

광촉매 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은, 촉매 활성 파장 영역이 확대된 광촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 광촉매는 빛 에너지를 흡수함으로써 촉매활성을 갖는 것으로, 촉매활성에 의해서 강력한 산화력으로 유기물질 등과 같은 환경오염물질을 산화 분해하는 것이다. 즉, 광촉매는, 밴드갭 이상(Band gap)의 에너지를 갖는 광(자외선)을 조사하여 가전자대(Valence band)에서 전도대(conduction band)로의 전자의 천이가 일어나고, 가전자대에서 홀이 형성된다. 이 전자와 정공은 분말의 표면으로 확산되고, 산소 및 수분에 접촉하여 산화환원 반응을 일으키거나 재결합하여 열을 발생시킨다. 즉, 전도대의 전자는 산소를 환원시켜 슈퍼옥사이드이온을 생성시키고, 가전자대의 정공은 수분을 산화해서 히드록시 라디칼($\text{OH}\cdot$)을 형성시킨다. 이러한 정공에 의해 생성되는 히드록시 라디칼($\text{OH}\cdot$)의 강력한 산화력으로 광촉매 표면에 흡착된 기상 또는 액상의 유기물, 즉, 난부해성 유기물의 분해, 살균력, 친수성 등을 나타낼 수 있다. 일반적으로 광촉매로 이산화티타늄(TiO_2) 분말이 사용되고, 이산화티타늄(TiO_2)은 인체에 무해하고 광촉매활성이 탁월하며, 내광부식성이 우수하고 가격이 저렴한 이점이 있다. 이산화티타늄(TiO_2)은 388nm 이하의 자외선을 흡수하여 반응함으로써 전자(전도대)와 정공(가전자대)이 생성되는데, 이때 광원으로 사용되는 자외선은 태양광 외에 램프, 백열전등, 수은램프 등의 인공조명, 발광다이오드 등이 사용될 수 있다. 상기 반응에서 생성된 전자와 정공은 10^{-12} 내지 10^{-9} 초 만에 재결합하지만, 재결합하기 전에 오염물질 등이 표면에 흡착하게 되면 상기 전자와 정공에 의해 분해된다. 하지만, 이산화티타늄(TiO_2) 분말의 밴드갭에너지(380nm 이상의 파장)를 태양광에서 획득하는데, 그 광의 2% 정도 이용할 수 있으므로, 태양광의 주요 파장인 가시광영역(400~800nm)에서 원활한 촉매 활성을 갖는데 어려움이 있다. 즉, 가시광선에 감응하기 위해서는 광촉매의 밴드갭을 효과적으로 줄이고 빛 흡수를 통해 발생하는 전자/정공 쌍을 효율적으로 분리시키는 것이 필수적인데 이산화티타늄(TiO_2) 분말의 가시광 감응형 광촉매에서 효율은 아직까지 공기 청정 분야에 상용화되기 위한 수준에는 못 미치고 있는 실정이다.

[4]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명은, 페로센 도핑 공정을 도입하여 형성된, 가시광선 영역에서 우수한 광촉매 활성을 갖는, 무기산화물 기반 광촉매를 제공하는 것이다.
- [6] 본 발명은, 본 발명에 무기산화물 기반 광촉매를 포함하는 광촉매 조성물을 제공하는 것이다.
- [7] 본 발명은, 본 발명에 의한 무기산화물 기반 광촉매를 포함하고, 광분해 기능을 갖는 제품을 제공하는 것이다.
- [8] 본 발명은, 페로센 도핑 공정을 이용하는, 본 발명에 의한 무기산화물 기반 광촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [9] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

[10]

과제 해결 수단

- [11] 본 발명은, 무기산화물 기반 광촉매에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 광촉매는, 무기산화물 및 유기금속화합물 유래 금속 산화물층을 포함할 수 있다.
- [12] 본 발명의 일 실시예에 따라, 무기산화물; 및 상기 무기산화물 상에 형성된 페로센 유래 철 산화물층;을 포함하는, 무기산화물 기반 광촉매에 관한 것이다.
- [13] 본 발명의 일 실시예에 따라 상기 페로센 유래 철 산화물층에서 철의 함량이 상기 무기산화물 대비 0.001 내지 10 중량%인 것일 수 있다.
- [14] 본 발명의 일 실시예에 따라 상기 페로센 유래 철 산화물층은, 상기 무기산화물 상에 증착된 페로센이 열처리된 것일 수 있다.
- [15] 본 발명의 일 실시예에 따라 상기 무기산화물은, Ti, Zn, Al 및 Sn 중 적어도 하나를 포함하는 산화물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [16] 본 발명의 일 실시예에 따라 상기 무기산화물은, 비드, 분말, 로드, 와이어, 니들 및 섬유 형태로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하고, 상기 무기산화물의 크기는 1 nm 내지 500 μm 인 것일 수 있다.
- [17] 본 발명의 일 실시예에 따라 상기 무기산화물 기반 광촉매는, 400 nm 이상의 가시광선 영역에서 광활성을 갖고, 상기 무기산화물 기반 광촉매는, 30 % 이하의 습도의 건조 조건에서 광활성을 갖는 것일 수 있다.
- [18] 본 발명의 일 실시예에 따라 상기 페로센 유래 철 산화물은, 하기의 화학식 1로 표시되는 화합물 중 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [19] [화학식 1]
- [20] $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{H}_z$

