



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0079337
(43) 공개일자 2009년07월22일

(51) Int. Cl.

B01J 21/06 (2006.01) *B01J 23/745* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0005233

(22) 출원일자 2008년01월17일

심사청구일자 2008년01월17일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천 남구 용현동 253 인하대학교

(72) 발명자

이완인

서울 영등포구 대림동 현대3차 아파트 306-1102

김용주

인천 남구 용현1동 25-10 실로 주택 202호

(74) 대리인

이원희

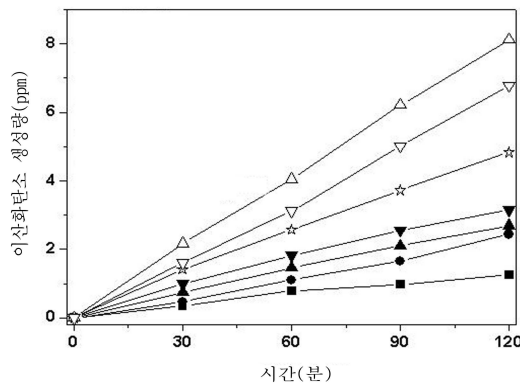
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 산화티탄-티탄철석 접합 구조를 갖는 광촉매제 및 이의제조방법

(57) 요약

본 발명은 산화티탄-티탄철석 접합 구조의 광촉매제 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 산화티탄-티탄철석 접합 구조의 광촉매제는 기체상과 수용액상에서 가시광을 흡수하여 종래 사용되던 산화티탄 광촉매보다 훨씬 우수한 광촉매 효율을 나타내므로, 종래 자외선 영역에서 작동하던 광촉매 작용을 대신하여 활용범위를 가시광 영역까지 확장하여 실생활에서 광촉매로 사용되는 분야에 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도7



특허청구의 범위

청구항 1

산화티탄-티탄철석이 접합되어 있는 구조를 갖는 산화티탄(TiO_2)-티탄철석($\text{Fe}_x\text{Ti}_y\text{O}_n$) 광촉매제.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 티탄철석($\text{Fe}_x\text{Ti}_y\text{O}_n$)의 Fe와 Ti의 조성 비율이 2:1~1:5이고 n은 2 이상인 것을 특징으로 하는 산화티탄-티탄철석 접합 구조를 갖는 광촉매제.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 티탄철석($\text{Fe}_x\text{Ti}_y\text{O}_n$)은 FeTiO_3 , $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$, $\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$, Fe_2TiO_4 , Fe_2TiO_5 , $\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, $\text{FeTi}_{2.603}\text{O}_{0.35}$ 및 $\text{FeTi}_5\text{O}_{10}$ 으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합인 것을 특징으로 하는 산화티탄-티탄철석 접합 구조를 갖는 광촉매제.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 산화티탄은 아나타제(Anatase), 루타일(Rutile) 또는 브루카이트(Brookite) 결정 구조인 것을 특징으로 하는 산화티탄-티탄철석 접합 구조를 갖는 광촉매제.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 산화티탄의 결정 구조는 아나타제 결정구조인 것을 특징으로 하는 산화티탄-티탄철석 접합 구조를 갖는 광촉매제.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 광촉매제에 사용되는 산화티탄의 입자 크기는 1~1000 nm인 것을 특징으로 하는 산화티탄-티탄철석 접합 구조를 갖는 광촉매제.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 광촉매제에 사용되는 티탄철석의 입자 크기는 1~10000 nm인 것을 특징으로 하는 산화티탄-티탄철석 접합 구조를 갖는 광촉매제.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 광촉매제의 산화티탄의 함량은 광촉매제 전체에 대해 20~99 mol%인 것을 특징으로 하는 산화티탄-티탄철석 접합 구조를 갖는 광촉매제.

청구항 9

알코올 용매에 티탄철석 분말을 첨가한 후, 상기 티탄철석 분말 용액에 질산 및 증류수를 첨가 및 교반시켜 티탄철석 분산용액을 제조하는 단계(단계1);

상기 단계 1에서 제조된 티탄철석 분산용액에 티타늄 알콕사이드를 첨가하고 실온에서 교반시키면서 용매를 제거하여 비정질 산화티탄-티탄철석을 제조하는 단계(단계 2); 및

상기 단계 2에서 생성된 비정질 산화티탄과 티탄철석의 접합 구조를 건조 시킨 후, 열처리를 수행하여 아나타제 결정 구조를 갖는 산화티탄과 티탄철석의 접합 구조로 결정화시키는 단계(단계 3)를 포함하여 이루어지는 산화티탄-티탄철석 접합 구조를 갖는 제1항의 광촉매제의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 단계 1의 알코올 용매는 에탄올, 프로판올, 2-프로판올, 부탄올 또는 이들의 혼합용매인 것을 특징으로 하는 산화티탄-티탄철석 접합 구조를 갖는 제1항의 광촉매제의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 단계 2의 티탄철석 분말은 FeTiO_3 , $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$, $\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$, Fe_2TiO_4 , Fe_2TiO_5 , $\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, $\text{FeTi}_{2.603}\text{O}_{0.35}$ 및 $\text{FeTi}_5\text{O}_{10}$ 으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합인 것을 특징으로 하는 산화티탄-티탄철석 접합 구조를 갖는 제1항의 광촉매제의 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서, 상기 단계 2의 티타늄 알콕사이드는 에톡사이드, 부톡사이드 또는 이소프로폭사이드인 것을 특징으로 하는 산화티탄-티탄철석 접합 구조를 갖는 제1항의 광촉매제의 제조방법.

