



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년04월11일
(11) 등록번호 10-1721306
(24) 등록일자 2017년03월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C02F 1/72 (2006.01) C02F 101/34 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C02F 1/72 (2013.01)
C02F 2101/345 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0007242
(22) 출원일자 2015년01월15일
심사청구일자 2015년01월15일

(65) 공개번호 10-2016-0088461
(43) 공개일자 2016년07월26일

(56) 선행기술조사문헌
Di et al. Enhanced photocatalytic activity of BiFeO3 particles by surface decoration with Ag nanoparticles. J Mater Sci. 2014.03.20, 25, 2463-2469*
Singh. Single-step synthesis and surface plasmons of bismuth-coated spherical to hexagonal silver nanoparticles. Plasmonics. 2011, 6, 457-467*
Zhou et al. Synthesis of visible-light sensitive M-BiVO4(M=Ag, Co, and Ni). Separation and Purification Technology. 2011, 77, 275-282*
KR100918231 B1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
포항공과대학교 산학협력단
경상북도 포항시 남구 청암로 77 (지곡동)

(72) 발명자
장윤석
경상북도 포항시 남구 지곡로 155 9동 1502 (지곡동, 교수아파트)
이충섭
경기도 군포시 산본로386번길 61 1122동 206호 (산본동, 백합아파트)
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
박상훈

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 이진욱

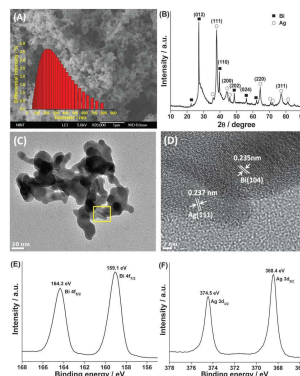
(54) 발명의 명칭 수처리용 나노 입자 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 수처리용 나노 입자 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 호기성 및/또는 빛이 없는 상태에서도 높은 수처리 특성을 가지는 새로운 나노 입자, 그 제조 방법 및 이를 이용한 수처리 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 수처리 방법은 은-비스무스로 이루어진 나노입자들을 이용하여 오염 물질을 처리하는 것을 특징 (뒷면에 계속)

대표도 - 도2



으로 한다.

본 발명에 따른 수처리제는, 간편한 방법으로 영가(Zero-valent)의 은-비스무스 나노입자(Ag-Bi)를 제조할 수 있으며, 이들 표면에서의 전자이동 및 산화 화학종(Oxidizing species)의 생성은 수계 내 오염물질 분해에 효과적이며 이를 통해 기존 나노소재들의 단점들이 보완 가능하고 실제 현장 적용가능성이 향상된다.

(52) CPC특허분류

C02F 2305/023 (2013.01)

지안유 공

경북 포항시 남구 효자동 포스빌 4동

(72) 발명자

김재환

경상북도 포항시 남구 오천읍 정몽주로 666 .

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013061555

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 재단법인한국연구재단

연구사업명 이공분야기초연구사업

연구과제명 나노-바이오-오믹스 융합기술을 이용한 환경호르몬/잔류오염물질 제어 및 생태계 회복기술 개발

기여율 1/2

주관기관 포항공과대학교 산학협력단

연구기간 2013.09.01 ~ 2014.08.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 G1140005504030000000000000

부처명 환경부

연구관리전문기관 한국환경산업기술원

연구사업명 토양오염확산방지사업

연구과제명 친환경 나노소재 기반 오염지하수 비원위치 정화기술 개발

기여율 1/2

주관기관 포항공과대학교 산학협력단

연구기간 2014.04.01 ~ 2015.03.31

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

은-비스무스로 이루어진 나노입자들을 이용하여 오염 물질을 처리하는 수처리 방법에 있어서, 상기 은-비스무스 나노입자들은 은 1~99 중량%와 비스무스 1~99 중량%로 이루어지며, 상기 은-비스무스 나노입자(Ag-Bi)는 표면에 각각 영가(Zero-valent)상태의 은과 비스무스를 포함하는 것을 특징으로 하는 수처리 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 은-비스무스 나노입자에서 발생하는 산화 화학종(Oxidizing species)에 의해서 오염물질들이 분해되는 것을 특징으로 하는 수처리 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 산화 화학종은 라디칼인 것을 특징으로 하는 수처리 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 라디칼은 $\cdot\text{OH}$ 라디칼인 것을 특징으로 하는 수처리 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 수처리는 페놀 처리인 것을 특징으로 하는 수처리 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 나노입자는 결정성인 나노입자인 것을 특징으로 하는 수처리 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 은-비스무스 나노입자는 은 10~60 중량%와 비스무스 40~90 중량%로 이루어진 것을 특징으로 하는 수처리 방법.

