 상기와 같은 것이 바람직하다.

[0040] 또한 상기 제3단계에서 이루어지는 상기 제2단계를 통하여 얻어진 혼합물 용액과 불소가스의 반응은 0.1 내지 2시간의 범위에서 이루어지는 것이 바람직한데, 반응시간이 상기 하한치 미만일 경우에는 제조되는 이산화티탄에 불소 관능기가 충분히 도입되지 못해 이산화티탄의 밴드갭을 충분히 낮추지 못할 우려가 있어 바람직하지 않으며, 반응시간이 상기 상한치를 초과하는 경우에는 과불소화로 인하여 제조되는 이산화티탄 광촉매의 광분해능이 오히려 저하될 우려와 더불어 이산화티탄의 구조가 변형될 우려가 있어 바람직하지 않다.

[0041] 다음으로 제4단계를 통하여 겔화 반응이 이루어진다. 제4단계에서 이루어지는 겔화 반응은 30 내지 100℃의 온도범위에서 1 내지 24시간 동안 이루어지는 것이 바람직한데, 겔화 반응의 온도 및 시간이 상기 하한치 미만일 경우에는 겔화 반응이 진행되지 않을 우려가 있어 바람직하지 않으며, 겔화 반응의 온도 및 시간이 상기 상한치를 초과할 경우에는 겔의 형태를 지나 굳어버릴 우려가 있어 바람직하지 않다.

[0042] 또한 본 발명은 불순물을 제거하는 등의 효과를 달성하기 위하여 상기 제4단계와 제5단계 사이에 제4단계를 통하여 얻어진 물질을 증류수를 이용하여 세척 및 여과하고 건조하는 과정을 추가로 포함할 수 있다.

[0043] 다음으로 제5단계에서는 상기 제4단계의 과정을 통하여 얻어진 물질을 열처리하는 과정이 이루어진다. 상기 열처리를 통하여 최종적으로 불소 관능기가 도입된 이산화티탄을 얻게 된다. 상기 열처리는 200 내지 800℃의 온도범위에서 1 내지 3시간 동안 이루어지는 것이 바람직한데, 열처리 온도 및 시간이 상기 하한치 미만일 경우에는 상기 제4단계에서 얻어진 이산화티탄 겔의 결정화 정도가 미흡할 우려가 있어 바람직하지 않으며, 열처리 온도 및 시간이 상기 상한치를 초과할 경우에는 결정구조가 지나치게 견고해져 전자의 여기 현상에 부정적인 영향을 미칠 우려와 더불어 도입된 불소 관능기가 떨어질 우려, 즉 탈불소화가 진행될 우려가 있어 바람직하지 않다.

[0044] 또한 본 발명은 상술한 제조방법에 의하여 제조되는 가시광 응답형 이산화티탄 광촉매를 제공한다.

[0045] 이하 실시예 및 시험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0046] 실시예 : 가시광 응답형 이산화티탄 광촉매의 제조

[0047] 가스의 주입이 가능한 버블식 반응기에서 이소프로필알코올 200㎖에 티타늄 테트라이소프로폭사이드(Titanium tetra isopropoxide) 50g을 혼합하고 10분간 교반시켜 용액을 제조하였다. 상기 용액에 10M의 불산 수용액 10㎖를 첨가하고 질산을 가하여 pH를 2로 맞추었다. 다음으로 반응기에 삼불화질소(NF_3)를 100cc/min의 속도로 버블이 발생하게끔 1시간 동안 주입하였다. 다음으로 80℃의 온도에서 12시간 동안 겔화 반응을 하였으며, 겔화 반응 완료 후에, 증류수로 3차례 세척, 여과 및 건조를 시켰다. 최종적으로 500℃의 온도에서 2시간 동안 열처리를 하여 이산화티탄 광촉매를 제조하였다.

[0048] 비교예

[0049] 상기 실시예와의 비교를 위하여 비교예를 선정하였다.

