



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0124840
(43) 공개일자 2017년11월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 21/06 (2006.01) B01J 23/75 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01) B01J 37/00 (2006.01)
C02F 1/72 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 21/063 (2013.01)
B01J 23/75 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0054777

(22) 출원일자 2016년05월03일

심사청구일자 2016년05월03일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

한국과학기술연구원

서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)

(72) 발명자

이창하

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

서지원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인세신

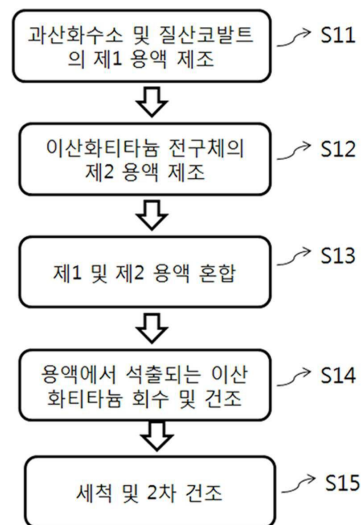
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄 광촉매, 및 그의 제조방법 및 이를 이용한 유기 오염물질 처리방법

(57) 요약

본 발명은 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄 광촉매 및 그의 제조방법과, 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄 광촉매를 이용한 유기오염물질의 처리방법에 관한 것이다. 본 발명의 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄 광촉매는 가시광선 영역에서 유기오염물질에 대한 분해능을 갖는다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 35/004 (2013.01)

B01J 37/0018 (2013.01)

C02F 1/725 (2013.01)

C02F 2305/10 (2013.01)

(72) 발명자

정준영

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

홍석원

서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2.140442

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 산업진흥과

연구사업명 지자체연구지원사업(R&D)(고유목적사업)

연구과제명 에너지 저감형 고도산화 수처리 촉매 개발

기 여 율 1/1

주관기관 국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단

연구기간 2015.07.01 ~ 2016.06.30

명세서

청구범위

청구항 1

코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄 광촉매이고, 상기 광촉매 중에서 산소원자의 함량이 75 ~ 89at%이고, 코발트의 함량이 0.1 ~ 2at%이고, 티타늄의 함량이 10 ~ 24at%인 것인 이산화티타늄 광촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 이산화티타늄 광촉매는 광촉매 중에서 산소원자의 함량이 76 ~ 85at%이고, 코발트의 함량이 0.5 ~ 1.5at%이고, 티타늄의 함량이 14 ~ 23at%인 것을 특징으로 하는 이산화티타늄 광촉매.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄 광촉매는 가시광선 영역에서 유기오염물질에 대한 분해능을 갖는 것을 특징으로 하는 이산화티타늄 광촉매.

청구항 4

과산화수소 및 질산코발트와 제1 용매를 혼합한 제1 용액을 제조하는 단계;

이산화티타늄 전구체와 제2 용매를 혼합한 제2 용액을 제조하는 단계;

상기 제1 용액과 상기 제2 용액을 혼합한 후 10~15시간동안 교반하는 단계;

상기 혼합 용액에서 석출되는 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄을 회수하고 1차 건조하는 단계; 및

상기 건조된 이산화티타늄을 세척하고 2차 건조하여 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄 광촉매를 제조하는 단계를 포함하는, 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄 광촉매의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 제1 용액에서 과산화수소의 농도는 0.9 내지 1.1 M인 것을 특징으로 하는 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄 광촉매의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 제1 용액에서 질산코발트의 농도는 0.1 내지 0.5 mM인 것을 특징으로 하는 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄 광촉매의 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서, 상기 혼합용액에서 이산화티타늄 전구체의 함량은 0.3 내지 1 부피%인 것을 특징으로 하는 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄 광촉매의 제조방법.

청구항 8

제4항에 있어서, 상기 이산화티타늄 전구체는 티타늄 에톡사이드, 티타늄 이소프로폭사이드 및 티타늄 부톡사이드로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄 광촉매의 제조방법.

