



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0000035
(43) 공개일자 2024년01월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 35/00 (2006.01) *B01D 53/86* (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01) *B01J 21/02* (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01) *B01J 23/02* (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01) *B01J 37/00* (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)
F01N 3/20 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 35/004 (2013.01)
B01D 53/8628 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0076402

(22) 출원일자 2022년06월22일

심사청구일자 2022년06월22일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

박지혜

대전광역시 중구 목동로22번길 16(목동,
목동더샵) 101동 1104호

홍민우

대전광역시 유성구 궁동로10번길 15(궁동,
해오름) 103호

이광복

대전광역시 유성구 엑스포로 448(전민동, 엑스포
아파트) 101동 1004호

(74) 대리인

특허법인 플러스

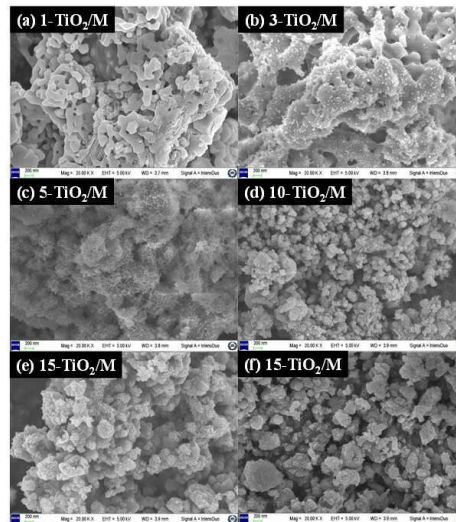
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 질소산화물 제거를 위한 광촉매 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 질소산화물 제거를 위한 광촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 질소산화물 제거용 광촉매는 담체에서 산소 이온(O^{2-})을 가두는 역할을 하여 표면에 TiOH를 증가시킴으로써 우수한 질소산화물 제거 효과를 가질 수 있다. 또한, 담체의 비율을 적절하게 조절함으로써, 손쉬운 방법으로 질소산화물 제거용 광촉매를 제조할 수 있는 장점이 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 21/02 (2013.01)

B01J 21/063 (2013.01)

B01J 23/02 (2013.01)

B01J 35/1014 (2013.01)

B01J 35/1038 (2013.01)

B01J 35/1061 (2013.01)

B01J 37/0018 (2013.01)

B01J 37/0201 (2013.01)

B01J 37/08 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 담체; 및

상기 담체에 대하여 1 내지 20 중량%의 TiO_2 가 함침된, 질소산화물 제거용 광촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 담체에 대하여 7 내지 13 중량%의 TiO_2 가 함침된, 질소산화물 제거용 광촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 TiO_2 입자의 평균 입경이 10 내지 200 nm인, 질소산화물 제거용 광촉매.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 광촉매는 메조기공을 포함하는, 질소산화물 제거용 광촉매.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 광촉매의 비표면적이 10 내지 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 인, 질소산화물 제거용 광촉매.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 광촉매의 기공 부피가 0.1 내지 $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 인, 질소산화물 제거용 광촉매.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 광촉매의 기공 직경이 30 nm 이상인, 질소산화물 제거용 광촉매.

청구항 8

- (a) 칼슘 전구체 및 알루미늄 전구체의 혼합물을 열처리하는 단계;
- (b) 티타늄 전구체 및 요소를 포함하는 수용액을 제조하는 단계;
- (c) 상기 (b) 단계에서 제조한 수용액에 상기 (a) 단계에서 제조한 혼합물을 첨가하여 열처리하는 단계;를 포함하는, 질소산화물 제거용 광촉매의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 (a) 단계에서, 칼슘 전구체 및 알루미늄 전구체는 1:1 내지 3:1의 몰비로 혼합된, 질소산화물 제거용 광촉매의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 (b) 단계에서, 티타늄 전구체 및 요소는 3:1 내지 8:1의 중량비로 혼합된, 질소산화물 제거용 광촉매의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 (c) 단계에서, (b) 단계에서 제조한 수용액과 (a) 단계에서 제조한 혼합물이 졸-겔 반응을 하는, 질소산화물 제거용 광촉매의 제조방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 (c) 단계에서 열처리 온도는 200 내지 800℃에서 수행되는, 질소산화물 제거용 광촉매의 제조방법.

청구항 13

제8항의 질소산화물 제거용 광촉매의 제조방법에 의하여 제조되는, 질소산화물 제거용 광촉매.

청구항 14

제1항에 따른 질소산화물 제거용 광촉매를 이용하여 질소산화물을 제거하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 질소산화물 제거를 위한 광촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 질소산화물(NO_x)은 대기오염을 일으키는 주요 오염물질 중 하나로 알려져 있으며, 그 출처가 광범위하고 다양하

기 때문에 질소산화물 배출 통제는 여전히 큰 과제로 남아 있다. 특히 내연기관 차량에서 배출되는 질소산화물은 호흡기관 등의 질병을 일으키며 광화학 스모그와 산성비 등의 원인으로 질소산화물을 제거하거나 저감시켜 대기환경을 개선시킬 수 있는 방안이 절실히 요구되고 있다.

