

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0147176

(43) 공개일자 2022년11월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 37/02 (2006.01) A61L 9/20 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01) B01J 21/06 (2006.01)

B01J 35/00 (2006.01) B01J 35/10 (2006.01)

B01J 37/04 (2006.01) B01J 37/08 (2006.01)

B01J 37/34 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 37/0228 (2013.01)

A61L 9/205 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0053614

(22) 출원일자 2021년04월26일

심사청구일자 2021년04월26일

(71) 출원인

한림대학교 산학협력단

강원도 춘천시 한림대학길 1, 한림대학교(옥천동)

주식회사 나노이노텍

서울특별시 구로구 디지털로26길 123, 411호(구로동)

(72) 발명자

김승도

서울특별시 서초구 서초중앙로 200, 21동 1006호
(서초동, 삼풍아파트)

페루마스아미 네크라 파라수라만

강원도 춘천시 한림대학길1, 3층 301호 (옥천동,
한림대학교 중개의과학연구원)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김남혁

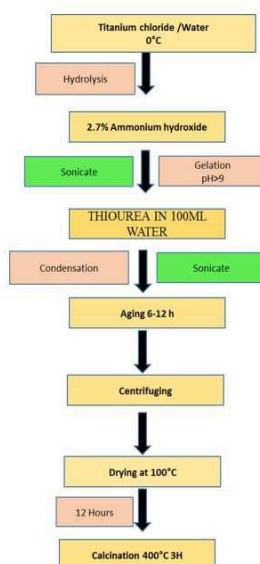
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 황-이산화티타늄 나노 결정체의 제조방법 및 이에 의해 제조된 질소-이산화티타늄 나노 결정체

(57) 요약

황-이산화티타늄 나노 결정체의 제조방법 및 이에 의해 제조된 황-이산화티타늄 나노 결정체에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 실내 대기 오염 물질, 독성 물질 및 유해 물질을 분해할 수 있는 황-이산화티타늄 나노 결정체의 제조방법 및 이에 의해 제조된 황-이산화티타늄 나노 결정체에 관한 것이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

B01D 53/86 (2013.01)
B01J 21/063 (2013.01)
B01J 35/004 (2013.01)
B01J 35/1014 (2013.01)
B01J 35/1061 (2013.01)
B01J 37/04 (2013.01)
B01J 37/082 (2013.01)
B01J 37/343 (2013.01)
B01D 2255/802 (2013.01)

(72) 발명자

파라수라만 비자야 로히니

강원도 춘천시 한림대학길1, 3층 301호 (옥천동,
한림대학교 중개의과학연구원)

세라즈 마샷

강원도 춘천시 한림대학길1, 3층 301호 (옥천동,
한림대학교 중개의과학연구원)

아스람 무하마드 아와이스

강원도 춘천시 한림대학길1, 3층 301호 (옥천동,
한림대학교 중개의과학연구원)

조성갑

강원도 춘천시 동내면 학곡서1길 19, 301동 404호
(신아아파트)

조성락

서울특별시 강동구 양재대로 1650, 107동 601호(명
일동, 래미안 솔베뉴)

최용찬

서울특별시 송파구 삼학사로9길 25-1, 402호(삼전
동, 동원빌라)

김의건

서울특별시 동대문구 휘경로 60, 106동 1005호(휘
경동, 휘경에스케이뷰)

명세서

청구범위

청구항 1

- (A) 사염화티타늄(TiCl_4)을 증류수에 투여하여 가수분해 시키는 단계;
- (B) 상기(A) 단계의 용액에 수산화암모늄(NH_4OH)을 pH가 9 이상이 될때까지 투여한 후 용액이 균질해지도록 혼합하는 단계;
- (C) 상기 (B) 단계의 균질해진 용액을 초음파 처리하는 단계;
- (D) 상기 (C) 단계의 초음파 처리된 용액에 물 및 티오요소(thiourea)를 포함하는 용액을 투여하여 응집반응시킨 후 혼합 시키는 단계;
- (E) 상기 (D) 단계의 용액을 초음파 처리하고, 숙성 시키는 단계; 및
- (F) 상기 (E) 단계의 숙성된 용액을 원심분리한 후 침전물을 건조한 다음, 하소 시키는 단계;를 포함하는 황-이산화티타늄 나노 결정체의 제조방법.

청구항 2

- 제1항에 있어서,
상기 (A) 단계는 겔(Gel) 상태인, 황-이산화티타늄 나노 결정체의 제조방법.

청구항 3

- 제1항에 있어서,
상기 (B) 단계의 수산화암모늄(NH_4OH)은 2 내지 3% 농도의 수용액인, 황-이산화티타늄 나노 결정체의 제조방법.

청구항 4

- 제1항에 있어서,
상기 (E) 단계의 숙성은 6 내지 12시간 동안 수행되는 것인, 황-이산화티타늄 나노 결정체의 제조방법.

청구항 5

- 제1항에 있어서,
상기 (F) 단계의 건조는 80 내지 120℃에서 10 내지 24시간 동안 수행되는 것인, 황-이산화티타늄 나노 결정체의 제조방법.

청구항 6

- 제1항에 있어서,
상기 (F) 단계의 하소는 300 내지 500℃에서 2 내지 4시간 동안 수행되는 것인, 황-이산화티타늄 나노 결정체의 제조방법.

청구항 7

- 제1항에 있어서,
상기 (D) 단계는 황/티타늄 몰 비율이 0.5 내지 2가 되도록 물 및 티오요소(thiourea)를 포함하는 용액을 투여하는 것인, 황-이산화티타늄 나노 결정체의 제조방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 하나의 방법으로 제조된, 황-이산화티타늄 나노 결정체.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 나노 결정체는 평균 입경이 3 내지 5nm인, 황-이산화티타늄 나노 결정체.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 나노 결정체는 이산화티타늄에 황이 도핑된 형태인, 황-이산화티타늄 나노 결정체.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 나노 결정체는 아나타제 결정 구조인, 황-이산화티타늄 나노 결정체.

청구항 12

제8항의 나노결정체를 포함하는 광촉매.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 광촉매는 가시광선 영역의 빛을 흡수하는, 광촉매.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 광촉매는 페인트 위에 도포되어 실내 대기오염물질을 제거하는 것인, 광촉매.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 광촉매는 페인트 위에 도포되어 세균 또는 바이러스를 제거하는 것인, 광촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 황-이산화티타늄 나노 결정체의 제조방법 및 이에 의해 제조된 황-이산화티타늄 나노 결정체에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 실내 대기 오염 물질, 독성 물질 및 유해 물질을 분해할 수 있는 황-이산화티타늄 나노 결정체의 제조방법 및 이에 의해 제조된 황-이산화티타늄 나노 결정체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 높은 광촉매로서 이산화티타늄(TiO_2) 반도체는 높은 안정성 및 무독성과 같은 장점으로 인해 실제 응용분야 특히 정수, 미생물 및 휘발성 유기 화합물(Volatile organic compound) 제거 분야에 있어서 가장 유망한 모든 재료에서 항상 고려되어 왔다.