청구항 9

제4항에 있어서, 상기 제1 및 제2 건조온도는 40~60℃인 것을 특징으로 하는 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄 광촉매의 제조방법.

청구항 10

제4항에 있어서, 상기 제1 용매 및 제2 용매는 각각 물, 메틸알코올, 에틸알코올, 이소프로필알코올 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄 광촉매의 제조방법.

청구항 11

유기오염물질을 포함하는 오염수에 제1항에 따른 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄 광촉매를 투입하는 단계; 및

상기 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄 광촉매가 투입된 오염수에 400 nm 이상의 파장을 갖는 가시광을 조사하는 단계를 포함하는 유기오염물질의 처리방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 유기오염물질은 페놀, 4-클로로페놀, 벤조산, 아세트아미노펜, 카르바마제핀 또는 이들의 조합인 것을 특징으로 하는 유기오염물질의 처리방법.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 유기오염물질 1 mol에 대하여 47500 내지 52500 g의 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄 광촉매를 투입하는 것을 특징으로 하는 유기오염물질의 처리방법.

청구항 14

제11항에 있어서, 상기 가시광 조사는 30분 내지 2시간 동안 조사하는 것을 특징으로 하는 유기오염물질의 처리방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄 광촉매 및 그의 제조방법과, 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄 광촉매를 이용한 유기오염물질의 처리방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고도산화기술(Advanced Oxidation Process, AOPs)는 강력한 산화력을 갖는 활성산화종을 생산하여 다양한 유기오염물질을 효과적으로 제어하는 기술이다. 이 중 광촉매를 이용한 고도산화기술은 비교적 장파장 영역의 자외선을 활용하여 활성산화종 및 공유대의 정공의 생산을 통해 수중 유기오염물질을 산화 분해하는 기술이다. 이산화티탄(TiO_2)은 자외선영역의 빛을 흡수하여 다양한 활성산화제($\text{O}_2^{\cdot -}$, $\cdot\text{OH}$)들을 생산하거나 직접적인 광활성을 통해 수중의 난분해성 유기오염물질을 제거하는 광촉매로 널리 이용되어 왔다. 그러나 이산화티탄은 넓은 밴드갭(Bandgap) 에너지($E_g \cong 3.2 \text{ eV}$)로 인해 태양광 에너지의 대부분을 차지하는 가시광 영역의 에너지를 이용하지 못하는 단점이 있다.

[0003] 이러한 단점을 보완하기 위한 기술들이 개발되어 왔고, 예를 들면, 금속 및 비금속 도핑(Metal and Non-metal Doping), 반도체와의 커플링(Coupling with Semiconductors), 염료 광감작(Dye photosensitization) 등이 개발되어 왔다.

[0004] 일본공개특허 제2009-78264호에서는 산화티탄 입자의 내부 및 표면에 백금, 은, 구리, 니켈, 코발트, 철, 망간, 크롬, 바나듐, 파라듐, 몰리브덴, 아연으로 구성되는 군에서 선택된 적어도 1종의 원소가 분산되어 있는 가시광 반응형 광촉매를 제조하는 방법을 개시하고 있다.

[0005] 또한 한국등록특허 제10-1548296호에서는 이산화티타늄 나노분말에 이종의 전이금속을 담지시키고 소성과정을 통해 이중전이금속 및 이산화티타늄의 산화물나노복합체를 제조하는 방법을 개시하고 있다.

[0006] 하지만, 이러한 기술들은 촉매 개질을 위해 고온처리나 고압 처리 과정이 필요하여 경제성이 낮고, 개질된 광촉매가 다양한 유기오염물질의 처리하는 데 한계를 드러내고 있어 새로운 형태의 가시광 활성 광촉매의 개발이 요

구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 우수한 가시광 활성을 나타내는 이산화티타늄 광촉매, 이를 제조하는 방법 및 이를 이용한 유기오염 물질 처리방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기한 과제는, 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄 광촉매이고, 상기 광촉매 중에서 산소원자의 함량이 75 ~ 89at%이고, 코발트의 함량이 0.1 ~ 2at%이고, 티타늄의 함량이 10 ~ 24at%인 것인 이산화티타늄 광촉매에 의해 달성된다.

