

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2020-0090295
(43) 공개일자 2020년07월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 35/00 (2006.01) B01J 23/00 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 35/004 (2013.01)

B01J 23/002 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0006884

(22) 출원일자 2019년01월18일

심사청구일자 2019년01월18일

(71) 출원인

울산대학교 산학협력단

울산광역시 남구 대학로 93(무거동)

(72) 발명자

신은우

서울특별시 강남구 선릉로130길 33 101동 903호
(삼성동, 우정에셋)

장개명

울산광역시 남구 대학로 93 울산대학교 1호관 41
3호

(74) 대리인

이원희

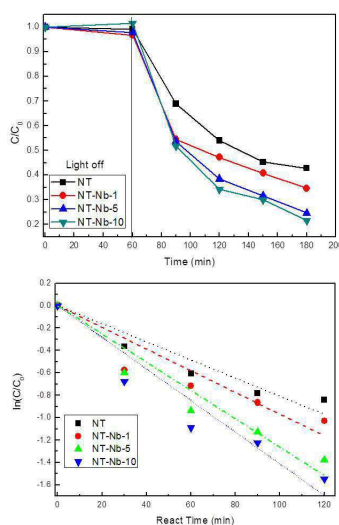
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 니켈 티타늄 나이오븀 삼중 금속산화물 가시광촉매와 이의 제조방법

(57) 요약

나이오븀(Nb)이 도핑된 니켈 티타네이트(NiTiO_3)를 포함하는 광촉매로, 상기 나이오븀이 도핑된 니켈 티타네이트에서 나이오븀의 함량은 니켈 티타네이트 100 중량부 기준으로 0.1 중량부 내지 20 중량부인 것을 특징으로 하는 광촉매가 개시된다.

대표도 - 도7



(52) CPC특허분류

B01J 37/08 (2013.01)

B01J 2523/47 (2013.01)

B01J 2523/56 (2013.01)

B01J 2523/847 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2018-0077

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원사업

연구과제명 신규 g-C₃N₄기반 컴포지트 가시광촉매 제조를 통한 g-C₃N₄ 나노물성제어 및 광분해반응메커니즘 연구

기 여 율 1/1

주관기관 울산대학교 산학협력단

연구기간 2018.03.01 ~ 2019.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

나이오븀(Nb)이 도핑된 니켈 티타네이트(NiTiO_3)를 포함하는 광촉매로,

상기 나이오븀이 도핑된 니켈 티타네이트에서 나이오븀의 함량은 니켈 티타네이트 100 중량부 기준으로 0.1 중량부 내지 20 중량부인 것을 특징으로 하는 광촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 광촉매는 유기물 분해 성능을 나타내는 것을 특징으로 하는 광촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 나이오븀이 도핑된 니켈 티타네이트에서 나이오븀의 함량은 니켈 티타네이트 100 중량부 기준으로 4 중량부 내지 15 중량부인 것을 특징으로 하는 광촉매.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 광촉매는,

X-선 회절 분석법(XRD)으로 분석하는 경우, 2θ 가 25° 내지 32° 인 영역에서 피크가 나타나는 것을 특징으로 하는 광촉매.

청구항 5

유기 용매에 나이오븀 전구체, 니켈 전구체 및 티타늄 전구체를 혼합하는 단계; 및

상기에서 혼합된 혼합물을 하소시키는 단계;를 포함하는 제1항의 광촉매의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 유기 용매는 증류수, 메탄올, 에탄올, 프로판올 및 에틸렌글리콜로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 광촉매의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 혼합물은 시트릭산, 락틱산 및 글리콜산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 더 포함하는 광

촉매의 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

혼합물을 하소시키기 전에 혼합물을 용매열처리하는 단계를 더 포함하는 광촉매의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 용매열처리는 120℃ 내지 200℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 광촉매의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 용매열처리는 1시간 내지 12시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 광촉매의 제조방법.

청구항 11

제5항에 있어서,

상기 하소는 400℃ 내지 800℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 광촉매의 제조방법.

청구항 12

제5항에 있어서,

상기 하소는 3시간 내지 10시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 광촉매의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 니켈 티타늄 나이오븀 삼중 금속산화물 가시광촉매와 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 광촉매란 자신은 반응 전후에 변화하지 않지만 광(光)을 흡수함으로써 반응을 촉진시키는 물질로서, 빛(예를 들면, 자외선($\lambda < 380 \text{ nm}$) 등)을 흡수하여 전자(electron)와 정공(electron hole)을 형성시킨다. 형성된 전자(e^-)와 정공(h^+)은 각각 산소(O_2) 및 하이드록시기(OH^-)와 결합하여 강력한 산화력을 가진 슈퍼옥사이드 음이온($\cdot O_2^-$)과 하이드록시 라디칼($\cdot OH$)을 생성하며, 이런 슈퍼옥사이드 음이온과 하이드록시 라디칼은 유기물을 산화 분해시켜 최종적으로 물(H_2O)과 탄산가스(CO_2)로 변화시킨다. 이와 같은 원리로 광촉매는 오염물질이나 공기 중의 냄새 분자 등을 산화 분해시켜 인체에 무해한 물(H_2O)과 탄산가스(CO_2)로 변화시키므로, 탈취제, 정화제 등의 용도로 사용되고 있다. 또한, 세균도 광촉매의 강한 산화작용에 의해 산화분해 되어 살균된다. 따라서 광촉매는 항균제로서 사용될 뿐만 아니라, 암을 비롯한 생체 내의 질병 치료제로도 이용되고 있다.

