



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년03월29일
(11) 등록번호 10-2515505
(24) 등록일자 2023년03월24일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 $B01J\ 35/00$ (2006.01) $B01J\ 21/18$ (2006.01)
 $B01J\ 23/30$ (2006.01) $B01J\ 23/31$ (2006.01)
 $B01J\ 27/24$ (2006.01) $B01J\ 37/00$ (2006.01)
 $B01J\ 37/08$ (2006.01) $C02F\ 1/72$ (2006.01)
- (52) CPC특허분류
 $B01J\ 35/004$ (2013.01)
 $B01J\ 21/18$ (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2021-0056588
- (22) 출원일자 2021년04월30일
 심사청구일자 2021년04월30일
- (65) 공개번호 10-2022-0149234
- (43) 공개일자 2022년11월08일
- (56) 선행기술조사문헌
 Li Liu 외, RSC Advances, 2015, 5, 99339-99346 (2015.11.13.)
 Huinan Che 외, Catal. Sci. Technol., 2018, 8, 622-631 (2017.12.08.)
 Zhiguo Liu 외, Chem. Commun., 2018, 54, 4720-4723 (2018.04.16.)
 Yang Cao 외, Micro Nano Lett., 2021;16:77-82 (2020.12.29.)

- (73) 특허권자
 세종대학교산학협력단
 서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
- (72) 발명자
 허진
 서울특별시 노원구 중계로 184, 107동 405호(중계동, 라이프청구신동아아파트)
- 트루용, 하이 방
 서울특별시 광진구 동일로50길 18 Rm. 103
- (74) 대리인
 특허법인리체

전체 청구항 수 : 총 11 항

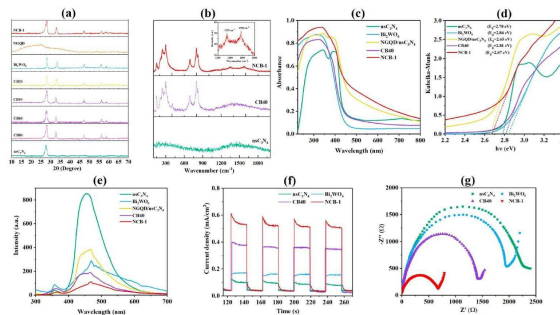
심사관 : 서대중

(54) 발명의 명칭 **가시광선 감응형 광촉매제**

(57) 요약

본 발명은 Bi_2WO_6 를 포함하는 코어; 및 상기 코어를 감싼 질소-도핑 산화그래핀 양자점(Nitrogen-doped Graphene Oxide Quantum Dots, NGQD) 및 C_3N_4 를 포함하는 셸;을 포함하는 가시광선 감응형 광촉매제, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 폐수 내 유기탄소 제거용 조성물에 관한 것이다.

대표도



(52) CPC특허분류

- B01J 23/30* (2013.01)
- B01J 23/31* (2013.01)
- B01J 27/24* (2013.01)
- B01J 35/008* (2013.01)
- B01J 37/0009* (2013.01)
- B01J 37/08* (2013.01)
- C02F 1/725* (2013.01)
- C02F 2305/10* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711133972
과제번호	2020R1A4A2002823
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원(R&D)
연구과제명	유기탄소 환경감식 연구실
기 여 율	1/1
과제수행기관명	세종대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

공지에외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

Bi₂WO₆를 포함하는 코어; 및 상기 코어를 감싼 질소-도핑 산화그래핀 양자점(Nitrogen-doped Graphene Oxide Quantum Dots, NGQD) 및 C₃N₄를 포함하는 셸;을 포함하고,

상기 셸에 포함된 NGQD 중 적어도 일부는 상기 코어와 셸의 계면에 위치하는 가시광선 감응형 광촉매제.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 C₃N₄는 나노 시트 형태인, 가시광선 감응형 광촉매제.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 셸은 무정형인, 가시광선 감응형 광촉매제.

청구항 4

질소-도핑 산화그래핀 양자점(Nitrogen-doped Graphene Oxide Quantum Dots, NGQD)와 C₃N₄의 복합체; Na₂WO₄ · 2H₂O; 및 Bi(NO₃)₃ · 5H₂O;의 분산액을 열처리하는 단계; 및

상기 열처리된 분산액을 건조시키고, 생성물을 분쇄하는 단계;를 포함하는 가시광선 감응형 광촉매제의 제조 방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서, 상기 분산액은 NGQD를 더 포함하는 가시광선 감응형 광촉매제의 제조 방법.

청구항 6

청구항 4에 있어서, 상기 분산액은 빙초산을 더 포함하는 가시광선 감응형 광촉매제의 제조 방법.

청구항 7

청구항 4에 있어서, 상기 열처리는 120 내지 200℃, 10 내지 20 시간 동안 수행되는 것인, 가시광선 감응형 광촉매제의 제조 방법.

청구항 8

청구항 4에 있어서, 질소-도핑 산화그래핀 양자점(Nitrogen-doped Graphene Oxide Quantum Dots, NGQD)과 요소(urea)의 혼합물을 하소시켜, 상기 NGQD와 C₃N₄의 복합체를 얻는 단계를 더 포함하는 가시광선 감응형 광촉매제의 제조 방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서, 상기 하소는 400 내지 700℃의 온도 조건에서 수행되는 것인, 가시광선 감응형 광촉매제의 제조 방법.

청구항 10

청구항 8에 있어서, 상기 분산액을 열처리하는 단계 수행 전 상기 얻어진 NGQD와 C₃N₄의 복합체를 분쇄하고 재하소시켜, NGQD와 C₃N₄ 나노시트의 복합체를 얻는 단계를 더 포함하고,

상기 분산액에 포함된 복합체는 NGQD와 C₃N₄ 나노시트의 복합체인, 가시광선 감응형 광촉매제의 제조 방법.

청구항 11

청구항 1 내지 3 중 어느 한 항의 가시광선 감응형 광촉매제를 포함하는 폐수 내 유기탄소 제거용 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 가시광선 감응형 광촉매제에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 광촉매는 빛을 받아들여 화학반응을 촉진시키는 물질로서, 이러한 반응을 광화학 반응이라고 한다. 이러한 광촉매의 광화학 반응은 밴드갭 이상의 파장의 빛을 받아 전자, 정공을 발생하고 주위의 산소와 이산화탄소에 전자를 주거나 물과 반응하여 OH 라디칼을 생성하여 분해, 합성, 이성질화, 산화, 환원, 중합 등 다양한 반응이 일어나게 한다. 이를 이용하여, 다양한 분야에서 활용되고 있으며 특히 살균, 향균, 탈취 기능을 활용하여 생활용품, 가전제품, 차량, 도로, 대기처리, 수처리, 의료관련, 농업 등 다양한 분야에서 응용되고 있다.

[0004] 기존 기술의 경우 수중의 특정 유기화합물에 대한 제거 효율이 높은 반면, 하수 방류수 내 총 유기물질을 제거하는데 있어서는 낮은 효율을 보이거나 혹은 만족할 만한 수준의 유기물질 제거를 위해서는 추가적인 처리 공정이 필요하였다. 또한, 기존에는 하수도 방류수의 수질을 COD(화학적 산소 요구량) 기준으로 판단하였으나, 올해부터 TOC(총 유기 탄소량)으로 기준이 변경되어 총 유기탄소를 타겟으로 하는 광촉매제의 수요가 증대될 것으로 기대된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제 10-2225663호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 Bi₂WO₆를 포함하는 코어; 및 상기 코어를 감싼 질소-도핑 산화그래핀 양자점(Nitrogen-doped Graphene Oxide Quantum Dots, NGQD) 및 C₃N₄를 포함하는 셸;을 포함하는 가시광선 감응형 광촉매제를 제공하는 데 있다.

- [0008] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 가시광선 감응형 광촉매제의 제조 방법을 제공함에 있다.
- [0009] 본 발명의 또 다른 목적은 가시광선 감응형 광촉매제를 포함하는 폐수 내 유기탄소 제거용 조성물을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

- [0011] 1. Bi_2WO_6 를 포함하는 코어; 및 상기 코어를 감싼 질소-도핑 산화그래핀 양자점(Nitrogen-doped Graphene Oxide Quantum Dots, NGQD) 및 C_3N_4 를 포함하는 셸;을 포함하는 가시광선 감응형 광촉매제.
- [0012] 2. 위 1에 있어서, 상기 C_3N_4 는 나노 시트 형태인, 가시광선 감응형 광촉매제.
- [0013] 3. 위 1에 있어서, 상기 셸은 무정형인, 가시광선 감응형 광촉매제.
- [0014] 4. 질소-도핑 산화그래핀 양자점(Nitrogen-doped Graphene Oxide Quantum Dots, NGQD)와 C_3N_4 의 복합체; $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 및 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;의 분산액을 열처리하는 단계; 및 상기 열처리된 분산액을 건조시키고, 생성물을 분쇄하는 단계;를 포함하는 가시광선 감응형 광촉매제의 제조 방법.
- [0015] 5. 위 4에 있어서, 상기 분산액은 NGQD를 더 포함하는 가시광선 감응형 광촉매제의 제조 방법.
- [0016] 6. 위 4에 있어서, 상기 분산액은 빙초산을 더 포함하는 가시광선 감응형 광촉매제의 제조 방법.
- [0017] 7. 위 4에 있어서, 상기 열처리는 120 내지 200°C, 10 내지 20 시간 동안 수행되는 것인, 가시광선 감응형 광촉매제의 제조 방법.
- [0018] 8. 위 4에 있어서, 질소-도핑 산화그래핀 양자점(Nitrogen-doped Graphene Oxide Quantum Dots, NGQD)과 요소(urea)의 혼합물을 하소시켜, 상기 NGQD와 C_3N_4 의 복합체를 얻는 단계를 더 포함하는 가시광선 감응형 광촉매제의 제조 방법.
- [0019] 9. 위 8에 있어서, 상기 하소는 400 내지 700°C의 온도 조건에서 수행되는 것인, 가시광선 감응형 광촉매제의 제조 방법.
- [0020] 10. 위 8에 있어서, 상기 NGQD와 C_3N_4 의 복합체를 분쇄하고 재하소시켜, NGQD와 C_3N_4 나노시트의 복합체를 얻는 단계를 더 포함하는 가시광선 감응형 광촉매제의 제조 방법.
- [0021] 11. 위 1 내지 4 중 어느 한 항의 가시광선 감응형 광촉매제를 포함하는 폐수 내 유기탄소 제거용 조성물.

발명의 효과

- [0023] 본 발명은 특정 조합의 가시광선 감응형 광촉매제, 이의 제조 방법 및 이를 이용한 폐수 내 유기탄소 제거용 조성물에 관한 것으로, 최근 하수도 방류수 수질의 판단 기준이 총 유기탄소량(TOC)로 변경되어 본 발명의 광촉매제와 같이 총 유기탄소를 타겟으로 하는 광촉매제의 수요가 증가할 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 각각 (a) XRD 패턴 (b) 라만 스펙트럼 (c) UV-가시광선 난반사 스펙트럼 (d) Kubelka-Munk 스펙트럼 (e) 포토루미네선스 스펙트럼 (254 nm 파장에서 여기됨) (f) 일시적인 광전류 응답 (g) 합성된 물질의 전기 화학적 임피던스 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 2는 각각 (a) nsC_3N_4 (b) NGQD/ nsC_3N_4 (c) Bi_2WO_6 (d) NCB-1에서의 전계 방출 주사 현미경 사진을 나타낸 것이다. 도 2의 e 내지 h는 각각 다양한 배율에서 NCB-1의 고해상도 투과 전자 현미경 사진을 나타낸 것으로, 각각 (e) 200nm (f) 50nm (g) 20nm (h) 5 nm의 조건에서 확인한 것이다.

도 3은 NGQD/ nsC_3N_4 , Bi_2WO_6 및 NCB-1의 X-ray 광전자 스펙트럼을 나타낸 것으로, 각각 (a) 조사 스펙트럼 (b) Bi^{3+} 4f 피크 분리 (c) W^{6+} 4f 피크 분리 (d) O1s 피크 디컨볼루션 (e) N1s 피크 디컨볼루션 (f) C1s 피크 디컨볼루션을 나타낸 것이다.

도 4는 고정된 용량 $0.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 으로 다양한 광촉매 물질을 사용하여 조사 시간이 증가함에 따라 DOC 농도에 따른

총 EfOM(Effluent organic matter) 제거 비율의 변화를 나타낸 것이다.

도 5는 (a)에서는 조사 시간, (b)에서는 분해 역학의 증가에 따른 총 EfOM 제거의 변화를 나타낸 것이고, (c)에서는 조사 시간 (b)에서는 분해 역학의 증가에 따라 0.2 내지 1.2 g*L⁻¹의 다양한 투여량에서 NCB-1 광촉매를 사용하여 총 지표수 DOM(Dissolved organic matter) 제거의 변화를 나타낸 것이다.

도 6은 각각 (a)는 NCB-1 광촉매 메커니즘에 대한 개략도, (b)는 DOC 제거율에 기초한 NCB-1의 광촉매 효율에 대한 스캐빈저의 영향, (c)는 475 nm에서 흡광도에 의해 기록된 XTT(2,3-Bis(2-methoxy-4-nitro-5-sulfophenyl)-2H-tetrazolium-5-carboxanilide inner salt)-포마잔 형성에 의한 O₂ 생성 정도, (d)는 505/526 nm의 여기/방출에서 형광 분광 광도계에 의해 평가된 SOSG(Singlet oxygen sensor green) 프로브에 의한 ¹O₂ 생성 정도, (e)는 DMPO를 사용하여 O₂⁻ 및 OH의 전자 스핀 공명을 검출한 것이고, (f)는 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 스핀-트래핑 에이전트를 사용하여 O₂⁻ 및 OH의 전자 스핀 공명을 검출하여 나타낸 것이다.

도 7은 1g*L⁻¹ 용량 NCB-1에 따른, EfOM에서의 형광 성분 제거 및 분해 역학(각각 a 및 b) 및 지표수 NOM에서의 형광 성분 제거 및 분해 역학(각각 c 및 d)을 나타낸 것이다.

도 8은 NGQD의 제조 방법을 간략하게 나타낸 것이다.

도 9는 nsC₃N₄의 제조 방법을 간략하게 나타낸 것이다.

도 10은 NGQD와 nsC₃N₄ 복합체의 제조 방법을 간략하게 나타낸 것이다.

도 11은 Bi₂WO₆의 제조 방법을 간략하게 나타낸 것이다.

도 12는 nsC₃N₄와 Bi₂WO₆ 복합체의 제조 방법을 간략하게 나타낸 것이다.

도 13은 NGQD, nsC₃N₄ 및 Bi₂WO₆ 복합체의 제조 방법을 간략하게 나타낸 것이다.

도 14는 삼원 복합체의 합성 과정을 그림으로 나타낸 것이다.

도 15는 어두운 조건에서 0.4g*L⁻¹ 용량으로 시험된 물질에서 EfOM의 흡착 역학을 그래프로 나타낸 것이다.

도 16은 400 내지 800nm 범위의 파장에서 여기된 NGQD의 광 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 17은 저배율에서 (a)Bi₂WO₆ 및 (b)NCB-1의 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 18은 nsC₃N₄의 AFM 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 19는 (a)Bi₂WO₆ 와 (b)NCB-1 에서 입자 사이즈의 분포를 나타낸 것이다.

도 20은 (a)nsC₃N₄, (b)NGQD/nsC₃N₄, (c)Bi₂WO₆ 및 (d)NCB-1에 대해 EDS 스펙트럼 및 원소 매핑을 나타낸 것이다.

도 21은 nsC₃N₄의 XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 22는 EfOM의 광촉매 제거에 대한 삼원 복합체의 제조 공정에 추가 된 NGQD의 효과를 나타낸 것이다.

도 23은 NCB-1의 다양한 용량에 대한 (a)EfOM 및 (b)river DOM의 흡착 역학을 나타낸 것이다.

도 24는 (a) 가시광선 조명 하에 NCB-1에 의한 5 회 연속적인 EfOM 제거 주기, (b) 처음 NCB-1 및 5 번째 주기에서 NCB-1의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

도 25는 5 번째 주기에서 NCB-1의 FE-SEM 이미지와 EDX 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 26은 결정된 형광 성분에서의 등고선도 및 해당 여기 방출 파장 부하를 나타낸 것이다.

도 27은 river DOM 샘플의 ((a) 초기, (b) 2 시간, (c) 6 시간) 및 EfOM 샘플의 ((d) 초기, (e) 2 시간, (f) 6 시간)의 서로 다른 시간 간격에서의 EEM 스펙트럼 NCB-1을 이용한 광촉매 분해 공정을 나타낸 것이다.

도 28은 SEC-OCD 측정을 기반으로 한 EfOM 및 river DOM에서 서로 다른 크기 비율의 상대적 분포를 나타낸 것이다.

도 29는 $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 용량에서 NCB-1에 의한 광촉매 분해 공정의 다른 시간에서 EfOM의 SEC-OCD 크로마토 그래프를 나타낸 것이다.

도 30은 $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 의 용량에서 NCB-1에 의한 광촉매 분해 과정의 다른 시간에서 river DOM의 SEC-OCD 크로마토 그래프를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0028] 본 발명은 Bi_2WO_6 를 포함하는 코어; 및 상기 코어를 감싼 질소-도핑 산화그래핀 양자점(Nitrogen-doped Graphene Oxide Quantum Dots, NGQD) 및 C_3N_4 를 포함하는 셸;을 포함하는 가시광선 감응형 광촉매체에 관한 것이다.
- [0029] 본 발명에서 상기 셸은 질소-도핑 산화그래핀 양자점(Nitrogen-doped Graphene Oxide Quantum Dots, NGQD) 및 C_3N_4 가 산재되어 있는 형태일 수 있고, 산재되어 있는 분포에 특별한 규칙이나 밀도가 정해져 있는 것은 아니다.
- [0030] Bi_2WO_6 를 포함하는 코어는 직경이 2 내지 $10\ \mu\text{m}$ 인 미세 구형(마이크로스피어)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0031] 또한, 상기 코어에 포함된 Bi_2WO_6 는 격자 무늬를 이룰 수 있고, 격자 무늬는 예를 들어, 0.1 내지 0.4nm, 0.2 내지 0.4nm의 면간 간격을 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0032] C_3N_4 는 나노 시트 형태일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0033] 상기 나노 시트 형태의 C_3N_4 는 두께가 5 내지 20nm인 막의 형태일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0034] C_3N_4 는 상기 가시광선 감응형 광촉매체에서 예를 들어, 전체 중량 대비 20 내지 80%, 20 내지 60%로 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0035] NGQD 및 C_3N_4 는 각각 셸에 산재되어 있을 수 있고, 복합체 형태로 셸에 포함되어 있을 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0036] 본 발명에서 상기 셸은 상기 코어를 감싸는 형태라면 모두 가능한 것이고, 구체적으로 상기 코어-셸 구조는 반구형, 구형, 타원형 등의 형태일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 감싼다는 의미는 일정한 두께나 일정한 밀도의 시트 형태로 감싸는 것 뿐만 아니라, 셸에 의해 코어가 바깥으로 노출이 되지 않도록 하는 형태라면 모두 가능하다.
- [0037] 상기 셸은 무정형일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0038] 본 발명에서 '가시광선 감응형'은 가시광선에 민감한 반응을 나타내는 상태를 의미한다. 구체적으로, 가시광선 감응형 물질은 가시광선 조사에 의해 빛을 흡수하여 여기 상태가 된 후 들뜬 에너지의 이동으로 기질 분자를 들뜬 상태로 하거나, 기질 분자와의 전자 이동으로 라디칼 이온종을 생성하는 방법 등에 의해 기질에 반응을 일으킬 수 있는 것을 의미한다.
- [0039] 본 발명의 가시광선 감응형 광촉매체는 조사되는 가시광선에 반응하여 라디칼 이온종을 생성할 수 있다. 이에, 폐수 내 유기탄소 제거용도 등에 활용될 수 있다.
- [0041] 본 발명은 질소-도핑 산화그래핀 양자점(Nitrogen-doped Graphene Oxide Quantum Dots, NGQD)과 C_3N_4 의 복합체; $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 및 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;의 분산액을 열처리하는 단계; 및 상기 열처리된 분산액을 건조시키고, 생성물을 분쇄하는 단계;를 포함하는 가시광선 감응형 광촉매체의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0042] 도 13은 본 발명의 방법의 일 예시에 따른 플로우 차트로서, 이를 참고하여 본 발명을 구체적으로 설명한다.

