



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2013년11월28일  
 (11) 등록번호 10-1334294  
 (24) 등록일자 2013년11월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*B01J 21/06* (2006.01) *C01B 31/02* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2013-0016774(분할)  
 (22) 출원일자 2013년02월18일  
 심사청구일자 2013년02월18일  
 (65) 공개번호 10-2013-0023328  
 (43) 공개일자 2013년03월07일  
 (62) 원출원 특허 10-2011-0086034  
 원출원일자 2011년08월26일  
 심사청구일자 2011년08월26일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020100079470 A\*  
 Guodong Jiang외 7인, CARBON, 49권8호,  
 2693-2701쪽\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 전남대학교산학협력단  
 광주광역시 북구 용봉로 77  
 (72) 발명자  
 양갑승  
 광주광역시 북구 용봉동 1465번지 용봉아이파크아  
 파트 102동 603호  
 김보혜  
 광주광역시 광산구 우산동 1074-2  
 김창효  
 광주광역시 서구 화정동 765-55번지  
 (74) 대리인  
 특허법인아이엠

전체 청구항 수 : 총 7 항

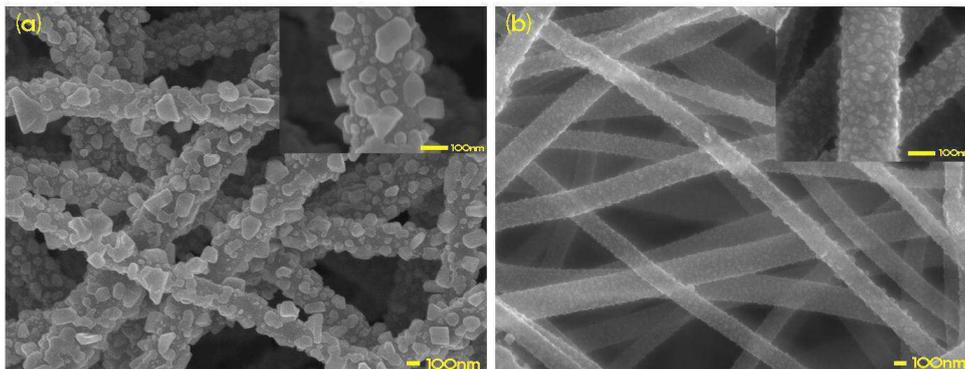
심사관 : 박함용

(54) 발명의 명칭 **광촉매-그래핀-탄소나노섬유복합체 및 상기 복합체를 포함하는 필터**

**(57) 요약**

본 발명은 광촉매에 대한 것으로, 보다 구체적으로는 가시광선영역에서 높은 광촉매활성을 갖는 새로운 광촉매복합체인 광촉매-그래핀-탄소나노섬유복합체 및 상기 복합체를 포함하는 필터에 관한 것이다.

**대표도** - 도3



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 K2090200172510E010009710

부처명 교육과학기술부

연구사업명 과학기술국제화사업(글로벌파트너십프로그램)

연구과제명 에너지 저장/전환 효율을 혁신하기 위한 새로운 나노소재의 설계 및 공정 개발

기 여 율 1/1

주관기관 전남대학교 산학협력단

연구기간 2010.10.01 ~ 2011.09.30

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

탄소나노섬유의 표면에 광촉매가 균일하게 분산되도록 상기 광촉매와 상호작용할 수 있는 그래핀을 상기 탄소나노섬유에 포함하여 자외선 영역에서 갖는 정도의 높은 광촉매 활성을 가시광선 영역에서도 갖는데,

상기 그래핀 및 상기 광촉매는 800℃ 내지 1000℃에서 탄화된 것이고, 가시광선 하에서 30분경과 후 15 ppm Methylene blue 제거효율이 100%인 것을 특징으로 하는 광촉매-그래핀-탄소나노섬유복합체.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

상기 그래핀과의 상호작용을 통해 상기 표면에 균일하게 분산된 광촉매는 20 내지 50nm 크기의 결정인 것을 특징으로 하는 광촉매-그래핀-탄소나노섬유복합체.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서,

상기 광촉매-그래핀-탄소나노섬유복합체에 포함된 광촉매는 ZnO, WO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>로 구성된 그룹에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 광촉매-그래핀-탄소나노섬유복합체.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서,

상기 광촉매가 TiO<sub>2</sub>인 경우, 상기 복합체 표면에 형성된 TiO<sub>2</sub> 결정구조는 아나타제와 루틸의 결정 구조가 1:1의 비율로 혼재되어 있는 것을 특징으로 하는 광촉매-그래핀-탄소나노섬유복합체.

**청구항 5**

제 1 항에 있어서,

띠간격( $E_g > 3.0$  eV) 사이의 에너지를 가진 빛을 받았을 때 복합체내에 포함된 그래핀이 여기된 전자 또는 정공의 트랩 사이트(trap site)를 생성하여 전자-정공쌍의 재결합을 감소시키는 것을 특징으로 하는 광촉매-그래핀-탄소나노섬유복합체.

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항의 광촉매-그래핀-탄소나노섬유복합체를 포함하여 자외선 영역에서 갖는 정도의 높은 광촉매 활성을 가시광선 영역에서도 갖는 것을 특징으로 하는 필터.

**청구항 8**

제 7 항에 있어서,

상기 필터는 공기청정기용 필터, 자동차 배기가스 정화용 필터, 정수용 필터를 포함하는 것을 특징으로 하는 필터.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 광촉매에 대한 것으로, 보다 구체적으로는 가시광선영역에서 높은 광촉매활성을 갖는 새로운 광촉매 복합체인 광촉매-그래핀-탄소나노섬유복합체 및 상기 복합체를 포함하는 필터에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 환경문제를 해결하고자 다양한 방법들과 물질들이 개발되고 있는데, 이러한 여러 방법들 중 광촉매는 태양광을 이용하여 유기 오염물질을 분해하기 때문에 부수적인 오염을 일으키지 않는 장점이 있다.

[0003] 광촉매는 "빛이 조사된 것에 의해 그 자신은 변하지 않지만, 화학반응을 촉진시켜 주는 물질"로서, 빛을 에너지원으로 하여 촉매 반응을 진행시키는 물질을 말하는데, 광촉매로는 반도체성 금속 산화물이나 황 화합물이 이용된다. 이러한 광촉매는 기존의 미생물이 제거할 수 없는 다양한 생물학적 난분해성 물질을 분해할 수 있는 것으로 알려져 왔는데, 상기와 같은 광촉매 효과를 나타내는 물질에는 ZnO, WO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, CdS 등이 있다.

[0004] 특히 TiO<sub>2</sub> 광촉매는 저렴한 비용, 인체의 무해성, 살균, 각종 유기물의 효과적 분해력, 안정성 및 지속적인 내구성 등과 같은 특성을 이용하여 유기물과 유해성 가스의 산화 제거반응, 난분해성 염색 폐수의 분해 반응 등 다양한 분야에서 응용이 가능하다. 이처럼 TiO<sub>2</sub> 광촉매는 가격이 저렴하고 빛을 에너지원으로 사용하며 반영구적 사용이 가능하므로 친환경적이면서 경제적이어서 각광을 받고 있다.

[0005] TiO<sub>2</sub>와 같은 반도체성 금속물질을 포함하여 광촉매물질은 일정한 영역의 에너지가 가해지면 전자가 가전자대 (Valence Band)에서 전도대(Conduction Band)로 여기 된다. 즉 전도대에는 전자[e-, electron]들이 형성되게 되고 가전자대(Valence Band)에는 정공[h+, electron hole]이 형성되게 된다. 정공(h+)이 물과 반응해서 수산라디칼 (-OH)을 생성하고, 반대가 되는 환원반응에서는 공기 중 산소의 환원이 일어나 슈퍼옥사이드 음이온(O<sub>2</sub><sup>-</sup>), 2종의 활성산소를 생성한다. 특히 수산라디칼은 높은 산화, 환원전위를 가지고 있기 때문에 NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, 휘발성 유기화합물(VOCs) 및 각종 악취정화에 탁월한 효과를 지닌 것으로 밝혀지고 있다.

[0006] 한편, 탄소나노섬유는 미세한 다공구조의 큰 흡착특성을 이용하여 흡착, 탈색, 수처리제, 탈취제, 습기를 제거하는 조습제 등의 용도로 사용될 수 있는 새로운 형태의 탄소재료이다. 광촉매를 함유하고 있는 탄소나노섬유는 기존 탄소나노섬유의 큰 비표면적과 기공의 깊이가 얕은 특성을 이용, 오염물질의 뛰어난 흡착성능과 빠른 흡착속도를 나타내는 지지체의 역할을 하는 동시에 광촉매를 고정시켜주는 효과를 주기 때문에 효율적인 광촉매활성을 기대할 수 있고, 다양한 분야에 복합체로서 사용이 가능하다.

