(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0075041
(43) 공개일자 2013년07월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/02 (2006.01) *C01B 33/06* (2006.01)
B01J 31/38 (2006.01) *B01J 20/30* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0143230
(22) 출원일자 2011년12월27일
심사청구일자 2012년08월06일
기술이전 희망 : **기술양도**, **실시권허여**, **기술지도**

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산 남구 무거2동 산29
(72) 발명자
신은우
울산광역시 남구 신복로61번길 9, 수정원룸 202호 (무거동)
웬 판 사이 두엉
울산광역시 남구 대학로 93, 대학로 98 1호관 413호 (무거동, 울산대학교)
(74) 대리인
특허법인 충정

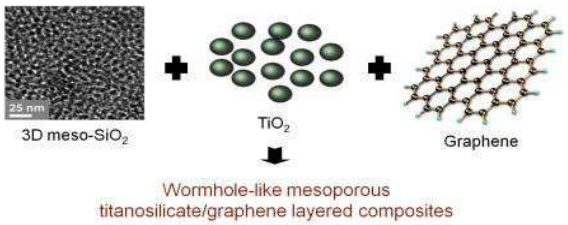
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체 광촉매, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 흡착제**

(57) 요 약

본 발명은 메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체 광촉매, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 흡착제에 관한 것으로, 본 발명에 따른 메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체는 유기화합물에 대한 흡착율이 높으며, 흡착된 유기화합물을 빠른 시간 내에 분해시키고, 분해 전환율 또한 75% 이상으로 높으므로 흡착제 및 유기화합물 분해용 촉매로서 유기화합물의 분해에 유용하게 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

판상 구조의 환원된 그래핀 산화물 표면에 웜홀(wormhole) 구조의 메조포러스 티타노실리케이트가 균일하게 분포되어 있는 메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 복합체는 메조포러스 티타노실리케이트 90 ~ 99.5 중량부 및 환원된 그래핀 산화물 0.5 ~ 10 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 복합체 내 메조포러스 티타노실리케이트는 실리케이트 100 중량부에 대하여 티타늄이 5 중량부 내지 30 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합체.

청구항 4

구조 유도 물질에 그래핀 산화물과 실리콘 소스 및 티타늄 소스를 넣고 수열처리하는 단계를 포함하는 제1항의 메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 실리콘 소스는 테트라에톡시실란(Tetraethoxysilane, TEOS)이고, 티타늄 소스로는 티타늄 이소프로폭사이드(titanium isopropoxide, TTIP)이고, 구조 유도 물질로는 세틸스티메틸암모늄(Cetyltrimethylammonium, CTAB)인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 그래핀 산화물과 실리콘 소스 및 티타늄 소스는 각각 60 ~ 90 중량부, 5 ~ 30 중량부, 0.5 ~ 10 중량부로 첨가되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

제1항의 메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체를 포함하는 광촉매.

청구항 8

제1항의 메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체를 포함하는 흡착제.

청구항 9

유기화합물을 제거하기 위한 방법에 있어서,

제1항의 메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체를 유기화합물의 흡착 및 제거 촉매로 사용하는 것을 특징으로 하는 휘발성 유기화합물의 제거방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체 광촉매, 이의 제조방법 및 이를 포함하는

흡착제에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 대표적인 환경 유해물질인 휘발성 유기화합물(VOCs; Volatile Organic Compounds, 이하 'VOCs'라 함)은 20여년 전부터 미국을 비롯한 유럽, 일본 등의 선진국에서 환경 문제화되었다. VOCs 물질의 인체와 환경에 대한 유해성은 널리 알려졌으며, 대표적인 VOCs인 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등은 독성이 아주 심할 뿐만 아니라 아주 극소량이더라도 돌연변이와 발암을 유발함. 벤젠은 발암성 물질이며 백혈병 및 임파종을 유발하는 물질로, 톨루엔과 자일렌은 습관적으로 흡입될 경우, 신장과 간에 손상을 줄 뿐만 아니라 뇌기능 장애를 유발하는 물질로 알려져 있다(M.O. Bachmann and J.E. Myers, Soc. Sci. Med. 40, 245, 1995). 요즘의 이들 물질에 대한 친환경적 규제는 미국, 일본의 경우 "Pollutant Release and Transfer Register(PRTR)"란 제도를 실시하여 자국 내의 환경오염물질의 배출, 이동, 등록을 법규화 함으로써, 유럽연합에서는 2004년부터 적용된 신화학물질관리제도(REACH system)을 통해 관리되고 있으며, 우리 나라도 관련 법규를 통한 VOCs 물질을 관리하고 있으나, 유해물질 방출농도 평가나 저감 연구에 대한 대처 방안이 아직까지는 미흡한 실정이다.

