



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0108504
(43) 공개일자 2015년09월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 21/06 (2006.01) B01J 21/18 (2006.01)

B01J 23/50 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0031343

(22) 출원일자 2014년03월18일

심사청구일자 2014년03월18일

(71) 출원인

연세대학교 원주산학협력단

강원도 원주시 흥업면 연세대길 1

(72) 발명자

고성혁

강원도 원주시 흥업면 연세대길 1 연세대학교 원주캠퍼스 창조관 363호

(74) 대리인

김보민

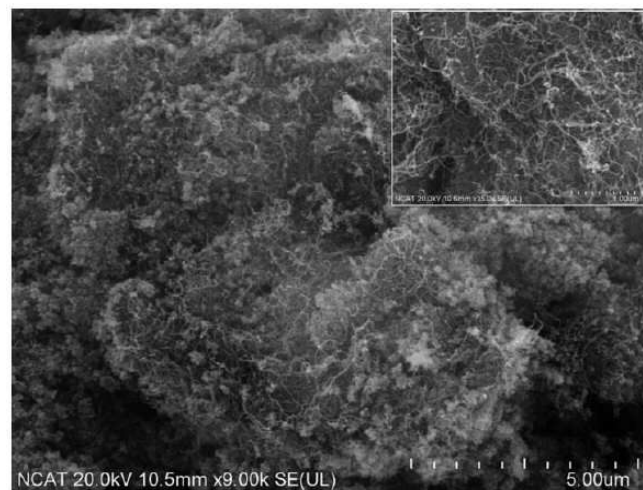
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 탄소 나노튜브로 랩핑된 은-이산화티타늄을 함유하는 광촉매 조성물 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 탄소 나노튜브로 랩핑된 은-이산화티타늄을 함유하는 광촉매 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 광촉매는 가시광 영역인 470 내지 580 nm에서 매우 강력한 흡수 피크를 나타내는 것으로 나타나 가시광 영역에서 높은 촉매기능을 발휘할 수 있기 때문에 무한 자원인 태양광을 이용할 수 있어 환경오염 물질의 분해처리나 탈취, 오염방지, 항균 등의 목적으로 적용되는 광촉매로 매우 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도3



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345208653

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 일반연구자지원(교육부)

연구과제명 광활성 기능성 패키징 나노제지 컴포지트의 개발

기 여 율 1/1

주관기관 연세대학교(원주캠퍼스)

연구기간 2013.11.01 ~ 2014.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 탄소 나노튜브(Carbon nanotube)를 함유하는 용액 및 은 전구체 용액을 혼합하여 액상 서스펜전을 제조하는 단계;

(b) 단계(a)에서 수득된 액상 서스펜전에 TiO_2 입자를 넣고 교반하는 단계; 및

(c) 광을 조사하는 단계를 거쳐, 탄소 나노튜브로 랩핑된 은- TiO_2 를 제조하고,

상기 단계(a)에서 탄소 나노튜브의 표면을 개질하는 과정을 거치지 않으며, pH 8 내지 12의 조건에서 혼합하는, 가시광 활성 광촉매의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

단계(a)에서 탄소 나노튜브는 다중벽(Multiwalled) 탄소 나노튜브인 것을 특징으로 하는 가시광 활성 광촉매의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

단계(a)에서, 탄소 나노튜브를 함유하는 용액은 탄소 나노튜브 및 탈이온수의 혼합 용액이고,

여기에서 탄소 나노튜브 및 탈이온수의 중량비는 1 : 10 내지 10,000인 것을 특징으로 하는 가시광 활성 광촉매의 제조방법.

.

청구항 4

제1항에 있어서,

단계(a)에서, 은 전구체 용액은 실버나이트레이트 용액, 실버아세틸아세토네이트 용액, 실버클로라이드 용액, 실버사이클로헥산부티레이트 용액, 실버트리플루오로아세테이트 용액, 실버카보네이트 용액, 실버크로메이트 용액, 실버시아네이트 용액, 실버헥사플로오로포스페이트 용액, 실버아이오데이트 용액, 실버아이오다이드 용액, 실버퍼클로레이트 용액 및 실버테트라플루오로보레이트 용액으로 구성된 그룹으로부터 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 가시광 활성 광촉매의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

단계(a)에서, 은 전구체 용액 중 은의 중량은 탄소 나노튜브 중량의 0.2배 내지 10배인 것을 특징으로 하는 가시광 활성 광촉매의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

단계(a)에서, 은 전구체 용액 중 은의 중량은 탄소 나노튜브 중량의 1배 내지 5배인 것을 특징으로 하는 가시광 활성 광촉매의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

단계(b)에서, TiO_2 입자의 중량이 탄소 나노튜브 중량의 0.1배 내지 100배인 것을 특징으로 하는 가시광 활성 광촉매의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

단계(b)에서, TiO_2 입자의 중량이 탄소 나노튜브 중량의 5배 내지 20배인 것을 특징으로 하는 가시광 활성 광촉매의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

단계(c)에서, UV 광을 조사하는 것을 특징으로 하는 가시광 활성 광촉매의 제조방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조된 가시광 활성 광촉매.

청구항 11

탄소 나노튜브(Carbon nanotube);

은(Ag) 나노입자; 및

이산화티타늄(TiO_2)으로 이루어지고,

여기에서 탄소 나노튜브에 연결된 TiO_2 상에 은 나노입자가 증착되어 있는 것을 특징으로 하는, 탄소 나노튜브로 랩핑된 은- TiO_2 를 함유하는 가시광 활성 광촉매 조성물.

청구항 12

제11항에 있어서,

탄소 나노튜브는 다중벽(Multiwalled) 탄소 나노튜브인 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브로 랩핑된 은- TiO_2 를 함유하는 가시광 활성 광촉매 조성물.

청구항 13

제11항에 있어서,

가시광(visible light)에 대해 광촉매 활성을 나타내는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브로 랩핑된 은-TiO₂를 함유하는 가시광 활성 광촉매 조성물.

청구항 14

제11항에 있어서,

태양광(solar light)에 대해 광촉매 활성을 나타내는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브로 랩핑된 은-TiO₂를 함유하는 가시광 활성 광촉매 조성물.