[0004] 또한, 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 작용한다고 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.

[0006] 흔히 사용되는, 광촉매는 티타늄산화물(TiO_2), 아연산화물(ZnO), 텅스텐산화물(WO_3), $BiOCl$, $BiVO_3$ 등이 알려져 있으며, 이 중 티타늄산화물이 가장 우수한 광촉매 효율을 나타내며, 화학적으로 안정하고 인체에 무해하므로 백색 안료, 화장품, 식품 첨가물 등으로도 널리 사용되고 있다.

[0007] 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 있다.

[0008] 하지만, 티타늄산화물을 비롯한 광촉매는 자외선 영역에서는 우수한 광촉매 효율을 나타내지만, 커다란 밴드갭으로 인해 가시광을 흡수할 수 없어 가시광 영역에서는 유기물 분해 효율이 매우 낮다는 한계성을 나타내고 있다. 따라서, 가시광 영역에서 우수한 광촉매 효율을 나타내는 새로운 광촉매 물질의 개발이 절실하게 요구되고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 일 측면에서의 목적은 우수한 유기물 분해 성능을 갖는 광촉매를 제공하는 데 있다.

[0012] 본 발명의 다른 측면에서의 목적은 우수한 유기물 분해 성능을 갖는 광촉매를 제조하는 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 측면에서

[0015] 나이오븀(Nb)이 도핑된 니켈 티타네이트($NiTiO_3$)를 포함하는 광촉매로,

[0016] 상기 나이오븀이 도핑된 니켈 티타네이트에서 나이오븀의 함량은 니켈 티타네이트 100 중량부 기준으로 0.1 중량부 내지 20 중량부인 것을 특징으로 하는 광촉매가 제공된다.

[0018] 또한, 본 발명의 다른 측면에서

[0019] 유기 용매에 나이오븀 전구체, 니켈 전구체 및 티타늄 전구체를 혼합하는 단계; 및

[0020] 상기에서 혼합된 혼합물을 하소시키는 단계;를 포함하는 상기의 광촉매의 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

[0022] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 광촉매는 우수한 유기물 분해 성능을 나타내는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1에서 제조된 샘플들을 X-선 회절 분석(XRD)으로 분석한 그래프이고;
- 도 2는 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1에서 제조된 샘플들을 라만 스펙트럼(Raman spectra)으로 분석한 그래프이고;
- 도 3은 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1에서 제조된 샘플들을 적외선 분광법(FT-IR)으로 분석한 그래프이고;
- 도 4는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조된 샘플들을 발광 스펙트럼(PL spectra)으로 분석한 그래프이고;
- 도 5는 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1에서 제조된 샘플들을 주사 전자 현미경(SEM)으로 분석한 사진이고;
- 도 6은 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1에서 제조된 샘플들과 나이오븀 옥사이드(NbO)를 X-선 광전자 분광법(XPS)으로 분석한 그래프이고;
- 도 7은 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1에서 제조된 샘플들을 이용하여 메틸렌블루 흡착거동 및 광분해 반응 분석한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 본 발명의 일 측면에서
- [0026] 나이오븀(Nb)이 도핑된 니켈 티타네이트(NiTiO_3)를 포함하는 광촉매로,
- [0027] 상기 나이오븀이 도핑된 니켈 티타네이트에서 나이오븀의 함량은 니켈 티타네이트 100 중량부 기준으로 0.1 중량부 내지 20 중량부인 것을 특징으로 하는 광촉매가 제공된다.
- [0029] 이하, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 광촉매에 대하여 상세히 설명한다.
- [0031] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 광촉매는 니켈 티타네이트(NiTiO_3)에 나이오븀(Nb)이 도핑되어 구성된 광촉매로, 상기 광촉매에서 나이오븀의 함량은 니켈 티타네이트 100 중량부 기준으로 0.1 중량부 내지 20 중량부인 광촉매를 제공한다.
- [0032] 나이오븀 이온(Nb^{5+})의 이온 반지름은 0.64 Å으로 티타늄 이온(Ti^{4+})의 이온 반지름인 0.605 Å 보다 약간 크다. 따라서, 나이오븀 이온은 니켈 티타네이트의 격자에 쉽게 도핑될 수 있다. 또한, 후술하는 실험예를 통해 확인된 바와 같이, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 나이오븀이 도핑된 니켈 티타네이트를 포함하는 광촉매는 니켈 티타네이트에 대하여 회절 피크가 이동하게 된다.
- [0033] 이때, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 광촉매는 가시광 파장 범위에서 활성을 나타내는 것일 수 있다. 상기 가시광 파장 범위는 300 nm 내지 750 nm일 수 있고, 350 nm 내지 700 nm일 수 있으며, 400 nm 내지 650 nm일 수 있다. 상기 광촉매는 가시광 파장 범위에서 종래 광촉매들보다 우수한 광특성을 나타낼 수 있다.
- [0034] 또한, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 광촉매는 유기물 분해 성능을 나타내는 것으로, 휘발성 유기 화합물 등의 분해에 사용될 수 있다.
- [0036] 나아가, 상기 광촉매인 나이오븀이 도핑된 니켈 티타네이트에서 나이오븀의 함량은 니켈 티타네이트 100 중량부 기준으로 0.5 중량부 내지 15 중량부인 것이 바람직하고, 1 중량부 내지 15 중량부인 것이 더욱 바람직하며, 3 중량부 내지 12 중량부인 것이 바람직하고, 4 중량부 내지 11 중량부인 것이 더욱 바람직하며, 7 중량부 내지 10 중량부인 것이 가장 바람직하다. 도핑되는 나이오븀의 함량이 상기 범위를 벗어나는 경우 표면적이 부족하거나, 재결합 속도가 높아 광학 특성이 떨어지는 문제가 있다.
- [0038] 또한, 상기 광촉매는 X-선 회절 분석법(XRD)으로 분석하는 경우, 2θ 가 25° 내지 32° 인 영역에서 피크가 나타