- [21] (X, Y 및 Z는, 각각 0 내지 3에서 선택되고, X 및 Y는 0이 아니다.)
- [22] 본 발명의 일 실시예에 따라 상기 무기산화물 기반 광촉매의 비표면적은 5 (m²/g) 이상인 것일 수 있다.
- [23] 본 발명의 일 실시예에 따라 제1항의 무기산화물 기반 광촉매;를 포함하고, 상기 광촉매는, 상기 광촉매 조성물 중 0.01 내지 99 중량%로 포함되는 것일 수 있다.
- [24] 본 발명의 일 실시예에 따라 제1항의 무기산화물 기반 광촉매;를 포함하는, 광분해 기능을 갖는, 제품에 관한 것이다.
- [25] 본 발명의 일 실시예에 따라 상기 제품은, 기재 상에 상기 무기산화물 기반 광촉매가 코팅되거나 또는 상기 무기산화물 기반 광촉매를 포함하는 성형체인 것일 수 있다.
- [26] 본 발명의 일 실시예에 따라 상기 제품은, 산성가스 및 유기물질의 광분해 기능을 갖는 공기정화용 건축자재에 적용되는 것일 수 있다.
- [27] 본 발명의 일 실시예에 따라 상기 공기정화용 건축자재는, 페인트, 벽지, 블라인드, 보도블럭, 중앙분리대, 인조잔디, 인조잔디충진재, 탄성포장재, 바닥재, 아스팔트, 콘크리트, 탄성매트 중 하나 이상인 것 것일 수 있다.
- [28] 본 발명의 일 실시예에 따라 무기산화물을 준비하는 단계; 상기 무기산화물 상에 페로센층을 형성하는 단계; 및 상기 페로센층을 형성하는 단계 이후에 열처리하여 페로센 유래 철 산화물층을 형성하는 단계;를 포함하는, 무기산화물 기반 광촉매의 제조방법에 관한 것이다.
- [29] 본 발명의 일 실시예에 따라 상기 페로센층을 형성하는 단계는, 습식 코팅법, 스퍼터링법 또는 증착법을 이용하고, 상기 페로센층을 형성하는 단계는, 상온 내지 120 °C에서 실시되고, 상기 페로센층은, 상기 무기산화물 대비 0.001 중량% 내지 20 중량%의 페로센을 포함하는 것일 수 있다.
- [30] 본 발명의 일 실시예에 따라 상기 페로센층을 형성하는 단계는, TR-CVD(temperature-regulated chemical vapor deposition)를 이용하여 페로센 증착층을 형성하는 것일 수 있다.
- [31] 본 발명의 일 실시예에 따라 상기 페로센 유래 철 산화물층을 형성하는 단계는, 100 °C 내지 300 °C의 온도에서 제1 열처리하는 단계; 및 300 °C 내지 900 °C의 온도에서 제2 열처리하는 단계를 포함하고, 각 단계는 서로 상이한 온도에서 열처리하는 것일 수 있다.

[32]

발명의 효과

- [33] 본 발명은, 가시광선 영역에서 우수한 광촉매 활성을 갖고, 다양한 습도 및 온도 영역에서 우수한 광분해 효율을 갖는 무기산화물 기반 광촉매를 제공할 수 있다.
- [34] 본 발명은, 간단하고 경제적인 방법으로 무기산화물 기반 광촉매를 제공할 수 있고, 상기 무기산화물 기반 광촉매는, 가시광선 영역의 빛에 감응하여 휘발성

유기화합물을 높은 효율로 분해시키는 능력과 뛰어난 안정성을 지니고 있어 실내외 공기청정을 위한 소재로 효과적으로 적용할 수 있다.

- [35] 본 발명은, 페로센 도핑 공정에 의해서 가시광 영역에서 광촉매 활성이 우수한 무기산화물 기반 광촉매를 제공하고, 상기 광촉매는, 광활성 기능을 부가하고 활용할 수 있는 건축자재, 인테리어 소품 등에 적용할 수 있다.

[36]

도면의 간단한 설명

- [37] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따른, 본 발명에 의한 무기산화물 기반 광촉매의 제조방법의 흐름도를 나타낸 것이다.