청구항 13

제9항에 있어서, 상기 단계 3의 열처리 온도는 400~500 °C 인 것을 특징으로 하는 산화티탄-티탄철석 접합 구조를 갖는 제1항의 광촉매제의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 본 발명은 산화티탄-티탄철석 접합 구조를 갖는 광촉매제 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 광촉매란 자신은 반응 전후에 변화하지 않지만, 광(光)을 흡수함으로써 반응을 촉진시키는 물질로서, n형 반도체이며 빛(예를 들면, 자외선($\lambda < 380 \text{ nm}$) 등)을 받으면 전자(electron)와 전공(electron hole)이 형성된다. 형성된 전자(e^-)와 전공(h^+)은 표면으로 이동하여 각각 산소(O_2) 및 하이드록시기(OH^-)와 결합하여 강력한 산화력을 가진 하이드록시라디칼($\cdot\text{OH}$)과 슈퍼옥사이드 음이온($\cdot\text{O}_2^-$)을 생성하며, 이런 하이드록시라디칼과 슈퍼옥사이드 음이온은 유기물을 산화분해시켜 물(H_2O)과 탄산가스(CO_2)로 변화시킨다. 광촉매는 이런 원리로 공기중 오염물질과 냄새 등을 산화분해시켜 인체에 무해한 물(H_2O)과 탄산가스(CO_2)로 변화시키므로, 탈취제, 정화제 등의 용도로 사용되고 있다.
- <3> 또한, 세균도 유기 화합물이므로 광촉매의 강한 산화작용에 의해 산화분해 되어 살균된다. 따라서 광촉매는 항균제로서 사용될 뿐만 아니라, 암 치료제로도 이용되고 있다.
- <4> 이와 같이, 광촉매는 환경친화적임과 동시에 환경을 청결하게 유지시키는 역할을 하므로, 환경오염에 의한 새집증후군 등의 신종 질병이 발생하는 현시점에서 이에 대한 관심이 증가되고 있다.
- <5> 현재 사용되는 광촉매의 종류로는 SrTiO_3 , CdSe , KNbO_3 , TiO_2 등이 있으며, 이 중 TiO_2 (산화티탄)는 백색안료, 화장품, 식품 첨가물 등으로 널리 사용되는 화학적으로 안정하고 인체에 무해한 물질로 알려져 있다. 그 결과 상기 TiO_2 는 주로 사용되는 광촉매이며, 데구사 P25(Degussa P25)라는 상품명으로 시판되고 있다.
- <6> 그러나 산화티탄 광촉매는 자외선 영역에서는 우수한 광촉매 효율을 나타내나, 3.2 eV의 띠 간격 에너지를 갖기 때문에 가시광 영역에서는 유기물 분해효율이 매우 낮다는 문제가 있다. 따라서, 가시광 영역에서 우수한 광촉매 효율을 나타내는 새로운 광촉매 물질의 개발이 절실하게 요구되고 있는 실정이다.
- <7> 최근, 상기와 같은 요구를 만족시키기 위해, 가시광 영역에서 광촉매 효율을 나타내는 물질을 개발하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 예를 들면, 가시광 영역에서 전자와 정공을 만들 수 있는 좁은 띠 간격을 갖는 CdS , Cu_2O , CdSe 등과 같은 반도체 물질과 산화티탄과의 접합 물질을 광촉매 물질로 사용하고 있다. 이러한 물질들은 빛 에너지를 받아 전자를 생성하고, 이를 자신보다 전도대가 낮은 산화티탄의 전도대로 전달하여 광촉매 반응 중 환원 반응을 통해 광촉매 활성을 나타낸다. 그러나 반응성의 측면에서 환원 반응을 통한 광촉매 반응은 산화 반응을 통한 광촉매 반응에 비하여 그 세기가 약하기 때문에 오염물질을 완전하게 분해시키지 못한다는

문제점이 있다.

- <8> 이에, 본 발명자들은 가시광 영역에서 우수한 광촉매 효율을 나타내는 새로운 광촉매 물질을 개발하기 위한 연구를 수행하던 중, 산화티탄의 가전자대와 유사한 낮은 위치의 가전자대를 가지며, 가시광 영역에서 전자와 전공을 생성할 수 있고, 조사된 빛 에너지에 의해 생성된 전공을 산화티탄의 가전자대에 전달하여 광촉매 반응 중 산화반응을 통하여 광촉매 반응을 나타내며, 종래의 산화티탄 광촉매보다 더욱 우수한 효율을 나타내는 산화티탄-티탄철석 접합 물질을 개발하고 완성하였다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <9> 본 발명의 목적은 가시광에서 높은 광촉매 활성을 나타내는 산화티탄-티탄철석 접합 구조를 갖는 광촉매제를 제공하는 데 있다.
- <10> 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 산화티탄-티탄철석 접합 구조를 갖는 광촉매제의 제조 방법을 제공하는 데 있다.

과제 해결수단

- <11> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 가시광에서 높은 광촉매 활성을 나타내는 산화티탄-티탄철석 접합 구조를 갖는 광촉매제 및 이의 제조 방법을 제공한다.

효 과

- <12> 본 발명에 따른 산화티탄-티탄철석 접합 구조의 광촉매제는 기체상과 수용액상에서 수행한 가시광 영역의 광촉매 효율 실험에서 종래 사용되던 산화티탄 광촉매보다 약 5배 이상의 우수한 광촉매 효율을 나타내므로, 종래 자외선 영역에서 작동하던 광촉매를 대신하여 활용범위를 가시광 영역까지 확장한 광촉매로서 유용하게 사용할 수 있다.