나는 것일 수 있고, 2θ 가 26° 내지 30° 인 영역에서 피크가 나타나는 것일 수 있으며, 2θ 가 26° 내지 28° 인 영역에서 피크가 나타나는 것일 수 있다. 니켈 티타네이트는 XRD 분석시 2θ 값이 24.05° , 33.01° , 35.58° , 53.90° 에서 피크가 형성되며, 알려진 바로는 텅스텐, 코발트 등의 도핑시 니켈 티타네이트의 기본 골격구조가 바뀌지 않는다. 그러나, 본 발명에 따른 나이오븀이 도핑된 니켈 티타네이트의 경우 구조가 변경되며 이를 XRD 분석을 통해 발견하였다.

[0039] 나아가, 상기 광촉매는 라만 분석법으로 분석하는 경우, 830 cm^{-1} 내지 870 cm^{-1} 의 파장 영역에서 피크가 형성되는 것일 수 있으며, 840 cm^{-1} 내지 860 cm^{-1} 의 파장 영역에서 피크가 형성되는 것일 수 있다.

[0041] 또한, 본 발명의 다른 측면에서

[0042] 유기 용매에 나이오븀 전구체, 니켈 전구체 및 티타늄 전구체를 혼합하는 단계; 및

[0043] 상기에서 혼합된 혼합물을 하소시키는 단계;를 포함하는 상기의 광촉매의 제조방법이 제공된다.

[0045] 이하, 본 발명의 다른 측면에서 제공되는 광촉매의 제조방법에 대하여 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0047] 먼저, 본 발명의 다른 측면에서 제공되는 광촉매의 제조방법은 유기 용매에 나이오븀 전구체, 니켈 전구체 및 티타늄 전구체를 혼합하는 단계를 포함한다.

[0048] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 광촉매인 나이오븀이 도핑된 니켈 티타네이트로 구성되는 광촉매를 제조하기 위해 상기 단계에서는 필요한 금속의 전구체를 혼합하여 혼합물을 형성한다.

[0050] 이때, 상기 유기 용매는 증류수, 메탄올, 에탄올, 프로판올 등의 알콜류, 에틸렌글리콜 등의 폴리에틸렌 글리콜 용매 등일 수 있다. 이때, 상기 유기 용매는 첨가물을 더 포함할 수 있으며, 상기 첨가물은 시트릭산, 락틱산, 글리콜산 등일 수 있다. 상기 첨가물의 농도는 1 g/L 내지 10 g/L 일 수 있고, 5 g/L 내지 8 g/L 일 수 있고, 6 g/L 내지 8 g/L 일 수 있다. 상기 첨가물 중 시트릭산을 사용하는 경우 시트릭 키프렉스를 형성하여 니켈 티타네이트의 결정화도를 높여줄 수 있다.

[0051] 또한, 상기 나이오븀 전구체는 나이오븀 양이온 및 음이온을 포함하는 전구체일 수 있으며, 상기 음이온은 나이트레이트(nitrate), 하이드록사이드(hydroxide), 아세테이트(acetate), 프로피오네이트(propionate), 아세틸아세토네이트(acetylacetonate), 2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate), 메톡사이드(methoxide), 2차-부톡사이드(sec-butoxide), 3차-부톡사이드(3-butoxide), n-부톡사이드(n-butoxide), n-프로폭사이드(n-propoxide), i-프로폭사이드(i-propoxide), 에톡사이드(ethoxide), 포스페이트(phosphate), 알킬포스페이트(alkylphosphate), 퍼클로라이트(perchlorate), 설페이트(sulfate), 알킬설포네이트(alkylsulfonate), 페녹사이드(penoxide), 브로마이드(bromide), 아이오다이드(Iodide) 및 클로라이드(Chloride) 등의 음이온 중 1종 이상일 수 있으며, 상기 나이오븀 전구체는 나이오븀 양이온 및 음이온을 포함하는 수화물일 수 있다. 구체적인 일례로, 상기 나이오븀 전구체는 나이오븀 클로라이드(niobium chloride, NbCl_5)를 사용할 수 있다.

