

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0097106

(43) 공개일자 2022년07월07일

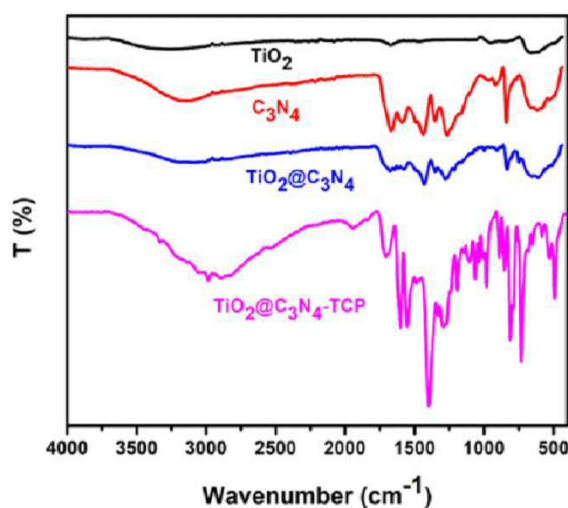
- | | |
|---|--|
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
<i>B01J 35/00</i> (2006.01) <i>B01J 21/06</i> (2006.01)
<i>B01J 27/24</i> (2006.01)
(52) CPC특허분류
<i>B01J 35/004</i> (2013.01)
<i>B01J 21/063</i> (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0037279
(22) 출원일자 2021년03월23일
심사청구일자 2021년03월23일
(30) 우선권주장
1020200187050 2020년12월30일 대한민국(KR) | (71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
손영아
대전광역시 유성구 지족로 343 반석마을아파트2단지 211동 2201호
라말린감 마니바난
대전광역시 유성구 대학로 99 충남대학교, 바이오응용화학연구소
(74) 대리인
원대규 |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **흑연 탄소 질화물 및 포피린 화합물을 포함하는 TiO₂ 나노 복합체 및 이를 포함하는 가시광 감응 TiO₂ 광촉매****(57) 요약**

본 발명은 흑연 탄소 질화물 및 포피린 화합물을 포함하는 TiO₂ 나노 복합체 및 이를 포함하는 가시광 감응 TiO₂ 광촉매에 관한 것으로, 흑연 탄소 질화물(graphitic carbon nitride, C₃N₄) 및 포피린 화합물이 결합된 TiO₂ 나노 복합체로, 가시 광선에 감응하여 광촉매 활성을 나타내어, 가시광 조사에 의해 우수한 오염 물질의 분해 효과를 나타낼 수 있다.

또한, 친환경적이고, 경제적이며 우수한 안정성을 나타낼 수 있어, 반복 사용이 가능한 광촉매로 제공될 수 있다.

대표도 - 도1

(52) CPC특허분류

B01J 27/24 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415167206
과제번호	10076350
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업핵심기술개발사업
연구과제명	자기세정(Self-cleaning)기능을 위한 '실란유도체의 초소수 방오탁성'과 '광감응 염료결합형 금속촉매의 분해활성'을 동시에 발휘하는 섬유제조 원천기술개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	충남대학교산학협력단
연구기간	2017.07.01 ~ 2020.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711109290
과제번호	2017R1E1A1A01074266
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	전략사업
연구과제명	나노기능화 광촉매제조 메카니즘 연구 및 이를 활용한 고감도 가시광선 감응형 광촉매-유기염료 하이브리드 기능성소재 활성 연구
기 여 율	1/2
과제수행기관명	충남대학교산학협력단
연구기간	2017.11.01 ~ 2020.10.31

명세서

청구범위

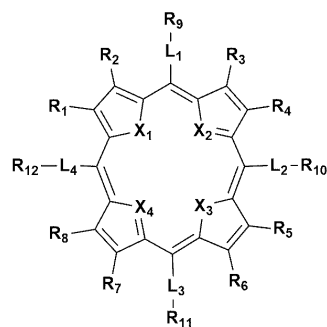
청구항 1

TiO₂(이산화티탄), C₃N₄(흑연 탄소 질화물, graphitic carbon nitride) 및 하기 화학식 1로 표시되는 포피린 화합물을 포함하며,

상기 TiO₂는 나노 구(nanosphere) 형태이며, C₃N₄의 표면에 나노 구 형태의 TiO₂가 결합되며, 상기 포피린 화합물은 TiO₂의 표면에 결합하는 것인

흑연 탄소 질화물 및 포피린 화합물을 포함하는 TiO₂ 나노 복합체:

[화학식 1]



여기서,

X₁ 및 X₃는 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로 N(R₁₃), C(R₁₄)(R₁₅), O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되며,

X₂ 및 X₄는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 N 또는 C(R₁₆)이며,

L₁ 내지 L₄는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 헤테로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 헤테로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로시클로알케닐렌기 및 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌기로 이루어진 군에서 선택되며,

R₁ 내지 R₁₆은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로, 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 인접하는 기와 서로 결합하거나, 결합하여 치환 또는 비치환된 고리를 형성할 수 있으며,

상기 L_1 내지 L_4 및 R_1 내지 R_{16} 이 치환되는 경우, 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 카복실기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환되며, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

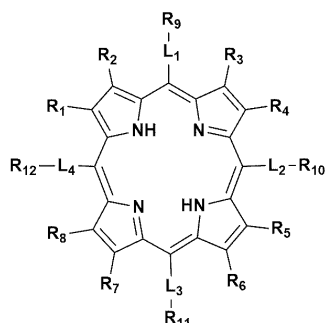
청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 포피린 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인

흑연 탄소 질화물 및 포피린 화합물을 포함하는 TiO_2 나노 복합체:

[화학식 2]



여기서,

R_1 내지 R_{12} 및 L_1 내지 L_4 는 제1항에서 정의한 바와 같다.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 R_1 내지 R_8 은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기인

흑연 탄소 질화물 및 포피린 화합물을 포함하는 TiO_2 나노 복합체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 L_1 내지 L_4 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 단일결합 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기인

흑연 탄소 질화물 및 포피린 화합물을 포함하는 TiO_2 나노 복합체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 나노 복합체는 X-선 회절(XRD) 패턴에서, 27 내지 28°의 2θ 값에서 피크가 나타나는

흑연 탄소 질화물 및 포피린 화합물을 포함하는 TiO_2 나노 복합체.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 나노 복합체를 포함하는
가시광 감응 TiO_2 광촉매.

청구항 7

제6항에 있어서,
상기 광촉매는 가시광선 하에서 반응성 산소종을 생성하며,
상기 반응성 산소종은 유해 화합물 및 유해 가스의 분해 및 제거 효과가 우수한
가시광 감응 TiO_2 광촉매.

청구항 8

제6항에 있어서,
상기 광촉매는 가시광선 하에서 Rh-B(Rhodamine-B)에 대해 98% 이상의 유기염료 분해 효과를 나타내는
가시광 감응 TiO_2 광촉매.

청구항 9

제6항에 있어서,
상기 광촉매는 가시광선 조사에 의해, C_3N_4 의 전도대(conduction band, CB)에 있는 전자에 의해 슈퍼 옥사이드
라디칼이 생성되며,
 TiO_2 의 가전자대(valence band, VB)에 생성된 정공(Hole)에 의해 OH 라디칼을 생성하는 것인
가시광 감응 TiO_2 광촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 흑연 탄소 질화물 및 포피린 화합물을 포함하는 TiO_2 나노 복합체 및 이를 포함하는 가시광 감응 TiO_2 광촉매에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 광촉매(Photocatalyst)란 자신은 반응 전후에 변화하지 않지만 빛을 흡수하여 반응을 촉진시키는 것으로 정의되는 물질들을 말한다. 광촉매는 빛에너지의 이용만으로도 다양한 화학물질을 안전하고 용이하게 분해할 수 있는 장점과 항균, 살균 초친수성 등의 특성을 지니고 있는 재료이다.

[0003] 광촉매 효과는 1970년대 초 일본의 Fugishima와 Honda에 의해서 광촉매 반응이 진행되었는데 백금을 음극으로, TiO_2 를 양극으로 하여 빛을 조사하면 광산화반응과 광환원반응에 의하여 물이 산소와 수소로 분리되는 것을 발견한 후 후속 연구가 진행되었다.

[0004] 광촉매 반응이란 광촉매 물질의 밴드 갭 이상의 에너지를 갖는 파장의 빛이 전자를 연기하면, 내부에 전자, 전공이 표면에서 흡착된 물질과 반응하여 산화 환원 반응이 진행되어 전자에 의한 반응(환원 반응)과 정공에 의한 환원 반응(산화 반응)이 동시에 일어나게 되는데 이를 광촉매 반응이라 한다.

[0005] 일반적으로 광촉매로 사용될 수 있는 무기화합물로서는 아나타제 TiO_2 , 루타일(rutile) TiO_2 , ZnO , CdS , ZrO_2 , SnO_2 , V_2O_3 , WO_3 등이 가장 대표적인 물질로 알려져 있다.

[0006] 이 중에서 TiO_2 는 화합물 자체가 태양광에 조사되면 매우 우수한 산화 활성을 나타내어 접촉한 오염물질을 분해하

는 작용 상에서 스스로의 광촉매로서의 특성은 변하지 않기 때문에 반영구적으로 계속적인 사용이 가능하다.

[0007] 광촉매로서 사용되는 무기화합물에서 일반적으로 산화반응에 대한 활성의 크기는 아나타제 TiO_2 > 루타일 TiO_2 > ZnO > ZrO_2 > SnO_3 > V_2O_3 의 순으로 이중에서 아나타제 TiO_2 가 가장 우수한 활성 특성을 나타내고 있다.

[0008] 아나타제 TiO_2 는 우수한 밴드갭(3.2eV)을 가져, 광촉매로 활용 시, 유기 오염 물질의 분해, 수소 생산, CO_2 감소 및 태양 전지 등에 활용이 가능한 효율적인 반도체이다. 상기 아나타제 TiO_2 는 실제 응용 과정 상에서, 광자로 생성된 전자/홀 쌍의 재조합, 빠른 역반응 및 가시광선 이용의 불가능이 문제되었다.

[0009] 상기의 문제를 해결하기 위해, 종래 CeO_2/TiO_2 , Cu_2O/TiO_2 , ZnO/TiO_2 , WO_3/TiO_2 , MoS_2/TiO_2 와 같은 이중 구조의 형성을 통해 TiO_2 광촉매의 문제를 해결하고자 하였다. 다만, 일반적으로 TiO_2 및 금속 산화물 기반 반도체의 조합은 광 생성 전하 전달자에 대한 산화 환원 능력의 비 보충적 손실 및 불충분한 광 흡수 때문에 결합된 헤테로구조의 밴드갭으로 전자 및 정공 쌍의 이동이 허용된다.