- [38] 도 2는, 본 발명의 실시예에 따라, 본 발명에 의한 무기산화물 기반 광촉매의 제조공정에 이용되는 TR-CVD 반응기의 구성을 예시적으로 나타낸 것이다.

- [39] 도 3은, 본 발명의 실시예에 따라, 본 발명에 의한 무기산화물 기반 광촉매의 제조공정을 예시적으로 나타낸 것이다.

- [40] 도 4는, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 무기산화물 기반 광촉매의 이미지를 나타낸 것이다.

- [41] 도 5는, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 무기산화물 기반 광촉매의 TEM 이미지를 나타낸 것이다.

- [42] 도 6은, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 무기산화물 기반 광촉매의 광분해 성능의 평가 결과를 나타낸 것이다.

- [43] 도 7은, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 무기산화물 기반 광촉매의 습도에 따른 광분해 성능의 평가 결과를 나타낸 것이다.

- [44] 도 8은, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 무기산화물 기반 광촉매의 반복적인 광분해 실험에 따른 광분해 성능의 안정성 평가 결과를 나타낸 것이다.

[45]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [46] 본 발명은, 광촉매, 이를 포함하는 제품 및 광촉매의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로, 무기산화물; 및 상기 무기산화물 상에 형성된 페로센 유래 철 산화물층; 을 포함하는, 무기산화물 기반 광촉매, 이를 포함하는 제품 및 광촉매의 제조방법에 관한 것일 수 있다.

[47]

발명의 실시를 위한 형태

- [48] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다.

따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.

- [49] 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [50] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [51] 이하, 본 발명의 무기산화물 기반 광촉매에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [52]
- [53] 본 발명은, 무기산화물 기반 광촉매에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 광촉매는, 무기산화물 및 유기금속화합물 유래 금속 산화물층을 포함할 수 있다.
- [54] 본 발명은, 무기산화물 기반 광촉매에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 광촉매는, 무기산화물 및 페로센 도핑 공정에 의해서 형성된 페로센 유래 철 산화물층을 포함할 수 있다. 상기 페로센 유래 철 산화물층은, 상기 무기산화물 상에 코팅층으로 형성되고, 가시광선 영역에서 광흡수 및 광촉매 효율을 향상시킬 수 있다.
- [55]
- [56] 상기 무기산화물은, 빛 에너지를 흡수하여 촉매활성을 나타내는 무기반도체화합물이며, 예를 들어, Ti, Zn, Al, Fe, W, Sn, Bi, Ta, Cu, Si, Ru, Sr, Ba 및 Ce으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 산화물이며, 바람직하게는 Ti, Zn, Al 및 Sn일 수 있다. 구체적으로, TiO₂, Al₂O₃, ZnO₂, ZnO, SrTiO₃, Fe₂O₃, Ta₂O₅, WO₃, SnO₂, Bi₂O₃, NiO, Cu₂O, SiO, SiO₂, MoS₂, InPb, RuO₂, CeO₂ 등일 수 있다. 또한, 산화물 외에 CdS, GaP, InP, GaAs, InPb 등의 반도체 화합물을 더 포함할 수 있다.
- [57]
- [58] 상기 무기산화물은, 비드, 분말, 로드, 와이어, 니들 및 섬유 형태로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하고, 상기 무기산화물의 크기는 1 nm 이상; 10 nm 이상; 30 nm 내지 500 μ m; 30 nm 내지 100 μ m; 또는 30 nm 내지 1 μ m일 수 있다. 상기 크기는, 형태에 따라 직경, 두께, 길이 등을 의미할 수 있다.
- [59]
- [60] 상기 페로센 유래 철 산화물층은, 페로센 도핑 공정에 의해서 형성된 것이다. 예를 들어, 상기 무기산화물 상에 형성된 페로센층을 열처리하여 페로센을 열분해하고, 이러한 열분해 공정에 의해 페로센에서 전환된 철 산화물을 포함할

수 있다. 상기 페로센 도핑 공정은, 하기의 제조방법에서 보다 구체적으로 설명한다.

[61]

[62] 상기 페로센 유래 철 산화물은, 페로센, 페로센 유도체 중 적어도 하나에 의해 유래된 철 산화물이며, 상기 페로센 유도체는, 페로센 알데히드, 페로센 케톤, 페로센 카르복시산, 페로센 알콜, 페놀 또는 에테르 화합물, 질소-함유 페로센 화합물, 황-함유 페로센 화합물, 인-함유 페로센 화합물, 규소-함유 페로센 화합물, 1,1'-디코퍼 페로센(1,1'-di-copper ferrocene), 페로센 보로닉산(ferrocene boric acid), 페로세닐 큐프러스 아세틸라이트(ferrocenyl cuprous acetylide) 및 비스페로세닐 티타노센(bisferrocenyl titanocene)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[63]