청구항 9

은 1~99 중량%와 비스무스 1~99 중량%로 이루어지며, 표면의 은과 비스무스가 각각 영가(Zero-valent) 상태의 은과 비스무스를 포함하는 것을 특징으로 하는 수처리용 나노입자.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 수처리용 나노입자는 나노 입자들이 모여서 코튼형태의 다공성 나노입자를 이룬 것임을 특징으로 하는 수처리용 나노입자.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 상기 수처리용 나노입자는 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 BET 면적을 가지는 것을 특징으로 하는 수처리용 나노 입자.

청구항 12

삭제

청구항 13

제9항에 있어서, 상기 은-비스무스 수처리용 나노입자는 은 10~60 중량%와 비스무스 40~90 중량%로 이루어진 것을 특징으로 하는 수처리용 나노 입자.

청구항 14

삭제

청구항 15

은 전구체 화합물과 비스무스 전구체 화합물을 혼합 및 환원하여 표면의 은과 비스무스가 각각 영가(Zero-valent) 상태의 은과 비스무스를 포함하고, 은 1~99 중량%와 비스무스 1~99 중량%로 이루어진 나노 입자를 제조하는 은-비스무스 나노 입자 제조 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 은 전구체 화합물과 비스무스 전구체 화합물은 각각 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 와 AgNO_3 인 것을 특징으로 하는 은-비스무스 나노입자 제조 방법.

청구항 17

제15항 또는 제16항에 있어서, 상기 환원은 수소화붕소나트륨(NaBH_4 , Sodium borohydride)을 이용하는 것을 특징으로 하는 은-비스무스 나노입자 제조 방법.

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 수처리용 나노 입자 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 호기성 및/또는 빛이 없는 상태에서도 높은 수처리 특성을 가지는 새로운 나노 입자, 그 제조 방법 및 이를 이용한 수처리 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 들어 수자원의 환경오염 문제는 국내외적으로 광범위한 문제를 야기하고 있으며, 이들 문제를 해결하기 위해 지하수 및 상수원수 처리를 위한 신기술 개발이 활발하게 진행되고 있다.

[0003] 기존의 수처리 방법으로 널리 보급되어 있는 생물학적, 물리적, 화학적 처리 또는 이들의 병합처리 방법들이 사용되어왔지만, 최근 산업의 고도화에 따른 다량의 고농도 난분해성 화합물의 존재는 기존의 전통적인 처리방법으로는 처리에 한계를 겪고 있는 실정이다.

[0004] 이런 상황에서 수자원 정화의 새로운 대안으로 떠오른 것이 나노소재다. 최근 몇 년간, 나노기술의 뛰어난 오염 물질 제거능력은 수자원의 환경문제를 해결하는데 있어 커다란 가능성을 제시하였고, 몇몇의 나노소재들은 지하수, 상수원수 오염처리를 포함한 정수처리 분야에서 오염물질 제거 목적으로 성공적으로 활용되어왔다.

[0005] 수자원의 환경오염 처리에 사용되고 있는 나노소재들 중에서, 영가철(Nanoscale Zero-Valent Iron, NZVI)과 광 촉매(Photocatalysts)인 TiO_2 는 높은 오염물질 제거 효율 때문에 환경기술자들/과학자들 사이에서 가장 주목받

아 왔다.