[0003] 하지만 이산화티타늄(티타니아, Titania)를 광촉매로 사용하는 경우 자외선 영역의 빛이 단파장에서 필요하다는 단점이 있으며, 이는 이산화티타늄은 아나타제 또는 아나타제 루틸 형태와 관계없이 3.0eV 이상의 밴드갭을 가지므로 자외선 영역만 흡수하기 때문이다.

[0004] 따라서, 가시광선($0.1\text{W}/\text{cm}^2$)에 비해 태양광으로부터 지구 표면에 자외선($0.006\text{W}/\text{cm}^2$)은 작은 부분이기 때문에 이산화티타늄을 실외 및 실내 응용분야에서 광촉매로 사용하기에는 성능이 제한적이었다.

[0005] 이러한 이유로 가시광선 아래에서도 광촉매 작용이 가능한 광촉매 물질의 개발은 순수한 이산화티타늄의 지속적

인 변형을 수반하였으며, 가시광선 영역에서 이산화티타늄은 광촉매 효율을 넓히기 위해 수많은 접근법이 개발되었다.

[0006] 이에 금속 및 비금속 도핑, 복합 재료의 형성 등은 종래 이산화티타늄의 개질을 위해 개발되었으나, 낮은 화학적, 열적 안정성, 광 부식, 전하 캐리어의 증가된 재결합 및 금속 침출 유도 독성과 같은 금속 도핑에 대한 심각한 한계가 확인되어 여전히 기술 개발이 요구되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2021-0030015호
(특허문헌 0002) 한국공개특허 제10-2013-0027324호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 종래 개질된 이산화티타늄의 한계를 해결하기 위하여 비금속 도핑을 접근한 것으로 황이 도핑된 이산화티타늄을 제조하여 가시광선 영역에서 활성이 높은 광촉매를 제공하는 것으로 목적으로 한다.

[0009] 또한, 실내 대기 오염 물질, 독성 물질 및 유해 물질의 분해할 수 있는 황이 도핑된 이산화티타늄을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 과제들은 이상에서 언급된 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명의 일 실시예에 따르면, (A) 사염화티타늄(TiCl_4)을 증류수에 투여하여 가수분해 시키는 단계; (B) 상기(A) 단계의 용액에 수산화암모늄(NH_4OH)을 pH가 9 이상이 될때까지 투여한 후 용액이 균질해지도록 혼합하는 단계; (C) 상기 (B) 단계의 균질해진 용액을 초음파 처리하는 단계; (D) 상기 (C) 단계의 초음파 처리된 용액에 물 및 티오요소(thiourea)를 포함하는 용액을 투여하여 응집반응 시킨 후 혼합 시키는 단계; (E) 상기 (D) 단계의 용액을 초음파 처리하고, 숙성 시키는 단계; 및 (F) 상기 (E) 단계의 숙성된 용액을 원심분리한 후 침전물을 건조한 다음, 하소 시키는 단계;를 포함하는 황-이산화티타늄 나노 결정체의 제조방법이 제공된다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (A) 단계는 겔(Gel) 상태일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (B) 단계의 수산화암모늄(NH_4OH)은 2 내지 3% 농도의 수용액일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (E) 단계의 숙성은 6 내지 12시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (F) 단계의 건조는 80 내지 120℃에서 10 내지 24시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (F) 단계의 하소는 300 내지 500℃에서 2 내지 4시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (D) 단계는 황/티타늄 몰 비율이 0.5 내지 2가 되도록 물 및 티오요소(thiourea)를 포함하는 용액을 투여하는 것일 수 있다.

[0018] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 전술한 어느 하나의 방법으로 제조된 -이산화티타늄 나노 결정체가 제공된다.

[0019] 이때, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 나노 결정체는 평균 입경이 3 내지 5nm일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 나노 결정체는 이산화티타늄에 황이 도핑된 형태일 수 있다.

- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 나노 결정체는 아나타제 결정 구조일 수 있다.
- [0022] 또한, 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 전술한 나노 결정체를 포함하는 광촉매가 제공된다.
- [0023] 이때, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 광촉매는 페인트 위에 도포되어 실내 대기오염물질을 제거하는 것일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 광촉매는 페인트 위에 도포되어 세균 또는 바이러스를 제거하는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0025] 본 발명의 황-이산화티타늄 나노 결정체의 제조방법은 느린 가수분해 단계와 응축 단계를 포함하는 졸-겔 과정을 포함함으로써, 고온에서 재료를 소성하는 간단한 겔 공정으로 순수한 아나타제 결정 구조를 갖는 초소형 황-이산화티타늄 나노 결정체를 제공할 수 있는 이점이 있다.
- [0026] 한편, 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 황-이산화티타늄 나노 결정체는 낮은 일광에서도 VOC 및 미생물 제거를 위한 높은 광촉매 활성과 함께 표면적 및 기공 크기 측면에서 우수한 표면 특성을 보여준다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 가시광선 광촉매 반응 메커니즘을 설명하는 도식도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 황-이산화티타늄 나노 결정체의 제조방법 공정의 개략도이다.
- 도 3은 다양한 몰비에서 S-TiO₂의 UV- 확산 반사 스펙트럼을 도시한 것이다.
- 도 4는 다양한 몰비에서 S-TiO₂의 밴드 갭 에너지를 계산한 그래프이다.
- 도 5는 광촉매 S-TiO₂의 XRD 패턴을 보여주는 것이다.
- 도 6은 BET 표면 분석의 N₂ 흡착 및 탈착 등온선 곡선이다.
- 도 7은 다양한 몰비에서 S-TiO₂의 SEM 형태이다.
- 도 8은 광촉매 산화 반응기의 개략도이다.
- 도 9는 가시 광선 아래에서 S-TiO₂의 활성을 보여주는 p-xylene의 서로 다른 빛 조사를 나타낸 것이다.
- 도 10은 광도 24W의 형광등에 대한 자일 렌 분해 농도의 변화를 나타낸 것이다.
- 도 11은 S-TiO₂의 K Value 및 CADR 정보를 제공하는 것이다.
- 도 12는 S-TiO₂를 이용한 Xylene의 파괴 메커니즘이다.
- 도 13은 광도 13W의 형광등 하에서 음성 코일 (E.Coil)의 세균 불활성화에 대한 광촉매 표면의 활성화를 보여주는 그래프이다.
- 도 14는 13W의 광도 형광등 하에서 음성 코일 (E.Coil)의 개선된 세균 불활성화를 위한 광촉매 투여량을 보여주는 그래프이다.
- 도 15는 광도 13W의 형광등 하에서 음성 코일 (E.Coil)의 세균 불활성화 개선을 위한 광촉매 투여량을 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어 또는 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예에 기재된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원