[0003] 자동차산업에서 플라스틱 소재를 적용하기 시작한 것은 1960년대부터이며, 오일쇼크이후, 자동차 경량화 현상이 두드러지면서 자동차용 플라스틱 소재의 관심이 높아졌다. 자동차용 플라스틱 소재는 자동차 범퍼와 내장재, 계기판 등에 많이 이용되고 있으며, 차종에 따라 차이는 있지만 50 ~ 120 g 정도의 플라스틱이 사용되고 있다. 자동차 부품에서 플라스틱의 비율이 점차 늘어나고 있는 추세이며, 2000년 중반 이후에는 자동차 구성소재의 30 %이상이 플라스틱으로 적용될 수 있을 것으로 전망되고 있다. 동시에 자동차 경량화에 따른 자동차 내장재 관련 플라스틱 제품에서 발생하는 VOCs에 대한 관심이 높아지고 있다. 실제 GM은 2002년 말까지 모든 공급업체에게 ISO 14000 또는 EMAS 등의 환경경영체제를 실시하도록 요구하였으며, Ford는 2003년 6월까지 납품업체의 모든 제조현장에 대하여 ISO 14000인증 획득을 요구하였다. 크라이슬러도 2000년 9월 모든 부품공급자들에게 ISO 14000 인증 획득을 의무화하겠다는 성명을 발표하고 부품업체들의 인증획득을 요구하였다. 뿐만 아니라 정부에서도 관련 법규를 정비하여 시대의 요구에 맞도록 법개정을 진행하고 있다. 2004년 5월부터 대중이용시설 등의 실내공기질관리법 등 환경규제에 관한 법규를 강화하고 있으며, 2007년 6월부터 당시 건설교통부는 신규제작 자동차실내공기질기준을 마련하여 자동차 실내공기에 대해서도 법으로 관리를 강화하고자 하였다. 따라서 자동차 내장재로부터 방산되는 VOCs의 제거가 절대적으로 필요하다.

[0004] 국내에서 개발된 대부분의 자동차 실내 공기 정화용 제품은 후처리제 형태를 이루고 있다. 즉 자동차 내부에 스프레이 형태로 분사하여 냄새를 제거하는 방법이며, 상용제품으로 BSONWORD 닥터포린, Bio Mist Biozone, 국제기업의 ALT-Bio 등이 있다. 미국의 General Latex and Chemical Corporation에서는 자동차 실내 공기 향상을 위해 기존의 섬유 제품이던 자동차 카펫식 매트를 TPU로 교체하였고, 일본 삼양 화성공업에서는 자체 개발한 PU 발포 방법으로 자동차 실내 공기질을 개선하고자 하였으나 실제 양산 과정에서 문제점이 발견되어 적용하지 못하였다. 일본 도요타 자동차의 경우, 자동차 내부에 가장 넓은 부위를 차지하는 시트 섬유 내부에 흡착제를 부착하는 방법을 시도하였고, 아우디에서는 자동차 핸들 내부에 흡착제 등을 투입하는 방법을 시도하였다. 이러한 시도는 자동차 실내에 발생되는 냄새를 일부 감소시키는 결과는 보여주었으나 장기적인 효과는 보지 못한 것으로 알려져 있다. 자동차 내장용 플라스틱의 VOCs 혹은 냄새원인 물질 저감을 위한 방법으로 공정 개선 혹은 첨가물질 중 원인이 되는 원료 대체 등을 적용하고 있으나 이러한 방법은 유해성분 저감에 기술적 한계가 있으며, 많은 기술 투자비와 제품단가의 상승으로 경제적인 부담도 많은 편이다. 따라서 최근에는 풍부한 천연자원인 태양광을 이용한 광촉매에 의한 자동차 실내오염원 제거 기술이 많이 제안되고 있다.

[0005] 또한, 최근 지속적으로 언론에 보도된 새집증후군은 벽지, 가구, 바닥재 등과 같은 건축자재로부터 VOCs 등의 유해물질이 방산되어 실내공기질을 떨어뜨려 신체적으로 저항성이 약한 어린이에게 심각한 해를 주고 있다. 따라서, 실내공기질에 대한 국민적인 관심이 증대되고 있으며, 이러한 사회적 분위기는 주변생활환경뿐만 아니라 생필품에 대해서도 쾌적하고 인체에 무해한 친환경적인 제품을 요구하고 있다. 이에 정부에서는 건축자재에서 방출되는 오염물질로 인한 건강피해를 줄이기 위해 친환경 건축자재 품질인증제를 2004년 2월부터 도입하였고, 다중이용시설 등의 실내공기질관리법 등의 환경규제에 관한 법규를 강화시켜 2004년 5월부터 시행하고 있다.

