

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0135659

(43) 공개일자 2019년12월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 35/00 (2006.01) *B01J 23/30* (2006.01)*B01J 23/80* (2006.01) *B01J 37/04* (2006.01)*B01J 37/08* (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 35/004 (2013.01)*B01J 23/30* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0060929

(22) 출원일자 2018년05월29일

심사청구일자 2018년05월29일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

(72) 발명자

이원인

서울특별시 영등포구 도신로 31 (대림동, 현대3차아파트) 현대3차아파트 306-1102

강혜진

경기도 김포시 사우로9번길 48 (사우동, 롯데하이츠빌) 롯데하이츠빌 9동 401호

(74) 대리인

이원희

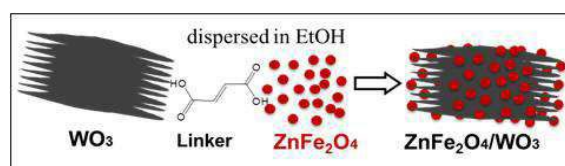
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 아연철산화물 및 텽스텐산화물을 포함하는 가시광 광촉매 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 아연철산화물 및 텽스텐산화물을 포함하고, 상기 아연철산화물과 텽스텐산화물이 접합구조체를 형성하는 것을 특징으로 하는 가시광 광촉매를 제공한다. 본 발명에 따른 가시광 광촉매는 가시광 영역에서 높은 광촉매 활성을 나타내는 효과가 있다. 또한, 본 발명에 따른 가시광 광촉매의 제조방법은 고온에서의 열처리 과정이 없이 손쉽게 우수한 광촉매 활성을 나타내는 광촉매를 제조할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 23/80 (2013.01)

B01J 35/0006 (2013.01)

B01J 37/04 (2013.01)

B01J 37/08 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2018R1A2B6004766

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구

연구과제명 무기 홀전도체의 설계 및 광전기적 응용

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2018.03.01 ~ 2019.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

아연철산화물 및 텅스텐산화물을 포함하고,
상기 아연철산화물과 텅스텐산화물이 접합구조체를 형성하는 것을 특징으로 하는 가시광 광촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 가시광 광촉매에서 아연철산화물 및 텅스텐산화물은 5:95 내지 30:70의 중량비로 포함된 것을 특징으로 하는 가시광 광촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 텅스텐산화물은 WO_3 또는 $W_{18}O_{49}$ 인 것을 특징으로 하는 가시광 광촉매.

청구항 4

아연 전구체, 철 전구체 및 염기성 용액을 혼합하고 수열합성하여 아연철산화물($ZnFe_2O_4$) 분말을 제조하는 단계(단계 1);
텅스텐 전구체 및 유기 용매를 혼합하고 수열합성하여 텅스텐산화물 분말을 제조하는 단계(단계 2) 및
상기 단계 1에서 제조된 아연철산화물 분말, 상기 단계 2에서 제조된 텅스텐산화물 분말 및 산성 용액을 혼합하고 열처리하여 가시광 광촉매를 제조하는 단계(단계 3)를 포함하는 제1항의 가시광 광촉매의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,
상기 단계 1의 수열합성은 150℃ 내지 200℃의 온도에서 6시간 내지 24시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 가시광 광촉매의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,
상기 단계 2의 유기 용매는 에탄올, 메탄올, 프로판올, 2-프로판올 및 부탄올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 가시광 광촉매의 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 단계 2의 수열합성은 120℃ 내지 180℃의 온도에서 12시간 내지 36시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 가시광 광촉매의 제조방법.

청구항 8

제4항에 있어서,

상기 단계 2를 수행하고 난 후, 제조된 텅스텐산화물 분말을 열처리하는 단계(단계 2-1)를 더 포함하는 가시광 광촉매의 제조방법.

청구항 9

제4항에 있어서,

상기 단계 3에서 아연철산화물 분말 및 텅스텐산화물 분말의 혼합 비율은 5:95 내지 30:70의 중량비인 것을 특징으로 하는 가시광 광촉매의 제조방법.

청구항 10

제5항에 있어서,

상기 단계 3의 열처리는 250℃ 내지 350℃의 온도에서 30분 내지 6시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 가시광 광촉매의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 아연철산화물 및 텅스텐산화물을 포함하는 가시광 광촉매 및 그의 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.

[0005] 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. 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.

[0007] 최근, 가시광 영역에서 광촉매 효율을 나타내는 물질을 개발하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 예를 들면, 가시광 영역의 빛을 흡수하여 전자와 정공을 생성할 수 있는 CdS, CdSe, Cu₂O 등과 같은 반도체 물질과 티타늄산화물이 접합되어 있는 물질을 광촉매로 사용하는 시도가 있다. 이러한 물질들은 빛 에너지를 받아 전자를 생성하고, 이를 자신보다 전도도가 낮은 티타늄산화물의 전도대로 전달하여 광촉매 반응 중 환원반응을 통해 광촉매 활성을 나타낸다. 그러나 반응성의 측면에서 환원반응을 통한 광촉매는 산화반응을 바탕으로 한 광촉매와 달리 오염물질을 효율적으로 분해시키지 못한다는 문제점이 있다.

[0009] 한편, 전하이동에 바탕을 둔 광촉매 작용을 Z-scheme 메커니즘이라고 하며, Z-scheme 메커니즘에 기반을 둔 가시광 광촉매로는 지금까지 다양한 시스템이 개발된 바 있다. CuBi₂O₄/WO₃, g-C₃N₄/BiVO₄, g-C₃N₄/Ag₃PO₄, g-C₃N₄/Bi₂O₃, SiC/Ag₃PO₄ 등이 보고된 바 있다.

[0011] 이에, 본 발명자들은 가시광 영역에서 우수한 광촉매 효율을 나타내는 새로운 광촉매 물질을 개발하기 위한 연구를 수행하던 중, 아연철산화물과 텅스텐산화물을 복합화함으로써 가시광에서 성능이 우수한 광촉매를 개발하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명의 목적은 가시광에서 높은 광촉매 활성을 나타내는 접합구조의 광촉매를 제공하는 데 있다.

[0015] 본 발명의 다른 목적은 가시광에서 높은 광촉매 활성을 나타내는 접합구조의 광촉매를 고온에서의 열처리 과정 없이 손쉽게 제조할 수 있는 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0017] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0018] 아연철산화물 및 텅스텐산화물을 포함하고,

[0019] 상기 아연철산화물과 텅스텐산화물이 접합구조체를 형성하는 것을 특징으로 하는 가시광 광촉매를 제공한다.