시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

- [0029] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 황-이산화티타늄 나노 결정체의 제조방법 공정의 개략도이다. 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 황-이산화티타늄 나노 결정체의 제조방법은, (A) 사염화티타늄(TiCl_4)을 증류수에 투여하여 가수분해 시키는 단계, (B) 상기(A) 단계의 용액에 수산화암모늄(NH_4OH)을 pH가 9 이상이 될때 까지 투여한 후 용액이 균질해지도록 혼합하는 단계, (C) 상기 (B) 단계의 균질해진 용액을 초음파 처리하는 단계, (D) 상기 (C) 단계의 초음파 처리된 용액에 물 및 티오요소(thiourea)를 포함하는 용액을 투여하여 응집반응 시킨 후 혼합 시키는 단계, (E) 상기 (D) 단계의 용액을 초음파 처리하고, 숙성 시키는 단계 및 (F) 상기 (E) 단계의 숙성된 용액을 원심분리한 후 침전물을 건조한 다음, 하소 시키는 단계를 포함한다.
- [0030] 한편, 본 명세서 전체에 걸쳐 황-이산화티타늄은 S-TiO_2 또는 황이 도핑된 이산화티타늄과 혼용되어 사용될 수 있다.
- [0031] 상기 (A)단계는, 사염화티타늄(TiCl_4)을 증류수에 투여하여 가수분해 시키는 단계로 0.01 내지 0.2M의 사염화티타늄(TiCl_4)을 0 내지 5℃의 100mL 증류수에 2-3 방울 투여하여, 가수분해를 진행하는 단계이며, 이때, 사염화티타늄(TiCl_4)을 증류수에 투여한 용액은 겔(Gel) 상태일 수 있다.
- [0032] 상기 (B)단계는, 상기(A) 단계의 용액에 수산화암모늄(NH_4OH)을 pH가 9 이상이 될때까지 투여한 후 용액이 균질해지도록 혼합하는 단계로, 상기 (A) 단계의 겔 상태의 용액에 2.5 내지 3%의 수산화암모늄(NH_4OH)을 pH가 9 이상이 될 때까지 투여하고, 이때 용액이 균질하도록 세게 혼합하는 단계로, 이때 바람직하게는 수산화암모늄(NH_4OH)의 농도가 2.7% 일 때 가장 수율이 높다.
- [0033] 상기 (C) 단계는 상기 (B) 단계의 균질해진 용액을 초음파 처리하는 단계로, 바람직하게는 백색의 Gel을 15~60 분 동안 초음파 처리하는 것일 수 있다.
- [0034] 상기 (D)단계는 상기 (C) 단계의 초음파 처리된 용액에 물 및 티오요소(thiourea)를 포함하는 용액을 투여하여 응집반응 시킨 후 혼합 시키는 단계이다.
- [0035] 본 발명에 있어서, 상기 티오요소(thiourea)는 화학식 NH_2CSNH_2 으로, 요소 분자의 산소 원자가 황으로 바뀌어 된 화합물이며 도핑 물질인 황 원자 제공물질이다. 이때 상기 (D) 단계는 황/티타늄 몰 분율이 0.5 내지 2가 되도록 물 및 티오요소(thiourea)를 포함하는 용액을 투여하는 것일 수 있으며, 바람직하게는 0.25M 내지 0.5M의 S-TiO_2 이 되도록 투여하는 것일 수 있다.
- [0036] 한편 상기 (D)단계의 혼합 시키는 단계는 15 내지 45분 동안 수행되는 것일 수 있다.
- [0037] 상기 (E)단계는, 상기 (D) 단계의 용액을 초음파 처리하고, 숙성 시키는 단계로, 바람직하게는 (D) 단계의 용액을 15 분 내지 30분 동안 초음파 처리하고, 6 내지 12시간 동안 숙성 시킬 수 있으며, 더 바람직하게는 수율 향상을 위해 (D) 단계의 용액 15분 동안 초음파 처리하고, 8시간 동안 숙성(Aging)시키는 것일 수 있다.
- [0038] 상기 (F) 단계는 상기 (E) 단계의 숙성된 용액을 원심분리한 후 침전물을 건조한 다음, 하소 시키는 단계이며, 이때, 상기 건조는 80 내지 120℃에서 10 내지 24시간 동안 수행되는 것일 수 있으며, 하소는 300 내지 500℃에서 2 내지 4시간 동안 수행되는 것일 수 있으며, 상기 온도와 시간을 만족하는 경우 제조되는 황-이산화티타늄(S-TiO_2) 나노 결정체의 순도 및 수율이 향상된다.
- [0039] 전술한 단계를 거치면 이산화티타늄에 황이 도핑된 황-이산화티타늄 나노 결정체가 제조된다.
- [0040] 이때, 상기 나노 결정체는 평균 입경이 3 내지 5nm일 수 있으며 바람직하게는 4nm 일 수 있다. 한편, 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 나노 결정체는 입도 편차도 크지 않아 입자 크기가 균일하다.
- [0041] 또한, 상기 이산화티타늄에 황이 도핑된 황-이산화티타늄 나노 결정체는 아나타제 결정 구조로 광촉매로 사용 가능하다. 본 발명의 일 실시예에 따른 광촉매는 가시광선 영역의 빛을 흡수하여 하이드록실 라디칼(Hydroxyl Radical)과 같은 반응성이 탁월한 Reactive Oxidative Species(ROS)를 생산하여 휘발성유기화합물과 같은 대기 오염 물질을 산화 제거할 수 있다. 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 광촉매는 가시광선 영역의 밴드갭을 갖는다. S- 도핑된 TiO_2 는 질소와 유사한 밴드 갭의 좁아짐을 가지고 있으며, 원자가 대역에서 황 3p 상태의 혼합이 원자가 대역폭을 증가시켜 밴드 갭이 좁아지는 것을 확인할 수 있다. 유효한 양이온 및 음이온 형태로 존재하며

따라서 이온 형태의 도핑은 주로 제조 방법 및 황 전구체에 집착한다.