[0004] 최근 도로포장재, 터널 조명기구, 버스정류소, 방음벽 등 다양한 건축재료에 광촉매를 적용하는 방법을 개발하면서 질소산화물 배출을 줄이기 위한 연구가 지속되고 있으며 다양한 분야에 이를 적용할 수 있는 연구가 진행되고 있다. 특히, 광촉매로 잘 알려진 TiO_2 는 아나타제(anatase)와 루타일(rutile) 그리고 브루카이트(brookite)의 세 가지 구조를 가지고 있다. 일반적으로 아나타제 구조는 3.2 eV의 밴드갭을 가지고 있으며 루타일과 브루카이트의 구조에 비해 흡광 특성이 우수하여 물이나 공기 중에 존재하는 오염물질의 분해에 뛰어난 광촉매 활성을 가지고 있다.

[0005] 또한, TiO_2 의 분산성을 높이고 광촉매 성능을 향상시키기 위하여 담체를 활용한 연구들이 활발하게 이루어지고 있다. 즉, 실제 광촉매의 활용을 위해서는 광촉매를 고정하여 빛이 조사되었을 때 적절한 표면을 제공해야 할 필요가 있다. 담체의 조건으로는 광촉매와 화학적 상호작용이 낮아 광촉매 활성에 영향을 미치지 않아야 하고, 반응 후에도 표면에서의 안정성을 나타내야 하며, 광촉매 반응이 잘 일어나도록 충분한 표면적을 제공해야 하고, 환경 친화적이어야 한다.

[0006] 이에, 질소산화물 제거를 위하여 상기 조건을 만족하는 담체 및 이러한 담체를 포함하는 광촉매의 제조방법에 대한 연구가 여전히 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 질소산화물 제거 효과가 우수한 광촉매를 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 또 다른 목적은 담체 및 담체에 담지된 광촉매의 함량을 조절하여 손쉬운 방법으로 질소산화물 제거 효과가 우수한 광촉매를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 담체; 및 상기 담체에 대하여 1 내지 20 중량%의 TiO_2 가 함침된 질소산화물 제거용 광촉매를 제공한다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따른 질소산화물 제거용 광촉매에 있어서, 상기 담체에 대하여 7 내지 13 중량%의 TiO_2 가 함침될 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 질소산화물 제거용 광촉매에 있어서, 상기 TiO_2 입자의 평균 입경이 10 내지 200 nm 일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 질소산화물 제거용 광촉매에 있어서, 상기 광촉매는 메조기공을 포함할 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 질소산화물 제거용 광촉매에 있어서, 상기 광촉매의 비표면적이 10 내지 30 m^2/g 일 수 있고, 상기 광촉매의 기공 부피가 0.1 내지 0.2 cm^3/g 일 수 있으며, 상기 광촉매의 기공 직경이 30 nm 이상일 수 있다.

[0016] 본 발명은 (a) 칼슘 전구체 및 알루미늄 전구체의 혼합물을 열처리하는 단계; (b) 티타늄 전구체 및 요소를 포함하는 수용액을 제조하는 단계; (c) 상기 (b) 단계에서 제조한 수용액에 상기 (a) 단계에서 제조한 혼합물을 첨가하여 열처리하는 단계를 포함하는 질소산화물 제거용 광촉매의 제조방법을 제공한다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 질소산화물 제거용 광촉매의 제조방법에 있어서, 상기 (a) 단계에서, 칼슘 전구체 및 알루미늄 전구체는 1:1 내지 3:1의 몰비로 혼합될 수 있고, 상기 (b) 단계에서, 티타늄 전구체 및 요소는 3:1 내지 8:1의 중량비로 혼합될 수 있다.

- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 질소산화물 제거용 광촉매의 제조방법에 있어서, 상기 (c) 단계에서, (b) 단계에서 제조한 수용액과 (a) 단계에서 제조한 혼합물이 졸-겔 반응을 할 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 질소산화물 제거용 광촉매의 제조방법에 있어서, 상기 (c) 단계에서 열처리 온도는 200 내지 800℃에서 수행될 수 있다.
- [0020] 본 발명은 상기 질소산화물 제거용 광촉매의 제조방법에 의하여 제조되는 질소산화물 제거용 광촉매를 제공한다.
- [0021] 본 발명은 상기 질소산화물 제거용 광촉매를 이용하여 질소산화물을 제거하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명에 따른 질소산화물 제거용 광촉매는 담체에서 산소 이온(O^{2-})을 가두는 역할을 하여 표면에 TiOH를 증가 시킴으로써 우수한 질소산화물 제거 효과를 가질 수 있다. 또한, 담체의 비율을 적절하게 조절함으로써, 손쉬운 방법으로 질소산화물 제거용 광촉매를 제조할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 (a) 실시예 1, (b) 실시예 2, (c) 실시예 3, (d) 실시예 4, (e) 실시예 5, (f) 실시예 6에 따라 제조된 광촉매의 구조를 SEM을 통하여 관찰한 그림이다.
- 도 2는 순수한 TiO_2 의 (a) Ti 2p, (b) O 1s에 대한 XPS 스펙트럼이다.
- 도 3은 (a) 실시예 1, (b) 실시예 2, (c) 실시예 3, (d) 실시예 4, (e) 실시예 5, (f) 실시예 6에 따라 제조된 광촉매의 O 1s에 대한 XPS 스펙트럼이다.
- 도 4는 (a) 실시예 1, (b) 실시예 2, (c) 실시예 3, (d) 실시예 4, (e) 실시예 5, (f) 실시예 6에 따라 제조된 광촉매의 Ti 2p에 대한 XPS 스펙트럼이다.
- 도 5는 실시예 1 내지 실시예 6에 따라 제조된 광촉매를 사용하여 질소산화물 제거 시험을 한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 질소산화물 제거용 광촉매 및 이의 제조방법을 상세히 설명한다.
- [0027] 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다.
- [0028] 이 때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명을 생략한다.
- [0029] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.
- [0030] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 제1, 제2 등의 용어는 한정적인 의미가 아니라 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하는 목적으로 사용된다.
- [0031] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 포함하다 또는 가지다 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 또는 구성 요소가 존재함을 의미하는 것이고, 특별히 한정하지 않는 한, 하나 이상의 다른 특징들 또는 구성요소가 부가될 가능성을 미리 배제하는 것은 아니다.
- [0032] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서, 막(층), 영역, 구성 요소 등의 부분이 다른 부분 위에 또는 상에 있다고 할 때, 다른 부분과 접하여 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막(층), 다른 영역, 다른 구성 요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.

- [0033] 본 발명에서의 용어, “미세기공(Micropore)”은 내부 기공의 평균 직경이 2 nm 미만인 것을, “메조기공(Mesopore)”은 내부 기공의 평균 직경이 2 nm 내지 50 nm인 것을, “매크로기공(Macropore)”은 내부 기공의 평균 직경이 50 nm 초과인 것을 의미한다.
- [0035] 본 발명에 따른 질소산화물 제거용 광촉매는 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 담체; 및 상기 담체에 대하여 1 내지 20 중량%의 TiO_2 가 담지된 것을 특징으로 한다.
- [0037] 일 구체예에 있어, CaO , Al_2O_3 , SiO_2 를 구성 성분으로 하는 알루미늄규산칼슘 중에, 광물명을 마에나이트(Mayenite)로 하는 물질이 있으며, 그 결정과 동형의 결정 구조를 가지는 화합물을 마에나이트형 화합물이라고 한다. 마에나이트형 화합물은 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 대표 조성을 가진다. 상기 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 결정은 2분자를 포함하는 단위 세포에 있는 66개의 산소 이온 중 2개의 산소 이온이 결정 골격으로 형성되는 양전하를 가지는 케이지 내의 공간에 음이온으로 산소 이온(O^{2-})을 포함하는 특이한 결정구조를 가진다.
- [0038] 상기 마에나이트형 화합물의 결정은 바구니 형상의 구조(케이지)가 그 벽면을 공유하고 3차원적으로 연결됨으로써 구성된다. 통상, 마에나이트형 화합물의 케이지의 내부에는 O^{2-} 등의 음이온이 포함되어 있지만, 화학 처리에 의해 그들을 다른 음이온이나 전도 전자로 치환할 수 있다. 상기의 음이온으로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, O^{2-} 이온, F^- 이온, Cl^- 이온 등을 들 수 있다. 마에나이트형 화합물의 골격을 형성하는 케이지에는, 통상 Ca^{2+} , Al^{3+} 등의 양이온이 포함되고, 그러한 양이온은 그 일부 또는 전부가 다른 양이온으로 치환되어 있을 수 있다.
- [0040] 일 구체예에 있어, 상기 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 담체에는 광촉매로 널리 사용되는 물질이라면 제한없이 함침이 가능하나, 바람직하게는 TiO_2 를 함침할 수 있다. $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 담체의 케이지 내의 공간에 산소 이온(O^{2-})을 포함하는데, 이러한 산소 이온이 TiO_2 층으로 공급되고, 대기 중의 물 분자의 도움으로 표면에 수산화티타늄(TiOH)이 형성된다. 수산화물은 빛을 조사함으로써 인하여 발생한 정공을 포획하여 전자-정공 분리를 용이하게 하고, 이로 인하여 질소산화물 활성이 증가하여 질소산화물 제거에 효과가 있다.
- [0041] 일 구체예에 있어, 상기 TiO_2 는 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 담체의 질량 대비 1 내지 20 중량%의 함량으로 함침될 수 있고, 바람직하게는 4 내지 18 중량%의 함량으로 함침될 수 있으며, 더욱 바람직하게는 7 내지 13 중량%의 함량으로 함침될 수 있다. 상기 범위의 함량의 TiO_2 가 함침된 질소산화물 제거용 광촉매는 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 에 의하여 표면에 함침된 TiO_2 가 TiOH 로 변형되어 질소산화물 제거 활성이 증가함과 동시에 빛이 도달할 수 있는 표면이 확보될 수 있는 장점이 있다.
- [0042] 이 때, 함침된 TiO_2 는 입자 형태를 가질 수 있고, 입자의 평균 입경은 10 내지 200 nm 일 수 있고, 바람직하게는 30 내지 180 nm 일 수 있고, 더욱 바람직하게는 50 내지 150 nm 일 수 있다. 상기 범위의 입경을 가지는 TiO_2 가 함침된 질소산화물 제거용 광촉매는 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 에서 발생한 산소 이온에 의한 촉진 효과를 가짐과 동시에 두꺼운 TiO_2 층 형성을 억제하여 빛이 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 에 쉽게 도달할 수 있도록 하는 장점이 있다.
- [0044] 일 구체예에 있어, 본 발명에 따른 질소산화물 제거용 광촉매는 메조기공을 포함하며, 상기 메조기공은 이온 수송 경로를 제공함으로써 산소 이온을 수송하여 광촉매 표면에서 질소산화물 제거의 상승효과를 구현할 수 있다.
- [0045] 일 구체예에 있어, 질소산화물 제거용 광촉매는 비표면적이 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상일 수 있고, 바람직하게는 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있고, 더욱 바람직하게는 $12 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있다. 상기 범위의 비표면적을 가지는 질소산화물 제거용 광촉매는 이온 수송 경로의 상승효과가 우수하여 질소산화물 제거에 활용가치가 높은 장점을 가진다.