[0021] 또한, 본 발명은

[0022] 아연 전구체, 철 전구체 및 염기성 용액을 혼합하고 수열합성하여 아연철산화물(ZnFe₂O₄) 분말을 제조하는 단계(단계 1);

[0023] 텅스텐 전구체 및 유기 용매를 혼합하고 수열합성하여 텅스텐산화물 분말을 제조하는 단계(단계 2) 및

[0024] 상기 단계 1에서 제조된 아연철산화물 분말, 상기 단계 2에서 제조된 텅스텐산화물 분말 및 산성 용액을 혼합하고 열처리하여 가시광 광촉매를 제조하는 단계(단계 3)를 포함하는 상기의 가시광 광촉매의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따른 가시광 광촉매는 가시광 영역에서 높은 광촉매 활성을 나타내는 효과가 있다. 또한, 본 발명에

따른 가시광 광촉매의 제조방법은 고온에서의 열처리 과정이 없이 손쉽게 우수한 광촉매 활성을 나타내는 광촉매를 제조할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 아연철산화물-텅스텐산화물의 접합구조를 갖는 광촉매를 나타낸 모식도이고;
- 도 2는 아연철산화물과 첨가된 텅스텐산화물 간의 접합구조체를 갖는 광촉매의 작동 메커니즘을 나타낸 모식도이고;
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 아연철산화물 입자의 투과 전자 현미경 사진이고;
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 텅스텐산화물 결합구조 나노구조체((a), (c))와 텅스텐산화물 나노구조체((b), (d))의 투과 전자 현미경 사진이고;
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 아연철산화물-텅스텐산화물 간의 접합구조를 갖는 광촉매의 투과 전자 현미경 사진이고;
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 아연철산화물-텅스텐산화물 간의 접합구조를 갖는 광촉매, 순수한 아연철산화물 및 순수한 텅스텐산화물의 X-선 회절 패턴 분석을 나타낸 그래프이고;
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 아연철산화물-텅스텐산화물 간의 접합구조를 갖는 광촉매, 순수한 아연철산화물 및 순수한 텅스텐산화물의 파장에 따른 흡수율의 변화를 나타낸 그래프이고;
- 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 아연철산화물-텅스텐산화물 간의 접합구조를 갖는 광촉매, 순수한 아연철산화물, 순수한 텅스텐산화물 및 질소 도핑된 이산화티타늄의 기체 상에서의 유기물 분해시 유기물 잔류량(%)에 따른 광촉매 효율을 나타낸 그래프이고;
- 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 아연철산화물-텅스텐산화물 간의 접합구조를 갖는 광촉매, 순수한 아연철산화물, 순수한 텅스텐산화물 및 질소 도핑된 이산화티타늄의 기체 상에서의 유기물 분해시 생성되는 이산화탄소 양(ppm)을 나타낸 그래프이고;
- 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 아연철산화물-텅스텐산화물 간의 접합구조를 갖는 광촉매, 순수한 아연철산화물, 순수한 텅스텐산화물 및 질소 도핑된 이산화티타늄의 수용액 상에서의 유기물 분해시 유기물 잔류량(μM)에 따른 광촉매 효율을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 본 발명은
- [0030] 아연철산화물 및 텅스텐산화물을 포함하고,
- [0031] 상기 아연철산화물과 텅스텐산화물이 접합구조체를 형성하는 것을 특징으로 하는 가시광 광촉매를 제공한다.
- [0033] 이하, 본 발명에 따른 가시광 광촉매에 대하여 상세히 설명한다.
- [0035] 본 발명에 따른 가시광 광촉매는 아연철산화물 및 텅스텐산화물을 포함하며, 상기 아연철산화물 및 텅스텐산화물이 접합구조체를 형성하는 것을 특징으로 한다.
- [0036] 에너지 밴드 갭이 1.87 eV이며 전도대(CB)의 에너지 준위가 비교적 높은 곳에 위치하는 아연철산화물과 에너지 밴드 갭이 2.77 eV이며 가전자대(VB)의 에너지 준위가 매우 낮은 곳에 위치하는 텅스텐산화물(또는 이의 결합구조)을 접합시켰다. 형성된 접합구조체에 가시광이 조사되면, 두 반도체가 모두 들뜨게 되며 텅스텐산화물의 전도대로 들뜬 전자는 아연철산화물의 가전자대로 이동할 수 있다. 이와 같은 전하이동에 의해, 아연철산화물 CB의 전자와 텅스텐산화물 VB의 정공은 전하재결합 없이 안정하게 유지가 된다. 아연철산화물 CB의 준위는 비교적 높은 곳에 위치하므로 전달된 전자는 산소를 환원시켜 수퍼옥사이드 이온 생성이 가능하며, 텅스텐산화물 VB의

준위는 매우 낮은 곳에 위치하므로 생성된 정공은 손쉽게 $\cdot\text{OH}$ 라디칼을 만들어낼 수 있다.