[0007] 본 발명자들이 발명한 국내특허 출원번호 제10-2008-0137971호는 탄소나노섬유와 광촉매물질을 이용하여 광촉매 특성 즉 분해능력을 가지는 동시에 탄소나노섬유의 고유특성 즉 흡착능력을 갖게 되어 보다 우수한 정화기능을 갖는 광촉매활성을 갖는 복합탄소나노섬유제조방법 및 그 방법으로 제조된 복합탄소나노섬유를 개시하고 있는데, 보다 구체적으로는 "탄소나노섬유전구체 물질이 용해된 방사용액을 전기 방사하여 얻어진 탄소나노섬유전구체를 200 내지 350℃에서 안정화하여 내염화 섬유를 얻는 단계; 광촉매 졸 용액을 준비하는 단계; 상기 광촉매 졸 용액에 상기 내염화섬유를 침지시켜 코팅하는 단계; 및 상기 코팅된 내염화섬유를 건조한 후 탄화시키는 단계를 포함하는 광촉매 활성을 갖는 복합탄소나노섬유제조방법"을 기재하고 있다.

[0008] 그러나, 상기 특허에 개시된 복합탄소나노섬유제조방법으로 제조된 복합탄소나노섬유는 표면에 광촉매입자가 묻쳐서 불균일하게 형성될 뿐만 아니라 탄화과정에서 종래의 광촉매물질과 동일하게 태양광의 대부분을 차지하는 가시광선 영역에서 광촉매활성을 나타내지 못하는 문제점이 있었다.

- [0009] 다시 말해, TiO<sub>2</sub> 를 포함하여 광촉매는 다양한 장점에도 불구하고 TiO<sub>2</sub> 를 포함하여 대부분의 광촉매물질의 띠간격이 3.0 ~ 3.2 eV이상 이므로 이 띠간격을 극복하기 위해서는 385 nm 보다 짧은 자외선 영역의 빛이 필요하기 때문이다. 그러나 자외선 영역은 태양광의 5% 미만에 불과하므로 태양에너지를 효과적으로 이용하기 위해서는 태양광에서 높은 비중을 차지하는 가시광선 영역의 빛에서 반응할 수 있어야 하므로, 전이금속 도핑, 플라즈마 처리, 전자빔 조사, 비금속 도핑, 이온임플란트 등 다양한 개질방법과 함께 TiO<sub>2</sub>의 표면적을 넓혀서 반응효율을 좋게 하는 연구들이 많이 진행되고 있으나 아직 까지 효과적인 기술이 개발되지 않은 상태이다.
- [0010] 또한, Graphene은 전기적으로는 금속특성, 반도체 특성 함께 가지면서 비표면적이 넓은 평면구조로 이루어져 있어 투명전극, 전기화학분야 전극, 촉매지지체 등의 분야에서 최근 각광받고 있는 소재이다. Graphene은 형성하고 있는 layer의 개수에 따라 특성을 나타내게 되는데 multi-layer Graphene의 경우 반도체의 특성을 나타내며 금속이나 금속산화물과 결합 할 때에 나노크기의 결정을 형성하도록 도와주는 특성이 많이 보고되어 지고 있어 최근 광촉매지지체로 활용하는 연구가 많이 진행되고 있다. 하지만 순수한 Graphene을 제조하기 위해서는 높은 생산단가와 낮은 생산효율을 갖고 있어 Graphene 자체를 촉매지지체로 사용하기에는 큰 무리가 따른다.
- [0011] 따라서, 광촉매의 성능을 극대화하고 가시광선에서도 반응하는 새로운 광촉매물질에 대한 개발 필요성은 환경 기술 에너지 기술 신 물질 개발의 영역에서 절실히 요구되고 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0012] 본 발명자들은 이러한 문제점을 해결하기 위하여 연구 노력한 결과 뛰어난 전기적 성질과 더불어 높은 비표면적을 갖는 Graphene의 장점을 활용하여 가시광선에서도 반응하는 광촉매물질을 개발함으로써 본 발명을 완성하였다.
- [0013] 따라서, 본 발명의 목적은 가시광 영역의 빛을 흡수할 수 있어 자외선 영역뿐만 아니라 가시광선 영역에서도 높은 광촉매 활성을 보이므로, 야외의 태양광과 실내의 형광등 아래서도 높은 반응효율을 갖기 때문에 더욱 다양한 산업현장과 일상생활에서 사용될 수 있는 광촉매-그래핀-탄소나노섬유복합체 및 상기 복합체를 포함하는 필터를 제공하는 것이다.
- [0014] 본 발명의 다른 목적은 표면적이 커서 유기물의 담지량을 획기적으로 증가 시킬 수 있고, 그 기공의 깊이가 얕아 흡탈착 속도가 빠르므로 광촉매 활성의 반응속도가 증가될 수 있는 광촉매-그래핀-탄소나노섬유복합체 및 상기 복합체를 포함하는 필터를 제공하는 것이다.
- [0015] 본 발명의 또 다른 목적은 그래핀(Graphene)이 광촉매입자를 나노입자 크기로 복합체의 표면에 균일하게 분산시켜 고정할 뿐만 아니라 광촉매에서 이동하는 전자를 안정적으로 잡아주는 트랩역할을 수행하여 광촉매활성 효율이 증가될 수 있는 광촉매-그래핀-탄소나노섬유복합체 및 상기 복합체를 포함하는 필터를 제공하는 것이다.
- [0016] 본 발명의 또 다른 목적은 헤테로아том이 결합되어 용매에 분산도가 높은 그래핀을 방사용액에 첨가하여 그래핀 함유 탄소나노섬유를 제조함으로써 원가 및 제조공정의 단순화를 통해 제조비용을 낮출 수 있는 광촉매-그래핀-탄소나노섬유복합체 및 상기 복합체를 포함하는 필터를 제공하는 것이다.
- [0017] 본 발명의 목적들은 이상에서 언급한 목적들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0018] 상술된 본 발명의 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 그래핀을 포함하여 자외선 영역에서 갖는 정도의 높은 광촉매 활성을 가시광선 영역에서도 갖는 것을 특징으로 하는 광촉매-그래핀-탄소나노섬유복합체를 제공한다.
- [0019] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 광촉매-그래핀-탄소나노섬유복합체에 포함된 광촉매는 그래핀과의 상호작용을 통해 상기 복합체의 표면에 균일하게 분산되어 20 내지 50nm 크기의 결정들로 형성된다.
- [0020] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 광촉매-그래핀-탄소나노섬유복합체에 포함된 광촉매는 ZnO, WO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>,

TiO<sub>2</sub>로 구성된 그룹에서 선택되는 어느 하나이다.

- [0021] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 광촉매가 TiO<sub>2</sub>인 경우, 상기 복합체 표면에 형성된 TiO<sub>2</sub> 결정구조는 아나타제와 루틸의 결정 구조가 1:1의 분율로 혼재되어 있다.
- [0022] 바람직한 실시예에 있어서, 띠틈간격( $E_g > 3.0$  eV) 사이의 에너지를 가진 빛을 받았을 때 복합체내에 포함된 그래핀이 여기된 전자 또는 정공의 트랩 사이트(trap site)를 생성하여 전자-정공쌍의 재결합을 감소시킨다.
- [0023] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 광촉매-그래핀-탄소나노섬유복합체의 가시광선 하에서 30분경과 후 15 ppm Methylene blue 제거효율은 100%이고 재사용이 가능하다.
- [0024] 또한, 본 발명은 상술된 어느 한 항의 광촉매-그래핀-탄소나노섬유복합체를 포함하여 자외선 영역에서 갖는 정도의 높은 광촉매 활성을 가시광선 영역에서도 갖는 필터를 제공한다.
- [0025] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 필터는 공기청정기용 필터, 자동차 배기가스 정화용 필터, 정수용 필터를 포함한다.