[0006] 하지만 종래의 NZVI는 공기 및 물과의 접촉만으로도 곧바로 빠르게 산화되기 때문에, 수질정화에 사용되는 동안 이러한 입자들의 반응성을 감소시키는 문제점이 지하수를 비롯한 수처리 분야에서의 적용을 제한 해왔고, TiO₂와 같은 광촉매들의 넓은 밴드갭은 태양광 조건에서의 사용을 제한 할 뿐만 아니라 광분해를 위해 필요한 조사광이라는 조건 때문에 지하수 정화와 같이 태양광이 미치지 않는 조건에서는 사용이 불가하다는 단점이 보고 되어 왔다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명에서 해결하고자 하는 과제는 까다로운 환경조건들(조사광, 환원분위기 등)의 충족을 요구하는 기존의 수처리 나노소재의 오염물 분해 기작과 달리, 조사광의 조건으로부터 자유롭고, 실제 환경에서와 같은 호기성 조건에서도 높은 오염물질 제거 반응 효율을 나타낼 수 있는 새로운 수처리용 나노 입자를 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명에서 해결하고자 하는 다른 과제는 조사광의 조건으로부터 자유롭고, 실제 환경에서와 같은 호기성 조건에서도 높은 오염물질 제거 반응 효율을 나타낼 수 있는 새로운 나노 입자를 이용하여 까다로운 환경조건들(조사광, 환원분위기 등)하에서 수처리하는 방법을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명에서 해결하고자 하는 다른 과제는 새로운 수처리용 나노 입자의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명에서 해결하고자 하는 또 다른 과제는 물속의 오염물질을 제거할 수 있는 다량의 라디칼을 형성할 수 있는 새로운 나노 입자를 제공하는 것이다

과제의 해결 수단

[0011] 상기와 같은 과제를 해결하기 위해서, 본 발명은 은-비스무스로 이루어진 나노입자들을 이용하여 오염 물질을 처리하는 것을 특징으로 수처리 방법을 제공한다.

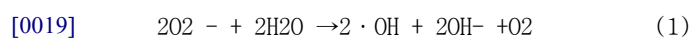
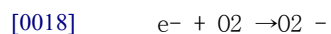
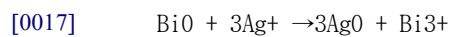
[0012] 본 발명에 따른 은-비스무스 나노 입자는 단위 면적당 높은 반응성을 가지는 전이후 금속 비스무스(Bismuth)와 전자 수용능력이 뛰어난 은(Silver)이 나노입자로 결합되어, 은과 비스무스 사이의 전하이동 및 이를 통한 라디칼과 같은 산화 화학종(Oxidizing species)의 발생을 이용한 산화공정을 오염물질 제거의 기본 반응 기작으로 한다. 이에 따라, 본 발명에 따른 나노 입자는 조사광이나 주위 환경에 영향을 받지 않고 오염물을 제거할 수 있다.

[0013] 본 발명에 있어서, 상기 은-비스무스 나노 입자는 은 성분과 비스무스 성분을 포함하는 나노입자를 의미한다. 바람직하게는 상기 은-비스무스 나노 입자는 은 성분과 비스무스 성분으로 이루어진 나노 입자일 수 있다.

[0014] 본 발명에 있어서, 상기 은-비스무스 나노입자(Ag-Bi)는 표면의 은과 비스무스가 각각 영가(Zero-valent) 상태로 존재하는 비스무스(Bi⁰)와 은(Ag⁰)을 포함하고, 이들 표면에서의 전자 전달에 의해 산화 화학종(Oxidizing species)들이 생성되어, 이에 의해 오염물질들이 분해되는 것이 바람직하다.

[0015] 본 발명에 있어서, 은-비스무스 나노입자에 의해서 생기는 산화 화학종은 라디칼일 수 있으며, 바람직하게는 수계에서 ·OH라디칼을 다량 생성할 수 있다.

[0016] 이론적으로 한정된 것은 아니지만, 하기 메커니즘에 의해서 다량의 ·OH라디칼들이 생성될 수 있다.



[0020] 본 발명에 있어서, 상기 수처리는 음용수나 오폐수에 포함된 다양한 각종 오염물질을 제거하는 것을 의미하며, 상기 오염물질은 다량 생성되는 ·OH 라디칼에 의해서 쉽게 분해될 수 있는 유기물, 특히 페놀과 같은 유기 화합물에 특히 유용하다.