- [0046] 일 구체예에 있어, 총 기공 부피는 $0.01 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이상일 수 있고, 바람직하게는 $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이상일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 내지 $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 일 수 있고, 더욱 바람직하게는 $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 내지 $0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$ 일 수 있다.
- [0047] 일 구체예에 있어, 기공의 직경은 20 nm 이상일 수 있고, 바람직하게는 30 nm 이상일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 35 nm 이상일 수 있고, 상한은 이에 제한되지 않으나 예를 들면 100 nm , 80 nm 또는 60 nm 일 수 있다.
- [0048] 상술한 범위의 기공의 부피 및 기공의 직경을 가지는 질소산화물 제거용 광촉매는 질소산화물 제거 특성이 우수하여 광촉매뿐만 아니라 가스 흡착제 등을 구현하는 데에 적합하다는 장점이 있다.
- [0050] 본 발명의 질소산화물 제거용 광촉매의 제조방법은 (a) 칼슘 전구체 및 알루미늄 전구체의 혼합물을 열처리하는 단계; (b) 티타늄 전구체 및 요소를 포함하는 수용액을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 (b) 단계에서 제조한 수용액에 상기 (a) 단계에서 제조한 혼합물을 첨가하여 열처리하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0052] 일 구체예에 있어, 상기 (a) 단계는 칼슘 전구체 및 알루미늄 전구체의 혼합물을 열처리하여 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 을 제조하는 단계로써, 상기 칼슘 전구체 및 알루미늄 전구체는 1:1 내지 3:1의 몰비로 혼합할 수 있고, 바람직하게는 1.5:1 내지 2:1의 몰비로 혼합할 수 있다. 상기 범위의 몰비를 만족하는 경우, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 의 제조 효율 측면에서 효과적일 뿐만 아니라, 광촉매의 기공 크기 조절이 효과적이므로 바람직하다.
- [0053] 또한, 칼슘 전구체로는 탄산칼슘, 수산화칼슘, 산화칼슘 또는 금속칼슘 등을 사용할 수 있으며, 알루미늄 전구체로는 산화알루미늄, 수산화알루미늄, 금속 알루미늄 등을 사용할 수 있다. 또한, CaAl_2O_4 , $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 등의 칼슘과 알루미늄의 혼합 산화물을 이용할 수도 있다.
- [0054] 또한, 상기 (a) 단계에서 열처리는 $1,000$ 내지 $2,000^\circ\text{C}$ 의 온도에서 12 내지 36 시간 동안 실시할 수 있고, 바람직하게는 $1,000$ 내지 $1,500^\circ\text{C}$ 의 온도에서 18 내지 30 시간 동안 실시할 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 범위의 온도 및 시간동안 열처리를 실시하는 경우, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 의 제조 효율 측면에서 효과적일 뿐만 아니라, 광촉매의 기공 크기 조절이 효과적이므로 바람직하다.
- [0056] 일 구체예에 있어, 상기 (b) 단계는 TiO_2 를 제조하는 단계로써, 상기 티타늄 전구체 및 요소는 1:1 내지 10:1의 중량비로 혼합할 수 있고, 바람직하게는 3:1 내지 8:1의 중량비로 혼합할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 4:1 내지 5:1의 중량비로 혼합할 수 있다. 또한, 티타늄 전구체로는 티타늄 이소프로폭사이드(TTIP), 염화티타늄 등을 사용할 수 있다.
- [0058] 일 구체예에 있어, 상기 (c) 단계는 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 담체에 TiO_2 를 함침하는 단계로써, (b) 단계에서 제조한 졸-겔 상태의 수용액에 (a) 단계에서 제조한 혼합물을 첨가하여 졸-겔반응을 통해 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 담체에 TiO_2 입자를 특정 비율로 함침시킬 수 있다.
- [0059] 또한, 열처리는 200 내지 800°C 의 온도에서 수행될 수 있고, 바람직하게는 300 내지 700°C 의 온도에서 수행될 수 있고, 더욱 바람직하게는 400 내지 600°C 의 온도에서 수행될 수 있다. 또한, 열처리는 1 내지 10 시간 동안 수행될 수 있고, 바람직하게는 2 내지 5 시간 동안 수행될 수 있다. 상기 범위의 온도 및 시간동안 열처리를 실시하는 경우, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 의 제조 효율 측면에서 효과적일 뿐만 아니라, 아나타제 구조의 TiO_2 를 제조할 수 있어 바람직하다. 아나타제 구조는 3.2 eV 의 밴드갭을 가지고 있으며 루타일과 브루카이트의 구조에 비해 흡광 특성이 우수하여 물이나 공기 중에 존재하는 오염물질의 분해에 뛰어난 광촉매 활성을 가지고 있다.
- [0061] 본 발명의 질소산화물 제거용 광촉매는 상기 질소산화물 제거용 광촉매의 제조방법에 의하여 제조될 수 있다. 또한, 상기 질소산화물 제거용 광촉매를 이용하여 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 담체의 산소 이온(O^{2-})을 TiO_2 층에 공급하고, 표면