[64] 상기 페로센 유래 철 산화물층에서 철의 함량이 상기 무기산화물 대비 0.001 내지 10 중량%; 0.01 내지 10 중량%; 0.01 내지 3 중량%; 0.001 내지 5 중량%; 0.001 내지 6 중량%; 0.01 내지 1.5 중량%; 또는 0.01 내지 1 중량% 중 하나로 포함될 수 있다. 상기 범위 내에 포함되면, 가시광 영역에서 광촉매 활성을 증가시켜 광분해 효율을 향상시킬 수 있다. 또한, 철의 함량이 증가하면 가시광 영역의 흡수가 증가할 수 있으나, 이러한 철 함량 증가에 의한 광촉매 활성의 저하가 발생할 수 있으므로, 상기 범위 내의 철의 함량을 포함하는 것이 바람직하고 더 바람직하게는 상기 철의 함량은, 0.01 내지 1 중량%일 수 있다.

[65]

[66] 상기 페로센 유래 철 산화물층은, 0.01 nm 이상; 0.1 nm 이상; 10 nm 이상; 또는 1 nm 내지 100 nm의 두께를 갖는 것일 수 있다. 상기 두께 범위 내에 포함되면, 코팅층의 두께 증가에 따른 광촉매의 다공도 저하를 방지하고, 표면에 수분, OH-이온, 분해 대상 등의 흡착량을 증가시켜 광분해 성능을 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 페로센 유래 철 산화물층은, 0.01 nm 이상; 0.1 nm 이상; 10 nm 이상; 또는 1 nm 내지 100 nm의 크기를 갖는 페로센 유래 철산화물을 포함할 수 있다. 상기 크기는 형태에 따라 길이, 직경, 두께 등을 의미할 수 있다.

[67]

[68] 상기 페로센 유래 철 산화물은, 하기의 화학식 1로 표시되는 화합물 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[69]

[70] [화학식 1]

[71] $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{H}_z$

[72]

[73] 여기서, X, Y 및 Z는, 각각 0 내지 3에서 선택되고, X 및 Y는 0이 아니다. 즉, 가시광선 영역의 빛을 흡수하고 안정적이며 값이 싼 반도체성 물질인 산화철 ($\text{Fe}_x\text{O}_y\text{H}_z$)을 나노 크기의 입자 형태로 TiO_2 표면에 도입하여 가시광선에 감응하는

광촉매를 형성할 수 있다.

[74]

[75] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 무기산화물 기반 광촉매는, 광흡수하여 광반응을 나타내는 파장 영역이 자외선에서 가시광선 영역까지 확대되고, 특히 400 nm 이상의 가시광선 영역에서 우수한 광촉매 활성을 나타낼 수 있다. 또한, 표면에서 분해 대상의 흡착 및 분해시킬 수 있는 광촉매 반응성이 향상되어 다양한 습도 영역에서 광촉매 활성을 가지며, 30 % 이하의 습도의 건식 조건에서도 우수한 광촉매 활성을 나타낼 수 있다.

[76]

[77] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 무기산화물 기반 광촉매는, 5 (m²/g) 이상; 5 (m²/g) 내지 1000 (m²/g); 또는 5 (m²/g) 내지 100 (m²/g)의 비표면적을 갖고, 평균 기공 크기는 50 nm 이하일 수 있다. 즉, 표면에 페로센 유래 철 산화물을 도입함으로써, 광촉매의 표면에 분해 대상의 흡착량이 증가하고, 광분해 반응성을 증가시켜 광촉매의 효율을 향상시킬 수 있다.

[78]

[79] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 무기산화물 기반 광촉매는, 다양한 유해물질의 분해에 적용되고, 즉, 환경 오염물질, 약취 물질, 유기화합물, 산성가스 등의 처리에 이용될 수 있다. 예를 들어, 기체, 액체 및 고체 물질 중 적어도 하나를 흡착 및/또는 광분해하는데 이용되고, 할로젠램프, 제논램프, 태양광, 발광다이오드 등 다양한 광선을 포함하는 빛 에너지에 의해서 광활성을 나타낼 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 기체로는 산성, 염기성 가스, 아세트알데히드, 케톤류 등의 VOC(휘발성 유기 화합, Volatile Organic Compounds), 방향족 탄화수소와 지방족 탄화수소(Paraffin계와 Olefin계)의 탄화수소류, 오존 가스, 유기 및 무기계 유리 가스 등일 수 있고, 보다 구체적으로, 이산화탄소, 일산화탄소, NO_x, SO_x, HCl, HF, NH₃, 메틸아민, 포름알데히드, 황화수소, 아민, 메틸메르캅탄, 수소, 산소, 질소, 메탄, 파라핀, 올레핀 등일 수 있다. 상기 액체로는 포름알데하이드(Formaldehyde), 아세트알데하이드(Acetaldehyde), 벤젠(Benzene), 톨루엔(Toluene), MEK(Methyl Ethyl Ketone), 트리클로로에틸렌(Trichloroethylene), 살균제, 가솔린, 디젤, 오일, 알코올, 페놀, 염료 등이며, 상기 고체로는 전이금속, Pt, Pd 등의 귀금속, Hg, Cr 등의 이온 및/또는 입자, 100 nm 이하의 나노입자 등일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[80]

[81] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 무기산화물 기반 광촉매;를 포함하는, 광촉매 조성물에 관한 것이다.