- [0021] 본 발명에 따른 수처리에서 상기 ·OH 라디칼은 수계에서 자연적으로 발생하게 되므로, 별도의 첨가물이나 광의 조사가 필요하지 않으며, 산소가 존재하는 호기성 조건에서도 안정적으로 이루어질 수 있다. 따라서, 상기 수처리는 지하수, 지표수, 상수원수 그리고 각종 오·폐수에 폭넓게 적용될 수 있다.
- [0022] 본 발명에 있어서, 상기 나노 입자는 큰 반응성을 나타낼 수 있도록 은과 비스무스가 나노 입자 내부에 결정으로 존재하는 결정성 나노입자인 것이 바람직하다.
- [0023] 본 발명에 있어서, 상기 은-비스무스 나노입자는 1~99 중량%의 은과 1~99 %의 비스무스로 이루어질 수 있으며, 바람직하게는 페놀과 같은 오염 물질의 처리 속도를 높일 수 있도록 은 10~60 중량%와 비스무스 40~90 중량%로 이루어질 수 있으며, 가장 바람직하게는 은과 비스무스가 0.5:1의 중량비를 이루는 것이 좋다.
- [0024] 본 발명에 있어서, 상기 은-비스무스 나노 입자들은 1~100 nm 크기의 나노입자들, 바람직하게는 5~50 nm 크기의 나노입자들, 보다 바람직하게는 10~30 nm 크기의 나노입자들이 네트워크를 이루면서 코튼형태의 대형 다공성 나노 입자들을 형성한다. 상기 코튼형태의 대형 다공성 입자들은 50~1000 nm 크기로 분포되며, 주로 100~300 nm 크기에 분포된다.
- [0025] 본 발명에 따른 나노입자들은 높은 반응성을 가질 수 있도록 BET표면적인 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 보다 바람직하게는 $6 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 보다 더 바람직하게는 $7 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 가장 바람직하게는 $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 정도일 수 있다.
- [0026] 본 발명에 따른 은-비스무스 나노입자들은 자기 조립, 바람직하게는 침전법을 이용해서 제조될 수 있다.
- [0027] 본 발명에 있어서, 상기 침전법은 상기 은-비스무스 나노입자들은 은 전구체 화합물과 비스무스 전구체 화합물을 혼합하여 환원시켜, 은-비스무스 나노입자들을 침전시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0028] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 은 전구체 화합물과 비스무스 전구체 화합물은 각각 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 와 AgNO_3 일 수 있으며, 상기 환원은, 수소화붕소나트륨(NaBH_4 , Sodium borohydride)을 이용해서 이루어질 수 있다.
- [0029] 본 발명에 있어서, 은-비스무스 나노입자(Ag-Bi)의 제조방법은 a) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 과 AgNO_3 을 수용액에 용해시키는 단계; b) 수소화붕소나트륨(NaBH_4) 수용액을 적가하여 혼합하는 단계; c) 상기 용액을 질소 분위기에서 유지하는 단계; d) 상기 반응으로 합성된 은-비스무스 나노입자를 세척하는 단계; 및 e) 상기 은-비스무스 나노입자를 진공 건조시키는 단계를 포함하여 이루어질 수 있다. 상기 은-비스무스 나노입자(Ag-Bi)의 건조 조건은 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 12시간이 바람직하다.
- [0030] 본 발명은 일 측면에서, 은-비스무스 나노입자들을 물에 투입하여 ·OH 라디칼을 생성하는 방법을 제공한다.
- [0031] 본 발명은 일 측면에서, 은-비스무스 나노 입자를 포함하는 수처리제를 제공한다.
- [0032] 본 발명은 일 측면에서, 은-비스무스로 이루어진 것을 특징으로 하는 신규한 나노입자를 제공한다.

발명의 효과

- [0033] 본 발명에 따르면, 간편한 방법으로 표면에 영가(Zero-valent)의 은-비스무스를 포함하는 은-비스무스 나노입자(Ag-Bi)를 제조할 수 있으며, 이들 표면에서의 전자이동 및 산화 화학종(Oxidizing species)의 생성은 수계 내 오염물질 분해에 효과적이며 이를 통해 기존 나노소재들의 단점들이 보완 가능하고 실제 현장 적용가능성이 향상되는 획기적인 효과가 기대된다.

