



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0056489
(43) 공개일자 2025년04월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 35/00 (2024.01) B01J 21/06 (2006.01)
B01J 31/16 (2006.01) B01J 31/18 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) B01J 37/34 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 35/39 (2024.01)
B01J 21/063 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0140276

(22) 출원일자 2023년10월19일

심사청구일자 2023년10월19일

(71) 출원인

국립창원대학교 산학협력단

경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20(퇴촌동)

(주) 프리폴

부산광역시 강서구 대저동서로229번가길 74 (대저2동)

(72) 발명자

유대웅

경상남도 창원시 성산구 원이대로 449 노블파크아파트 124동 306호

정희록

부산광역시 부산진구 전포대로276번길 36

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인남춘

전체 청구항 수 : 총 15 항

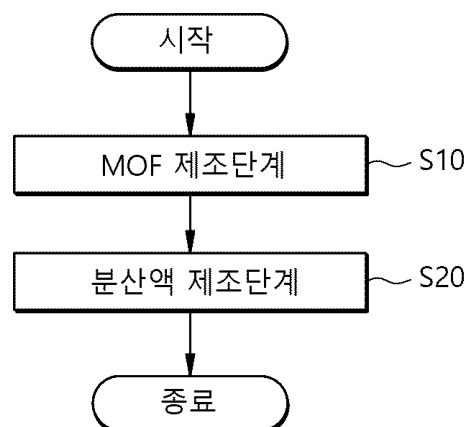
(54) 발명의 명칭 광촉매 조성물, 이의 제조방법 및 이를 이용한 코팅방법

(57) 요약

본 발명은 증류수, 이산화티타늄 졸, MOF를 포함하는 광촉매 조성물, 재료들을 혼합하고, 반응시켜 MOF를 제조하는 MOF 제조단계와, MOF와 이산화티타늄 졸을 혼합하여 분산액을 제조하는 분산액 제조단계를 포함하는 광촉매 조성물 제조방법, 증류수에 이산화티타늄 졸 및 MOF를 분산시켜 광촉매 조성물을 제조하는 광촉매 제조단계와, 상기 광촉매를 모재에 도포하는 코팅단계 및 상기 광촉매가 도포된 모재를 건조시키는 코팅 건조단계를 포함하는 광촉매 조성물 코팅방법에 관한 것이다.

본 발명에 의한 광촉매는 MOF 및 이산화티타늄 졸을 포함하여 휘발성 유기화합물 제거 및 소취 효율이 우수하고, 오염물질 분해 및 살균 효과를 가지며, 오염물질 흡착 성능이 우수하다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 31/1691 (2013.01)

B01J 31/1805 (2013.01)

B01J 37/0215 (2013.01)

B01J 37/343 (2013.01)

(72) 발명자

서용진

경상남도 김해시 두곡로 15 삼계한라비발디센터시
티 120동 2204호(삼계동)

김성민

경상남도 김해시 가락로124번길 5-2, 301호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1425170222

과제번호 S3312637

부처명 중소벤처기업부

과제관리(전문)기관명 중소기업기술정보진흥원

연구사업명 산학협력거점형플랫폼(R&D)

연구과제명 항균-소취 고효율 차세대 MOF-TiO2 복합광촉매 개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 창원대학교산학협력단

연구기간 2022.07.01 ~ 2024.06.30

명세서

청구범위

청구항 1

증류수, 이산화티타늄 졸, MOF를 포함하는 것을 특징으로 하는 광촉매 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

증류수:이산화티타늄 졸:MOF는 98:1:1 중량비로 포함되는 것을 특징으로 하는 광촉매 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 MOF는 Ti-MIL-125-NH₂인 것을 특징으로 하는 광촉매 조성물.

청구항 4

재료들을 혼합하고, 반응시켜 MOF를 제조하는 MOF 제조단계; 및

MOF와 이산화티타늄 졸을 혼합하여 분산액을 제조하는 분산액 제조단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 광촉매 조성물 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 MOF 제조단계는,

DMF 및 메탄올을 혼합하여 혼합용매를 제조하는 용매혼합단계;

상기 혼합용매에 NH₂-BDC를 투입하고, 교반하여 제1혼합물을 제조하는 제1교반단계;

상기 제1혼합물에 티타늄아이소프로옥사이드를 투입하고, 교반하여 제2혼합물을 제조하는 제2교반단계;

상기 제2혼합물을 초음파를 이용하여 티타늄 아이소프로옥사이드 입자를 미세하게 쪼개는 초음파 처리단계;

상기 제2혼합물을 오토클레이브에 넣고 반응시키는 반응단계; 및

상기 반응단계에서 생성된 생성물을 건조시키는 건조단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 광촉매 조성물 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 NH₂-BDC와 티타늄 아이소프로옥사이드는 1:1 내지 2:1 몰비로 투입되는 것을 특징으로 하는 광촉매 조성물 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 초음파 처리단계는,

60 시간 내지 120시간 동안 초음파 처리되는 것을 특징으로 하는 광촉매 조성물 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서,
상기 반응단계는,
120 ℃ 내지 180 ℃에서 10 시간 내지 28 시간 동안 반응시키는 것을 특징으로 하는 광촉매 조성물 제조방법.