[0006] 이러한 관련 법률강화는 관련 건축자재 시장에 큰 영향을 미치고 있으며, 휘발성 유기 물질 등의 유해물질의 방산을 차단하는 시스템 또는 방산된 유해물질을 제거하는 효과적인 시스템 개발을 요구하고 있다.

[0007] 나아가, 섬유, 제약, 도료, 피혁, 제지 등의 산업에서 생산되는 산업폐수에는 다양한 독성 유기 오염원을 포함하고 있으며, 이러한 오염원 중 염료는 발암물질로서 인체와 환경에 매우 유해한 물질이다. VOCs 및 액상 염료를 처리하는 방법으로 다양하게 제시되어 있으나, 광촉매 반응 및 흡착에 의한 후처리 방법이 제안 활용되고 있

다. 대표적인 소재로는 광촉매소재로서 이산화티타늄, 흡착소재로서는 활성탄, 숯 등이 있다. 이산화티타늄은 현재까지 연구된 광촉매 중에서 제조하기 쉽고 안정하며, 가장 많이 사용된 광촉매이며, 활성탄은 높은 유기물 흡착량을 보이고 있다.

[0008] 이러한 VOCs를 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 있으며, 대한민국 특허공개 제2011-0072844호에는 카본 섬유를 이용한 휘발성 유기화합물의 제거방법이 개시되어 있다.

[0009] 그러나, 상기 이산화티타늄 광촉매는 유기물 흡착율이 낮으며, 상기 활성탄은 광촉매의 활성이 나타나지 않으므로, 흡착율이 높고 휘발성 유기화합물(VOCs)에 대한 우수한 광분해 반응 효율을 나타내는 새로운 형태의 광촉매의 개발이 여전히 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 따라서, 본 발명의 목적은 흡착능이 높고 휘발성 유기화합물(VOCs)에 대한 우수한 광분해 반응 효율을 나타내는 새로운 형태의 광촉매를 제공하는데 있다.

[0011] 본 발명의 다른 목적은 상기 광촉매의 제조방법을 제공하는데 있다.

[0012] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 광촉매를 포함하는 흡착제를 제공하는데 있다.

[0013] 본 발명의 다른 목적은 상기 광촉매를 이용한 유기화합물의 제거방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체 광촉매를 제공한다.

[0015] 또한, 본 발명은 상기 메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체 광촉매의 제조방법을 제공한다.

[0016] 나아가, 본 발명은 상기 메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체 광촉매를 포함하는 흡착제를 제공한다.

[0017] 또한, 본 발명은 상기 메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체 광촉매를 이용한 유기화합물의 제거방법을 제공한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 따른 메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체 광촉매는 유기화합물에 대한 흡착율이 높으며, 흡착된 유기화합물을 빠른 시간 내에 분해시키고, 분해 전환율 또한 75% 이상으로 높으므로 흡착제 및 유기화합물 분해용 촉매로서 유기화합물의 분해에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명의 일실시형태에 따른 메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체 광촉매의 제조방법을 나타내는 개략도이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체 광촉매의 표면 구조를 나타내는 주사전자현미경 및 투과전자현미경 사진이다.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체 광촉매의 라만 스펙트럼이다.

도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체 광촉매의 질소 탈흡착 결과를 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체 광촉매의 티타늄

함량에 따른 메틸렌 블루 흡착 결과를 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체 광촉매의 자외선 조사에 따른 메틸렌 블루 분해 활성을 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체 광촉매의 티타늄 함량에 따른 광촉매 활성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 발명은 메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체를 제공한다. 본 발명에 따른 상기 메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체는 도 2에 나타낸 바와 같이, 그래핀 산화물은 판상 구조를 가지며, 상기 판상을 자세히 보면 그래핀 산화물 표면에 웜홀(wormhole)과 같은 메조포러스 티타노실리케이트가 균일하게 분포되어 있다. 이때, 상기 복합체는 메조포러스 티타노실리케이트 90 ~ 99.5 중량부 및 환원된 그래핀 산화물 0.5 ~ 10 중량부를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0021] 이하, 본 발명에 따른 메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체의 구성성분에 대하여 상세하게 설명한다.