<13>

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <14> 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- <15> 본 발명은 산화티탄-티탄철석 접합 구조를 갖는 광촉매제를 제공한다.
- <16> 본 발명에 따른 상기 광촉매제의 산화티탄-티탄철석($\text{Fe}_x\text{Ti}_y\text{O}_n$)은 Fe와 Ti의 조성 비율, 즉 x:y가 2:1~1:5인 조성 비율을 갖는다. 또한, 산소의 함량인 n의 범위는 2 이상이며, 반드시 정수일 필요는 없다. 상기 산화티탄과 티탄철석의 접합 형태는 그 내부가 티탄철석 입자 및 막으로 구성되고 그 입자 및 막 표면에 산화티탄이 접합되어 있는 구조이며, 이때 상기 산화티탄이 티탄철석을 완전히 둘러싸지 않는 구조를 배제하지 않는다. 상기 산화티탄-티탄철석 접합 구조의 일 실시형태는 도 1에 나타난 바와 같다.
- <17> 상기 티탄철석은 Ti와 Fe가 함유된 산화물로서 예를 들면, FeTiO_3 , $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$, $\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$, Fe_2TiO_4 , Fe_2TiO_5 , Fe_3TiO_5 , $\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, $\text{FeTi}_{2.603}\text{O}_{0.35}$, $\text{FeTi}_5\text{O}_{10}$ 등의 단독 또는 이의 혼합물을 들 수 있다.
- <18> 상기 광촉매제의 산화티탄의 결정 구조는 아나타제(Anatase), 루타일(Rutile) 또는 브루카이트(Brookite) 중 어느 하나이며, 바람직하게는 아나타제(Anatase)이다.
- <19> 본 발명에 따른 산화티탄-티탄철석 접합 구조를 갖는 광촉매제에 사용되는 산화티탄의 입자 크기는 1~1000 nm인 것을 사용하며, 또한 티탄철석의 입자 크기는 1~10000 nm인 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- <20> 본 발명에 따른 광촉매제에 있어서, 상기 산화티탄의 함량은 산화티탄-티탄철석 접합 구조를 갖는 광촉매제 전체에 대해 20~99 mol%인 것이 바람직하고, 50~97 mol%인 것이 더욱 바람직하다. 본 발명에 따른 광촉매제의 촉매 효율은 산화티탄의 함량에 의존한다. 만약 산화티탄의 함량이 20 mol% 미만 또는 99 mol%를 벗어나는 경우에는 고효율의 광촉매 활성을 기대하기 어렵다.
- <21> 또한, 본 발명은 하기의 단계 1 내지 3을 포함하여 이루어지는 산화티탄-티탄철석 접합 구조를 갖는 광촉매제의

제조 방법을 제공한다.

- <22> 알코올 용매에 티탄철석 분말을 첨가한 후, 상기 티탄철석 분말 용액에 질산 및 증류수를 첨가 및 교반시켜 티탄철석 분산용액을 제조하는 단계(단계1);
- <23> 상기 단계 1에서 제조된 티탄철석 분산용액에 티타늄 알콕사이드를 첨가하고 실온에서 교반시키면서 용매를 제거하여 비정질 산화티탄-티탄철석을 제조하는 단계(단계 2); 및
- <24> 상기 단계 2에서 생성된 비정질 산화티탄과 티탄철석의 접합 구조를 건조 시킨 후, 열처리를 수행하여 아나타제 결정 구조를 갖는 산화티탄과 티탄철석의 접합 구조로 결정화시키는 단계(단계 3).
- <25> 이하, 본 발명의 제조 방법을 단계별로 더욱 상세히 설명한다.
- <26> 먼저, 본 발명에 따른 상기 단계 1은 티탄철석 분말 용액을 제조하는 단계이다.
- <27> 상기 단계 1의 알코올 용매로는 에탄올, 프로판올, 2-프로판올, 부탄올 등을 사용할 수 있다. 또한, 상기 질산으로는 30% 질산 용액을 사용하는 것이 바람직하다.
- <28> 다음으로, 본 발명에 따른 상기 단계 2는 비정질 산화티탄-티탄철석을 제조하는 단계이다. 상기 단계 2에서 티타늄 알콕사이드는 산화티탄의 원료물질로 사용된다. 즉, 상기 티타늄 알콕사이드는 금속 중심 원자에 에톡사이드(Ethoxide)나 부톡사이드(Butoxide), 이소프로폭사이드(Isopropoxide) 등과 같은 알콕사이드가 부착되어있기 때문에 있어서 열처리 과정에서 산화티탄 입자가 생성될 수 있는 전구체이다. 본 발명에 따른 상기 티타늄 알콕사이드 전구체의 사용량은 상기 티탄철석에 대하여 몰비로 20~99 mol%인 것이 바람직하고, 50~97 mol%인 것이 더욱 바람직하다. 이때, 상기 티타늄 알콕사이드 전구체의 사용량이 티탄철석에 대하여 20% 미만이면 광촉매 활성이 저하되어 광촉매 물질로 사용하기에 적합하지 않다. 또한, 티타늄 알콕사이드 전구체 사용량이 99 mol%를 초과하면 순수한 산화티탄과 조성이 유사해지는 결과, 가시광에서의 광촉매 활성이 저하되므로 가시광 광촉매로 사용하기에 적합하지 않다.
- <29> 다음으로, 본 발명에 따른 상기 단계 3은 아나타제 결정 구조를 갖는 산화티탄과 티탄철석 접합 구조로 결정화시키는 단계이다.
- <30> 상기 단계 3의 건조는 제조된 비정질 산화티탄-티탄철석 접합 구조물 내에 잔존하는 용매가 완전히 제거될 수 있으면 그 방법에 제한이 없으나, 바람직하게는 100 ℃에서 10시간 이상 건조시킨다.
- <31> 비정질 구조의 산화티탄-티탄철석 접합 구조물을 결정화시키기 위해 상기 단계 3의 열처리는 400~500 ℃에서 수행되는 것이 바람직하다.
- <32> 만약, 상기 열처리 온도가 400 ℃ 미만에서 수행되면 산화티탄의 결정성이 낮아져서 광촉매 활성이 감소한다. 한편, 500 ℃를 초과하면 형성된 산화티탄과 티탄철석이 반응하여 접합구조가 아닌 다른 물질을 형성할 수 있으므로 적합하지 않다.
- <33> 본 발명에 따른 일 실시형태의 산화티탄-티탄철석(FeTiO_3) 접합 구조의 투과전자현미경 사진을 참조하면, 상기 접합 구조는 입경 10 nm 정도 크기의 산화티탄 입자들이 티탄철석 표면에 접합되어 산화티탄-티탄철석 접합 구조를 형성하고 있다.
- <34> 본 발명에 따른 산화티탄-티탄철석 접합 구조를 갖는 광촉매체는 다음과 같은 원리에 의해 광촉매로 작용할 수 있다.
- <35> 띠 간격이 가시광 영역인 물질(A)과 다른 반도체 산화물(B)을 접합시키면 가시광선 하에서 A의 가전자대에 존재하는 전자가 전도대로 들뜨게 되고, 이때 상기 전도대의 전자나 가전자대의 전공이 B로 전달된다. 상기 B로 전달된 전자나 정공은 광촉매 작용을 일으킬 수 있다. 따라서 단독으로 존재하는 경우에는 B 물질이 가시광 하에서 광촉매 효율이 거의 없을지라도 가시광선에서 빛을 흡수하는 물질과 접합하면 가시광 하에서 우수한 광촉매 작용을 나타낼 수 있다.
- <36> 상기 원리에 의해, 본 발명의 일 실시형태에 따른 광촉매체의 티탄철석은 가시광을 흡수하여 가전자대의 전자를 전도대로 들뜨게 하고, 상기 들뜬 티탄철석의 가전자대의 전공은 산화티탄의 가전자대로 전달되어 산화티탄의 표면에서 전공은 광촉매 작용을 일으킬 수 있다. 상기 산화티탄은 띠 간격이 3.2 eV이므로 가시광에서는 거의 광촉매 효율이 없지만, 티탄철석과 접합구조를 이룸으로써 우수한 가시광 광촉매 작용을 나타내게 된다.
- <37>