[82] 상기 무기산화물 기반 광촉매는, 상기 광촉매 조성물 중 0.01 내지 99 중량%로 포함될 수 있다.

[83]

- [84] 상기 광촉매 조성물은, 잔량으로 수성 용매, 유성 용매 또는 둘 다를 포함할 수 있고, 적용 분야에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 예를 들어, 물, 탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올과 같은 C_1 - C_4 의 저급 알코올 등일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [85]
- [86] 상기 광촉매 조성물은, 본 발명의 목적을 벗어나지 않는다면, 성능 향상과 적용 분야에 따라 첨가제를 더 포함할 수 있으며, 계면활성제, 실록산계 바인더, 항균제, 살균제 등을 더 포함할 수 있으나, 본 명세서에는 구체적으로 언급하지 않는다.
- [87]
- [88] 상기 광촉매 조성물은, 기재 상에 코팅되거나 다양한 형태로 성형될 수 있다. 예를 들어, 상기 기재는, 셀룰로오스 종이; 합성 목재, 목재; 섬유; 직물; 및 금속, 폴리머 수지 또는 유리, 유리의 분말, 시트, 필름 또는 비즈; 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 또한, 상기 기재는 광촉매 기능이 필요한 완제품, 예를 들어, 램프, 티브, 냉장고, 노트북, 가전 제품, 벽지, 콘크리트, 블라인더, 가구, 타일, 매트 등의 인테리어 소품, 건축자재 등일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [89]
- [90] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 무기산화물 기반 광촉매; 를 포함하는, 광촉매 기능을 갖는, 제품에 관한 것이다. 상기 제품은, 광촉매 기능과 함께 공기정화 기능도 나타낼 수 있다. 예를 들어, 휘발성 물질, 악취물질, 오염 물질 등의 광활성에 의한 광분해 기능 및/또는 공기정화 기능을 갖는 것일 수 있다.
- [91]
- [92] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제품은, 기재 상에 상기 광촉매가 코팅 의해 결합되거나 또는 상기 광촉매를 포함하는 성형체일 수 있다.
- [93] 예를 들어, 광촉매 또는 광촉매 조성물이 코팅된 기재, 함침된 기재, 성형된 기재, 광촉매 또는 광촉매 조성물을 포함하는 고체, 액체 또는 이 둘을 포함하는 제형 등일 수 있다. 상기 성형 방법은, 본 발명에 의한 광촉매 및 광촉매 조성물을 성형 재료와 혼합하거나 또는 성형 재료의 사출 성형 시 함께 투입되어 성형될 수 있다.
- [94]
- [95] 예를 들어, 상기 제형은, 분말, 고형, 현탁액(suspension), 에멀전, 크림, 연고, 젤, 액상의 제형 등이며, 예를 들어, 잉크, 페인트, 염색제 등일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [96]
- [97] 예를 들어, 상기 제품은, 마스크, 헬멧, 방독면, 방역복, 소방의류 등의 의류, 제약, 코스메틱, 센서, 반도체, 리튬전지, 태양전지, 보일러, 핸드폰, 노트북, PC,

냉장고, 에어컨, 온열기, 전기장판, 전자레인지 등의 전자제품, 가스레인지, 가스오븐, 주전자, 수저, 식기 등의 주방제품, 침대, 옷장 등의 가구, 목걸이 등의 악세서리, 잉크, 페인트(수성,유성), 물감, 염색제, 등에 사용되는 염료, 인조잔디, 인조잔디충진재, 탄성포장재, 바닥재, 아스팔트, 콘크리트, 어린이놀이시설 탄성포장재, 보도블럭, 중앙분리대, 콘크리트, 유리, 단열시트, 벽지, 블라인드, 창문, 매트, 탄성매트, 요가 매트, 타일 등의 인테리어 또는 건축 자재, 백열 또는 led 전구, 스탠드 등의 조명장치 또는 기구, 냉나방기 필터, 제습기 필터, 공기청정기 필터 등 공기정화용 자재, 온도계, 주사기, 청진기, 진단키트 또는 패치, 환자복 등의 의료용 장비 및 의류 등에 적용될 수 있으나, 이에 제한하는 것은 아니 등에 적용될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[98] 바람직하게는, 페인트, 벽지, 블라인드, 보도블럭, 중앙분리대, 인조잔디, 인조잔디충진재, 탄성포장재, 바닥재, 아스팔트, 콘크리트, 탄성매트 등의 공기정화용 건축자재일 수 있다.