[0009] 바람직하게는 상기 산화티타늄 광촉매는 광촉매 중에서 산소원자의 함량이 76 ~ 85at%이고, 코발트의 함량이 0.5 ~ 1.5at%이고, 티타늄의 함량이 14 ~ 23at%일 수 있다.

[0010] 또한 바람직하게는, 상기 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄 광촉매는 가시광선 영역에서 유기오염물질에 대한 분해능을 갖는다.

[0011] 또한 상기한 과제는, 과산화수소 및 질산코발트와 제1 용매를 혼합한 제1 용액을 제조하는 단계; 이산화티타늄 전구체와 제2 용매를 혼합한 제2 용액을 제조하는 단계; 상기 제1 용액과 상기 제2 용액을 혼합한 후 10~15시간 동안 교반하는 단계; 상기 혼합 용액에서 석출되는 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄을 회수하고 1차 건조하는 단계; 및 상기 건조된 이산화티타늄을 세척하고 2차 건조하여 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄 광촉매를 제조하는 단계를 포함하는, 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄 광촉매의 제조방법에 의해 달성된다.

[0012] 바람직하게는, 상기 제1 용액에서 과산화수소의 농도는 0.9 내지 1.1 M일 수 있다.

[0013] 또한 바람직하게는, 상기 제1 용액에서 질산코발트의 농도는 0.1 내지 0.5 mM일 수 있다.

[0014] 또한 바람직하게는, 상기 혼합용액에서 이산화티타늄 전구체의 함량은 0.3 내지 1 부피%일 수 있다.

[0015] 또한 바람직하게는, 상기 이산화티타늄 전구체는 티타늄 에톡사이드, 티타늄 이소프로폭사이드 및 티타늄 부톡사이드로 이루어진 군에서 선택된 1종일 수 있고, 상기 제1 용매 및 제2 용매는 각각 물, 메틸알코올, 에틸알코올, 이소프로필알코올 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0016] 또한 바람직하게는, 상기 제1 및 제2 건조온도는 40~60℃일 수 있다.

[0017] 또한 상기한 과제는, 유기오염물질을 포함하는 오염수에 제1항에 따른 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄 광촉매를 투입하는 단계; 및 상기 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄 광촉매가 투입된 오염수에 400 nm 이상의 파장을 갖는 가시광을 조사하는 단계를 포함하는 유기오염물질의 처리방법에 의해 달성된다.

[0018] 바람직하게는, 상기 유기오염물질은 페놀, 4-클로로페놀, 벤조산, 아세트아미노펜, 카르바마제핀 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0019] 또한 바람직하게는, 상기 유기오염물질 1 mol에 대하여 47500 내지 52500 g의 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄 광촉매를 투입할 수 있다.

[0020] 또한 바람직하게는, 상기 가시광 조사는 30분 내지 2시간 동안 조사할 수 있다.

발명의 효과

[0021] 본 발명의 일실시예에 따른 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄 광촉매는 고온이나 고압 조건이 아닌 상온 및 상압 조건에서 경제적으로 제조할 수 있다. 또한 본 발명의 일실시예에 따른 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄 광촉매는 자외선이 아닌 가시광 영역에서도 우수한 활성을 나타내어 유기오염물질 분해능을 갖고 있어, 높은 에너지 효율을 나타낸다.