청구항 9

제4항에 있어서,
상기 분산액 제조단계는,
증류수에 이산화티타늄 졸 및 MOF를 분산시키는 것을 특징으로 하는 광촉매 조성물 제조방법.

청구항 10

제4항에 있어서,
상기 분산액 제조단계는,
증류수, 이산화티타늄 졸, MOF를 98:1:1 중량비로 혼합하는 것을 특징으로 하는 광촉매 조성물 제조방법.

청구항 11

증류수에 이산화티타늄 졸 및 MOF를 분산시켜 광촉매 조성물을 제조하는 광촉매 제조단계;
상기 광촉매 조성물을 모재에 도포하는 코팅단계; 및
상기 광촉매 조성물이 도포된 모재를 건조시키는 코팅 건조단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 광촉매 조성물 코팅방법.

청구항 12

제11항에 있어서,
상기 MOF는 Ti-MIL-125-NH₂인 것을 특징으로 하는 광촉매 조성물 코팅방법.

청구항 13

제11항에 있어서,
상기 코팅단계는,
상기 모재 2 중량부에 대해 광촉매 1 중량부를 스프레이 도포하는 것을 특징으로 하는 광촉매 조성물 코팅방법.

청구항 14

제11항에 있어서,
상기 코팅 건조단계는,
80 ℃ 내지 120 ℃에서 10시간 내지 14시간 동안 건조하는 것을 특징으로 하는 광촉매 조성물 코팅방법.

청구항 15

제11항에 있어서,
상기 모재는, 활성탄인 것을 특징으로 하는 광촉매 조성물 코팅방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 광촉매 조성물, 이의 제조방법 및 이를 이용한 광촉매 코팅방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 휘발성 유기화합물 제거 및 소취 효율이 우수하고, 오염물질 분해 및 살균 효과를 가지며, 오염물질 흡착 성능이 우수한 광촉매 조성물, 이의 제조방법 및 이를 이용한 코팅방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이산화티타늄(TiO_2)과 같은 광촉매는 자외선에 의한 강력한 산화반응을 촉매하여 표면에 흡착된 유독성 화합물을 분해하는 것으로 알려져 있다. 이러한 광촉매는 악취, 유해물질 제거 및 살균을 위해 공기청정기, 에어컨(air conditioner), 냉장고 등의 필터(filter)나 건축 자재와 같은 모재에 고정화 시키는 방법으로 널리 이용되고 있다.

[0003] 한편, MOF(Metal-organic Framework, 금속유기구조체)는 금속 이온 또는 이온 클러스터(ion cluster)와 유기 리간드(ligand)가 배위결합에 의해 연결되어 3차원적인 망상구조를 형성하는 초다공성 물질이다. MOF는 표면적이 매우 넓고, 기공의 부피가 매우 크므로 수소 등의 물질 저장, 선택적 흡착을 통한 물질의 분리, 약물 전달을 위해 사용될 뿐만 아니라 화학 반응을 촉진하는 장소로도 유용하게 이용될 수 있다.