[99]

[100] 본 발명은, 무기산화물 기반 광촉매의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 무기산화물을 준비하는 단계; 상기 무기산화물 상에 페로센층을 형성하는 단계; 및 상기 페로센층을 형성하는 단계 이후에 열처리하여 페로센 유래 철 산화물층을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.

[101]

[102] 상기 무기산화물을 준비하는 단계는, 무기산화물 분산액을 준비하거나 또는 무기산화물을 기판 상에 도포하는 단계이며, 상기 분산액은 수성 용매, 유성 용매 또는 이 둘의 혼합물을 적용하고, 상기 기판은, 실리콘 기판, 웨이퍼, 유리 기판, 반도체 기판, 금속 기판 등일 수 있다. 상기 무기산화물은 스핀 코팅, 롤 코팅, 스프레이 코팅, 딥 코팅, 플로 코팅, 닥터 블레이드법 등으로 도포될 수 있다.

[103]

[104] 상기 페로센층을 형성하는 단계는, 습식 코팅법, 스퍼터링법 또는 증착법을 이용하여 페로센막을 형성할 수 있다. 바람직하게는 ALD(atomic layer deposition), CVD(temperature-regulated chemical vapor deposition) 등의 증착법을 이용하고, 더 바람직하게는 TR-CVD(온도 조절식 화학 증착법, temperature-regulated chemical vapor deposition)를 이용하여 페로센층을 형성할 수 있다. TR-CVD의 적용 시 페로센 양의 조절을 통하여 무기산화물 상에 증착되는 철 산화물의 양을 용이하게 조절할 수 있고, 광촉매의 제조공정을 단순화시키고 효율적으로 광촉매를 제공할 수 있다.

[105]

[106] 상기 페로센층을 형성하는 단계는, 상온 내지 120 °C에서 실시되고, 바람직하게는 40 °C 내지 100 °C; 더 바람직하게는 60 °C 내지 100 °C에서 실시될 수 있다. 즉, TR-CVD의 적용 시 페로센의 기화 공정에 의한 증착을 유도하기

위해서 60 °C 내지 100 °C에서 실시될 수 있다.

[107]

[108] 상기 페로센층을 형성하는 단계는, 대기 조건 하에서 공기 또는 산소 분위기에서 실시되고, 비활성 기체를 더 포함할 수 있다.

[109]

[110] 상기 페로센층을 형성하는 단계는, 상기 무기산화물 대비 0.01 중량% 내지 20 중량%의 페로센을 포함하는 상기 페로센층을 형성할 수 있다.

[111]

[112] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 페로센 유래 철 산화물층을 형성하는 단계는, 상기 페로센층의 열처리를 통하여 철 산화물로 부분적 또는 완전하게 산화시키고, 탄소 잔여물 등과 같은 불순물을 제거할 수 있다.

[113]

[114] 상기 페로센 유래 철 산화물층을 형성하는 단계는, 50 °C 내지 900 °C; 또는 100 °C 내지 800 °C; 온도에서 2 단계 이상으로 열처리할 수 있다.

[115]

[116] 예를 들어, 상기 페로센 유래 철 산화물층을 형성하는 단계는, 100 °C 내지 300 °C 온도에서 제1 열처리하는 단계 및 300 °C 내지 900 °C 온도에서 제2 열처리하는 단계를 포함하고, 각 단계는 서로 상이한 온도에서 열처리할 수 있다. 상기 각 단계는 각각 1분 내지 20 시간 동안 실시되고, 공기, 20 % 이상; 40 % 이상의 산소를 포함하는 공기 또는 비활성 기체 분위기에서 실시될 수 있다.

[117]

즉, 상기 제1 열처리하는 단계는, 페로센과 산소의 반응에 의해서 철 산화물로 전환하는 철 산화물 증착을 위한 어닐링 공정일 수 있다. 상기 제2 열처리하는 단계는, 제1 열처리 단계 이후의 후열 처리단계이며, 탄화물 등과 같은 불순물을 제거하여 광촉매의 활성 및 성능을 향상시키는 어닐링 공정일 수 있다.

[118]

[119] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[120]

단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[121]

[122] 실시예 1

[123]

도 2의 TR-CVD(온도 조절식 화학 증착법) 반응기를 이용하고 도 3에 나타낸 온도 조절식 화학 증착법을 활용하여 TiO_2 에 나노 크기의 산화철 입자가 증착된 광촉매(Fe-TiO_2)를 제조하였다. 보다 구체적으로, 가열 밴드로 둘러 쌓인 스테인리스강으로 만든 반응기의 내부 바닥에 철의 전구체인 Ferrocene 0.02 g을 Quartz로 만든 용기에 담아 위치시킨다. 반응기 내부 중앙에 3g의 TiO_2 (TiO_2 , P-25, Evonik, 입자 크기: 25 nm)를 스테인리스강 철망으로 만든 용기에 담은 뒤 위치시킨 후 반응기를 폴리이미드 테이프를 이용하여 밀봉한다. 반응기의 온도를 60 °C에서 2 시간 동안 TR-CVD 기화 공정으로 페로센의 증착공정을

진행하고, 다음으로, 온도를 200 °C로 올려 12 시간 동안 유지하여 철산화물로 전환하였다.