[0022] 또한, 본 발명의 일실시예에 따른 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄 광촉매는 난분해성 유기오염물질을 비교적 짧은 시간에 효과적으로 제거할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄 광촉매의 제조방법을 개략적으로 도시한 것이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄 광촉매의 투과형 전자현미경(TEM) 사진이다.
- 도 3은 실시예 1의 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄 광촉매, 비교예 1의 이산화티타늄, 비교예 2의 과산화수소 처리된 이산화티타늄 광촉매, 상용 이산화티타늄 광촉매를 이용한 가시광 영역에서의 4-클로로페놀 제거 효과를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 실시예 1의 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄 광촉매를 이용한 가시광 영역에서의 4-클로로페놀, 벤조산, 아세트아미노펜, 카르바마제핀의 제거 효과를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 비교예 2의 과산화수소 처리된 이산화티타늄 광촉매의 가시광 영역에서의 4-클로로페놀, 벤조산, 아세트아미노펜, 카르바마제핀의 제거 효과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 본 발명에서 사용되는 모든 기술용어는, 달리 정의되지 않는 이상, 하기의 정의를 가지며 본 발명의 관련 분야에서 통상의 당업자가 일반적으로 이해하는 바와 같은 의미에 부합된다. 또한 본 명세서에는 바람직한 방법이나 시료가 기재되나, 이와 유사하거나 동등한 것들도 본 발명의 범주에 포함된다. 본 명세서에 참고문헌으로 기재되는 모든 간행물의 내용은 본 발명에 도입된다. 용어 약이라는 것은 참조 양, 수준, 값, 수, 빈도, 퍼센트, 치수, 크기, 양, 중량 또는 길이에 대해 30, 25, 20, 15, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 또는 1% 정도로 변하는 양, 수준, 값, 수, 빈도, 퍼센트, 치수, 크기, 양, 중량 또는 길이를 의미한다.
- [0025] 본 명세서를 통해, 문맥에서 달리 필요하지 않으면, 포함하다 및 포함하는 이란 말은 제시된 단계 또는 구성요소, 또는 단계 또는 구성요소들의 군을 포함하나, 임의의 다른 단계 또는 구성요소, 또는 단계 또는 구성요소들의 군이 배제되지는 않음을 내포하는 것으로 이해하여야 한다.
- [0027] 본 발명은 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄 광촉매에 관한 것으로서, 바람직하게는 광촉매 중에서 산소원자의 함량이 75 ~ 89at%이고, 코발트의 함량이 0.1 ~ 2at%이고, 티타늄의 함량이 10 ~ 24at%이다. 보다 바람직하게는 산소원자의 함량이 76 ~ 85at%이고, 코발트의 함량이 0.5 ~ 1.5at%이고, 티타늄의 함량이 14 ~ 23at%이다
- [0029] 특히 본 발명의 이산화티타늄 광촉매는 자외선 영역이 아닌 가시광 영역에서 유기오염물질에 대한 우수한 분해능을 갖는다.
- [0030] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄 광촉매의 제조방법을 개략적으로 도시한 것이다.
- [0031] 도 1을 보면, 본 발명에 따른 이산화티타늄 광촉매의 제조방법은, 과산화수소 및 질산코발트와 제1 용매를 혼합한 제1 용액을 제조하는 단계(S11); 이산화티타늄 전구체와 제2 용매를 혼합한 제2 용액을 제조하는 단계(S12); 상기 제1 용액과 상기 제2 용액을 혼합한 후 10~15시간동안 교반하는 단계(S13); 상기 혼합 용액에서 석출되는 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄을 회수하고 1차 건조하는 단계(S14); 및 상기 건조된 이산화티타늄을 세척하고 2차 건조하여 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄 광촉매를 제조하는 단계(S15)를 포함한다. 이하 각 단계를 상세히 설명한다.
- [0032] 먼저, 과산화수소 및 질산코발트와 제1 용매를 혼합한 제1 용액을 제조한다(S11).
- [0033] 상기 제1 용액에서 과산화수소의 농도는 산화수소의 농도는 0.9 내지 1.1M인 것이 바람직하다. 과산화수소의 농도가 0.9 M 미만인 경우에는 광촉매의 유기오염물질 제거 효과가 낮아진다. 과산화수소의 농도가 1.1 M을 초과하는 경우에도 또한 유기오염물질의 제거 효과가 낮아진다.
- [0034] 상기 제1 용액에서 질산코발트의 농도는 0.1 내지 0.5 mM인 것이 바람직하다. 질산코발트의 농도가 0.1 mM 미만