[0010] 이러한 문제로 인해, 광촉매 효율을 높이기 위한 친환경적이고 경제적인 고체 전자 매개체가 절실히 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) KR 10-1421572 B1

발명의 내용

해결하려는 과제

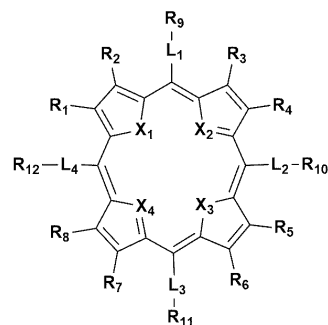
[0012] 본 발명의 목적은 흑연 탄소 질화물 및 포피린 화합물을 포함하는 TiO_2 나노 복합체 및 이를 포함하는 가시광 감응 TiO_2 광촉매를 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 다른 목적은 흑연 탄소 질화물(graphitic carbon nitride, C_3N_4) 및 포피린 화합물이 결합된 TiO_2 나노 복합체로, 가시 광선에 감응하여 광촉매 활성을 나타내고, 친환경적이고, 경제적이며 우수한 안정성을 나타낼 수 있는 TiO_2 광촉매를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 흑연 탄소 질화물 및 포피린 화합물을 포함하는 TiO_2 나노 복합체는 TiO_2 (이산화티탄), C_3N_4 (흑연 탄소 질화물, graphitic carbon nitride) 및 하기 화학식 1로 표시되는 포피린 화합물을 포함하며, 상기 TiO_2 는 나노 구(nanosphere) 형태이며, C_3N_4 의 표면에 나노 구 형태의 TiO_2 가 결합되며, 상기 포피린 화합물은 TiO_2 의 표면에 결합하는 것이다:

[0015] [화학식 1]



[0016]
[0017] 여기서,

[0018] X_1 및 X_3 는 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로 $N(R_{13})$, $C(R_{14})(R_{15})$, 0 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0019] X_2 및 X_4 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 N 또는 $C(R_{16})$ 이며,

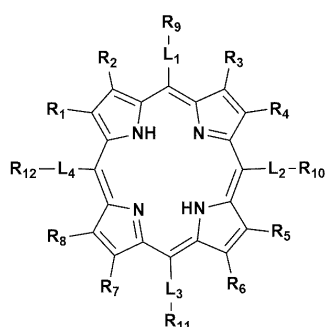
[0020] L_1 내지 L_4 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 헤테로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 헤테로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로시클로알케닐렌기 및 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌기로 이루어진 군에서 선택되며,

[0021] R_1 내지 R_{16} 은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로, 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 인접하는 기와 서로 결합하거나, 결합하여 치환 또는 비치환된 고리를 형성할 수 있으며,

[0022] 상기 L_1 내지 L_4 및 R_1 내지 R_{16} 이 치환되는 경우, 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 카복실기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴아미노기, 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환되며, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

[0023] 상기 화학식 1로 표시되는 포피린 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물이다:

[0024] [화학식 2]



[0025]

[0026] 여기서,

[0027] R_1 내지 R_{12} 및 L_1 내지 L_4 는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[0028] 상기 R_1 내지 R_8 은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기이다.

- [0029] 상기 L_1 내지 L_4 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 단일결합 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기이다.
- [0030] 상기 나노 복합체는 X-선 회절(XRD) 패턴에서, 27 내지 28° 의 2 θ 값에서 피크가 나타날 수 있다.
- [0031] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 가시광 감응 TiO_2 광촉매는 상기 나노 복합체를 포함한다.
- [0032] 상기 광촉매는 파장이 400 내지 700nm인 가시광선 범위에서 흡수 거동을 나타낼 수 있다.
- [0033] 상기 광촉매는 가시광선 하에서 반응성 산소종을 생성하며, 상기 반응성 산소종은 유해 화합물 및 유해 가스의 분해 및 제거 효과가 우수하다.
- [0034] 상기 광촉매는 가시광선 하에서 Rh-B(Rhodamine-B)에 대해 98% 이상의 유기염료 분해 효과를 나타낼 수 있다.
- [0035] 상기 광촉매는 가시광선 조사에 의해, C_3N_4 의 전도대(conduction band, CB)에 있는 전자에 의해 슈퍼 옥사이드 라디칼이 생성되며, TiO_2 의 가전자대(valence band, VB)에 생성된 정공(Hole)에 의해 OH 라디칼을 생성할 수 있다.
- [0036] 본 발명에서 “수소”는 수소, 경수소, 중수소 또는 삼중수소이다.
- [0037] 본 발명에서 “할로젠기”는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드이다.
- [0038] 본 발명에서 “알킬”은 탄소수 1 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0039] 본 발명에서 “알케닐(alkenyl)”은 탄소-탄소 이중 결합을 1개 이상 가진 탄소수 2 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 불포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 비닐(vinyl), 알릴(allyl), 이소프로펜일(isopropenyl), 2-부텐일(2-butenyl) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0040] 본 발명에서 “알키닐(alkynyl)”은 탄소-탄소 삼중 결합을 1개 이상 가진 탄소수 2 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 불포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 에티닐(ethynyl), 2-프로파닐(2-propynyl) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0041] 본 발명에서 “알킬티오”는 황 연결(-S-)을 통해 결합된 상기 기재된 알킬기를 의미한다.
- [0042] 본 발명에서 “아릴”은 단독 고리 또는 2이상의 고리가 조합된 탄소수 6 내지 60개의 방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 또한, 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된 형태도 포함될 수 있다. 이러한 아릴의 예로는 페닐, 나프틸, 페난트릴, 안트릴, 플루오닐, 다이메틸플루오레닐 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0043] 본 발명에서 “헤테로아릴”은 탄소수 6 내지 30개의 모노헤테로사이클릭 또는 폴리헤테로사이클릭 방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 이때, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O, S 또는 Se와 같은 헤테로원자로 치환된다. 또한, 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된 형태도 포함될 수 있고, 나아가 아릴기와 축합된 형태도 포함될 수 있다. 이러한 헤테로아릴의 예로는 피리딜, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 트리아지닐과 같은 6-원 모노사이클릭 고리, 페녹사티에닐(phenoxathieryl), 인돌리지닐(indoliziny), 인돌릴(indolyl), 퓨리닐(puriny), 퀴놀릴(quinoly), 벤조티아졸(benzothiazole), 카바졸릴(carbazolyl)과 같은 폴리사이클릭 고리 및 2-퓨라닐, N-이미다졸릴, 2-이속사졸릴, 2-피리디닐, 2-피리미디닐 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0044] 본 발명에서 “아릴옥시”는 RO-로 표시되는 1가의 치환기로, 상기 R은 탄소수 6 내지 60개의 아릴을 의미한다. 이러한 아릴옥시의 예로는 페닐옥시, 나프틸옥시, 디페닐옥시 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0045] 본 발명에서 “알킬옥시”는 R' O-로 표시되는 1가의 치환기로, 상기 R'은 탄소수 1 내지 40개의 알킬을 의미하며, 직쇄(linear), 측쇄(branched) 또는 사이클릭(cyclic) 구조를 포함할 수 있다. 알킬옥시의 예로는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 1-프로폭시, t-부톡시, n-부톡시, 펜톡시 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0046] 본 발명에서 “알콕시”는 직쇄, 분지쇄 또는 고리쇄일 수 있다. 알콕시의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나,

탄소수 1 내지 20인 것이 바람직하다. 구체적으로, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, i-프로필옥시, n-부톡시, 이소부톡시, tert-부톡시, sec-부톡시, n-펜틸옥시, 네오펜틸옥시, 이소펜틸옥시, n-헥실옥시, 3,3-디메틸부틸옥시, 2-에틸부틸옥시, n-옥틸옥시, n-노닐옥시, n-데실옥시, 벤질옥시, p-메틸벤질옥시 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0047] 본 발명에서 "아르알킬"은, 아릴 및 알킬이 상기한 바와 같은 아릴-알킬 그룹을 의미한다. 바람직한 아르알킬은 저급 알킬 그룹을 포함한다. 적합한 아르알킬 그룹의 비제한적인 예는 벤질, 2-펜에틸 및 나프탈레닐메틸을 포함한다. 모 잔기에 대한 결합은 알킬을 통해 이루어진다.
- [0048] 본 발명에서 "아릴아미노기"는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 치환된 아민을 의미한다.
- [0049] 본 발명에서 "알킬아미노기"는 탄소수 1 내지 30의 알킬기로 치환된 아민을 의미한다.
- [0050] 본 발명에서 "아르알킬아미노기"는 탄소수 6 내지 30의 아릴-알킬기로 치환된 아민을 의미한다.
- [0051] 본 발명에서 "헤테로아릴아미노기"는 탄소수 6 내지 30의 아릴기 및 헤테로고리기로 치환된 아민기를 의미한다.
- [0052] 본 발명에서 "헤테로아르알킬기"는 헤테로고리기로 치환된 아릴-알킬 그룹을 의미한다.
- [0053] 본 발명에서 "사이클로알킬"은 탄소수 3 내지 40개의 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 비-방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 이러한 사이클로알킬의 예로는 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 노르보닐(norbornyl), 아다만틴(adamantine) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0054] 본 발명에서 "헤테로사이클로알킬"은 탄소수 3 내지 40개의 비-방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미하며, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O, S 또는 Se와 같은 헤테로 원자로 치환된다. 이러한 헤테로사이클로알킬의 예로는 모르폴린, 피페라진 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0055] 본 발명에서 "알킬실릴"은 탄소수 1 내지 40개의 알킬로 치환된 실릴이고, "아릴실릴"은 탄소수 6 내지 60개의 아릴로 치환된 실릴을 의미한다.
- [0056] 본 발명에서 "축합고리"는 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리, 축합 헤테로방향족 고리 또는 이들의 조합된 형태를 의미한다.
- [0057] 본 발명에서 "인접하는 기와 서로 결합하여 고리를 형성한다"는 것은 인접하는 기와 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 지방족 탄화수소고리; 치환 또는 비치환된 방향족 탄화수소고리; 치환 또는 비치환된 지방족 헤테로고리; 치환 또는 비치환된 방향족 헤테로고리; 또는 이들의 축합고리를 형성하는 것을 의미한다.
- [0058] 본 명세서에서 "치환"은 화합물의 탄소 원자에 결합된 수소 원자가 다른 치환기로 바뀌는 것을 의미하며, 치환되는 위치는 수소 원자가 치환되는 위치 즉, 치환기가 치환 가능한 위치라면 한정하지 않으며, 2 이상 치환되는 경우, 2 이상의 치환기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 상기 치환기는 수소, 시아노기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 카복시기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 5 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기 및 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하며, 상기 예시에 국한되지 않는다.