도면의 간단한 설명

- [0034] 도 1는 본 발명에 따른 은-비스무스 나노입자(Ag-Bi)의 SEM 분석사진이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 은-비스무스 나노입자(Ag-Bi)에서 (a)내부에 크기 분포가 기록된 SEM 이미지, (b) XRD 패턴, (c) TEM 이미지, (d) HRTEM 이미지, (e) 와 (f)는 Bi 4f 오비트와 Ag 3d 오비트의 XPS이다.
- 도 3는 본 발명에 따른 은-비스무스 나노입자(Ag-Bi)의 반응성 실험 결과이다. (a)는 Ag-Bi 나노입자들에서 Ag의 Bi에 대한 질량비의 변화를 페놀 분해 속도 상수에 대해 플롯한 그래프이며, (b)는 상이한 나노 입자들에 의한 페놀 분해를 비교한 그래프이며, (c)는 Ag-Bi에 의한 페놀의 산화 분해에서 상이한 스캐빈저 조건의 효과를

플롯한 그래프이며, (d)는 Ag-Bo 의 존재하에서 0.1 mM 쿠마린 용액에서 음벨리 페론의 형광 스펙트럼이며, 내삽은 $DMPO \cdot OH$ spin-trapping inwater in the presence of Ag?Bi after 2 min of reaction. (DMPO = 50 mM, Ag-Bi = 1 g L⁻¹) 의 조건에서 ESR 스펙트럼 신호이다.

도 4는 (A) (a) 반응 전 Ag-Bi 와 (b) 1, (c) 2, (d) 3 및 (e) 4 h 페놀 용액 연속 노출 후 Ag-Bi의 XRD 패턴이며, (B) 본 발명에 따른 은-비스무스 나노입자(Ag-Bi)의 Phenol 분해 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 이하, 실시예를 통해서 본 발명을 상세하게 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하기 위한 것은 아니다.

[0036] 실시예 1. 은-비스무스 나노입자(Ag-Bi) 제조

[0037] Bi(NO₃)₃·5H₂O 0.3 g과 AgNO₃ 0.15 g을 물 35 mL에 첨가한 후, NaBH₄ 을 적가한다. 이 후, 질소 분위기에서 반응을 유지하며, 40 °C 오븐에서 12시간동안 진공 건조한다. 제조된 은-비스무스 나노입자(Ag-Bi) 구조는 다음 [도 1] 및 [표 1]에 나타내었다.

표 1

	Size distribution (nm)	BET Surface Area (m ² /g)
Ag-Bi	150-220	8

[0039] 실시예 2. 은-비스무스 나노입자(Ag-Bi) 입자특성 분석

[0040] 실시예 1에서 제조한 은-비스무스 나노입자의 표면을 field-emission scanning electron microscopy (FESEM, JEOL-J840) 및 XRD로 분석한 결과를 도 1 내지 도 2에 나타내었다. FESEM 분석결과, 은-비스무스 나노입자는 도 1에 도시한 바와 같이 목화솜 구조(cotton-shaped structure)로 되어있는 것을 관찰할 수 있다.

[0041] 도 2a에서는 목화솜 구조의 입자들이 주 크기가 150-220 nm임을 보여주었으며, XRD를 통해 제조된 은-비스무스 나노입자의 표면을 분석한 결과 도 2b에서와 같이 나타난 Peak는 영가(Zero-valent) 비스무스(Bi) (JCPDS no. 010699) 및 은(Ag) (JCPDS no. 011167)를 포함하고 있음을 보여주며, 산화물 형태의 비스무스와 은은 나타나지 않았다.

[0042] 도 2c 에서는 목화솜 구조의 입자가 평균 직경이 20 nm 정도의 나노입자들이 마이크로-넷(micro-net) 표면 구조로 축적된 것임을 보여준다.

[0043] 도 2d에서는 인접한 격자면들이 Bi(104)와 Ag(111)면의 d-간격 값인 0.235와 0.237 nm에 해당함을 보여주어, 합성된 Ag-Bi 나노입자는 고 반응 활성을 위해서 필수적인 높은 결정 구조를 가짐을 보여준다.

[0044] 실시예 3. Phenol 분해 실험 (반응성 실험)

[0045] 상기 은-비스무스 나노입자(Ag-Bi)의 수계 내 반응성을 확인하기 위해 수계 내 대표적인 오염물질인 phenol을 대상으로 분해 실험하였다.

[0046] 은:비스무스 중량비를 변화시키면서 페놀 분해 속도 상수를 살핀 바, 상기 도 3a에서 도시된 바와 같이 Ag:Bi의 중량비가 0.5:1에서 최대 값을 나타내었다.