인 경우, 이산화티타늄에 도핑되는 양이 적어 유기오염물질 제거 효과가 낮아지고, 질산코발트의 농도가 0.5 mM 을 초과하는 경우에는 제조원가가 높아져서 경제성이 낮아진다.

[0035] 상기에서 제1 용매는, 메틸알코올, 에틸알코올, 이소프로필알코올 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있고, 바람직하게는 물일 수 있다.

[0036] 다음으로, 이산화티타늄 전구체와 제2 용매를 혼합한 제2 용액을 제조한다(S12). 제2 용액 중 이산화티타늄 전구체의 함량은 3 내지 10 부피%인 것이 바람직하다. 상기 이산화티타늄 전구체는 티타늄 에톡사이드, 티타늄 이소프로폭사이드 및 티타늄 부톡사이드로 이루어진 군에서 선택된 1종일 수 있다. 또한 상기 제2 용매는, 메틸알코올, 에틸알코올, 이소프로필알코올 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있고, 바람직하게는 에틸알코올일 수 있다.

[0037] 상기 제1 용액과 제2 용액을 혼합한다(S13). 이때 혼합용액에서 이산화티타늄 전구체의 함량은 0.3 내지 1 부피%인 것이 바람직하다. 이산화티타늄 함량이 0.3 부피% 미만인 경우에는 최종 생성되는 광촉매의 양이 적고, 1 부피%를 초과하는 경우에는 미반응된 이산화티타늄의 함량이 많아져서, 최종 광촉매의 오염물질 제거 효과가 낮아진다.

[0038] 이때 혼합하는 교반시간은 10 내지 15시간인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 12시간이다. 교반시간이 10시간 미만인 경우에는 용액 내에서 과산화수소 및 질산코발트와 이산화티타늄의 반응이 충분히 이루어지지 않고, 15시간을 초과하는 경우에도 더 이상 반응이 이루어지지 않는다. 본 단계에서 압력은 0.5 내지 1.5 atm이고, 온도는 20 내지 30℃로서 실온 범위이다. 기존 광촉매의 제조시에는 고온, 고압에서 이산화티타늄 광촉매를 제조하기 때문에, 제조과정이 복잡하고 비용이 많이 발생하는 문제점이 있었다. 하지만, 본 발명에서는 고온, 고압 조건이 아닌 상온, 상압 조건에서 제조가 가능하여 간단하게 광촉매를 제조할 수 있으며, 경제성도 우수하다.

[0039] 다음으로, 상기 혼합 용액에서 석출되는 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄을 회수하고 1차 건조한다(S14). 이산화티타늄을 회수하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 분말 형태로 석출되므로 건조하는 공정이 요구된다. 1차 건조시 건조온도는 40~60℃인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50℃이다. 건조온도가 60℃를 초과하는 경우에는 광촉매가 변형되어 오염물질 제거 효과가 저하되고, 건조온도가 40℃ 미만인 경우에는 건조시간이 늘어나는 문제가 있다.

[0040] 마지막으로 건조된 이산화티타늄을 세척하고 2차 건조한다(S15). 2차 건조시 건조온도는 40~60℃인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50℃이다.

[0042] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 본 발명의 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄 광촉매를 이용하여 오염수에서 유기오염물질을 제거하는 방법을 제공한다. 본 방법은 유기오염물질을 포함하는 오염수에 본 발명의 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄 광촉매를 투입하는 단계; 및 상기 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄 광촉매가 투입된 오염수에 400 nm 이상의 파장을 갖는 가시광을 조사하는 단계를 포함한다.