- <38> 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- <39> <실시예 1> 산화티탄-티탄철석(FeTiO_3) 접합 구조를 갖는 광촉매제의 제조
- <40> 단계 1: 티탄철석 분산 용액의 제조
- <41> 에탄올 50 mL에 티탄철석(FeTiO_3 ; 알드리치 케미컬사) 1 g을 첨가하고 약 30분 동안 교반 후 초음파 파쇄기를 이용하여 30시간 동안 2차 교반을 수행하여 분산을 용이하게 하였다. 이후 반응 용액에 30% 질산 1 mL와 증류수 1.1 mL를 첨가하고 마그네틱 교반기로 10분 동안 교반하였다.
- <42> 단계 2: 비정질 산화티탄-티탄철석의 제조
- <43> 여기에 티타늄 이소프로폭사이드(알드리치 케미컬사)를 티탄철석에 대해 21% 물비로 첨가한 후, 실온에서 48시간 동안 교반하면서 자연적으로 용매를 제거하였다.
- <44> 단계 3: 산화티탄-티탄철석 접합 구조를 갖는 광촉매제의 제조
- <45> 비정질의 산화티탄-티탄철석 접합 구조를 100 °C에서 12시간 동안 건조한 후 450 °C에서 1시간 동안 열처리를 하여 산화티탄(21%), 티탄철석(79%)의 물 비율을 가지는 산화티탄-티탄철석 접합 구조를 갖는 광촉매제를 제조하였다.
- <46> <실시예 2> 산화티탄-티탄철석(FeTiO_3) 접합 구조의 광촉매제의 제조
- <47> 산화티탄과 티탄철석의 물 비율이 44 대 56인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 산화티탄의 함량이 44%인 산화티탄-티탄철석 접합 구조를 갖는 광촉매제를 제조하였다.
- <48> <실시예 3> 산화티탄-티탄철석(FeTiO_3) 접합 구조의 광촉매제의 제조
- <49> 산화티탄과 티탄철석의 물 비율이 61 대 39인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 산화티탄의 함량이 61%인 산화티탄-티탄철석 접합 구조를 갖는 광촉매제를 제조하였다.
- <50> <실시예 4> 산화티탄-티탄철석(FeTiO_3) 접합 구조의 광촉매제의 제조
- <51> 산화티탄과 티탄철석의 물 비율이 72 대 28인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 산화티탄의 함량이 72%인 산화티탄-티탄철석 접합 구조를 갖는 광촉매제를 제조하였다.
- <52> <실시예 5> 산화티탄-티탄철석(FeTiO_3) 접합 구조의 광촉매제의 제조
- <53> 산화티탄과 티탄철석의 물 비율이 80 대 20인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 산화티탄의 함량이 80%인 산화티탄-티탄철석 접합 구조를 갖는 광촉매제를 제조하였다.
- <54> <실시예 6> 산화티탄-티탄철석(FeTiO_3) 접합 구조의 광촉매제의 제조
- <55> 산화티탄과 티탄철석의 물 비율이 90 대 10인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 산화티탄의 함량이 90%인 산화티탄-티탄철석 접합 구조를 갖는 광촉매제를 제조하였다.
- <56> <실시예 7> 산화티탄-티탄철석($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$) 접합 구조의 광촉매제의 제조
- <57> 티탄철석(FeTiO_3) 대신 합성한 티탄철석($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$)을 사용하고, 상기 티탄철석에 대해 티타늄 이소프로폭사이드를 80% 물 비로 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 산화티탄의 함량이 80%인 산화티탄-티탄철석($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$) 접합 구조를 갖는 광촉매제를 제조하였다.
- <58> <실시예 8> 산화티탄-티탄철석(Fe_2TiO_5) 접합 구조의 광촉매제의 제조
- <59> 티탄철석(FeTiO_3) 대신 합성한 티탄철석(Fe_2TiO_5)을 사용하고, 상기 티탄철석에 대해 티타늄 이소프로폭사이드를 80% 물 비로 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 산화티탄의 함량이 80%인 산화티탄-티탄철석(Fe_2TiO_5) 접합 입자를 제조하였다.

<실시예 9> 산화티탄-티탄철석($\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{10}$) 접합 구조의 광촉매제의 제조

티탄철석(FeTiO_3) 대신 합성한 티탄철석($\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{10}$)을 사용하고, 상기 티탄철석에 대해 티타늄 이소프로폭사이드를 85% 몰 비로 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 산화티탄의 함량이 85%인 산화티탄-티탄철석($\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{10}$) 접합 입자를 제조하였다.

<실시예 10> 산화티탄-티탄철석($\text{FeTi}_{2.603}\text{O}_{0.35}$) 접합 구조의 광촉매제의 제조

티탄철석(FeTiO_3) 대신 합성한 티탄철석($\text{FeTi}_{2.603}\text{O}_{0.35}$)을 사용하고, 상기 티탄철석에 대해 티타늄 이소프로폭사이드를 80% 몰 비로 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 산화티탄의 함량이 80%인 산화티탄-티탄철석($\text{FeTi}_{2.603}\text{O}_{0.35}$) 접합 입자를 제조하였다.

<실시예 11> 산화티탄-티탄철석($\text{FeTi}_5\text{O}_{10}$) 접합 구조의 광촉매제의 제조

티탄철석(FeTiO_3) 대신 합성한 티탄철석($\text{FeTi}_5\text{O}_{10}$)을 사용하고, 상기 티탄철석에 대해 티타늄 이소프로폭사이드를 80% 몰 비로 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 산화티탄의 함량이 80%인 산화티탄-티탄철석($\text{FeTi}_5\text{O}_{10}$) 접합 입자를 제조하였다.