- [0038] 상기 가시광 광촉매에서 아연철산화물 및 텅스텐산화물은 5:95 내지 30:70의 중량비로 포함되는 것이 바람직하고, 상기 가시광 광촉매에서 아연철산화물 및 텅스텐산화물은 8:92 내지 12:88의 중량비로 포함되는 것이 더욱 바람직하며, 9:92 내지 11:89의 중량비로 포함될 수 있다. 상기 가시광 광촉매에서 아연철산화물 및 텅스텐산화물의 중량비가 상기 범위를 벗어나는 경우 가시광 광촉매를 알콜과 반응시켜 이산화탄소를 생성할 때 반응성이 부족하여 이산화탄소 생성이 부족한 문제가 있다.
- [0040] 상기 아연철산화물은 ZnFe_2O_4 이고, 상기 텅스텐산화물은 WO_3 또는 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 인 것이 바람직하다.
- [0041] 상기 아연철산화물은 1 nm 내지 50 nm의 입자 크기를 갖는 나노 입자일 수 있고, 5 nm 내지 20 nm의 입자 크기를 갖는 나노 입자일 수 있으며, 7 nm 내지 10 nm의 입자 크기를 갖는 나노 입자일 수 있다. 또한, 상기 나노 입자는 구형, 타원형 또는 다각기둥 형태일 수 있다.
- [0042] 상기 텅스텐산화물은 나노와이어가 다발로 뭉쳐있는 형태일 수 있다.
- [0043] 도 1에 모식도로 나타낸 바와 같이, 표면적이 넓은 나노와이어 다발 형태의 텅스텐산화물과 나노 입자인 아연철산화물이 접합구조체를 형성할 수 있다.
- [0045] 또한, 본 발명에 따른 가시광 광촉매는 하기와 같은 원리에 의해 광촉매로 작용할 수 있다.
- [0046] 도 2를 참조하여, 상기 가시광 광촉매의 적용원리를 설명하면, 도 2는 에너지 밴드 갭이 1.87 eV이며 비교적 높은 위치의 전도대(CB)를 가지는 아연철산화물과 에너지 밴드 갭이 2.77 eV이며 매우 낮은 위치의 가전자대(VB)를 가지는 텅스텐산화물을 접합시킨 구조를 나타낸다. 아연철산화물의 가전자대는(+1.52V vs NHE)는 텅스텐산화물의 전도대(-0.01V vs NHE)와 가전자대 (+ 2.76V vs NHE) 중간에 위치한다. 따라서, 아연철산화물-텅스텐산화물 접합구조는 가시광 영역에서 Z-scheme에 기초한 전자 흐름에 적합한 구조가 될 것이다. 즉, 텅스텐산화물의 전도대와 아연철산화물의 가전자대 위치의 차이가 비교적 작기 때문에 효과적으로 텅스텐산화물 CB로 들뜬 전자가 아연철산화물 VB 이동할 수 있다.
- [0047] 즉, 형성된 접합구조체에 가시광이 조사되면, 두 반도체가 모두 들뜨게 되며 텅스텐산화물의 전도대로 들뜬 전자는 아연철산화물의 가전자대로 이동할 수 있다. 이와 같은 전하이동에 의해, 아연철산화물 CB의 전자와 텅스텐산화물 VB의 정공은 전하재결합 없이 안정하게 유지가 된다. 아연철산화물 CB의 준위는 비교적 높은 곳에 위치하므로 전달된 전자는 산소를 환원시켜 수퍼옥사이드 이온 생성이 가능하며, 텅스텐산화물 VB의 준위는 매우 낮은 곳에 위치하므로 생성된 정공은 매우 효율적으로 라디칼을 만들어낼 수 있다.
- [0049] 또한, 본 발명은
- [0050] 아연 전구체, 철 전구체 및 염기성 용액을 혼합하고 수열합성하여 아연철산화물(ZnFe_2O_4) 분말을 제조하는 단계(단계 1);
- [0051] 텅스텐 전구체 및 유기 용매를 혼합하고 수열합성하여 텅스텐산화물 분말을 제조하는 단계(단계 2) 및
- [0052] 상기 단계 1에서 제조된 아연철산화물 분말, 상기 단계 2에서 제조된 텅스텐산화물 분말 및 산성 용액을 혼합하고 열처리하여 가시광 광촉매를 제조하는 단계(단계 3)를 포함하는 상기의 가시광 광촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0054] 이하, 본 발명에 따른 가시광 광촉매의 제조방법에 대하여 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0056] 먼저, 본 발명에 따른 가시광 광촉매의 제조방법에 있어서, 단계 1은 아연 전구체, 철 전구체 및 염기성 용액을

혼합하고 수열합성하여 아연철산화물(ZnFe_2O_4) 분말을 제조하는 단계이다.

- [0058] 상기 단계 1의 아연 전구체는 질산화아연 육수화물($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 산화아연(ZnO), 염화아연(ZnCl_2) 및 아세트산아연($\text{Zn}(\text{OAc})_2$) 등을 1종 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0059] 상기 단계 1의 철 전구체는 질산화철 구수화물($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), 삼염화철(FeCl_3), 황산철 칠수화물($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 및 철펜타카보닐($\text{Fe}(\text{CO})_5$) 등을 1종 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0060] 상기 단계 1의 염기성 용액은 수산화나트륨(NaOH) 용액, 암모니아수(NH_4OH) 용액, 탄산수소나트륨(NaHCO_3) 용액 및 아세트산나트륨(CH_3COONa) 등을 1종 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0062] 또한, 상기 단계 1에서 염기성 용액은 pH를 조절하기 위해 혼합될 수 있고, 상기 단계 1에서 혼합된 혼합물은 pH가 12 내지 13인 것이 바람직하고, pH가 13인 것이 가장 바람직하다.
- [0064] 나아가, 상기 단계 1의 수열합성은 150°C 내지 200°C 의 온도에서 수행될 수 있고, 160°C 내지 190°C 의 온도에서 수행될 수 있으며, 170°C 내지 180°C 의 온도에서 수행될 수 있다. 또한, 상기 단계 1의 수열합성은 6시간 내지 24시간 동안 수행될 수 있고, 8시간 내지 18시간 동안 수행될 수 있으며, 10시간 내지 14시간 동안 수행될 수 있다.
- [0066] 다음으로, 본 발명에 따른 가시광 광촉매의 제조방법에 있어서, 단계 2는 텅스텐 전구체 및 유기 용매를 혼합하고 수열합성하여 텅스텐산화물 분말을 제조하는 단계이다.
- [0068] 상기 단계 2의 텅스텐 전구체는 사염화텅스텐(WCl_4), 육염화텅스텐(WCl_6), 텅스텐산(H_2WO_4) 및 텅스텐산나트륨(Na_2WO_4) 등을 1종 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0069] 상기 단계 2의 유기 용매는 에탄올, 메탄올, 프로판올, 2-프로판올 및 부탄올 등을 1종 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 단계 2의 유기 용매로 알콜 용매를 사용함으로써 사염화텅스텐 등의 텅스텐 전구체를 용이하게 용해시킬 수 있을 뿐만 아니라, 다른 유기 용매에 비해 끓는 점이 낮아 추후 열처리 과정을 통해 제거가 용이하다.
- [0071] 또한, 상기 단계 2의 수열합성은 120°C 내지 180°C 의 온도에서 수행될 수 있고, 130°C 내지 170°C 의 온도에서 수행될 수 있으며, 140°C 내지 160°C 의 온도에서 수행될 수 있다. 나아가, 상기 단계 2의 수열합성은 12시간 내지 36시간 동안 수행될 수 있고, 18시간 내지 34시간 동안 수행될 수 있으며, 24시간 내지 30시간 동안 수행될 수 있다.
- [0073] 또한, 상기 단계 2를 수행하고 난 후, 제조된 텅스텐산화물 분말을 열처리하는 단계(단계 2-1)를 더 포함할 수 있다. 상기 단계 2에서 수열합성까지 수행하는 경우 텅스텐산화물로서 결합구조의 텅스텐산화물인 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 를 제조할 수 있으며, 상기 단계 2-1의 열처리를 수행함으로써 텅스텐산화물로 WO_3 를 제조할 수 있다.
- [0074] 나아가, 상기 단계 2-1의 열처리는 산화조건으로 수행되는 것이 바람직하며, 350°C 내지 480°C 의 온도에서 수행될 수 있고, 380°C 내지 460°C 의 온도에서 수행될 수 있으며, 400°C 내지 440°C 의 온도에서 수행될 수 있다. 또한, 상기 단계 2-1의 열처리는 1시간 내지 6시간 동안 수행될 수 있으며, 2시간 내지 4시간 동안 수행될 수 있고, 3시간 동안 수행될 수 있다.