청구항 15

제11항에 있어서,

은 나노입자의 직경이 1 내지 100 nm인 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브로 랩핑된 은-TiO₂를 함유하는 가시광 활성 광촉매 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 탄소 나노튜브로 랩핑된 은-이산화티타늄을 함유하는 가시광 활성 광촉매 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

광을 이용한 반도체 광촉매는 최근 예를 들어 환경 정화, 물로부터 수소의 생성, 태양에너지 변환을 위한 광전 자화학셀에의 적용 등 다양한 용도로 활용될 수 있어 주목받고 있다. 구체적으로 살펴보면 근래, 광촉매가 발휘하는 높은 산화력과 환원력을 적극적으로 이용하여, 오염대기오염수의 청정화 등 글로벌 환경 정화로부터, 소취 오염방지항균 등의 생활환경 정화에 이르기까지, 다양한 분야에서 광촉매의 실용화를 향한 연구개발이 진행되고 있다. 그리고 다수의 경우는 광촉매 작용을 갖는 화합물의 연구이고, 반응을 촉진하는 조촉매 또는 담체를 병행하여 사용하는 경우에는, 종래의 촉매의 연구를 기초로 Pt, Rh 등의 귀금속, NiO 등의 천이금속 산화물이 사용되어 왔다.

[0003]

이하, 구체적으로 기술하면 광촉매 작용을 갖는 가장 대표적인 산화물로서, 예를 들면, 아나타제형 산화티타늄이 알려져 있고, 탈취항균오염 방지재로서 이미 실용화 되어 있다. 단, 산화티타늄이 광촉매로서의 성능을 발휘하는 것은, 태양광선 중 4% 정도에 지나지 않는 자외선에 대해서 뿐이다. 이 때문에, 실외에서의 산화티타늄의 고기능화 가시광영역에서의 응답성을 목표로 하여 다양한 개량이 시도되고 있다. 예를 들면, 산화티타늄 상에 색소를 흡착시켜 가시광을 흡수하여 생긴 흡착색소의 여기상태에서 산화티타늄에 전자를 주입하는 방법, Cr, V, Mn, Fe, Ni 등의 금속이온을 화학적으로 주입하는 방법, 플라즈마 조사에 의해 산소결함을 도입하는 방법, 이중 이온을 도입하는 방법 등 다양한 시도가 국내외에서 행해져 오고 있다. 그렇지만, 어느 방법도 균일분산이 어렵고, 전자와 정공의 재결합에 의해 광촉매 활성이 저하되며, 조정 코스트가 높은 등의 문제가 있기 때문에, 아직 실용화에는 이르지 못했다.

[0004]

또한, 이들의 광촉매 활성을 갖는 산화물의 입자표면에서 일어나는 광촉매 반응을 촉진시키기 위해, 상술한 바와 같이 Pt, Rh 등의 귀금속 및 NiO, RuO₂ 등의 천이금속 산화물을 조촉매로서 첨가하는 것도 일반적으로 행해지고 있다. 그러나 이들 조촉매는 광촉매 활성을 갖는 것은 아니고, 광촉매 작용을 갖는 화합물 자체가 응답하는 빛의 파장영역에 영향을 주지 않는다. 또, NiO의 경우에는 환원, 그 후 산화하여 사용하는 등 사용조건이 복잡한 문제를 갖고 있다.

[0005]

한편 태양광의 경우 풍부한 에너지원이기 때문에 고효율의 가시광 민감성 광촉매를 개발하는 것은 매우 중요하다

다. TiO_2 를 다른 전이금속 또는 비금속에 불순물 도핑을 하여 가시광에 대해 촉매의 광반응을 향상시키려는 시도가 있었다. 금속으로 코팅된 반도체 나노입자는 최근 수년간 태양에너지 변환과 관련된 광촉매 분야에 있어서 많은 연구가 되어 왔으며, 일 예로 새로운 금속 나노입자를 증착시키는 경우 금속이 전자를 트랩하고 그림으로써 전자/정공 쌍의 재조합이 저해됨으로써 광촉매 활성이 증가한다는 보고가 있었다. 특히 Ag의 경우 효율성이 높고 비교적 낮은 가격 및 항미생물 활성, 높은 산소 흡착 반응성의 특징으로 인하여 주목받아왔다. 그러나 도핑된 양 및 그 효율은 제한적인데, 전자-정공 쌍의 재조합 비율이 증가하는 경우 전체적으로 광촉매 활성이 감소하는 문제가 발생하기 때문이다. 따라서 전자-정공 쌍의 재조합을 저해하고 풍부한 태양광 조사를 사용할 수 있는, 가시광에 대해 액티브한 광촉매 활성을 나타내는 것이 중요하다.

[0006]

본 발명자는 상기 과제를 해결하기 위하여 광촉매 성능에 대해 연구를 한 결과, 은- TiO_2 를 탄소 나노튜브로 랩핑함으로써 가시광영역에서도 촉매활성을 가지게 될 수 있다는 점을 실험을 통해 규명하기에 이르렀다. 또한 광촉매 작용과 전자/정공의 흐름을 살펴본 결과 가시광영역에서의 광에너지가 유효하게 이용되고 있다는 점, 반응에 기여하는 전자/정공의 에너지가 높아져서 광촉매 특성으로서 이상적인 상태가 된다는 점을 새로이 규명하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007]

- (특허문헌 0001) 한국등록특허 1,263,083호
- (특허문헌 0002) 한국공개특허 2004-0018901호
- (특허문헌 0003) 한국공개특허 2012-0078316호
- (특허문헌 0004) 한국등록특허 800,588호
- (특허문헌 0005) 한국등록특허 436,240호

비특허문헌

[0008]

- (비특허문헌 0001) J. Liqiang, Q. Yichuhn, W. Baiqi, L. Shudan, J. Baojiang, Y. Libin, F. Wei, F. Honggang, and S. Jiazong, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 90, 1773 (2006)
- (비특허문헌 0002) M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, and K. Sumathy, Renewable Sustainable Energy Rev. 11, 401 (2007)
- (비특허문헌 0003) S. C. Roy, O. K. Varghese, M. Paulose, and C.A. Grims, ACS Nano 4, 1259 (2010)
- (비특허문헌 0004) O. Carp, C.L. Huisman, and A. Reller, Prog. Solid State Chem. 32, 33 (2004)
- (비특허문헌 0005) U. I. Gaya and A. H. Abdullah, J. Photochem. Photobiol. C 9, 1 (2008)
- (비특허문헌 0006) H. S. Hilal, L. Z. Majjad, N. Zaatar, and A. El-Hamouz, Solid State Sci. 9, 9 (2007)
- (비특허문헌 0007) L. Wu, J. C. Yu, and X. Fu, J. Mol. Catal. A: Chem. 244, 25 (2006)
- (비특허문헌 0008) R. Khan and T. Kim, J. Hazard. Mater. 163, 1179 (2009)
- (비특허문헌 0009) N. Murakami, T. Chiyoya, T. Tsubota, and T. Ohno, Appl. Catal. A 348, 148 (2008)
- (비특허문헌 0010) L. G. Devi, B. N. Murthy, and S. G. Kumar, Mater. Sci. Eng. B 166, 1 (2010)
- (비특허문헌 0011) C.-C. Chan, C.-C. Chang, W.-C. Hsu, S.-K. Wang, and J. Lin, Chem. Eng. J. 152, 492 (2009)
- (비특허문헌 0012) O. Rosseler, M. V. Shankar, M. K.-L. Du, L. Schmidlin, N. Keller, and V. Keller, J. Catal. 269, 179 (2010)
- (비특허문헌 0013) T. L. Thompson and J. T. Yates Jr., Chem. Rev. 106, 4428 (2006)