[0047] 중성의 pH 조건에서 50 mg/L의 phenol 용액에 제조한 은-비스무스 나노입자(Ag-Bi) 50 mg을 첨가하고, 일정한 시간 간격에 따라 phenol 농도를 HPLC를 이용해 측정하여 그 결과를 다음 도 3b에 나타내었다. 비교 실험에 사용된 Pd/ZVI와는 은-비스무스 나노입자(Ag-Bi)의 구성 성분인 Ag는 phenol 분해에 아무런 영향을 미치지 못하였고, Bi의 경우 약간의 phenol 분해가 관찰되었다. 은-비스무스 나노입자(Ag-Bi) 경우는 산소가 있는 호기성 조건 및 질소분위기의 혐기성 조건 모두 뛰어난 phenol 분해효율을 나타내었다. 특히 산소가 존재할 때 더 나은 분해효율을 보였는데 이는 산소가 산화 화학종 생성에 기여하기 때문으로 밝혀졌다.

[0048] 실시예 4 발생 산화 화학종(Oxygen species) 확인 실험

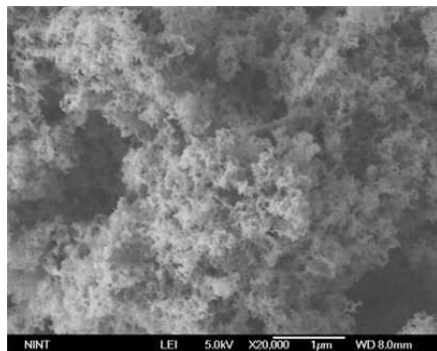
[0049] 상기 은-비스무스 나노입자(Ag-Bi)의 산화 화학종 생성 확인을 위해 여러 가지 라디칼 소거물질(Radical

scavengers)를 사용하였으며, 이들 라디칼 소거물질이 사용되었을 때의 오염물질 분해 정도를 다음과 같이 실험하였다.

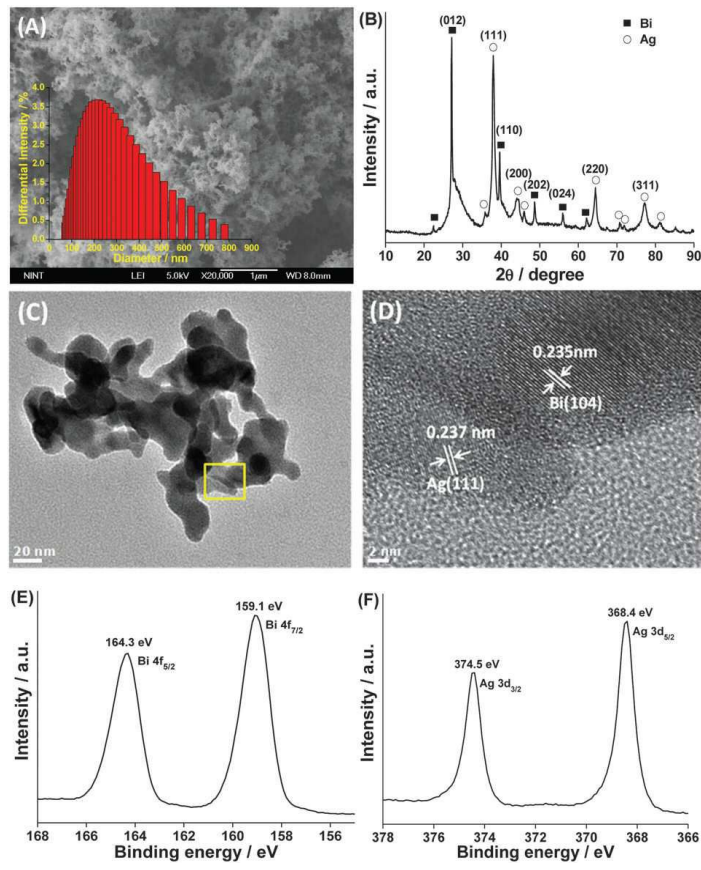
- [0050] 그 실험방법을 설명하면, 실시예3과 같이 중성의 pH 조건에서 phenol 용액에 제조한 은-비스무스 나노입자(Ag-Bi)를 첨가하고, 라디칼 소거물질인 isopropanol (IPA), sodium fluoride (NaF), 1,4-benzoquinone (BQ), sodium azide (NaN₃), trifluoroacetic acid (TFA)을 각각 사용함으로써 이들 사용에 따른 제거되는 산화 화학종 및 오염물질 분해 정도를 확인하여 그 결과를 다음 도 3c에 나타내었다.
- [0051] 이때 사용된 라디칼 소거물질인 isopropanol (IPA), sodium fluoride (NaF), 1,4-benzoquinone (BQ), sodium azide (NaN₃), trifluoroacetic acid (TFA)은 각각 용액 내의 산화종($\cdot\text{OH}_{\text{bulk}}$), 은-비스무스 나노입자 표면 위의 산화종($\cdot\text{OH}_{\text{ads}}$), Superoxide radical ($\text{O}_2\cdot^-$), singlet oxygen ($^1\text{O}_2$), 전자 (e^-)를 제거하기 위해 사용되었다.
- [0052] 상기 도 3c에서 $\cdot\text{OH}_{\text{ads}}$ 라디칼 소거인자인 NaF를 사용했을 때 phenol의 분해가 이루어지지 않은 것을 확인 했으며, 이를 통해 표면에서의 $\cdot\text{OH}$ 라디칼이 은-비스무스 나노입자(Ag-Bi)를 통해 주로 발생하는 산소종이라는 사실과 phenol 분해에 지배적인 영향을 미치는 것을 확인할 수 있다.
- [0053] 이에 따라, Ag-Bi을 이용하여 페놀을 분해하면서 노출 시간에 따른 생성 산화물을 검토하여 도 4와 같은 반응 메커니즘이 제안되었다.
- [0054] 이상의 설명은 본 발명의 기술사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다. 따라서, 본 발명에 개시된 실시예 및 도면들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예 및 도면에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