[0022] 1. 메조포러스 티타노실리케이트

[0023] 본 발명에 따른 복합체에 있어서, 상기 메조포러스 티타노실리케이트는 티타늄이 메조포러스 실리케이트에 담지된 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트이며, 웜홀(worm hole)과 같은 다공성 구조를 나타내므로 VOCs 및 폐수 내의 유기화합물을 다량으로 흡착하여 제거하는 촉매로의 역할을 한다. 이때 상기 티타늄은 메조포러스 실리케이트에 물리적으로 포함되거나, 화학적으로 결합될 수 있으며, 상기 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트 내에서 실리케이트 100 중량부에 대하여 티타늄이 5 중량부 내지 30 중량부 포함되는 것이 바람직하다. 만일, 상기 티타늄의 함량이 5 중량부 미만이면 티타늄 첨가 효과가 충분하지 않고, 30 중량부를 초과하면 첨가된 티타늄이 실리케이트 외벽에 주로 존재하는 문제가 있다.

[0024] 본 발명에 따른 복합체에 있어서, 상기 메조포러스 티타노실리케이트는 시판되는 것을 구입하여 사용하거나, 당업계에서 통상적으로 사용되는 제조방법, 예를 들면 수열합성법 등에 의해 제조하여 사용할 수 있다.

[0025] 2. 환원된 그래핀 산화물

[0026] 본 발명에 따른 복합체에 있어서, 상기 환원된 그래핀 산화물은 상기 복합체에서 메조포러스 티타노실리케이트과 함께 작용하여 흡착 성능 및 유기화합물 분해를 위하나 촉매 활성을 향상시키는 역할을 한다.

[0027] 그래핀(Graphene)은 흑연의 구성 물질로서, 흑연을 뜻하는 그래파이트(graphite)와 화학에서 탄소 이중결합을 가진 분자를 뜻하는 접미사 -ene을 결합해 만든 용어다. 그래핀은 탄소 원자가 육각형 벌집구조로 한 층을 이루는, 두께 0.35 nm의 2차원 평면 형태의 얇은 막(판상) 구조이며, 세상에서 가장 얇은 소재라 할 수 있다.

[0028] 상기 그래핀은 상온에서 단위면적당 구리보다 약 100배 많은 전류를, 실리콘보다 100배 이상 빠르게 전달할 수 있을 뿐만 아니라 열전도성이 최고인 다이아몬드보다 2배 이상 높고, 기계적 강도는 강철보다 200배 이상 강하다. 게다가 신축성이 좋아 늘리거나 접어도 전기전도성을 잃지 않는다.

[0029] 또한, 상기 그래핀은 독특한 전기전도도 특성 이외에도 큰 표면적, 높은 투과도, 그리고 원자 수준의 얇은 두께를 가지는 좋은 물성을 가지고 있다. 또한 화학적 처리를 통하여 표면 특성을 쉽게 변형할 수 있는 장점이 있으며, 이러한 장점으로 인해 복합체 물질 혹은 하이브리드 물질로서 높은 활용도가 기대되고 있다 (Zhang et al., ACS Nano, in press, 2010).

[0030] 일찍이 상기 그래핀의 제조방법이 개발되었으나, 진보된 방법으로서 예를 들면 기계적 박리법(micromechanical exfoliation)(Novoselov, K. S. et al., Science 2004, 306, 666-669.), 화학적 산화/환원 방법(Park, S. et al., Nano Lett. 2009, 9, 1593-1597.), 에피텍시얼 성장법(epitaxial growth)(Sutter, P. W. et al, Nature Mater. 2008, 7, 406-411.) 및 화학기상증착법(Li, X. et al. Nano Lett. 2009, 9, 4359-4363.)이 있다.

[0031] 본 발명에 따른 고분자 복합체에 있어서, 상기 그래핀은 그래핀 산화물을 환원시켜 사용하는 것이 바람직한 바,

이는 그래핀 산화물 표면에 불필요한 작용기를 제거하기 때문이다. 이때, 그래핀 산화물의 환원방법은 당업계에서 통상적으로 사용되는 방법을 이용할 수 있다.

[0032] 상기 환원된 그래핀 산화물의 최적 함유량은 전체 조성비 100 중량부에 대하여 0.5 ~ 10 중량부인 것이 바람직하다. 만일, 상기 환원된 그래핀 산화물의 함량이 0.5 중량부 미만이면, 그래핀 산화물 첨과 효과에 문제가 있고, 10 중량부를 초과하면 광촉매 색상을 비롯한 기본 물성에 문제가 있다.

[0033] 또한, 본 발명은 상기 메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체의 제조방법을 제공하다.