- (비특허문헌 0014) A. Fujishima, X. Zhang, and D. A. Tryk, Surf. Sci. Rep. 63, 515 (2008)
- (비특허문헌 0015) V. K. Sharma, R. A. Yngard, and Y. Lin, Adv. Colloid Interface Sci. 145, 83 (2009)
- (비특허문헌 0016) S. X. Liu, Z. P. Qu, X. W. Han, and C. L. Sun, Catal. Today 93-95, 877 (2004)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 가시광 영역에서 높은 촉매기능을 발휘할 수 있는 광촉매를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0010] 본 발명은 가시광 영역에서 높은 촉매기능을 발휘할 수 있는 광촉매의 제조방법을 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명은 (a) 탄소 나노튜브(Carbon nanotube)를 함유하는 용액 및 은 전구체 용액을 혼합하여 액상 서스펜션을 제조하는 단계; (b) 단계(a)에서 수득된 액상 서스펜전에 TiO_2 입자를 넣고 교반하는 단계; 및 (c) 광을 조사하는 단계를 거쳐 탄소 나노튜브로 랩핑된 은- TiO_2 을 제조하고, 상기 단계(a)에서 탄소 나노튜브의 표면을 개질하는 과정을 거치지 않으며, pH 8 내지 12의 조건에서 혼합하는, 가시광 활성 광촉매의 제조방법을 제공함으로써, 상기 과제를 해결하였다.
- [0012] 본 발명은 또한 상기 기재된 제조방법에 따라 제조된 탄소 나노튜브로 랩핑된 은- TiO_2 를 함유하는 가시광 활성 광촉매 조성물을 제공함으로써, 상기 과제를 해결하였다.
- [0013] 본 발명은 또한, 탄소 나노튜브(Carbon nanotube); 은(Ag) 나노입자; 및 이산화티타늄(TiO_2)으로 이루어지고, 여기에서 탄소 나노튜브에 연결된 TiO_2 상에 은 나노입자가 증착되어 있는 것을 특징으로 하는, 탄소 나노튜브로 랩핑된 은- TiO_2 를 함유하는 가시광 활성 광촉매 조성물을 제공함으로써, 상기 과제를 해결하였다.
- [0014] 본 발명은 또한, 상기 탄소 나노튜브가 다중벽(Multiwalled) 탄소 나노튜브인 것을 특징으로 하는 가시광 활성 광촉매의 제조방법, 가시광 활성 광촉매 조성물을 제공함으로써 상기 과제를 해결하였다.

발명의 효과

- [0015] 본 발명에 따른 광촉매는 가시광 영역인 470 내지 580 nm에서 매우 강력한 흡수 피크를 나타내는 것으로 나타나 가시광 영역에서 높은 촉매기능을 발휘할 수 있기 때문에 무한 자원인 태양광을 이용할 수 있어 환경오염 물질의 분해처리나 탈취, 오염방지, 항균 등의 목적으로 적용되는 광촉매로 매우 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도1은 (A) 순수 TiO_2 , (B) Ag/ TiO_2 의 XPS 서베이 스캔 스펙트럼을 측정한 결과를 나타낸 것으로서, (B)의 삽입된 이미지는 Ag 3d 영역의 고해상도의 좁은 스펙트럼이 나타나있다.
- 도2는 Ag/ TiO_2 나노입자의 TEM 영상을 나타낸 것으로서, 삽입된 이미지는 TiO_2 나노입자 상에 Ag가 분포하고 있는 것을 고배율로 본 것이다.
- 도3은 본 발명에 따른 MWCNTs-Ag/ TiO_2 나노컴포지트의 SEM 영상을 나타낸 것으로서, 삽입된 이미지는 MWCNTs-Ag/ TiO_2 나노컴포지트를 보다 고배율로 본 것이다.
- 도4는 순수 TiO_2 및 본 발명에 따른 MWCNTs-Ag/ TiO_2 나노입자의 UV-Vis 확산 반사율 스펙트럼을 측정한 결과를

나타낸 것이다.

도5는 순수 TiO_2 , MWCNTs- TiO_2 및 MWCNTs-Ag/ TiO_2 컴포지트 나노입자의 광발광 스펙트럼(photoluminescence spectra)을 나타낸 그래프이다.