- [0076] 이때, 아연철산화물(ZnFe_2O_4) 분말을 제조하는 단계 및 텅스텐산화물 분말을 제조하는 단계는 각각의 필요 물질을 준비하는 단계로, 순서가 바뀌어 문제되지 않는다.
- [0078] 다음으로, 본 발명에 따른 가시광 광촉매의 제조방법에 있어서, 단계 3은 상기 단계 1에서 제조된 아연철산화물 분말, 상기 단계 2에서 제조된 텅스텐산화물 분말 및 산성 용액을 혼합하고 열처리하여 가시광 광촉매를 제조하는 단계이다.
- [0080] 상기 단계 3에서 산성 용액은 카르복실기, 인산기 등을 포함하는 물질을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 말레익산을 포함할 수 있다. 더욱 바람직하게는, 말레익산 및 에탄올의 혼합 용액일 수 있다. 상기 말레익산은 분자 양쪽 말단에 두 개의 카르복실기($-\text{COOH}$)가 있어서 금속 산화물 표면에 잘 흡착하는 성질이 있다. 말레익산을 분자 접착제로 사용할 경우 말레익산의 한쪽 말단에 있는 카르복실기가 아연철산화물 표면에 강하게 화학적으로 결합을 하고, 다른 말단에 있는 카르복실기가 텅스텐산화물의 표면에 강하게 화학적으로 결합을 하기 때문에 서로 다른 2종의 산화물의 접합구조체를 제조할 수 있다.
- [0082] 상기 단계 3에서 아연철산화물 분말 및 텅스텐산화물 분말의 혼합 비율은 5:95 내지 30:70의 중량비인 것이 바람직하고, 상기 단계 3에서 아연철산화물 분말 및 텅스텐산화물 분말의 혼합 비율은 8:92 내지 12:88의 중량비인 것이 바람직하다.
- [0084] 또한, 상기 단계 3의 열처리는 250°C 내지 350°C 의 온도에서 수행할 수 있고, 280°C 내지 320°C 의 온도에서 수행할 수 있다. 나아가, 상기 단계 3의 열처리는 30분 내지 6시간 동안 수행될 수 있고, 1시간 내지 5시간 동안 수행될 수 있으며, 2시간 내지 4시간 동안 수행될 수 있다.
- [0086] 나아가, 본 발명은
- [0087] 아연철산화물 및 텅스텐산화물을 포함하고, 상기 아연철산화물과 텅스텐산화물이 접합구조체를 형성하는 것을 특징으로 하는 가시광 광촉매를 이용하여 알콜과 반응시켜 이산화탄소를 생성하는 방법을 제공한다.
- [0089] 본 발명에서 제시하는 아연철산화물 및 텅스텐산화물을 포함하고, 상기 아연철산화물과 텅스텐산화물이 접합구조체를 형성하는 것을 특징으로 하는 가시광 광촉매를 이용하여 알콜과 반응시킴으로써 이산화탄소 생성을 효과적으로 수행할 수 있다.
- [0090] 상기 알콜은 에탄올, 메탄올, 프로판올, 2-프로판올 및 부탄올 등의 1종 또는 2종 이상의 혼합 알콜일 수 있다.
- [0091] 상기 이산화탄소를 생성하는 방법은 가시광 광촉매에 420 nm 이상의 가시광 파장을 조사함으로써 수행될 수 있다.
- [0093] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 상세히 설명한다.
- [0094] 단, 하기의 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것 일뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0096] <실시예 1> 가시광 광촉매의 제조-1
- [0097] 단계 1: 아연철산화물(ZnFe_2O_4) 분말을 제조하는 단계
- [0098] 증류수 40 mL에 질산화아연 육수화물($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 분말 2.5 mmol과 질산화철 구수화물($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 분말 5 mmol을 첨가하고 교반 하면서 6 M의 수산화나트륨 수용액(NaOH)을 첨가하여 pH가 13이 되도록 조절하였다. 그

후에 180℃의 온도에서 12시간 동안 수열합성 하여 얻은 아연철산화물을 증류수로 여러 번 씻어준 후 건조시켜 아연철산화물 분말을 제조하였다.

[0100] 단계 2: 텅스텐산화물(WO₃) 분말을 제조하는 단계

[0101] 프로판올 용액 50 mL에 사염화텅스텐(WCl₄)분말 3 mmol을 첨가하여 2시간동안 교반한 후, 160℃의 온도에서 30 시간동안 수열합성 하였다. 수열합성 후 얻은 텅스텐산화물 침전물을 에탄올과 증류수로 여러 차례 씻어준 후, 건조시켜 텅스텐산화물 결합구조 나노구조체(W₁₈O₄₉) 분말을 제조하였다.

[0102] 상기에서 제조된 분말을 430℃의 온도에서 3시간 동안 열처리를 통해 산화시켜 텅스텐산화물 나노구조체(WO₃) 분말을 제조하였다.

[0104] 단계 3: 가시광 광촉매를 제조하는 단계

[0105] 에탄올에 상기 단계 2에서 제조된 텅스텐산화물 분말 0.285 g과 말레산 0.5 g을 분산시킨 용액에 상기 단계 1에서 제조된 아연철산화물 분말 0.015 g을 첨가 및 교반 후 열처리하여 5:95의 중량비를 가지는 아연철산화물-텅스텐산화물의 집합구조를 갖는 가시광 광촉매를 제조하였다. 최종적으로, 용매를 건조시킨 후 300℃의 온도에서 3시간 동안 소성가공 하여 가시광 광촉매를 제조하였다.

[0107] <실시예 2> 가시광 광촉매의 제조-2

[0108] 상기 실시예 1의 단계 3에서 아연철산화물 분말 0.021 g 및 텅스텐산화물 분말 0.279 g을 사용하여 중량비가 7:93인 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 가시광 광촉매를 제조하였다.

[0110] <실시예 3> 가시광 광촉매의 제조-3

[0111] 상기 실시예 1의 단계 3에서 아연철산화물 분말 0.030 g 및 텅스텐산화물 분말 0.270 g을 사용하여 중량비가 10:90인 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 가시광 광촉매를 제조하였다.