**발명의 효과**

- [0026] 본 발명은 다음과 같은 우수한 효과를 갖는다.
- [0027] 먼저, 본 발명의 광촉매-그래핀-탄소나노섬유복합체 및 상기 복합체를 포함하는 필터는 가시광 영역의 빛을 흡수할 수 있어 자외선 영역뿐만 아니라 가시광선 영역에서도 높은 광촉매 활성을 보이므로, 야외의 태양광과 실내의 형광등 아래에서도 높은 반응효율을 갖기 때문에 더욱 다양한 산업현장과 일상생활에서 사용될 수 있다.
- [0028] 또한, 본 발명의 광촉매-그래핀-탄소나노섬유복합체 및 상기 복합체를 포함하는 필터는 표면적이 커서 유기물의 담지량을 획기적으로 증가 시킬 수 있고, 그 기공의 깊이가 얕아 흡탈착 속도가 빠르므로 광촉매 활성의 반응속도가 증가될 수 있다.
- [0029] 또한, 본 발명의 광촉매-그래핀-탄소나노섬유복합체 및 상기 복합체를 포함하는 필터에 의하면 그래핀이 광촉매 입자를 나노크기로 복합체의 표면에 균일하게 분산시켜 고정할 뿐만 아니라 광촉매에서 이동하는 전자를 안정적으로 잡아주는 트랩역할을 수행하여 광촉매활성 효율이 증가될 수 있다

**도면의 간단한 설명**

- [0030] 도 1은 본 발명의 광촉매-그래핀-탄소나노섬유복합체 중 이산화티탄-그래핀-탄소나노섬유복합체(TiO<sub>2</sub>-graphene/CNF)의 일 실시예 및 다른 비교 광촉매에 대한 제조공정이 도시된 흐름도,
- 도 2는 그래핀의 X선 광전자 분광법 (XPS) 스펙트럼의 전체영역 스캔 (XPS Survey) 그래프
- 도 3 중 (a)는 TiO<sub>2</sub>/CNF의 전자현미경사진, (b)는 도 1의 제조공정에 따라 graphene/CNF에 TiO<sub>2</sub>가 코팅되어 형성된 본 발명의 광촉매-그래핀-탄소나노섬유복합체의 일 실시예인 TiO<sub>2</sub>-graphene/CNF 복합체의 전자현미경 사진,
- 도 4 중 (a)는 본 발명의 광촉매-그래핀-탄소나노섬유복합체의 일 실시예인 TiO<sub>2</sub>-Graphene/CNF 복합체의 투과전자현미경 사진(TEM), (b)는 TiO<sub>2</sub>-Graphene/CNF 복합체의 표면에 존재하는 나노입자의 제한시야 전자회절법(SAED) 결과사진, (c)는 TiO<sub>2</sub>-Graphene/CNF 복합체의 에너지 분산형 X선 분광기의 원소별 Mapping 사진,
- 도 5 중 (a)는 본 발명의 광촉매-그래핀-탄소나노섬유복합체의 일 실시예인 TiO<sub>2</sub>-Graphene/CNF 복합체의 X선 회절 패턴 그래프, (b)는 TiO<sub>2</sub>-CNF의 X선 회절 패턴 그래프,
- 도 6은 본 발명의 광촉매-그래핀-탄소나노섬유복합체의 일 실시예인 TiO<sub>2</sub>-Graphene/CNF 복합체의 Raman spectrum 그래프,

도 7은 본 발명의 광촉매-그래핀-탄소나노섬유복합체의 일 실시예인 TiO<sub>2</sub>- Graphene/CNF 복합체의 X선 광전자 분광법 (XPS) 스펙트럼의 전체영역 스캔 (XPS Survey) 그래프,

도 8 중 (a)는 TiO<sub>2</sub>-Graphene의 X선 광전자 분광법 (XPS)에 의해 Ti2p의 피크를 분리한 결과를 나타내는 그래프, (b)는 본 발명의 광촉매-그래핀-탄소나노섬유복합체의 일 실시예인 TiO<sub>2</sub>-Graphene/CNF 복합체의 X선 광전자 분광법 (XPS)에 의해 Ti2p의 피크를 분리한 결과를 나타내는 그래프,

도 9는 본 발명의 광촉매-그래핀-탄소나노섬유복합체의 일 실시예인 TiO<sub>2</sub>-Graphene/CNF 복합체 및 비교예물질들의 가시광선 조사시간에 따른 15ppm Methylene blue 용액의 농도 변화를 UV-Vis 분광 광도기로 분석한 그래프,

도 10은 본 발명의 광촉매-그래핀-탄소나노섬유복합체의 일 실시예인 TiO<sub>2</sub>-Graphene/CNF 복합체의 가시광선 조사 하에서 연속 사용에 따른 15ppm methylene blue 용액의 분해성능을 나타낸 그래프.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0031] 본 발명에서 사용되는 용어는 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어를 선택하였으나, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있는데 이 경우에는 단순한 용어의 명칭이 아닌 발명의 상세한 설명 부분에 기재되거나 사용된 의미를 고려하여 그 의미가 파악되어야 할 것이다.

[0032] 이하, 첨부한 도면 및 바람직한 실시예들을 참조하여 본 발명의 기술적 구성을 상세하게 설명한다.

[0033] 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화 될 수도 있다. 명세서 전체에 걸쳐 본 발명을 설명하기 위해 사용되는 동일한 참조번호는 동일한 구성요소를 나타낸다.

[0034] 본 발명의 제1 기술적 특징은 그래핀(Graphene)을 포함하고 복합체 표면에 20~50 nm의 나노입자 광촉매 입자가 균일하게 분산 형성되어 자외선 영역에서 갖는 정도의 높은 광촉매 활성을 가시광선 영역에서도 갖는 것을 특징으로 하는 광촉매-그래핀-탄소나노섬유복합체에 있다.

[0035] 여기서, 본 발명의 광촉매-그래핀-탄소나노섬유복합체에 포함된 광촉매는 상술된 바와 같이 나노입자 크기 즉 100nm 미만의 입자크기를 갖도록 상기 복합체의 표면에 균일하게 분산되어 형성되는데, 특히 그래핀과의 상호작용을 통해 20 내지 50nm 크기의 결정들로 형성될 수 있다. 즉, 광촉매-그래핀-탄소나노섬유복합체에 포함된 그래핀이 광촉매를 고정시키고 높은 온도의 열처리를 통해 제조된 탄소나노섬유복합체의 표면에 광촉매가 나노입자 크기를 갖도록 하면서 고르게 잘 분산되도록 하기 때문이다. 이와 같이 광촉매가 복합체 표면에 균일하게 형성되면 접촉면적이 상대적으로 증가되어 광촉매의 활성을 증가시킬 수 있을 뿐만 아니라, 광촉매입자가 나노크기로 형성되면 양자크기효과로 인해 나노크기보다 큰 입자로 형성된 광촉매의 일반적인 밴드갭 보다 낮은 에너지를 갖는 가시광선에서도 광촉매반응을 보일 수 있다.

[0036] 또한, 광촉매-그래핀-탄소나노섬유복합체가 빛을 받으면 광촉매의 가전대 전자가 전도도로 이동을 하면서 전자와 정공이 형성되는데 이때, 복합체에 포함된 그래핀 입자가 다층 그래핀(multi-layer Graphene )이면 그자체로서 반도체의 특성을 지니기 때문에 띠틈간격을 줄여주고 전자를 안정적으로 잡아주는 트랩역할을 하여 띠틈간격( $E_g > 3.0$  eV) 사이의 에너지를 가진 빛을 받았을 때도 전자-정공쌍의 재결합을 감소시키는 역할을 함으로써 광촉매 활성이 증가시키게 되므로 자외선 영역뿐만 아니라 가시광선 영역에서도 높은 광촉매 활성을 보이게 되는 것이다.

[0037] 또한, 본 발명의 광촉매-그래핀-탄소나노섬유복합체에 포함된 광촉매는 금속산화물로서, 반도체성 금속물질 그룹 즉 ZnO, WO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, CdS의 그룹에서 선택되는 어느 하나일 수 있는데, 비용대비 효과면에서 TiO<sub>2</sub>인 것이 바람직할 수 있다.

[0038] 또한, 본 발명의 광촉매-그래핀-탄소나노섬유복합체에 포함된 광촉매가 TiO<sub>2</sub>인 경우, 바람직하게는 복합체 표면에 형성된 TiO<sub>2</sub> 결정구조는 아나타제와 루틸의 결정 구조가 1:1의 비율로 혼재된다.

[0039] 이와 같은 구성을 갖는 본 발명의 광촉매-그래핀-탄소나노섬유복합체는 가시광선 하에서 30분경과 후 15 ppm Methylene blue 제거효율이 100%이며 재사용이 가능할 뿐만 아니라, 다음 특성들에 의해 가시광선 영역에서 광촉매 활성의 시너지 효과를 기대할 수 있다.

[0040] (1) 그래핀 : 광촉매와 결합하여 광촉매 입자가 탄소나노섬유복합체 표면에 균일하게 분산하여 나노크기로 형성

되도록 도와주어 광촉매 활성의 효율을 증가시키고, 특히 다층 그래핀인 경우 띠틈간격을 좁혀주고 광여기 반응시에 형성된 전자를 잡아주는 Trap 역할을 수행하여 전자와 정공의 지속시간을 증가를 가져오으로써 광촉매활성이 증가되어 자외선 영역뿐만 아니라 가시광선 영역에서도 높은 광촉매 활성을 보이게 된다.