도6은 가시광을 시뮬레이션한 조건 하에서 순수 TiO_2 , MWCNTs- TiO_2 및 MWCNTs-Ag/ TiO_2 의 메틸렌 블루 광분해도(A) 및 반응율 상수(reaction rate constant)에 상응하는 그래프(B)를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 본 발명은 탄소 나노튜브로 랩핑된 은-이산화티타늄을 함유하는 광촉매 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이고, 보다 자세하게는 다중벽 탄소 나노튜브로 랩핑된 은-이산화티타늄을 함유하는 광촉매 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.
- [0018] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.
- [0019] 본 발명은 (a) 탄소 나노튜브(Multiwalled carbon nanotube)를 함유하는 용액 및 은 전구체 용액을 혼합하여 액상 서스펜전을 제조하는 단계; (b) 단계(a)에서 수득된 액상 서스펜전에 TiO_2 입자를 넣고 교반하는 단계; 및 (c) 광을 조사하는 단계를 거쳐 탄소 나노튜브로 랩핑된 은- TiO_2 를 제조하고, 상기 단계(a)에서 탄소 나노튜브의 표면을 개질하는 과정을 거치지 않으며, pH 8 내지 12의 조건에서 혼합되는, 가시광 활성 광촉매의 제조방법을 제공함으로써, 상기 과정을 해결하였다. 본 발명에서는 특히 표면 개질과정을 거칠 필요가 없는 제조방법을 제공함으로써, 공정을 단순화 할 수 있고, 질산 등의 강산을 사용하지 않기 때문에 안전하며, 제조비용이 감소하여 보다 경제적으로 광촉매를 제조할 수 있는 유리한 효과가 있다.
- [0020] 본 발명에 따른 일 양태에서, 단계(a)에서, 탄소 나노튜브는 다중벽(Multiwalled) 탄소 나노튜브일 수 있다.
- [0021] 본 발명에 따른 일 양태에서, 단계(a)에서, 탄소 나노튜브를 함유하는 용액은 탄소 나노튜브 및 탈이온수의 혼합 용액이고, 여기에서 탄소 나노튜브 및 탈이온수의 중량비는 1 : 10 내지 10,000인 것을 특징으로 한다. 보다 구체적으로 탄소 나노튜브 및 탈이온수의 중량비는 1 : 100 내지 2,000일 수 있다. 또한, 탄소 나노튜브를 탈이온수에 넣고 초음파 처리를 함으로써 보다 더 효과적으로 분산시킬 수 있다.
- [0022] 본 발명에 따른 일 양태에서, 단계(a)에서, 다중벽 탄소 나노튜브를 함유하는 용액은 다중벽 탄소 나노튜브 및 탈이온수의 혼합 용액이고, 여기에서 다중벽 탄소 나노튜브 및 탈이온수의 중량비는 1 : 10 내지 10,000인 것을 특징으로 한다. 보다 구체적으로 다중벽 탄소 나노튜브 및 탈이온수의 중량비는 1 : 100 내지 2,000일 수 있다. 또한, 다중벽 탄소 나노튜브를 탈이온수에 넣고 초음파 처리를 함으로써 보다 더 효과적으로 분산시킬 수 있다.
- [0023] 본 발명에 따른 일 양태에서, 단계(a)에서, 은 전구체 용액으로는 실버나이트레이트 용액, 실버아세틸아세토네이트 용액, 실버클로라이드 용액, 실버사이클로헥산부티레이트 용액, 실버트리플루오로아세테이트 용액, 실버카보네이트 용액, 실버크로메이트 용액, 실버시아네이트 용액, 실버헥사플루오로포스페이트 용액, 실버아이오데이트 용액, 실버아이오다이드 용액, 실버퍼클로레이트 용액 및 실버테트라플루오로보레이트 용액으로 구성된 그룹으로부터 선택된 어느 하나 이상을 사용할 수 있고, 보다 구체적으로 실버나이트레이트(AgNO_3) 용액을 사용할 수 있다.
- [0024] 본 발명에 따른 일 양태에서, 단계(a)에서, 은 전구체 용액 중 은의 중량은 탄소 나노튜브 중량의 0.2배 내지 10배, 보다 구체적으로, 1배 내지 5배일 수 있다.
- [0025] 본 발명에 따른 일 양태에서, 단계(a)에서, 은 전구체 용액 중 은의 중량은 다중벽 탄소 나노튜브 중량의 0.2배 내지 10배, 보다 구체적으로, 1배 내지 5배일 수 있다.
- [0026] 본 발명에 따른 일 양태에서, 단계(b)에서, TiO_2 입자의 중량은 탄소 나노튜브 중량의 0.1배 내지 100배, 보다 구체적으로 5배 내지 20배일 수 있다. 본 발명에서 적용하는 TiO_2 (이산화티타늄)은 세라믹 물질로 일반적 형상은 미립자(powder)이다.
- [0027] 본 발명에 따른 일 양태에서, 단계(b)에서, TiO_2 입자의 중량은 다중벽 탄소 나노튜브 중량의 0.1배 내지 100배, 보다 구체적으로 5배 내지 20배일 수 있다. 본 발명에서 적용하는 TiO_2 (이산화티타늄)은 세라믹 물질로 일반적

형상은 미립자(powder)이다.

- [0028] 본 발명에 따른 일 양태에서, 단계(c)에서, UV 광을 조사할 수 있고, 보다 구체적으로는 용액을 계속 교반하면서 UV 광을 조사하는 것이 바람직하다. 이 때 이산화티타늄 및 탄소 나노튜브 표면 상에서 은 전구체의 광환원이 더 잘 일어날 수 있도록 4시간 이상 교반해 주는 것이 바람직하다.
- [0029] 본 발명에 따른 일 양태에서, 광반응된 혼합물을 원심분리하고 증류수로 세척한 후, 진공 건조시킴으로써 탄소 나노튜브-Ag/TiO₂ 컴포지트 분말을 수득할 수 있다.
- [0030] 본 발명에 따른 일 양태에서, 광반응된 혼합물을 원심분리하고 증류수로 세척한 후, 진공 건조시킴으로써 다중벽 탄소 나노튜브-Ag/TiO₂ 컴포지트 분말을 수득할 수 있다.
- [0031] 본 발명에 따른 또 다른 일 양태에서, 상기 기재된 제조방법에 따라 제조된 탄소 나노튜브로 랩핑된 은-TiO₂를 함유하는 광촉매 조성물이 제공된다.
- [0032] 본 발명에 따른 또 다른 일 양태에서, 상기 기재된 제조방법에 따라 제조된 다중벽 탄소 나노튜브로 랩핑된 은-TiO₂를 함유하는 광촉매 조성물이 제공된다.
- [0033] 본 발명에 따른 또 다른 일 양태에서, 탄소 나노튜브(Carbon nanotube); 은(Ag) 나노입자; 및 이산화티타늄(TiO₂)으로 이루어지고, 여기에서 탄소 나노튜브에 연결된 TiO₂ 상에 은 나노입자가 증착되어 있는 것을 특징으로 하는, 탄소 나노튜브로 랩핑된 은-TiO₂를 함유하는 광촉매 조성물이 제공된다.
- [0034] 본 발명에 따른 또 다른 일 양태에서, 다중벽 탄소 나노튜브(Multiwalled carbon nanotube); 은(Ag) 나노입자; 및 이산화티타늄(TiO₂)으로 이루어지고, 여기에서 다중벽 탄소 나노튜브에 연결된 TiO₂ 상에 은 나노입자가 증착되어 있는 것을 특징으로 하는, 다중벽 탄소 나노튜브로 랩핑된 은-TiO₂를 함유하는 광촉매 조성물이 제공된다.
- [0035] 본 발명에 따른 일 양태에서, 상기 광촉매 조성물은 가시광(visible light) 및/또는 태양광(solar light)에 대해 광촉매 활성을 나타낼 수 있다.
- [0036] 본 발명에 따른 일 양태에서, 은 나노입자의 직경은 1 내지 100 nm, 보다 구체적으로 1 내지 50 nm, 보다 더 구체적으로 1 내지 10 nm일 수 있다.