에 형성된 수산화티타늄(TiOH)에 빛을 조사함으로써 인하여 발생한 정공을 포획하여 전자-정공 분리를 용이하게 하여 질소산화물 제거할 수 있다.

[0063] 이하 본 발명을 실시예를 통해 상세히 설명한다. 다만, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0065] <실시예 1> 1 중량%의 TiO_2 가 함침된 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$

[0066] 1. $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 의 제조

[0067] 12:7의 몰비의 CaCO_3 (98.5%)와 Al_2O_3 (99.0%)를 볼밀(5L, 지름 10 mm의 세라믹볼)에 넣고 24시간 동안 실온에서 파쇄 및 혼합하였다. 생성된 분말을 공기 중에서 1473K에서 24시간 동안 열처리하였다. 상온으로 식힌 후 체를 통하여 고운 분말을 수득하였다.

[0069] 2. 1- $\text{TiO}_2/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 의 제조

[0070] 0.36g의 TTIP(Titanium(IV) isopropoxide)를 51.27g의 IPA(Isopropyl alcohol)와 혼합하였다. 그런 다음, TTIP와 IPA의 혼합물에 TTIP와 0.08g의 요소 및 0.56g의 물을 포함하는 요소 수용액을 천천히 첨가하였다. 생성된 용액을 실온에서 30분 동안 교반하였다. 미리 합성된 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 분말을 졸-겔 용액에 첨가한 다음 2시간 동안 반응시켰다. 졸-겔 혼합물을 오븐에서 24시간 동안 373K에서 건조시켰다. 773K에서 3시간 동안 열처리한 후, 1- $\text{TiO}_2/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (1 중량%의 TiO_2 가 함침된 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$)을 수득하였다.

[0072] <실시예 2> 3 중량%의 TiO_2 가 함침된 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$

[0073] 상기 실시예 1의 단계 2에서 0.36g의 TTIP, 0.08g의 요소 및 0.56g의 물을 대신하여 1.07g의 TTIP, 0.24g의 요소 및 1.66g의 물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

[0075] <실시예 3> 5 중량%의 TiO_2 가 함침된 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$

[0076] 상기 실시예 1의 단계 2에서 0.36g의 TTIP, 0.08g의 요소 및 0.56g의 물을 대신하여 1.78g의 TTIP, 0.40g의 요소 및 2.77g의 물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

[0078] <실시예 4> 10 중량%의 TiO_2 가 함침된 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$

[0079] 상기 실시예 1의 단계 2에서 0.36g의 TTIP, 0.08g의 요소 및 0.56g의 물을 대신하여 3.57g의 TTIP, 0.79g의 요소 및 5.56g의 물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

[0081] <실시예 5> 15 중량%의 TiO_2 가 함침된 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$

[0082] 상기 실시예 1의 단계 2에서 0.36g의 TTIP, 0.08g의 요소 및 0.56g의 물을 대신하여 5.34g의 TTIP, 1.19g의 요소 및 8.32g의 물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

[0084] <실시예 6> 20 중량%의 TiO_2 가 함침된 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$

[0085] 상기 실시예 1의 단계 2에서 0.36g의 TTIP, 0.08g의 요소 및 0.56g의 물을 대신하여 7.11g의 TTIP, 1.58g의 요

소 및 11.08g의 물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

<실험예 1> 광촉매의 구조 분석

1. BET 분석

실시예 1 내지 실시예 6에 따라 제조된 광촉매의 BET 표면적은 77K에서 BELSORP-miniX(MicrotracBEL)를 사용하여 측정하였다. 질소 흡착 전에 샘플을 진공에서 4시간 동안 건조하여 잔류 gas와 물을 제거하였다.