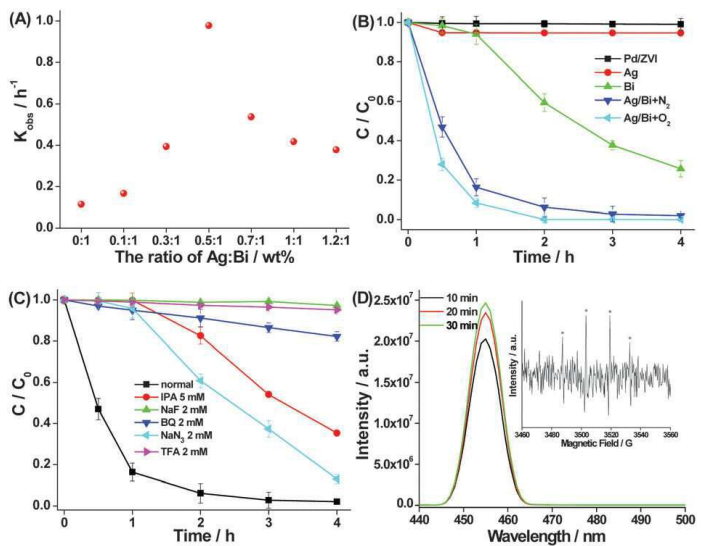
도면1



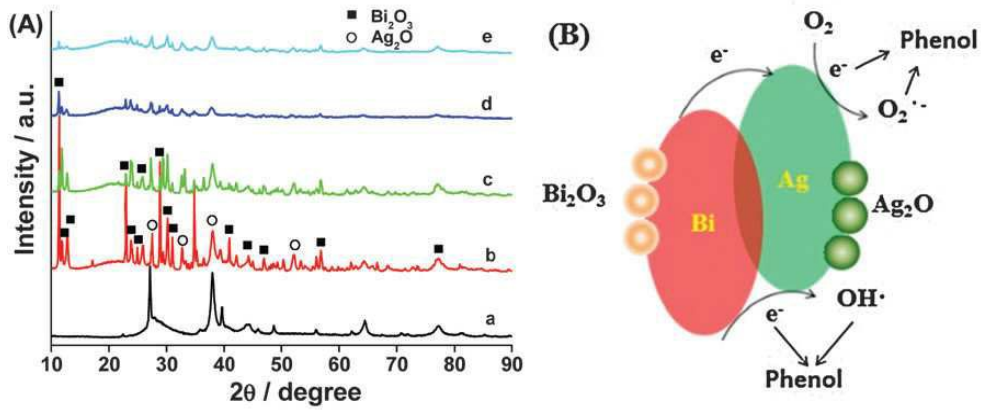
도면2



도면3



도면4



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 7

【변경전】

특징으로 수처리 방법

【변경후】

특징으로 하는 수처리 방법