- [0037] 이하, 본 발명에 따르는 실시예 및 본 발명에 따르지 않는 비교예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0038] < 실험 재료의 준비 >

- [0039] 광촉매 물질로 가장 통상적으로 사용되는 나노사이즈의 바이크리스탈린 TiO₂ (Evonik Degussa P25, 50 m²/g, 80% 아나타아제 및 20% 루타일)을 광촉매제로 사용하였다. 다중벽 탄소 나노튜브(Multiwalled carbon nanotube, MWCNT), 실버 나이트레이트(AgNO₃) 및 암모늄 하이드록사이드(NH₄OH, 30% v/v 액상 용액)를 시그마 알드리치 사로부터 구입하여 사용하였고 추가 정제과정은 거치지 않았다.

[0040] 실시예 1. MWCNT-Ag/TiO₂의 제조

- [0041] MWCNT로 랩핑된 Ag/TiO₂ 파우더는 MWCNT에 연결된 TiO₂ 상에 Ag 나노입자를 UV 광증착(photodeposition) 시킴으로써 제조하였다. 전형적인 합성과정은 다음과 같다:

- [0042] 0.03 g의 MWCNT를 50 mL의 탈이온수에 분산시키고, 10분 간 초음파 처리(sonication)를 하였다. MWCNT 서스펜전을 pH 10의 조건에서 15 mM의 AgNO₃ 50 mL과 혼합하였다. 용액의 pH는 NH₄OH를 적가하여 조정하였다. 그 다음으로 0.3 g의 TiO₂ 입자를 CNT 및 AgNO₃를 함유하고 있는 액상 서스펜전에 격렬하게 교반하면서 분산시켰다. 이

는 TiO_2 및 Ag의 5 : 1 몰비에 해당한다. 상기 서스펜전을 10분간 교반하였다. 수득된 혼합물을 실온에서 계속 교반하면서 여기에 블랙 라이트 블루 UV 램프(GE, 15W)를 조사하였다. TiO_2 및 CNT 표면상에서 AgNO_3 의 광환원(photoproduction)이 더 일어날 수 있도록 4~5시간 가량 더 교반해주었다. 광반응된 혼합물을 원심분리하고 증류수로 반복하여 세척하였고, 진공 하에서 80에서 하룻밤동안 건조시켰다. 최종적으로 진한 블랙-보라빛 MWCNTs-Ag/ TiO_2 컴포지트 파우더가 수득되었다.

[0043] < 실험 방법 >

[0044] TiO_2 상에 Ag 나노입자가 증착(deposition)되었는지 여부를 TEM(Tecnai G2, FEI, Netherlands)을 사용하여 측정하였다.

[0045] 제조된 MWCNTs-Ag/ TiO_2 파우더의 형상(morphology)을 또한 FESEM(Hitachi 8000)으로 찍어보았다. 크라토스 엑시스 울트라 XPS(Kratos AXIS ULTRA XPS) 시스템을 사용하여 XPS 데이터를 수득하였고, 모노크로마티드(monochromated) Al K X-ray 소스를 사용하였다. 샘플을 양면 구리 테이프(3M) 상 샘플 챔버에 장착하고, 4 UHV 챔버의 작동 압력을 10^{-8} Torr로 하였다.

[0046] 순수 TiO_2 및 Ag/ TiO_2 의 표면 화학을 보기 위하여, 서베이 및 고해상도 스펙트럼을 진행하였고, 대칭 가우스-로렌츠 썸 함수(symmetric Gauss-Lorentz sum function)로 스펙트럼 피크가 피팅되기 전에 셸리 백그라운드가 빠진 CasaXPS 소프트웨어를 사용하였다. 모든 스펙트럼은 284.6 eV에서 C 1s 광전자 결합 에너지로 보정되었다. UV-Vis 확산 반사율 스펙트럼은 적분계(integrating sphere)가 부착된 UV-Vis 분광광도계(UV-visible spectrophotometer, UV-2550, Shimadzu, Japan)에 기록되었다. TiO_2 및 Ag/ TiO_2 분말의 가시광 흡수를 측정하기 위하여 바륨 설페이트(BaSO_4) 펠렛이 대조군으로 사용되었다. 여기 파장 325 nm(HeCd Laser)에서 수득된 PL 스펙트럼을 호리바 조빈 이본 라만 분광광도계(Horiba Jobin Yvon Raman Spectrophotometer)을 이용하여 측정되었다.

[0047] 레이저는 낮은 입사각에서 샘플 광축매 두꺼운 층의 표면 (두께 약 1 mm) 상에 40X 초점-길이 렌즈(focal-length lens)를 사용하여 포커싱되었다. 전자정공 리컴비네이션(electronhole recombination)으로부터의 발광을 반사 기하학을 사용하여 여기 표면으로부터 수집하고, 20초의 데이터 수집 시간동안 CCD 카메라를 사용하여 검출하였다.

[0048] 가시광 조사 하에서 광축매 활성을 MB 염료 용액의 분해를 지표로 사용하여 측정함으로써 평가하였다. 테스트된 광축매 물질은 순수 TiO_2 , Ag/ TiO_2 및 MWCNTs-Ag/ TiO_2 였다. 약 0.05 g의 광축매를 100 mL의 MB 액상 용액과 혼합하여 농도를 5 mg/L로 하였다. 생성된 서스펜전을 암실에서 조사없이 계속 30분 간 교반하여 광축매 표면 MB의 흡착 및 탈착이 평형을 이루도록 하였다. 안정화된 MB 액상 서스펜전에 자연광 모사 풀 스펙트럼 램프(natural full spectrum lamp, 15W, Verilux)를 조사하고 교반하였다. 가시광을 시뮬레이션하기 위해, MB 서스펜전 상에 390 nm보다 짧은 파장은 컷오프(cut-off)하는 UV 필터링 커버(Acrylite OP-2)를 통해 입사광(incident light)을 통과시켰다.

[0049] 광축매 반응이 실온(25 $^{\circ}\text{C}$)에서 수행되었고, 램프로부터의 거리는 약 15 cm로 유지되었다. MB 농도의 정량적 분석을 위하여, 약 3 mL의 샘플을 원심분리기를 이용하여 광축매 입자를 분액하여, 광축매 및 MB 혼합물로부터 회수하였다. 얻어진 MB 용액의 흡광도를 UV-Vis 분광광도계(CARY 50, Varian)로 측정하였고, 가시광 조사 하에서 광축매 반응시간의 함수로서 분해율을 구하였다.

[0050] 665 nm에서 흡광도 피크의 강도는 잔여 MB 염료 용액의 농도를 계산하기 위해 취해졌다. 본 실험에서 사용된 MB 용액의 흡광도 피크는 또한 광축매의 부재 시 MB 초기 농도에 상응하는 대조군으로서 측정되었다.