- [0043] 질소-도핑 산화그래핀 양자점(Nitrogen-doped Graphene Oxide Quantum Dots, NGQD)과 C_3N_4 의 복합체; $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$; 및 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 의 분산액을 열처리한다.
- [0044] 분산액은 그 내에 분산된 질소-도핑 산화그래핀 양자점(Nitrogen-doped Graphene Oxide Quantum Dots, NGQD)과 C_3N_4 의 복합체; $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$; 및 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 를 포함한다.
- [0045] 분산액 내 분산질 및 분산매의 함량비는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 분산매가 분산질 함량의 10 배 내지 100 배, 30 배 내지 100 배, 50 배 내지 80 배 등 일 수 있다.
- [0046] 분산액 내 각 성분의 함량비는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 질소-도핑 산화그래핀 양자점(Nitrogen-doped Graphene Oxide Quantum Dots, NGQD)과 C_3N_4 의 복합체 100 중량부에 대하여 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 를 70 내지 100 중량부, $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 를 200 내지 300 중량부 포함할 수 있다.
- [0047] 분산매는 예를 들면 물 또는 빙초산 수용액일 수 있다.
- [0048] 상기 분산액은 NGQD를 더 포함할 수 있고, 질소-도핑 산화그래핀 양자점(Nitrogen-doped Graphene Oxide Quantum Dots, NGQD)과 C_3N_4 의 복합체 100중량부에 대하여 0 내지 10 중량부로 포함할 수 있다. 또한, 상기 NGQD는 최종 가시광선 감응형 광촉매제 중량 대비 0.5 내지 5%, 1 내지 3%로 더 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0049] 분산액은 질소-도핑 산화그래핀 양자점(Nitrogen-doped Graphene Oxide Quantum Dots, NGQD)과 C_3N_4 의 복합체; 및 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$;의 분산액과 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 의 분산액을 혼합하여 얻어진 것일 수 있다.
- [0050] 질소-도핑 산화그래핀 양자점(Nitrogen-doped Graphene Oxide Quantum Dots, NGQD)과 C_3N_4 의 복합체; 및 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$;의 분산액은 예를 들면 분산매가 탈이온수일 수 있다.
- [0051] $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 의 분산액은 예를 들면 그 분산매가 빙초산 수용액일 수 있다.
- [0052] 상기 질소-도핑 산화그래핀 양자점(Nitrogen-doped Graphene Oxide Quantum Dots, NGQD)과 C_3N_4 의 복합체; $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$; 및 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$;의 분산액을 열처리하는 방법은 120 내지 200℃에서 수행될 수 있고, 예를 들어, 140 내지 200℃, 120 내지 180℃, 140 내지 180℃ 등에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 열처리하는 10 내지 20시간 동안 수행될 수 있고, 예를 들어 12 내지 20시간, 14 내지 20시간, 14 내지 18시간 동안 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0053] 이후, 상기 열처리된 분산액을 건조시키고, 생성물을 분쇄한다.
- [0054] 상기 건조는 40 내지 70℃에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 분쇄는 일반적으로 파우더 상태로 제조하기 위해 이루어지는 분쇄 방법이면 모두 가능하다.
- [0055] 또한, 본 발명의 가시광선 감응형 광촉매제의 제조 방법은 질소-도핑 산화그래핀 양자점(Nitrogen-doped Graphene Oxide Quantum Dots, NGQD)과 요소(urea)의 혼합물을 하소시켜, 상기 NGQD와 C_3N_4 의 복합체를 얻는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0056] 도 10은 상기 NGQD와 C_3N_4 의 복합체를 얻는 단계의 일 예시에 따른 플로우 차트로서, 이를 참고하여 본 발명을 구체적으로 설명한다.
- [0057] 상기 NGQD와 요소의 혼합물은 요소에 NGQD 용액을 첨가하여 얻어질 수 있고, NGQD 용액은 NGQD를 용매(예를 들어, 탈이온수)에 용해시키고 저어서 얻어질 수 있다. NGQD와 용매의 혼합비는 예를 들면 NGQD 1mg 당 용매 0.1 내지 1ml로 혼합될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0058] 요소에 NGQD 용액을 첨가하기 위해 NGQD 용액은 복수회로 나누거나, 천천히 장시간 동안 첨가될 수 있다. 요소는 NGQD 용액과 요소의 혼합액에서 NGQD과 비교하여 NGQD 100중량부 대비 요소를 3000 내지 4000중량부로 포함할 수 있다.
- [0059] 상기 NGQD와 요소의 혼합물의 하소는 예를 들면 400 내지 700℃, 500 내지 600℃, 500 내지 580℃, 520 내지 550℃에서 수행될 수 있고, 하소 시간은 예를 들면 1 시간 내지 10시간, 1시간 내지 5시간일 수 있다.

- [0060] 또한, 본 발명의 제조 방법은 상기 NGQD와 C_3N_4 의 복합체를 분쇄하고 재하소시켜, NGQD와 C_3N_4 나노시트의 복합체를 얻는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0061] 상기 분쇄는 전술한 바와 같다.
- [0062] 상기 재하소는 예를 들면 400 내지 700°C, 500 내지 600°C, 500 내지 580°C, 520 내지 550°C에서 수행될 수 있고, 하소 시간은 예를 들면 1 시간 내지 10시간, 3시간 내지 8시간일 수 있다.
- [0064] 도 11은 Bi_2WO_6 를 제조하기 위한 방법을 일 예시에 따라 플로우 차트로 나타낸 것으로, 이를 참고하여 하기와 같이 Bi_2WO_6 의 제조 방법을 구체적으로 설명한다.
- [0065] $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 는 예를 들어, 탈이온수에 용해된 용액 상태일 수 있고, 상기 탈이온수는 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 100mg 당 10 내지 30ml로 포함할 수 있다. 또한, $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 는 예를 들어, 빙초산에 용해된 용액 상태일 수 있고, $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 100mg 당 100 내지 200mg으로 포함할 수 있다. 상기 빙초산은 상기 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 100mg 당 0.1 내지 10ml로 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0066] 상기 Na_2WO_4 용액에 $Bi(NO_3)_3$ 용액을 첨가하기 위해 Na_2WO_4 용액은 복수회로 나누거나, 천천히 장시간 동안 첨가될 수 있고, 첨가하는 동안 동시에 저어가며 섞을 수 있고, 첨가한 후 저어가며 섞을 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0067] 전구 용액(precursor solution)을 열처리하는 단계는 온도가 120 내지 200°C에서 수행될 수 있고, 예를 들어, 140 내지 200°C, 120 내지 180°C 등에서 수행될 수 있고, 시간은 10 내지 24시간 동안 수행될 수 있고, 예를 들어 10 내지 22시간, 10 내지 20시간, 12 내지 18시간 동안 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0068] 상기 열처리에 의해 얻은 Bi_2WO_6 용액을 여과하여 세척하고, 건조 및 분쇄하는 과정을 통해 Bi_2WO_6 파우더 형태로 얻을 수 있다. 상기 세척은 물, 에탄올 등에 의할 수 있고, 상기 건조는 50 내지 80°C에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0070] 도 8은 NGQD를 제조하기 위한 방법을 일 예시에 따라 플로우 차트로 나타낸 것으로, 이를 참고하여 하기와 같이 NGQD의 제조 방법을 구체적으로 설명한다.
- [0071] 전구용액(precursor solution)은 요소 및 구연산을 함량비 요소 1 대비 구연산 1 내지 3 중량비로 포함할 수 있고, 예를 들어, 탈이온수에 용해된 용액 상태일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0072] 전구 용액을 열처리하는 단계는 온도가 150 내지 240°C에서 수행될 수 있고, 예를 들어, 150 내지 200°C, 160 내지 200°C 등에서 수행될 수 있다. 열처리 시간은 2 내지 10시간 동안 수행될 수 있고, 예를 들어, 4 내지 10시간 동안 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0073] 상기 열처리에 의해 NGQD 용액을 얻고, 얻은 NGQD 용액은 여과하여 세척하고, 건조 및 분쇄하는 과정을 통해 NGQD 파우더 형태로 얻을 수 있다. 상기 세척은 물, 에탄올 등에 의할 수 있고, 상기 건조는 40 내지 70°C에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0075] 도 9는 nsC_3N_4 를 제조하기 위한 방법을 일 예시에 따라 플로우 차트로 나타낸 것으로, 이를 참고하여 하기와 같이 nsC_3N_4 의 제조 방법을 구체적으로 설명한다.
- [0076] 요소를 하소시키는 단계는 450 내지 600°C에서 수행되는 것일 수 있고, 예를 들어, 500 내지 550°C, 520 내지 550°C 등일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0077] 상기 하소 단계를 통해 얻은 bulk g(graphite)- C_3N_4 는 덩어리 형태의 g- C_3N_4 를 의미하는 것이고, 이를 분쇄하여 파우더 형태의 g- C_3N_4 로 얻을 수 있다.
- [0078] 미세 파우더 g- C_3N_4 는 재하소시켜 나노 시트 형태의 nsC_3N_4 를 얻을 수 있고, 상기 재하소는 450 내지 600°C에서 수행되는 것일 수 있고, 예를 들어, 500 내지 600°C, 520 내지 550°C 등일 수 있다. 또한, 상기 하소는 3 내지 10시간 동안 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0080] 또한, 본 발명은 전술한 가시광선 감응형 광촉매체를 포함하는 폐수 내 유기탄소 제거용 조성물에 관한 것이다.

구체적으로, 상기 유기탄소는 폐수 내에 포함된 다양한 유기화합물을 포함한 총 유기탄소로, TOC(total organic carbon)의 측정 시 포함되는 모든 유기탄소를 의미한다.

[0081] 상기 폐수 내 유기탄소 제거용 조성물은 폐수의 유기탄소를 높은 효율로 제거할 수 있다. 또한, 폐수에 비해 상기 가시광선 감응형 광촉매제를 약 1g/L 이하의 소량으로 투입하여도 유기탄소 제거 효과가 나타나고, 상기 조성물은 유기탄소를 제거하는데 사용 후 회수하여 재사용이 가능하다. 상기 폐수는 하수 방류수 등을 포함하는 개념으로, 유기탄소가 포함된 수질이라면 모두 적용 가능하다.

[0083] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 이하, 물질 1/물질 2 복합체라고 기재된 부분은 상기 물질 1과 물질 2의 복합체를 의미하는 것으로, 예를 들어, NGQD/nsC₃N₄ 복합체는 NGQD와 nsC₃N₄의 복합체를 의미하는 것이다.

[0085] **제조예**

[0087] **1. NGQD의 제조**

[0088] NGQD는 간단한 열처리 방법에 의해 합성되었다. 요소 2.7g(45mmol) 및 시트르산 3.15g(15mmol)을 탈이온수 60ml에 용해시켜 투명한 용액을 얻었다. 그 후, 상기 용액을 100ml의 열수 오토 클레이브 반응기(테프론 라인 스테인리스 스틸)에 부어 오븐에서 180℃에서 6 시간 동안 가열했다. 갈색 용액을 에탄올로 여러 번 세척하고, 용매를 회전 증발시켜 미반응 요소와 구연산을 제거했다. 응축된 용액을 동결 건조하여 NGQD 분말을 얻었고, 이를 데시케이터에 보관하여 추가로 사용했다.

[0090] **2. nsC₃N₄의 제조**

[0091] 요소 20g을 뚜껑이 있는 커런덤 도가니에 넣고 8℃*min⁻¹의 속도로 3시간 동안 530℃로 가열했다. 그 후, 황색 생성물을 냉각시키고 미세 분말로 분쇄하였다. 제조된 벌크 g-C₃N₄ 분말을 500℃에서 5 시간 동안 어닐링하여 박리된 흰색 나노 시트 형태의 nsC₃N₄를 획득했다.

[0093] **3. Bi₂WO₆의 제조**

[0094] 0.164g의 Na₂WO₄·2H₂O를 55ml DI(탈이온수) 물에 용해시켰다. 0.485g의 Bi(NO₃)₃·5H₂O를 빙초산 5ml에 용해시키고, 격렬하게 교반시키며 Na₂WO₄ 용액에 천천히 적가하였다. 혼합 용액을 열수 반응기로 옮기고 오븐에서 160℃에서 16 시간 동안 유지했다. 획득한 고체를 여과하여 60℃에서 건조하기 전에, DI 물과 에탄올로 여러 번 세척하였다.

[0096] **4. XTT(2,3-Bis(2-methoxy-4-nitro-5-sulphophenyl)-2H-tetrazolium-5- carboxanilide inner salt)와의 색 반응에 의한 ·O₂⁻ 측정**

[0097] 질량(0.4mg)의 광촉매를 1L DI 물에 0.68g의 XTT와 혼합하고, 6 시간 동안 가시 광선에 노출시켰다. 얻은 ·O₂⁻는 XTT를 감소시켜 포마잔을 형성한다. 주황색이 증가하는 것은 포마잔의 생산과 일치하며 475nm에서 UV-vis 분광 광도계를 사용하여 확인하였다. 대조 실험은 빛의 노출 없이 유사하게 수행되었다.

[0099] **5. SOSG(Singlet oxygen sensor green) 프로브를 사용한 화학 발광 반응에 의한 ¹O₂ 측정**

[0100] 저장된 SOSG 용액 (~5mM)은 100 μg의 바이알 하나를 33 μL의 메탄올에 용해시키고 추가 사용을 위해 DI 물로 희석하여 준비하고, 2mg의 촉매를 1L의 1.5 μM SOSG에 첨가하였다. 혼합물은 1 시간 미만 동안 가시 광선으로 조명되었다. 또 다른 시간 간격으로, 1ml의 용액을 샘플링하고 0.5ml의 NaN₃ (50mM)과 혼합하였다. ¹O₂의 발생과 함께 용액은 Ex / Em에 대해 505/525 nm의 피크에서 녹색 형광을 방출했다.

[0102] **6. 전자 스핀 공명 (ESR) 측정을 통한 활성 라디칼 감지**

[0103] NCB-1에 의해 생성된 활성 라디칼은 ESR 측정에 의해 결정되었다. 구체적으로, 10.0mg 당 NCB-1을 2mL의 탈이온수에 분산시킨 다음 30 초 동안 초음파 처리한 다음, ·O₂⁻를 포획하기 위한 20 μL DMPO 및 ¹O₂를 포획하기 위한 ·OH 또는 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘(TEMP)을 첨가했다. 혼합물을 JEOL 평면 석영셀로 옮기고 측정전 5 분 동

안 크세논 램프 (300W)로 조사했다.

[0105] **7. nsC₃N₄ 및 Bi₂WO₆의 전도대(conduction band) 및 가전자대(valence band) 결정**

[0106] nsC₃N₄ 및 Bi₂WO₆에 대한 가전자대 (VB) 및 전도대 (CB)의 상대적인 위치는 일반적인 화학식 1 및 2에 따라 결정되었다.

[0107] [화학식 1]

[0108] $E_{VB} = X - E_g + 0.5E_g$

[0109] [화학식 2]

[0110] $E_{CB} = E_{VB} - E_g$

[0111] E_g는 수소 규모 (4.5eV)의 자유 전하 에너지이고 X는 반도체의 절대 전기 음성도를 나타낸다. nsC₃N₄ 및 Bi₂WO₆의 X값은 각각 4.72 및 6.35 eV로 결정되었다. 얻어진 nsC₃N₄(2.78eV) 및 Bi₂WO₆(2.84eV)의 밴드 갭 에너지 (E_g)를 활용하여 C₃N₄ 및 Bi₂WO₆의 EVB 값은 각각 1.61 및 3.27eV로 계산되었고, C₃N₄ 및 Bi₂WO₆의 해당 ECB는 -1.17 및 0.43 eV였다.

[0113] **실험 재료 및 방법**

[0114] **1. 실험 재료 준비**

[0115] 본 실시예에서는 분석 등급 요소, 구연산, Na₂WO₄ · 2H₂O, Bi(NO₃)₃ · 5 H₂O, KI, p-벤조퀴논, 이소프로필알코올 (IPA), 푸르푸릴알코올, 2,3-비스(2-메 톡시)-4-니트로-5-설포페닐)-2H-테트라졸리움-5-카복사닐라이드 분자내 염 (XTT) 및 Sigma-Aldrich와 Thermo Fisher Scientific에서 구입한 일중항 산소 센서 녹색(singlet oxygen sensor green; SOSG)이 사용되었다. EfOM 샘플의 경우 2020 년 현지 도시 폐수 처리 시설(한국 서울)에서 정화된 2 차 폐수를 수집했다. EfOM 샘플은 셀룰로오스 아세테이트 멤브레인 필터 (기공 크기 0.45 μm, Whatman ®)를 통해 여과하고 실험에 사용할 때까지 4°C에서 보관했다. 초기 EfOM 샘플의 용존 유기 탄소(DOC) 농도는 8.3 ± 0.3 mgC*L⁻¹이고 pH는 6.7 ± 0.1 였다. 비교를 위해 한국에서 주요 식수원 역할을 하는 한강(대한민국, 서울)에서 1m 깊이의 지표수 DOM 샘플을 수집했다. 표층수 샘플을 0.45 μm 셀룰로오스 아세테이트 필터를 통해 여과하고, 회전 증발기로 농축하여 EfOM 샘플과 유사한 DOC 농도를 얻었다.

[0117] **2. 광촉매의 합성 및 특성화**

[0118] 오염되지 않은 nsC₃N₄, Bi₂WO₆ 및 NGQD는 일부 수정 사항을 포함하여 발표된 연구에 설명된 절차에 따라 준비되었다. 세부 사항은 지원 정보 (SI)에 설명되어 있다. NGQD/nsC₃N₄ 복합체는 간단한 중합 기술을 통해 제조되었고, 제조된 NGQD 3mg을 탈이온수 1.5mL에 용해시켰다. 이어서 용액을 초음파 처리 하에 10g의 요소에 천천히 떨어 뜨려 분산을 용이하게 했다. 혼합물을 60°C에서 탈수시킨 후 530°C로 3시간 동안 가열로에서 8°C*min⁻¹의 속도로 어닐링했다. 수득된 황갈색 생성물(~300mg)을 냉각하여 미세 분말로 분쇄한 다음 500°C에서 5시간 동안 어닐링하여, 최종 박리된 흰색 갈색 나노 시트 NGQD/nsC₃N₄를 얻었다.

[0119] nsC₃N₄/Bi₂WO₆ 복합체는 열처리 하에 제조되었다. 먼저, 330mg의 Na₂WO₄ · 2H₂O와 nsC₃N₄(150, 400, 850 및 2400mg)를 각각 80mL의 탈이온수에 용해시키고 2 시간 동안 초음파 처리하였다. 이어서 Bi(NO₃)₃ · 5H₂O 972 mg을 10mL의 빙초산에 녹인 후, 격렬하게 교반시키며 현탁액에 천천히 떨어 뜨렸다. 그 다음, 혼합물 200mL를 열수 반응기로 옮기고 오븐에서 160°C에서 16 시간 동안 유지했다. 생성된 침전물을 여과하고 탈이온수와 에탄올로 각각 세척 한 후 60°C에서 건조시켰다. 생성된 합성물은 CB20, CB40, CB60 및 CB80으로 표시하였고, 이는 최종 제품에서 nsC₃N₄가 각각 중량 기준으로 20%, 40%, 60% 및 80% 포함한다는 의미이다.

[0120] 호스트 및 생성된 복합체 중에서 CB40이 가장 높은 광촉매 성능을 나타냈다. 따라서 NGQD/nsC₃N₄/Bi₂WO₆의 3가지 복합체인 NCB-0은 CB40에서 사용된 것과 유사하게 합성되었다. 다만, 이 중에서 nsC₃N₄ 대신 NGQD/nsC₃N₄를 사용하였다. 그 후, 증가된 양의 NGQD(최종 제품 중량의 1%, 2% 및 3%)를 Na₂WO₄ 전구체 용액에 추가하여 Bi₂WO₆ 및 호스트 인터페이스에서 전하 수송 기능을 개선했다. 얻어진 생성물은 최종 NCB 제품에서 NGQD의 중량 퍼센트에

따라 NCB-1(1%), NCB-2(2%), NCB-3(3%)으로 표시되었다.

[0121] 실험 재료의 결정 구조는 10-70° 의 2θ 범위에서 40kV 및 40mA의 Cu Kα 방사선을 사용하여 X-선 회절(XRD, D/Max-2500, Rigaku)을 통해 조사되었다. 라만 스펙트럼은 He-Ne 레이저(파장 632.8nm)가 있는 고해상도 라만 현미경(Invia, Renishaw)을 사용하여 측정되었다. 물질의 현미경 형태는 에너지 분산형 X-선 분광기가 장착된 주사 전자 현미경 (JSM-7500F)으로 이미지화되었다. 미세 구조는 고해상도 투과 전자 현미경 (HR-TEM, JEM-2100F)으로 포착하였다. 입자 크기 분포 및 nsC₃N₄ 두께는 각각 Beckman Counter Delsa Nano 분석기와 원자력 현미경(NanoFocus)을 사용하여 측정하였다. UV-가시광선 확산 반사 스펙트럼은 JASCO-V750 UV-VIS 분광 광도계를 사용하여 얻어졌으며, 형광 분광계 (FP-8000, Jasco)를 사용하여 PL 스펙트럼을 기록했다. X선 광전자 분광기는 Al Kα X선 (1486.6 eV)과 함께 광전자 분광계 (ESCALAB XI, Thermo Fisher Scientific)를 사용하여 수행되었으며, IviumStat™ 전기 화학 분석기 (모델 2011C00026)를 사용하여 광전류 응답 및 전기 화학적 임피던스 스펙트럼을 측정했다.