- [0042] 이때, 상기 광촉매는 가시광선 영역의 빛을 흡수하여 세균 또는 바이러스를 제거하는데 사용될 수 있으며, 실시예로 페인트 위에 도포되어 실내 대기오염물질을 제거하는데 사용될 수 있다.
- [0043] 도 1은 가시광선 광촉매 반응 메커니즘을 설명하는 도식도이다. 도 1을 참조하면, TiO_2 는 3.2eV의 밴드갭을 갖지만, 본 발명에 따른 S- 도핑된 TiO_2 는 가시광선 영역의 2.3eV의 밴드갭을 갖기 때문에 가시광선 영역의 빛을 흡수하여 광촉매로 사용가능하다.
- [0044] 도 3은 다양한 물비에서 S- TiO_2 의 UV- 확산 반사 스펙트럼을 도시한 것으로, 도 3을 참조하면, 240-800 nm에서 측정된 TiO_2 와 비교하여 다양한 물비에서 S- 도핑된 TiO_2 나노 입자의 확산 반사 스펙트럼을 보여준다. 대조군인 TiO_2 촉매는 가시 영역에서 상당한 빛 흡수를 나타내지 않았다. 그러나 황 원자가 도핑된 TiO_2 는 가시 영역에서 솔더 피크 흡수가 증가한 것으로 나타났다. 400℃에서 하소된 황 도핑된광촉매의 다른 물비는 500℃의 샘플보다 더 나은 흡수율을 가진다. 이점은 TiO_2 벌크로 도핑된 황 원자와 도핑된 물질의 변형이 전자 및 결정 구조로 가시 광선 환경에서 더 큰 흡수를 유도함을 시사한다.
- [0045] 도 4는 다양한 물비에서 S- TiO_2 의 밴드 갭 에너지를 계산한 그래프이다. 도 4를 참조하면, 황이 도핑된 샘플의 밴드 갭은 도 4에 표시된 Kubelka-Munk 함수에서 얻었다. 광촉매 산화 반응의 수행에서 밴드 갭의 중요성이 중요한 역할을 한다. 광 여기 상태는 밴드 갭의 파장보다 작은 파장 (즉, 더 큰 에너지)을 가진 광원이 시작될 때 시작된다. 1.35 eV는 효율적인 태양 에너지 사용을 위한 완벽한 밴드 갭이므로 TiO_2 (3.47 eV)는 태양 에너지 변환의 잠재적 후보가 아니다. 0.25M S- 도핑된 TiO_2 하소된 나노 입자는 넓은 범위의 가시 스펙트럼을 커버하는 2.1 eV의 밴드 갭을 가지고 있다.
- [0046] 도 5는 광촉매 S- TiO_2 의 XRD 패턴을 보여주는 것이다. 도 5를 참조하면, 다른 농도의 황에서 합성된 S- TiO_2 의 XRD 패턴을 보여준다. S- 도핑된 시료는 100% 순수 TiO_2 (JCPDS 카드 (No. 73-1764))의 아나타제 상을 보였으며 다른 상은 관찰되지 않았다. 또한 S- TiO_2 는 높은 결정성을 보여 광촉매 활성을 향상시키는 데 도움이 된다. S-Doped TiO_2 의 결정자 크기는 Scherrer 방정식을 사용하여 3.4nm였다. 또한, 도핑된 결정 구조가 TiO_2 피크와 유사하며, 이는 Dopant Sulphur가 TiO_2 결정 구조의 사이(interstitial) 또는 치환 위치로 이동했기 때문이다.
- [0047] 도 6은 BET 표면 분석의 N_2 흡착 및 탈착 등온선 곡선이다. 도 6을 참조하면, 표면적이 $76 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 S- TiO_2 의 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 흡착-탈착 곡선을 보여주며 이는 상용 P25보다 1.52 배 더 큰 것이다. 매우 작은 크기의 황 도핑된 TiO_2 가 광자의 수확 능력을 주도한다는 것을 직접적으로 증명하는 점이다. 한편, 나노 입자의 평균 기공 크기는 약 17nm로 P25 (17.5nm)보다 약간 작다.
- [0048] 도 7은 다양한 물비에서 S- TiO_2 의 SEM 형태이다. 도 7을 참조하면, 도핑된 TiO_2 나노 입자의 형태는 SEM에서 분석되었다. 고온 하소 후 400℃에서 균일한 분포의 작은 구형 나노 입자가 관찰됨을 명확하게 알 수 있다. 도 7a) 및 도 7b)는 균질한 분포를 보이는 티오우레아 농도가 낮음을 나타내며, 그림 7 c) 내지 f)는 농도가 증가할수록 입자 크기가 상대적으로 더 커지고 응집이 증가하는 것을 나타낸다. 한편, 잘 분산된 나노 입자의 크기가 작을수록 응집된 입자보다 반응에 더 많은 반응성 부위를 제공할 수 있다.
- [0049] 도 8은 광촉매 산화 반응기의 개략도이다. 도 9는 가시 광선 아래에서 S- TiO_2 의 활성을 보여주는 p-xylene의 서로 다른 빛 조사를 나타낸 것으로 도 9a)는8W, 도 9b)는 24W 형광등과 C / CO 값 사이의 관계를 나타낸 것이다. 도 9를 참조하면, 실내 오염 물질 p- 자일렌을 파괴하기 위해 S- TiO_2 의 활성화를 위해 두 가지 다른 전력 형광 광원을 사용하여 광 강도의 효과에 관한 것이다. 도 9a)는 촉매 표면에 흡수되는 광자의 수가 적다는 것을 나타내며 이는 차례로 오염 물질 파괴의 선형 감소를 보여준다. 반면에 더 많은 수의 광자가 촉매 표면에 흡수되어 향상된 전자-정공 쌍 생성을 유도한다. 따라서 ROS는 일정한 속도로 더 높은 VOC 파괴를 일으킨다.
- [0050] 도 10은 광도 24W의 형광등에 대한 자일 렌 분해 농도의 변화를 나타낸 것이다. 도 10을 참조하면, 24W 가시 광선 조사 하에서 고정된 양의 S- TiO_2 광촉매에 의한 오염 물질 가변 농도의 열화가 나타난다. 더 낮은 농도의 자일렌은 광촉매를 수반하여 90%로 감소하는 반면, 오염 물질의 더 높은 농도는 40% 미만으로 분해되어 효과적인

파괴를 위한 촉매의 질량이 증가함을 나타낸다.

[0051] 도 11은 S-TiO₂의 K Value 및 CADR 정보를 제공하는 것으로, 도 11을 참조하면 S-TiO₂에 의한 p-자일렌 분해를 위한 메커니즘 경로로 음에는 광촉매의 다공성 구조가 p-자일렌 가스와 상호 작용하여 기공 벽에 물리적으로 흡착되었다. 촉매의 더 큰 기공 부피로 강화된 p-자일렌 가스의 포집 능력을 갖는다. 또한 자일렌의 파괴는 주로 광화학 산화 반응 과정에 의해 수행된다. 높은 표면적 때문에 S-도핑된 TiO₂에 의해 달성된 더 많은 수의 광자를 수확할 수 있으며 이는 밴드 갭을 좁히는 거대한 전자 구멍 쌍을 생성한다. 일반적으로 전자-정공 쌍은 p-자일렌과 반응하여 벤젠, 아세트 알데히드 및 톨루엔과 같은 여러 중간 종으로 반응하는 하이드록실 및 슈퍼 옥사이드 음이온 라디칼을 생성한다. 이 특별한 경우에 GC-MS를 통해 아세트 알데히드가 중간체이다. 아세트 알데히드는 부산물로 CO₂와 물로 추가로 전환된다. 따라서 더 작은 기공 크기와 높은 표면적과 같은 S-TiO₂의 특수한 특징은 p-Xylene의 물리 흡착과 화학적 분해에 영향을 준다는 것을 알 수 있다.

[0052] 도 12는 S-TiO₂를 이용한 Xylene의 파괴 메커니즘이며, 도 13은 광도 13W의 형광등 하에서 음성 균주 (E.Coil)의 세균 불활성화에 대한 광촉매 표면의 활성화를 보여주는 그래프이다. 도 13을 참조하면, OH⁻ 라디칼을 생성하여 세포벽을 손상시키는 전자 구멍 쌍을 생성하는 수확된 광자 때문에 어둠 속에서 박테리아 비활성화의 더 나은 성능을 위해 광촉매 표면을 활성화하는 빛의 역할을 할 수 있다.