- [0041] (2) : 나노크기의 광촉매 입자 : 나노크기로 탄소나노섬유복합체 표면에 균일하게 형성된 광촉매입자가 양자크기효과로 인해 나노크기보다 큰 입자로 형성된 광촉매의 일반적인 밴드갭 보다 낮은 에너지를 갖는 가시광선에서도 광촉매반응을 보일 수 있다.
- [0042] (3) 탄소나노섬유 : 광촉매-그래핀-탄소나노섬유 복합체의 지지체로 사용되는 탄소나노섬유는 표면적이 커서 유기물의 담지량을 획기적으로 증가 시킬 수 있고, 그 기공의 깊이가 얕아 흡탈착 속도가 빠르므로 광촉매 활성의 반응속도가 증가된다.
- [0043] 다음으로, 본 발명의 제2 기술적 특징은 헤테로아톰이 결합되어 용매에 분산도가 높은 그래핀과 탄소섬유전구체를 분산시켜 얻어진 방사용액을 전기방사하고 안정화하여 얻어진 그래핀함유 내염화섬유를 광촉매 졸 용액에 침지시킨 후 탄화하는 과정을 통해 우수한 광촉매효율을 갖는 광촉매-그래핀-탄소나노섬유복합체를 저렴하고 간단하게 제조하는데 있다.
- [0044] 따라서, 본 발명의 광촉매-그래핀-탄소나노섬유복합체 제조방법은 탄소나노섬유전구체물질 및 그래핀을 용해시켜 그래핀함유방사용액을 제조하는 단계; 상기 방사용액을 전기 방사하여 그래핀함유 전구체섬유를 제조하는 단계; 상기 전구체섬유를 200 내지 300℃에서 안정화하여 그래핀함유 내염화섬유를 제조하는 단계; 광촉매 졸 용액을 준비하는 단계; 상기 광촉매 졸 용액에 상기 그래핀함유 내염화섬유를 침지시켜 코팅하는 단계; 및 상기 코팅된 내염화섬유를 건조한 후 탄화시키는 단계를 포함한다.
- [0045] 여기서, 그래핀함유방사용액은 상기 탄소나노섬유전구체물질에 대해 그래핀을 1 내지 20중량%로 포함하는 것이 바람직하다.
- [0046] 상기 그래핀함유방사용액은 그래핀을 DMF에 초음파를 이용해 분산시키는 단계 및 상기 분산 용액에 PAN을 용해시키는 단계를 포함하여 제조되는 것이 바람직하다.
- [0047] 코팅하는 단계는 광촉매 졸용액에 내염화섬유를 1~3시간 동안 침지시켜 수행되고, 탄화시키는 단계는 800 ~ 1000℃까지 가온하여 수행되는데, 이와 같은 열처리 공정을 통해 광촉매가 표면에 균일하게 분산되어 형성된 광촉매-그래핀-탄소나노섬유 복합체를 제조하는 것이다.
- [0048] 한편, 탄소나노섬유전구체 물질은 폴리 아크릴로 니트릴(polyacrylo nitrile, PAN), 폴리이미드(polyimide), 폴리벤조이미다졸(polybenz imidazole, PBI), 피치로 구성된 그룹에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 예를 들어, 폴리 아크릴로 니트릴을 사용하는 경우 섬유성형용 폴리아크릴나이트릴 (PAN, 분자량=160,000)은 100% 순중합체 (homopolymer) 뿐 아니라 5-15%의 공중합체 (copolymer)를 함유한 개질된 아크릴을 사용할 수 있는데, 공중합체의 조성으로는 이타콘산 (itaconic acid)나 메틸아크릴레이트 (methylacrylate, MA)등을 공중합 물질로 사용할 수 있다.
- [0049] 본 발명의 제3 기술적 특징은 가시광 영역의 빛을 흡수할 수 있어 자외선 영역뿐만 아니라 가시광선 영역에서도 높은 광촉매 활성을 보이므로, 야외의 태양광과 실내의 형광등 아래서도 높은 반응효율을 갖는 필터에 있다.
- [0050] 따라서, 본 발명은 상술된 어느 하나의 광촉매-그래핀-탄소나노섬유복합체를 포함하여 자외선 영역에서 갖는 정도의 높은 광촉매 활성을 가시광선 영역에서도 갖는 필터를 제공하는데, 본 발명의 필터는 유해가스의 흡착 및 분해 기능을 가진 공기청정기용 필터, 자동차용 배기가스 정화 필터 등에 널리 이용될 수 있으며, 폐수처리, 수중의 오염물질 및 색소를 분해할 수 있어 정수용으로도 널리 사용될 수 있다. 특히 자외선 영역에서만 광촉매 활성을 보여 제한된 사용범위를 갖던 종래의 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 대신하여 야외의 태양광과 실내의 형광등 아래서도 높은 반응효율을 갖기 때문에 더욱 다양한 산업현장과 일상생활에서 사용될 수 있다.
- [0051] 실시예
- [0052] 도 1에 도시된 제조방법에 따라 다음과 같이 이산화티탄-그래핀-탄소나노섬유복합체(TiO<sub>2</sub>-Graphene/CNF 복합체)를 제조하였다.
- [0053] 1. Graphene/PAN 내염화섬유 제조

[0054] 그래핀(Graphene)은 XG Science에서 xGNP-C 750 등급을 구입하였고 PAN은 150,000의 분자량을 갖는 시약을 구입하여 정제 없이 사용하였다.

[0055] 그래핀을 DMF (N,N-dimethylformamide)에 초음파를 이용해 분산시킨 후, 여기에 PAN을 용해시켜 그래핀함유방사용액을 제조하였다. 여기서, 그래핀은 탄소나노섬유전구체인 PAN의 3 wt% 중량비를 사용하였다. 제조된 그래핀함유방사용액을 정전방사 방법을 이용해서 그래핀함유 전구체섬유인 나노섬유로 구성된 부직포 웹을 제조하였다. 이때의 정전방사 장치는 노즐과 콜렉터에 각각 25 kV(20~30 kV 범위에서 가변 가능)의 인가전압을 가하고, 방사구급과 콜렉터간의 거리는 10~30 cm 정도로 필요에 따라 가변 시켰다.

[0056] 전기방사하여 얻은 방사 섬유(부직포 웹) 즉 그래핀함유 전구체섬유를 열풍순환로를 사용하여 압축공기를 분당 5-20 mL의 유속으로 공급하고, 분당 1 °C의 승온 속도로 250 °C에서 1시간 유지하여 안정화함으로써 그래핀/PAN 내염화섬유를 얻었다.

[0057] 2. 이산화티탄-그래핀-탄소나노섬유복합체(TiO<sub>2</sub>-Graphene/CNF 복합체)의 제조

[0058] TiO<sub>2</sub> 졸 용액은 STREMCHEMICALS의 98%의 제품인 titanium *n*-butoxide (Ti(O<sup>n</sup>Bu)<sub>4</sub>, 에탄올(Ethyl alcohol)과 톨루엔(Toluene)을 구입하여 다음과 같이 제조하였다. 먼저 1:1/v:v의 비율을 갖는 에탄올과 톨루엔에 titanium *n*-butoxide를 혼합하여 TiO<sub>2</sub> 졸 용액을 완성하였다.

[0059] 이렇게 제조된 TiO<sub>2</sub> 졸 용액에 그래핀/PAN 내염화섬유를 1 시간 침지 코팅한 후, 미반응 titanium *n*-butoxide를 제거하고 세척한 다음 공기 중에서 건조시킨 후 분당 5 °C의 승온 속도로 800 °C로 열처리하여 TiO<sub>2</sub>-Graphene/CNF 복합체를 제조하였다.

[0060] 비교예 1

[0061] 도 1에 도시된 제조방법에 따라 TiO<sub>2</sub>/CNF를 제조하였다.

[0062] 비교예 2

[0063] 도 2에 도시된 제조방법에 따라 CNF를 제조하였다.

[0064] 비교예 3

[0065] 도 2에 도시된 제조방법에 따라 graphene/CNF를 제조하였다.

[0066] 실험예 1 : 그래핀의 물성 분석

[0067] 그래핀의 물성을 분석하기 위해 Mettler 방법으로 원소분석하여 그 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

[0068]

	원소분석			
	C	H	N	O
그래핀	88.68	0.79	1.11	7.95

[0069] 표 1로부터, 질소 및 산소의 함량이 비교적 높음을 알 수 있었다. 즉 헤테로아tom의 함량이 비교적 높은 그래핀이므로 유기용매에 잘 분사됨을 예상할 수 있다.

[0070] 또한, 그래핀의 표면과 계면의 구성 원소 및 화학적 결합상태를 알아보기 위해 표면 분석으로서 X-선광전자 분광법을 수행하고 그 결과 도 2에 도시하였다. 도 2에 도시된 바와 같이, 원소의 확인을 위해 전 에너지 영역을

wide scan (0~1100 eV)한 결과 뚜렷하게 탄소 및 산소원자가 보여 지고 질소 원자가 약하게 나타났다. X선 광전자 분광법 (XPS) 스펙트럼의 전체영역 스캔 (XPS Survey)을 기초로 하여 그래핀 표면에서 나오는 광전자 피크의 면적을 통해 C1s (285 eV), N 1s (400 eV), O 1s (533 eV)의 원소 조성비를 표 2에 나타내었다.