[0043] 본 발명에서 유기오염물질이란 인체 및 환경에 해로운 유기오염물질을 의미하며 특별히 제한하지 않지만, 바람직하게는 유기오염물질은 페놀, 4-클로로페놀, 벤조산, 아세트아미노펜, 카르바마제핀 또는 이들의 조합일 수 있다. 본 발명의 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄 광촉매는 가시광 영역에서 난분해성의 유기오염물질을 효과적으로 제거할 수 있다.

[0044] 상기 이산화티타늄 광촉매의 투입 단계에서, 광촉매의 투입량은 유기오염물질 1 mol에 대하여 47500 내지 52500 g인 것이 바람직하다. 유기오염물질 1 mol에 대하여 47500 g 미만인 경우에는 유기오염물질 분해 능력이 낮아지고, 52500 g을 초과하여 투입하여도 유기오염물질 분해능력이 추가로 상승하기 어려우므로, 상기 범위 내로 투입하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 단계에서 가시광 조사 시간은 30분 내지 2시간인 것이 바람직하다.

[0046] 이하에서 실시예를 들어서 본 발명을 상세하게 설명하지만, 이들 실시예에 의하여 본 발명의 권리범위가 제한되는 것은 아니다.

[0048] 실시예 1

[0049] 먼저, 증류수 250 ml에 과산화수소를 1 M의 농도가 되도록 첨가하고, 질산코발트($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$)는 0.2 mM의 농도가 되도록 첨가한 후 질산을 사용하여 pH 1.5인 코발트-과산화수소 용액을 제조하였다. 다음으로 에틸알코올 25 ml에 티타늄 아이소프로폭사이드 1.25 ml를 첨가하여 티타늄 아이소프로폭사이드 용액을 제조하였다.

[0050] 상기 코발트-과산화수소 용액과 티타늄 아이소프로폭사이드 용액을 혼합하고 12시간 동안 교반하여 반응시키고, 반응물을 여과하고 50℃에서 건조시켰다. 이어서 증류수로 세척하고 50℃에서 재건조시켜 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄 광촉매 약 0.5 g을 제조하였다. 이렇게 제조된 이산화티타늄 광촉매의 투과형 전자현미경 사진(TEM)을 도 2에 나타내었다.

[0052] 비교예 1

[0053] 증류수 10 ml에 상기 티타늄 이소프로폭사이드 2 ml를 첨가하고 1시간동안 교반시켜, 이산화티타늄 입자를 제조하였다. 이를 여과하고 50℃에서 건조하여 이산화티타늄 3 g을 제조하였다.

[0055] 비교예 2

[0056] 과산화수소 수용액 10 ml(농도 1 mol/L)에 상기 티타늄프로폭사이드 용액 2 ml를 첨가하고 1 시간동안 교반시켜, 과산화수소가 처리된 이산화티타늄 입자를 제조하였다. 이를 여과하고 50℃에서 건조하여 과산화수소가 처리된 이산화티타늄 3 g을 제조하였다.

[0058] 실험예 1

[0059] 실시예 1에서 제조된 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄, 비교예 1에서 제조된 이산화티타늄, 비교예 2에서 제조된 과산화수소가 처리된 이산화티타늄, 상용 이산화티타늄(Degussa P25)의 산소, 티타늄 원소, 코발트의 원소 비율을 X-선 광전자 스펙트로스코피(XPS)로 측정하였고, 그 결과를 아래 표 1에 나타내었다.

