

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 (43) 공개일자	10-2012-0000836 2012년01월04일
(51)	Int. Cl.	(71)	출원인
	<i>B01J 23/18</i> (2006.01) <i>B01J 21/06</i> (2006.01) <i>B01J 23/835</i> (2006.01) <i>B01J 37/08</i> (2006.01)		인하대학교 산학협력단 인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동, 인하공업전문대학)
(21)	출원번호 10-2010-0061318	(72)	발명자
(22)	출원일자 2010년06월28일 심사청구일자 2010년06월28일		이완인 인천광역시 남구 소성로 71 (용현동, 인하대학교)
			슈어바 하두르 라월 인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 5북 나노물질소재연구실 401호 (용현동, 인하공업전문대학)
			(뒷면에 계속)
		(74)	대리인
			이원희

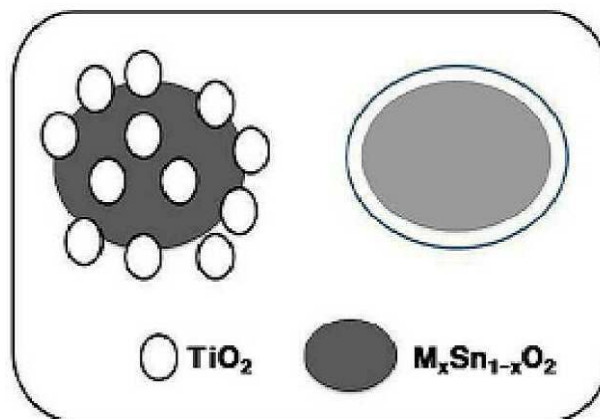
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 산화티탄 및 금속이온이 첨가된 주석산화물의 복합 구조체의 광촉매제 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 산화티탄(TiO_2)과 금속이 첨가된 주석산화물(M-Sn-O_2)간의 복합구조 광촉매제 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 알콜 용매에 사염화주석 수화물 용액($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 및 염화금속(MCl) 분말을 첨가 교반한 후 열처리하여 금속이 첨가된 주석산화물(M-Sn-O_2) 분말을 제조하는 단계; 알콜 용매에 산 용액을 첨가 및 교반시킨 후 티타늄 알콕사이드를 첨가 및 교반시켜 산화티탄 졸-겔 용액을 제조하는 단계; 상기 단계 1에서 제조된 분말을 상기 단계 2의 졸-겔 용액에 첨가 및 교반시킨 후 건조시켜 용매를 제거하는 단계; 및 상기 단계 3에서 용매 제거 후 소성가공하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 산화티탄과 금속이 첨가된 주석산화물간의 복합 구조체의 광촉매제의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 집합구조 광촉매제는 가시광 하에서 종래의 산화티탄 광촉매보다 기체상과 수용액상에서 훨씬 우수한 광촉매 효율을 나타내며, 종래 자외선 영역에서 작동하던 광촉매와 달리 활용범위를 가시광 영역까지 확장하여 실생활에서 광촉매로 사용되는 분야에 유용하게 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

한송이

인천광역시 강화군 길상면 신촌로53번길 21-38

김용주

서울특별시 강동구 고덕로80길 20, 307동 805호 (상일동, 고덕주공아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 022-061-026

부처명 환경부

연구관리전문기관

연구사업명 차세대사업(일반과제)

연구과제명 나노접합구조를 바탕으로 한 실내공기 정화용 고효율 광촉매 개발

기여율

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2009년 09월 01일 ~ 2011년 08월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

알콜 용매에 사염화주석 수화물 용액($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 및 염화금속(MCl) 분말을 첨가 교반한 후 열처리하여 금속이 첨가된 주석산화물(M-Sn-O_2) 분말을 제조하는 단계(단계 1);

알콜 용매에 산 용액을 첨가 및 교반시킨 후 티타늄 알콕사이드를 추가로 첨가 및 교반시켜 산화티탄 졸-겔 용액을 제조하는 단계(단계 2);