[0123] **3. 광촉매 활성 측정**

[0124] 300W의 크세논 램프와 400nm UV 차단 필터가 장착된 태양광 시뮬레이터(SciSun-LP300, Sciencetech)를 가시광선 방사원으로 사용했다. 각 시험에서 0.25L의 EfOM 용액을 자켓형 이중층 플라스크 반응기로 옮기고 재순환 냉각기에서 20℃로 유지했다. 광촉매 질량(0.1g)을 용액에 첨가하고 마그네틱 믹서가 1 시간 동안 어두운 조건에서 현탁액을 교반하여 EfOM과 촉매 사이의 흡착-탈착 평형을 달성했다(예비 흡착 시간 결과는 도 15 참조). 광촉매 반응 동안 6시간에 걸쳐 미리 정해진 시간 간격으로 슬러리의 5 mL 앨리퀴트를 샘플링하고 원심분리하였다. 추가 분석을 위해 상층액을 4 ℃에 보관하고 촉매 펠렛을 세척하여 재활용 평가를 수행했다. 또한, 최고 성능을 나타내는 광촉매를 선택하고 EfOM 처리를 테스트하여 최적의 용량을 결정했다. 광촉매 공정에서 발생하는 활성종을 확인하기 위해 다양한 방법을 사용하였다. 소기 실험(Scavenging experiments)은 KI, p-벤조퀴논, IPA 또는 푸르푸릴 알코올을 각각 h⁺, O₂⁻, OH, ¹O₂에 대한 특정 킨처로 사용하여 수행하였다. O₂⁻ 및 ¹O₂ 발생은 XTT 시약과의 색반응과 SOSG 프로브와의 화학 발광 반응을 통해 확인하였다.

[0125] 또한, 라디칼 형성은 5,5-디메틸-1-피롤린-N-옥사이드(DMPO)를 ¹O₂의 트래핑을 위해 O₂⁻, OH 및 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘에 대한 스핀 트랩 평제로 사용하는 전자 스핀 공명(ESR, JES-X330, JEOL)을 통해 모니터링하였다.

[0127] **4. EfOM 및 지표수 DOM 특성화를 위한 분석 방법**

[0128] EfOM 및 지표수 DOM 샘플의 DOC 농도는 TOC 분석기 (TOC-L 시리즈, Shimadzu)로 결정되었고, 형광 EEM 스펙트럼은 분광형 광계 (F-7000, Hitachi)로 기록되었다. 스캐닝 영역은 각각 5 및 1 nm 간격으로 250-550 및 280-550 nm 범위의 여기(Ex) 및 방출(Em) 파장을 포함한다. Ex 및 Em의 슬릿 폭은 10nm로 조정되었고, 광전자 증배관 전압은 600V로 설정되었다. 2차 레일리 산란을 제거하기 위해 290nm 차단 필터를 설치하였다. 모든 샘플은 광학 측정 전에 pH를 ~ 6.7으로 조정하였다. 자기 소광 효과(또는 내부 필터 효과)를 방지하기 위해 254 nm에서 UV 흡수 계수가 0.05 cm⁻¹ 미만인 샘플을 희석했다. PARAFAC는 MATLAB drEEM 도구 상자 (버전 2.0)를 사용하여 EEM 데이터 세트(210 EEM)의 겹치는 형광 피크를 여러 개의 독립적인 구성 요소로 분해하기 위해 수행되었다. 식별된 각 형광 성분의 상대적 풍부도는 형광 성분의 최대 형광 강도를 사용하여 표현되었고, 이는 Ex 파장 350nm에서 물 라만 피크 면적을 고려하여 통합된 라만 단위로 표준화 및 정규화되었다.

[0129] 광촉매 분해 동안 EfOM 및 지표수 DOM 샘플에서 크기가 다른 분획의 분포 변화를 SEC-OCD로 분석했다. 이 시스템에서는 크기 배제 컬럼 (Toyopearl HW-50S, Tosoh Corp.)을 사용하여 다른 크기의 분획을 분리했다. 이동상으로 인산염 완충액(pH ~ 6.9)을 사용하였고, Knauer S-100 펌프를 사용하여 1.1 mL*min⁻¹의 유속으로 용출하였다. 컬럼 오염을 방지하기 위해 로딩 샘플을 희석하여 DOC 농도 <5mgC*L⁻¹을 얻었다. 시스템에 설치된 소프트웨어는 바이오 폴리머 (BP, ≥20 kDa), HS (~ 1 kDa), 빌딩 블록 (BBs, 0.3-0.5kDa), 저 분자량 중성 (LMWns, <0.35 kDa) 및 저 분자량 산(LMWAs, <0.350kDa)을 포함하는 벌크 샘플에서 5가지 다른 크기 분획에 대한 정량적 추정치를 제공하였다.

[0131] **실험 결과**

[0132] **1. 실험 재료의 특성화 및 합성 최적화**

- [0133] (1) 분광 특성
- [0134] 호스트 및 합성물의 XRD 패턴은 도 1a와 같다. 28.1° , 33° , 47.4° , 56.2° 및 58.8° 에서 Bi_2WO_6 에 대해 5개의 회절 피크가 관찰되었으며, 이는 일반적인 Bi_2WO_6 사방 정계(JCPDS 39-0256)에 해당한다. nsC_3N_4 스펙트럼에서 (002) 패킷에 대해 27.8° 에서 하나의 피크가 발생했으며, 이는 큰주계이전된 π -시스템의 층간 적층 패턴에 할당될 수 있다. (100) 회절면에 대해 약 13° 의 피크가 없기 때문에 벌크 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 가 나노 시트층으로 성공적으로 박리됨을 확인했다. $\text{nsC}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 복합체의 경우, nsC_3N_4 및 Bi_2WO_6 의 겹치는 피크가 약 28° 에서 나타났으며 합성물의 C_3N_4 양이 증가함에 따라 강도가 증가했다. 3원 복합체 NCB-1의 XRD 패턴은 CB40의 패턴과 동일하며, NGQD의 존재를 반영하는 피크는 없다. 이는 합성 시 NCB-1의 NGQD 함량이 낮기 때문일 수 있다. NGQD의 존재는 NCB-1의 라만 스펙트럼에서 확인하였는데(도 1b), 구체적으로 1350 및 1580cm^{-1} 에서 피크를 보였으며, 이는 각각 $200\text{-}900\text{cm}^{-1}$ 의 범위에서 Bi_2WO_6 의 O-W 진동을 반영하는 NGQD의 탄소 D- 및 G- 밴드를 비롯한 여러 밴드에 해당한다.
- [0135] Bi_2WO_6 에 비해 CB40은 UV 확산 반사 스펙트럼 (그림 1c)에서 뚜렷한 흡수 한계(약 450nm)를 보였는데, 이는 Bi_2WO_6 의 표면에 nsC_3N_4 가 증착 되었기 때문일 수 있다. nsC_3N_4 (각각 495 및 460nm)와 비교하여 NGQD/ nsC_3N_4 흡수 한계에서 뚜렷한 적색 편이가 있었는데, 이는 광감작제 NGQD를 nsC_3N_4 에 복합시켜 흡광도가 향상되었음을 나타낸다. 또한 NCB-1은 CB40에 비해 장파장 범위($400 \sim 800\text{nm}$)에서 광수확 능력을 증가시켜 흡수 한계를 최대 480nm 까지 확장시킬 수 있는 것으로 관찰되었다. 이는 다광자 활성 프로세스로 인한 NGQD의 특정 상향 변환 PL 기능에 기인한다. NGQD의 PL 스펙트럼(도 16)에서 알 수 있듯이 NGQD가 근적외선 ($700 \sim 800\text{nm}$)에 의해 여기 되었을 때, $400\text{-}600\text{nm}$ 범위 내에서 더 짧은 파장의 방사선이 방출되어 흡수될 수 있다. 복합체의 다른 구성 요소. 광학 밴드 갭 값은 Kubelka-Munk 함수와 광자 에너지 $h\nu$ 에 대한 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 의 Tauc 플롯에 의해 추정되었다(도 1d).
- [0136] 이러한 추정 방법을 적용하여 nsC_3N_4 및 Bi_2WO_6 에 대해 각각 2.78 및 2.84 eV의 밴드 갭 에너지가 결정되었고, 이는 이전 연구에서 결정된 것과 일치하다. NGQD/ nsC_3N_4 및 NCB-1은 복합물에 NGQD가 존재하기 때문에 각각 2.65 및 2.67 eV로 뚜렷한 밴드 갭 감소를 나타냈으며, 이는 nsC_3N_4 가전 자대(VB) 위의 보충 전자 상태에서 발생할 수 있다. 이러한 결과는 3원 복합체인 NCB-1이 가시 광선을 효율적으로 수확하여 전자-정공 분리를 유도하여 광촉매를 가능하게 함을 의미한다.
- [0137] 테스트된 실험 재료에서 광유도 전하 캐리어의 이동 및 재결합 거동은 380 nm에서 PL 스펙트럼을 사용하여 평가되었다(예: 도 1e). 가장 두드러진 피크는 여기된 전자와 정공의 빠른 재결합으로 인해 약 460nm 에서 nsC_3N_4 에 의해 표시되었다. CB40 피크는 nsC_3N_4 보다 훨씬 낮은 강도를 보였으며, 이는 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{+2}$ 및 $[\text{WO}_4]^{-2}$ 층의 교차 구조가 내부 정적 자기장을 촉진하기 때문에 CB40에서 전하 재결합 속도를 더 쉽게 제어 할 수 있고, 이중 복합체에서 전하 이동을 향상시킨다. 샘플 중 NCB-1은 가장 낮은 발광 특성 피크 강도를 나타냈다. 이러한 결과를 바탕으로 복합물에 NGQD를 추가하면 엑시톤 분리를 가속화하고 재조합 속도를 효과적으로 낮추는 것으로 확인된다.
- [0138] NCB-1은 또한 일정하고 가역적인 광전류 대 시간 곡선을 보였으며 여러 간헐적인 광선 주기 동안 모든 테스트된 재료에서 가장 높은 전류 밀도를 나타냈다(도 1f). 가장 높은 광전류 응답을 가지고 있다는 것은 NCB-1이 광유도 e^-h^+ 쌍을 효율적으로 분리하고 여기된 NCB-1 합성물에서 즉각적인 계면 전하 전달을 가능하게 함을 의미한다. NGQD는 NCB-1의 구조적 네트워크에 존재하기 때문에 전하 이동을 촉진하는데 중요한 역할을 한다. NGQD에서 p형과 n형 도메인의 공존이 내부 Z-scheme 프로세스를 통해 NGQD 인터페이스를 통한 전하 전달을 크게 향상시켜, 전하 전달 속도를 높이고 e^-h^+ 재조합을 방해할 수 있다. 전기 화학적 특성을 얻기 위해 획득한 전기 화학적 임피던스 스펙트럼은 광전류 측정 결과와 일치했다. 전기 화학적 임피던스 스펙트럼의 Nyquist 플롯에 있는 반원은 작동 전극-용액 상호 작용에서 전하 전달 역학을 보여준다. Nyquist 반원의 더 작은 아크 반경은 더 낮은 전하 전달 저항을 반영한다. 도 1g에 제시된 바와 같이, 호스트 및 복합체의 정전원 반지름은 $\text{NCB-1} < \text{CB40} < \text{Bi}_2\text{WO}_6 < \text{nsC}_3\text{N}_4$ 순이며, 이는 3원 복합체 NCB-1에서 호스트와 NGQD 추가의 조합을 사용하여 달성된 것으로, 가장 빠른 계면 전하 전달과 광유도 전자 e^-h^+ 쌍의 가장 효과적인 분리를 확인했다.

[0139] 재료의 형태와 미세 구조는 그림과 같이 전계 방출 주사 전자 현미경과 HR-TEM 이미지를 비교하여 조사되었다(도 2 및 17). 열 박리 단계에서 얇은 nsC₃N₄(도 2a, 두께 최대 17nm)가 형성된 것도 확인하였다. nsC₃N₄의 원자력 현미경 사진은 도 18과 같다. NGQD 도핑은 nsC₃N₄ 형태를 변경하지 않았다(도 2b). Bi₂WO₆는 직경 범위가 2~10 μm 인 미세 구형(도 2c 및 17a)이다(도 19). NCB-1의 경우 Bi₂WO₆ 마이크로스피어를 NGQD/C₃N₄ 나노 시트로 둘러쌌다(도 2d 및 17b). HR-TEM 측정을 위해 여러 번의 세척과 높은 초음파 분산을 사용 했음에도 불구하고 Bi₂WO₆를 NGQD/C₃N₄ 나노 시트로 싼 마이크로 입자는 안정적으로 유지되었다(도 2e). 격자 무늬가 0.272 및 0.273 nm의 면간 간격을 갖는 경우, 더 높은 배율의 HR-TEM 이미지에서 관찰되었고(도 2f 내지 2h), Bi₂WO₆의 (002) 및 (200)면에 각각 할당될 수 있다. 외부 층에서 뚜렷한 격자 무늬가 관찰되지 않았으며 이는 비정질 nsC₃N₄ 구조를 의미한다. 진한 점은 5-7 nm의 직경 범위와 0.346 nm의 격자 간격으로 마이크로스피어에 분포되어 있으며, 이는 기저 (002) 평면을 가진 NGQD 나노 입자에 해당한다. 색이 다른 점이 있는 에너지 분산형 Xray 맵핑 이미지(도 20)는 NCB-1에서 Bi, W, O, C 및 N의 균일한 분포를 나타낸다.

[0140] nsC₃N₄, NGQD/nsC₃N₄, Bi₂WO₆ 및 NCB-1의 X선 광전자 조사 스펙트럼은 주요 화학 성분과 관련하여 에너지 분산 분광학 프로파일(도 20)과 일치하는 표면 구성 요소의 화학적 상태와 연결 특성을 보여주었다(도 3a 및 21). Bi₂WO₆의 고해상도 스펙트럼(도 3b 및 3c)에서 159.3 및 164.8 eV의 신호는 Bi³⁺(각각 4f_{7/2} 및 4f_{5/2} 상태)에 기인하고, 35.6 및 37.8 eV의 신호는 W⁶⁺(각각 4f_{7/2} 및 4f_{5/2} 상태)에 기인한다.

[0141] 또한 NCB-1 스펙트럼에서 더 낮은 결합 에너지로 약간의 이동으로 피크가 관찰되었으며, 이는 호스트, Bi₂WO₆ 및 NGQD/nsC₃N₄ 간의 전자적 상호 작용을 의미한다. NCB-1의 고분해능 O1s 스펙트럼은 529.9, 320.9 및 532 eV에서 3 개의 디컨볼루션된 피크를 나타냈다(도 3d). 처음 2 개의 피크는 각각 Bi₂WO₆에서 Bi-O 및 W-O 결합과 관련이 있고, 세 번째 피크는 NGQD의 C-O 연결과 관련이 있다. NCB-1 및 NGQD/nsC₃N₄의 N1s 스펙트럼은 398.5, 399.8 및 400.8 eV(도 3e)에서 3 개의 밴드로 각각 디컨볼루션 되었으며, 이는 각각 C=N-C, 그래파이트-유사 N 및 C-N-H를 포함한 트리아진 시스템의 질소 원자에 해당한다. NCB-1의 C1 스펙트럼은 284.8, 286.2, 287.9, 289.4 eV(도 3f)에서 4개의 피크가 존재한다는 것이 특징이었는데, 이는 C=C, C-O, N-C=N, O-C-C-O를 포함한 연결부의 탄소 원자에 해당한다. nsC₃N₄의 C1s 스펙트럼(도 21)은 288 eV(N-C=N)의 주 피크와 284.8 eV(C=C)의 보조 피크인 두 피크로 특징 지어졌다. NGQD/nsC₃N₄ 및 3원 복합체 NCB-1에 NGQD가 완전히 도입된 것은 C-N-H 및 C=C를 나타내는 강도의 피크와 NGQD/N₃에서 C-O 및 O-C=O 신호의 존재에 의해 확인되었다.

[0142] (2) 합성 최적화

[0143] 0.4 g*L⁻¹의 고정 선량에서 EfOM 제거를 위해, 상기 준비된 물질의 광촉매 활성을 평가하였다. DOC 제거율을 평가할 뿐만 아니라, EfOM의 광촉매 저하를 위해 유사 1차 운동 상수를 계산하였다(R² = 0.86-0.96). 광촉매가 없는 조건에서, 대조군의 DOC 제거는 무시할 수 있었다(도 4). 예비 결과는 EfOM과 광촉매 사이의 흡착-탈착 평형을 1시간 내에 달성할 수 있다는 것을 보였고(도 15), Bi₂WO₆에 비해 nsC₃N₄의 흡착 경향이 더 높게 나타났다(표 1). 이러한 결과는 DOM의 방향족 구조와의 β-β 상호작용을 통해 탄소 β-결합 물질(예: nsC₃N₄, 바이오차, 그래핀옥사이드)에 대한 선호 DOM 흡착을 보고한 이전 실험과 같다. 표 1은 0.4g*L⁻¹의 고정 용량의 다양한 광촉매 시스템에서, EfOM의 흡착 범위, 분해 속도 및 총 제거율을 표로 나타낸 것이다.

표 1

System	Total removal (%)	Adsorption (%)	Degradation (%)	Degradation constant k (h ⁻¹)	R ² , a
Photolysis	1.2 ± 0.4		1.2 ± 0.4		
Bi ₂ WO ₆	15.0 ± 0.5	3.4 ± 0.7	11.6 ± 0.3	0.021 ± 0.007	0.91
nsC ₃ N ₄	12.8 ± 1.3	6.0 ± 0.5	6.8 ± 0.6	0.013 ± 0.003	0.86
NGQD/nsC ₃ N ₄	18.8 ± 0.7	6.3 ± 0.6	12.5 ± 0.4	0.024 ± 0.006	0.90
CB20	21.5 ± 1.5	7.6 ± 0.2	13.9 ± 1.2	0.025 ± 0.002	0.89
CB40	34.2 ± 0.9	14.9 ± 0.5	19.3 ± 1.1	0.045 ± 0.003	0.91
CB60	28.7 ± 1.8	13.2 ± 0.4	15.5 ± 1.7	0.032 ± 0.004	0.89
CB80	25.1 ± 2.2	11.4 ± 0.6	13.7 ± 2.6	0.029 ± 0.004	0.88
NCB-1	42.3 ± 1.7	15.0 ± 0.8	27.3 ± 2.4	0.062 ± 0.003	0.96

^aBased on the data fitting to a pseudo first-order kinetic model

[0145]

[0147]

Bi₂WO₆(11.6±0.5%)는 강력한 OH 활성 종을 생성하는 Bi₂WO₆의 영향으로, nsC₃N₄(6.8±0.7%)보다 EfOM 성능 저하가 더 크게 나타났다. nsC₃N₄와 Bi₂WO₆의 2원 복합체의 경우, 단일 성분 물질에 비해 21.5-34.2% 범위에서 DOC 제거가 크게 나타났다. 2원 복합체 중 CB40은 총 DOC 제거율이 34.2 ± 0.9%로 나타났고, 저하율 상수가 0.045 h⁻¹로 가장 높은 광촉매 활성을 보였다. 상기와 같이, 성능이 향상된 것은 Bi₂WO₆ 마이크로스피어 표면에 nsC₃N₄가 로딩되었기 때문이다. 상기 마이크로스피어는 합성물의 광흡착 한계와 두 호스트의 계면 접촉을 확장하여 e⁻-h⁺ 쌍의 분리를 촉진한다. 이는 호스트의 PL 배출 강도에 비해 CB40가 낮기 때문이다(도 1e). CB60 및 CB80의 DOC 제거 효율성이 CB40에 비해 낮은 것은 Bi₂WO₆의 표면을 둘러싼 많은 nsC₃N₄와 가시광선 흡수를 방해하는 영향 때문으로 볼 수 있다.