<실시예 12> 산화티탄-티탄철석($\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$) 접합 구조의 광촉매제의 제조

티탄철석(FeTiO_3) 대신 합성한 티탄철석($\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$)을 사용하고, 상기 티탄철석에 대해 티타늄 이소프로폭사이드를 80% 몰 비로 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 산화티탄의 함량이 80%인 산화티탄-티탄철석($\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$) 접합 입자를 제조하였다.

<비교예 1> 산화티탄 광촉매제의 제조

상기 산화티탄과 티탄철석의 몰 비율이 100 대 0인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 산화티탄의 함량이 100%인 산화티탄 입자를 제조하였다.

<비교예 2>

티탄철석(100% FeTiO_3 ; 알드리치 케미컬사)을 사용하였다.

<실험예 1> 산화티탄-티탄철석 접합 구조의 광촉매제의 물리적 특성 측정

(1) 접합 구조의 형태 확인

본 발명에 따른 산화티탄-티탄철석 접합 구조를 갖는 광촉매제의 접합 구조의 형태를 알아보기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

실시예 1에 따라 제조된 산화티탄-티탄철석(FeTiO_3) 입자를 투과전자현미경 TEM(Transmission electron microscope, 필립스 CM30)과 주사전자현미경 FESEM(Field emission scanning electron microscope, 히타치 S-4300)으로 촬영하여 그 결과를 도 2와 도 3에 나타내었다.

도 2 및 도 3에 나타난 바와 같이, 티탄철석의 불규칙한 모양을 가지고 있으며, 여기에 초미세 크기의 산화티탄 입자(약 10 nm의 크기)가 붙어 있음을 알 수 있고, 산화티탄과 티탄철석이 아주 잘 접합되어 있음을 확인할 수 있다.

(2) 입자 결정성 측정

본 발명에 따른 산화티탄-티탄철석(FeTiO_3) 접합 구조의 광촉매제가 형성됨에 따른 결정성의 변화를 알아보기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

상기 결정성은 X선 회절분석기(리가쿠사, DMAX 2500 diffract meter CuK α radiation($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$))로 회절 패턴을 촬영하여 측정하였다.

먼저, 제조시 산화티탄의 함량을 0(비교예 1)%, 21(실시예 1)%, 44(실시예 2)%, 61(실시예 3)%, 72(실시예 4)%, 80(실시예 5)%, 100(비교예 2)% 로 변화시키면서 X선 회절 패턴을 촬영하여 도 4에 나타내었다.

<81> 도 4에 나타난 바와 같이, 상기 X선 회절 패턴은 문헌과 비교하여 산화티탄(JCPDS 65-2366)과 티탄철석(JCPDS 75-1211)을 확인하였으며, 이로부터 티탄철석 표면에 산화티탄이 접합되어 존재함을 확인하였다.

<82> **(3) 반사율 측정**

<83> 본 발명에 따른 산화티탄-티탄철석(FeTiO_3) 접합 구조의 광촉매제가 형성됨에 따른 반사율의 변화를 알아보기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

<84> 먼저, 산화티탄의 함량이 0(비교예 1)%, 44(실시예 2)%, 72(실시예 4)%, 80(실시예 5)%, 100(비교예 2)% 인 산화티탄-티탄철석 접합 구조의 광촉매제의 파장에 따른 반사율의 변화를 자외선 및 가시광 분자흡수분광광도계(UV/VIS spectrometer diffuse reflectance)를 사용하여 측정하고 그 결과를 도 5에 나타내었다.

<85> 도 5에 나타난 바와 같이, 산화티탄은 함량이 100%인 것은 파장이 약 380 nm 이내에서 흡수됨으로써 가시광 영역(380~770 nm)에서는 거의 흡수가 되지 않으나, 티탄철석(FeTiO_3)과 접합된 산화티탄 입자는 가시광 영역에서 흡수가 일어나는 것을 확인하였다. 또한, 티탄철석의 함량이 높아질수록 반사율이 낮아짐으로써 가시광선에서의 흡수량이 증가함을 알 수 있다.

<86> 따라서 본 발명에 따른 산화티탄-티탄철석 접합 구조의 광촉매제는 가시광 영역에서 빛을 흡수하므로 유용하게 사용될 수 있다.

<87> **<실험예 2> 광촉매 효율 측정**

<88> **(1) 기체상에서의 광촉매 유기물 분해실험**

<89> 2-프로판올이 1000 ppm 농도로 채워진 0.2 L 반응기에 실시예 1~6 또는 비교예 1 및 2의 입자 4 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 nm이하 제거 필터)를 사용하여 420 nm이상의 가시광 파장만을 이용하였다. 상기 가시광 광촉매 반응에 의하여 2-프로판올이 분해되어 생성된 이산화탄소의 농도를 기체 크로마토그래피로 30분 간격으로 2시간 동안 측정하여 그 결과를 도 6, 도 7, 표 1 및 표 2에 나타내었다.

표 1

<90> 각각의 시료별 가시광 광촉매 효율: 2시간 동안의 가시광 조사 후 2-프로판올이 분해되어 발생된 이산화탄소량

구 분	생성된 이산화탄소 농도(ppm)
실시예 1	2.70
실시예 2	3.15
실시예 3	4.83
실시예 4	8.55
실시예 5	6.79
실시예 6	4.81
비교예 1	1.80
비교예 2	0.30

표 2

<91> 여러가지 화학적 조성의 티탄철석을 적용한 접합성 광촉매의 가시광 광촉매 효율: 2시간 동안의 가시광 조사 후 2-프로판올이 분해되어 발생된 이산화탄소량