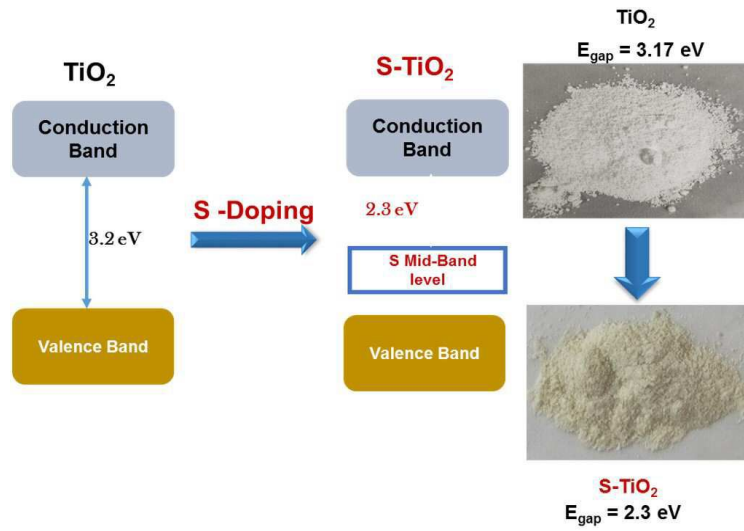
[0053] 도 14는 13W의 광도 형광등 하에서 음성 균주 (E.Coil)의 개선된 세균 불활성화를 위한 광촉매 투여량을 보여주는 그래프이다. 도 14를 참조하면, 저용량 (5mg)은 효과적인 항균 효과를 보였으며, 이는 용량 (10mg)과 유사하다. 따라서 가시 광선하에서 10mg보다 바람직한 촉매 로딩의 최대 한계를 보여준다. 각각의 시간에 따른 박테리아 비활성화 이미지는 도 15에 도시하였다. 첫 번째 행의 대조군은 박테리아의 열악한 감소를 나타냈다. 대조적으로 S-TiO₂ 촉매의 활성화는 빛 조사 하에서 가변적으로 활성화되어 어두운 곳에서보다 박테리아 비활성화가 가장 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0054] 도 15는 광도 13W의 형광등 하에서 음성 균주 (E.Coil)의 세균 불활성화 개선을 위한 광촉매 투여량을 보여준다. S-TiO₂의 구형 더 작은 나노 크기는 표면 분자의 비율이 지수 적으로 증가하여 화학적 및 생체 활성 부위를 개선했다. S-TiO₂의 절대 100 % 아나타제는 광자의 수확을 유도하여 ROS를 생성한다. 구체적으로, 수산기의 정도는 슈퍼 옥사이드 라디칼보다 더 컸으며 가시 광선에 노출된 대장균의 기본적 성질이다. 또한 황과 같은 이종 원자는 세포막 벽에 강한 정전기력으로 인해 질소보다 성능이 뛰어나다. 나노 독성을 유발하는 데 ROS는 중요한 역할을 하여 궁극적으로 세포 손상 (예 : LPO, DNA 손상 및 단백질 산화)을 유발할 수 있는 다양한 2차 과정을 초래한다. 산화 스트레스는 ROS의 발달이 세포의 항산화 보호 능력을 능가하는 산화 환원 불균형 상태로 생물학적 영향을 유발한다. E.Coli에 대한 산화 스트레스는 산화 손상을 유발하는 하이드록실 라디칼의 형성을 통해 박테리아 비활성화의 주요 메커니즘으로 발생했다. 가시 광선 조사하에 S-TiO₂ 나노 입자에 E.Coli 세포를 적용한 후 하이드록실 라디칼이 생성된 주요 ROS (슈퍼 옥사이드, H₂O₂ 라디칼보다)임을 보여주었다.

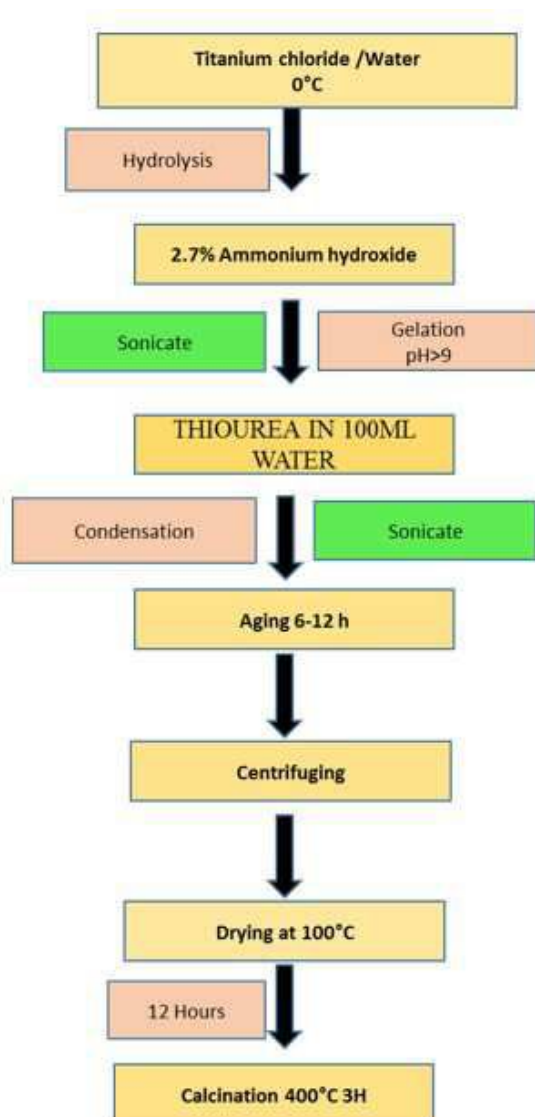
[0056] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시예일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