상기 단계 1에서 제조된 분말을 상기 단계 2의 졸-겔 용액에 첨가 및 교반시킨 후 건조시켜 용매를 제거하는 단계(단계 3); 및

상기 단계 3에서 용매 제거 후 소성가공하는 단계(단계 4)를 포함하는 것을 특징으로 하는 산화티탄과 금속이 첨가된 주석산화물간의 복합 구조체의 광촉매제 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계 2 및 상기 단계 3은 알콜용매에 산 용액을 첨가 및 교반시킨 후 티타늄 알콕사이드 및 상기 단계 1에서 제조된 금속이 첨가된 주석산화물 분말을 함께 첨가 및 교반하고, 이를 건조시켜 용매를 제거하는 방법으로 수행되는 것을 특징으로 하는 산화티탄과 금속이 첨가된 주석산화물간의 복합 구조체의 광촉매제 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 단계 1 및 단계 2의 알콜 용매는 에탄올, 프로판올, 2-프로판올, 및 부탄올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 산화티탄과 금속이 첨가된 주석산화물간의 복합 구조체의 광촉매제 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 단계 1에서 첨가되는 금속은 안티몬(Sb), 텅스텐(W), 니오븀(Nb), 망간(Mn), 철(Fe), 바나듐(V), 탄탈륨(Ta), 및 몰리브덴(Mo)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 산화티탄과 금속이 첨가된 주석산화물간의 복합 구조체의 광촉매제 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 금속이 첨가된 주석산화물(M-Sn-O_2) 중 금속(M)의 도핑량은 1 내지 50 mol%인 것을 특징으로 하는 산화티탄과 금속이 첨가된 주석산화물간의 복합 구조체의 광촉매제 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 열처리 온도는 500 내지 1,100 °C의 범위인 것을 특징으로 하는 산화티탄과 금속이 첨가된 주석산화물간의 복합 구조체의 광촉매제 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 산 용액은 30% 질산 용액인 것을 특징으로 하는 산화티탄과 금속이 첨가된 주석 산화물간의 복합 구조체의 광촉매제 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 티타늄 알콕사이드 첨가량은 첨가된 티타늄 알콕사이드가 산화티탄으로 결정화되어 생성된 산화티탄의 무게가 금속이 첨가된 주석산화물 대비 50 내지 99 wt%인 것을 특징으로 하는 산화티탄과 금속이 첨가된 주석산화물간의 복합 구조체의 광촉매제 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 단계 4의 소성 온도는 200 내지 500 °C 범위인 것을 특징으로 하는 산화티탄과 금속이 첨가된 주석산화물간의 복합 구조체의 광촉매제 제조방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따라 제조된, 산화티탄과 금속이 첨가된 주석산화물간의 복합 구조체의 광촉매제.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 광촉매제 중 산화티탄의 결정상은 아나타제(anatase), 루타일(Rutile), 및 브루카이트(Brookite)로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 산화티탄과 금속이 첨가된 주석산화물간의 복합 구조체의 광촉매제.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 광촉매제 중 산화티탄의 결정상은 아나타제(anatase) 결정 구조인 것을 특징으로 하는 산화티탄과 금속이 첨가된 주석산화물간의 복합 구조체의 광촉매제.

청구항 13

제10항에 있어서, 상기 광촉매제 중 금속이 첨가된 주석산화물($M-Sn-O_2$)의 입경은 10 내지 10,000 nm인 것을 특징으로 하는 산화티탄과 금속이 첨가된 주석산화물간의 복합 구조체의 광촉매제.

청구항 14

제10항에 있어서, 상기 광촉매제 중 산화티탄의 입경은 10 내지 100 nm인 것을 특징으로 하는 산화티탄과 금속이 첨가된 주석산화물간의 복합 구조체의 광촉매제.

청구항 15

제10항에 있어서, 상기 광촉매제 중 산화티탄의 무게비율은 50 내지 99 wt%인 것을 특징으로 하는 산화티탄과 금속이 첨가된 주석산화물간의 복합 구조체의 광촉매제.

청구항 16

제10항에 있어서, 상기 광촉매제 중 산화티탄의 무게비율은 70 내지 97 wt%인 것을 특징으로 하는 산화티탄과 금속이 첨가된 주석산화물간의 복합 구조체의 광촉매제.