표 1을 참조하면, 비표면적 및 기공 부피는 함침된 TiO_2 의 양이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타냈다. 그러나, 기공 직경은 함침된 TiO_2 의 양이 증가함에 따라 증가하다가, 10 중량%를 초과하는 TiO_2 가 함침된 경우부터 감소하는 경향을 나타냈다. 전체적으로 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 표면의 TiO_2 입자는 메조기공을 형성하였다.

표 1

	비표면적(m^2/g)	기공 부피(cm^3/g)	기공 직경(nm)
실시예 1	6.8	0.05	29.1
실시예 2	7.4	0.07	29.4
실시예 3	10.4	0.09	34.7
실시예 4	14.3	0.13	37.1
실시예 5	27.0	0.13	19.6
실시예 6	42.6	0.19	18.0

2. SEM 분석

실시예 1 내지 실시예 6에 따라 제조된 광촉매에 대하여 SEM을 사용하여 표면 특성을 평가하였다.

도 1(a)를 참조하면, 실시예 1에 따라 제조된 1 중량%의 TiO_2 가 함침된 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}(1\text{-TiO}_2/\text{M})$ 은 작은 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 입자로 구성되어 있고, 매끄러운 표면으로 서로 연결되어 있다. 도 1(b)를 참조하면, 실시예 2에 따라 제조된 3 중량%의 TiO_2 가 함침된 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}(3\text{-TiO}_2/\text{M})$ 은 플레이트 같은 입자가 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 표면에 보이기 시작한다. 여기서 플레이트 같은 입자는 TiO_2 이며, 도 1(c)를 참조하면, 실시예 3에 따라 제조된 5 중량%의 TiO_2 가 함침된 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}(5\text{-TiO}_2/\text{M})$ 에서 이러한 입자가 표면을 덮으면서 상호 연결되기 시작했다. 도 1(d)를 참조하면, 실시예 4에 따라 제조된 10 중량%의 TiO_2 가 함침된 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}(10\text{-TiO}_2/\text{M})$ 에서 TiO_2 입자 집단이 조밀해지고 응집되어 약 100 nm 크기의 둥근 입자를 형성하였다. 이 둥근 입자는 함침된 TiO_2 양이 증가함에 따라 표면에 층을 형성하면서 더 커지고 두꺼워졌다. $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 에 대하여 함침된 TiO_2 의 양이 너무 적으면, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 의 산소 이온에 의한 촉진 효과가 제한된다. 반면에 함침된 TiO_2 의 양이 너무 많으면 TiO_2 층이 너무 두꺼워져, UV가 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 층에 도달할 수 없으며, 촉매 성능은 TiO_2 입자 자체에만 의존하게 되는 문제가 발생한다.

3. XPS 분석

실시예 1 내지 실시예 6에 따라 제조된 광촉매의 화학적 상태를 분석하기 위해 Al X-ray, 650 μm 의 스폿 크기, 0.1 eV의 에너지 스텝 크기를 갖는 K-Alpha⁺(Thermo science)를 사용하여 XPS 분석을 수행하였다.

도 2(a)를 참조하면, 순수한 TiO_2 의 Ti 2p 스펙트럼의 경우, $2p_{3/2}$ 및 $2p_{1/2}$ 의 두 가지 피크가 나타났다. 이러한 피크를 Gaussian-Lorentzian 곡선에 적용하면 Ti 2p(~458.7 eV)에서 하나의 산화 상태만 나타난다. 한편, 도 2(b)를 참조하면 순수한 TiO_2 의 O 1s 스펙트럼의 경우, 산소의 2가지 특성을 명확하게 나타냈다. 첫 번째 피크

(~529.7 eV)는 Ti 원자와 결합된 2가 산소(O^{2-})와 관련이 있고, 두 번째 피크(~531.1 eV)는 defective oxide 또는 OH^- 와 관련이 있는 피크이다. 이러한 표면의 OH^- 가 질소산화물 제거에 기여하게 되는 것이다. 다만, 순수한 TiO_2 의 표면에서는 Ti-OH 형태의 산소보다 Ti- O_2 형태의 산소가 지배적인 것을 확인하였다.

[0102] 그러나, 도 3을 참조하면, TiO_2 가 함침된 $Ca_{12}Al_{14}O_{33}(TiO_2/M)$ 의 O 1s 피크의 경우, 첫 번째 피크는 2가 산소(O^{2-})와 관련이 있고, 두 번째 피크(~531.2 eV)는 Al-O, Ca-O, Ti-OH과 같은 결합 생성물의 산소와 관련이 있는데, 함침된 TiO_2 의 양이 증가함에 따라 2가 산소가 증가하는 것을 확인하였다.