표 1

구분	O(at%)	Ti(at%)	Co(at%)
실시예 1	77.16	21.72	1.12
비교예 1	71.59	28.41	-
비교예 2	81.91	18.09	-
Degussa P25	70.85	29.15	-

[0062] 실험예 2

[0063] 0.01 mM 농도의 4-클로로페놀 수용액 100 ml를 준비하였다. 실시예 1에서 제조된 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄, 비교예 1의 이산화티타늄 및 비교예 2의 과산화수소가 처리된 이산화티타늄, 상용 이산화티타늄(Degussa P25)을 각각 0.05 g씩 준비하고, 상기 4-클로로페놀 수용액에 첨가하고 가시광을 조사하여 4-클로로페놀의 제거 실험을 실시하였다. 가시광 광원은 4W 세기의 FL(Fluorescent light) 램프를 평행으로 좌우 각각 3개씩 설치하여 이용하였고, 가시광 조사 조건을 위해 400 nm 파장 컷오프 필터(cutoff filter)를 장착하여 400 nm 이상의 파장을 가진 빛을 광반응에 활용하였다. 후면에는 광 조사에 따른 온도 상승을 배제하기 위하여 냉각팬을 설치하였고, 하단부에 설치된 교반기 위에 석영 반응기를 두어 사용하였다. 조사시간을 늘려가면서 4-클로로페놀의 잔류비(잔류된 4-클로로페놀의 양/조사전 4-클로로페놀의 양)를 측정하여 도 3에 나타내었다.

[0064] 도 3을 보면, 상용 이산화티타늄인 Degussa P25와 비교예 1의 이산화티타늄은 가시광 활성을 통해서 4-클로로페놀이 제거되지 않았다. 반면에 비교예 2의 과산화수소가 처리된 이산화티타늄을 이용한 4-클로로페놀의 제거효율은 가시광 영역에서 2시간동안 약 80%의 제거효율을 보였으며, 실시예 1의 코발트 도핑된 과산화수소-이산화티타늄은 가시광 영역에서 4-클로로페놀이 30분 만에 완전 제거되었다.

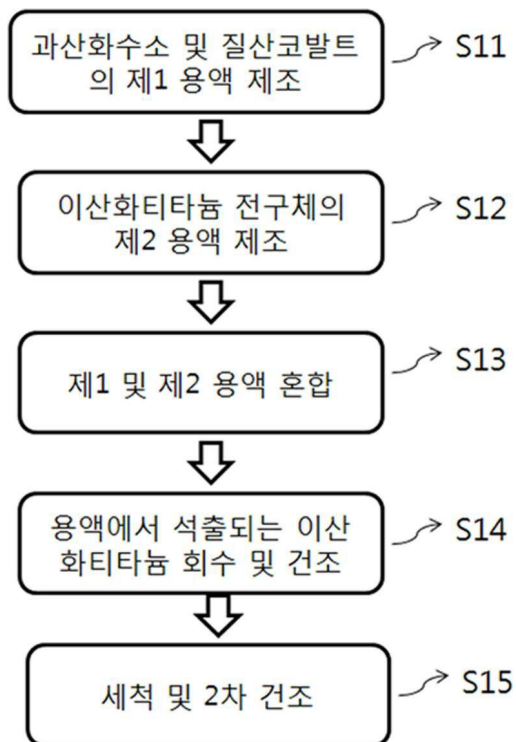
[0066] 실험예 3

[0067] 0.01 mM 농도의 4-클로로페놀 수용액, 0.01 mM 농도의 벤조산(Benzoic acid) 수용액, 0.01 mM 농도의 아세트아미노펜 수용액, 0.01 mM 농도의 카르바마제핀 수용액을 각각 100 ml씩 준비하였다. 상기 각각의 수용액에 실시예 1에서 제조된 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄 0.05 g과, 비교예 2의 과산화수소가 처리된 이산화티타늄을 각각 첨가하고 가시광을 조사하여 제거 실험을 실시하였다. 그 결과를 도 4 및 도 5에 나타내었다.