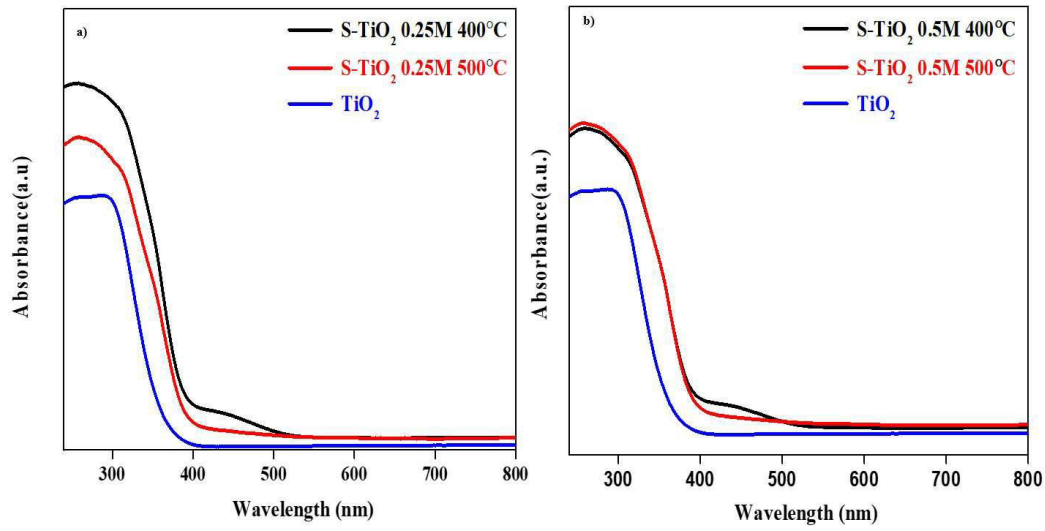
도면1



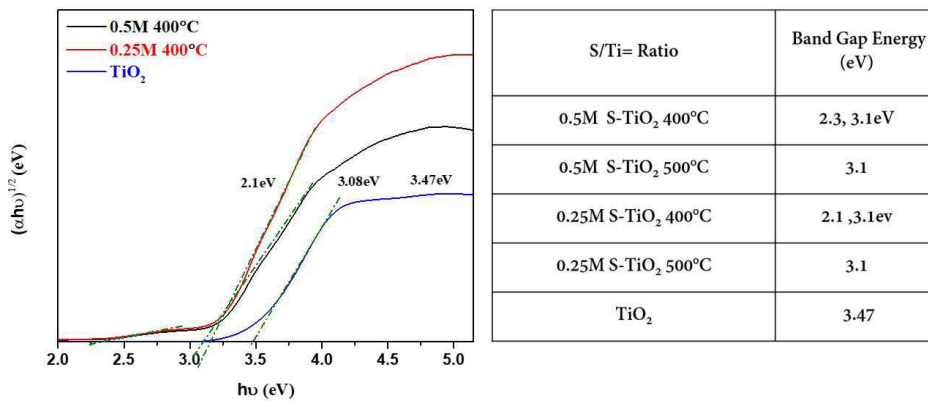
도면2



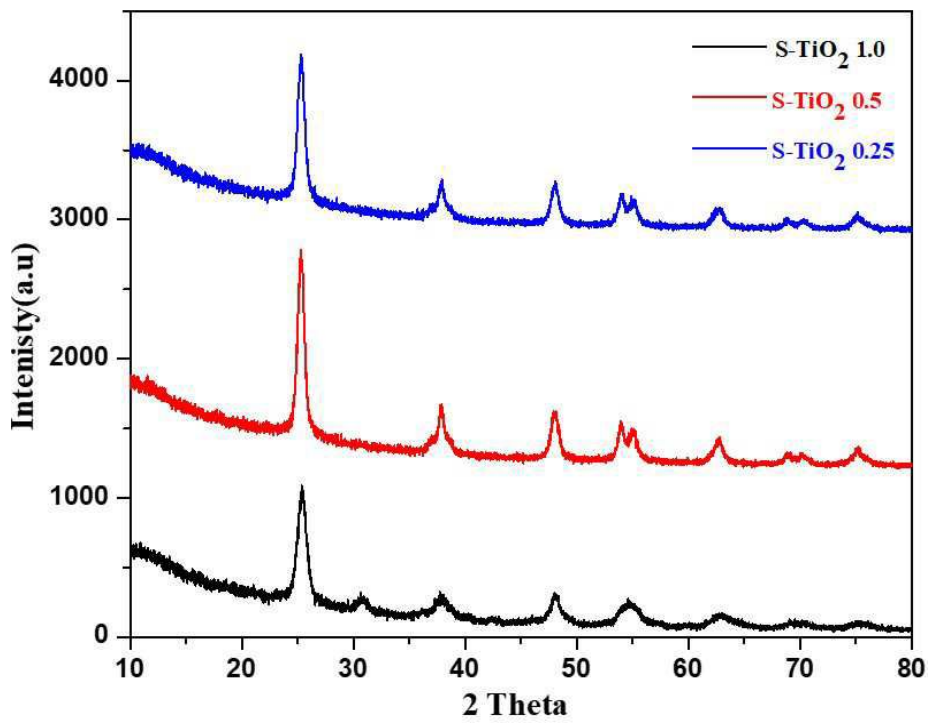
도면3



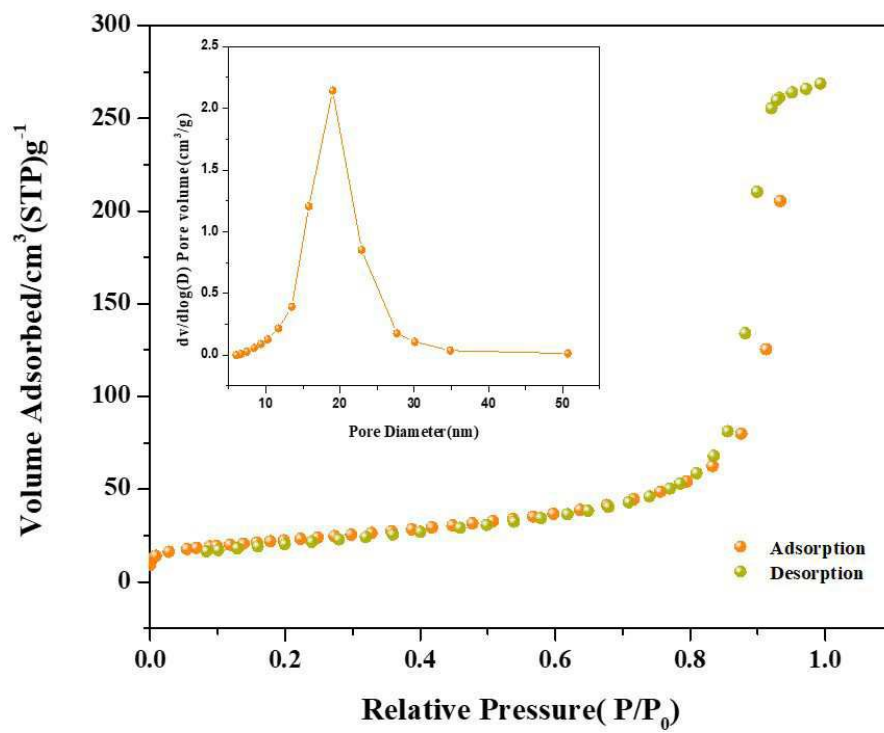
도면4



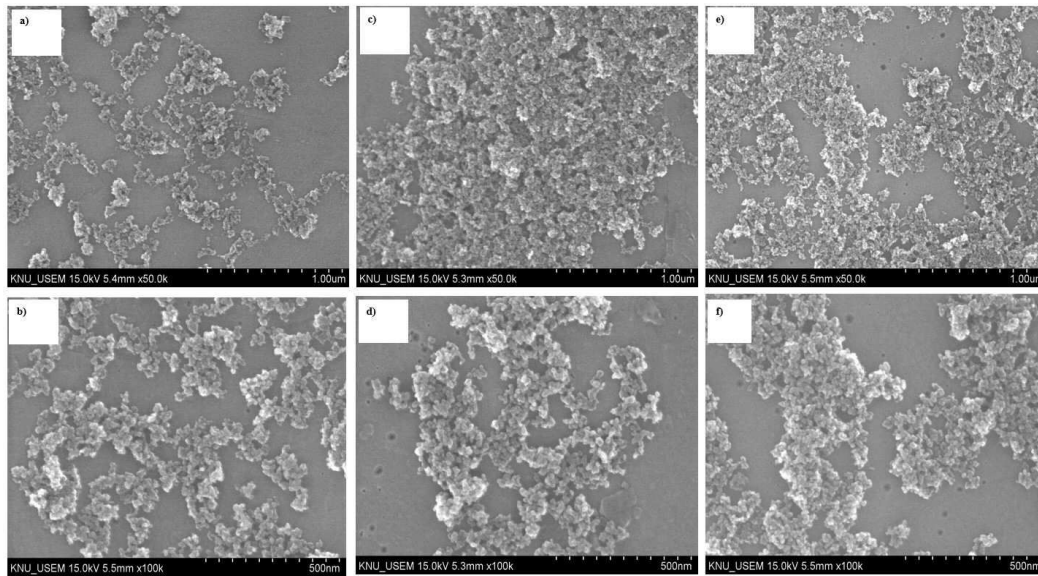