[0034] 구체적으로, 상기 메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체는 당업계에서 통상적으로 사용되는 수열합성법을 이용하여 제조할 수 있으며, 예를 들면, 도 1과 같이, 구조 유도 물질에 그래핀 산화물과 실리콘 소스 및 티타늄 소스를 넣고 수열처리함으로써 제조할 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

[0035] 이때, 실리콘 소스로는 테트라에톡시실란(Tetraethoxysilane, TEOS), 테트라메톡시실란(Tetramethoxysilane, TMOS) 등을 사용할 수 있고, 티타늄 소스로는 티타늄 이소프로폭사이드(titanium isopropoxide, TTIP), 티타늄 부톡사이드(Titanium butoxide) 등을 사용할 수 있으며, 구조 유도 물질로는 세틸스티메틸암모늄(Cetyltrimethylammonium, CTAB) 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0036] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 그래핀 산화물과 실리콘 및 티타늄 소스는 각각 60 ~ 90 중량부, 5 ~ 30 중량부, 0.5 ~ 10 중량부로 첨가되는 것이 바람직하다.

[0037] 본 발명에 따른 메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체는 도 2에 나타낸 바와 같이, 웜홀과 같은 구조를 가지고 있어 비표면적이 넓고, 자기 정화용 메틸렌 블루 분해 실험에서 공기 중의 휘발성 유기화합물인 메틸렌 블루에 대하여 높은 흡착율 및 분해 효율을 나타내는 것으로 나타났으며(도 5 내지 도 7 참조), 이는 순수한 메조포러스 실리케이트 및 메조포러스 실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체에 비하여 약 2배 이상의 광촉매 활성을 나타내는 것을 알 수 있다. 특히, 티타늄이 10 mol% 담지된 메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체의 경우에는 95% 이상의 높은 광촉매 활성을 나타냄을 알 수 있다.

[0038] 따라서, 본 발명에 따른 메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체는 순수한 메조포러스 실리케이트 및 메조포러스 실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체보다도 유기화합물에 대한 흡착 효율이 높으며, 흡착된 유기화합물을 빠른 시간 내에 분해시키고, 분해 전환율 또한 75% 이상으로 높으므로 흡착제 및 유기화합물 분해용 촉매로서 유기화합물의 분해에 유용하게 사용될 수 있다.

[0039] 또한, 본 발명은 유기화합물을 제거하기 위한 방법에 있어서, 상기 메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체를 휘발성 유기화합물의 흡착 및 제거 촉매로 사용하는 것을 특징으로 하는 휘발성 유기화합물의 제거방법을 제공한다.

[0040] 이때, 사용되는 메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체의 제조 및 특성은 상술한 바와 같다.

[0041] 이하, 실시예를 들어 본 발명에 대해서 더욱 상세하게 설명할 것이나, 하기의 실시예는 본 발명의 바람직한 실시예일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0042] **<실시예 1 ~ 4>**

[0043] **메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체 광촉매의 제조**

[0044] 테트라에톡시실란(Tetraethoxysilane, TEOS)과 티타늄 이소프로폭사이드(titanium isopropoxide, TTIP)를 실리콘 및 티타늄 소스로 사용하였고, 세틸스티메틸암모늄(Cetyltrimethylammonium, CTAB)을 구조 유도 물질(Structure-Directing Agent; SDA)로 사용하였다. 이들 화학종은 Aldrich에서 구입하였고, 다른 후처리 없이 사용하였다. 그래핀 산화물은 당업계에 통상적인 제조 방법을 따라 제조하였다. 구체적으로 확장된 그래파이트(expanded graphite)(grade 1721, Ashury Carbon)로부터 변형 Hummers method(J. Am. Chem. Soc., 80, 1339-1339, 1958)를 적용하여 합성하였다. 합성된 그래핀 산화물의 액상 분산 농도는 12.5 mg/ml로 일정하게 적용하

였다.

[0045] CTAB 4.92 g과 NaOH 0.2 g이 혼합된 수용액을 균일하게 섞일 때까지 교반한 뒤, 10.8 g의 그래핀 산화물을 다시 섞었다. 이 혼합액상용액을 상온에서 2시간 동안 초음파로 처리한 후, 다시 2시간 동안 313 K에서 마그네틱 바로 교반하였다. 그리고 TEOS 4.69 g과 TTIP 혼합물을 방울방울 떨어뜨리면서 첨가하였다. 이때, 첨가되는 TTIP 양을 각각 1 mol%, 5 mol%, 10 mol% 또는 20 mol%로 조절하여 각각 다른 광촉매를 제조하였다. 전체 용액을 12시간 동안 313 K에서 교반하고, 그 후 다시 10시간 동안 353 K에서 수열처리하였다. 생성된 고상 침적물을 따뜻한 에탄올로 세척하고 353 K에서 밤새도록 건조하였다. 합성된 고상 분말을 승온속도는 분당 2도로 올렸고, 아르곤 유속은 분당 15 ml로 하여 823 K에서 4시간 동안 열처리하였다.