[0113] <실시예 4> 가시광 광촉매의 제조-4

[0114] 상기 실시예 1의 단계 3에서 아연철산화물 분말 0.039 g 및 텅스텐산화물 분말 0.261 g을 사용하여 중량비가 13:87인 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 가시광 광촉매를 제조하였다.

[0116] <실시예 5> 가시광 광촉매의 제조-5

[0117] 상기 실시예 1의 단계 3에서 아연철산화물 분말 0.045 g 및 텅스텐산화물 분말 0.255 g을 사용하여 중량비가 15:85인 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 가시광 광촉매를 제조하였다.

[0119] <실시예 6> 가시광 광촉매의 제조-6

[0120] 상기 실시예 1의 단계 3에서 아연철산화물 분말 0.090 g 및 텅스텐산화물 분말 0.210 g을 사용하여 중량비가 30:70인 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 가시광 광촉매를 제조하였다.

[0122] <실시예 7> 가시광 광촉매의 제조-7

[0123] 단계 1: 아연철산화물(ZnFe₂O₄) 분말을 제조하는 단계

- [0124] 증류수 40 mL에 질산화아연 옥수화물($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 분말 2.5 mmol과 질산화철 구수화물($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 분말 5 mmol을 첨가하고 교반 하면서 6 M의 수산화나트륨 수용액(NaOH)을 첨가하여 pH가 13이 되도록 조절하였다. 그 후에 180℃의 온도에서 12시간 동안 수열합성 하여 얻은 아연철산화물을 증류수로 여러 번 씻어준 후 건조시켜 아연철산화물 분말을 제조하였다.
- [0126] 단계 2: 텅스텐산화물($\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) 분말을 제조하는 단계
- [0127] 프로판올 용액 50 mL에 사염화텅스텐(WCl_4)분말 3 mmol을 첨가하여 2시간동안 교반한 후, 160℃의 온도에서 30 시간동안 수열합성 하였다. 수열합성 후 얻은 텅스텐산화물 침전물을 에탄올과 증류수로 여러 차례 씻어준 후, 건조시켜 텅스텐산화물 결합구조 나노구조체($\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) 분말을 제조하였다.
- [0129] 단계 3: 가시광 광촉매를 제조하는 단계
- [0130] 에탄올에 상기 단계 2에서 제조된 텅스텐산화물 분말 0.270 g과 말레산 0.5 g을 분산시킨 용액에 상기 단계 1에서 제조된 아연철산화물 분말 0.030 g을 첨가 및 교반 후 열처리하여 10:90의 중량비를 가지는 아연철산화물-텅스텐산화물의 접합구조를 갖는 가시광 광촉매를 제조하였다. 최종적으로, 용매를 건조시킨 후 300℃의 온도에서 3시간 동안 소성가공 하여 가시광 광촉매를 제조하였다.
- [0132] <비교예 1> 아연철산화물 광촉매의 제조
- [0133] 상기 실시예 1의 단계 1에서 제조된 아연철산화물을 광촉매로 준비하였다.
- [0135] <비교예 2> 텅스텐산화물(WO_3) 광촉매의 제조
- [0136] 상기 실시예 1의 단계 2에서 제조된 텅스텐산화물(WO_3)을 광촉매로 준비하였다.
- [0138] <비교예 3> 질소원자가 도핑된 이산화티타늄 광촉매의 제조
- [0139] 상업용 $\text{TiO}_2(\text{P25})$ 분말 2 g에 NH_3 gas를 0.7 L/min 속도로 흘려주면서 4시간동안 550 ℃에서 열처리 하여 질소가 도핑된 이산화티타늄 광촉매를 제조하였다.
- [0141] <비교예 4> 칼슘철산화물을 포함하는 광촉매의 제조
- [0142] 단계 1: 칼슘철산화물(CaFe_2O_4) 분말을 제조하는 단계
- [0143] 증류수 40 mL에 질산칼슘 사수화물($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 분말 3.54 g(1.5 mmol)과 질산화철 구수화물($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 분말 12.12 g(3 mmol)을 첨가하고 교반 하여 완전히 용해시켰다. 이 후, 2.045 mL의 에틸렌글리콜을 첨가하고 교반한 후 10 mL의 0.01 M 시트르산 수용액을 가한 후, 80℃의 온도에서 24시간 동안 reflux 시켰다. 생성된 침전물을 필터 한 후 물/에탄올 혼합용액으로 수차례 씻어주었다. 150℃의 온도에서 가열하여 건조시킨 후 700℃의 온도에서 12시간 가열하여 칼슘철산화물 분말을 제조하였다.
- [0145] 단계 2: 텅스텐산화물(WO_3) 분말을 제조하는 단계
- [0146] 프로판올 용액 50 mL에 사염화텅스텐(WCl_4)분말 3 mmol을 첨가하여 2시간동안 교반한 후, 160℃의 온도에서 30 시간동안 수열합성 하였다. 수열합성 후 얻은 텅스텐산화물 침전물을 에탄올과 증류수로 여러 차례 씻어준 후, 건조시켜 텅스텐산화물 결합구조 나노구조체($\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) 분말을 제조하였다.