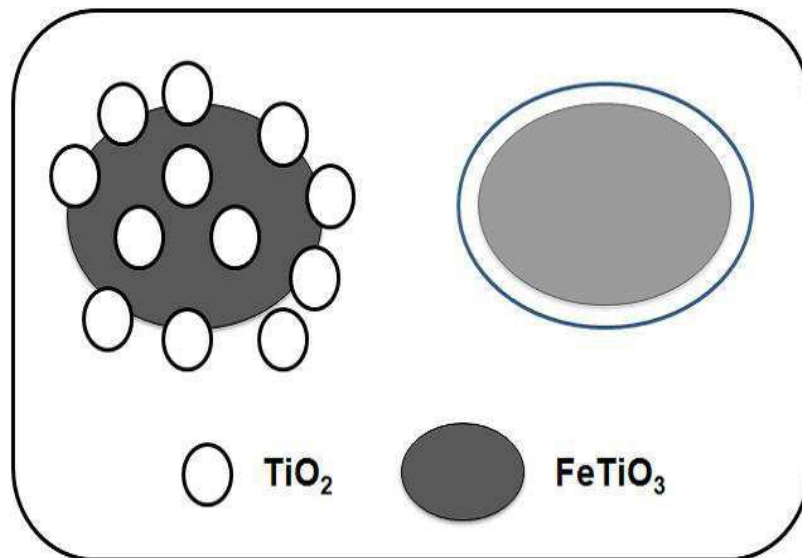
구 분	생성된 이산화탄소 농도 (ppm)
실시예 7	3.32
실시예 8	2.97
실시예 9	3.38
실시예 10	4.53
실시예 11	2.13
실시예 12	3.05
비교예 1	1.80

- <92> 도 6은 본 발명에 따른 산화티탄-티탄철석(FeTiO_3) 접합 구조를 갖는 실시예 1~6의 기체상에서의 광촉매 유기물 분해율을 비교예 1~2와 비교한 결과 그래프이고, 도 7은 본 발명에 따른 산화티탄-티탄철석(FeTiO_3) 접합 구조를 갖는 실시예 1~6의 기체상에서의 광촉매 유기물 분해 후 이산화탄소(CO_2) 발생을 비교예 1~2와 비교한 결과 그래프이다.
- <93> 도 6, 도 7 및 표 1에 나타난 바와 같이, 비교예 1의 산화티탄과 비교예 2의 티탄철석(FeTiO_3)은 가시광 영역에서 독자적인 광촉매 효율은 매우 낮았으나, 상기 산화티탄-티탄철석(FeTiO_3) 접합 구조의 광촉매제는 종래 광촉매로 사용되는 산화티탄(비교예 1)보다 훨씬 높은 가시광 광촉매 효율을 보임을 알 수 있다.
- <94> 또한, 표 2에 나타난 것처럼 산화티탄이 여러 종류의 티탄철석($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ (실시예 7), Fe_2TiO_5 (실시예 8), $\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (실시예 9), $\text{FeTi}_{2.603}\text{O}_{0.35}$ (실시예 10), $\text{FeTi}_5\text{O}_{10}$ (실시예 11) 및 $\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ (실시예 12))과 접합 구조를 이루는 경우, 모든 경우에서 가시광에서의 광촉매 작용에 의한 이산화탄소 생성량이 순수한 산화티탄(비교예 1)을 사용한 것보다 높았다. 하지만 FeTiO_3 와 접합시킨 구조(실시예 4, 5)보다는 광촉매 효율이 낮았다.
- <95> **(2) 수용액상에서의 광촉매 유기물 분해실험**
- <96> 50 μL 의 4-클로로페놀(4-chlorophenol) 수용액 50 mL를 석영 유리관에 넣고 실시예 2~5에서 제조된 산화티탄-티탄철석(FeTiO_3) 접합 입자 및 비교예 1의 산화티탄 입자 50 mg을 상기에서 제조된 4-클로로페놀 수용액에 분산시킨 후 300 W의 크세논 램프로 빛을 조사하였다. 이때, 빛은 자외선 제거 필터(420 nm이하 제거 필터)를 사용하여 420 nm이상의 가시광 파장만을 이용하였다. 상기 가시광 광촉매 반응에 의하여 상기 4-클로로페놀이 분해되어 변화된 농도를 자외선 및 가시광 분자흡수분광광도계를 사용하여 30분 간격으로 2시간 동안 측정하여 그 결과를 도 8에 나타내었다.
- <97> 도 8은 실시예가 산화티탄-티탄철석(FeTiO_3) 접합 입자일 때 수용액상에서의 광촉매 유기물 분해 결과 그래프이다. 도 8에 나타난 바와 같이, 실시예 2~5의 산화티탄-티탄철석(FeTiO_3) 접합 구조의 광촉매제는 종래 광촉매로 사용되는 산화티탄보다 수용액상에서 훨씬 높은 가시광 광촉매 효율을 보임을 알 수 있다.
- 도면의 간단한 설명**
- <98> 도 1은 본 발명에 따른 일 실시 형태의 산화티탄-티탄철석($\text{Fe}_x\text{Ti}_y\text{O}_n$; Fe와 Ti의 조성 비율이 2:1~1:5) 접합 구조를 갖는 광촉매제를 나타낸 모식도이고,
- <99> 도 2는 본 발명에 따른 일 실시 형태의 제조된 산화티탄-티탄철석(FeTiO_3) 접합 구조의 광촉매제의 투과전자현미경 사진이고,
- <100> 도 3은 본 발명에 따른 산화티탄-티탄철석(FeTiO_3) 접합 구조의 광촉매제의 주사전자현미경 사진이고,
- <101> 도 4는 본 발명에 따른 일 실시 형태의 광촉매제 내 산화티탄 함량에 대한 X선 회절 패턴 분석을 나타낸 그래프((a):비교예 2, (b):실시예 1, (c):실시예 2, (d):실시예 3, (e):실시예 4, (f):실시예 5, (g):비교예 1)이고,
- <102> 도 5는 본 발명에 따른 일 실시 형태의 광촉매제 내 산화티탄 함량에 대한 파장 흡수를 나타낸 그래프이고,
- <103> 도 6은 본 발명에 따른 일 실시 형태의 산화티탄-티탄철석(FeTiO_3) 접합 구조의 광촉매제의 기체상에서 광촉매 분해 효율을 나타낸 그래프(-■-:비교예 2, -●-:비교예 1, -▲-:실시예 1, -▼-:실시예 2, -☆-:실시예 3, -△-:실시예 4, -▽-:실시예 5)이고,
- <104> 도 7은 본 발명에 따른 일 실시예에 의한 산화티탄-티탄철석(FeTiO_3) 접합 구조의 광촉매제의 기체상에서의 유기물 분해시 생성되는 이산화탄소 양에 따른 광촉매 효율을 나타낸 그래프(-■-:비교예 2, -●-:비교예 1, -▲-:실시예 1, -▼-:실시예 2, -☆-:실시예 3, -△-:실시예 4, -▽-:실시예 5)이고,
- <105> 도 8은 본 발명에 따른 산화티탄-티탄철석(FeTiO_3) 접합 구조의 광촉매제의 수용액상에서의 유기물 분해시 생성되는 이산화탄소 양에 따른 광촉매 효율을 나타낸 그래프(-■-:비교예 1, -●-:실시예 2, -▲-:실시예 3, -▼-