[0103] TiO_2 가 함침된 $Ca_{12}Al_{14}O_{33}(TiO_2/M)$ 에 함침된 TiO_2 의 화학적 상태를 확인하기 위해서는 Ti의 XPS 스펙트럼을 조사하였다. 도 4를 참조하면, 순수한 TiO_2 의 Ti 2p 스펙트럼과 비교하여 낮은 결합 에너지로 $2p_{3/2}$ 및 $2p_{1/2}$ 가 이동한 것을 확인하였다. 이것은 TiO_2 와 $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ 사이의 상호작용에 기인한다. 더욱이, 순수한 TiO_2 의 Ti $2p_{3/2}$ 스펙트럼과 달리, TiO_2 가 함침된 $Ca_{12}Al_{14}O_{33}(TiO_2/M)$ 의 Ti $2p_{3/2}$ 피크는 2개의 피크로 디컨볼루션(deconvolution)되었다. 457.6 eV 부근에서 나타나는 첫 번째 피크는 Ti-OH의 Ti^{3+} 에 해당하고, 458.3 eV 부근의 두 번째 피크는 TiO_2 의 Ti^{4+} 에 해당한다. 함침된 TiO_2 의 양이 10- TiO_2/M 까지 증가함에 따라 Ti^{3+} 의 피크 강도와 면적이 증가하였고, 함침된 TiO_2 의 양이 10- TiO_2/M 이후에 감소함에 따라 Ti^{3+} 의 피크 강도와 면적 역시 감소하였다. 즉, 소량의 TiO_2 가 함침되면 $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ 담체로부터 TiO_2 층으로 산소 이온(O^{2-})이 공급되고, 대기 중의 물 분자의 도움으로 표면에 수산화티타늄($TiOH$)이 형성된다. 이 수산화물은 빛을 조사함으로써 인하여 발생한 정공을 포획하여 전자-정공 분리를 용이하게 하고, NO 제거 효율을 증가시킨다.

[0105] <실험예 2> 질소산화물 제거 시험

[0106] 실시예 1 내지 실시예 6에 따라 제조된 광촉매의 질소산화물 제거 특성을 확인하기 위하여 3g의 분말을 취하여 $100mm \times 50mm$ 의 시편에 고르게 분포시켰다. 먼저, 암흑 상태에서 질소가스를 흘려주어 질소를 흡착시킨 후, 1 ppm의 산화질소를 포함하는 3 L/min의 이산화질소를 유입시켜 유출 가스의 산화질소 농도가 유입 가스와 동일한 값을 가질 때까지 산화질소의 농도를 관찰한다. 다음으로, UV 조명($10 W/m^2$)을 비추주며 유출 가스의 산화질소 및 이산화질소의 부피 분율을 5시간 동안 관찰하였다.

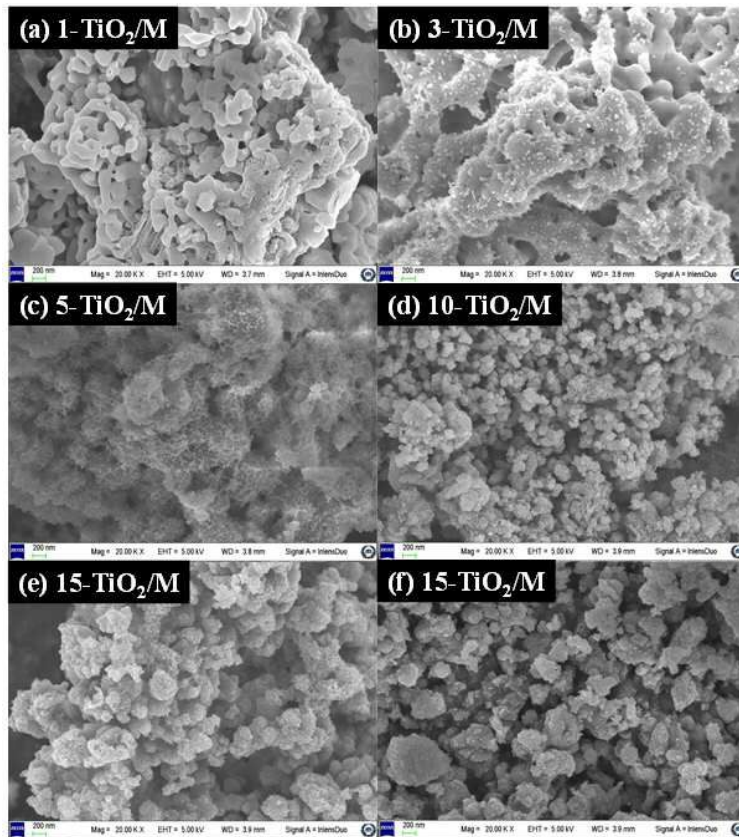
[0108] 도 5를 참조하면, 300분 동안 UV를 조사한 후, 실시예 1에 따라 제조된 1 중량%의 TiO_2 가 함침된 $Ca_{12}Al_{14}O_{33}(1-TiO_2/M)$ 의 NO 제거량은 약 $1.45 \mu mol$ 로, 이는 $56 \mu mol/m^2 \cdot h$ 에 해당한다. 그리고 함침된 TiO_2 의 양이 10 wt%(10- TiO_2/M)에 도달할 때까지 NO 제거량이 증가하여 $8.72 \mu mol$ 의 NO 제거를 보였고, 이는 $350 \mu mol/m^2 \cdot h$ 에 해당한다. 15- TiO_2/M 과 20- TiO_2/M 은 NO 제거량이 각각 6.52, $6.53 \mu mol$ 로 10- TiO_2/M 보다 낮았다. 기준 물질인 순수한 TiO_2 분말은 300분의 UV 조사에서 $5.42 \mu mol$ 의 NO 제거를 보여, 대부분의 TiO_2/M 샘플보다 낮았다.