표 2

Sample	O/C	원소조성비 (Atomic %)		
		C	O	N
그래핀	0.06	93.29	5.90	0.81

[0071]

[0072]

실험예 2 : 외관 전자현미경 관찰

[0073]

비교예1에서 얻어진 TiO<sub>2</sub>/CNF 및 실시예에서 얻어진 TiO<sub>2</sub>-Graphene/CNF 복합체를 100nm 스케일에서 전자현미경으로 관찰하고 그 결과 SEM 사진을 도 3에 도시하였다.

[0074]

도 3(a)에 도시된 바와 같이 TiO<sub>2</sub>/CNF는 TiO<sub>2</sub> 입자들이 뭉쳐 약 100 nm 이상의 큰 입자들이 표면에 형성되어 존재함을 확인할 수 있다. 반면, 실시예에서 얻어진 TiO<sub>2</sub>-Graphene/CNF 복합체는 도 3(b)에 도시된 바와 같이 약 30nm의 크기를 갖는 TiO<sub>2</sub> 입자들이 복합체 표면에 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있다. 이와 같이 도 3(b)의 SEM 사진은 광촉매와 같은 금속산화물을 탄소나노섬유 표면에 형성시킬 때 탄소나노섬유에 그래핀이 포함되면, 포함된 그래핀의 영향을 받아 즉 그래핀과 금속옥사이드의 상호작용을 통해 나노크기의 TiO<sub>2</sub> 입자가 탄소나노섬유 복합체 표면에 균일하게 잘 분산되었음을 보여준다.

[0075]

실험예 3 : 이산화티탄-그래핀-탄소나노섬유복합체(TiO<sub>2</sub>-Graphene/CNF 복합체)의 구조분석

[0076]

실시예에서 얻어진 이산화티탄-그래핀-탄소나노섬유복합체(TiO<sub>2</sub>-Graphene /CNF 복합체)의 구조를 분석하기 위해 다음과 같은 실험을 수행하고, 그 결과를 도 4 내지 도 6 및 표3에 나타내었다.

[0077]

1. 투과전자현미경(TEM)으로 관찰

[0078]

투과전자현미경(TEM)으로 관찰하고 그 결과 사진을 도 4의 (a)에 나타내었다.

[0079]

TiO<sub>2</sub>-Graphene/CNF 복합체의 투과전자현미경 (TEM) 사진이 도시된 도 4(a)로부터 평균 30 nm 크기의 결정들이 탄소나노섬유 복합체 표면에 잘 분산되어있음을 확인할 수 있었다.

[0080]

2. 물질의 내부구조 확인

[0081]

물질 내부구조를 알기위해 TiO<sub>2</sub>-Graphene/CNF 복합체 표면에 존재하는 나노 입자의 제한시야 전자회절법 (SAED)을 수행하고, 그 결과사진을 도 4(b)에 나타내었고, 특정 영역 내에 있는 원소들의 분포를 (Mapping) 분석한 후 그 결과사진을 도 4(c)에 나타내었다.

[0082]

도 4(b)에 도시된 바와 같이 회절패턴으로 (110), (211), (101) 형태의 초격자 회절점이 나타나고 있으므로 이를 통해 TiO<sub>2</sub> 나노입자의 루틸 (Rutile) 결정성 회절패턴을 확인하였다.

[0083]

또한, 도 4(c)로부터 C, Ti, O 원소들이 확인되었으며 Ti와 O의 분산 분포가 유사하여 나노결정에 집중적으로 겹쳐 분포하는 것으로부터 이 결정이 TiO<sub>2</sub>임을 알 수 있었다.

[0084]

3. 그래핀에 의한 TiO<sub>2</sub> 결정도 확인

[0085]

그래핀에 의한 TiO<sub>2</sub> 결정도를 알아보기 위해 TiO<sub>2</sub>-Graphene/CNF 복합체와 TiO<sub>2</sub>-CNF를 X선 회절분석하고 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0086] 도 5(a)에 도시된 바와 같이 TiO<sub>2</sub>-Graphene/CNF 복합체의 경우,  $\theta = 23^\circ$  를 중심으로 결정성이 낮은 탄소를 나타내는 폭이 넓은 피크와 아나타제( $2\theta = 25^\circ$ ), 루틸( $2\theta = 28, 36.02, 41.27, 54.38, 56.62^\circ$ )의 두 가지 TiO<sub>2</sub> 결정성 피크가 관찰되었다. 또한 아나타제와 루틸의 결정 구조가 거의 1:1의 분율로 혼재되어 있었다.

[0087] 반면, 도 5(b)에 도시된 바와 같이 TiO<sub>2</sub>-CNF는 아나타제와 루틸의 결정 구조가 1:4로 이루어져 있음을 확인할 수 있었다.

[0088] 이러한 실험결과는 탄소나노섬유에 포함된 그래핀이 TiO<sub>2</sub> 입자 및 분자의 이동을 방해함으로써 고온에서 TiO<sub>2</sub>가 응집하는 현상을 방지하여 입자 크기의 증가 및 아나타제에서 루틸로의 상전이를 억제하는 역할을 하는 것으로 예측될 수 있다.

[0089] 4. Raman spectrum을 분석

[0090] 또한, TiO<sub>2</sub>-Graphene/CNF 복합체를 Raman spectrum으로 분석하고 그 결과를 도 6에 도시하였다.

[0091] 도 6에 도시된 바와 같이 1360cm<sup>-1</sup> 과 1580cm<sup>-1</sup> 에서 각각 탄소의 D-band 와 G-band가 관찰되었고, TiO<sub>2</sub>상에서 루틸을 나타내는 143, 256, 431, 612 cm<sup>-1</sup> 4개의 피크와 144cm<sup>-1</sup>에서 아나타제 결정을 나타내는 피크가 확인되었다.

[0092] 5. 표면과 계면의 구성 원소 및 화학적 결합상태 확인

[0093] TiO<sub>2</sub>-Graphene/CNF 복합체의 표면과 계면의 구성 원소 및 화학적 결합상태를 알아보기 위해 표면 분석으로서 X-선광전자 분광법을 이용하였다. 원소의 확인을 위해 전 에너지 영역 wide scan (0~1100 eV)을 하였고 그 결과 사진을 도 7에 도시하였다. 또한, TiO<sub>2</sub>-Graphene/CNF 복합체 표면에서 나오는 광전자 피크의 면적을 통해 C1s (285V), N 1s (400eV), O 1s (530eV), Ti2p (459eV)의 원소 조성비를 분석하고, 그 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3

Sample	원소조성비 (Atomic %)			
	C	O	N	Ti
Graphene-TiO <sub>2</sub> /CNF	47.5	36.0	2.78	13.7

[0095] 6. XPS에 의한 Ti 피크 분리

[0096] XPS를 이용해 TiO<sub>2</sub>-CNF 및 TiO<sub>2</sub>-Graphene/CNF 복합체의 Ti 피크를 분리하고 그 결과를 각각 도 8(a) 및 도 8(b)에 도시하였다.

[0097] 도 8(a)에 도시된 바와 같이, Ti<sup>4+</sup>의 Ti2p<sub>1/2</sub>와 Ti2p<sub>3/2</sub> 에 해당하는 459.62와 465.23 eV 결합에너지에서 피크들이 관찰되었지만, TiO<sub>2</sub>-Graphene/CNF 복합체의 경우 도 8(b)에 도시된 바와 같이 Ti<sup>4+</sup> 뿐만 아니라 461.90과 458.58 eV에서 Ti<sup>3+</sup>의 Ti2p<sub>1/2</sub>와 Ti2p<sub>3/2</sub> 피크들이 동시에 관찰되었다.

[0098] 이러한 실험결과는 그래핀을 포함하는 TiO<sub>2</sub>-Graphene/CNF 복합체에서 TiO<sub>2</sub> 표면의 Ti 산화상태가 변화되었음을 보여주는데, 이와 같이 변화된 Ti 산화상태 특히 Ti<sup>3+</sup>는 광 여기에 의해 발생된 carrier들의 trap으로 작용하여 전자(e<sup>-</sup>)와 정공(h<sup>+</sup>)의 재결합율을 감소시키고 결론적으로 광활성을 촉진할 것으로 예측되었다.