[124] 이어서 TiO_2 를 꺼내 건조 공기 가스 분위기에서 750 °C에서 2 시간 동안 추가적인 열처리를 하여 최종적으로 철 산화물- TiO_2 하이브리드 나노구조의 광촉매(또는, Fe-TiO_2 로 표시)를 제조하였다. 해당 조건에서 TiO_2 에 증착된 철의 함량은 약 0.09 wt%이다.

[125]

[126] 실시예 2

[127] 철 전구체 Ferrocene를 0.05g을 적용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 철 산화물- TiO_2 하이브리드 나노구조의 광촉매를 제조하였다. 해당 조건에서 TiO_2 에 증착된 철의 함량은 약 0.13 wt%이다.

[128]

[129] 실시예 3

[130] 철 전구체 Ferrocene를 0.1g을 적용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 철 산화물- TiO_2 하이브리드 나노구조의 광촉매를 제조하였다. 해당 조건에서 TiO_2 에 증착된 철의 함량은 약 0.65 wt%이다.

[131]

[132] 실시예 4

[133] 철 전구체 Ferrocene를 0.3g을 적용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 철 산화물- TiO_2 하이브리드 나노구조의 광촉매를 제조하였다. 해당 조건에서 TiO_2 에 증착된 철의 함량은 약 1.81 wt%이다.

[134]

[135] 상기 제조된 광촉매(Fe-TiO_2)를 일반 철 산화물로 코팅된 TiO_2 광촉매와 투명도 및 색을 비교하여 도 4에 나타내었다. 도 4를 살펴보면, 본 발명에 의한 페로센 유래 철 산화물로 코팅된 광촉매(Fe-TiO_2)는, 철 산화물(Fe_2O_3)로 코팅된 광촉매($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$)보다 투명하고 연한 노란색을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[136]

[137] 상기 제조된 광촉매(Fe-TiO_2)의 TEM 이미지(투과 전자현미경으로 측정된 이미지)를 측정하여 도 5에 나타내었다. 도 5에서 철의 함량이 감소할수록 Fe-TiO_2 표면에 증착된 산화철 입자의 크기가 작아지는 것을 보여준다.

[138]

[139] 상기 제조된 광촉매(Fe-TiO_2)의 질소 흡착 분석을 통한 비표면적(BET) 및 BJH 평균 기공 크기를 측정하여 표 1에 나타내었다.

[140]

[141] [표 1]

	0.13 wt% Fe-TiO ₂	0.65 wt% Fe-TiO ₂	1.81 wt% Fe-TiO ₂
BET Surface area(m ² /g)	11.6259	10.3426	8.3939
BJH Adsorption average pore size(nm)	13.2	12.5	13.9

[142] 표 1을 살펴보면, Fe-TiO₂의 철의 함량이 변화하여도 비표면적과 평균 기공 크기는 크게 변하지 않는 것을 확인할 수 있고, Fe-TiO₂의 메조 기공이 형성된 것을 확인할 수 있다.

[143]

[144] 평가예 1

[145] 위면이 쿼츠 유리로 이루어진 부피 5.3 L 반응기(batch reactor) 내에 실시예 1의 광촉매(Fe-TiO₂)를 넣고, 아세트알데히드 초기 농도 66 ppm, 건조 공기(상대습도: ~33%, 총 압력은 760 torr) 및 상온에서 백색 LED로 가시광 영역을 조사하여 아세트알데히드의 광분해 특성을 분석하였다. 반응기 내의 아세트알데히드는 기체크로마토그래피를 이용하여 주기적으로 측정하였다. 그 결과는 도 6에 나타내었다.

[146]

[147] 도 6은, 33 %의 습도 조건에서 가시광선 (백색광) 조사 시간에 따른 (a) 아세트알데하이드 몰수 변화, 및 (b) 아세트알데하이드의 광분해 반응의 결과 발생한 이산화탄소 몰수 변화를 나타낸 그래프이며, 도 6을 살펴보면, 실시예에서 제조된 광촉매(Fe-TiO₂)는 가시광선(백색광) 조사에 의한 광촉매 활성화에 의해서 아세트알데히드의 광분해가 이루어지는 것을 확인할 수 있고, 페로센 증착량이 0.09 wt %에서 가시광에서 분해 효율이 가장 큰 것을 확인할 수 있다. 또한, 철의 함량이 적어질수록 Fe-TiO₂의 아세트알데하이드 광분해 속도가 빨라지는 것을 확인할 수 있다.