[0050] 상기 실시예에서 불산 수용액을 첨가한 것과 삼불화질소를 주입한 것을 제외하고는 상기 실시예와 동일한 과정을 통하여 제조한 이산화티탄 광촉매를 비교예 1로 하였고, 삼불화질소를 주입한 것을 제외하고는 상기 실시예와 동일한 과정을 통하여 제조한 이산화티탄 광촉매를 비교예 2로 하였으며, 불산 수용액을 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예와 동일한 과정을 통하여 제조한 이산화티탄 광촉매를 비교예 3으로 하였다.

[0051] 조성

[0052] 상기 실시예 및 비교예 1, 2, 3의 과정을 통하여 제조된 이산화티탄 광촉매의 화학조성 및 결합구조를 확인하기 위하여 광전자분광기(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS, MultiLab 2000 spectrometer, Thermo electron corporation, England)를 이용하여 분석하였고, 이의 결과를 하기의 표 1에 나타내었다.

표 1

[0053]

구 분	Elemental composition(atomic percent)		
	Oxygen	Titanium	Fluorine
실 시 예	67.5	28.3	4.2
비교예 1	70.2	29.8	-
비교예 2	68.9	29.8	1.3
비교예 3	68.2	29.0	2.8

[0054] 상기 표 1의 결과로부터 확인할 수 있듯이 본 발명의 실시예에 의한 이산화티탄에 불소가 도입된 것을 확인할 수 있었으며, 비교예 1의 경우에는 불소가 도입되지 않았으며, 비교예 2 및 3의 경우에는 실시예에 비하여 적은 양의 불소가 도입된 것을 확인할 수 있었다.

[0055] 광분해능 시험

[0056] 본 발명의 실시예 및 비교예에 의한 이산화티탄 광촉매의 광분해능을 확인하기 위한 시험을 진행하였다. 광분해능 평가는 실시예 및 비교예에 의한 이산화티탄 광촉매 0.1g을 10ppm의 메틸렌 블루(Methylene blue) 용액 100㎖에 첨가하여 평가하였다. 얻어진 결과를 단위 시간당 메틸렌 블루(Methylene blue)의 양(ppm)으로 산출하여 나타내었다.

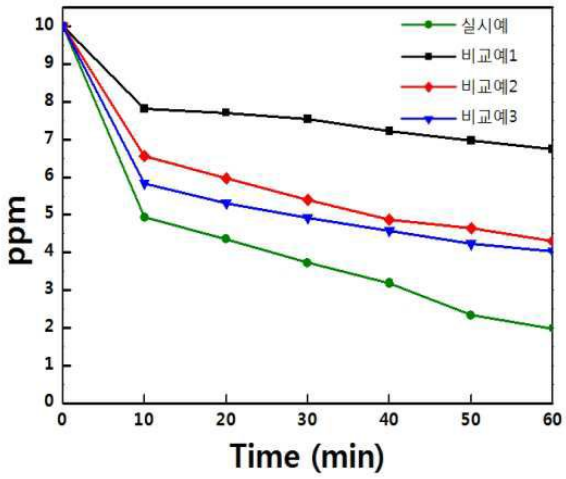
[0057] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예 1, 2, 3에 의한 이산화티탄 광촉매의 태양광 하에서의 광분해능 결과이다. 도 1의 결과에서 확인할 수 있듯이 본 발명의 실시예에 의한 이산화티탄 광촉매는 태양광 하에서도, 즉 가시광 영역에서도 우수한 광분해능을 보임을 알 수 있었다. 이는 이산화티탄에 도입된 불소 관능기가 밴드갭 에너지를 낮춘 것에 기인하는 것이며, 이 같은 사실은 불소 관능기가 도입되지 않은 비교예 1에 비하여 불소 관능기가 일부 도입된 비교예 2 및 비교예 3의 광분해능이 우수한 결과로부터도 확인할 수 있었다.

[0058] 또한 본 발명의 실시예에 의한 이산화티탄의 경우 기-액 동시반응에 의하여, 액상 또는 기상의 단일 반응에 의하여 불소를 도입한 비교예 2 및 비교예 3보다 다량의 불소 관능기를 도입할 수 있음을 확인할 수 있었으며, 이로부터 보다 우수한 광분해능을 발현함을 확인할 수 있었다.

[0059] 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


실시예
비교예1
비교예2
비교예3
ppm
Time (min)
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
0
10
20
30
40
50
60