발명의 효과

- [0059] 본 발명은 흑연 탄소 질화물(graphitic carbon nitride, C_3N_4) 및 포피린 화합물이 결합된 TiO_2 나노 복합체로, 가시 광선에 감응하여 광촉매 활성을 나타내어, 가시광 조사에 의해 우수한 오염 물질의 분해 효과를 나타낼 수 있다.
- [0060] 또한, 친환경적이고, 경제적이며 우수한 안정성을 나타낼 수 있어, 반복 사용이 가능한 광촉매로 제공될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0061] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 복합체에 대한 FT-IR 분석 결과이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 복합체에 대한 XRD 분석 결과이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 복합체에 대한 XPS 분석 결과이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 복합체의 SEM 분석 결과이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 복합체의 맵핑 분석 결과이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 복합체의 UV-DRS 분석 결과이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 복합체의 광촉매 변색 결과이다.
- 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 복합체의 Rh-B 변색 메커니즘에 관한 것이다.
- 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 복합체의 PL 분석 결과이다.
- 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 복합체의 순환 안정성에 대한 실험 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0062] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [0063] 광촉매 산화 반응이란 밴드갭 에너지(band gap energy) 이상의 빛 에너지를 광촉매에 조사하였을 때 전자와 정공이 발생하고, 정공에 의해 생성되는 수산화라디칼($\cdot\text{OH}$)의 강력한 산화력으로 광촉매 표면에 흡착된 기상 또는 액상의 유기물이 분해되는 반응을 의미한다.
- [0064] 즉, 광촉매는 빛 에너지를 흡수함으로써 촉매활성을 나타내게 되는 데, 이때 발생하는 강력한 산화력으로 환경 오염물질을 산화 분해하는 것이다.
- [0065] 기존의 광촉매 시스템은 기상 또는 액상의 단일계만 이용되었으며, 기상은 유해물질의 제거율이 우수하지만 미세 먼지에 의해 내구성이 감소되어 수명의 짧으며, 스케일업(scale up)을 할 경우 제거율이 급감하여 상용화에 어려움이 있다.
- [0066] C_3N_4 는 강한 가시광 흡수($\sim 470\text{nm}$), 좁은 밴드 갭($\sim 2.7\text{eV}$), 우수한 안정성 및 취급의 편의성 등으로 인해 가시광 감응 광촉매의 제조를 위해 활용되고 있다.
- [0067] 최근 ZnO , V_2O_5 , Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , MoO_3 , BiOX , BiVO_4 , WO_3 , Ag_3WO_4 및 Ag_3PO_4 를 포함한 다양한 금속 산화물을 사용한 C_3N_4 기반의 Z-scheme 광촉매가 긴밀한 접촉 인터페이스 및 적절한 밴드 갭을 가지고 있어, 가시광선 조사 하에서 우수한 광촉매 활성을 나타낸다.
- [0068] 고체-상태(Solide-state) Z-scheme 광촉매 시스템에 대한 관심이 증대되고 있으며, Z-scheme 재료로 현재까지 다양한 서틀($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, IO_3^-/I^- , $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$), 고체 매개체(금속 (Ag, Au, Pt, Cu) 및 탄소 재료 (탄소 양자점, 그래핀 및 CNT))가 제안되었다.
- [0069] 다만, 실제 적용에서는 상대적으로 비용이 높고 안정성이 낮으며 차폐 효과와 환경에 부정적인 영향을 미치는 문제가 발생하였다.
- [0070] 포피린계 화합물은 'soret band'로 400-450 nm에서 강한 흡수 영역을 가지고 'Q-band' 550-600 nm에서 약한 흡수 영역을 가지므로 다른 물질과 달리 near IR까지의 흡수 파장을 가져, 감광제로 사용된다.
- [0071] TiO_2 계 광촉매의 가시광선 흡수 계수를 향상시키기 위해 TiO_2 에 반응성을 가지는 관능기를 갖는 포피린계 화합물을 도입하여, 현저하게 낮아진 밴드갭 에너지로 가시광선 영역의 에너지를 감응할 수 있는 TiO_2 광촉매를 개발하였다. 기존 TiO_2 광촉매가 자외선 영역에서만 감응하여 유해물질 및 유해 가스의 분해가 가능한 문제를 효율적으로 해결할 수 있다.

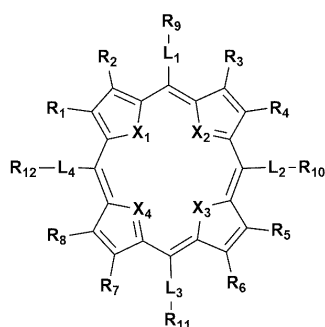
[0072] 본 발명의 TiO_2 광촉매는 가시광(400-800nm 대역광)을 효율적으로 흡수하고, 낮은 밴드갭 에너지를 갖는다. 또한, 우수한 열 안정성 및 화학적 안정성을 나타내며, 재결합 등에 의한 손실을 억제하고 매우 효과적인 에너지 전달이 이루어질 수 있게 한다.

[0073] 또한 본 발명의 TiO_2 광촉매는 높은 광분해율로 목적하는 분해대상물질, 즉 유해물질 및 유해가스를 빠르게 분해할 수 있어, 인체 또는 환경에 유해한 영향을 미치는 물질을 빠르고 효과적으로 분해 및 제거할 수 있다. 뿐만 아니라, 본 발명의 TiO_2 광촉매를 이용할 경우, 박테리아 제거 및 바이러스 제거에 우수한 효과를 나타낼 수 있다.

[0074] 이하, 본 발명에 따른 신규한 흑연 탄소 질화물 및 포피린 화합물을 포함하는 TiO_2 나노 복합체 및 이를 포함하는 가시광 감응 TiO_2 광촉매를 구체적으로 설명한다.

[0075] 구체적으로 TiO_2 (이산화티탄), C_3N_4 (흑연 탄소 질화물, graphitic carbon nitride) 및 하기 화학식 1로 표시되는 포피린 화합물을 포함하며, 상기 TiO_2 는 나노 구(nanosphere) 형태이며, C_3N_4 의 표면에 나노 구 형태의 TiO_2 가 결합되며, 상기 포피린 화합물은 TiO_2 의 표면에 결합하는 것이다:

[0076] [화학식 1]



[0077]

[0078] 여기서,

[0079] X_1 및 X_3 는 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로 $\text{N}(\text{R}_{13})$, $\text{C}(\text{R}_{14})(\text{R}_{15})$, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0080] X_2 및 X_4 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 N 또는 $\text{C}(\text{R}_{16})$ 이며,

[0081] L_1 내지 L_4 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 헤테로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 헤테로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로시클로알케닐렌기 및 탄소수 2 내지 20의 알킬렌기로 이루어진 군에서 선택되며,

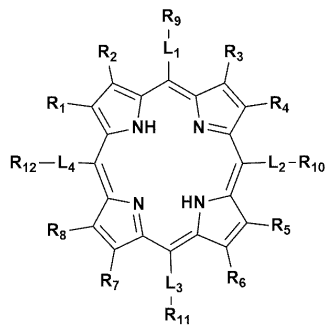
[0082] R_1 내지 R_{16} 은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로, 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 인접하는

기와 서로 결합하거나, 결합하여 치환 또는 비치환된 고리를 형성할 수 있으며,

[0083] 상기 L_1 내지 L_4 및 R_1 내지 R_{16} 이 치환되는 경우, 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 카복실기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환되며, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

[0084] 상기 화학식 1로 표시되는 포피린 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0085] [화학식 2]



[0086] 여기서,
[0087] R_1 내지 R_{12} 및 L_1 내지 L_4 는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[0089] 상기 R_1 내지 R_8 은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기일 수 있다.

[0090] 상기 L_1 내지 L_4 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 단일결합 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기일 수 있다.

[0091] 상기 C_3N_4 및 포피린 화합물은 TiO_2 의 표면의 결합은 화학적 결합, 물리적 결합 또는 이들을 동시에 포함하는 결합의 형태일 수 있으며, 구체적으로는 화학적 결합의 형태일 수 있고, 보다 구체적으로는 공유결합 또는 이온결합의 형태로 결합될 수 있다.

[0092] 상기 화학식 1의 화합물은 TiO_2 의 표면에 결합되어 구조의 가역적 재결합을 어렵게 하여, TiO_2 광촉매로 작용하게 한다. 이와 같은 구조적 특징을 갖는 TiO_2 광촉매는 지금까지 개발된 바 없다.

[0093] 이와 같은 효과는, TiO_2 에 반응성을 가지는 관능성기 또는 산성기와 같은 음이온성을 갖는 관능성기가 도입되는 경우에 따른 것이다. 이와 같은 결과로부터, 추가의 이온성 관능성기의 도입은 높은 전하 밀도와 결합 분극의 유도를 막는 등 구조의 가역적 재결합을 억제하지 못해 낮은 전하 전달과 높은 전하 재결합이 유도되어 낮은 광촉매 효율을 나타낼 수 있다.

[0094] 상기 광촉매는 X-선 회절(XRD) 패턴에서, 27 내지 28°의 2θ 값에서 피크가 나타나는 것을 특징으로 한다.

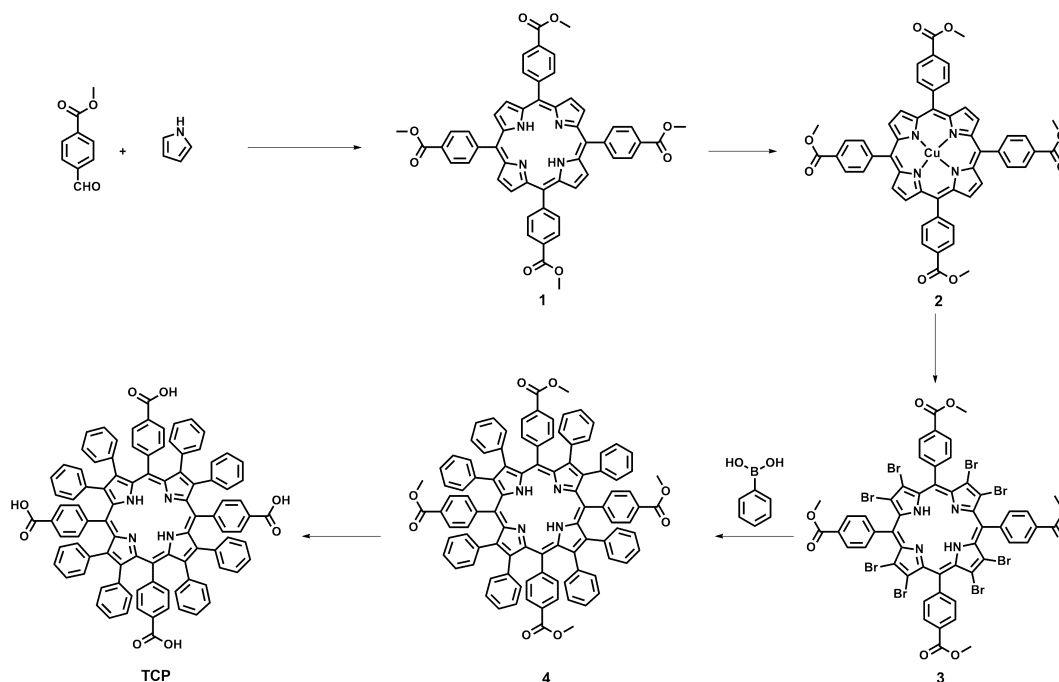
[0095] 구체적으로, 아나타제 TiO_2 에 대한 XRD 분석 시, (101), (112), (200), (105), (211), (204), (216), (220), (215)의 해당 격자 평면에서 25.40°, 37.79°, 47.92°, 53.91°, 55.04°, 62.74°, 68.73°, 70.29° 및 75.13°의 2θ 값에서 피크가 나타난다.