[148]

[149] 평가예 2

[150] 페로센 증착량이 0.13 wt %인 광촉매(Fe-TiO₂)를 습도가 없는 건조 조건 및 상대습도: ~33%의 습도 조건에서 각각 평가예 1과 동일한 방법으로 아세트알데히드의 광분해 특성을 분석하였다. 반응기 내의 아세트알데히드 및 이산화탄소를 기체크로마토그래피를 이용하여 주기적으로 측정하였다. 그 결과는 도 7 및 도 8에 나타내었다.

[151]

[152] 도 7은, 건조 조건과 33% 습도 조건에서의 아세트알데하이드 광분해 실험을

했을 때, 가시광선 조사 시간에 따른 (a) 아세트알데하이드 몰 수 변화와 (b) 아세트알데하이드의 광분해 반응의 결과 발생한 이산화탄소 몰수 변화를 나타낸 그래프이며, 도 7을 살펴보면, 점선으로 표시된 같은 아세트 알데하이드 농도 구간에서 두 그래프의 기울기는 비슷하게 나타났는데, 습도의 유무와 상관없이 가시광 조사에서 아세트 알데하이드 광분해 활성은 비슷하게 유지됨을 보여준다.

[153] 또한, 이산화탄소 발생이 광조사 시간에 따라 증가되는 것을 확인할 수 있고, 이는 아세트 알데하이드의 완전산화에 의한 이산화탄소 발생된 것이다.

[154]

[155] 도 8은, 33% 습도 조건에서 반복적으로 아세트 알데하이드 광분해 실험에 활용하였을 때, 가시광선 조사 시간에 따른 (a) 아세트알데하이드 몰 수 변화와 (b) 아세트알데하이드의 광분해 반응의 결과 발생한 이산화탄소 몰수 변화를 나타낸 그래프이며, 도 8에서 반복적인 광분해 실험에도 높은 광촉매 활성이 유지됨을 확인할 수 있다.

[156] 종합적으로, 본 발명은, 산화철이 증착된 TiO_2 (이하 Fe-TiO_2)는 대표적인 휘발성 유기 화합물 중 하나인 아세트알데하이드의 광분해 실험에 활용되었고 산화철의 함량에 따른 Fe-TiO_2 의 아세트알데하이드 광분해 활성을 비교하였다. 그 결과 철의 함량이 약 0.09 wt% 정도로 낮을 때 Fe-TiO_2 의 아세트알데하이드의 광분해 활성이 가장 높았고, 20 시간 안에 초기 아세트알데하이드 농도(~95 mol ppm)의 약 70%가 감소하였다. 또한 일반적으로 광촉매의 활성은 습도에 많은 영향을 받게 되지만 본 발명에서 제조한 Fe-TiO_2 는 건조 조건과 습도 조건에서 비슷한 촉매 활성을 보여 광촉매 활성이 습도에 민감하지 않음을 확인하였다. 다양한 철의 함량을 가지는 Fe-TiO_2 의 질소 흡착 실험을 진행한 결과, 철의 함량이 광촉매의 총 비표면적에 크게 영향을 주지 않은 것을 확인하였다. 또한, Fe-TiO_2 의 광촉매 활성은 철의 함량에 크게 영향을 받은 것으로 보았을 때 광촉매의 활성은 표면 구조보다는 증착된 산화철 나노입자와 TiO_2 가 이루는 계면의 전자구조가 더 중요하다는 것을 알 수 있다. 또한 투과전자현미경을 통해 철 함량이 낮아질수록 표면에 존재하는 산화철 입자의 크기가 작아지는 것을 확인하였고 1~3 나노미터 수준의 산화철 입자가 증착되었을 때 광촉매 활성이 증가될 수 있다. 분석 결과들을 통해 미루어보았을 때 아주 작은 크기의 산화철 나노입자가 약 0.09 wt%의 함량을 가질 때 Fe-TiO_2 는 가시광선 영역의 빛을 흡수하여 전자/정공 쌍을 가장 효율적으로 분리해내어 산소/물과 반응해 라디칼을 생성시켜 아세트알데하이드를 빠르게 분해시킬 수 있다. 한편, 타겟 유기물이 완전히 산화되지 않고 부분적으로 산화가 되어 광촉매 표면에 남아 활성 자리를 막으면 광촉매의 활성이 감소하게 되는데 이는 광촉매의 가장 큰 문제점 중의 하나로 지적받고 있다. 그러나 본 발명에서 제조한 Fe-TiO_2 는 반복된 아세트알데하이드 광분해 실험에도 촉매 활성이 동일하게 유지가 되었고 따라서 촉매 활성 저하의 문제점 역시 없는 것을 확인하였다.

[157]

[158] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

[159]