[0148]

NCB-0은 nsC₃N₄가 NGQD/nsC₃N₄로 대체된 것으로, 37.4 ± 0.6 %의 현저한 DOC 제거 효율이 나타났다. 또한 NCB-1의 CB40에 1% NGQD를 추가하면 DOC 제거율이 42.3 ± 1.2 % 증가했고(도 22), CB40과 NCB-1 사이의 DOC 흡착에는 큰 차이가 없었다. 그러나 광촉매 분해는 제거율이 19.3 ± 1.1 %에서 27.3 ± 1.5 %로 개선되었고, 열화 상수 k가 각각 0.045에서 0.062 h⁻¹로 개선되었다. 이러한 열화 향상은 nsC₃N₄ 구조에 NGQD를 통합하여 업컨버전 PL 특성을 통해 광흡수 범위를 넓혔기 때문이다. 이전에 보고된 바와 같이, NGQD는 광촉매 표면에 전자를 전달하고 반응을 위한 활성종 생성을 향상시키는 활성 부위 역할을 한다. 그러나 2% 및 3%로 NGQD 투여량이 증가되었을 때는 TOC 제거 감소가 나타났다(도 22). 이는 소위 "내부 필터"효과라고 하는 NGQD가 광자 흡수를 위해 nsC₃N₄와 경쟁할 가능성이 높기 때문으로, e⁻-h⁺ 쌍 분리가 줄어들게 된다.

[0150]

2. NCB-1에 의한 광촉매 제거

[0151]

NCB-1 용량이 0.2에서 1.2g*L⁻¹으로 증가하면 촉매에 대한 EfOM 흡착률이 8.1 ± 0.4 %에서 43.4 ± 1.5 %로 증가한 것을 알 수 있고(도 23 및 표 2), 촉매 부위의 용량 증가로 인해 광촉매 저하가 최대 1g*L⁻¹로 향상되었다(도 5). 총 EfOM 제거율은 82.8 ± 1.6 %로 1g*L⁻¹의 투여량에서 가장 최고점에 이르렀다. 그러나 이 용량 이상에서는 제거 효율이 개선되지 않았는데, 이는 현탁액의 높은 탁도와 그에 따른 투과광의 감소 때문일 것으로 보인다. 대신에, 1g*L⁻¹을 초과하는 용량은 nsC₃N₄ 표면과 마이크로스피어 사이의 약한 상호 작용을 통해 광촉매 응집을 증가시켜 유기 분자와의 접촉 효율에 영향을 미칠 수 있다. 제거 효율은 EfOM(표 2)보다 지표수 DOM에서 지속적으로 높았고, 이는 EfOM과 지표수 DOM 간의 구성 차이 때문이다. 또한 폐수에서 금속 이온, 인산염, 질산염 및 황산염과 같은 다양한 무기물의 존재는 h⁺ 및 OH와 같은 활성종을 소거하여 광촉매의 궁극적인 표면 활성을 억제할 수 있다. 표 2은 0.2 내지 1.2g*L⁻¹의 다양한 용량에서 NCB-1 광촉매 하에, EFDOM 및 river DOM의 흡착 정도, 총 제거율 및 광 분해율을 나타낸 것이다.

표 2

		0.2 g L ⁻¹	0.4 g L ⁻¹	0.6 g L ⁻¹	0.8 g L ⁻¹	1 g L ⁻¹	1.2 g L ⁻¹
EfOM	Adsorption (%)	8.1 ± 0.4	15.0 ± 0.8	23.2 ± 0.4	30.3 ± 0.7	37.3 ± 1.2	43.4 ± 1.5
	Removal (%)	21.9 ± 0.6	42.3 ± 1.7	55.2 ± 1.7	67.9 ± 1.5	82.8 ± 1.6	75.3 ± 2.2
	Degradation (%)	13.8 ± 0.7	24.5 ± 1.4	32.0 ± 1.8	37.6 ± 1.7	45.5 ± 1.9	31.9 ± 2.4
	Degradation constant k (h ⁻¹)	0.023 ± 0.001	0.062 ± 0.003	0.082 ± 0.003	0.131 ± 0.009	0.208 ± 0.011	0.124 ± 0.008
	R ²	0.85	0.96	0.95	0.98	0.95	0.97
River DOM	Adsorption (%)	11.2 ± 0.3	20.3 ± 0.4	27.6 ± 0.6	36.7 ± 0.5	44.1 ± 1.5	48.8 ± 2.3
	Removal (%)	33.5 ± 0.8	50.8 ± 1.0	68.0 ± 1.2	82.9 ± 1.9	94.2 ± 1.3	86.1 ± 2.2
	Degradation (%)	22.3 ± 1.4	30.5 ± 1.3	40.4 ± 1.6	46.2 ± 2.5	50.1 ± 1.4	37.2 ± 2.0
	Degradation constant k (h ⁻¹)	0.049 ± 0.003	0.089 ± 0.001	0.132 ± 0.008	0.207 ± 0.01	0.373 ± 0.031	0.216 ± 0.011
	R ²	0.93	0.94	0.94	0.97	0.97	0.96

[0153]

[0155]

EfOM 또는 수중 DOM 처리에 대한 가시광선 기반 광촉매의 적용 가능성은 표 3과 같이, 대상 DOM 소스 및 작동 매개 변수가 일치하지 않고, 다양한 광촉매 시스템의 제거 효율 비교가 광범위하기 때문에 거의 불가능한 것으로 나타났다. 그럼에도 NCB-1 광촉매는 효율성 측면에서 본 연구에서 분석된 다른 재료보다 우수한 성능을 보였다. 또한 온화한 조건에서 다른 화학 물질을 추가하지 않고 물/폐수 샘플에 대해 NCB-1을 사용하여 최고의 제거 효율을 달성했다. 하기 표 3은 2010 년과 2020 년 사이에 수행된 NOM 및 EfOM 처리를 위한 다양한 가시광 활성 화 광촉매 시스템에 대한 선별된 연구들을 정리한 것이다.

표 3

Photocatalytic system (optimal dose)	Light source	pH	Organic matter (dose)	Adsorption efficiency (time)	Total removal (time)	Limitation	Ref.
Fe ₂ O ₃ /Ca ²⁺ (0.4 g/L)	Fluorescent lamp (20 W)	7	HA (Beijing Co.) (10 mgC/L)	4 mgC/ 1 g (2.5 h)	7.8 mgC/ 1 g (2.5 h)	Post treatment of Ca ²⁺ (80 mg/L)	[6]
Ag/TiO ₂ /zeolite (1 g/L)	Hg vapor lamp (300 W)	5.5	HA (Sigma Co.) (50 mgC/L)		10.5 mgC/ 1 g (2 h)	High material cost & risk of leaking noxious Ag ⁺ nanoparticles	[7]
WO ₃ /TiO ₂ (0.2 g/L)	Fluorescent lamp (42 W/m ²)	6.6	Leonardite HA (4.4 mgC/L)	1.9 mgC/ 0.2 g (3 h)	1.6 mgC/ 0.2 g (24h)	Long irradiation time (27 h)	[8]
ZnO/TiO ₂ /BC (2 g/L)	Xenon lamp (500 W)	2	HA (Sigma Co.) (10 mgC/L)	4.2 mgC/ 2 g (3 h)	9 mgC/ 2 g (3 h)	Work performance in extremely acidic condition (pH =2)	[9]
			Secondary effluent	1.8 mgC/ 2 g (3 h)	7.5 mg C/ 2 g (3 h)		
Zn ₃ Bi ₂ O ₃ /C ₃ N ₄ (1.5 g/L)	Fluorescent lamp (2400 lux)	7	ESHA (IHSS) (5 mgC/L)	1.6 mgC/ 1.5 g (1 h)	3.9 mgC/ 1.5 g (5 h)	Low removal efficiency	[10]
			SRHA (IHSS) (5 mgC/L)	0.9 mgC/ 1.5 g (1 h)	3.7 mgC/ 1.5 g (5 h)		
			SRNOM (IHSS) (5 mgC/L)	1 mgC/ 1.5 g (1 h)	2.7 mgC/ 1.5 g (5 h)		
C ₃ N ₄ /WO ₃ (0.5 g/L)	Xenon lamp (300 W)	6.6	SRNOM (IHSS) (10 mgC/L)	2.1 mgC/ 0.5 g (1 h)	4 mgC/ 0.5 g (5 h)	Post treatment of H ₂ O ₂	[11]
C ₃ N ₄ /WO ₃ /H ₂ O ₂ (0.5 g/L)			2.1 mgC/ 0.5 g (1 h)	6.8 mgC/ 0.5 g (5 h)			
ZnO (0.2 g/L)	Xenon lamp (300 W)	7	HA (Sigma Co.) (10 mgC/L)	1 mgC/ 0.2 g (3 h)	4.3 mgC/ 0.2 g (3 h)	Not tested on real water sample	[12]
NGQD/C ₃ N ₄ /Bi ₂ WO ₆ (1 g/L)	Xenon lamp (300 W)	6.7	SRNOM (IHSS) (8.3 mgC/L)	3.7 mgC/ 1 g (1 h)	7.8 mgC/ 1 g (6 h)		This study
			Secondary effluent (8.3 mgC/L)	3.1 mgC/ 1 g (1 h)	6.9 mgC/ 1 g (6 h)		

[0157]

[0159]

3. NCB-1 광촉매의 메커니즘

[0160]

도 6b에 제시된 결과를 바탕으로 NCB-1은 광촉매 작용을 하는 동안 4개의 조사된 활성종을 생성하였고, IPA > KI > p-벤조퀴논 > 푸르푸릴 알코올의 순서로 스캐빈저가 추가됨에 따라 DOC 제거가 억제되었다. 활성제 중에서는 강한 산화제인 OH가 중요한 역할을 했을 것으로 보인다. IPA(OH 킬러)를 추가하면 제어장치(억제제 없음)에 비해 EfOM 및 지표수 DOM 제거가 각각 약 35.1%, 약 42.3% 감소했다. O₂⁻ 및 ¹O₂ 활성은 거의 동일했고, 표면 물

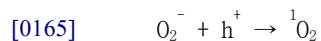
의 DOM보다 EfOM에서 더 크게 제거되었다. 따라서, O_2^- 와 1O_2 사이에는 밀접한 관계가 있으며, EfOM은 표면 물의 DOM보다 O_2^- 및 1O_2 에 더 취약한 성분을 포함하고 있다는 것을 알 수 있다.

[0161] NCB-1에 의한 O_2^- 생성은 XTT 프로브를 사용하여 확인되었다. 도 6c에서 볼 수 있듯이, 475 nm에서 포마잔의 피크는 조명 시간에 따라 증가하여, 일정 양의 O_2^- 가 생성되고, 이어서 더 많은 포마잔을 생산하기 위한 XTT와의 반응이 뒤따랐다. 한편, SOSG 프로브가 포함된 NCB-1 용액은 1O_2 (도 6d)의 SOSG 반응으로 인해 525nm에서 증가하는 녹색 형광 밴드를 방출하여 가시광선에 의해 NCB-1이 활성화되었을 때 1O_2 가 형성되었다. 광촉매 NCB-1에 의한 라디칼 생성을 추가로 검증하기 위해 ESR 스핀 트랩 기술을 수행하였다. 어두운 곳에서는 급진적으로 유도된 ESR 신호가 없었지만, 가시광선 조명 하에서 10분 동안 OH 및 O_2^- 라디칼의 생성에 의해 신호가 유도되었다. 1:2:2:1 비율 강도 피크 및 14 G 초미세 결합 상수는 OH의 DMPO 스핀 부가물에 기인한다. 1:1:1:1 비율의 기록된 강도 피크는 DMPO 트랩 O_2^- 에서 비롯된 DMPO-OOH 스핀 부가물에 의한 것이다. 도 6f는 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘과 1O_2 사이의 선택적 반응에서 TEMPO 첨가물에 해당하는 1:1:1 비율로 세 물질의 대표 신호를 포함하는 ESR 스펙트럼을 제시한 것이다. ESR 스핀 트랩 기술의 결과는 본 연구의 소기 실험 결과와 일치했다.

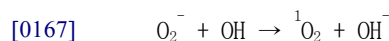
[0162] NCB-1, nsC_3N_4 및 Bi_2WO_6 의 상대 VB 및 전도대(CB) 한계 레벨에 대한 광-흡분 충전 캐리어의 흐름도 생성이 확인되었다. 이전에 측정된 밴드갭 값과 경험적 방정식을 기반으로 Bi_2WO_6 의 CB 한계 레벨(ECB) 및 VB 에지 레벨(EVB) 값과 nsC_3N_4 는 각각 0.43과 -1.17 eV, 3.27과 1.61 eV로 추정되었다. NCB-1이 가시광선에 의해 켜지면 nsC_3N_4 및 Bi_2WO_6 의 조합에서 쌍을 이룬 e^-h^+ 가 흡분하여, e^- 는 h^+ 로부터 VB에서 분리되어 CB로 이동한다. 주요 활성종인 OH는 주로 흡착수(OH/H₂O의 경우 $E^{\circ} = 2.73$ eV)와 h^+ 의 반응에 의해 생성되며, O_2^- 는 CB 전자(O_2/O_2^- 의 경우 $E^{\circ} = -0.33$ eV)에 의해 생성된다. nsC_3N_4 의 E_{CB} 만 표준 산화환원 전위가 O_2/O_2^- 보다 낮았고, Bi_2WO_6 의 E_{VB} 가 OH/H₂O의 E° 보다 높았고, O_2^- 및 OH는 각각 nsC_3N_4 CB 및 Bi_2WO_6 VB에서 생성되기 때문이다. 또한, nsC_3N_4 CB 및 Bi_2WO_6 VB의 거리가 nsC_3N_4 및 Bi_2WO_6 사이의 밴드 갭보다 더욱 가깝기 때문에, Bi_2WO_6 CB의 전자와 계면 호스트에서의 접촉을 통한 접이식 전기장을 통해 nsC_3N_4 VB의 구멍 사이에서 빠른 결합이 일어날 수 있다. 상기와 같은 전하 운반체 전달 경로는 다른 많은 광촉매 화합물에서 일반적으로 사용되어온 Z-scheme 메커니즘에 해당한다. 이 메커니즘은 합성물에 대한 재조합의 효과적인 전하 운반체 분리 및 억제 설명하여 활성종 생성을 촉진하고, 단일 성분 물질에 비해 광촉매 활동을 개선한다.

[0163] 강한 전자 친화도를 가진 NGQD는 남은 e^- 를 nsC_3N_4 CB에 빠르게 전달하여 O_2 를 O_2^- 로 줄일 수 있다. 1O_2 생성 메커니즘은 화학식 3 내지 5와 같이, 갇힌 구멍 및 OH에 의한 O_2^- 의 산화를 통해 이루어진다.

[0164] [화학식 3]



[0166] [화학식 4]



[0168] [화학식 5]



[0170] 이러한 메커니즘은 NCB-1의 광촉매 공정에서 OH 및 1O_2 소스로서, h^+ 의 중요한 역할을 내포하고 있다(도 6a).

[0172] 4. NCB-1 안정성

[0173] 광촉매의 실질적인 적용을 위해서는 안정성 시험이 필요하다. 도 24a에서와 같이, NCB-1의 EfOM 제거율은 5회 연속 사이클(각각 첫 번째 및 다섯 번째 사이클 후 82.8%, 76.4%) 후 6.4% 감소함에 그쳤다. 성능이 약간 저하된 것은 다중 세척 단계 및 원심분리 과정에서 NCB-1이 손실되었기 때문이다. 5회의 사이클 후 NCB-1의 XRD 패턴은 원래의 특징과 크게 달라지지 않았으며, 구조적 안정성을 확인할 수 있었다(도 24). 다섯 번째 사이클 이후 NCB-1의 현장 방출 스캐닝 전자 마이크로그래프 및 에너지 분산 X선 스펙트럼은 형태학 또는 소자 성분에 큰 변화가 없었다(도 25). 이러한 결과는 NCB-1이 구조적으로 안정적이고 내구성이 뛰어나며 실용적인 용도로 여러 번 재활용될 수 있음을 나타낸다.

[0175] 5. 다양한 형광 성분 및 크기 분율에 대한 선택 제거

[0176] (1) 다양한 형광 구성 요소의 제거 양상

[0177] 본 연구에서, PARAFAC 모델링에 의해 210개의 EEM 데이터 세트에서 5개의 독립적인 형광 성분은 설명된 변화량과 핵심 일관성이 각각 95.7%와 93.3%로 나타났다. 식별된 성분의 등고선도는 도 26과 같다. 5개의 구성요소는 OpenFluor 온라인 라이브러리에서 유사성 > 95%로 이전 연구에서 확인한 구성요소와 일치했다. 성분 1(C1)은 250/480 및 ~ 340/480nm(Ex/Em)에서 최대값을 보였고, 이는 큰 분자 크기와 응축된 방향족 구조가 풍부하다는 것을 특징으로 할 수 있는 육지 기원을 가진 humic 유사 구성요소 때문으로 확인된다.

[0178] 성분 2(C2)는 < 250/450 및 325/450 nm(Ex/Em)에서 피크를 나타냈으며, 이는 해양 또는 하천 환경에서 일반적인 humic 유사 형광의 A 및 C 피크와 일치했다. 폐수 유출액에서 유사한 humic 유사 플루오로포어가 관찰된 바 있지만 그 강도는 낮았다. 또한 가정 오수에서 채취한 표본 역시 유사한 피크에 도달했고, 이를 가정용 세제-유사 구성에 사용했다.

[0179] 성분 3(C3)은 < 250/410 nm(Ex/Em)와 320/410 nm(Ex/Em)에서 피크를 보였고, 생물학적 처리 후 폐수에서 내화성 습성 성분으로 보고되었다. 성분 4(C4)는 280/400 nm(Ex/Em)에서 명확한 피크를 나타냈으며, 이는 지표수 DOM 샘플의 미생물 습윤성 형광과 일치한다. 또한 C4는 생물학적 폐수 처리 프로세스에서 생성된 형광 성분으로 언급되었다. C4는 C2보다 짧은 Em 파장에서 피크를 보였기 때문에 저분자 무게의 humic 유사 성분으로 할당되었다. 방향족 함량이 높고 분자 크기가 큰 이러한 humic 유사 형광 성분들은 C4 < C3 < C2 < C1 순으로 순위가 매겨진다. 유일한 비습성 형광 성분인 성분 5(C5)는 단백질/아미노산 유사 물질과 관련된 275/325 nm(Ex/Em)의 피크 값을 보였다. 5 개 성분의 상대적 분포는 표 4에 나와 있다.

표 4

	C1 (%)	C2 (%)	C3 (%)	C4 (%)	C5 (%)
River DOM	21.2 - 23.5	49.7 - 53.8		17.2 - 18.8	6.4 - 7.6
EfOM		22.6 - 24.1	18.4 - 19.1	25.2 - 27.4	33.4 - 36.5

[0180]

[0182] NCB-1을 추가하여 C4를 제외한 모든 형광 부품의 총 제거율은 6시간 조명(도 7 및 표 5) 후에도 높게 유지되었으며 $91.5 \pm 2.2\% \sim 99.3 \pm 0.3\%$ 의 범위를 보였다. Humic 유사 성분은 EfOM의 경우 C2 > C3 > C4 순으로, 표면수 DOM의 경우 C1 > C2 > C4 순으로 비교적 높은 흡착력을 가지고 있다. 흡착 선호도는 상대적인 분자 크기 및 humic 유사 성분들 사이에서 응축된 방향족 구조의 농도와 일치했다. 흡착은 주로 유기 분자와 NCB-1의 β-β-포함 표면 사이의 소수성 상호작용에 의해 유발되는 것으로 보이고, 또한 nsC₃N₄ 및 NGQD의 구조가 방향족 구조의 흡착에 유리할 수 있는 β-결합 시스템을 가지고 있다는 사실에 의해 뒷받침된다. 표 5는 다양한 형광 성분에 대해 총 제거 효율, 흡착 비율 및 광 분해율 상수의 범위를 나타낸 것이다.

표 5

	Component	Removal (%)	Adsorption (%)	Degradation (%)	Degradation constant k (h ⁻¹)	R ²
EfOM	C2	99.1 ± 0.4	60.2 ± 2.2	39.1 ± 1.6	0.543 ± 0.026	0.92
	C3	91.5 ± 2.2	27.4 ± 1.7	64.0 ± 2.0	0.333 ± 0.021	0.94
	C4	61.9 ± 2.6	5.7 ± 0.9	56.2 ± 2.0		
	C5	98.3 ± 1.4	9.8 ± 1.2	88.6 ± 1.3	0.621 ± 0.044	0.97
River DOM	C1	99.3 ± 0.3	52.4 ± 1.3	46.9 ± 1.2	0.604 ± 0.006	0.94
	C2	95.7 ± 0.7	41.6 ± 3.2	54.1 ± 2.5	0.429 ± 0.011	0.98
	C4	59.9 ± 4.7	12.4 ± 0.9	47.5 ± 2.8		
	C5	98.6 ± 1.1	22.8 ± 1.5	75.8 ± 1.2	0.656 ± 0.027	0.88

[0183]

[0184]

모든 형광 성분은 광촉매를 통해 방향족 색소가 비광흡수 유기 부산물로 빠르게 붕괴되기 때문에 벌크 DOC보다 더 높은 분해 상수(k)를 보였다. 분해 속도 차이는 EfOM의 C3보다 C2에 대해 더 높은 k 값을 가진 형광 성분들 사이에서 관찰되었고(각각 0.543±0.026 및 0.333±0.021 h⁻¹) 지표수 DOM의 C2보다 C1에 대해 높게 관찰되었다(각각 0.604±0.006 및 0.429±0.011 h⁻¹). 이러한 차이는 불포화 결합과 작용기로 농축된 화합물에 대한 주요 활성종의 선택 공격 때문이라고 할 수 있다.