[0096] 본 발명의 TiO_2 광촉매는 XRD 분석 시, 아나타제 TiO_2 에 대한 피크가 나타나고, 추가적으로, 27 내지 28°의 2θ 값에서 피크가 나타나는 것을 특징으로 하며, 보다 바람직하게는 27.34°의 2θ 값에서 피크가 나타나는 것을 특징으로 한다.

- [0097] 상기 피크는 TiO_2 및 C_3N_4 의 결합을 의미하는 것으로, TiO_2 광촉매의 결정 구조 분석을 통해 C_3N_4 의 결합을 확인할 수 있으며, 종래 TiO_2 광촉매와 비교하여 C_3N_4 의 결합에 의한 광촉매 활성 증진 효과를 나타낼 수 있다.
- [0098] 상기 TiO_2 광촉매는, 낮은 밴드갭 에너지(eV)를 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 TiO_2 광촉매의 밴드갭 에너지는 3.2eV 미만일 수 있으며, 바람직하게는 2.5eV이하일 수 있고, 보다 바람직하게는 2.0eV 이하, 더욱 바람직하게는 1.5 내지 1.9eV범위를 갖는 것일 수 있다. 상기 범위의 낮은 밴드갭 에너지를 가짐에 따라, 우수한 열 안정성 및 화학적 안정성을 나타내며, 재결합 등에 의한 손실을 억제하고 매우 효과적인 에너지 전달이 이루어질 수 있게 한다.
- [0099] 구체적으로, 상기 TiO_2 광촉매는 높은 구조 안정성과 낮은 독성, 우수한 열 안정성 및 화학적 안정성, 높은 가시광 반응성, 원활한 에너지 및 전하이동성으로, 자외선뿐만 아니라 가시광선 영역에서도 산화용 촉매활성, 반응성 산소종을 생성하는 유리한 특성을 갖는다.
- [0100] 또한 상기 TiO_2 광촉매는 무해한 가시광선에 대하여 넓은 흡수대로 감응하고 이를 전달하여, 현저하게 향상된 광분해 효율 및 유해화합물 분해 효율을 구현할 수 있다.
- [0101] 특히, 상기 TiO_2 광촉매는 일상생활에서의 햇빛이나 실내에서의 실내 조명(예, 백열등, LED, 할로겐, 형광등)에도 감응할 수 있게 되어 실용성 및 사용성에 탁월함을 보인다.
- [0102] 이에, 본 발명의 TiO_2 광촉매는 효과적인 가시광 응답형 광촉매로, 자외선뿐만 아니라 가시광선 하에서도 유해물질 제거, 탈취 및 박테리아, 바이러스 등에 대한 살균 효과가 탁월하여, 건축의 내외벽, 건축자재, 차량의 내부, 창이 없는 내부, 생활용품 등 모든 생활공간에 다양하게 적용될 수 있다.
- [0103] 상기 생활용품은 구체적으로 마스크, 장갑, 신발, 의류, 보호 의류, 모자 등을 의미하는 것이나, 유해물질 제거, 탈취 및 박테리아, 바이러스 등에 대한 살균 효과가 필요한 생활용품에는 제한 없이 모두 사용 가능하다.
- [0104] 상기 TiO_2 광촉매의 적용 범위는 상기 예시에 국한되지 않고, 의복용 소재, 페인트, 광촉매 필터 등에 다양하게 적용이 가능하다.
- [0105] 상기 TiO_2 광촉매는 폐수 내 오염물질을 흡착 제거하고 유해화합물인 유기물을 산화 분해시키는 폐수 처리제로 사용될 수 있다. 상기 유해화합물인 유기물은 메틸렌 블루, 니트로벤젠, 비스페놀 A, 메틸 오렌지, 로다민-B(Rhodamine-B) 등에서 선택되는 것일 수 있으며, 구체적으로 본 발명의 이산화티탄 광촉매는 로다민-B에 대한 분해능이 탁월하며, 가시광선 하에서 Rh-B(Rhodamine-B)에 대해 98% 이상의 유기염료 분해 효과를 나타낼 수 있다.
- [0106] 또한, 상기 TiO_2 광촉매는 가시광선 하에서 반응성 산소종을 생성하여, 상술된 유해화합물인 유기물의 분해는 물론이고, 박테리아 및 바이러스에 대한 살균 및 소독 효과를 부여한다.
- [0107] 본 발명의 TiO_2 광촉매를 이용한 가시광 감응 분해 반응은, 본 발명의 TiO_2 광촉매 및 분해대상물질을 접촉하는 단계; 가시광을 조사하는 단계; 및 상기 가시광을 흡수하여 광활성 분해 및 제거하는 단계를 포함한다.
- [0108] 상기 가시광 감응 분해 반응은 0 내지 50℃에서 수행될 수 있으며, 구체적으로는 10 내지 40℃, 보다 구체적으로는 20 내지 40℃에서 수행될 수 있다. 통상적인 실내 환경 분위기 하에서 가시광을 조사하는 조건이라면, 온도 조건에 특별히 한정 받지 않고, 분해대상물질의 가시광 감응 분해 반응이 일어날 수 있다.
- [0109] 본 발명에 따른 TiO_2 광촉매는 향상된 가시광선 흡수 계수를 가져, TiO_2 의 전자(e^-)-정공(h^+)쌍(Electron-Hole Pair, EHP)의 분리효율을 향상시켜 광여기(photoexcitation)에 필요한 활성화 에너지를 낮춰 자외선 영역은 물론 가시광선 영역의 빛을 효과적으로 흡수할 수 있다. 자외선 영역 이외에 가시광선 영역의 빛을 흡수할 수 있음에 따라, 향상된 산화반응에 대한 반응성을 구현할 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 가시광 감응 분해 방법은 자외선과 가시광선이 모두를 이용하여 산화반응을 활성화할 수 있어, 유해화합물 및 유해가스(예, 온실가스 등), 박테리아 및 바이러스 제거 등에 대한 높은 광분해율을 구현할 수 있다.
- [0110] 본 발명의 TiO_2 광촉매를 이용하게 되면, 태양광의 46%를 이루고 있는 가시광에 높은 반응성을 보여, 태양광 하에서도 높은 광분해율을 구현할 수 있다.

- [0111] 또한, 태양광이 미치지 못하는 실내에서의 가시광선이 조사되는 인공 조명에도 감응할 수 있게 되어 실외뿐만 아니라 실내에서도 높은 광분해율을 구현할 수 있다.
- [0112] 즉, 상기 가시광이 조사되면, 현저하게 향상된 광분해율, 즉 유해화합물 및 유해가스(예, 온실가스 등), 박테리아 및 바이러스 제거 등에 대한 높은 광분해율을 구현한다. 구체적으로, 상기 이산화티탄 광촉매는 상기 가시광이 조사되면, 반응성 산소종을 생성하여, 유해화합물 및 유해가스(예, 온실가스 등), 박테리아 및 바이러스 제거 등을 효과적으로 분해 및 제거할 수 있다.
- [0113] 상기 반응성 산소종은 하이드록실라디칼(Hydroxyl radical), 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼(Superoxide anion radical) 및 일중항산소($^1O_2$) 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것으로, 이들에 의해 유해화합물 및 유해가스(예, 온실가스 등), 박테리아 및 바이러스 제거 등의 분해 및 제거뿐 아니라, 살균 및 소독 효과까지 제공할 수 있다.
- [0114] 본 발명의 이산화티탄 광촉매를 이용하면, 메틸렌 블루, 니트로벤젠, 비스페놀 A, 메틸 오렌지, 로다민-B 등에서 선택되는 유기물을 효율적으로 산화 분해할 수 있다.
- [0115] 상기 본 발명의 TiO_2 광촉매는 가시광선 조사에 의해, C_3N_4 의 전도대(conduction band, CB)에 있는 전자에 의해 슈퍼 옥사이드 라디칼이 생성되며, TiO_2 의 가전자대(valence band, VB)에 생성된 정공(Hole)에 의해 OH 라디칼을 생성할 수 있다. 상기 정공에 의해 형성된 OH 라디칼은 특히 유기물에 대한 우수한 산화 분해 효과를 나타낼 수 있다.
- [0116] n회 재사용의 TiO_2 의 광촉매의 광분해율에 대한 변화율은 5%이하일 수 있으며, 구체적으로는 0.01 내지 5%, 보다 구체적으로는 0.01 내지 3%일 수 있다.
- [0117] 본 발명에 따르면, 우수한 열 안정성 및 화학적 안정성을 가지며 높은 가시광 반응성을 가지는 TiO_2 광촉매를 사용함에 따라 폐수나 폐가스 등의 분해대상물질과 접촉하는 열악 환경에서도 장기간 안정적이고 우수한 광촉매 활성을 나타내고, 광촉매 반응 전후에 변화가 거의 없으며, 액상 또는 기상 유해물질 분해 및 박테리아 및 바이러스 등의 생물 오염원의 제거 및 소멸에 효과적으로 적용할 수 있다.
- [0118] 본 발명에 따른 TiO_2 광촉매 및 이를 이용한 가시광 감응 분해 방법은 로다민-B 등의 유해화합물을 분해하는 역할뿐만 아니라 생활용품, 주택 내장재, 건축자재, 자동차 내장재 등에 이용함으로써 장소에 구애받지 않고 유해물질의 방출을 원천적으로 억제하는데 기여할 수 있을 것이다.
- [0119] 또한, 가시광선에 높은 활성을 나타내는 광촉매는 태양 에너지의 이용 효율을 향상시키고 에너지 전환 비용을 저감시킬 수 있는 등 신기술 에너지 분야의 발전에 기여할 수 있다.
- [0120] 제조예
- [0121] TiO_2 나노 입자의 제조
- [0122] 2M의 수산화 암모늄 및 2mL의 증류수를 응축기가 부착된 이중 목 둥근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 여기에 에틸 알코올 300mL 및 아세트오니트릴 200mL를 혼합하고 실온(20 내지 25℃)에서 15분 동안 교반하였다. 이후, 10 mL의 티타늄 이소프로폭사이드를 천천히 적가하였다. 유백색 현탁액이 즉시 형성되고 실온에서 1시간 동안 교반한 후, 반응 혼합물을 밤새 220℃로 가열하였다. 이후, 반응 혼합물을 상온으로 냉각한 후, 여과하여 백색 분말로 제조하고, 이를 질소 분위기, 400℃ 이상 조건 하에서 다시 하소하여 옅은 흰색 고체로서 TiO_2 나노 입자를 제조하였다.