청구항 17

제10항에 있어서, 상기 광촉매제는 가시광 영역에서 활성을 갖는 것을 특징으로 하는 산화티탄과 금속이 첨가된 주석산화물간의 복합 구조체의 광촉매제.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 산화티탄 및 금속이온이 첨가된 주석산화물 간의 복합 구조체를 갖는 광촉매제 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 광촉매란 자신은 반응 전후에 변화하지 않지만, 광(光)을 흡수함으로써 반응을 촉진시키는 물질로서, n형 반도체이며 빛(예를 들면, 자외선($\lambda < 380 \text{ nm}$) 등)을 받으면 전자(electron)와 정공(electron hole)이 형성된다. 형성된 전자(e^-)와 정공(h^+)은 표면으로 이동하여 각각 산소(O_2) 및 하이드록시기(OH^-)와 결합하여 강력한 산화력을 가진 슈퍼옥사이드 음이온($\cdot O_2^-$)과 하이드록시 라디칼($\cdot OH$)을 생성하며, 이런 슈퍼옥사이드 음이온과 하이드록시 라디칼은 유기물을 산화분해시켜 물(H_2O)과 탄산가스(CO_2)로 변화시킨다. 이와 같은 원리로 광촉매는 공기 중 오염물질과 냄새 등을 산화분해시켜 인체에 무해한 물(H_2O)과 탄산가스(CO_2)로 변화시키므로, 탈취제, 정화제 등의 용도로 사용되고 있다.

[0003]

[0004] 또한, 세균도 유기 화합물이므로 광촉매의 강한 산화작용에 의해 산화분해 되어 살균된다. 따라서 광촉매는 항균제로서 사용될 뿐만 아니라, 암 치료제로도 이용되고 있다.

[0005] 이와 같이, 광촉매는 환경친화적임과 동시에 환경을 청결하게 유지시키는 역할을 하므로, 환경오염에 의한 새집 증후군 등의 신종 질병이 발생하는 현시점에서 이에 대한 관심이 증가되고 있다.

[0006]

[0007] 현재 사용되는 광촉매의 종류로는 TiO_2 , ZnO , WO_3 , $SrTiO_3$, $BaTiO_3$, $KNbO_3$ 등이 있으며, 이 중 TiO_2 (산화티탄)는 백색 안료, 화장품, 식품 첨가물 등으로 널리 사용되는 화학적으로 안정하고 인체에 무해한 물질로 알려져 있다. 그 결과 상기 TiO_2 는 주로 사용되는 광촉매이며, P25(테구사 P25)라는 상품명으로 시판되고 있다.

[0008] 그러나, 산화티탄 광촉매는 자외선 영역에서는 우수한 광촉매 효율을 나타내지만, 3.2 eV의 띠 간격(bandgap)을 갖기 때문에 가시광을 흡수할 수 없어 가시광 영역에서는 유기물 분해 효율이 매우 낮다는 문제가 있다. 따라서, 가시광 영역에서 우수한 광촉매 효율을 나타내는 새로운 광촉매 물질의 개발이 절실하게 요구되고 있는 실정이다.

[0009] 최근, 상기와 같은 요구를 만족시키기 위해, 가시광 영역에서 광촉매 효율을 나타내는 물질을 개발하기 위한 연

구가 활발하게 진행되고 있다. 예를 들면, 가시광 영역에서 전자와 정공을 만들 수 있는 좁은 띠 간격을 갖는 CdS, Cu₂O, CdSe 등과 같은 반도체 물질과 산화티탄과의 복합구조 물질을 광촉매 물질로 사용하고 있다. 이러한 물질들은 빛 에너지를 받아 전자를 생성하고, 이를 자신보다 전도도가 낮은 산화티탄의 전도대로 전달하여 광촉매 반응 중 환원반응을 통해 광촉매 활성을 나타낸다. 그러나 반응성의 측면에서 환원반응을 통한 광촉매는 산화반응을 바탕으로 한 광촉매와 달리 오염물질을 완전하게 분해시키지 못한다는 문제점이 있다.

[0010]

[0011]

이에, 본 발명자들은 가시광 영역에서 우수한 광촉매 효율을 나타내는 새로운 광촉매 물질을 개발하기 위한 연구를 수행하던 중, 산화티탄의 가전자대(VB)보다 낮은 위치의 VB를 가지며, 가시광 영역에서 전자와 정공을 생성할 수 있는 금속이 첨가된 주석산화물을 산화티탄과의 복합구조체를 제조하였다. 가시광 조사에 의해 생성된 이 반도체의 정공은 산화티탄의 VB에 전달되어 산화티탄에 하이드록시 라디칼이 생성될 수 있게 된다. 이와 같이 가시광 영역에서 활성을 가지며, 종래의 산화티탄 광촉매보다 우수한 성능을 나타내는 산화티탄과 금속이 첨가된 주석산화물간의 복합구조를 개발하여 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012]