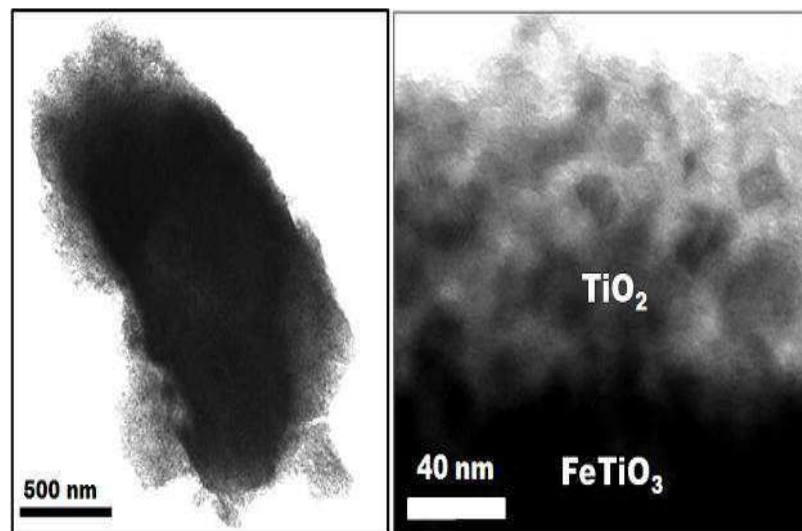
-:실시예 4, -★-:실시예 5)이다.