[0099] 실험예 4 : 이산화티탄-그래핀-탄소나노섬유복합체(TiO<sub>2</sub>-Graphene/CNF 복합체)의 비표면적 측정

[0100] 실시예에서 제조된 이산화티탄-그래핀-탄소나노섬유복합체(TiO<sub>2</sub>-Graphene /CNF 복합체)의 비표면적 값의 평가를 위해 비교예1 내지 3에서 얻어진 비교광촉매들과 함께 총 4종류의 시료 (TiO<sub>2</sub>-Graphene /CNF 복합체, TiO<sub>2</sub>/CNF, Graphene/CNF, CNF)를 준비하여 비표면적을 측정하고 그 결과를 표 4에 나타내었다.

표 4

[0101]

	TiO <sub>2</sub> - Graphene/CNF	Graphene/CNF	TiO <sub>2</sub> -CNF	CNF
BET Surface area (m <sup>2</sup> /g)	434	447	361	405
Total pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	0.235	0.177	0.149	0.183
Average pore diameter (nm)	2.17	1.58	1.60	1.81

[0102] 표 4로부터, TiO<sub>2</sub>-Graphene/CNF 복합체, Graphene/CNF, TiO<sub>2</sub>-CNF, CNF는 각각 434, 447, 361, 405 m<sup>2</sup>/g 의 비표면적 값을 나타내었음을 알 수 있다. TiO<sub>2</sub>-CNF의 경우 TiO<sub>2</sub> 입자들의 결정크기가 커지고 (110 nm) 결정의 분산을 막아 CNF의 비표면적을 줄이는 결과를 보여준다. 그 결과, 높은 비표면적을 갖는 TiO<sub>2</sub>-Graphene/CNF 복합체가 낮은 비표면적(409.63 m<sup>2</sup>/g)을 갖는 TiO<sub>2</sub>-CNF 복합체보다 유기 오염물질을 저장할 수 있어 큰 용량과 흡탈착 속도가 빨라지므로 광촉매 활성도가 증가될 수 있음을 보여준다. 또한, Graphene/CNF는 광촉매 효과보다는 다공구조의 흡착성만을 이용한 유기물 제거이므로 흡착이 완결되면 정화능력이 급격히 떨어지는 단점이 있게 된다.

[0103] 한편 TiO<sub>2</sub>-Graphene/CNF 복합체의 경우 Graphene/CNF와 비슷한 비표면적을 지니는 것을 알 수 있지만 후술하는 MB 광분해 실험에서 광분해능력은 월등하게 앞서는 것을 알 수 있다. 이는 본 발명의 광촉매-그래핀-탄소나노섬유복합체가 기공의 흡착특성을 이용해 MB를 흡착하는 동시에 TiO<sub>2</sub> 광촉매활성으로 MB를 제거하는 다공성 광촉매 복합체의 특성을 동시에 보이는 것을 알 수 있다. 또한 자외선 영역에서만 반응하는 기존 광촉매와는 달리 그래핀이 도입됨으로써 TiO<sub>2</sub>의 띠틈격 사이에 새로운 트랩 사이트 (trap site)를 만들어 전자와 정공의 유지시간을 증가시킴으로써 낮은 에너지 영역인 가시광선에서도 뛰어난 광촉매 활성을 보였음을 확인할 수 있다.

[0104] 실험예 5 : 이산화티탄-그래핀-탄소나노섬유복합체(TiO<sub>2</sub>-Graphene/CNF 복합체)의 가시광선 광활성 평가

[0105] 실시예에서 제조된 이산화티탄-그래핀-탄소나노섬유복합체(TiO<sub>2</sub>-Graphene /CNF 복합체)의 가시광선 광활성 평가를 위해 비교예1 내지 3에서 얻어진 비교광촉매들과 함께 총 4종류의 시료 (TiO<sub>2</sub>-Graphene /CNF 복합체, TiO<sub>2</sub>/CNF, Graphene/CNF, CNF)를 준비하여 다음과 같이 실험을 수행하고, 그 결과를 도 10에 나타내었다.

[0106] 메틸렌 블루(Methylene blue, MB) 염료를 15ppm의 농도로 용액을 제조하여 각각의 농도에 따른 광촉매 활성을 평가하였다. 제조된 용액 100 mL와 파우더상태로 준비된 시료 0.1 g을 비이커에 넣고 광원을 조사하여 염료 분해 성능을 관찰하였다. 광촉매활성 분해능력 평가를 위해 사용된 광원은 Visible light (13W, 400~800nm, FRX13EX-D)를 광원으로 사용하여 실험을 진행하였다.

[0107] 반응 후 MB의 농도 변화를 확인하기 위해 30분 간격으로 3 mL의 반응 용액을 채취하였고, TiO<sub>2</sub> 입자가 혼합되지 않은 순수한 용액을 얻기 위하여 0.45 μm (Millipore millex filter) 여과막을 사용하여 용액을 분리하였다. UV-Vis 분광기로 반응 시간에 따른 MB의 농도를 측정하였다.

[0108] 도 9는 가시광선 영역에서의 총 4개의 시료에 대한 MB 광분해도와 광분해 반응 속도를 그래프로 나타낸 것인데, 도 9에 도시된 15 ppm MB제거 효율을 아래 표5에 정리하여 나타내었다.

표 5

	TiO <sub>2</sub> - Graphene/CNF	Graphene/CNF	TiO <sub>2</sub> -CNF	CNF
M.B 제거효율* (30분 후)	100 %	31.3 %	31.3 %	18.7 %
M.B 제거효율* (180분 후)	100 %	35.0 %	35.5 %	21.3 %

[0109]

[0110]

[0111]

[0112]

[0113]

[0114]

[0115]

[0116]

[0117]

[0118]

$$* \text{ MB 제거효율} = \frac{(\text{초기농도} - x \text{분 후 농도})}{\text{초기농도}} \times 100$$

MB 분해 효율은 본 발명의 TiO<sub>2</sub>-Graphene/CNF 복합체가 가장 높은 제거효율을 보였다. 즉 TiO<sub>2</sub>-Graphene/CNF 복합체는 가시광선 하에서 30분 만에 100%의 MB 제거효율을 보였으나, Graphene/CNF와 TiO<sub>2</sub>-CNF의 경우에는 180분 후에도 약 35%의 낮은 분해효율을 보였고 CNF의 경우에는 가장 낮은 21.3%의 분해효율을 보였기 때문이다.

이러한 실험결과는 본 발명의 TiO<sub>2</sub>-Graphene/CNF 복합체가 다른 광촉매복합체들과 달리 낮은 에너지를 갖는 가시광선에서도 높은 광촉매활성 효율을 나타내는 것을 보여준다.

이와 같이 본 발명의 TiO<sub>2</sub>-Graphene/CNF 복합체가 가시광선에서도 높은 광촉매활성 효율을 나타내는 이유는 그래핀의 영향으로 나노사이즈의 광촉매 입자(실시예의 경우 TiO<sub>2</sub> particle)가 광촉매 복합체 표면에 균일하게 형성되어 오염물질과의 접촉면적이 상대적으로 증가하게 되고, 다층 그래핀(multi-layer Graphene)은 그자체로서 반도체의 특성을 지니기 때문에 띠 간격을 줄여줌과 동시에 광촉매반응에 의해 여기된 광촉매( 실시예의 경우 TiO<sub>2</sub>)의 전자를 잡아주는 acceptor 역할을 하여 전자와 정공의 지속시간을 증가시켜 광촉매 활성이 증가되게 되기 때문인 것을 예측된다.

실험예 6 : 이산화티탄-그래핀-탄소나노섬유복합체(TiO<sub>2</sub>-Graphene/CNF 복합체)의 광활성 반응 반복실험

실시예에서 제조된 TiO<sub>2</sub>-Graphene/CNF 복합체를 광활성 반응 실험을 진행한 결과 일반적으로 광활성 평가에 적용되는 MB 농도보다 높은 15ppm을 적용하였음에도 불구하고 TiO<sub>2</sub>-Graphene/CNF 복합체의 경우 30분 만에 15ppm의 MB가 모두 제거됨을 상술된 실험예4를 통해 확인하였다. 이에 광촉매활성 반복실험을 실시하고 그 결과를 도 10에 도시하였다. 본 실험에서는 가시광선을 광원으로 사용하였고 15ppm의 MB 100 ml를 제조한 후 0.1g의 광촉매 복합체 파우더를 비이커에 넣고 광원을 조사하였다. 첫 번째 cycle에서 MB 가 100% 제거 되었을 때 MB를 추가하여 농도 15 ppm으로 맞춘 후 다음 가시광선을 조사하여 분해 실험을 반복하였다.

도 10에 도시된 바와 같이 본 발명의 TiO<sub>2</sub>-Graphene/CNF 복합체는 4cycle까지 15ppm 의 MB를 100% 모두 제거하였고 5 cycle에서 광촉매활성이 약간 저하됨을 확인할 수 있었다.