[0052] 나아가, 상기 니켈 전구체는 니켈 양이온 및 음이온을 포함하는 전구체일 수 있으며, 상기 음이온은 나이트레이트(nitrate), 하이드록사이드(hydroxide), 아세테이트(acetate), 프로피오네이트(propionate), 아세틸아세토네이트(acetylacetonate), 2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate), 메톡사이드(methoxide), 2차-부톡사이드(sec-butoxide), 3차-부톡사이드(3-butoxide), n-부톡사이드(n-butoxide), n-프로폭사이드(n-propoxide), i-프로폭사이드(i-propoxide), 에톡사이드(ethoxide), 포스페이트(phosphate), 알킬포스페이트(alkylphosphate), 퍼클로라이트(perchlorate), 설페이트(sulfate), 알킬설포네이트(alkylsulfonate), 페녹사이드(penoxide), 브로마이드(bromide), 아이오다이드(Iodide) 및 클로라이드(Chloride) 등의 음이온 중 1종 이상일 수 있으며, 상기 니켈 전구체는 니켈 양이온 및 음이온을 포함하는 수화물일 수 있다. 구체적인 일례로, 상기 니켈 전구체는 니켈 나이트레이트(nickel nitrate)

hexahydrate, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)를 사용할 수 있다.

- [0053] 또한, 상기 티타늄 전구체는 티타늄 양이온 및 음이온을 포함하는 전구체일 수 있으며, 상기 음이온은 나이트레이트(nitrate), 하이드록사이드(hydroxide), 아세테이트(acetate), 프로피오네이트(propionate), 아세틸아세토네이트(acetylacetonate), 2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate), 메톡사이드(methoxide), 2차-부톡사이드(sec-butoxide), 3차-부톡사이드(3-butoxide), n-부톡사이드(n-butoxide), n-프로폭사이드(n-propoxide), i-프로폭사이드(i-propoxide), 에톡사이드(ethoxide), 포스페이트(phosphate), 알킬포스페이트(alkylphosphate), 퍼클로라이트(perchlorate), 설페이트(sulfate), 알킬설포네이트(alkylsulfonate), 페녹사이드(penoxide), 브로마이드(bromide), 아이오다이드(Iodide) 및 클로라이드(Chloride) 등의 음이온 중 1종 이상일 수 있으며, 상기 티타늄 전구체는 티타늄 양이온 및 음이온을 포함하는 수화물일 수 있다. 구체적인 일례로, 상기 티타늄 전구체는 티타늄 n-부톡사이드(titanium n-butoxide, $\text{Ti}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_4$)를 사용할 수 있다.
- [0055] 나아가, 상기 혼합은, 먼저 도핑될 금속인 나이오븀 전구체를 유기 용매와 혼합하여 혼합물을 형성한 후, 니켈 티타네이트를 형성하기 위한 전구체로 니켈 전구체 및 티타늄 전구체를 혼합할 수 있다.
- [0057] 다음으로, 본 발명의 다른 측면에서 제공되는 광촉매의 제조방법은 상기에서 혼합된 혼합물을 하소시키는 단계를 포함한다.
- [0058] 상기 단계는 나이오븀이 도핑된 니켈 티타네이트를 형성하기 위한 단계로, 도핑될 나이오븀의 전구체와 니켈 티타네이트의 전구체인 니켈 전구체 및 티타늄 전구체가 혼합된 혼합물을 하소시킨다.
- [0060] 이때, 상기 혼합물을 하소시키는 단계 전에 혼합물을 용매열처리(solvothermal treatment)하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 용매열처리는 니켈 티타네이트의 모폴로지와 결정화도에 영향을 준다.
- [0061] 상기 용매열처리는 120℃ 내지 200℃의 온도에서 수행될 수 있고, 150℃ 내지 180℃의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 용매열처리는 1시간 내지 12시간 동안 수행될 수 있고, 3시간 내지 9시간 동안 수행될 수 있고, 4시간 내지 8시간 동안 수행될 수 있으며, 5시간 내지 7시간 동안 수행될 수 있다. 만약, 상기 용매열처리의 수행 온도범위 및 시간범위를 벗어나는 경우에는 결정화도가 낮아질 수 있으며, 나노입자 구조를 갖기 어려운 문제가 있다.
- [0063] 또한, 상기 하소는 400℃ 내지 800℃의 온도에서 수행될 수 있으며, 500℃ 내지 700℃의 온도에서 수행될 수 있고, 550℃ 내지 650℃의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 하소는 3시간 내지 10시간 동안 수행될 수 있고, 3시간 내지 8시간 동안 수행될 수 있으며, 4시간 내지 6시간 동안 수행될 수 있다. 만약, 상기 하소를 400℃ 미만의 온도에서 수행하는 경우 전구체 리간드 제거가 불충분한 문제가 있으며, 800℃를 초과하는 온도에서 수행하는 경우 샘플의 물성(비표면적, 기공구조, 결정상)에 악영향을 주는 문제가 있다.
- [0065] 이하, 본 발명의 실시예 및 실험예를 통해 더욱 상세히 설명한다.
- [0066] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0068] <실시예 1> Nb-doped NiTiO_3 광촉매의 제조-1
- [0069] 단계 1: 0.75 g의 시트릭산(citric acid)을 100 mL의 에탄올과 혼합하여 15분 동안 교반하여 혼합 용매를 제조하였다. 상기 혼합 용매에 나이오븀 클로라이드(NbCl_5)를 0.032 g을 첨가한 후 균질한 혼합물을 얻을 때까지 30분 동안 교반하였다. 이후, 니켈 전구체로 니켈 질산염 육수화물(nickel nitrate hexahydrate, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

0.9407 g 및 티타늄 전구체로 티타늄 n-부톡사이드(titanium n-butoxide, $\text{Ti}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_4$) 1.1009 g을 첨가하여 용해시켰다. 전구체의 함량은 니켈과 티타늄의 몰수가 1:1의 몰비가 되도록 첨가하였다.