- [0147] 상기에서 제조된 분말을 430℃의 온도에서 3시간 동안 열처리를 통해 산화시켜 텅스텐산화물 나노구조체(WO₃) 분말을 제조하였다.
- [0149] 단계 3: 가시광 광촉매를 제조하는 단계
- [0150] 에탄올에 상기 단계 2에서 제조된 텅스텐산화물 분말 0.270 g과 말레인산 0.5 g을 분산시킨 용액에 상기 단계 1에서 제조된 칼슘철산화물 분말 0.030 g을 첨가 및 교반 후 열처리하여 10:90의 중량비를 가지는 칼슘철산화물-텅스텐산화물 광촉매를 제조하였다. 최종적으로, 용매를 건조시킨 후 300℃의 온도에서 3시간 동안 소성가공 하여 가시광 광촉매를 제조하였다.
- [0152] <실험예 1> 가시광 광촉매의 접합구조 분석
- [0153] 본 발명에 따른 가시광 광촉매의 아연철산화물 및 텅스텐산화물 간의 접합구조체 형태를 확인하기 위하여, 비교예 1의 아연철산화물 분말과, 비교예 2의 텅스텐산화물 분말 및 실시예 3에서 제조된 가시광 광촉매를 투과 전자 현미경(TEM)으로 분석하였으며, 그 결과를 도 3 내지 5에 나타내었다.
- [0155] 도 3에 나타난 바와 같이, 아연철산화물 분말(비교예 1)은 입자 형태인 것을 확인할 수 있으며, 약 9 nm의 입자 크기를 가짐을 확인할 수 있었다.
- [0156] 도 4에 나타난 바와 같이, 텅스텐산화물 분말(비교예 2)은 나노구조체 형태인 것을 확인할 수 있으며, 나노와이어 다발 형태인 것을 확인할 수 있었다.
- [0157] 도 5에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 가시광 광촉매는 텅스텐산화물 입자가 아연철산화물과 접합구조를 형성하고 있음을 확인할 수 있었다.
- [0159] <실험예 2> 입자 결정성 분석
- [0160] 본 발명의 가시광 광촉매가 아연철산화물과 텅스텐산화물 간의 접합구조를 형성함에 따라 나타나는 결정성의 변화를 확인하기 위하여, 비교예 1의 아연철산화물, 비교예 2의 텅스텐산화물, 실시예 7의 단계 2에서 제조된 접합구조의 텅스텐산화물 및 실시예 3의 가시광 광촉매를 이용하여 X-선 회절 분석기(XRD, DMAX 2500 diffractometer CuK α radiation(λ =1.54056 Å), 리가쿠사)로 분석하였으며, 그 결과를 도 6에 나타내었다.
- [0162] 도 6에 나타난 바와 같이, X-선 회절 패턴은 텅스텐산화물(JCPDS 83-0950)과 아연철산화물(JCPDS 65-3111)의 표준물질의 데이터 파일과 대조해서 텅스텐산화물과 아연철산화물을 확인하였으며, 이로부터 텅스텐산화물과 아연철산화물이 접합구조체를 형성하여 존재함을 확인하였다.
- [0164] <실험예 3> 광 흡수율 분석
- [0165] 본 발명에 따른 가시광 광촉매의 흡수율을 확인하기 위하여, 비교예 1의 아연철산화물, 비교예 2의 텅스텐산화물 및 실시예 3의 가시광 광촉매를 이용하여 자외선 및 가시광 분자흡수분광광도계(UV/VIS spectrometer diffuse reflectance, Lambda 40, PerkinElmer사)로 분석하였으며, 그 결과를 도 7에 나타내었다.
- [0167] 도 7에 나타난 바와 같이, 아연철산화물은 가시광 영역에서 매우 높은 흡수율을 나타내는 데, 700 nm 이하 파장의 빛을 흡수하는 것을 확인할 수 있다. 이에, 본 발명에 따른 가시광 광촉매인 실시예 3의 광촉매는 텅스텐산화물에 비해 가시광 영역에서 매우 큰 흡수가 일어남을 확인할 수 있었다.
- [0169] <실험예 4> 기체 상에서의 유기물 분해 실험

[0170] 본 발명에 따른 가시광 광촉매의 촉매 활성을 확인하기 위하여, 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 4에서 제조된 광촉매를 이용하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0171] 2-프로판올이 1000 ppm 농도로 채워진 0.2 ℓ의 반응기에 광촉매 각각 8 mg을 2.5 cm × 2.5 cm 크기의 파이렉스 유리 위에 코팅하여 300 W의 크세논(Xe) 램프로 빛을 조사하였다. 이때, 빛은 자외선 제거 필터(420 nm 이하의 제거 필터)를 사용하여 420 nm 이상의 가시광 파장만을 이용하였다. 상기 가시광 광촉매 반응에 의하여 2-프로판올이 분해되어 생성된 이산화탄소의 농도를 기체 크로마토그래피(Model 6890N, Agilent Technologies사)로 30분 간격으로 2시간 동안 측정하였으며, 그 결과를 도 8, 도 9 및 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0173]

구분	광촉매 시료 조성	생성된 이산화탄소 농도 (ppm)
실시예 1	ZnFe ₂ O ₄ /WO ₃ (5:95)	11.6
실시예 2	ZnFe ₂ O ₄ /WO ₃ (7:93)	12.5
실시예 3	ZnFe ₂ O ₄ /WO ₃ (10:90)	23.9
실시예 4	ZnFe ₂ O ₄ /WO ₃ (13:87)	17.2
실시예 5	ZnFe ₂ O ₄ /WO ₃ (15:85)	15.9
실시예 6	ZnFe ₂ O ₄ /WO ₃ (30:70)	9.4
실시예 7	ZnFe ₂ O ₄ /W ₁₈ O ₄₉ (10:90)	16.5
비교예 1	ZnFe ₂ O ₄	3.1
비교예 2	WO ₃	4.5
비교예 3	N-TiO ₂	8.7
비교예 4	CaFe ₂ O ₄ /WO ₃ (10:90)	8.4

[0175] 도 8, 도 9 및 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 비교예 2의 순수한 텅스텐산화물과 비교예 1의 순수한 아연철산화물은 가시광 영역에서의 독자적인 광촉매 효율은 매우 낮았으나, 상기 아연철산화물과 텅스텐산화물을 접합한 본 발명의 가시광 광촉매는 가시광 영역 하에서 아연철산화물 보다 7.7배, 텅스텐산화물보다 5.3배, 질소가 도핑된 이산화티타늄 보다 2.8배 높은 광촉매 효율을 보임을 알 수 있었다.

[0176] 뿐만 아니라, ZnFe₂O₄/WO₃는 기존에 발표된 CaFe₂O₄/WO₃ 접합구조 광촉매보다 월등히 높은 이산화탄소 생성 효율을 나타낸다. CaFe₂O₄의 경우 순수한 상의 합성이 어려우며, 700℃ 이상의 고온에서만 제한적으로 생성이 되므로 입자 크기의 제어가 불가능하다. 즉, 생성된 입자 크기는 100 nm 이상이며 입자가 응집된 상태로 형성된다. 하지만, 본 발명에서 적용한 ZnFe₂O₄는 수열반응을 통하여 180℃의 온도에서 손쉽게 합성할 수 있으며 20 nm 가량의 균일한 나노입자로 제어할 수 있는 장점이 있다. 이는 ZnFe₂O₄/WO₃가 CaFe₂O₄/WO₃보다 훨씬 우수한 가시광 광촉매 효율을 나타내는 주요 요인이다.