이와 같은 실험결과들로부터 본 발명의 실시예에서 얻어진 TiO<sub>2</sub>-Graphene /CNF 복합체를 구성하는 각 구성요소가 하기 표 6에 기재된 역할을 수행하는 것을 예측할 수 있다.

표 6

	TiO <sub>2</sub> -Graphene/CNF 복합체
Graphene	<ul style="list-style-type: none"> <li>• TiO<sub>2</sub>와 결합하여 나노크기의 TiO<sub>2</sub> 파티클을 균일하게 분산하도록 도와주어 광촉매 활성의 효율을 증가시킴.</li> <li>• Graphene은 반도체와 같은 특성을 지니서 TiO<sub>2</sub>의 띠간격을 좁혀주고 광여기 반응 시에 형성된 전자를 잡아주는 Trap 역할을 수행하여 전자와 정공의 지속시간을 증가시켜 가시광선에서도 높은 광촉매 활성을 띤다.</li> </ul>

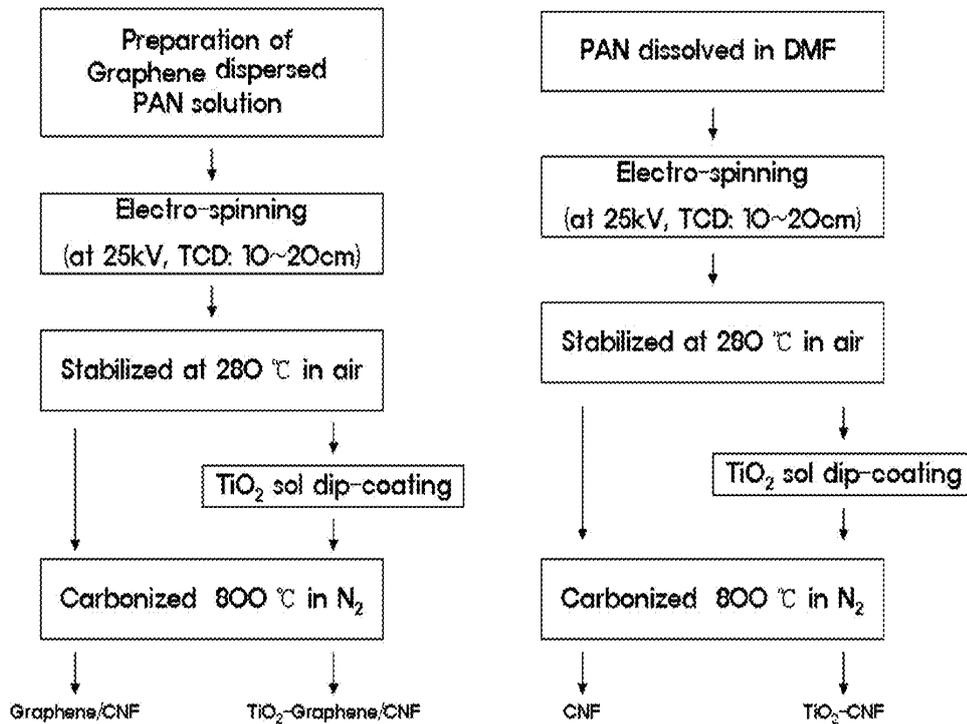
Nano size TiO <sub>2</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>· 일정한 띠틈간격 이상의 에너지를 가진 빛을 받았을 때 전자와 정공이 생성되고, 이 전자-정공쌍을 통해 여러 가지 유기물의 산화와 같은 반응들이 일어남</li> <li>· 나노크기의 TiO<sub>2</sub>는 양자크기효과로 인해 일반적인 TiO<sub>2</sub>의 밴드갭(3.2eV)보다 낮은 에너지를 갖는 가시광선에서도 광촉매반응을 보임.</li> </ul>
CNF	높은 비표면적을 통해 유기물의 담지량 증가 및 흡탈착 속도가 빨라지므로 광촉매 활성의 반응속도가 증가하게 됨

[0119] 구체적 실시예로 개시하지는 않지만 광촉매로 이산화티탄(TiO<sub>2</sub>)이 아닌 ZnO, WO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CdS를 포함하는 본 발명의 광촉매-그래핀-탄소나노입자복합체는 금속이온의 도핑으로 인해 쇼트키장벽을 낮추어 가시광선에서 광촉매 활성을 갖는 Ag-TiO<sub>2</sub>/CNF 보다 높은 가시광선 광촉매 효과를 갖는 것을 알 수 있었다.

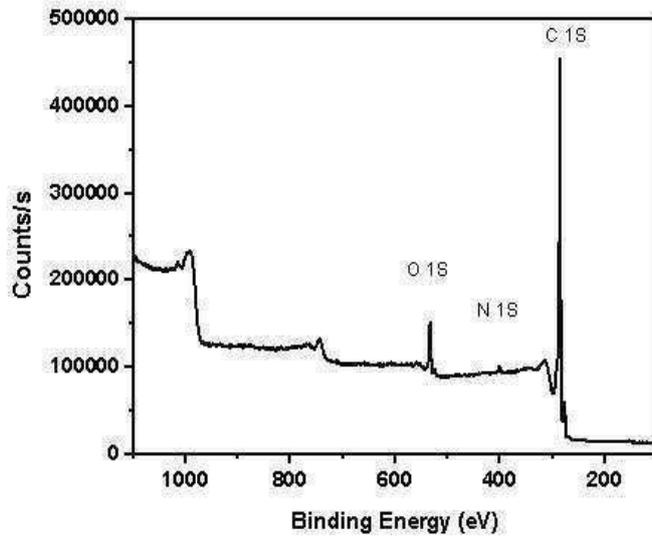
[0120] 본 발명은 이상에서 살펴본 바와 같이 바람직한 실시 예를 들어 도시하고 설명하였으나, 상기한 실시 예에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변경과 수정이 가능할 것이다.