도면

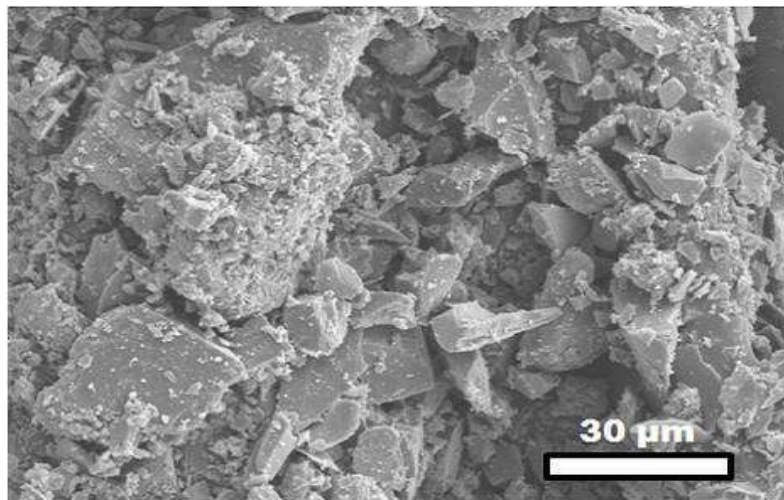
도면1



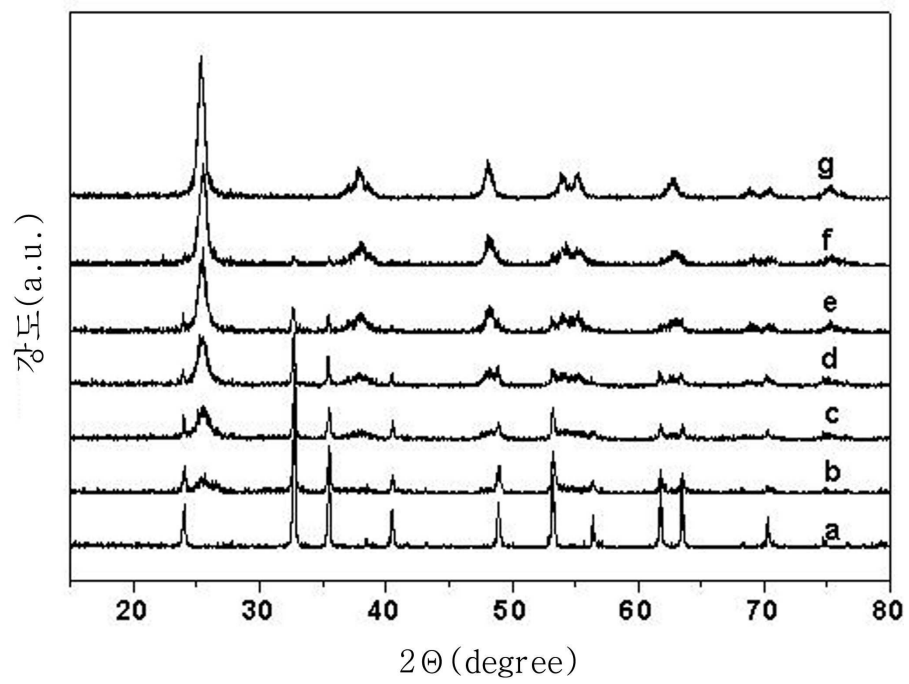
도면2



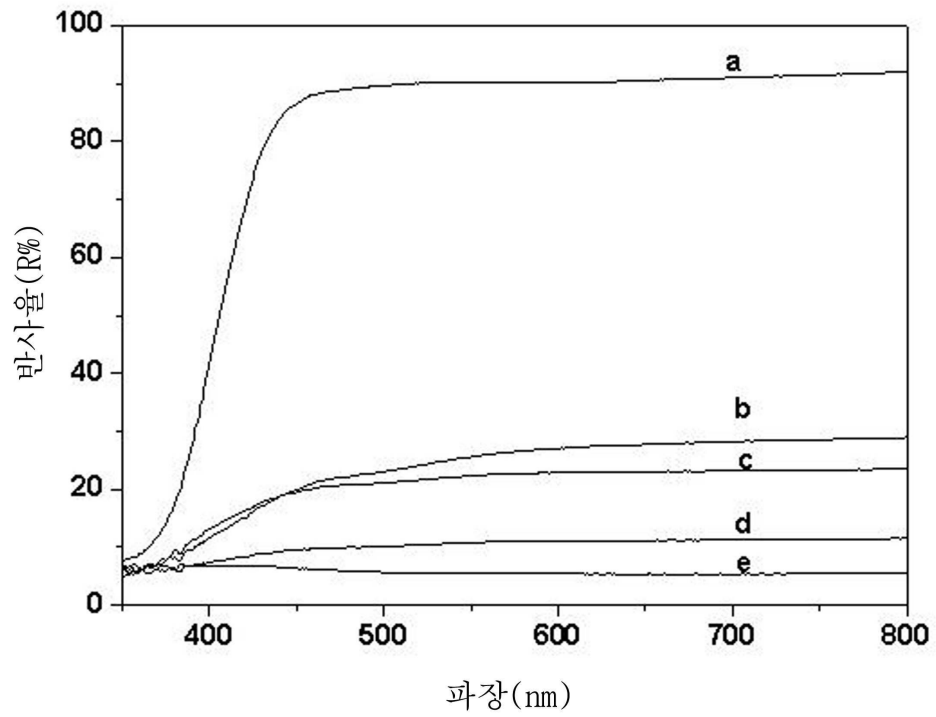
도면3



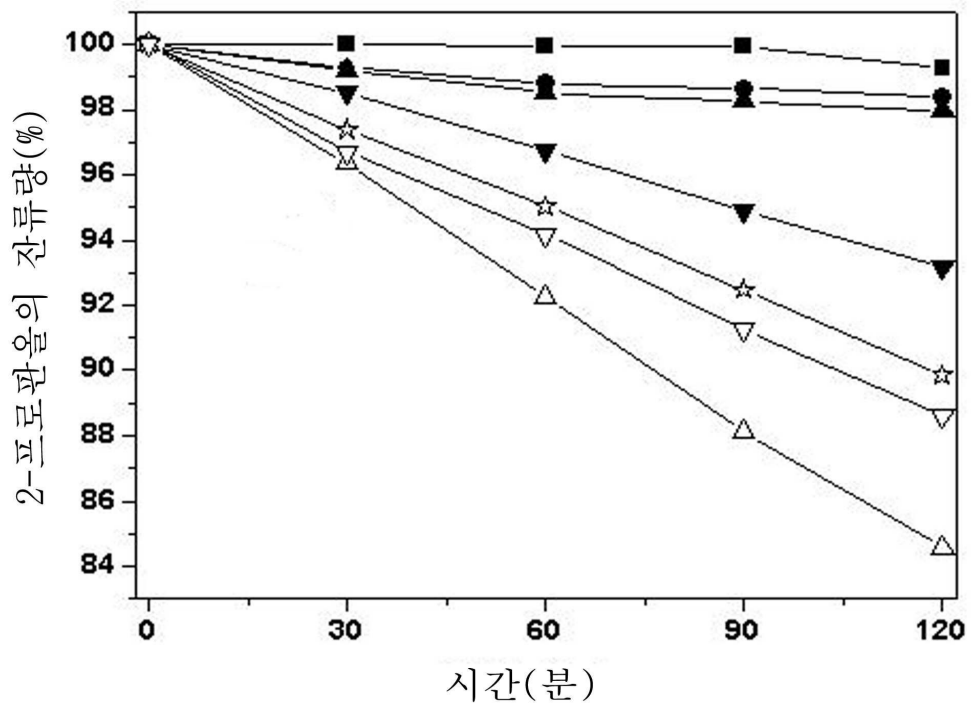
도면4



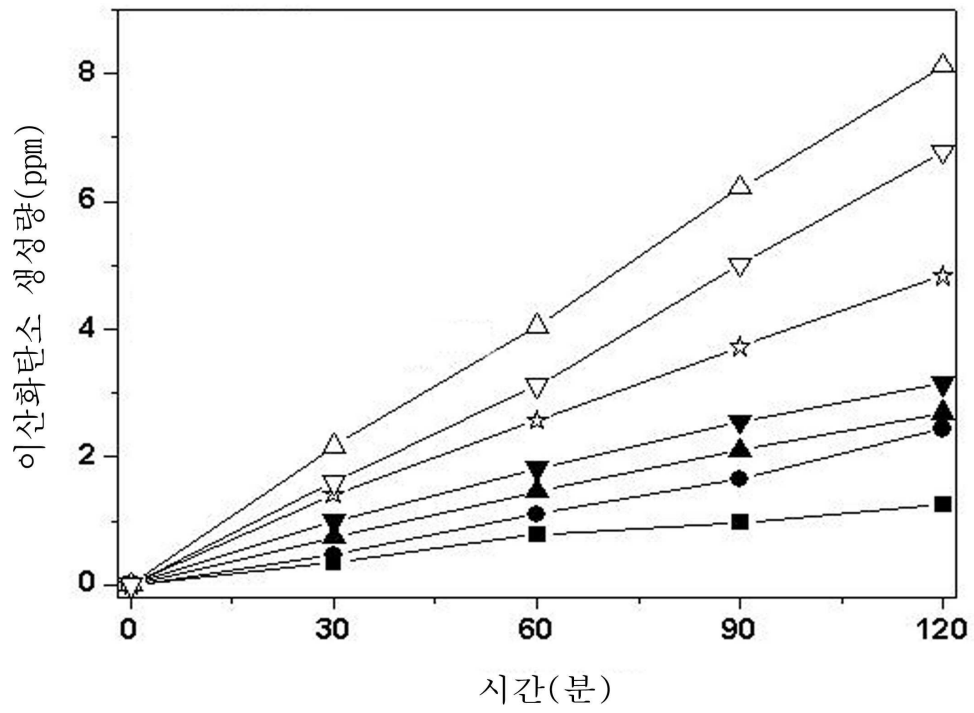
도면5



도면6



도면7



도면8