[0123] 포피린 화합물의 합성



[0124]

[0125] 4,4',4'',4'''-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaphenylporphyrin-5,10,15,20-tetrayl)tetrabenzoic acid(TCP)의 합성

[0126] 테트라 메틸 4,4',4'',4'''-(카퍼포피린-5,10,15,20-테트라일) 테트라 벤조에이트(tetra methyl 4,4',4'',4'''-(copperporphyrin-5,10,15,20-tetrayl) tetra benzoate)의 제조 (1)의 제조

[0127] 프로피온산(propionic acid) 25mL에 메틸 4-포밀벤조에이트(Methyl 4-formyl benzoate, 2.5g, 15.24mmol)를 넣고 피롤(1.02g, 15.24mmol)을 천천히 적가하고 어두운 상태에서 12시간 동안 150℃로 가열하고 냉각한 다음 여과하였다. 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 수율이 650mg, 20 %인 보라색 고체를 제조하였다.

[0128] ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz), δ (ppm): -2.88 (s, 2 H), 4.03 (s, 12 H), 8.20 (d, 8 H), 8.36 (d, 8 H), 8.73 (s, 8 H).

[0129] ESI-MS: m/z calcd. 846.3, found 847.3 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

[0130] 테트라 메틸 4,4',4'',4'''-(카퍼포피린-5,10,15,20-테트라일) 테트라 벤조에이트(tetra methyl 4,4',4'',4'''-(copperporphyrin-5,10,15,20-tetrayl) tetra benzoate)(2)의 제조

[0131] 클로로포름에 용해된 테트라메틸 4,4',4'',4'''-(포피린-5,10,15,20-테트라일) 테트라 벤조에이트(0.3g, 0.35mmol)에 메탄올에 용해된 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.7g (3.5mmol)을 첨가하고 약 45분 동안 60℃로 가열하였다. 그 후 농축 건조하고 클로로포름을 이용하여 재용해하고 물로 세척하여 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 를 제거하였다. 수율은 300mg, 93 %이다.

[0132] ESI-MS: m/z calcd. 907.2, found 908.3 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

[0133] 테트라메틸 4,4',4'',4'''-(2,3,7,8,12,13,17,18-옥타브로모포피린-5,10,15,20-테트라일) 테트라벤조에이트(tetramethyl 4,4',4'',4'''-(2,3,7,8,12,13,17,18-octabromoporphyrin-5,10,15,20-tetrayl)tetrabenzoate) (3)의 제조

[0134] 클로로포름에 용해된 테트라메틸 4,4',4'',4'''-(카퍼포피린-5,10,15,20-테트라일) 테트라 벤조에이트(0.3g, 0.33mmol)에 클로로포름에 용해된 브롬(0.2g, 1.32mmol)을 첨가하고 12시간 동안 교반하였다. 티오 황산나트륨을 첨가하여 과량의 브롬을 급냉시킨 다음 반응 혼합물에 물을 첨가하였다. 이후, 혼합물에서 클로로포름으로 추출하고 유기층을 농축하고 건조시켰다. 상기 조반응 혼합물은 클로로포름에 용해시키고, 0℃로 냉각시킨 후, 냉각된 용액에 H_2SO_4 농축액(3 mL)을 첨가하였다. 이후, 20분 동안 교반하고 암모니아로 중화시키고, 반응

혼합물을 클로로포름으로 추출하고 수득된 조 생성물을 컬럼 크로마토 그래피로 정제하였다. 수율은 250mg, 51 %이다.

[0135] ^1H NMR (CDCl₃, 300MHz), δ (ppm): 4.03 (s, 12 H), 8.22 (d, 8 H), 8.37 (d, 8 H).

[0136] ESI-MS: m/z calcd. 1478.1, found 1478.5 [M+H⁺].

[0137] 테트라 메틸 -4,4', 4'', 4'''-(2,3,7,8,12,13,17,18- 옥타페닐포르피린-5,10,15,20-테트라일) 테트라 벤조에이트 (tetramethyl-4,4',4'',4'''-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaphenylporphyrin-5,10,15,20-tetrayl)tetrabenzoate, 4)의 제조

[0138] 둥근 바닥 플라스크에 테트라메틸 4,4', 4'', 4'''-(2,3,7,8,12,13,17,18-옥타브로모포르피린-5,10,15,20-테트라 일) 테트라 벤조에이트(0.5g, 0.33mmol), 페닐 보론산(0.96g, 7.92mmol) 및 탄산 칼륨(2.08g, 15mmol) 및 톨루 엔(15mL)을 첨가하였다. 혼합물을 질소 하에서 탈기시키고 테트라 키스 팔라듐(0.078 g, 0.07 mmol)을 첨가하였 다. 상기 반응 혼합물을 100 °C에서 12 시간 동안 교반하고, 진공 하에서 톨루엔을 제거하고, 톨루엔이 제거된 잔류물을 다시 클로로포름에 용해시키고 물로 세척하였다. 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 원하는 생성물을 수 득하였다. 수율은 230mg, 46.7 %이다.

[0139] ^1H NMR (DMSO-d₆, 600 MHz), δ (ppm): 3.94 (s, 12H), 6.65 (m, 40H), 7.38 (s, 8 H), 7.61 (s, 8 H).

[0140] ESI-MS: m/z calcd. 1455.6, found 1456.5 [M+H⁺].

[0141] 4,4', 4'', 4'''-(2,3,7,8,12,13,17,18- 옥타 페닐 포르피린 -5,10,15,20- 테트라 일) 테트라 벤조산 (4,4',4'',4'''-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaphenylporphyrin-5,10,15,20-tetrayl)tetrabenzoic acid)의 제조

[0142] THF (20 mL)에 용해된 테트라 메틸 4,4', 4'', 4'''-(2,3,7,8,12,13,17,18- 옥타 페닐 포르피린-5,10,15,20- 테트 라일) 테트라 벤조에이트(0.2g, 0.14 mmol)에 물(10 mL)에 용해시킨 2M 수산화 칼륨을 첨가하였다. 상기 반응 혼합물은 실온에서 1시간 동안 교반한 다음 80°C에서 48시간 동안 교반하였다. 이어서 THF를 반응 혼합물로부터 증발시키고 여기에 2N HCl (25 mL)을 첨가하였다. 생성된 녹색 침전물은 증류수로 세척하였다. 이후, 메탄올에 서 결정화하여 생성물을 수득하였다. 수율은 120mg, 62.5 %이다.

[0143] ^1H NMR (DMSO-d₆, 600MHz), δ (ppm): 6.64 (m, 40H), 7.61 (s, 8H), 8.12 (s, 8H), 12.83 (s, 4H).

[0144] MALDI-TOF: m/z found 1400.7, calcd. 1399.5 (M+H⁺).

[0145] Mp: >350 °C.

[0146] TiO₂ 나노 복합체의 제조

[0147] 앞서 제조된 TiO₂ 나노 입자(0.1g), C₃N₄(0.05g) 및 TCP(0.01g)를 25mL 둥근 바닥 플라스크에 넣고 10mL 에틸 알코올을 혼합하여 용액으로 제조한 후, 옥조형 초음파 처리기(모델: WUC-D22H; 대한 과학 (주))에서 30분 동안 초음파 처리하여 분산하였다. 초음파 주파수와 전력은 각각 20kHz와 100W이다.

[0148] 분산된 TiO₂@C₃N₄-TCP 나노 복합체를 회전식으로 용매를 증발시켜 TiO₂ 나노 복합체를 제조하였다.

[0149] 비교예

[0150] TCP를 추가하지 않은 것을 제외하고, TiO₂@C₃N₄를 합성하기 위해 상기 TiO₂ 나노 복합체의 제조 방법과 동일한 방법으로 제조하였다.

[0151] 실험 방법

[0152] 광촉매 변색 실험

[0153] 300W Xe 램프를 사용하여, RhB 염료에 대한 TiO₂, C₃N₄, TiO₂@C₃N₄ 및 TiO₂@C₃N₄-TCP의 광촉매 성능을 확인하였다. 광 변색 과정을 위해 10 mL의 RhB 수용액(1mg/100 mL)에 10mg의 나노 복합체를 첨가하고 격렬하게 교반하였다. 광 조사 공정을 시작하기 전에 혼합 현탁액에서 흡착-탈착 균형을 얻기 위해 교반하였다.

[0154] 가시 광선의 조사 중 5분 간격으로 ~3 mL의 현탁액을 취하고 원심 분리하여 맑은 용액을 획득하여, 용액 변화를

분석하고 UV-Vis 분광법으로 측정하였다.

[0155] 계측 장치

[0156] X'Pert-MPD 시스템(최대 P/N: 3kW/40kV, 45Ma, PHILIPS, 네덜란드)를 사용하여 Cu K α 방사선 $\lambda = 1.54056\text{\AA}$ 에서 XRD를 측정하였다. ALPHA-P 분광계를 사용하여 나노 광촉매의 작용기를 확인하였다. 고체 및 액체(UV-DRS 및 UV-Vis) 샘플의 흡수 값은 모두 Shimadzu Spec-2600 기기를 사용하였다. 나노 복합체의 결정 구조에 대한 확인은 XPS multilab 2000 분광계에서 수행하였다. 나노 복합체의 SEM 및 매핑을 기록하기 위해, LYRA3 XMU 모델을 사용하였다. 광촉매 실험에 광 반응기(침지형)로 HIPR-MP125를 사용하였다.