[0004] 대한민국 공개특허 제10-2023-0133430호에서는 금속-유기 프레임워크 및 상기 금속-유기 프레임워크의 표면 상에 도핑(doping)된 활성물질을 포함하여 유기성 오염물질 처리를 위한 가시광선 영역에서 유기 염료에 대한 우수한 광분해 효율을 갖는 광촉매를 개시하고 있고, 대한민국 등록특허 제10-2241264호에서는 금속 유기 구조체 물질 등으로 이루어진 군에서 선택되는 물질 및 광촉매 특성을 가지는 금속 화합물 입자를 포함하는 분자체 결정 입자가 코팅된 비드(bead) 복합체를 개시하고 있으며, 대한민국 등록특허 제10-2081879호에서는 MOF 흡착체를 포함하는 흡착탑 코팅(coating)액 제조방법을 개시하여 오염물질을 흡착 또는 분해하기 위한 MOF 및 광촉매의 활용한 기술들을 개시하고 있다. 그러나 상기 기술들은 모두 기재에 MOF를 코팅하기 위하여 별도의 바인더(binder)를 혼합해야 하는 번거로움이 있고, 바인더로 인해 MOF와 활성탄, 제올라이트(zeolite) 등과 같은 다공성 모재의 기공이 막혀 오염물질 흡착 효율이 떨어지는 문제점이 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2023-0133430호
(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 제10-2241264호
(특허문헌 0003) 대한민국 등록특허 제10-2081879호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 MOF를 포함하여 휘발성 유기화합물 제거 및 소취 효율이 우수한 광촉매 조성물 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은 이산화티타늄 졸(TiO_2 sol)을 포함하여 오염물질 분해 및 살균 효과를 가지고, 모재에 우수한 접착력을 갖는 광촉매 조성물 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 또 다른 목적은 이산화티타늄 졸을 포함하는 광촉매를 이용하여 별도의 바인더 없이 모재에 광촉매를 코팅하여 오염물질 흡착 성능이 우수한 광촉매 조성물 코팅방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에 의한 광촉매 조성물은, 증류수, 이산화티타늄 졸, MOF를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0010] 여기서, 증류수:이산화티타늄 졸:MOF는 98:1:1 중량비로 포함되는 것을 특징으로 한다.

[0011] 나아가, 상기 MOF는 Ti-MIL-125-NH₂인 것을 특징으로 한다.

- [0012] 그리고 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에 의한 광촉매 조성물 제조방법은, 재료들을 혼합하고, 반응시켜 MOF를 제조하는 MOF 제조단계 및 MOF와 이산화티타늄 졸을 혼합하여 분산액을 제조하는 분산액 제조단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0013] 여기서, 상기 MOF 제조단계는, DMF 및 메탄올을 혼합하여 혼합용매를 제조하는 용매혼합단계와, 상기 혼합용매에 NH₂-BDC를 투입하고 교반하여 제1혼합물을 제조하는 제1교반단계와, 상기 제1혼합물에 티타늄아이소프로옥사이드를 투입하고, 교반하여 제2혼합물을 제조하는 제2교반단계와, 상기 제2혼합물을 초음파를 이용하여 티타늄 아이소프로옥사이드 입자를 미세하게 쪼개는 초음파 처리단계와, 상기 제2혼합물을 오토클레이브에 넣고 반응시키는 반응단계 및 상기 반응단계에서 생성된 생성물을 건조시키는 건조단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0014] 그리고 상기 NH₂-BDC와 티타늄 아이소프로옥사이드는 1:1 내지 2:1 몰비로 투입되는 것을 특징으로 한다.
- [0015] 나아가, 상기 초음파 처리단계는, 60 시간 내지 120시간 동안 초음파 처리되는 것을 특징으로 한다.
- [0016] 또한, 상기 반응단계는, 120 ℃ 내지 180 ℃에서 10 시간 내지 28 시간 동안 반응시키는 것을 특징으로 한다.
- [0017] 그뿐만 아니라, 상기 분산액 제조단계는, 증류수에 이산화티타늄 졸 및 MOF를 분산시키는 것을 특징으로 한다.
- [0018] 또한, 상기 분산액 제조단계는, 증류수, 이산화티타늄 졸, MOF를 98:1:1 중량비로 혼합하는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에 의한 광촉매 조성물 코팅방법은, 증류수에 이산화티타늄 졸 및 MOF를 분산시켜 광촉매 조성물을 제조하는 광촉매 제조단계와, 상기 광촉매 조성물을 모재에 도포하는 코팅단계 및 상기 광촉매 조성물이 도포된 모재를 건조시키는 코팅 건조단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0020] 여기서, 상기 MOF는 Ti-MIL-125-NH₂인 것을 특징으로 한다.
- [0021] 그리고 상기 코팅단계는, 상기 모재 2 중량부에 대해 광촉매 1 중량부를 스프레이 도포하는 것을 특징으로 한다.
- [0022] 나아가, 상기 코팅 건조단계는, 80 ℃ 내지 120 ℃에서 10시간 내지 14시간 동안 건조하는 것을 특징으로 한다.
- [0023] 또한, 상기 모재는, 활성탄인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명에 의한 광촉매 조성물은 망상구조로 이루어져 표면적이 넓고 다수의 기공을 가지는 MOF를 포함한다. 따라서, 휘발성 유기화합물 및 악취의 원인이 되는 가스들을 흡수하여 휘발성 유기화합물 제거 및 소취 효율이 우수하다.
- [0025] 본 발명에 의한 광촉매 조성물은 광촉매인 이산화티타늄을 포함한다. 따라서, 자외선 조사에 의한 광촉매 분해 반응을 통해 오염 물질을 분해하고, 미생물을 살균한다.
- [0026] 본 발명에 의한 광촉매 조성물은 접착성을 갖는 이산화티타늄 졸을 포함한다. 따라서, 본 발명에 의한 광촉매 코팅층은 별도의 바인더 없이도 모재에 밀착 코팅되고, 바인더에 의해 MOF의 기공이 막히지 않아 오염물질 흡착 성능이 우수하다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 의한 광촉매 조성물을 제조하는 방법을 개략적으로 나타낸 순서도.
- 도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 의한 MOF 제조단계를 개략적으로 나타낸 순서도.
- 도 3은 본 발명의 바람직한 실시예에 의한 MOF를 포함한 광촉매 조성물 코팅방법을 개략적으로 나타낸 순서도.
- 도 4는 본 발명의 바람직한 실시예에 의한 MOF 제조단계에서 제조된 Ti-MIL-125-NH₂의 XRD 패턴을 나타낸 도.
- 도 5는 본 발명의 바람직한 실시예에 의한 MOF 제조단계에서 제조된 Ti-MIL-125-NH₂의 SEM 이미지를 나타낸 도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시 형