[0185]

일반적으로 EDG(Electron-Donor Group)의 존재는 반응성을 높이고 활성화 에너지 장벽을 감소시킴으로써 방향족 성을 상당히 저하시킨다고 알려져 있다. ¹O₂와 O₂⁻는 농축된 방향족성의 약한 산화제이기 때문에, OH는 humic-유사 성분의 분해에 있어 주요 성분이 될 수 있다. C3의 낮은 분해율은 산화가 잘 일어날 수 없도록 함을 의미한다. 반면, humic 유사 성분에 비해 C5의 분해 속도가 더 높은 것은 모든 활성 산소종의 시너지 효과 때문이라고 할 수 있다. OH 뿐 아니라, ¹O₂는 여러 반응을 통해 단백질 물질의 분해에 관여하는 것으로 알려져 있다. ¹O₂는 알콕시 및 아미노기에 의해 활성화되는 전자가 풍부한 이중 결합을 가진 단백질을 빠르게 분해하여 과산화산기와 과산화물을 생성할 수 있다. 또한 C5의 높은 분해율은 트립토판과 같은 저분자 단백질 유사 플루오로포아에서 도출될 수 있음을 나타낸다. ¹O₂가 있는 트립토판 및 트립토판아미드의 계산된 고윳 상수는 각각 약 3.3X10⁷ 및 2.6X10⁷ M⁻¹s⁻¹이었다. 다른 성분들과 대조적으로, C4는 산화 초기 단계에서 음의 분해 운동률을 보였고, 광촉매 과정 전체에서는 큰 변화가 있었다(도 7). 이는 C1 또는 C2와 관련된 더 큰 분자의 광촉매 분해에서 나온 부산물이 저분자-중량 휴머릭 유사 성분 C4를 포함할 수 있음을 나타낸다.

[0186]

(2) 벌크 DOM 내에서 다양한 크기 분율의 제거 양상

[0187]

SEC-OCD 크로마토그램에서 5개의 다른 크기 분율이 확인되었고, 각각의 분율에 대한 제거 양상이 추적되었다. 원본 EfOM 샘플(도 28)의 높은 BB(14.6%), LMWA(8.7%), LMWN(17.9%)은 이전 연구의 결과와 일치했다. NCB-1(도 29)에 흡착한 후 큰 크기의 분율이 상당히 감소하였고, 이는 본 실시예에서 큰 분자 크기의 C2를 관찰한 것과 일치한다.

[0188]

또한 BP 분율은 1시간 동안 빛을 조사(표 6)한 후 1.03 mgCL⁻¹에서 0.64 mgCL⁻¹로 크게 감소했으며, 이는 저분자-중량 불포화 BP를 제거할 때 활성 산화제 ¹O₂와 OH의 시너지 효과로 인한 것으로 볼 수 있다. 구체적으로, 표 6은 SEC-OCD에 의해 결정된 5 가지 다양한 크기 분획의 DOC 농도 (mgC L⁻¹) 및 각 샘플에서 상대적 존재비(%)를 나타낸 것이다.

표 6

Sample	Size fractions				
	BP	HS	BB	LMWA	LMWN
EfOM - Initial	1.19 (100 %)	3.43 (100 %)	1.35 (100 %)	0.72 (100 %)	1.46 (100 %)
EfOM - 0 h	1.03 (86.6 %)	1.96 (57.2 %)	0.79 (58.2 %)	0.57 (79.6 %)	1.40 (96 %)
EfOM - 1 h	0.64 (54.2 %)	1.05 (30.7 %)	1.03 (75.7 %)	0.78 (109.2 %)	2.18 (149.4 %)
EfOM - 2 h	0.51 (43.0 %)	0.38 (11.3 %)	1.40 (103.3 %)	0.96 (133.5 %)	2.35 (161.2 %)
EfOM - 4 h	0.46 (38.7 %)	0.06 (1.86 %)	0.63 (46.9 %)	0.58 (81.6 %)	2.06 (141.3 %)
EfOM - 6 h	0.41 (34.1 %)		0.31 (23.0 %)	0.49 (67.8 %)	1.07 (73.5 %)
DOM - Initial	0.54 (100 %)	5.82 (100 %)	1.07 (100 %)	0.45 (100 %)	0.47 (100 %)
DOM - 0 h	0.44 (81.0 %)	3.87 (66.4 %)	1.02 (95.3 %)	0.43 (96.3 %)	0.48 (100.7 %)
DOM - 1 h	0.14 (25.2 %)	2.39 (41.0 %)	1.27 (118.6 %)	0.62 (137.8 %)	0.65 (136.6 %)
DOM - 2 h	0.08 (14.1 %)	1.43 (24.6 %)	0.80 (74.2 %)	0.21 (46.7 %)	0.96 (203.5 %)
DOM - 4 h	0.03 (5.6 %)	0.23 (3.9 %)	0.17 (16.1 %)	0.24 (54.1 %)	1.41 (297.9 %)
DOM - 6 h			0.10 (9.6 %)	0.26 (57.8 %)	0.53 (111.3 %)

[0189]

[0191]

그러나 5시간 동안 방사선을 조사하고, 20.1%만 추가로 제거한 1시간이 지난 이후 분해가 서서히 진행되었다. 또한, BP가 34.1% 남아 광촉매 분해에 대한 BP의 억제 효과를 나타냈다. 2 시간 동안 빛을 조사(도 29)한 후, 상대적으로 작은 크기의 분율(예: BB, LMWA, LMWN)이 더 풍부해졌으며, 이는 HS 및 BP와 같은 큰 크기의 분율이 분해되었기 때문일 수 있다. 제거는 BB > LMWA > LMWN (도 29)의 순서로 2시간에서 4시간 사이에 증가하였으며, 이는 BB를 희생시키면서 더 작은 크기의 분율인 LMWA 및 LMWN가 생성됨을 나타낸다. 지표수 샘플의 DOM에서도 유사한 패턴이 관찰되었다(도 30).

[0193]

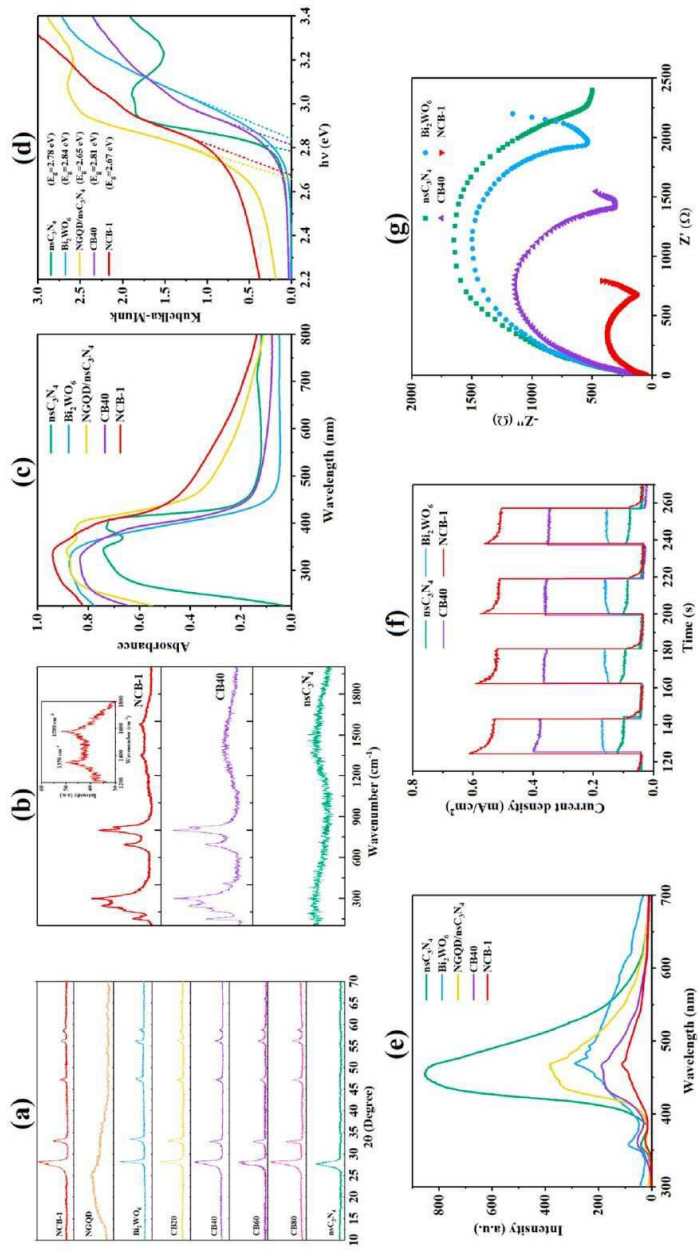
크기 분포 변화는 이전 광촉매 연구와 일치한다. 예를 들어, UV/TiO₂ 산화를 통한 소택지 고분자 습성 물질의 우선적인 흡착과 분해를 입증되었고, 그 뒤에 LMWA를 포함한 더 작은 부산물이 형성되었다. 또한 UV/TiO₂ p25 프로세스에 기초한 광촉매를 통해, 유사한 점진적인 분자 크기 감소 추세와 수생 DOM의 불포화 전기 구조 증가가 설명된 바 있다.

[0194]

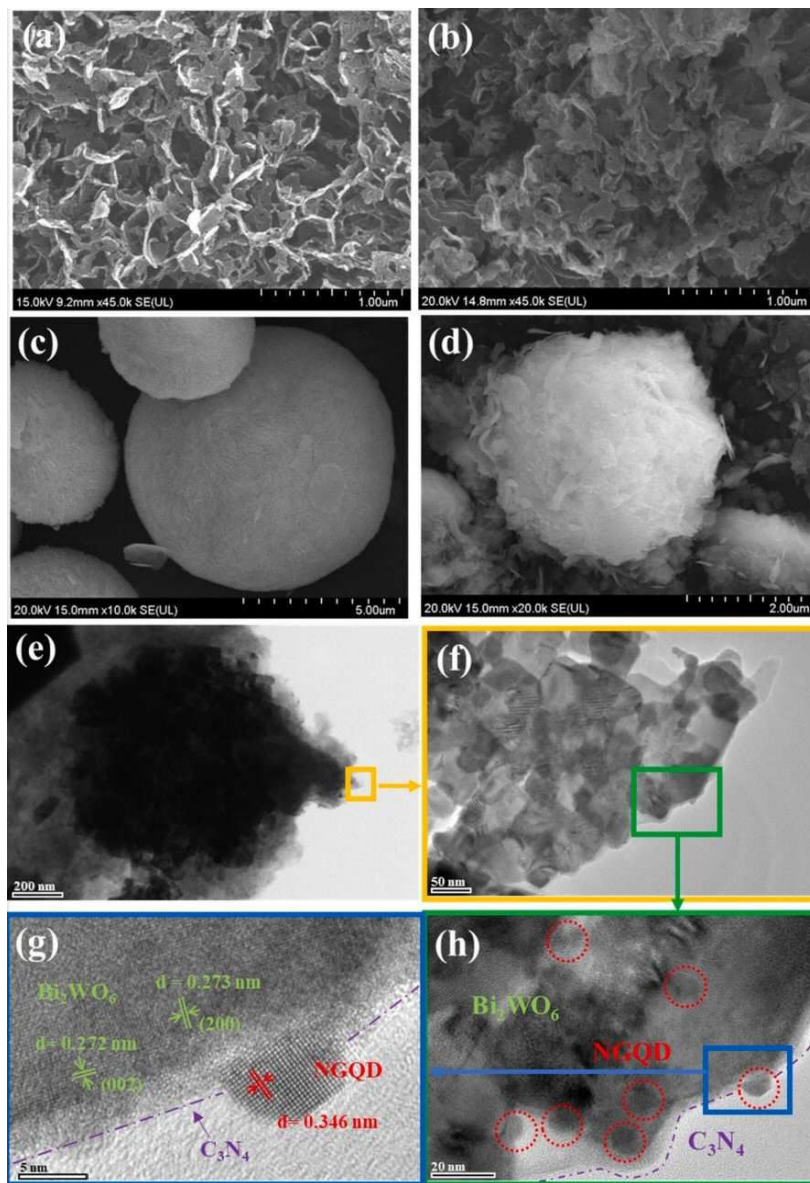
광촉매 시 서로 다른 EfOM 성분과 크기 분율의 구체적인 반응과 변경은 기본적인 광촉매 메커니즘을 밝히고 치료 과정의 환경적 결과를 식별하는 데 도움이 될 수 있다. 예를 들어, 고분자-중량 습성 유사 성분 C1과 C2의 효과적인 제거는 광촉매 NCB-1에 의해 처리되는 EfOM의 소독 부산물 형성 감소의 추가적인 이점을 가져다 준다. HS는 소독 부산물의 전구물질과 높은 상관관계를 가지고 있기 때문이다. 이와는 대조적으로 단백질 유사 성분 C5의 높은 분해율은 NCB-1의 활용이 막 여과 후 처리 공정에서의 막 파울링을 효과적으로 완화시키고 물 분배 시스템의 미생물 증식 위험을 낮출 수 있음을 나타낸다. 처리된 EfOM의 잔류 저분자-중량 분율 및 완충성 화합물을 고려할 때 활성 탄소 흡착에 기초한 후처리 옵션이 권장된다.