**도면**

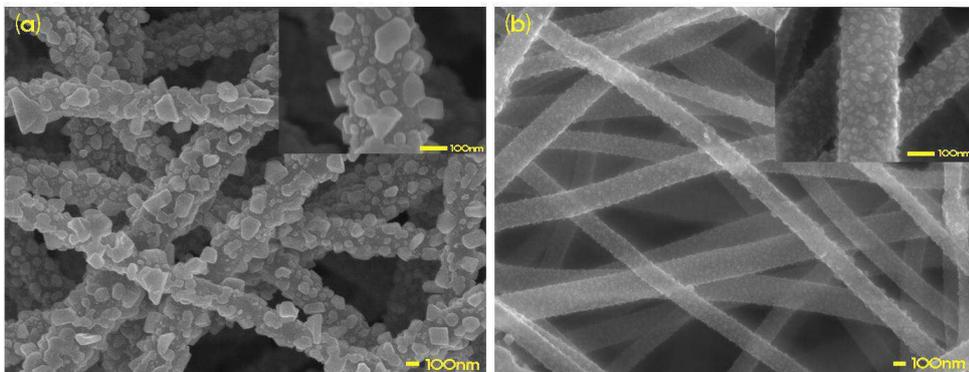
**도면1**



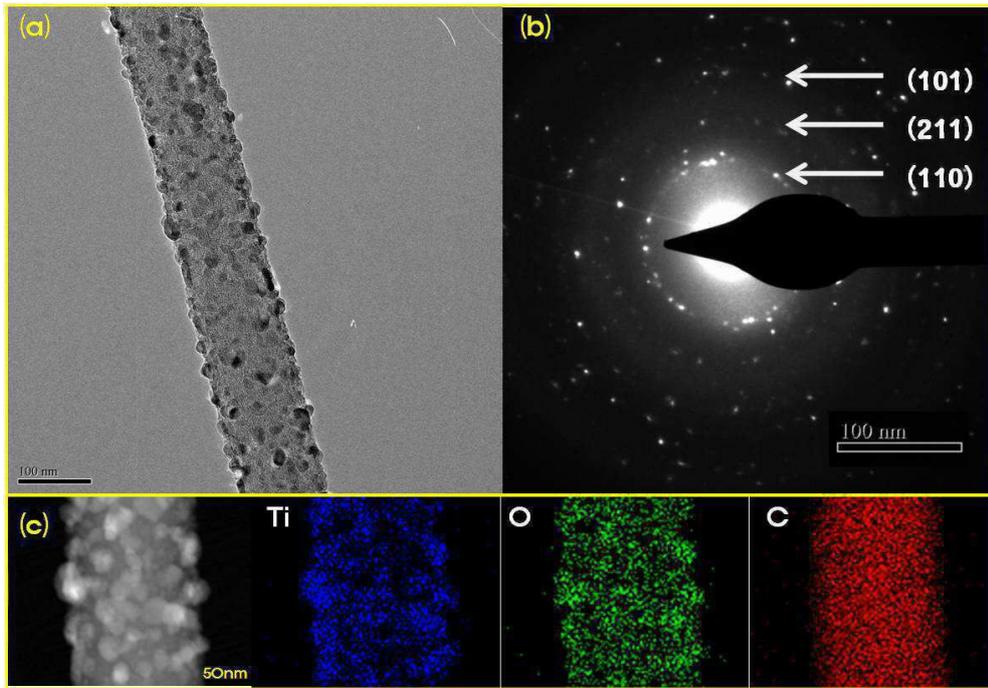
도면2



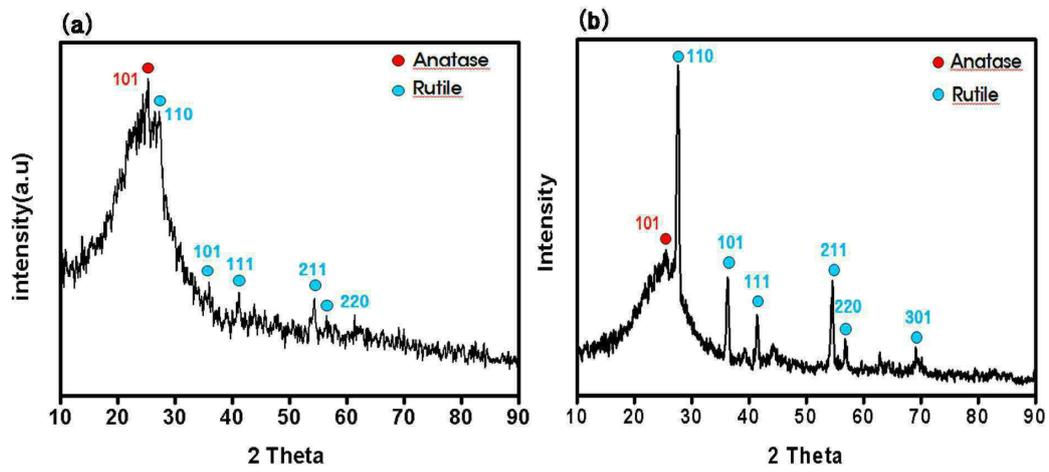
도면3



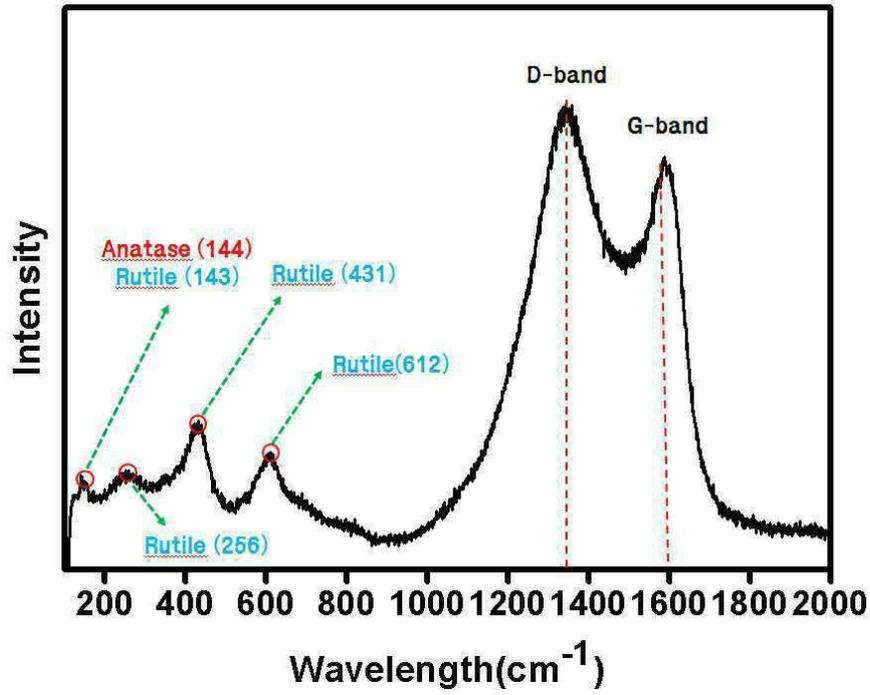
도면4



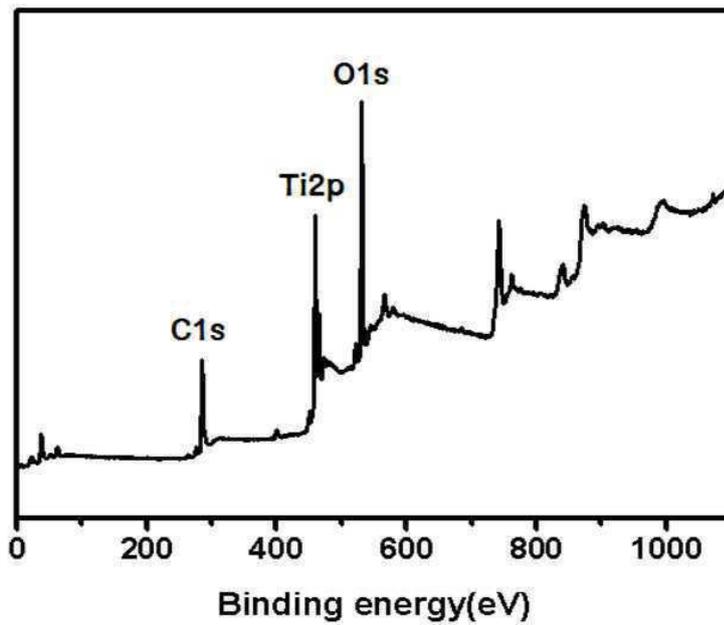
도면5



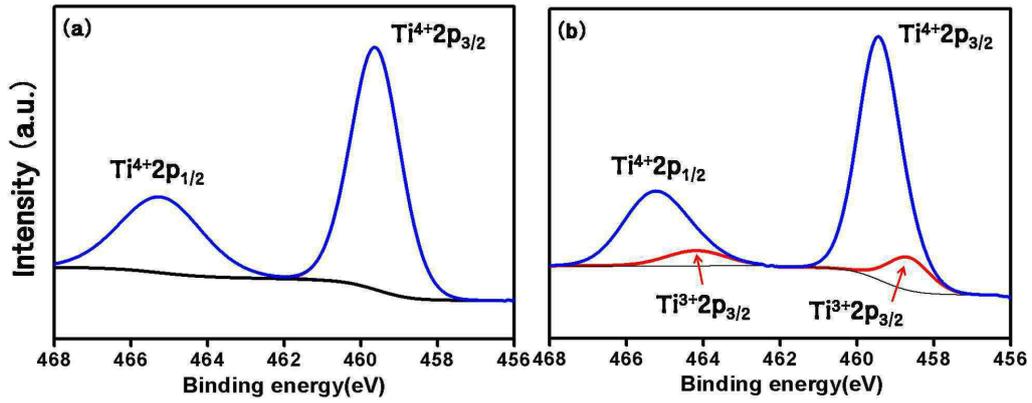
도면6



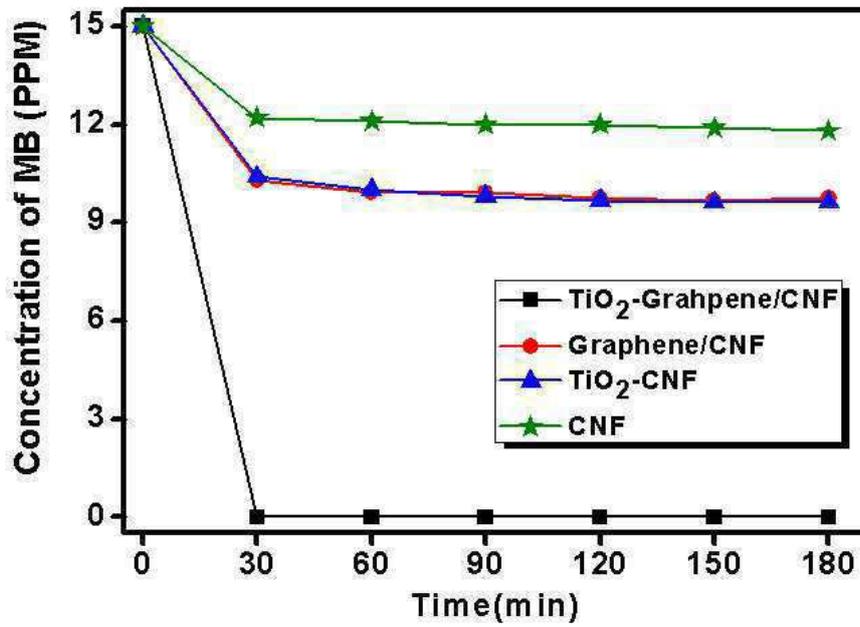
도면7



도면8



도면9



도면10