[0046] 제조된 메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체를 MTSG-i로 명명하였다. 이때, 상기 MTSG-i에서 i는 첨가된 티타늄 함량(mol %)을 나타낸다.

[0047] **<비교예 1>**

[0048] **메조포러스 실리케이트(MS)의 제조**

[0049] 복합체 내에 그래핀 산화물 및 TTIP를 포함하지 않는 것을 제외하고는 실시예와 동일한 방법으로 수행하여 메조포러스 실리케이트를 제조하였다.

[0050] **<비교예 2>**

[0051] **메조포러스 실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체(MSG)의 제조**

[0052] 복합체 내에 TTIP를 포함하지 않는 것을 제외하고는 실시예와 동일한 방법으로 수행하여 메조포러스 실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체를 제조하였다.

[0053] **<실시예 5>**

[0054] **본 발명에 따른 복합체의 특성 분석**

[0055] **<5-1> 표면 모폴리지 분석**

[0056] 실시예 및 비교예에서 제조된 복합체의 표면 모폴리지를 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 측정하고 그 결과를 **도 2**에 나타내었다.

[0057] 도 2에서 (a) 및 (b)는 각각 비교예 2에서 제조된 메조포러스 실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체(MSG)의 SEM 및 TEM 사진이고, (c) 및 (d)는 본 발명에 따른 메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체의 SEM 및 TEM 사진이다.

[0058] 도 2에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체는 판상구조를 가지며, 상기 판상을 자세히 보면 그래핀 산화물 표면에 웜홀(wormhole)과 같은 메조포러스 티타노실리케이트가 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다.

[0059] **<5-2> 라만 분석**

[0060] 실시예 및 비교예에서 제조된 복합체를 라만 분석하고 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0061] 도 3의 라만 스펙트럼을 통하여 실시예 및 비교예에서 제조된 복합체는 그래핀 산화물의 D 밴드 및 G 밴드가 뚜렷하게 나타남을 알 수 있다. 이때, 복합체 합성시 메조포러스 무기물과 혼합되면서 상기 그래핀 산화물의 밴드 중 G 밴드는 동일한 위치에 나타나나, D 밴드는 red shift하는 것을 알 수 있다. 또한, 티타늄 담지량이 많아지면 아나타제 티타늄 산화물 특성 피크가 160 cm^{-1} 근처에서 나타나는데, 이는 첨가된 티타늄 산화물이 메노포러스 실리케이트 구조 내에 존재하는 것이 아니라 외부에 존재하는 것으로 추정된다.

[0062] **<실험예 1>**

[0063] **흡착 특성 측정**

[0064] 본 발명에 따른 메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체의 흡착 특성을 알아보기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0065] 구체적으로, 실시예에서 제조된 메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체의 질소 탈흡착 성능을 측정하였다. 측정 시료를 473 K에서 2시간동안 degassing하여 수분을 제거한 후, 77 K에서 질소 흡탈착을 수행하였다. 비교를 위하여 비교예 1 및 2에서 제조된 메조포러스 실리케이트(MS) 및 메조포러스 실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체(MSG)에도 동일한 조건 하에서 질소 탈흡착 성능을 측정하였으며, 그 결과를 도 4 및 표 1에 나타내었다.

표 1

[0066]

구분	비표면적 (m^2/g)	총 기공 부피 (cm^3/g)	기공 직경 (nm)	평균 기공 너비(nm)
비교예1(MS)	783.11	1.4376	7.4772	20.51
비교예2(MSG)	1034.13	2.1314	8.1667	38.00
실시예1(MTSG-1)	891.34	1.7827	7.3043	29.06
실시예2(MTSG-5)	804.51	1.6422	7.5723	30.23
실시예3(MTSG-10)	737.81	1.4991	7.6398	31.81
실시예4(MTSG-20)	652.24	1.3841	8.2722	35.90

[0067] 도 4 및 표 1에 나타낸 바와 같이, 메조포러스 실리케이트와 그래핀 산화물을 혼합하여 제조된 복합체는 비표면적이 늘어나나, 티타늄 함량이 늘어나면 복합체의 비교면적이 점점 줄어드는 것으로 나타났다.

[0068] **<실험예 2>**

[0069] **광촉매 활성 측정**

[0070] 본 발명에 따른 메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체의 광촉매 특성을 파악하고자 자기정화 실험을 수행하였다. 구체적으로 액상의 메틸렌 블루를 기상으로 노출시키면서 복합체에 흡착시킨 뒤, 자외선을 조사하면서 상기 복합체 표면에서의 흡착된 메틸렌 블루의 분해 속도를 측정하였다.