[0109] 즉, 함침된 TiO_2 의 양이 일정 정도(약 10 wt%) 이상일 경우, TiO_2 층의 두께가 증가함에 따라 물질 전달이 방해받을 수 있어 $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ 담체로부터 산소 이온의 추가 공급이 제한된다. 즉, Ti-OH 대신 TiO_2 로 외부 표면이 덮여 있기 때문에 NO 제거 효율이 감소하였다.

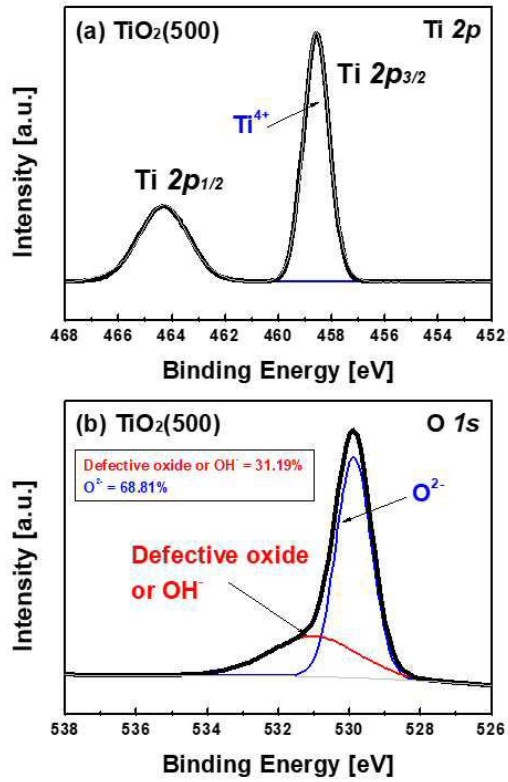
[0111] 결론적으로, 본 발명에 따른 질소산화물 제거용 광촉매는 $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ 담체에서 산소 이온(O^{2-})을 가두는 역할을 하고, 표면에 $TiOH$ 를 증가시킴으로써 우수한 질소산화물 제거 효과를 가질 수 있다. 또한, 담체의 비율을 적절하게 조절함으로써, 손쉬운 방법으로 질소산화물 제거용 광촉매를 제조할 수 있는 장점이 있다.

도면

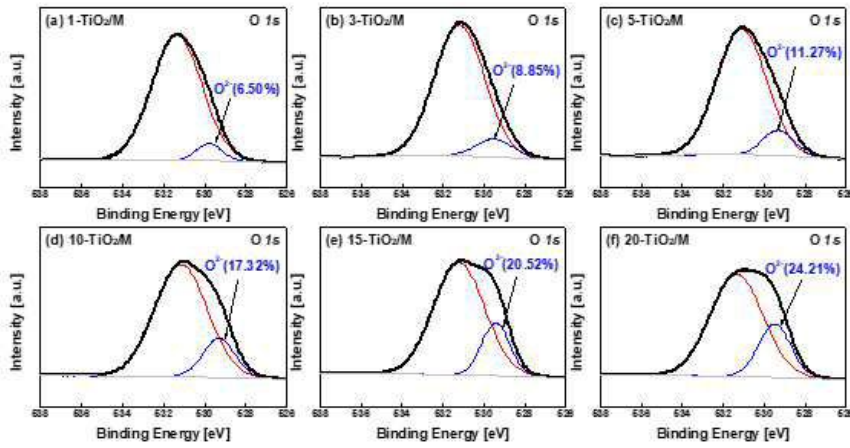
도면1



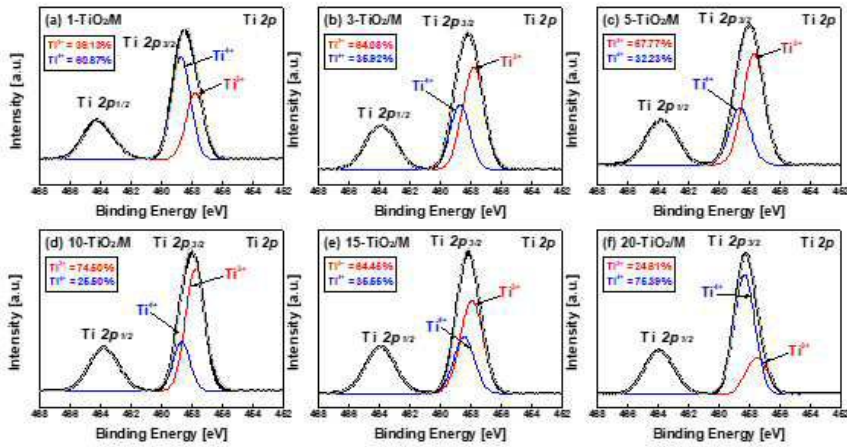
도면2



도면3



도면4



도면5