[0157] 실험 결과

[0158] 나노 복합체의 FT-IR 분석

[0159] TiO_2 , C_3N_4 , $\text{TiO}_2@\text{C}_3\text{N}_4$, $\text{TiO}_2@\text{C}_3\text{N}_4\text{-TCP}$ 나노 복합체에 대해 FT-IR 분광법에 의해 분석하였으며, 그 결과는 도 1과 같다. 도 1의 검은색 선은 515cm^{-1} 에서 강한 피크를 나타내는 것을 확인하였으며, 이는 TiO_2 의 Ti-O-Ti 스트레칭 진동에 의한 결과이다. 순수한 C_3N_4 의 경우(도 1의 빨간색 선)는 트리아진 단위의 특징적인 피크인 816cm^{-1} 가 확인되었으며, 1200 내지 1600cm^{-1} 범위에서 방향족 sp² CN 결합의 스트레칭 모드가 피크로 확인되었다. 순수한 C_3N_4 에 비해 $\text{TiO}_2@\text{C}_3\text{N}_4$ 의 나노 복합체(도 1의 파란색 선)는 피크 강도가 훨씬 약하여 TiO_2 나노구(nanospheres)가 C_3N_4 표면과 성공적으로 결합됨을 의미한다. $\text{TiO}_2@\text{C}_3\text{N}_4\text{-TCP}$ (도 1의 분홍색 선)는 나노 복합체로 형성된 후, 나노 복합체의 TCP에 해당하는 500 내지 1600cm^{-1} 에서 새로운 피크가 확인되었다. 상기 분석 결과는 TiO_2 나노 구가 $\text{C}_3\text{N}_4\text{-TCP}$ 의 표면과 성공적으로 결합하였다. $\text{TiO}_2@\text{C}_3\text{N}_4\text{-TCP}$ 나노 복합체는 정전기, 물리 흡착 또는 화학 흡착 및 파이(π)-파이(π) 적층 결합(stackings) 상호 작용을 통해 상호 연관된다.

[0160] XRD 분석

[0161] TiO_2 , C_3N_4 , $\text{TiO}_2@\text{C}_3\text{N}_4$ 및 $\text{TiO}_2@\text{C}_3\text{N}_4\text{-TCP}$ 조성, 상 구조 및 결정 구조를 확인하기 위해 XRD 분석을 진행하였다. 분석 결과는 도 2와 같다.

[0162] 도 2에 의하면, 구체적으로, 아나타제 TiO_2 에 대한 XRD 분석 시, (101), (112), (200), (105), (211), (204), (216), (220), (215)의 해당 격자 평면에서 25.40° , 37.79° , 47.92° , 53.91° , 55.04° , 62.74° , 68.73° , 70.29° 및 75.13° 의 2θ 값에서 피크가 나타난다.

[0163] 도 2의 빨간색 선에 의하면, C_3N_4 표면에 TiO_2 가 결합함에 의해, 27.34° 에서 새로운 회절 피크가 확인되었다. 상기 회절 피크는 순수한 TiO_2 에 비해 훨씬 작은 강도를 보여 C_3N_4 가 TiO_2 합성을 위한 좋은 지지체 역할을 한다는 것을 의미한다. 도 2의 파란색 선인 $\text{TiO}_2@\text{C}_3\text{N}_4\text{-TCP}$ 는 피크 변화가 관찰되지 않았으며 이는 TCP가 $\text{TiO}_2@\text{C}_3\text{N}_4$ 나노 복합체의 결정 구조에 영향을 미치지 않음을 의미한다.

[0164] XPS 분석

[0165] $\text{TiO}_2@\text{C}_3\text{N}_4\text{-TCP}$ 나노 복합체의 C, N, O 및 Ti 원소는 XPS 분석에 의해 화학적 상태를 확인하였다. $\text{TiO}_2@\text{C}_3\text{N}_4\text{-TCP}$ 나노 복합체의 XPS 조사 스펙트럼은 도 3A와 같고, 도 3A에서 나노 복합체의 예상되는 모든 요소를 포함하고 있음을 확인하였다.

[0166] 도 3B는 deconvoluted C 1s의 결합 에너지인 284.09, 285.37 및 287.51eV에 대한 3개의 피크를 확인할 수 있고, N 1s에 대한 397.98 및 399.58 eV의 피크를 확인할 수 있으며, 이는 C_3N_4 그룹과 N이 TCP에 있음을 의미한다.

[0167] 도 3D는 O 1s에 대해, 529.42, 530.68 및 532.39 eV의 결합 에너지를 XPS 스펙트럼 상에서 확인하였으며, 이는 표면에 OH, C = O, Ti-O-Ti 결합이 존재함을 의미한다. 도 3E에서 볼 수 있듯이 458.30eV에서 관찰된 결합 에너지는 Ti 2p_{3/2}에 해당하고 464.15 eV는 Ti 2p_{1/2}에 해당하는 Ti 2p에 관한 것이다.

[0168] SEM 및 맵핑 분석

- [0169] TiO_2 , C_3N_4 , $\text{TiO}_2/\text{C}_3\text{N}_4$ 및 $\text{TiO}_2/\text{C}_3\text{N}_4$ -TCP의 구조는 SEM 및 맵핑 분석을 통해 확인하였다. 도 4A와 같이 순수한 C_3N_4 는 적층된 라멜라 구조이다. 도 4B는 나노 스피어 형태의 TiO_2 이며, 평균 200nm의 직경을 나타내고, 매우 깨끗하고 균일하다. $\text{TiO}_2/\text{C}_3\text{N}_4$ 의 이원 나노 복합체(도 4C)는 TiO_2 의 나노구가 C_3N_4 의 층상 구조에 균일하게 결합되어 있다. $\text{TiO}_2/\text{C}_3\text{N}_4$ -TCP의 삼원 나노 복합체(도 4D)는 $\text{TiO}_2/\text{C}_3\text{N}_4$ 와 동일한 형태를 나타내, TCP가 표면 형태에 영향을 미치지 않음을 의미한다.
- [0170] 도 5는 $\text{TiO}_2/\text{C}_3\text{N}_4$ -TCP 나노 복합체의 SEM 맵핑 분석으로, 상기 나노 복합체(C, N, O 및 Ti)에서 예상되는 모든 요소의 존재를 확인할 수 있다.
- [0171] UV-DRS
- [0172] 도 6과 같이 합성된 TiO_2 , C_3N_4 , $\text{TiO}_2/\text{C}_3\text{N}_4$ 및 $\text{TiO}_2/\text{C}_3\text{N}_4$ -TCP 나노 복합체에 관한, 가시광 흡수 거동을 확인하기 위해 UV-DRS 측정을 진행하였다.
- [0173] TiO_2 는 400 nm 이상의 흡수 피크를 나타냈으며(도 6의 검은색 선), C_3N_4 는 약 450nm에서 흡수 피크를 확인하였다(도 6의 빨간색 선).
- [0174] $\text{TiO}_2/\text{C}_3\text{N}_4$ 나노 복합체(도 6의 파란색 선)는 약 450nm에서 흡수 피크가 나타났으며, 이는 C_3N_4 표면에 TiO_2 가 성공적으로 결합됨을 의미한다.
- [0175] 또한, $\text{TiO}_2/\text{C}_3\text{N}_4$ 나노 복합체에 TCP를 결합한 후 400 내지 700 nm의 가시광선 범위에서 강한 흡수가 나타남을 확인하였다(도 6의 녹색 선). 상기 피크는 $\text{TiO}_2/\text{C}_3\text{N}_4$ -TCP 나노 복합체의 포피린 화합물에 의한 것이다. 본 발명의 $\text{TiO}_2/\text{C}_3\text{N}_4$ -TCP 나노 복합체에 의해 흡수되는 강력한 가시광 스펙트럼은 더 많은 광 생성 전자 및 정공을 생성하여 효율적인 광촉매 변환에 도움이 된다.
- [0176] 광촉매 변색
- [0177] 광촉매 변색은 TiO_2 , C_3N_4 , $\text{TiO}_2/\text{C}_3\text{N}_4$ 및 $\text{TiO}_2/\text{C}_3\text{N}_4$ -TCP 나노 복합체를 사용하여 가시광선(300W) 하에서 평가하였다. TiO_2 , C_3N_4 및 $\text{TiO}_2/\text{C}_3\text{N}_4$ 나노 복합체와 비교하여 $\text{TiO}_2/\text{C}_3\text{N}_4$ -TCP 나노 복합체에 대한, Rh-B의 광촉매 변색을 확인하였다. 도 7B에서 볼 수 있듯이 Rh-B의 UV-Vis 스펙트럼과 해당 흡수 피크는 552nm로 확인되었다. 광촉매가 없을 때 Rh-B 농도에 큰 변화가 감지되지 않았으며, 이는 Rh-B가 광촉매 없이 가시광선 하에서 매우 안정적인임을 의미한다.
- [0178] 결과적으로 $\text{TiO}_2/\text{C}_3\text{N}_4$ -TCP 나노 복합체의 존재 하에서는 98.2%의 광촉매 분해 비율이 관찰되었다(도 7B). 이는 $\text{TiO}_2/\text{C}_3\text{N}_4$ -TCP 나노 복합체가 가시광 이용 효율이 높아 전하 분리를 향상시키고 재결합을 감소시키기 때문이다. 상기 결과는 $\text{TiO}_2/\text{C}_3\text{N}_4$ -TCP 나노 복합체의 구성 성분 간의 시너지 효과에 의한 것이다.
- [0179] 한편, 552 nm에서 Rh-B 흡수 피크는 시간의 함수에 따라 서서히 감소하고 최종적으로 도 7B에 표시된 바와 같이, 사라졌다. 또한 Rh-B의 색상도 무색으로 변했다(도 7A).
- [0180] 반면, $\text{TiO}_2/\text{C}_3\text{N}_4$ 를 사용했을 때, 분해율은 80.1%에 불과하였다. TiO_2 및 C_3N_4 를 사용하여 매우 낮은 광촉매 활성을 나타냈으며, 이는 생성된 전하 캐리어(h^+ 및 e^-)의 높은 재결합율과 낮은 가시광선 이용률로 인한 것이다(도 7C).
- [0181] 결과적으로, 도 7c와 같이 가시광선의 조사 후 $\text{TiO}_2/\text{C}_3\text{N}_4$ -TCP 나노 복합체에 의해 분해된 초기 Rh-B는 97.7%이며, $\text{TiO}_2/\text{C}_3\text{N}_4$, C_3N_4 및 TiO_2 에 의해 분해된 Rh-B는 86.4%, 67.9% 및 51.7%에 불과하였다. 상기 결과는 $\text{TiO}_2/\text{C}_3\text{N}_4$ -TCP 나노 복합체가 Rh-B의 변색을 위한 효과적인 광촉매로 활용될 수 있음을 의미한다.
- [0182] Rh-B 변색 메커니즘 확인
- [0183] Rh-B의 광촉매 전환에 대한 $\text{TiO}_2/\text{C}_3\text{N}_4$ -TCP 나노 복합체의 향상된 전하 분리 및 전자 이동의 메커니즘은 도 8과 같다. $\text{TiO}_2/\text{C}_3\text{N}_4$ -TCP 나노 복합체의 경우 잘 조직된 전하 분리 특성에 의해 광 촉매 성능이 크게 향상된다. $\text{TiO}_2/\text{C}_3\text{N}_4$ -TCP는 가시광선이 조사되면, 전자 및 정공 쌍이 즉시 생성되어 TiO_2 의 가전자대에서 전도대로 여기되

고 C_3N_4 전자의 VB는 C_3N_4 의 CB로 이동한다. 한편, TiO_2 전자의 여기된 CB는 고체 전자 매개체로서 TCP의 도움과 결합하기 위해 C_3N_4 광유도 정공의 가전자대로 전달된다. C_3N_4 의 CB에 있는 전자는 Rh-B의 변색을 일으키는 슈퍼 옥사이드 라디칼을 생성하고, TiO_2 의 VB에 생성된 정공은 OH 라디칼을 생성하여 유기 오염 물질을 변색한다.