[0071] **<2-1> 메틸렌 블루 흡착 정도 측정**

[0072] 액상의 메틸렌 블루를 기상으로 노출시키면서 실시예 1 내지 4에서 제조된 메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체 및 비교예 1 및 2에서 제조된 복합체에 상기 메틸렌 블루가 흡착되는 정도를 측정하여 표 2 및 도 5에 나타내었다.

표 2

[0073]

구분	제거 효율 X_{Ads}(%)	평형 흡착 용량 q_e(mg/g_{cat})	흡착 속도 상수 $k_{ads}\times10^6$(g_{cat}/mg.min)
비교예1(MS)	51.17	51.68	0.642
비교예2(MSG)	69.56	67.70	8.711
실시예1(MTSG-1)	69.89	67.16	4.368
실시예2(MTSG-5)	88.89	87.87	9.278
실시예3(MTSG-10)	92.04	91.66	7.111
실시예4(MTSG-20)	97.71	94.52	1.951

[0074] 도 5에서, (a)는 본 발명에 따른 메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체의 티타늄 담지 함량에 따른 메틸렌 블루 흡착 정도를 나타내는 그래프이며, (b)는 본 발명에 따른 메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체의 흡착 반응 속도를 나타내는 그래프이다.

[0075] 표 2 및 도 5에 나타낸 바와 같이, 순수한 메조포러스 실리케이트 및 메조포러스 실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체에 비하여 본 발명에 따른 메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체는 티타늄의 담지량이 증가할수록 메틸렌 블루의 흡착량이 증가하는 것으로 나타났다.

[0076] 따라서, 본 발명에 따른 메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체는 휘발성 유기화합물에 대한 흡착 효율이 높으므로 흡착제로서 공기 및 폐수 등의 오염물의 분해에 유용하게 사용될 수 있다.

[0077] **<2-2> 메틸렌 블루 분해 속도 측정**

[0078] 실시예 1-4에서 제조된 본 발명에 따른 메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체의 UV에 의한 메틸렌 블루 분해 속도를 측정하여 표 3, 도 6 및 도 7에 나타내었다.

표 3

[0079]

구분	메틸렌 블루 분해 전환율 X_{UV}(%)	겉보기 속도 상수 $k_{app}\times10^{3}$(1/min)	시너지 인자 (R)
비교예1(MS)	28.43	1.93	-
비교예2(MSG)	29.67	2.25	1.17
실시예1(MTSG-1)	76.35	12.42	5.52
실시예2(MTSG-5)	87.71	17.20	7.64
실시예3(MTSG-10)	95.19	28.33	12.59
실시예4(MTSG-20)	88.87	18.08	8.04
$R=k_{app}(MSG)/k_{app}(MS)$ 또는 $k_{app}(MTSG-i)/k_{app}(MSG)$			

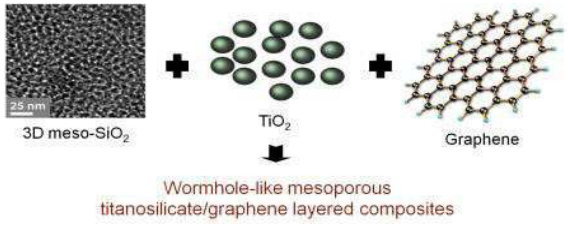
[0080] 표 3, 도 6 및 도 7에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체에 흡착된 메틸렌 블루의 흡착량은 자외선 조사 5분 후에 급격하게 감소하는 것을 확인할 수 있으며, 이는 메틸렌 블루가 빠른 속도로 분해되기 때문이라고 해석할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체는 메틸렌 블루의 분해 전환율이 75% 이상으로 나타남으로써 순수한 메조포러스 실리케이트 및 메조포러스 실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체(메틸렌 블루의 분해 전환율: 30% 미만)에 비하여 약 2배 이상의 광촉매 활성을 나타내는 것을 알 수 있다. 특히, 티타늄이 10 mol% 담지된 메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체의 경우에는 95% 이상의 높은 광촉매 활성을 나타냄을 알 수 있다.

[0081] 따라서, 본 발명에 따른 메조포러스 티타노실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체는 순수한 메조포러스 실리케이트 및 메조포러스 실리케이트-환원된 그래핀 산화물 복합체보다도 유기화합물에 대한 흡착 효율이 높으며, 흡착된 유기화합물을 빠른 시간 내에 분해시키고, 분해 전환율 또한 75% 이상으로 높으므로 흡착제 및 유기화합물 분해용 촉매로서 유기화합물의 분해에 유용하게 사용될 수 있다.