[0071] 단계 2: 상기 단계 1의 혼합물을 160℃의 온도에서 6시간 동안 용매열처리(solvothermal treatment)하고(ramp rate = 2℃/min), 침전물을 원심분리를 통해 얻어 이를 에탄올로 수차례 세척하여 공기분위기에서 건조시킨 후, 최종적으로 600℃의 온도에서 5시간 동안 하소시켜 나이오븀이 1 중량% 도핑된 니켈 티타네이트(NT-Nb-1)를 제조하였다.

[0072] (상기 실시예를 확인하여 주시고, 실질적으로 실험하신 내용이 맞는지 확인하여 주시기 바랍니다.)

[0074] <실시예 2> Nb-doped NiTiO_3 광촉매의 제조-2

[0075] 상기 실시예 1의 단계 1에서 나이오븀 클로라이드(NbCl_5)를 0.16 g을 첨가하여 나이오븀이 5 중량% 도핑된 니켈 티타네이트(NT-Nb-5)를 제조한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 광촉매를 제조하였다.

[0077] <실시예 3> Nb-doped NiTiO_3 광촉매의 제조-3

[0078] 상기 실시예 1의 단계 1에서 나이오븀 클로라이드(NbCl_5)를 0.32 g을 첨가하여 나이오븀이 10 중량% 도핑된 니켈 티타네이트(NT-Nb-10)를 제조한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 광촉매를 제조하였다.

[0080] <비교예 1> 니켈 티타네이트의 제조

[0081] 0.75 g의 시트릭산(citric acid)을 100 mL의 에탄올과 혼합하여 15분 동안 교반하여 혼합 용매를 제조하였다. 상기 혼합 용매에 니켈 전구체로 니켈 질산염 육수화물(nickel nitrate hexahydrate, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.9407 g 및 티타늄 전구체로 티타늄 n-부톡사이드(titanium n-butoxide, $\text{Ti}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_4$) 1.1009 g을 첨가하여 용해시켰다. 전구체의 함량은 니켈과 티타늄의 몰수가 1:1의 몰비가 되도록 첨가하였다.

[0082] 이후, 혼합물을 160℃의 온도에서 6시간 동안 용매열처리(solvothermal treatment)하고(ramp rate = 2℃/min), 침전물을 원심분리를 통해 얻어 이를 에탄올로 수차례 세척하여 공기분위기에서 건조시킨 후, 최종적으로 600℃의 온도에서 5시간 동안 하소시켜 니켈 티타네이트(NT, NiTiO_3)를 제조하였다.

[0084] <실험예 1> 광촉매 특성 분석

[0085] 1) X-선 회절(XRD) 분석

[0086] 상기 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1에서 제조된 샘플들을 X-선 회절 분석(XRD)으로 분석하였으며, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0088] 도 1에 나타난 바와 같이, XRD 패턴을 통해 각각의 샘플들이 정상적으로 합성되었음을 확인할 수 있었다. 비교예 1은 2θ 값이 24.05°, 33.01°, 35.58°, 53.90° 인 영역에서 피크가 형성되었으며, 이는 각각 일메나이트 상(ilmenite phase)의 (012), (104), (110), (116) 면을 나타내는 것이다.

[0089] 한편, 나이오븀이 도핑된 니켈 티타네이트(NT-Nb-x)인 실시예 1 내지 3의 광촉매는 나이오븀 도핑량이 증가할수록 XRD 피크의 강도가 감소하는 데, 이는 결정화가 감소하고 입자 크기가 감소하는 것을 의미한다. 이들 샘플의 결정 크기는 Scherrer 방정식을 사용하여 추정하였으며, 비교예 1의 결정 크기는 0.93 nm이고, 실시예 1의 결정 크기는 0.87 nm이며, 실시예 2의 결정 크기는 0.67 nm이고, 실시예 3의 결정 크기는 0.35 nm로 확인되었다.

[0090] XRD 회절 피크의 낮은 2θ 각으로의 이동은 나이오븀 도핑에 의한 니켈 티타네이트 결정 구조의 격자의 팽창을

나타낸다. 격자 팽창은 더 많은 산소 결핍과 여유 공간을 의미한다.

[0091] XRD 회절 피크의 이동은 나이오븀이 도핑된 니켈 티타네이트를 제공하는 본 발명의 실시예 1 내지 3에서 관찰되었다. 특히, 2θ 값이 27.04° 인 영역에서 발생한 피크는 실시예 2 및 실시예 3에서 현저하게 증가하며 산화 나이오븀이 형성되었음을 의미한다. 이 피크는 니켈 티타늄 나이오븀 옥사이드(nickel titanium niobium oxide, $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$) 또는 or 티타늄 나이오븀 옥사이드(titanium niobium oxide($\text{Ti}_{0.95}\text{Nb}_{0.95}\text{O}_4$))가 형성되었음을 의미한다.