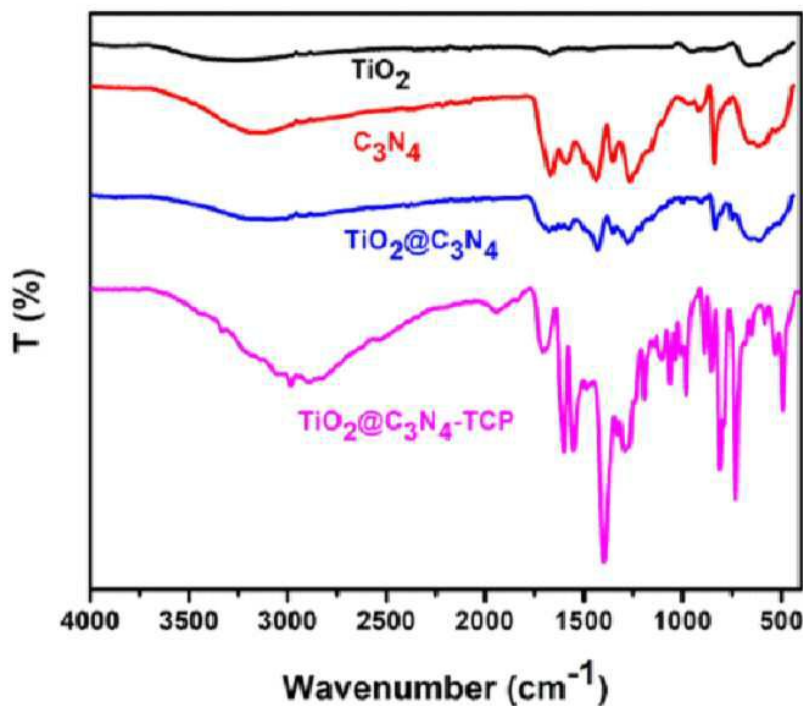
[0184] PL 분석

[0185] 광 생성 전하 캐리어를 확인하기 위해 형광 측정을 통해 C_3N_4 , $TiO_2@C_3N_4$ 및 삼원 나노 복합체인 $TiO_2@C_3N_4$ -TCP의 전하 분리 효율을 확인하였으며, 그 결과는 도 9와 같다. C_3N_4 (도 9의 검정색 선)는 강한 PL 강도가 관찰되어 전자와 정공의 빠른 재결합 속도를 나타낸다. $TiO_2@C_3N_4$ (도 9의 빨간색 선)의 PL 강도는 단일 C_3N_4 보다 낮았으나, $TiO_2@C_3N_4$ -TCP 나노 복합체(도 9의 파란색 선)는 가장 낮은 PL 강도를 나타냈다. 상기 결과는 광 유도 전자 및 정공의 재결합이 억제되어 유기 오염 물질의 변색에 대한 효과가 있음을 의미한다. 광촉매의 재순환 안정성은 중요한 특성이며 도 10은 $TiO_2@C_3N_4$ -TCP 나노 복합체의 순환 안정성을 보여준다. 5 회 주기에서 $TiO_2@C_3N_4$ -TCP 나노 복합체의 광 변색 활성은 변색 속도의 심한 저하없이 높은 효능을 유지하여 우수한 안정성을 나타냈다.

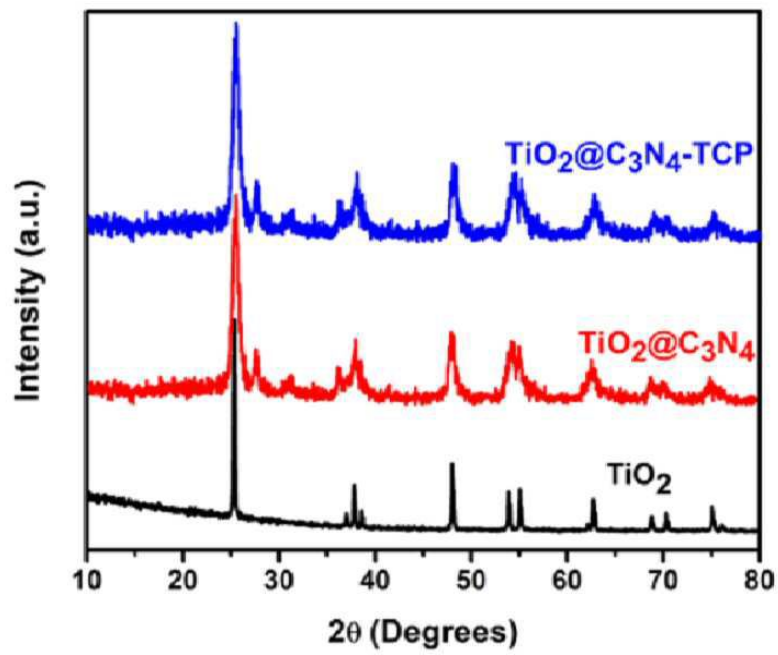
[0186] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