태를 들어 상세히 설명한다. 본 발명의 실시 형태는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명의 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며 본 발명의 범위가 이하 설명되는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다.

- [0030] 본 발명에 의한 광촉매 조성물은, 증류수, 이산화티타늄 졸, MOF를 포함하는 것을 특징으로 한다. 여기서, 증류수:이산화티타늄 졸:MOF는 98:1:1 중량비로 포함되는 것을 특징으로 한다. 나아가, 상기 MOF는 Ti-MIL-125-NH₂인 것을 특징으로 한다.
- [0031] 본 발명에 의한 광촉매 조성물은 증류수, 이산화티타늄 졸, MOF 등으로 구성된다. 구체적으로, 상기 광촉매 조성물은 증류수:이산화티타늄 졸, MOF가 98:1:1의 중량비로 혼합되어 구성된다. 그리고 상기 MOF는 Ti-MIL-125-NH₂인 것이 바람직하나 이에 한정되지 않는다.
- [0032] 여기서, 상기 이산화티타늄 졸은 티타늄(IV) 이소프로옥사이드(Titanium(IV) isopropoxide)를 증류수에 분산시킨 후 촉매를 가하여 졸 형태로 제조한 것을 말한다. 이때, 상기 이산화티타늄 졸은 이산화티타늄의 함량이 15 % 내지 25 % 이상인 것이 바람직하고, 20 %인 것이 가장 바람직하다. 상기 이산화티타늄 졸에서 이산화티타늄의 함량이 15 %보다 낮은 경우 본 발명에 의한 상기 광촉매 조성물 내에 이산화티타늄 함량이 낮아져 광촉매 효과가 감소하고, 25 % 보다 높은 경우 상기 광촉매 조성물 내에서 MOF에 비해 이산화티타늄의 양이 지나치게 많아진다.
- [0034] 본 발명에 의한 광촉매 조성물 제조방법은, 재료들을 혼합하고, 반응시켜 MOF를 제조하는 MOF 제조단계(S10) 및 MOF와 이산화티타늄 졸을 혼합하여 분산액을 제조하는 분산액 제조단계(S20)를 포함하는 것을 특징으로 한다. 그리고 MOF 제조단계(S10)는, DMF(N,N-Dimethylformamide) 및 메탄올(methanol)을 혼합하여 혼합용매를 제조하는 용매혼합단계(S11)와, 상기 혼합용매에 NH₂-BDC(2-Aminoterephthalic acid)를 투입하고 교반하여 제1혼합물을 제조하는 제1교반단계(S12)와, 상기 제1혼합물에 티타늄(IV) 아이소프로옥사이드를 투입하고, 교반하여 제2혼합물을 제조하는 제2교반단계(S13)와, 상기 제2혼합물을 초음파를 이용하여 티타늄(IV) 아이소프로옥사이드 입자를 미세하게 쪼개는 초음파 처리단계(S14)와, 상기 제2혼합물을 오토클레이브(autoclave)에 넣고 반응시키는 반응단계(S15) 및 상기 반응단계(S15)에서 생성된 생성물을 건조시키는 건조단계(S16)를 포함하는 것을 특징으로 한다. 또한, 상기 NH₂-BDC와 티타늄(IV) 아이소프로옥사이드는 1:1 내지 2:1 몰비로 투입되는 것을 특징으로 한다. 나아가, 상기 초음파 처리단계는, 60 시간 내지 120시간 동안 초음파 처리되는 것을 특징으로 한다. 또한, 상기 반응단계는, 120 °C 내지 180 °C에서 10 시간 내지 28 시간 동안 반응시키는 것을 특징으로 한다.
- [0035] 여기서, MOF 및 이산화티타늄 졸에 대한 설명은 상기 광촉매 조성물에 대한 설명과 동일한 바, 구체적인 내용은 상기 내용을 원용하고, 이하에서는 광촉매 조성물 제조방법에 특유한 구성에 대해서만 설명하도록 한다.
- [0036] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명에 의한 광촉매 조성물은 MOF 제조단계(S10)와, 분산액 제조단계(S20) 등을 거쳐 제조된다.
- [0037] 상기, MOF 제조단계(S10)는 분량의 재료들을 혼합하고, 반응시켜 MOF를 제조하는 단계로, 본 발명의 일실시예에 의한 상기 MOF는 티타늄-기반의 MOF인 것이 바람직하고, 구체적으로 Ti-MIL-125-NH₂인 것이 바람직하나 이에 한정되지 않는다.
- [0038] 도 2에 도시된 바와 같이, MOF 제조단계(S10)는 혼합용매를 제조하는 용매혼합단계(S11)와, 상기 혼합용매에 NH₂-BDC 및 티타늄(IV) 아이소프로옥사이드를 각각 투입하고 교반하는 제1교반단계(S12) 및 제2교반단계(S13)와, 혼합물에 초음파를 가하는 초음파 처리단계(S14)와, 초음파 처리된 혼합물을 반응시키는 반응단계(S15) 및 생성물을 건조시키는 건조단계(S16) 등을 포함하여 구성된다.
- [0039] 상기 용매혼합단계(S11)는 용매의 역할을 수행하는 DMF와 메탄올을 혼합하는 단계이다. 상기 용매혼합단계(S11)에서 DMF 및 메탄올을 분량만큼 칭량한 후 하나의 용기에 넣고 골고루 교반하면 혼합용매가 제조된다. 여기서, 상기 DMF 및 메탄올은 8:1 내지 10:1의 부피비로 혼합되는 것이 바람직하다. 상기 DMF의 부피가 메탄올의 부피에 대하여 8:1 보다 적은 경우 최종 생성물인 MOF의 수율이 감소하고, DMF의 부피가 메탄올의 부피에 대하여 10:1 보다 많은 경우 메탄올의 함량이 적어져 NH₂-BDC가 잘 용해되지 않을 수 있다.
- [0040] 상기 제1교반단계(S12)는 상기 용매혼합단계(S11)에서 제조된 혼합용매에 NH₂-BDC를 투입하여 교반하는 단계이고, 상기 제1교반단계(S12)에서 제1혼합물이 제조된다. 상기 제1교반단계(S12)는 상기 혼합용매에 NH₂-BDC를