[0093] 2) 라만(Raman) 분석

[0094] 상기 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1에서 제조된 샘플들을 라만 스펙트럼(Raman spectra)으로 분석하였으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0096] 도 2에 나타난 바와 같이, 라만 신호는 니켈 티타네이트인 비교예 1에 비해 나이오븀이 도핑된 니켈 티타네이트인 실시예 1 내지 3에서 급격히 감소하고, 나이오븀 도핑 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.

[0097] 이때, 라만 신호의 피크 시프트는 일어나지 않음을 확인할 수 있었다. 다만, 실시예 2 및 실시예 3의 광축대는 약 850 cm^{-1} 파장 영역에서 새로운 약한 산란 피크가 형성된 것을 확인할 수 있었다. 이 피크는 일반적으로 비정질 NbO_x 에서 네트워크 말단에 존재하는 말단 Nb=O 결합의 진동 모드와 일치한다.

[0099] 3) 적외선 분광(FT-IR) 분석

[0100] 상기 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1에서 제조된 샘플들을 적외선 분광법(FT-IR)으로 분석하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0102] 도 3에 나타난 바와 같이, 1630 cm^{-1} 에서 O-H 결합 효과가 나타나는 것을 확인할 수 있었으며, 특히, Nb-NT-10의 경우, 455 cm^{-1} 와 555 cm^{-1} 에서 나타나는 주요 피크가 급격히 줄어드는데, 이는 Nb 도핑에 의한 결정구조 변화를 암시한다. 즉, XRD 결과에서 보여주었듯이 Nb 도핑이 10 중량%에 이르면, 새로운 삼중금속산화물 구조를 가지므로 NiTiO_3 의 특성 IR 밴드는 사라지게 된다.

[0104] 4) 발광(PL) 분석

[0105] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조된 샘플들을 발광 스펙트럼(PL spectra)으로 분석하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0107] 도 4에 나타난 바와 같이, 나이오븀이 도핑된 니켈 티타네이트인 실시예 1 내지 3의 경우 비교예 1 보다 발광 강도가 증가되었으며, 나이오븀의 도핑 함량이 증가할수록 발광 강도가 증가되는 것을 확인할 수 있었다.

[0109] 5) 주사 전자 현미경(SEM) 분석

[0110] 상기 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1에서 제조된 샘플들을 주사 전자 현미경(SEM)으로 분석하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0112] 도 5에 나타난 바와 같이, 제조된 광축대는 나노입자 형상 구조를 가지고 있으며, 이러한 형상구조는 Nb 도핑량에 큰 영향을 받지 않음을 확인할 수 있었다.

[0114] 6) X-선 광전자 분광(XPS) 분석

[0115] 상기 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1에서 제조된 샘플들과 나이오븀 옥사이드(Nb_2O_5 , 도 6에서 NbO)을 X-선 광전자 분광법(XPS)으로 분석하였으며, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0117] 도 6에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 3의 나이오븀이 도핑된 니켈 티타네이트의 Ni 2p 및 Ti 2p에 대한 신호가 비교예 1의 순수한 니켈 티타네이트(NTN)의 신호보다 낮아 Ni 및 Ti의 경우 실시예 1 내지 3의 나이오븀이 도핑된 니켈 티타네이트의 표면 농도가 낮다는 것을 분명히 알 수 있다.

[0118] 854.5 eV와 872.3 eV의 피크는 각각 Ni 2p_{3/2}와 Ni 2p_{1/2}에 해당한다. 17.8 eV의 전형적인 스핀-에너지 분리를 갖는 Ni 2p의 결합 에너지는 비교예 1에서 Ni^{2+} 종을 나타낸다.

[0119] 높은 결합 에너지로 Ni 2p_{3/2} 피크의 이동은 0.2 eV의 차수를 갖는 Nb_2O_5 샘플뿐만 아니라 모든 나이오븀이 도핑된 니켈 티타네이트에서 분명하게 관찰되었으며 해테로 접합 상에 니켈 티타네이트와 나이오븀 또는 나이오븀 옥사이드(Nb_2O_5) 사이의 상호 작용을 나타낸다.

[0120] 비교예 1의 니켈 티타네이트 및 실시예 1 내지 3의 나이오븀이 도핑된 니켈 티타네이트의 Ti 2p XPS 데이터는 각각 462.3 eV와 457.3 eV에서 특정 피크(shoulder peak)를 나타내며 Ti 2p_{1/2}와 Ti 2p_{3/2} 결합 에너지에 해당한다. 5.7 eV의 전형적인 스핀-에너지 분리를 갖는 Ti 2p의 결합 에너지는 Ti^{4+} 종을 특징으로 한다.

[0122] 7) 광촉매의 메틸렌블루 흡착거동 및 광분해 반응 결과 분석

[0123] 상기 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1에서 제조된 샘플들을 이용하여 메틸렌블루 흡착거동 및 광분해 반응을 수행하였으며, 그 결과를 도 7 및 하기 표 1에 나타내었다.

[0124] 하기 표 1에서 k_{app} 는 겉보기 속도 상수(apparent rate constant)이고, R^2 은 겉보기 속도 상수 계산 과정에서 얻어지는 결정계수 (determination coefficient)이다.