[0178] <실험예 5> 액체 상에서의 유기물 분해 실험

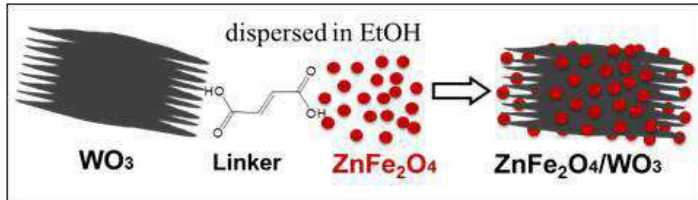
[0179] 본 발명에 따른 가시광 광촉매의 촉매 활성을 확인하기 위하여, 실시예 1, 실시예 3, 실시예 5 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 광촉매를 이용하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0180] 100 μM의 살리실산(salicylic acid) 수용액 50 ml를 석영 유리용기에 넣고각각의 광촉매 10 mg을 상기 살리실산 수용액에 분산시킨 후, 300 W Xe 램프를 조사하였다. 이때, 빛은 자외선 제거 필터(420 nm 이하 제거 필터)를 사용하여 420 nm 이상의 가시광 파장만을 이용하였다. 상기 가시광 광촉매 반응에 의하여 상기 살리실산이 분해되어 변화된 농도를 자외선 및 가시광 분자흡수분광광도계(UV/VIS spectrometer diffuse reflectance, Lambda 40, PerkinElmer사)를 사용하여 30분 간격으로 2시간 동안 측정하였으며, 그 결과를 도 10에 나타내었다.

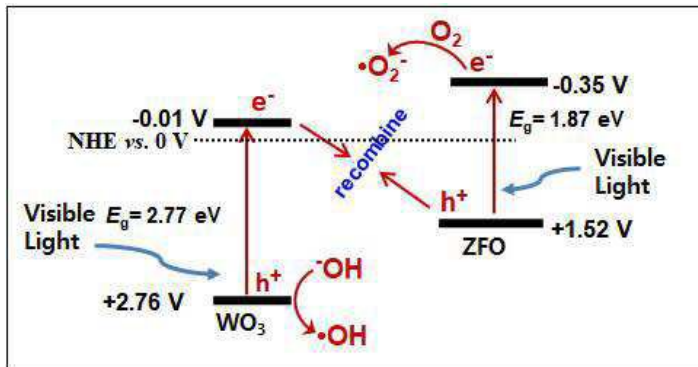
[0182] 도 10에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 가시광 광촉매는 아연철산화물 보다 127배, 텅스텐산화물 보다 11배, 질소가 도핑된 이산화티탄 보다 7배 높은 가시광 광촉매 효율을 보임을 알 수 있었다.