투입 후 60분 내지 140분 동안 교반하는 것이 바람직하다. 교반시간이 60분 보다 적을 경우 NH₂-BDC가 완전히 용해되지 않고, 140분 동안 교반시 충분히 용해되므로 그 이상 교반할 필요가 없다.

- [0041] 그리고 상기 제2교반단계(S13)는 상기 제1혼합물에 티타늄(IV) 아이소프로옥사이드를 투입하여 교반하는 단계로, 상기 제2교반단계(S12)에서 제2혼합물이 제조된다. 상기 제2교반단계(S13)는 상기 제1혼합물에 티타늄(IV) 아이소프로옥사이드를 투입한 후 50분 내지 70분 동안 교반하는 것이 바람직하다. 교반시간이 40분 보다 적을 경우 티타늄(IV) 아이소프로옥사이드가 완전히 용해되지 않고, 70분 동안 교반시 충분히 용해되므로 그 이상 교반할 필요가 없다.
- [0042] 여기서, 상기 제1교반단계(S12) 및 제2교반단계(S13)에 NH₂-BDC 및 티타늄(IV) 아이소프로옥사이드는 1:1 내지 2:1 몰(mole)비로 투입되는 것이 바람직하고, 1.5: 1 몰비로 투입되는 것이 가장 바람직하다. 상기 NH₂-BDC이 티타늄(IV) 아이소프로옥사이드에 대하여 1:1 몰비보다 적게 투입되거나 2:1 몰비보다 많이 투입되는 경우 MOF의 수율이 떨어진다.
- [0043] 초음파 처리단계(S14)는 상기 제2혼합물에 초음파를 가하는 단계로, 초음파에 의한 전단력에 의해 티타늄(IV) 아이소프로옥사이드의 입자가 미세하게 쪼개져 NH₂-BDC와의 반응이 촉진된다. 상기 초음파 처리단계(S14)는 60분 내지 120분 동안 수행되는 것이 바람직하다. 초음파 처리 시간이 60분 동안 짧은 경우 NH₂-BDC와 티타늄(IV) 아이소프로옥사이드가 충분히 반응하지 못해 수율이 낮아지고, 120분 동안 처리하면 충분하므로 그 이상 처리할 필요는 없다.
- [0044] 상기 초음파 처리단계(S14)에서 초음파 처리된 혼합물은 오토클레이브에서 반응단계(S15)를 거치게 된다. 상기 반응단계(S15)는 고온, 고압의 조건에서 MOF 합성이 이루어지는 단계이다. 상기 반응단계(S15)는 120 ℃ 내지 180 ℃에서 20시간 내지 28시간 동안 수행되는 것이 바람직하고, 150 ℃에서 24 시간동안 수행되는 것이 가장 바람직하다. 즉, 150 ℃에서 24 시간동안 상기 반응단계(S15)를 수행할 때 MOF 수율이 가장 높고, 상기 반응단계(S15)에서 온도가 120 ℃ 보다 낮거나 180 ℃ 보다 높은 경우 최종 생성물인 MOF의 수율이 낮아지고, 반응 시간이 20 시간 보나 짧거나 28 시간보다 긴 경우에도 MOF의 수율이 낮아진다.