[0051] < 실험 결과 >

[0052] Ag의 존재 및 TiO_2 상 Ag-관련 화합물의 존재를 XPS로 분석하여 순수 TiO_2 및 Ag/ TiO_2 의 서베이 스캔 분석결과를 도1에 나타냈다. 그 결과 순수 TiO_2 (A)에는 Ti 및 O, 두 가지 원소가 존재하는 것으로 나타났으며, Ag/ TiO_2 의

경우(도1(B)), Ag에 상응하는 피크가 추가로 존재하였다. 따라서 Ag가 UV 광화학 증착을 통해 TiO_2 표면 상에 성공적으로 증착되었음을 알 수 있었다. Ag 3d 영역의 XPS 고-해상도 스펙트럼은 도1(B)에 나타낸 바와 같으며, BE 포지션의 368.5 eV 및 374.5 eV 두 개의 피크가 각각 Ag $3d_{5/2}$ 및 Ag $3d_{3/2}$ 에 각각 해당한다. Ag_2O 및 AgO에 상응하는 367.8 eV 및 367.4 eV에서는 피크가 나오지 않았다. 이로써 TiO_2 입자가 광화학 증착을 통해 금속 은에 의해 표면 도핑으로 효과적으로 개질되었음을 알 수 있다. BE = 284.6 eV에서 C 1s에 대한 XPS 피크는 샘플에 의해 생성되는 결합에너지 쉬프트를 보정하기 위하여 사용되는 모험 탄소(adventurous carbon)에 기인한 것이다.

[0053]

도2는 UV 광화학 증착 과정에 의해 TiO_2 상에 Ag 나노입자가 증착된 것을 나타내는 TEM 이미지이다. TiO_2 상에 Ag 나노입자가 증착된 것은 더 큰 TiO_2 배경과 겹친 검은 점으로 보인다. Ag 나노입자의 직경은 약 3 nm인 것으로 나타났다.

[0054]

MWCNT로 랩핑된 Ag/ TiO_2 분말의 표면 형상 및 구조를 FESEM을 이용하여 관찰하였고 그 결과는 도3에 도시한 바와 같다. Ag/ TiO_2 분말은 큰 응집체를 형성하고 있었고, MWCNT는 응집체 주변을 타이트하게 랩핑하고 있는 모습이였다. 이로써 CNT 표면을 기능화하지 않아도 원-스텝 광증착 과정을 통해 더 큰 응집체 사이에 CNT가 끼어 들어가거나 링크될 수 있는 것을 알 수 있다.

[0055]

도4는 UV-Vis 확산 반사율을 사용하여 얻어진 순수 TiO_2 및 MWCNTs-Ag/ TiO_2 의 가시광 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다. 순수 TiO_2 는 400 nm 아래 UV 영역에서 넓은 강한 흡수(broad intense absorption)를 나타냈다. 이러한 결과는 표면상에서 가전자대(valence band)로부터 전도대(conduction band)로 전자 이동(electrons transfer)이 개시되는 데 필요한 TiO_2 에 의한 전형적인 흡수를 나타낸다.

[0056]

반대로 도4에서 MWCNTs-Ag/ TiO_2 샘플의 흡수 스펙트럼은 가시광 영역인 470 내지 580 nm에서 매우 강력한 흡수 피크를 나타냈다. 이는 TiO_2 표면 상의 Ag^0 나노입자에 상응하는 표면 플라스몬 흡수와 CNT에 의한 광흡수의 상승효과에 기인하는 것으로 보인다. 또한 이는 Ag 나노입자가 Ag_2O 의 UV 광화학 증착 과정에 의해 합성된 TiO_2 상에 고도로 분산되어 있는 것을 의미하며, 이러한 금속 나노입자 분산의 증가는 표면 플라스몬 흡수가 넓어지면서 Ag 및 입자 사이의 증가된 상호작용의 결과로 발생하는 것으로 보인다.

[0057]

광촉매 활성은, 부분적으로, 전자 및 정공의 라이프타임 및 트랩핑의 함수이고, 광발광은 종종 표면 구조와 들뜬 상태를 연구하는데 사용되며 TiO_2 의 전자/정공 쌍의 운명에 수반되는 표면 프로세스를 따른다. 도 5의 PL 스펙트럼을 보면 순수 TiO_2 및 MWCNTs-Ag/ TiO_2 컴포지트 입자의 전자-정공 리콤비네이션을 비교할 수 있는데 MWCNTs- TiO_2 의 경우 순수 TiO_2 와 비교할 때 PL 강도가 약해진 것을 볼 수 있는데 이는 전하 리콤비네이션이 감소된 것을 의미하며, 반면 순수 바이크리스탈린 TiO_2 의 PL 스펙트럼은 520 nm 주변에서 넓은 피크를 나타냈다. 이는 여기자의(excitonic) PL이고 광유도성 e^-/h^+ 쌍의 리콤비네이션을 매개하는 높은 농도의 산소-이온 베이컨시(oxygen-ion vacancies)가 존재함을 시사하는 것으로 보인다. 실험 결과를 보면, MWCNTs-Ag/ TiO_2 의 경우 PL이 퀸칭되었는데, 이러한 PL 퀸칭은 증착된 Ag 금속 및 CNT에 의한 광-유도성 전자의 효과적인 트랩핑에 의해 야기되는 증진된 e^-/h^+ 라이프타임에 기인한 것으로 보인다. 결론적으로 광유도성 e^-/h^+ 라이프타임은 순수 TiO_2 에 비하여 MWCNTs-Ag/ TiO_2 나노입자에서 더 큰 것으로 보인다. 따라서 DRS 및 PL 분석을 통해 MWCNTs-Ag/ TiO_2 가 가시광을 흡수할 뿐만 아니라 순수 TiO_2 에 비하여 광-유도성 e^-/h^+ 라이프타임을 더 높이는 것을 알 수 있었다. 결과적으로 본 발명에 따른 MWCNTs-Ag/ TiO_2 는 태양광 하에서 매우 강한 광촉매 활성을 나타낼 수 있으리라는 점을

알 수 있다.