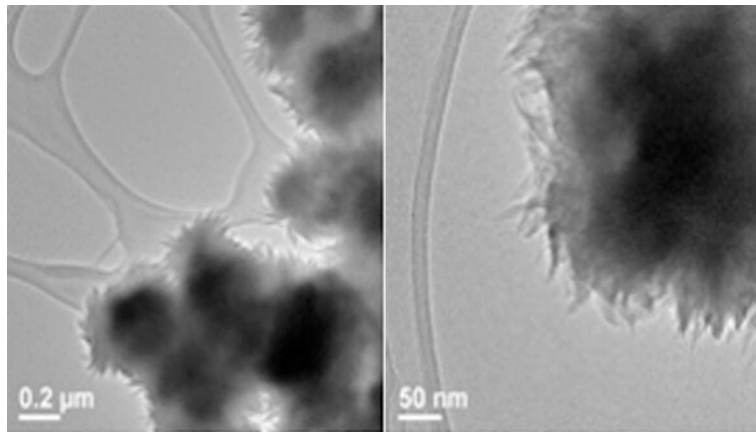
[0068] 도 4를 보면, 본 발명에 따른 코발트와 과산화수소가 처리된 이산화티타늄은 주로 페놀류와 약물질인 아세트아미노펜의 제거효율이 높게 나타났으며, 가시광 영역에서 카르바마제핀의 제거 효과도 우수하였다. 도 5를 보면, 과산화수소가 처리된 이산화티타늄은 페놀류와 약물질인 아세트아미노펜의 제거효율이 우수하지만, 실시예 1의 광촉매보다는 제거효율이 낮고, 카르바마제핀과 벤조산은 거의 제거하지 못하는 것으로 나타났다.

도면

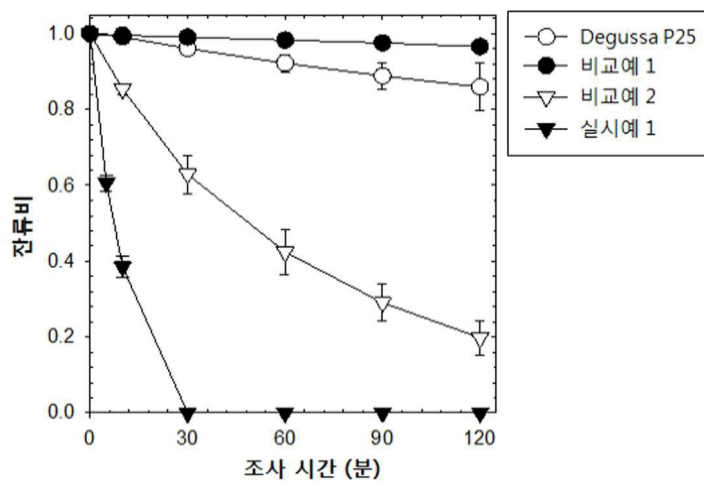
도면1



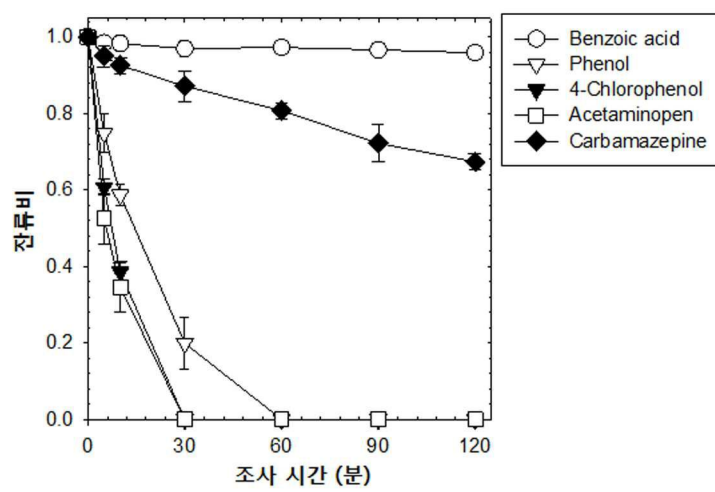
도면2



도면3



도면4



도면5