- [0045] 마지막으로, 상기 건조단계(S16)에서는 반응단계(S15)에서 반응하여 생성된 생성물이 건조된다. 상기 건조단계(S16)는 70 ℃ 내지 90 ℃에서 20 시간 내지 28시간동안 수행되는 것이 바람직하다. 건조 온도가 70 ℃ 보다 낮은 경우 생성물로부터 수분이 충분히 건조되지 못해 MOF의 기공을 충분히 활용하지 못하고, 90 ℃ 이상의 온도에서 건조하더라도 그 이상의 효과가 없다. 그리고 생성물을 20 시간보다 짧게 건조하는 경우 수분이 충분히 건조되지 못해 MOF의 기공이 충분히 활성화되지 않고, 28시간 보다 오래 건조하여도 그 이상의 효과가 없다.
- [0047] 분산액 제조단계(S12)는, 증류수에 이산화티타늄 졸 및 MOF를 분산시키는 것을 특징으로 한다. 그리고 상기 분산액 제조단계(S12)는 증류수, 이산화티타늄 졸, MOF를 98:1:1 중량비로 혼합하는 것을 특징으로 한다.
- [0048] 도1에 나타난 바와 같이 상기 MOF 제조단계(S10)에서 생성된 MOF는 분산액 제조단계(S20)에서 이산화티타늄 졸과 혼합된다.
- [0049] 상기 분산액 제조단계(S20)는 MOF와 이산화티타늄 졸을 혼합하여 분산액을 제조하는 단계이다. 구체적으로, 상기 분산액은 증류수에 이산화티타늄 졸과 MOF를 분산시킴으로써 제조된다. 이때, 상기 증류수:이산화티타늄 졸:MOF는 98:1:1의 중량비로 혼합되는 것이 바람직하다. 상기 분산액 제조단계(S20)에서 분량의 정제수와 이산화티타늄 졸 및 MOF는 1 시간 내지 2시간 동안 1,000 rpm의 속도로 교반된다. 상기 교반 시간이 1 시간 보다 짧은 경우 이산화티타늄 졸 및 MOF가 충분히 분산되지 않아 분산액이 균일하게 혼합되지 않을 수 있고, 2 시간 동안 교반하는 것으로 충분하게 분산되므로 더 오래 교반하여도 그 이상의 효과는 없다.
- [0051] 본 발명에 의한 광촉매 조성물 코팅방법은 증류수에 이산화티타늄 졸 및 MOF를 분산시켜 광촉매 조성물을 제조하는 광촉매 제조단계(S100)와, 상기 광촉매 조성물을 모재에 도포하는 코팅단계(S200) 및 상기 광촉매 조성물이 도포된 모재를 건조시키는 코팅 건조단계(S300)를 포함하는 것을 특징으로 한다. 여기서, 상기 MOF는 Ti-MIL-125-NH₂인 것을 특징으로 한다. 그리고 상기 코팅단계(S200)는 상기 모재 2 중량부에 대해 광촉매 1 중량부를 스프레이(spray) 도포하는 것을 특징으로 한다. 나아가, 상기 코팅 건조단계(S300)는 80 ℃ 내지 120 ℃에서 10시간 내지 14시간 동안 건조하는 것을 특징으로 한다. 또한, 상기 모재는 활성탄인 것을 특징으로 한다.
- [0052] 여기서, 광촉매 조성물에 대한 설명은 상기 광촉매 조성물 및 광촉매 조성물 제조방법에 대한 설명과 동일한

바, 구체적인 내용은 상기 내용을 원용하고, 이하에서는 광촉매 조성물 코팅방법에 특유한 구성에 대해서만 설명하도록 한다.