표 1

[0126]

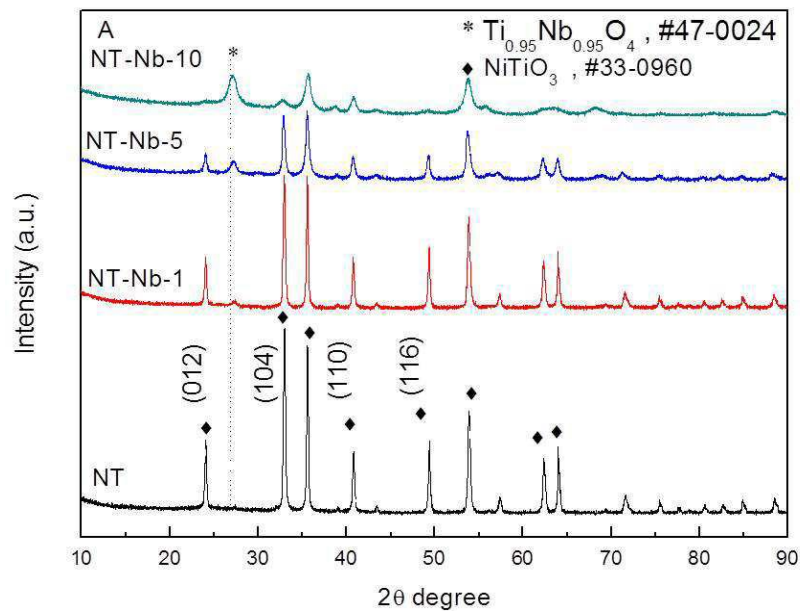
샘플	표기	Visible irradiation	
		$k_{\text{app}} \times 10^3$ (min^{-1})	R^2
실시예 1	NT-Nb-1	9.67	0.945
실시예 2	NT-Nb-5	12.62	0.972
실시예 3	NT-Nb-10	14.12	0.967
비교예 1	NT	8.08	0.966

[0127] 도 7 및 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 나이오븀이 도핑된 니켈 티타네이트로 구성된 광촉매인 실시예 2 내지 실시예 3의 경우 광촉매 분해효율이 월등히 우수한 것을 확인할 수 있었다.

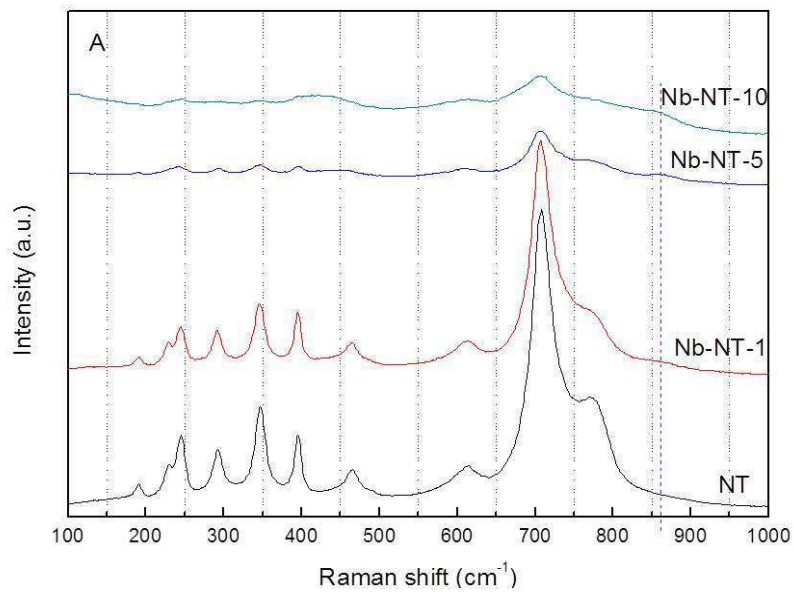
[0128] 특히, 실시예 3(NT-Nb-10)의 경우 비교예 1(NT) 보다 겉보기 속도 상수가 1.7 배로 높아 우수한 광촉매 분해효율을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