도면

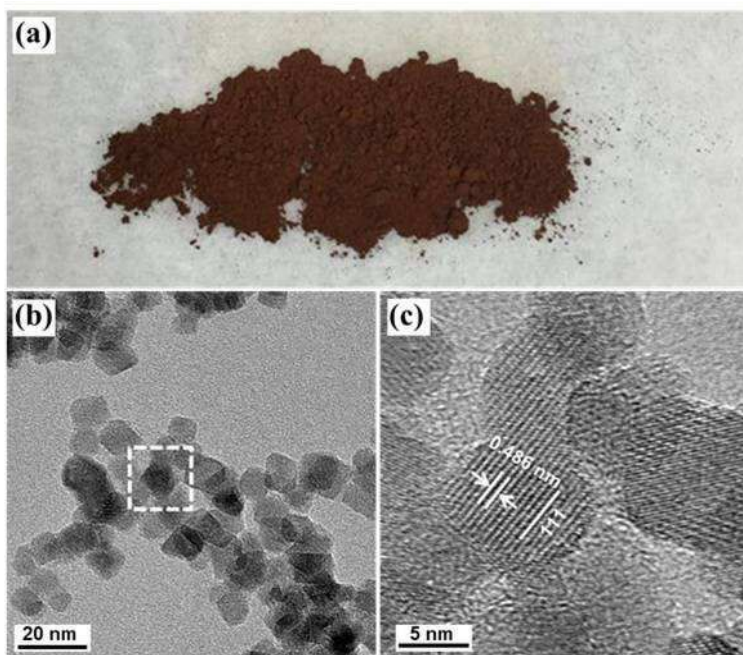
도면1



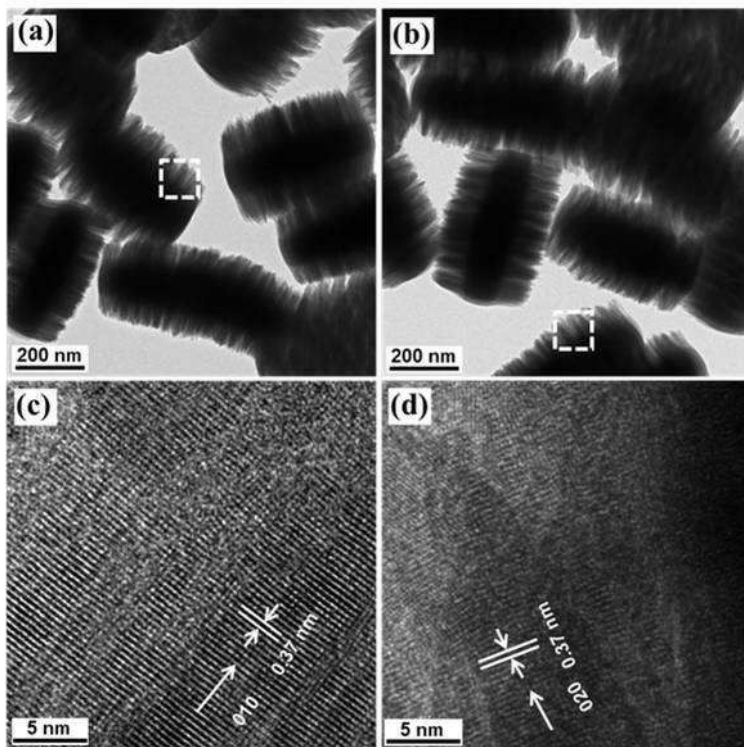
도면2



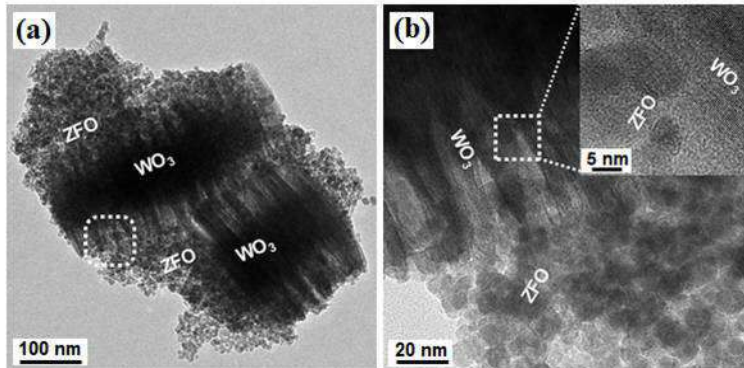
도면3



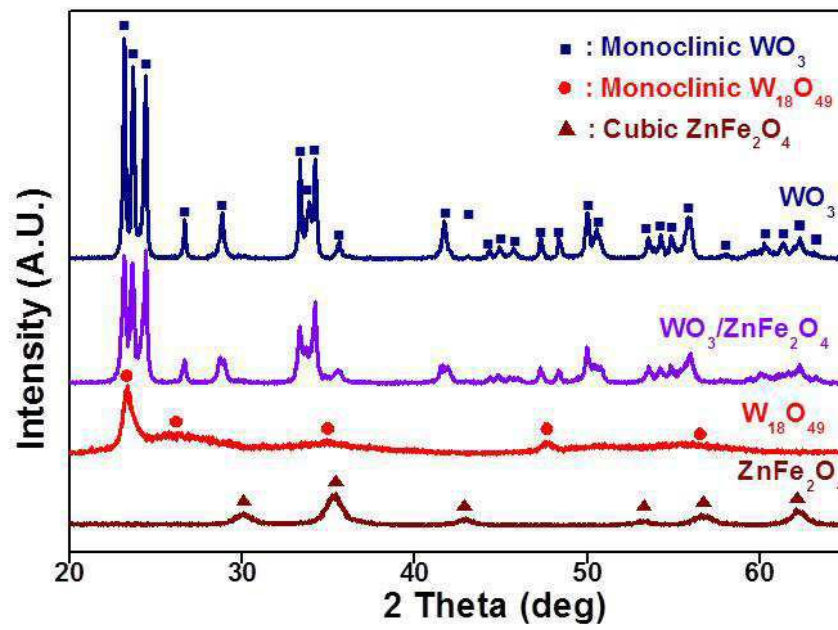
도면4



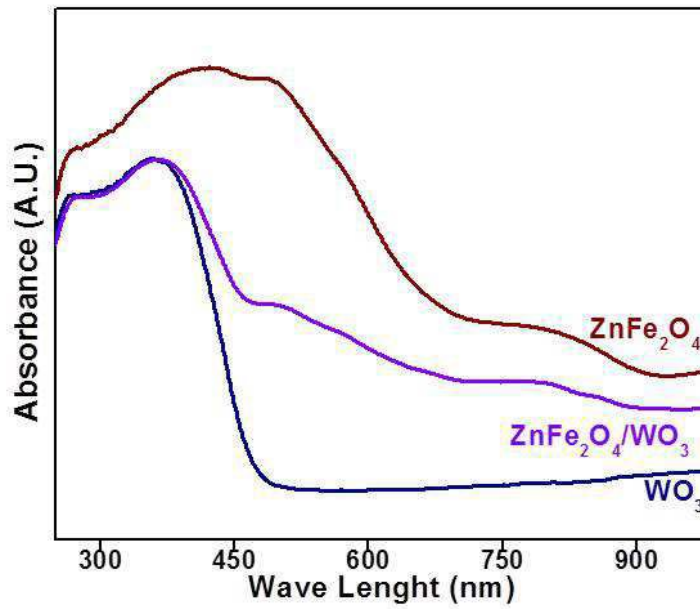
도면5



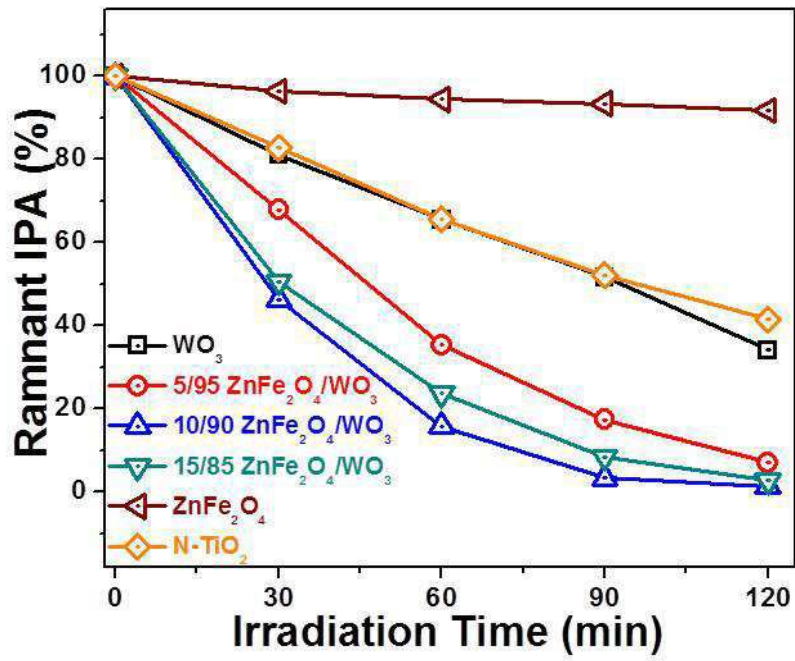
도면6



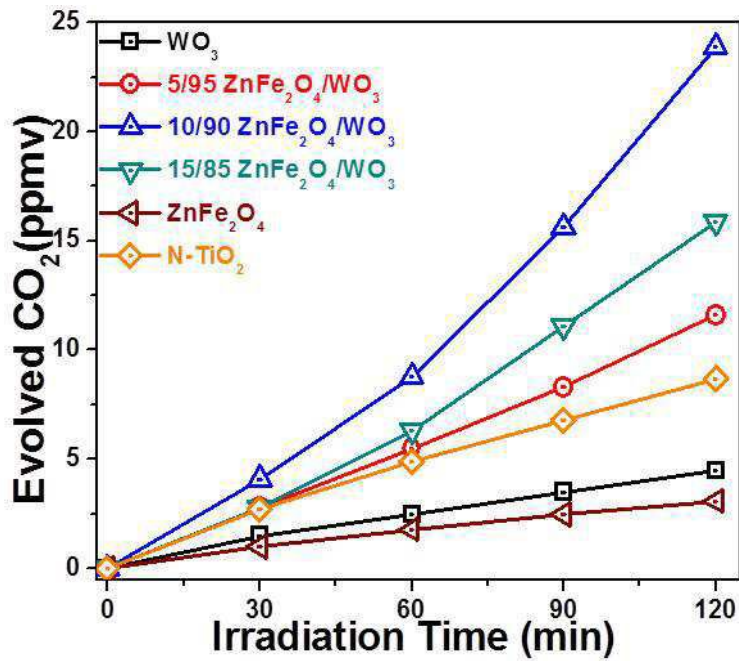
도면7



도면8



도면9



도면10