[0053] 도 3에 도시된 바와 같이, 본 발명에 의한 광촉매 조성물 코팅방법은 모재에 코팅될 광촉매 조성물을 제조하는 광촉매 제조단계(S100), 상기 광촉매 조성물을 모재에 도포하는 코팅단계(S200) 및 상기 광촉매 조성물이 도포된 모재를 건조시키는 코팅 건조단계(S300) 등으로 구성된다.

[0054] 먼저, 상기 광촉매 제조단계(S100)는 광촉매와 MOF가 균일하게 혼합된 광촉매 조성물을 제조하는 단계이다. 상기 광촉매 조성물은 증류수에 이산화티타늄 졸 및 MOF를 분산시켜 제조된다. 여기서, 상기 MOF는 Ti-기반 MOF인 것이 바람직하고, Ti-MIL-125-NH₂인 것이 가장 바람직하나 이에 한정되지 않는다. 구체적으로, 상기 광촉매 조성물은 증류수:이산화티타늄 졸:MOF는 98:1:1의 중량비로 혼합되어 제조된다. 이때, 광촉매 역할을 하는 상기 이산화티타늄 졸은 접착성을 가지므로 상기 광촉매 조성물에 별도의 접착제 등을 혼합하지 않고도 모재에 상기 광촉매 조성물을 코팅할 수 있다.

[0055] 상기 광촉매 제조단계(S100)에서 제조된 광촉매 조성물은 코팅단계(S200)에서 모재에 도포된다. 여기서, 상기 광촉매 조성물은 접착성을 가지는 이산화티타늄 졸을 포함하고 있어 모재 상에 접착제 등을 도포하는 등의 전처리 작업 없이도 상기 광촉매 조성물이 모재에 밀착 코팅된다. 이 때, 상기 모재 2 중량부에 대하여 상기 광촉매 조성물은 0.5 중량부 내지 1.5 중량부가 도포되는 것이 바람직하고, 모재 2 중량부에 대하여 상기 광촉매 조성물이 1 중량부 도포되는 것이 가장 바람직하다. 즉, 모재:광촉매 조성물은 2:0.5 내지 2:1.5 중량비인 것이 바람직하고, 2:1인 것이 가장 바람직하다. 예를 들어, 모재 100 g을 코팅할 경우 상기 광촉매 조성물은 50 g이 도포될 수 있다. 여기서, 상기 모재 2 중량부에 대하여 광촉매 조성물이 0.5 중량부 보다 적은 경우 상기 광촉매 조성물이 충분히 도포되지 않아 오염물질 흡착 및 분해 효과가 떨어지고, 상기 광촉매 조성물이 1.5 중량부 보다 많은 경우 광촉매 조성물이 과량 도포되어 모재로부터 탈리되는 현상이 발생한다. 상기 광촉매 조성물은 모재의 표면에 스프레이 분사되어 도포되는 것이 바람직하다. 상기 모재는 오염물질을 흡착하는 다공성 물질로 이루어지는 것이 바람직하다. 예를 들어, 상기 모재는 제올라이트, 실리카(silica) 등으로 이루어질 수 있고, 활성탄인 것이 바람직하나 이에 한정되지 않는다.

[0056] 다음으로, 광촉매 조성물이 코팅된 모재는 건조단계(S300)에서 건조된다. 상기 건조단계(S300)는 80 ℃ 내지 120 ℃에서 10 시간 내지 14 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다. 상기 건조 온도가 80 ℃ 보다 낮거나 건조 시간이 10 시간 보다 짧은 경우 수분이 충분히 증발되지 못해 모재 및 MOF의 오염물질 흡착 효과가 떨어질 수 있다. 반면, 건조 온도가 120 ℃보다 높거나 건조 시간이 14 시간 보다 긴 경우 코팅층으로부터 수분이 충분히 증발되고, 모재 및 MOF의 기공이 활성화 되며 그 이상 건조시에도 성능의 증가가 크지 않다.