도면

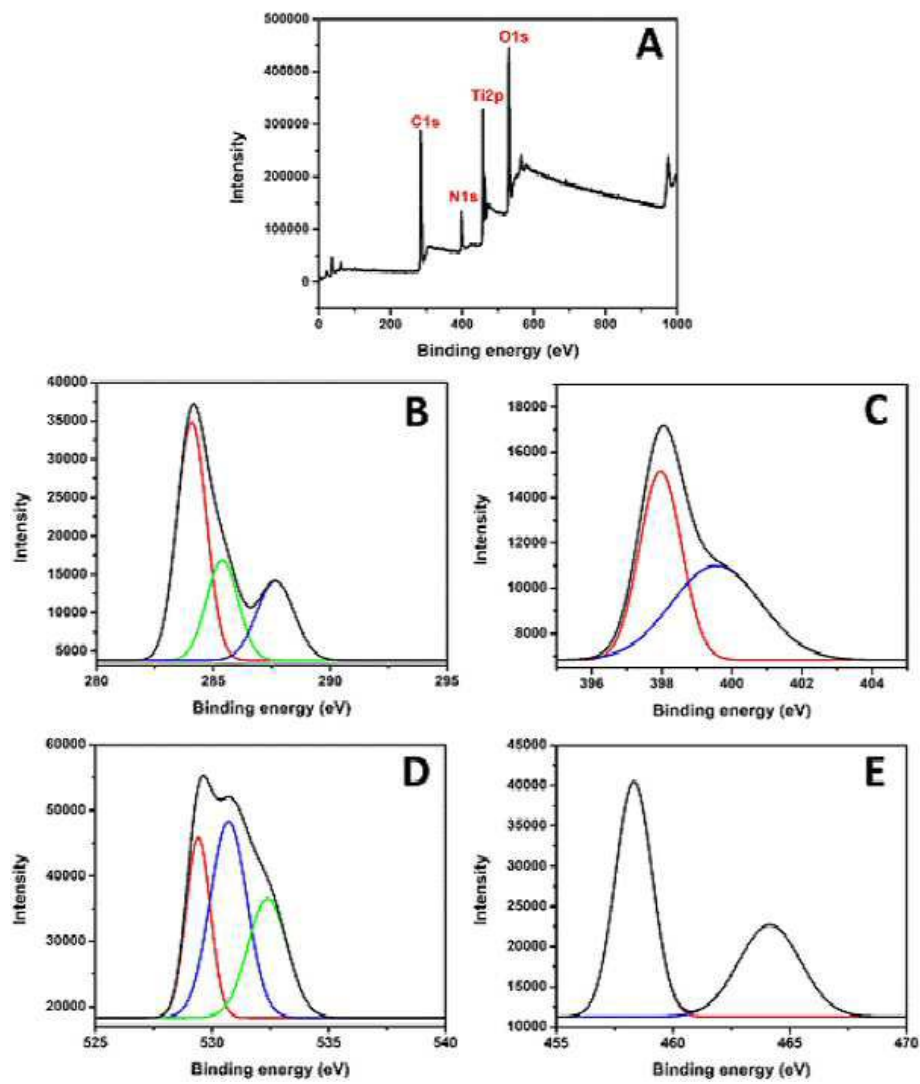
도면1



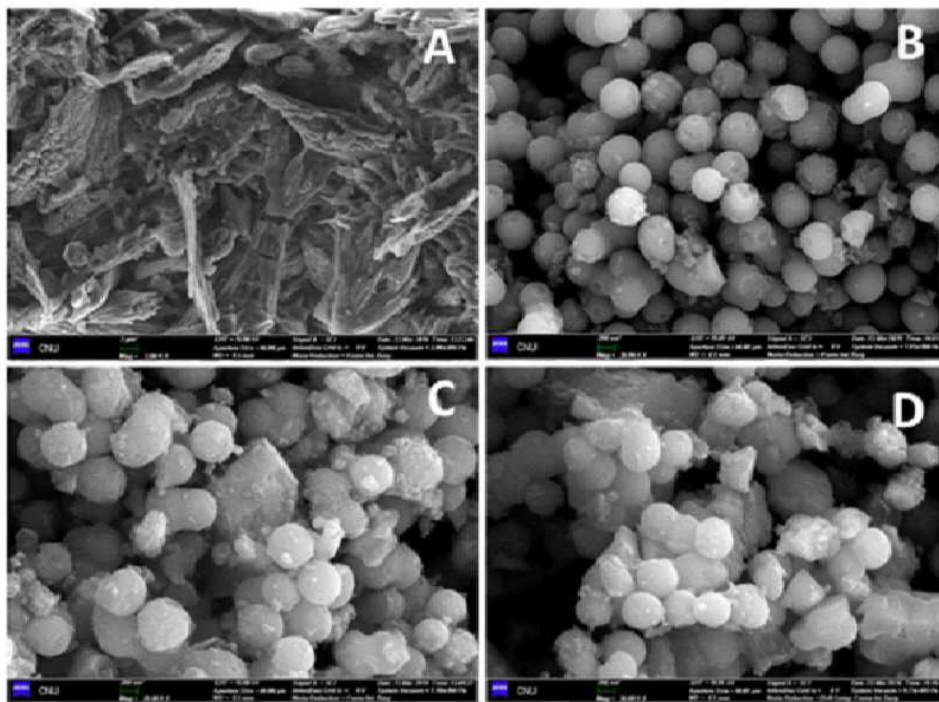
도면2



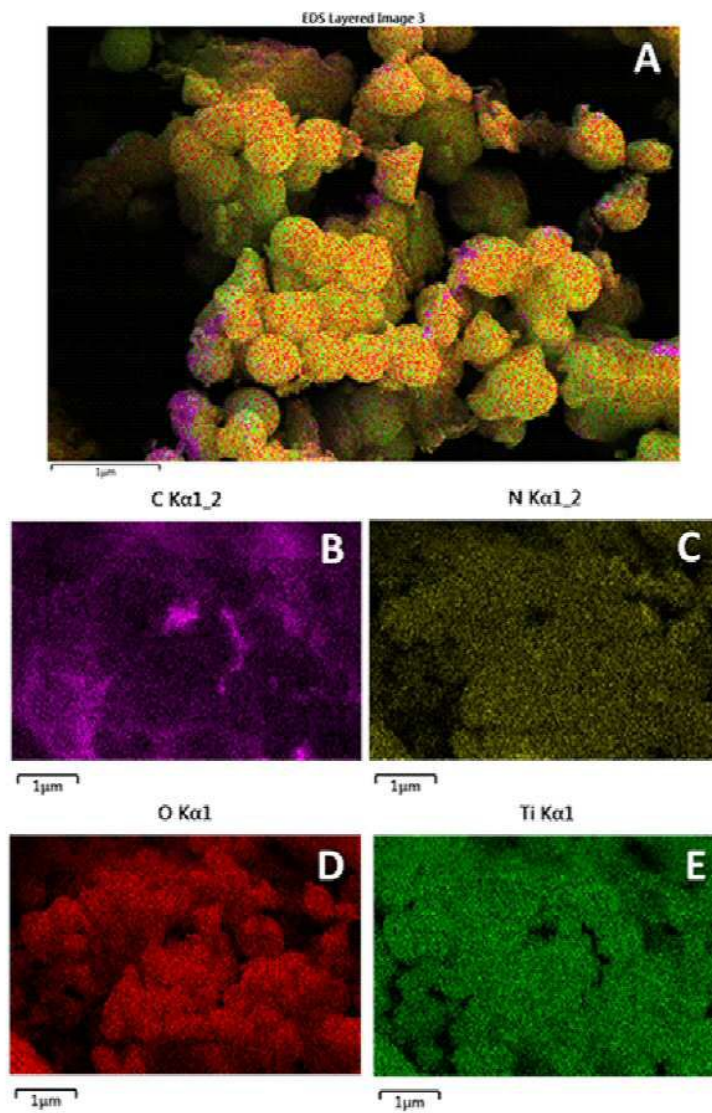
도면3



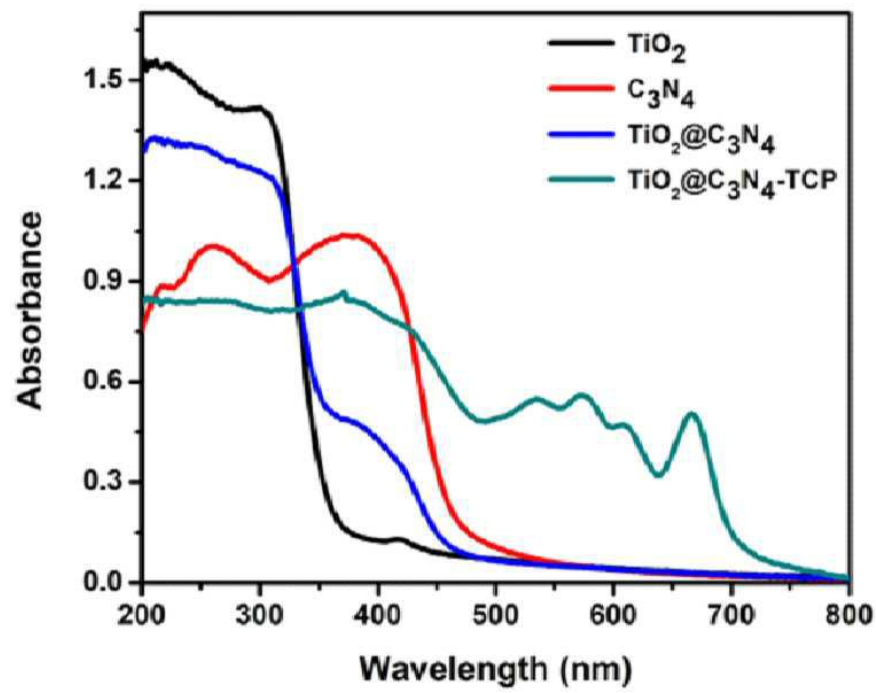
도면4



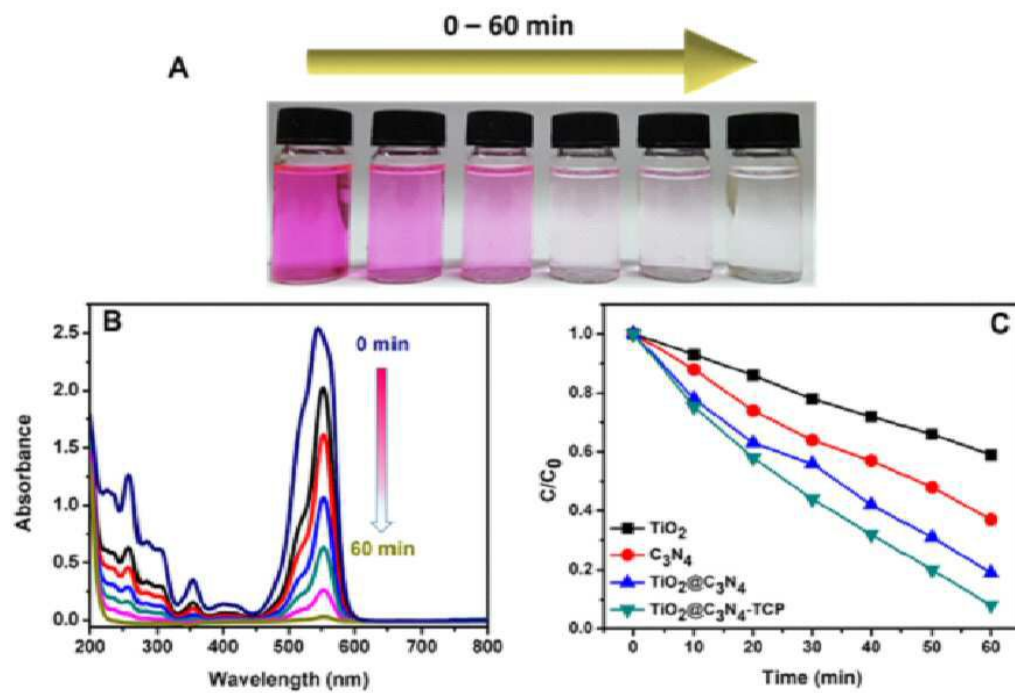
도면5



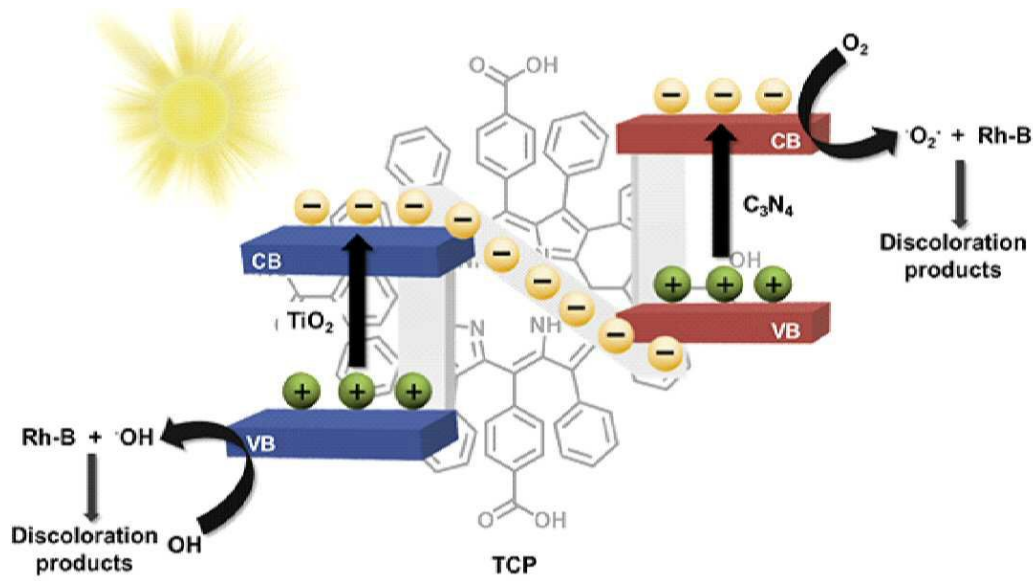
도면6



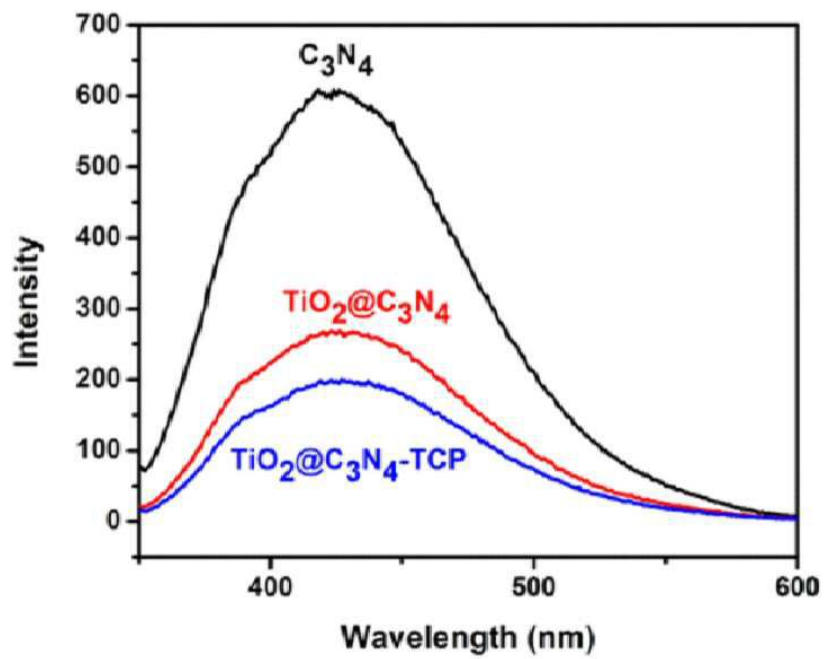
도면7



도면8



도면9



도면10