도면

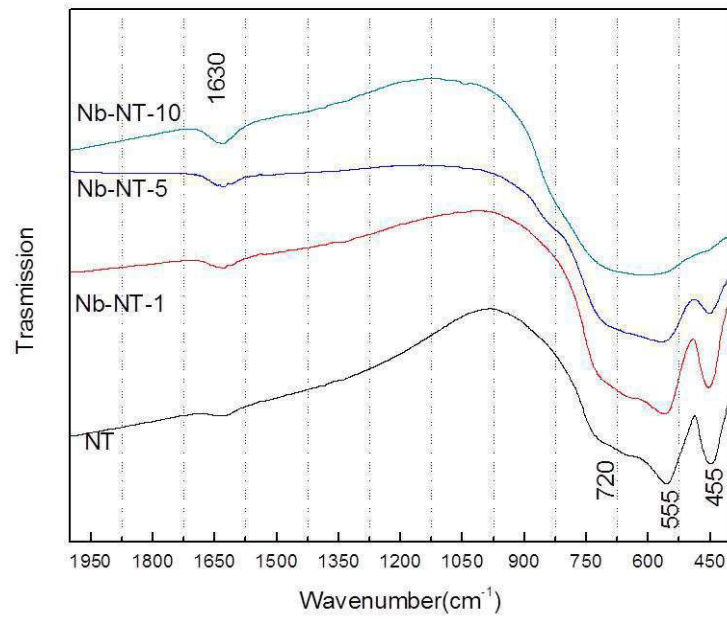
도면1



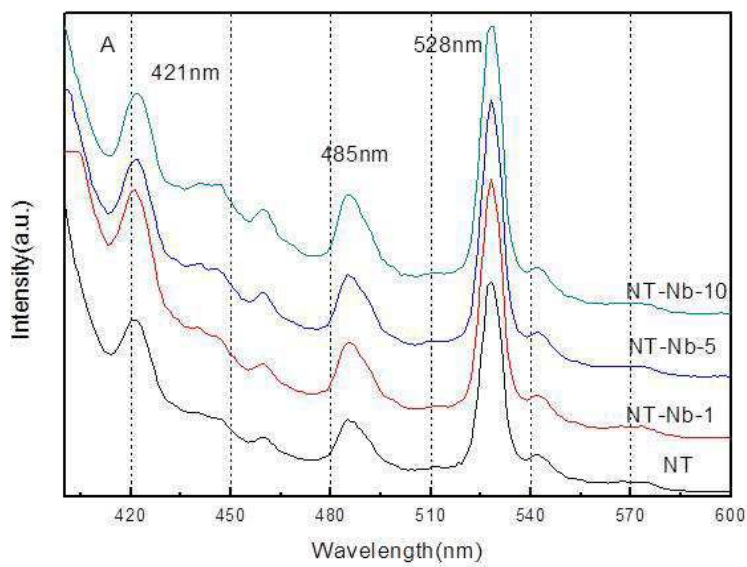
도면2



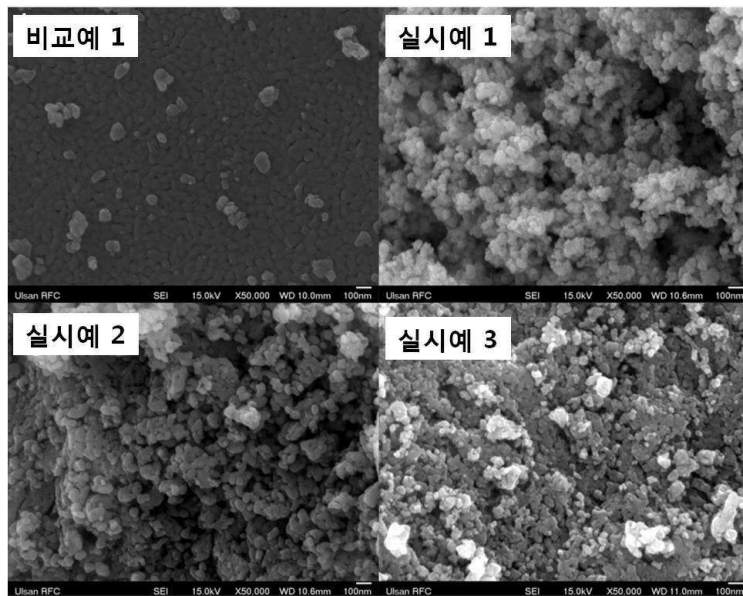
도면3



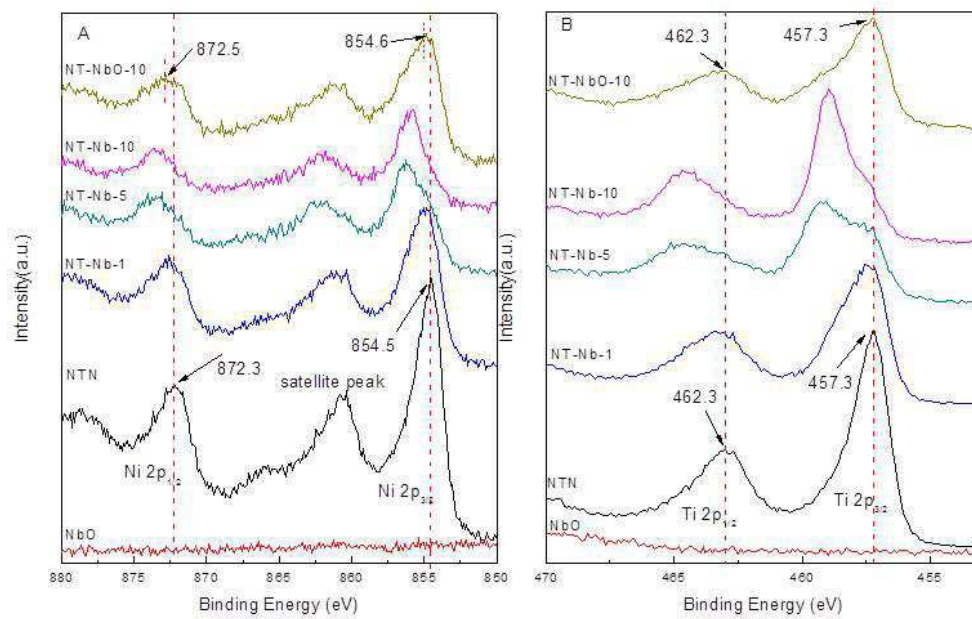
도면4



도면5



도면6



도면7