[0058]

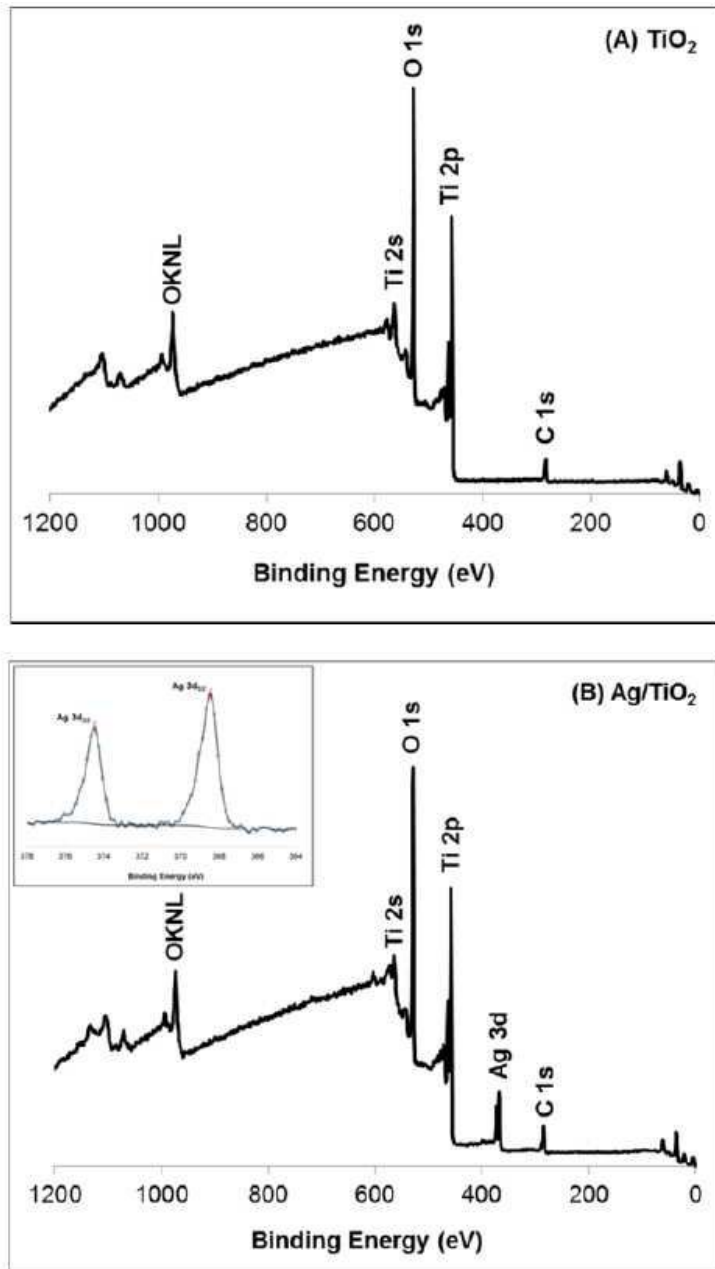
도 6은 가시광 조사 조건에서 순수 TiO_2 , Ag/TiO_2 및 MWCNTs-Ag/TiO_2 에 의한 액상 용액에서의 반응시간의 함수로, MB 염료의 광촉매 분해를 나타낸다. 모든 샘플들은 3회 시험하였고, 표준편차는 약 3%였다. 도 6(A)에 나타낸 바와 같이, MWCNTs-Ag/TiO_2 컴포지트는 순수 TiO_2 및 Ag/TiO_2 에 비하여 MB 광분해에 있어 현저히 향상된 양상을 보였다. 본 발명에 따른 MWCNTs-Ag/TiO_2 컴포지트의 광촉매 분해 효율은 반응 10분 후 약 94.13%에 달하였다. 반응 20분 후, 가시광 하에서 제거 효율은 99.93%에 달하였다. 이와는 달리 Ag/TiO_2 컴포지트 분말의 최대 제거 효율은 반응 120분 후 약 97.1%에 불과하였다. 또한, MWCNTs-TiO_2 역시 좋지 않은 광촉매 활성을 나타냈는데, 이는 제한된 가시광 흡수에 기인하는 것으로 보인다. 반응 120분 후 초기 MB 염료의 46.5%만이 제거되는 것으로 나타났다. 유사 반응 조건하에서 순수 TiO_2 에 의한 MB 분해는 가시광 노출 120분 후 초기 MB 농도의 28.6%에 불과한 것으로 나타났다.

[0059]

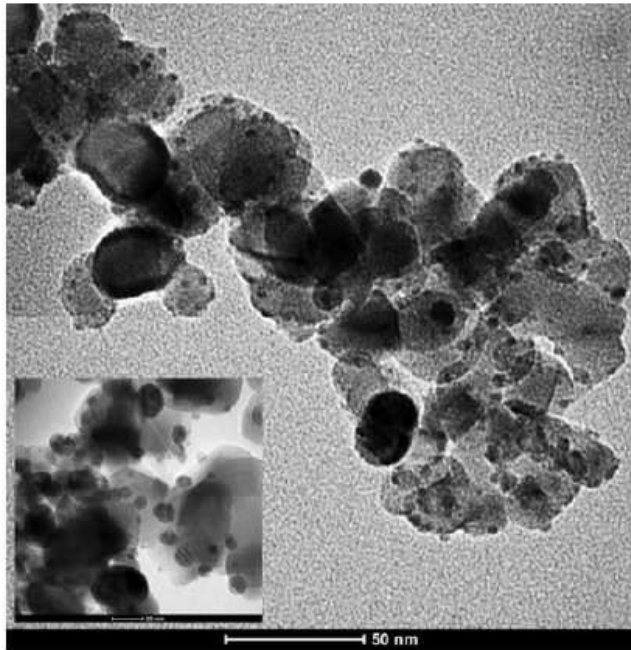
도 6(B)는 1차 반응 방정식(first order reaction equation): $\ln(C_0/C_t) = kt$ (여기에서 C_0 는 MB 염료 용액의 초기 농도이고, C_t 는 가시광 조사 후 t 분이 흐른 뒤의 MB 염료의 농도를 말한다)에 의해 계산된 광촉매 반응상수(k)를 보여준다. MWCNTs-Ag/TiO_2 , Ag/TiO_2 , MWCNTs-TiO_2 및 순수 TiO_2 의 반응상수값은 각각 0.3669 min^{-1} , 0.026 min^{-1} , 0.003 min^{-1} 및 0.0011 min^{-1} 이었다. 실험결과를 통해 가시광 조사 조건에서 Ag/TiO_2 가 순수 TiO_2 보다 23배 더 광촉매 반응이 빠른 것을 알 수 있다. 또한 가시광 조사 조건에서 MWCNTs-Ag/TiO_2 가 순수 TiO_2 보다 333배 더 광촉매 반응이 빠르다는 점을 알 수 있다. 이로써 CNT를 사용함으로써 가시광 조사 조건에서 광촉매 활성이 현저하게 증가한다는 점을 알 수 있고, 이는 가시광 흡수의 증가뿐만 아니라 광전자의 트랩핑에 의한 전하 분리(e^-/h^+)의 증가에 기인하는 것으로 보인다. 그러나 Ag가 과도하게 증착하는 경우 입사광의 반사가 증가하거나, 또는 음전하를 띠는 은 이온(Ag^+)과 양전하를 띠는 정공(h^+)의 상호작용으로 인하여 광활성이 감소한다는 점이 보고된바 있으므로 은 나노입자의 증착 농도 및 정도는 광민감도 및 광촉매 활성에 악영향을 미치지 않는 정도로 조절될 필요가 있다.