도면5



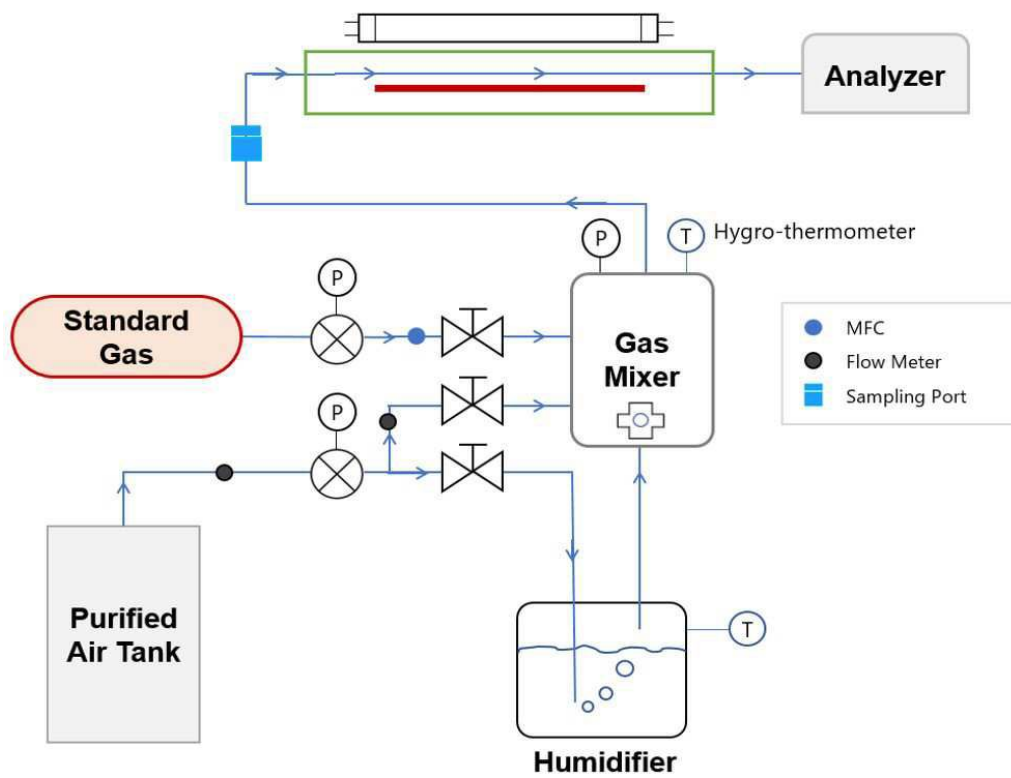
도면6



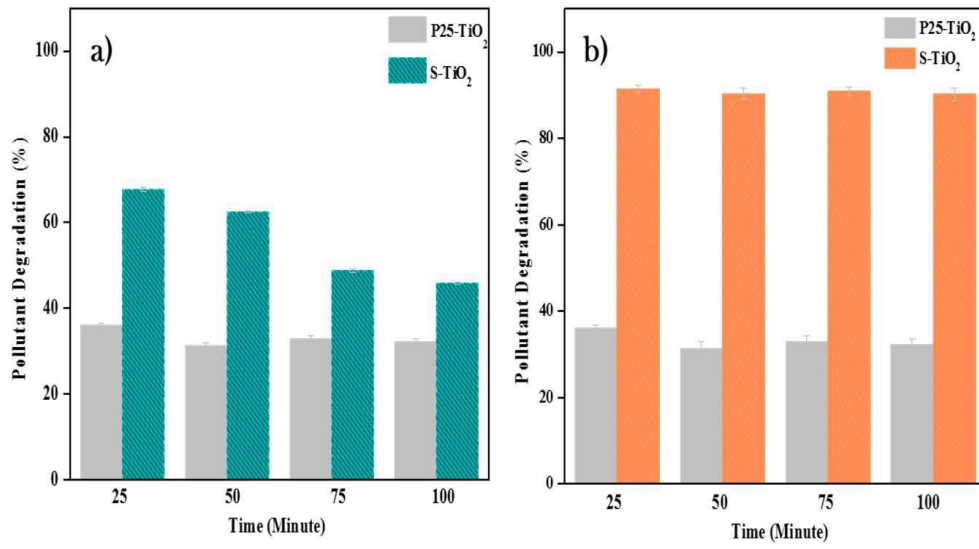
도면7



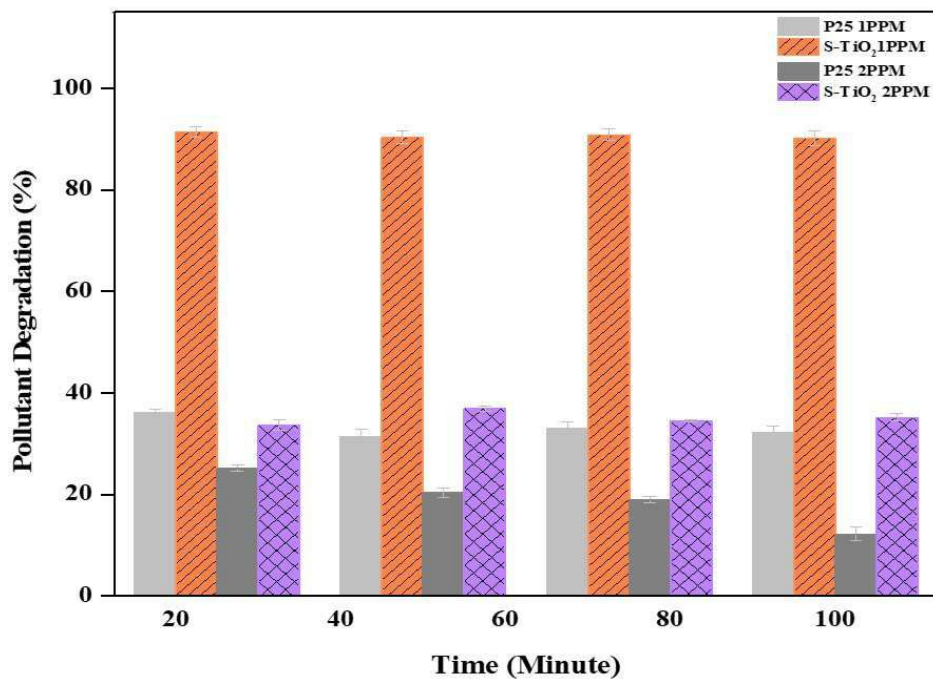
도면8



도면9



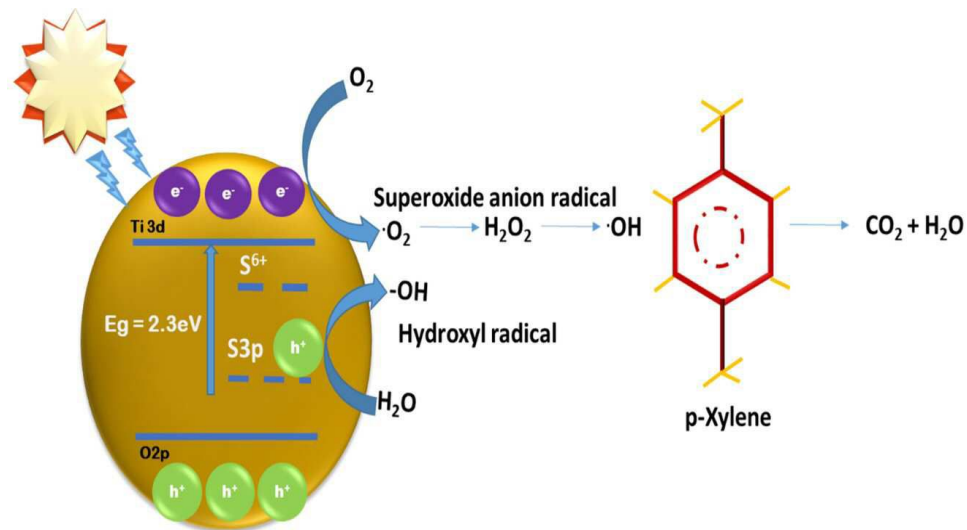
도면10