도면

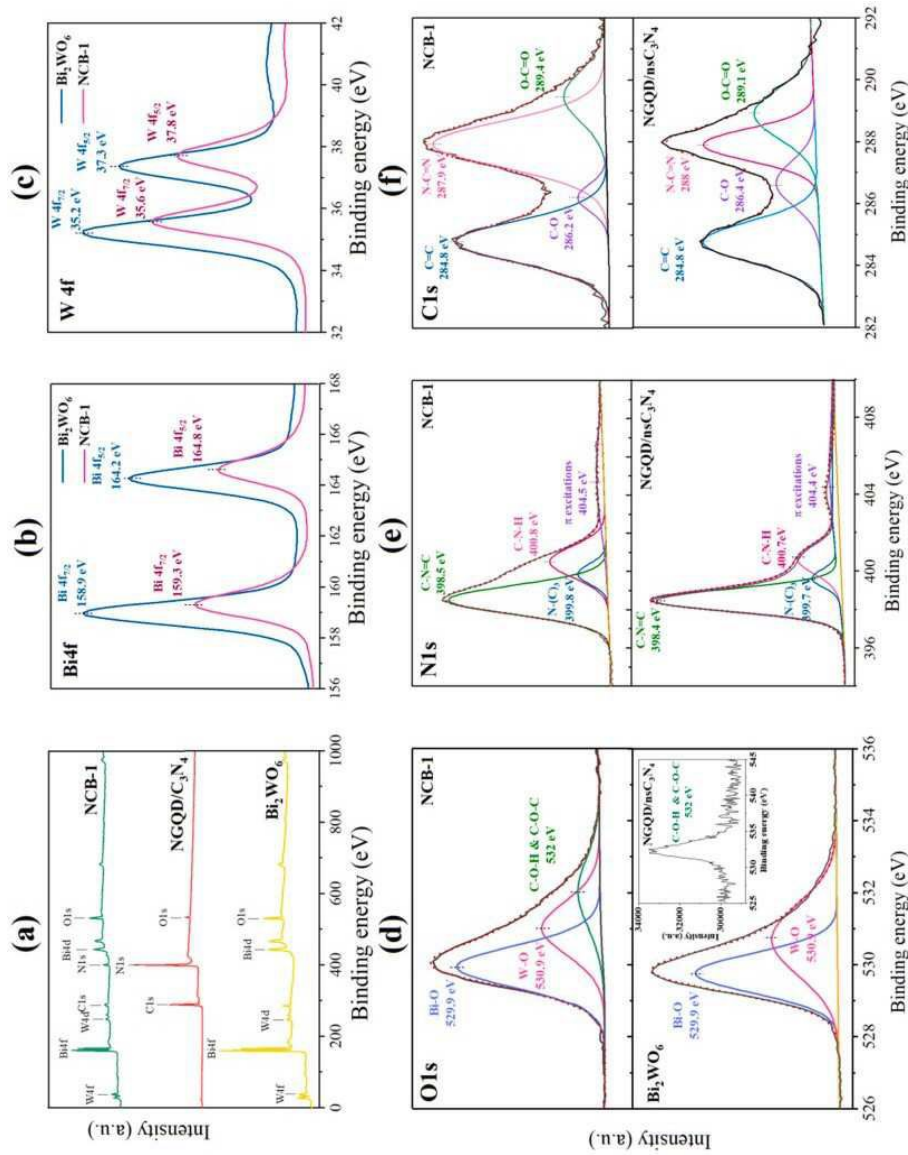
도면1



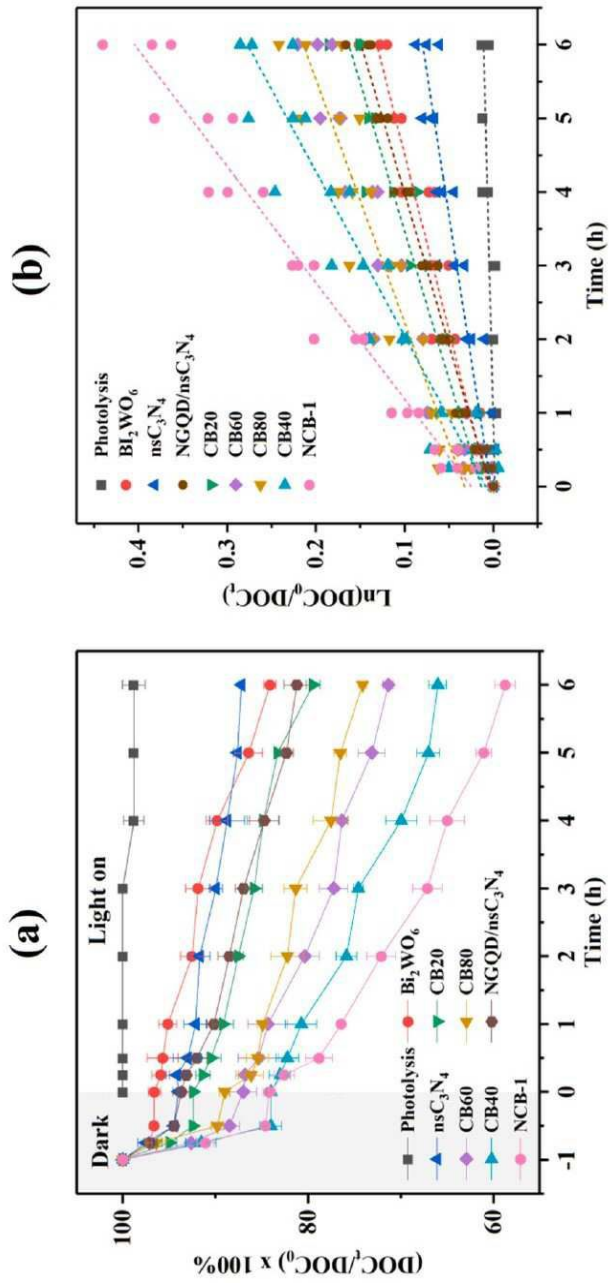
도면2



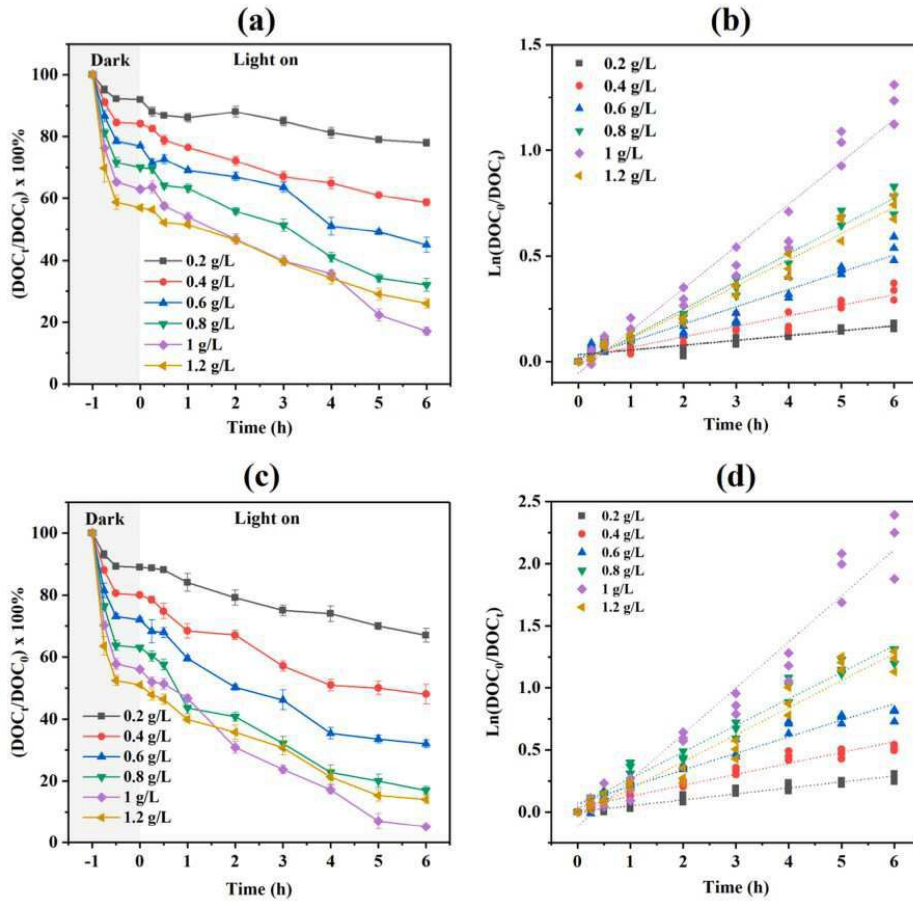
도면3



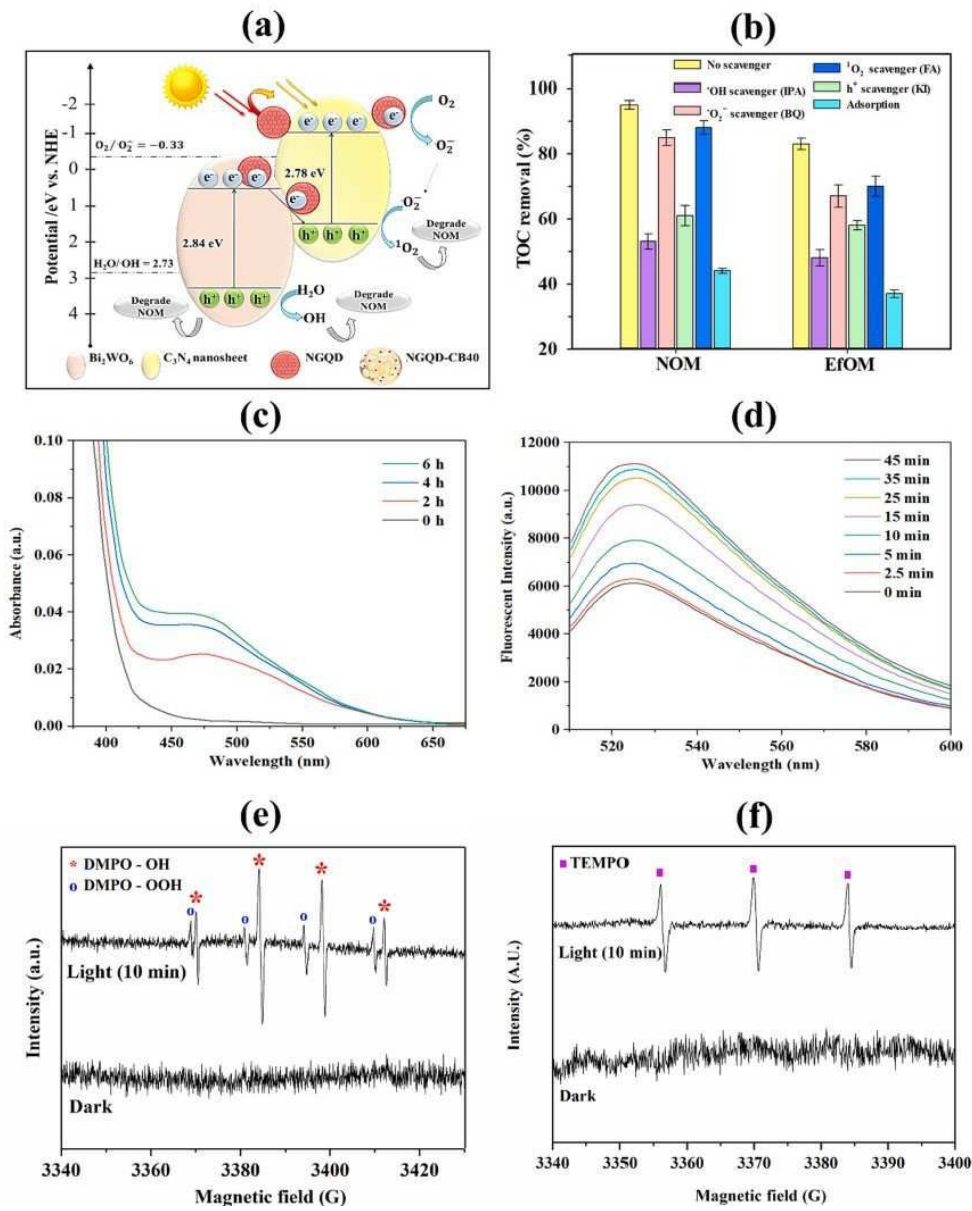
도면4



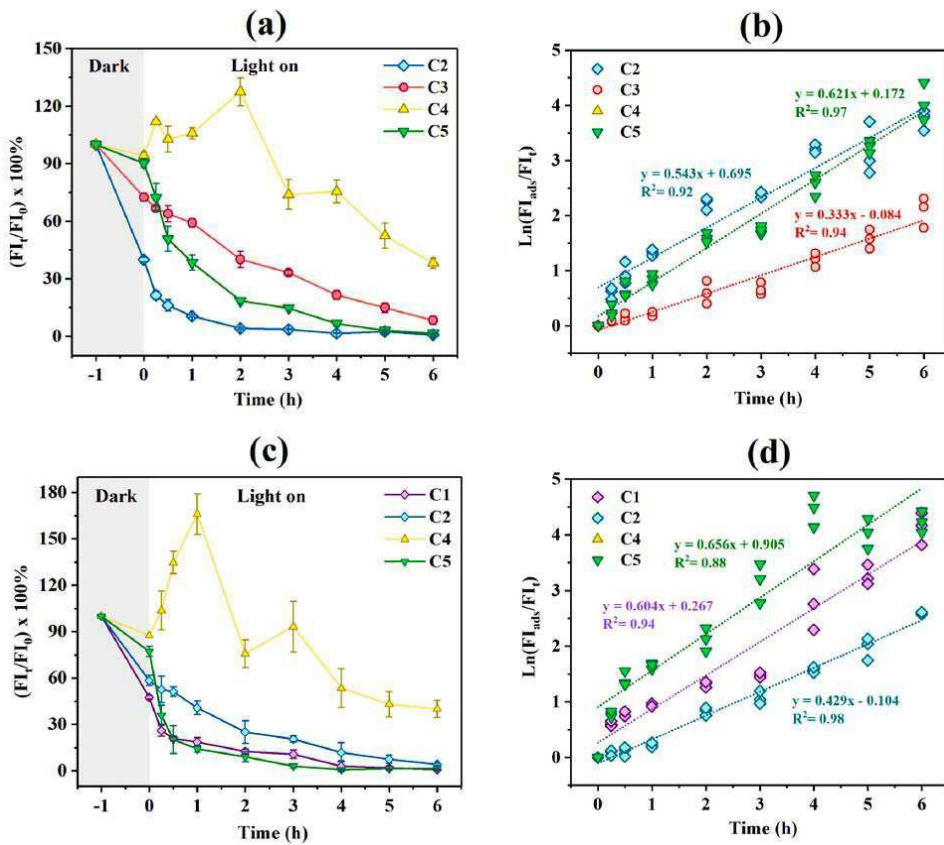
도면5



도면6

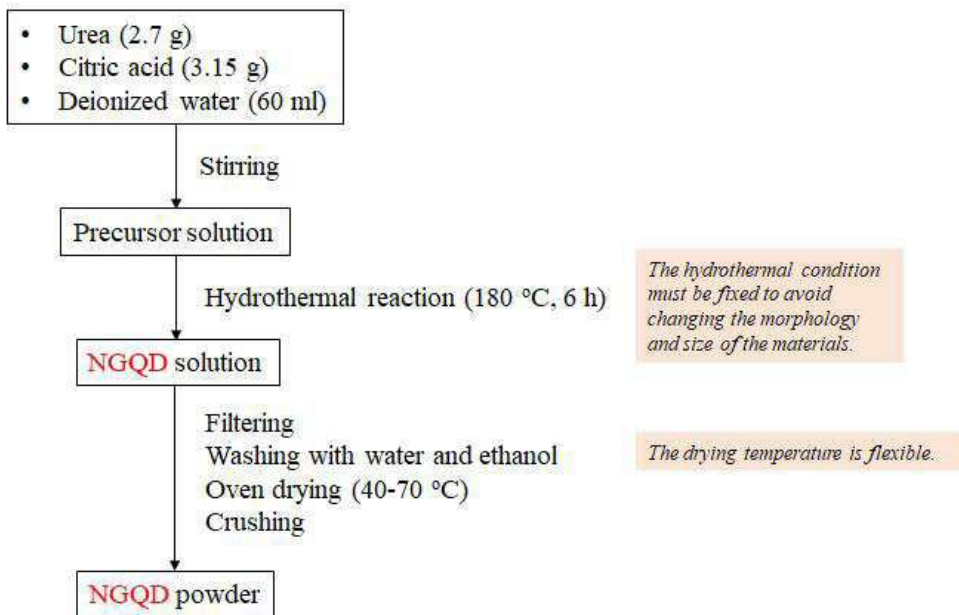


도면7



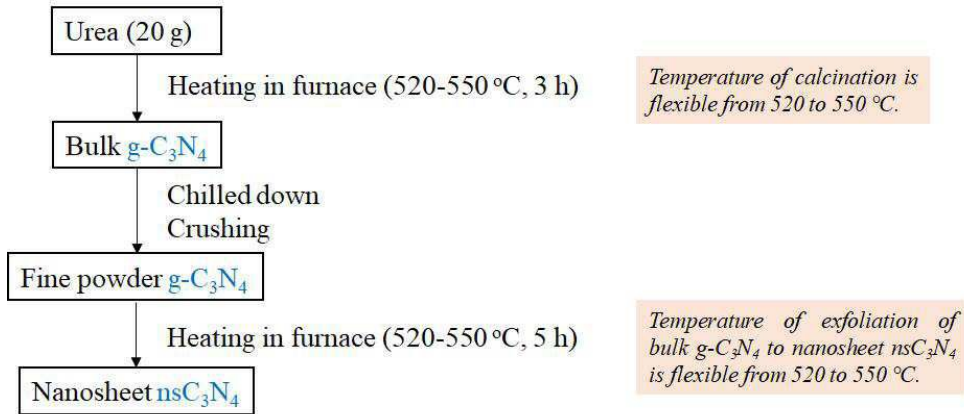
도면8

Preparation of composite NGQD



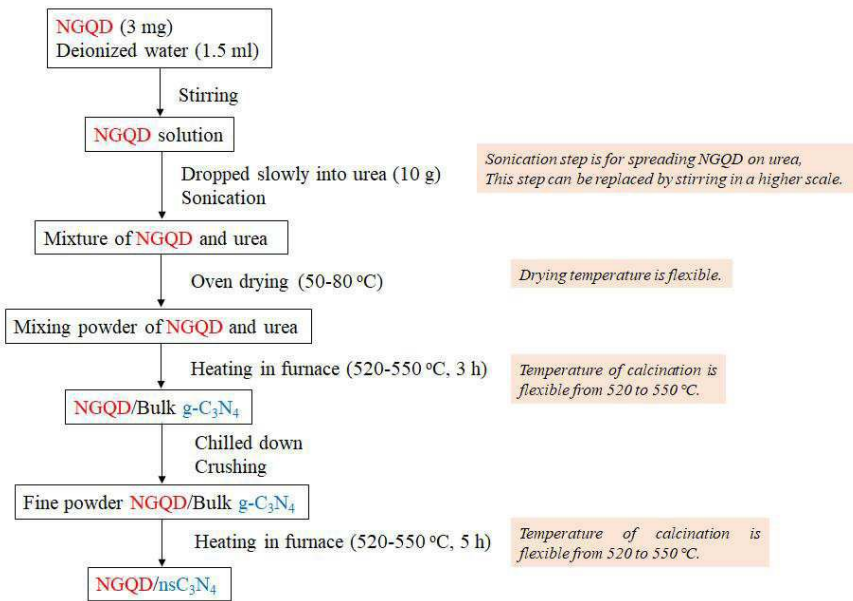
도면9

Preparation of composite nsC_3N_4



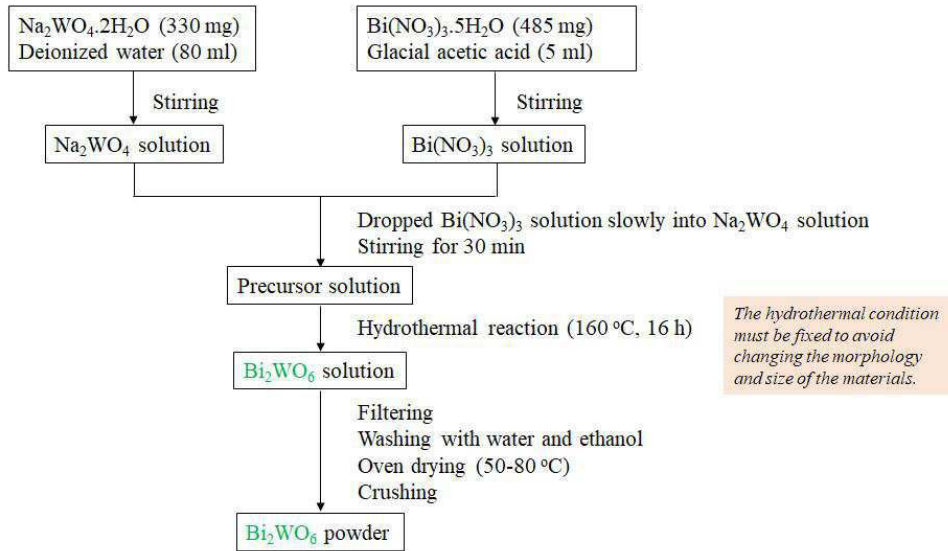
도면10

Preparation of composite $NGQD/nsC_3N_4$



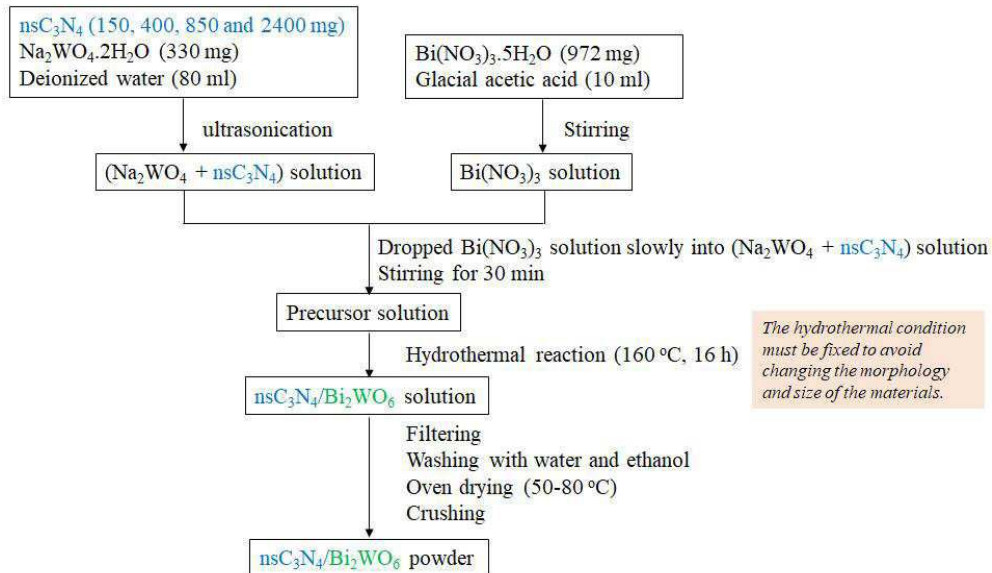
도면11

Preparation of composite Bi_2WO_6

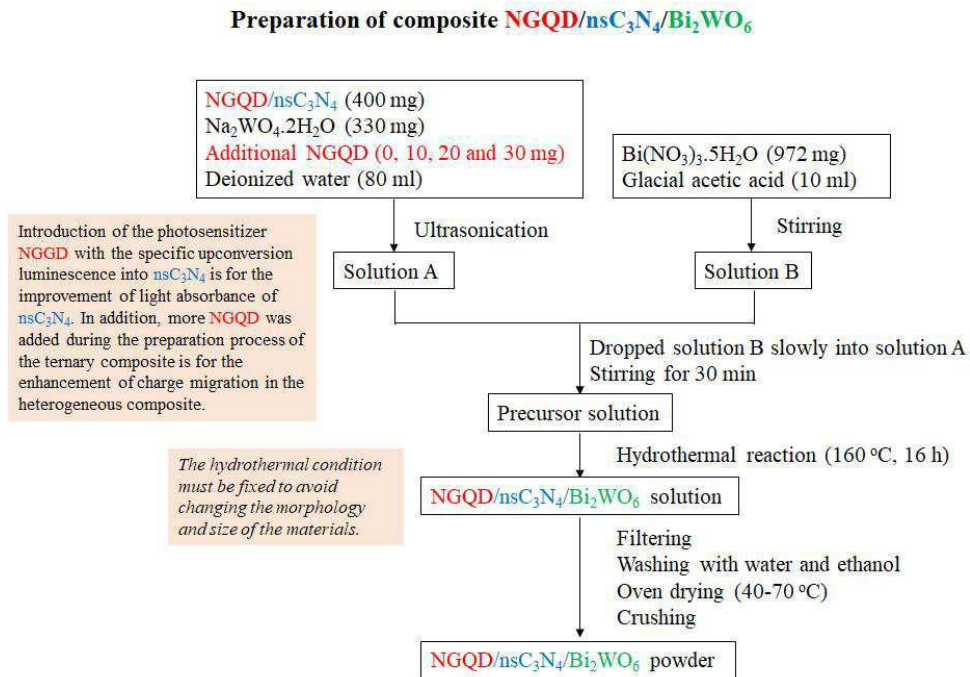


도면12

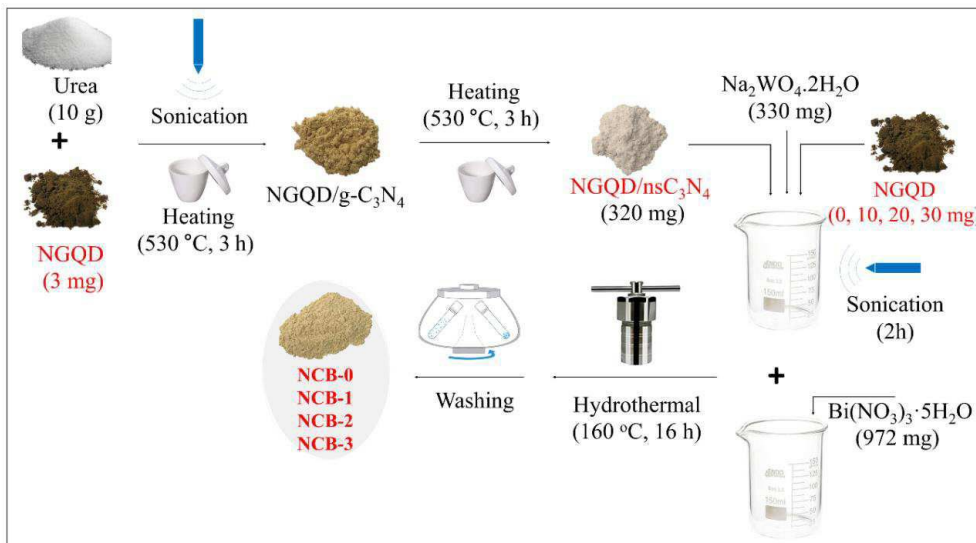
Preparation of composite $\text{nsC}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$