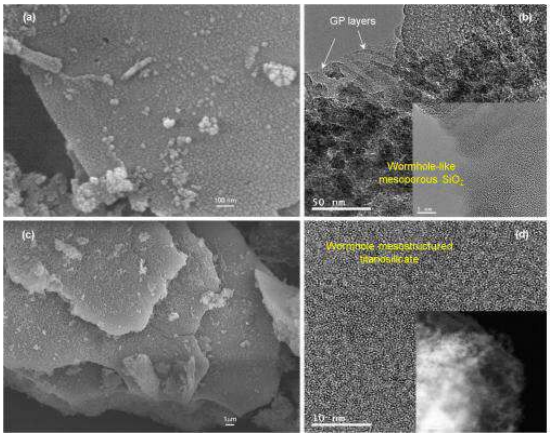
[0082] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

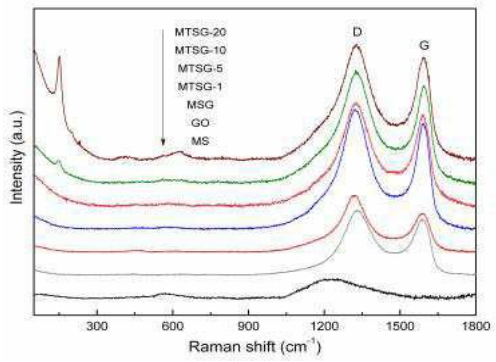
도면1



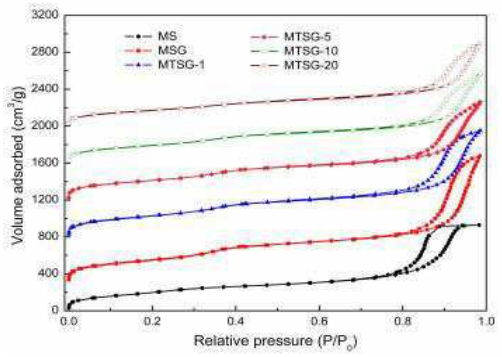
도면2



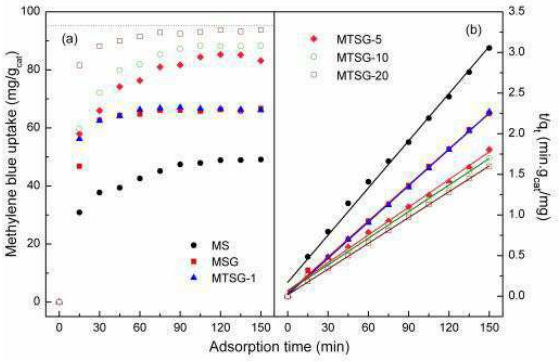
도면3



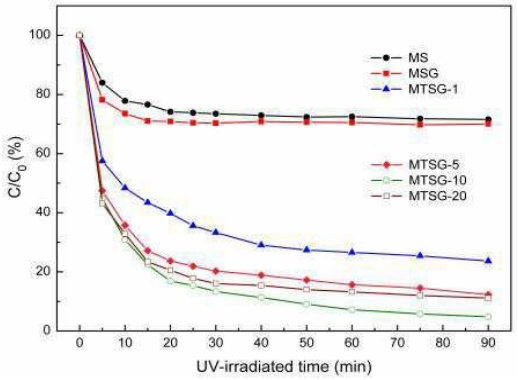
도면4



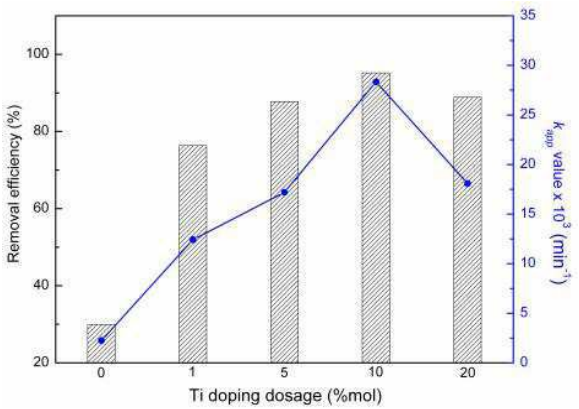
도면5


(a)
(b)
MS
MSG
MTSG-1
MTSG-5
MTSG-10
MTSG-20
Methylene blue uptake (mg/g$_{cat}$)
t/q$_t$ (min.g$_{cat}$/mg)
Adsorption time (min)

도면6


MS
MSG
MTSG-1
MTSG-5
MTSG-10
MTSG-20
C/C$_0$ (%)
UV-irradiated time (min)

도면7


Removal efficiency (%)
k_{app} value x 10^3 (min^{-1})
Ti doping dosage (%mol)