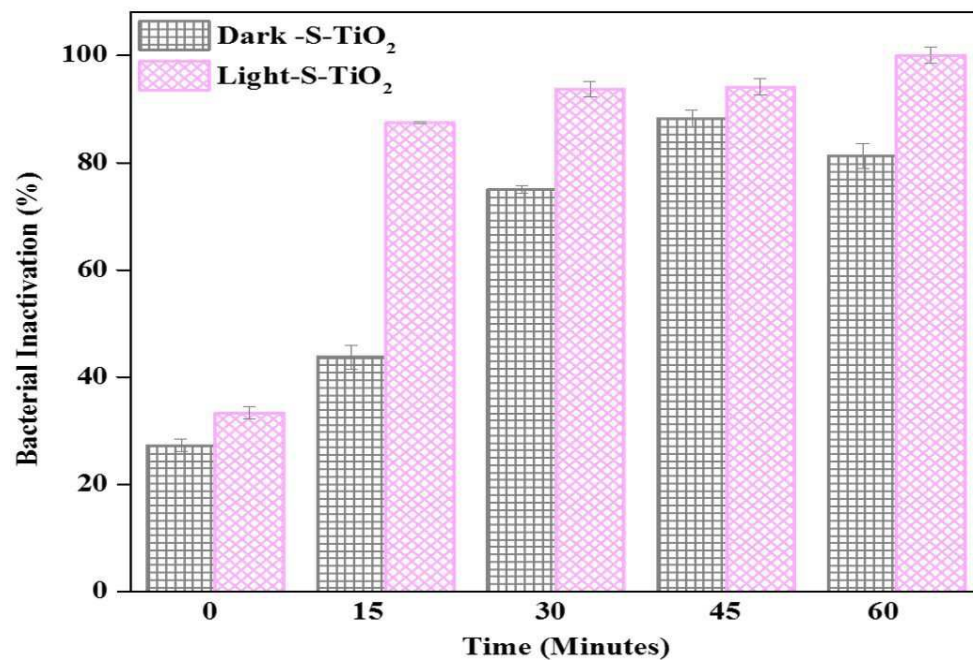
도면11

SAMPLE	K VALUE	CADR VALUE
P-25 1 PPM	0.02	20.17
S-TiO ₂ 1 PPM	0.11	118.90
P25 2 PPM	0.02	10.2
S-TiO ₂ 2 PPM	0.02	21.59

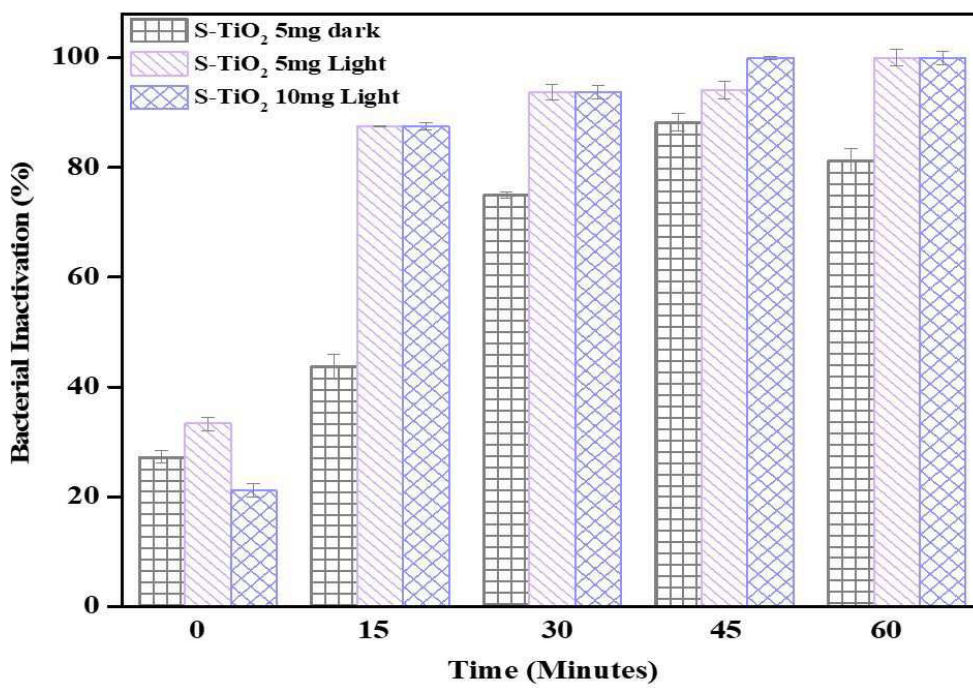
도면12



도면13



도면14



도면15