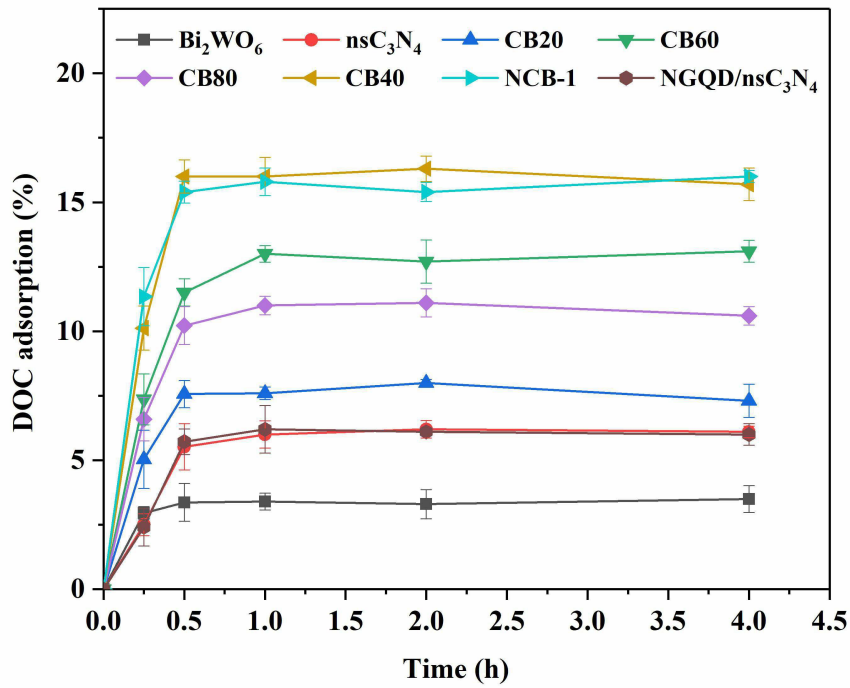
도면13



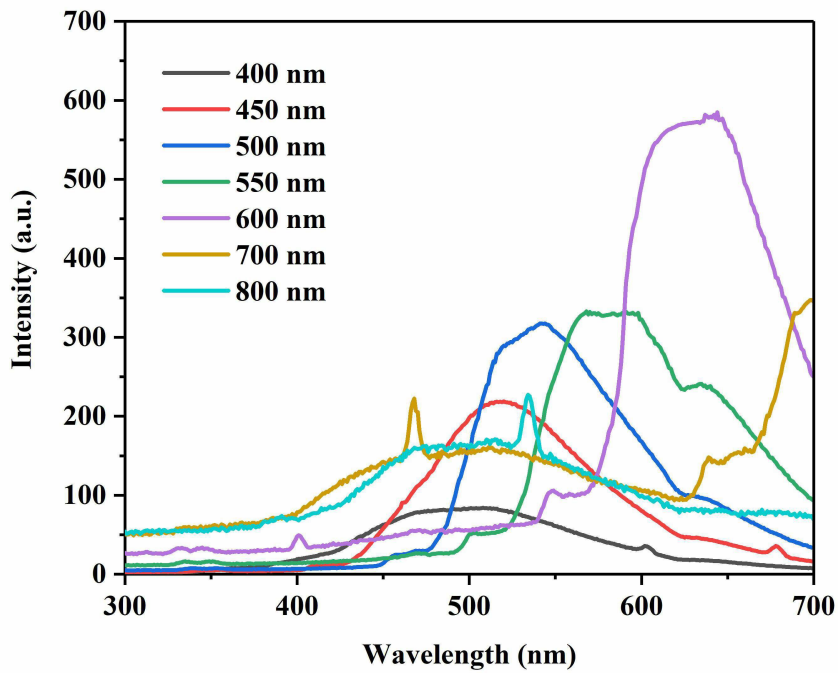
도면14



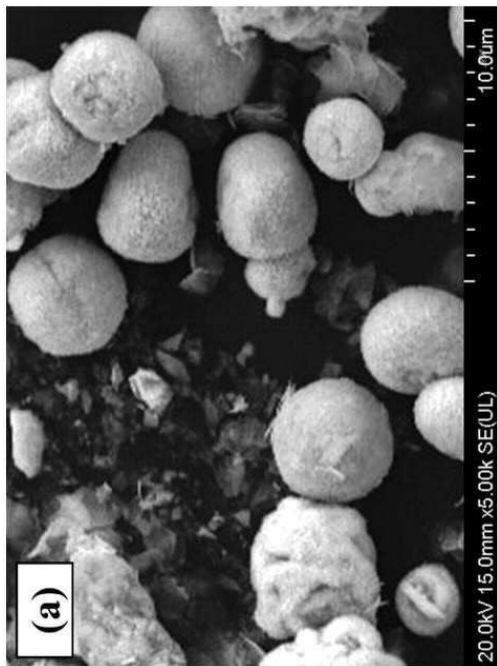
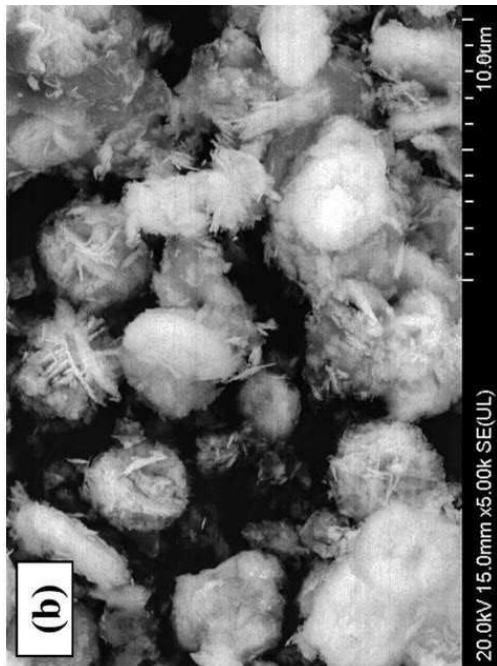
도면15



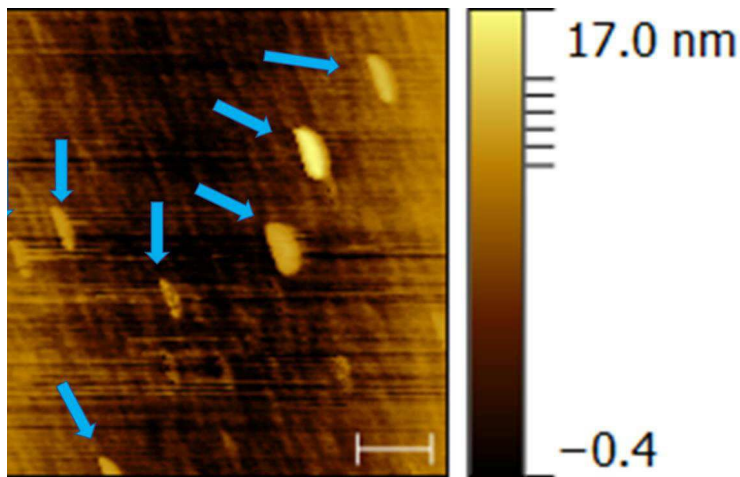
도면16



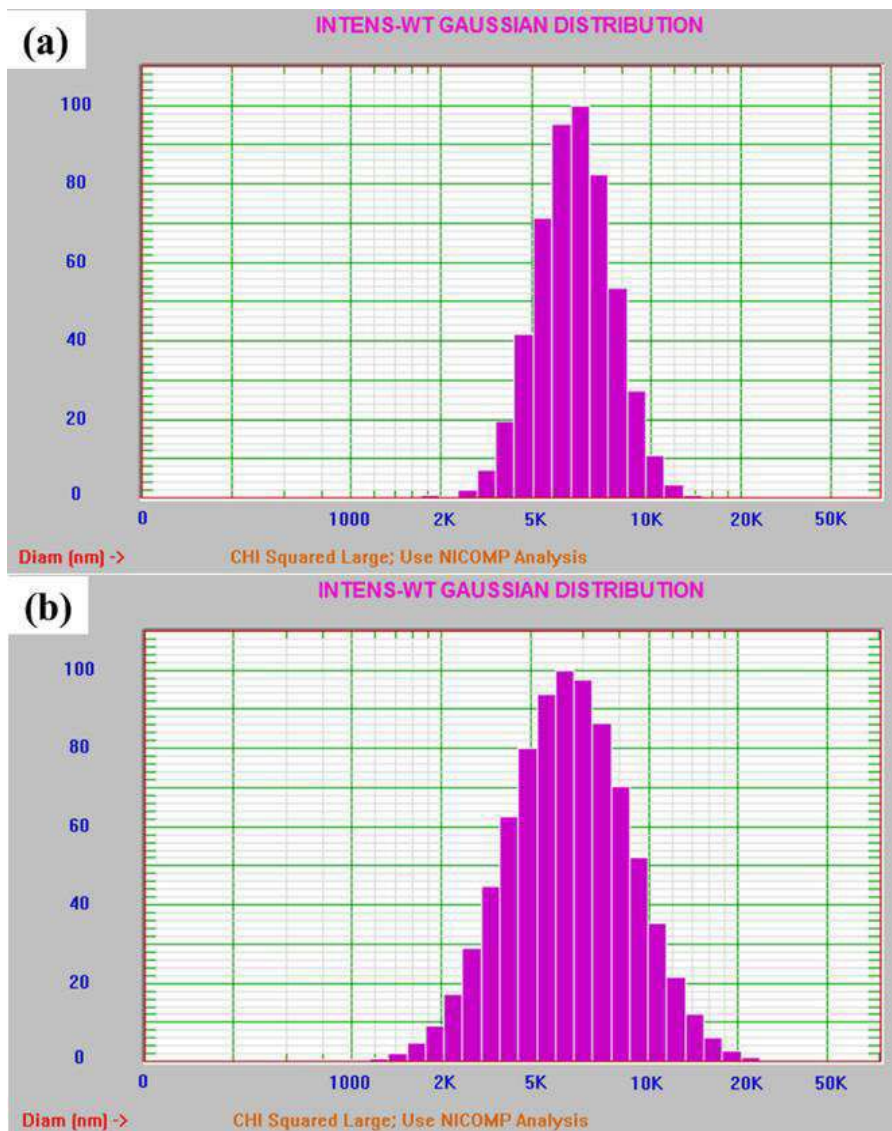
도면17



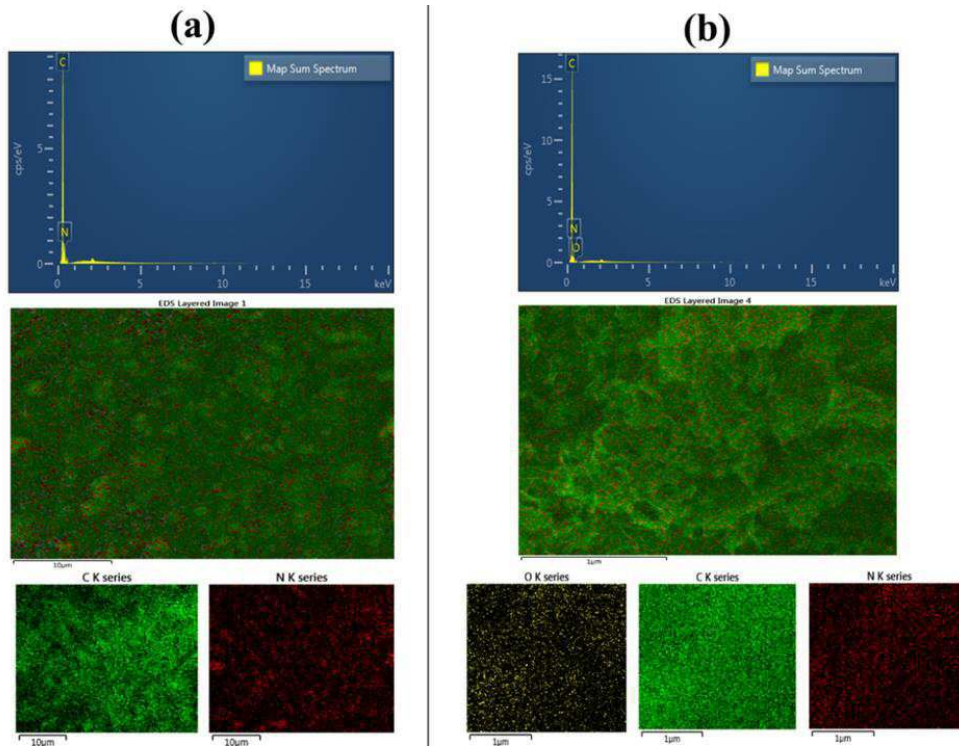
도면18



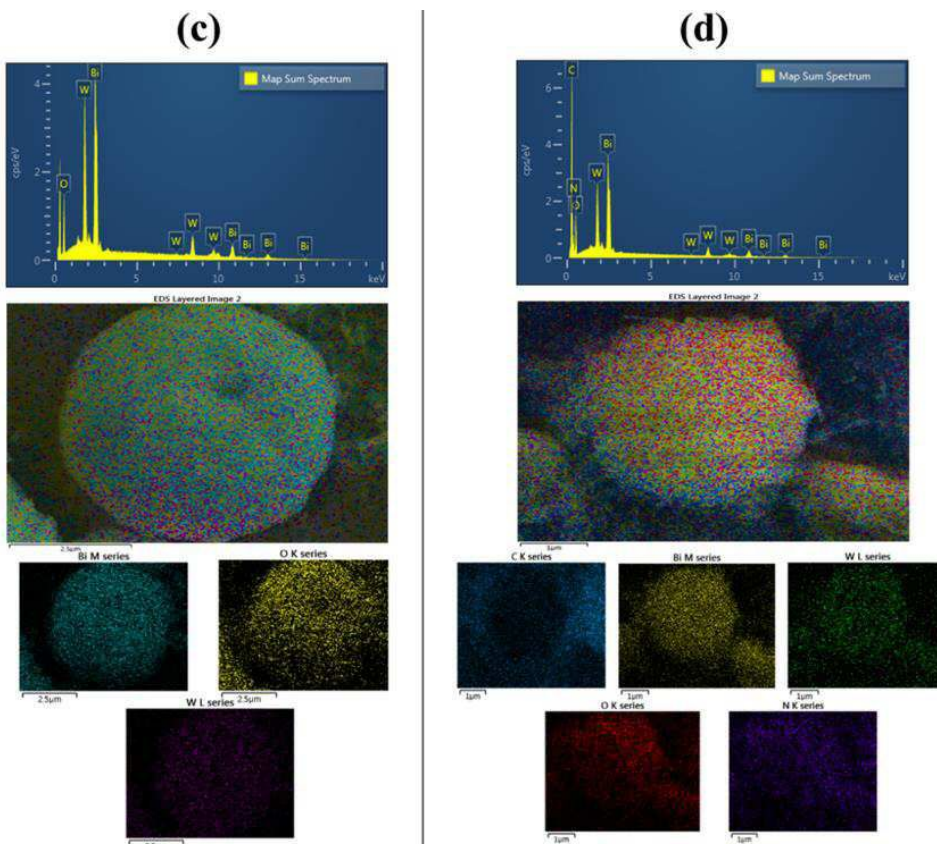
도면19



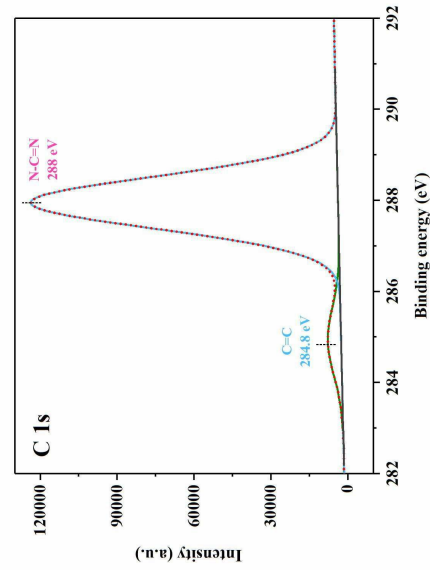
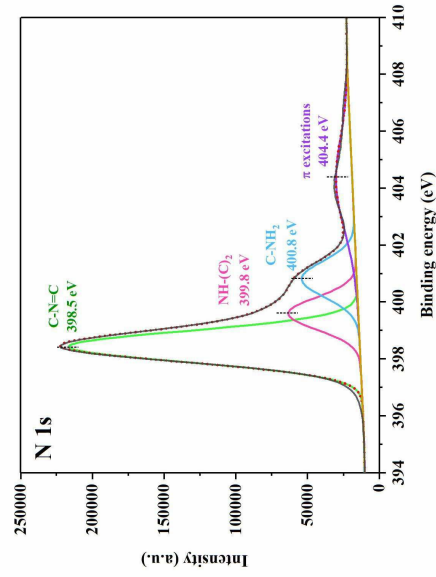
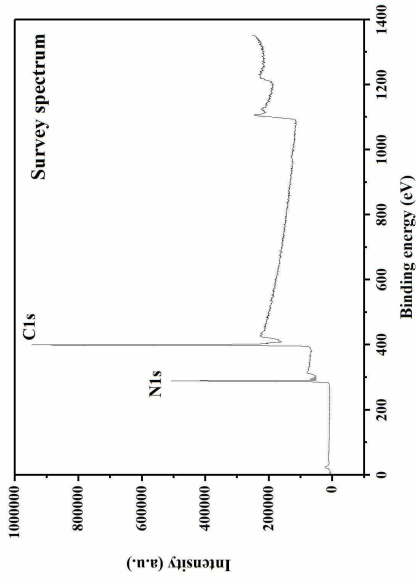
도면20a



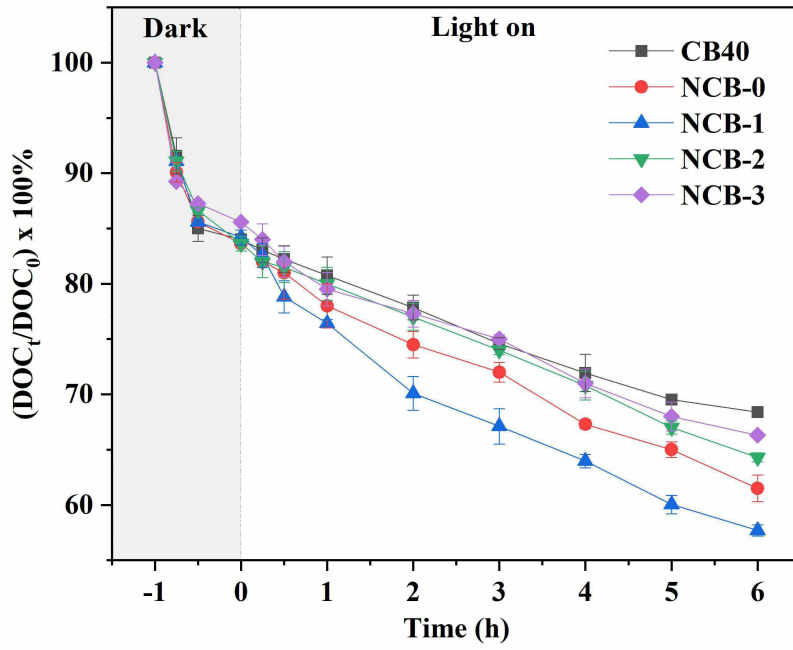
도면20b



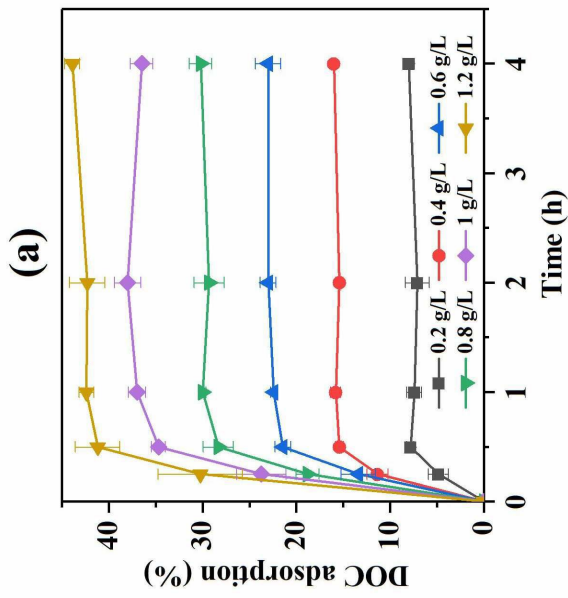
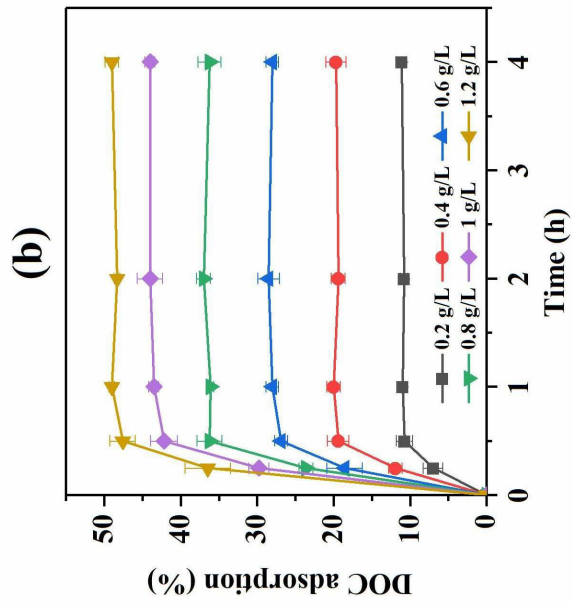
도면21