도면

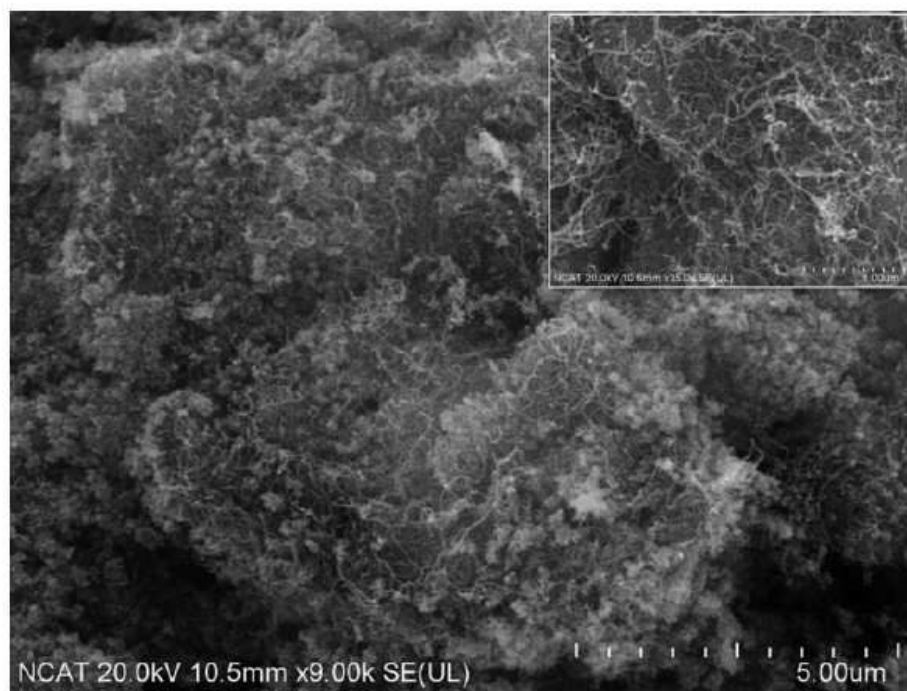
도면1



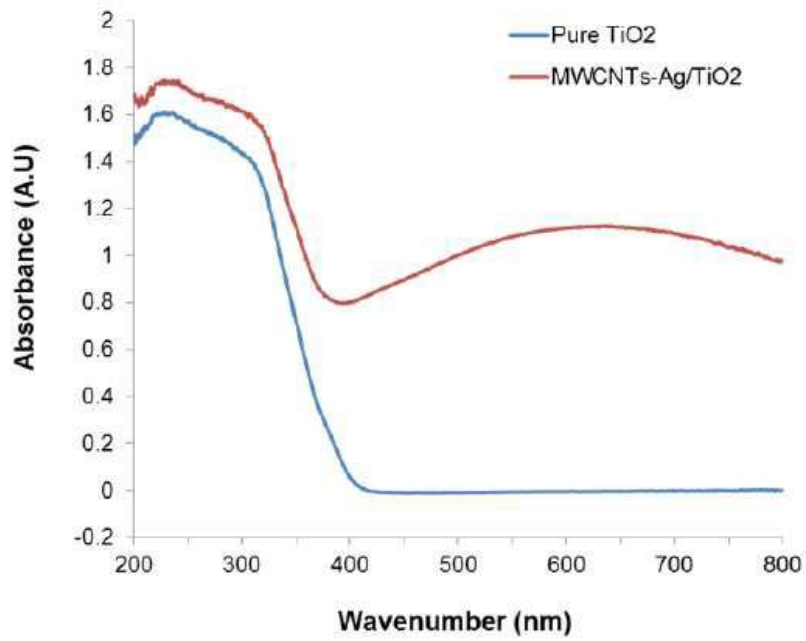
도면2



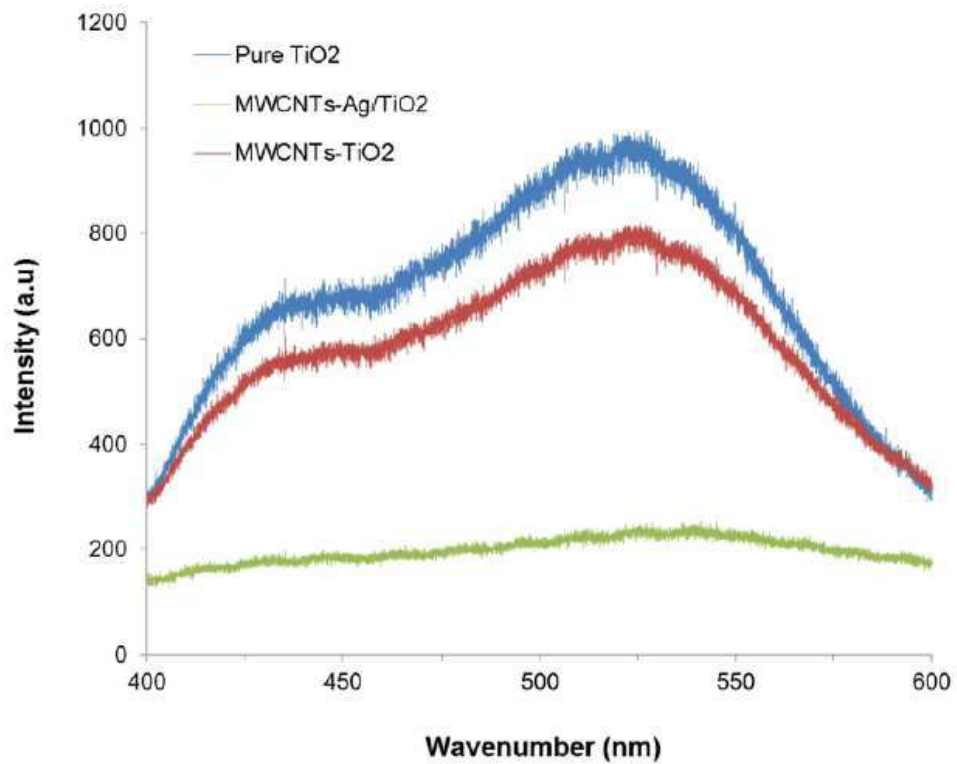
도면3



도면4



도면5



도면6