[0058] 이하에서는 본 발명을 제조에 및 실험예에 의해 상세히 설명한다.

[0059] 단, 하기 제조예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 제조예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0061] <제조예 1> MOF의 제조 및 확인

[0062] 광촉매 조성물을 제조하기 위하여 Ti-MIL-125-NH₂를 제조하였다.

[0063] 먼저, 180 ml의 DMF에 메탄올 20 ml를 혼합하고 60분간 교반하여 혼합용매를 제조한 후, 상기 혼합용매에 NH₂-BDC 2.24 g을 투입하고 120분간 교반하고, 티타늄 아이소프로폭사이드 2.4 ml를 넣고 60분 동안 교반 후 120분 동안 초음파 처리를 하였다. 다음으로, 혼합물을 오토클레이브에 넣고 150 ℃에서 24 시간 동안 합성한 후 이를 80 ℃ 오븐에서 24 시간 동안 건조시켰다.

[0064] 상기에서 제조된 물질이 Ti-MIL-125-NH₂임을 확인하기 위하여 XRD 패턴 및 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscope)을 이용하여 결정 모양을 관찰한 결과 도 4 및 도 5에 나타난 바와 같이 MOF가 생성됨을 확인하였다.

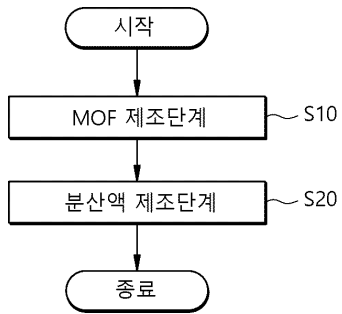
[0066] <제조예 2> 광촉매 조성물의 제조

[0067] 상기 <제조예 1>에서 제조된 Ti-MiL-125-NH₂를 이용하여 광촉매 조성물을 제조하였다.

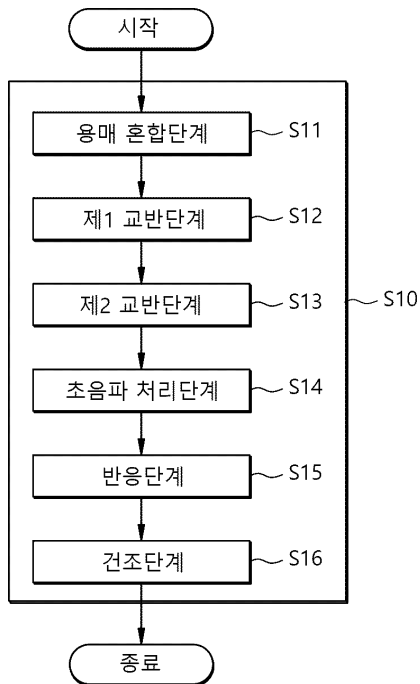
[0068] 구체적으로, 증류수 98 g에 이산화티타늄 졸 1 g과 상기 <제조예 1>에서 제조된 Ti-MiL-125-NH₂ 1 g을 넣고 1 시간 동안 1,000 rpm으로 교반하여 균일한 분산액을 제조하였다.

도면

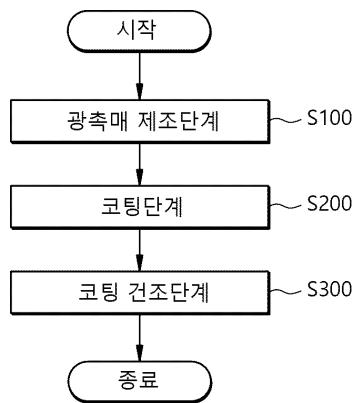
도면1



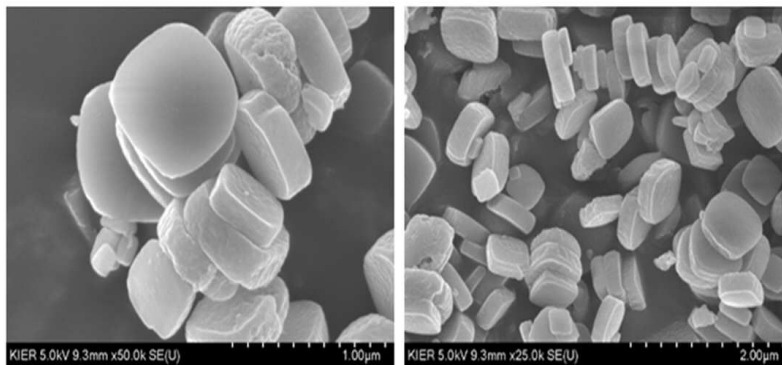
도면2



도면3



도면4



도면5