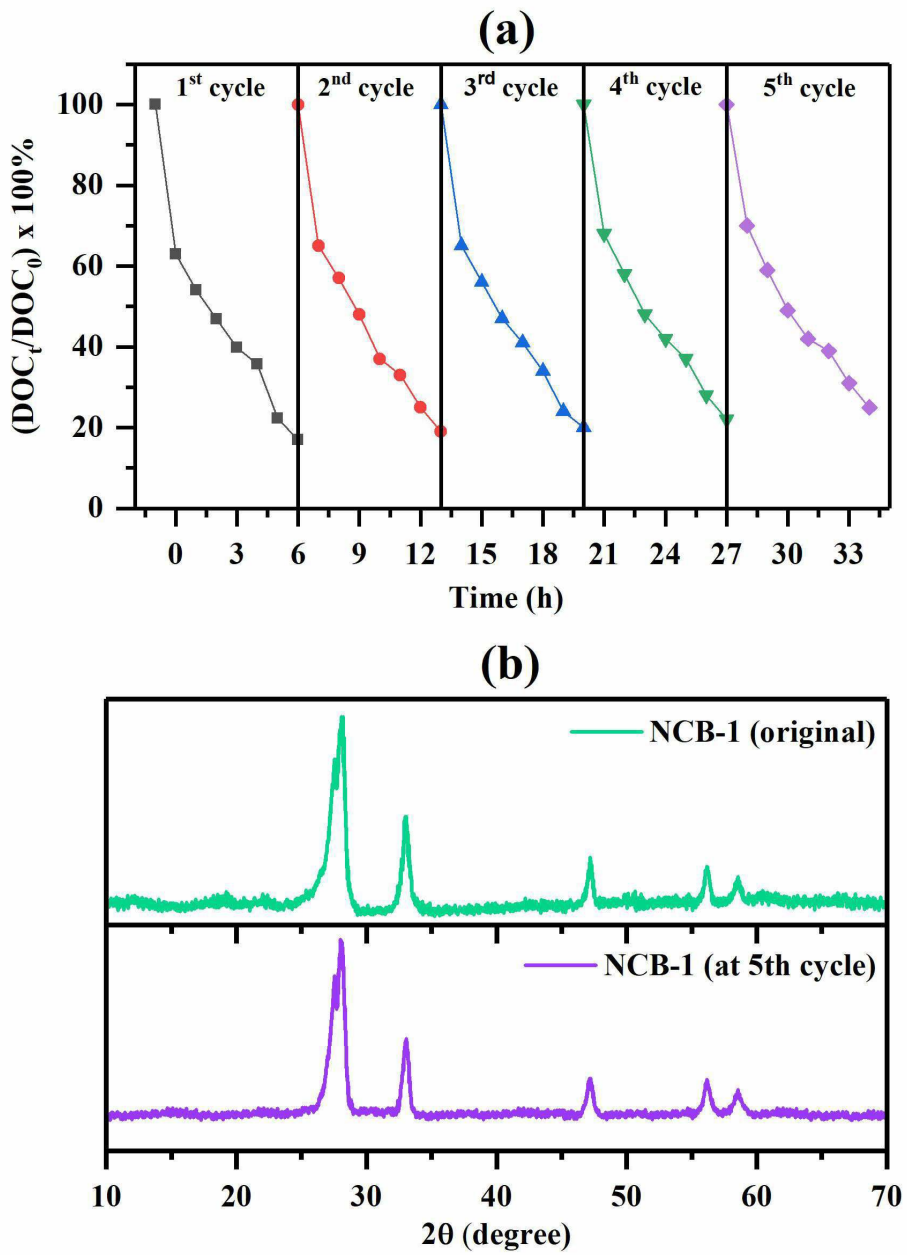
도면22



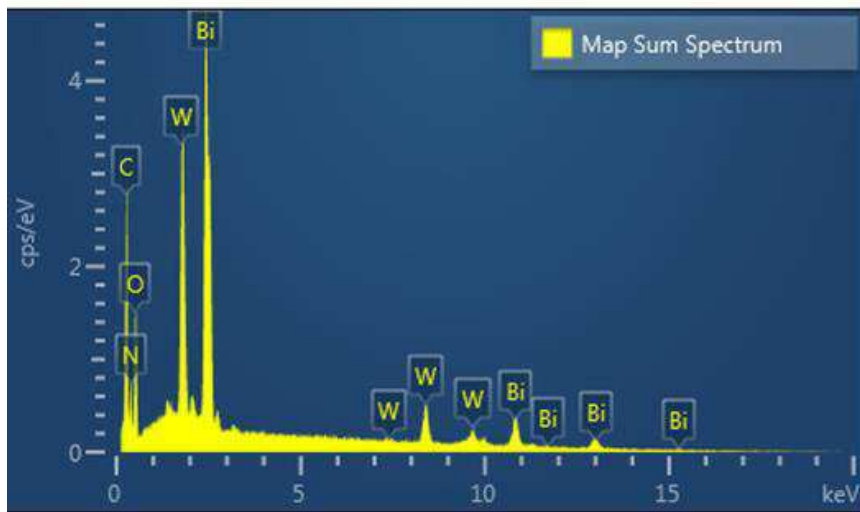
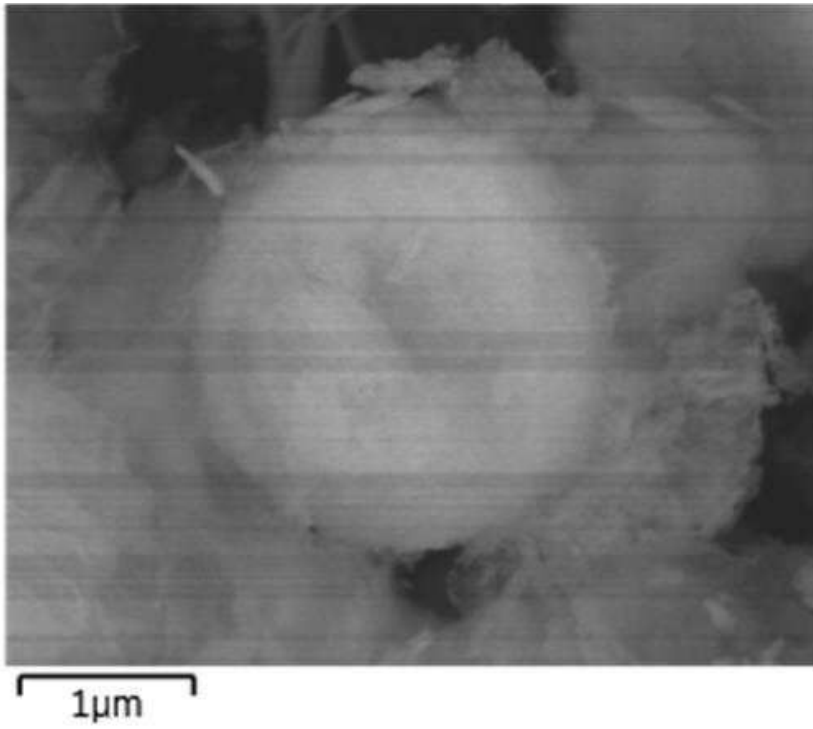
도면23



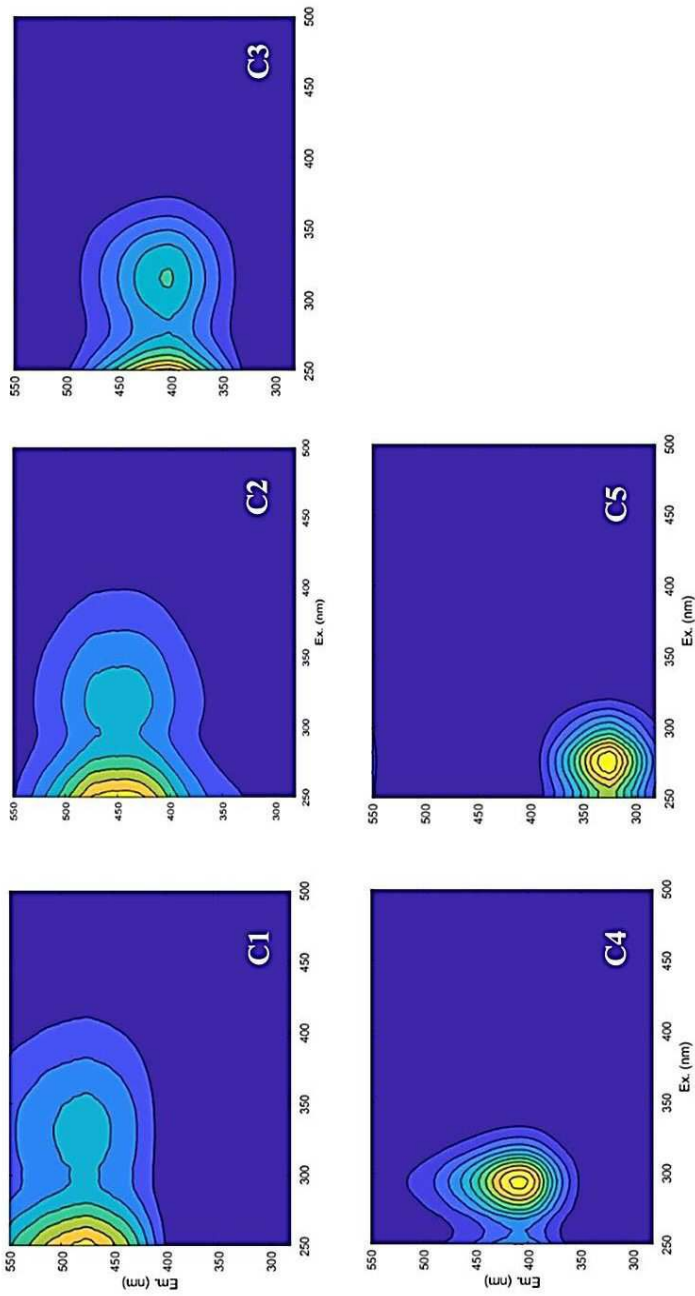
도면24



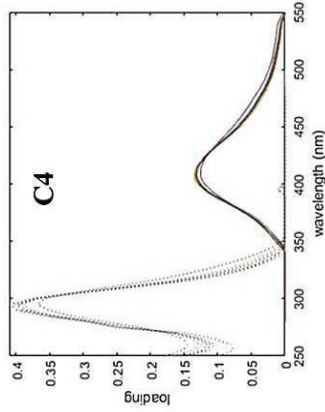
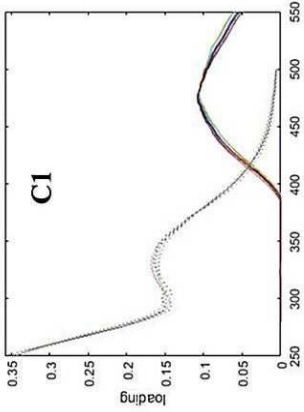
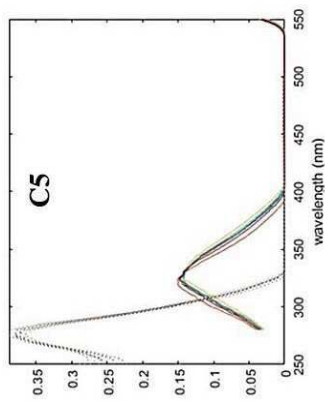
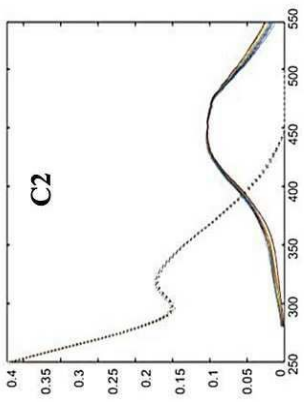
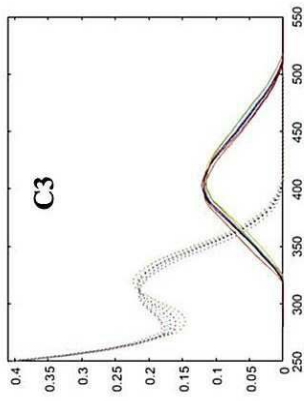
도면25



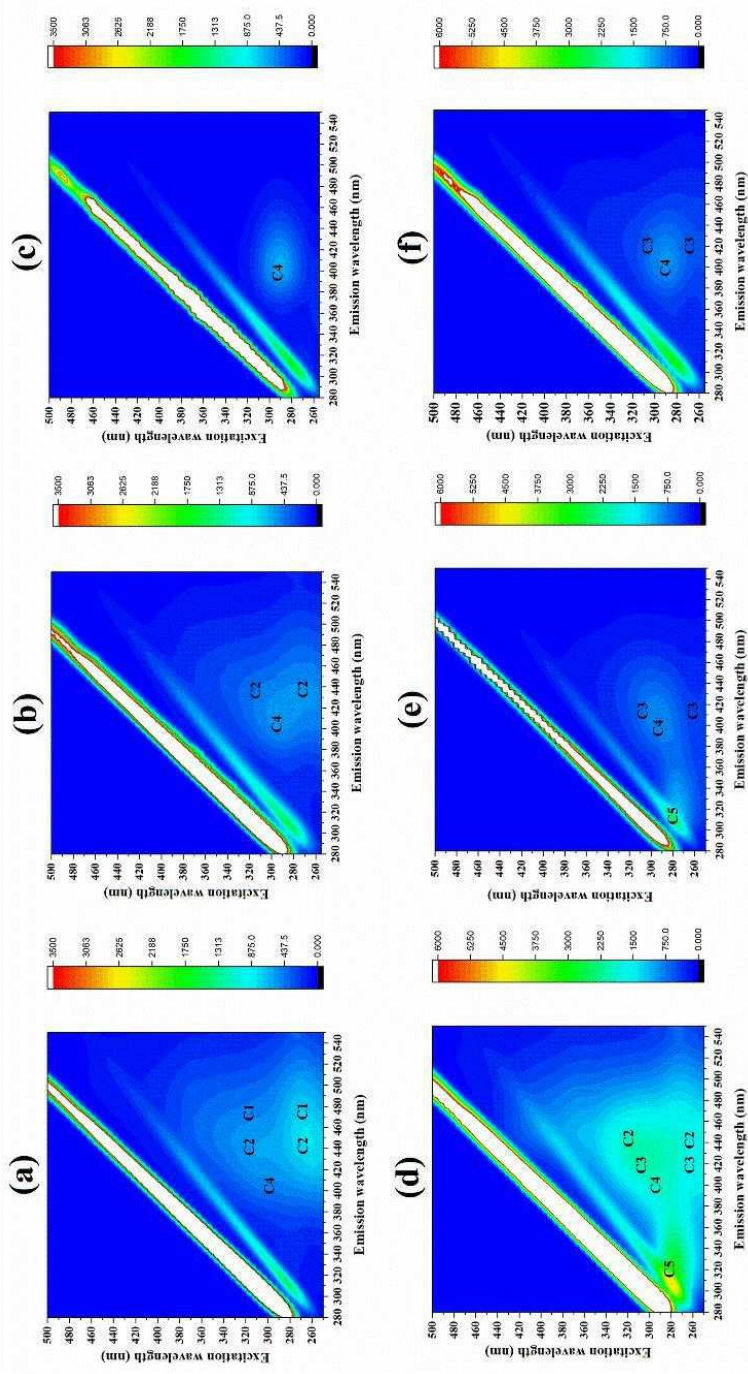
도면26a



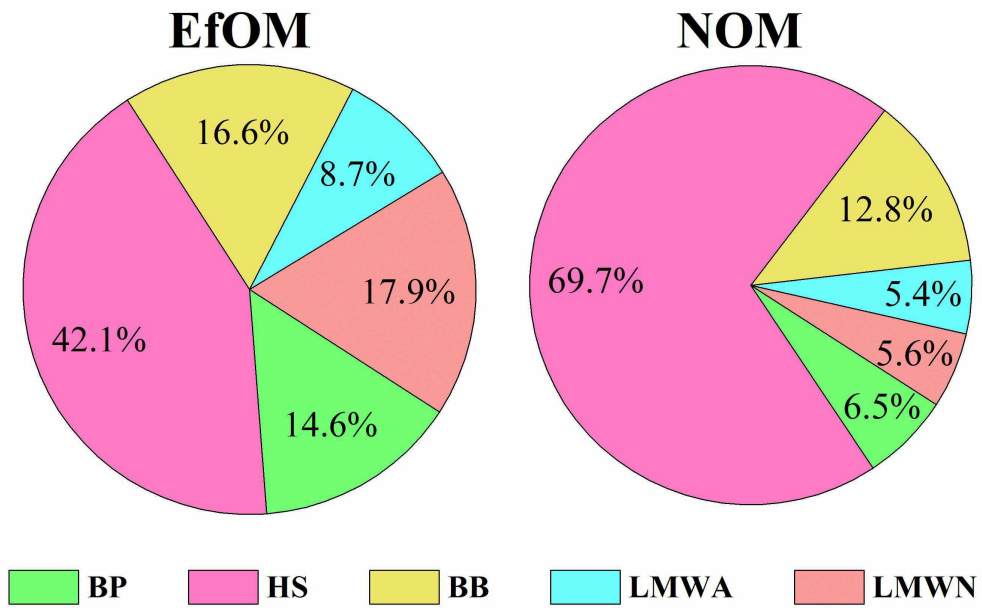
도면26b



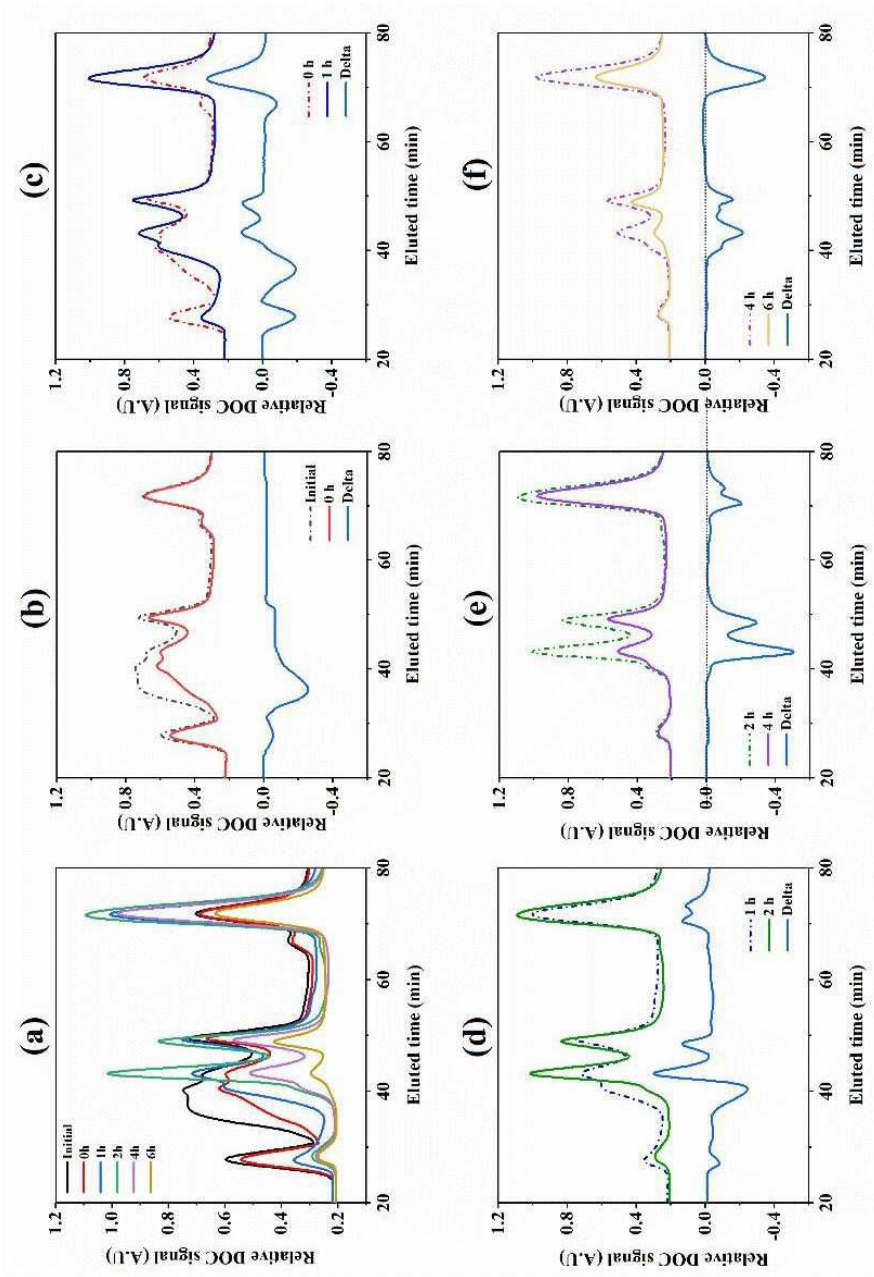
도면27



도면28



도면29



도면30