본 발명의 목적은 상기 산화티탄과 금속이 첨가된 주석산화물 간의 복합구조를 갖는 광촉매제의 제조 방법을 제공하는데 있다. 또한, 본 발명의 다른 목적은 가시광에서 높은 광촉매 활성을 나타내는 산화티탄과 금속이 첨가된 주석산화물의(M-Sn-O₂) 복합구조체를 이용한 광촉매제를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0013]

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 알콜 용매에 사염화주석 수화물 용액(SnCl₄ · 5H₂O) 및 염화금속(MCl_n, n=1~6 사이의 정수) 분말을 첨가 교반한 후 열처리하여 금속이 첨가된 주석산화물(M-Sn-O₂) 분말을 제조하는 단계(단계 1); 알콜 용매에 산 용액을 첨가 및 교반시킨 후 티타늄 알콕사이드를 추가로 첨가 및 교반시켜 산화티탄 졸-겔 용액을 제조하는 단계(단계 2); 상기 단계 1에서 제조된 분말을 상기 단계 2의 졸-겔 용액에 첨가 및 교반시킨 후 건조시켜 용매를 제거하는 단계(단계 3); 및 상기 단계 3에서 용매 제거 후 소성 가공하는 단계(단계 4)를 포함하는 것을 특징으로 하는 산화티탄과 금속이 첨가된 주석산화물간의 복합 구조체의 광촉매제 제조 방법 및 이에 따라 제조된 산화티탄과 금속이 첨가된 주석산화물간의 복합 구조체의 광촉매제를 제공한다.

발명의 효과

[0014]

본 발명에 따른 산화티탄과 금속이 첨가된 주석산화물간의 복합 구조체의 광촉매제는 기체상과 수용액상에서 수행한 가시광 영역에서의 광촉매 효율 실험에서 종래 사용되던 산화티탄 광촉매보다 약 5배 이상의 우수한 광촉매 효율을 나타내므로, 종래 자외선 영역에서 작동하던 광촉매를 대신하여 활용범위를 가시광 영역까지 확장한 광촉매로서 유용하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015]

도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 산화티탄과 금속이 첨가된 주석 산화물간 (M-Sn-O₂, M=Sb, W, Nb, Mn, Fe, V, Ta, Mo 등)의 복합 구조를 갖는 광촉매제를 나타낸 모식도이고,

도 2는 산화티탄과 금속이 첨가된 주석산화물간의 복합 구조체를 갖는 광촉매제의 작동 메커니즘을 나타낸 모식도이고,

도 3은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 안티몬주석산화물 입자의 투과전자현미경 사진이고,

도 4는 본 발명의 실시시에 따른 산화티탄-안티몬주석산화물 간의 복합구조를 갖는 광촉매제의 투과전자현미경 사진이고,

도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 산화티탄-안티몬주석산화물 간의 복합구조를 갖는 광촉매제, 순수한 안티몬주석산화물 및 순수한 산화티탄의 X-선 회절 패턴 분석을 나타낸 그래프이고,

도 6은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 산화티탄-안티몬주석산화물 간의 복합구조를 갖는 광촉매제, 순수한 안티몬주석산화물 및 순수한 산화티탄의 파장에 따른 반사율의 변화를 나타낸 그래프이고,

도 7은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 산화티탄-안티몬주석산화물 간의 복합구조를 갖는 광촉매제의 기체 상에서의 유기물 분해시 유기물 잔류량(%)에 따른 광촉매 효율을 나타낸 그래프이고,

도 8은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 산화티탄-안티몬주석산화물 간의 복합구조를 갖는 광촉매제의 기체 상에서의 유기물 분해시 생성되는 이산화탄소 양(ppm)을 나타낸 그래프이며,

도 9는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 산화티탄-안티몬주석산화물 간의 복합구조를 갖는 광촉매제의 수용액상에서의 유기물 분해시 생성되는 이산화탄소 양에 따른 광촉매 효율을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 본 발명은
- [0017] 알콜 용매에 사염화주석 수화물 용액($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 및 염화금속(MCl_n , $n=1\sim6$ 사이의 정수) 분말을 첨가 교반한 후 열처리하여 금속이 도핑된 주석산화물(M-Sn-O_2) 분말을 제조하는 단계(단계 1);
- [0018] 알콜 용매에 산 용액을 첨가 및 교반시킨 후 티타늄 알콕사이드를 추가로 첨가 및 교반시켜 산화티탄 졸-겔 용액을 제조하는 단계(단계 2);
- [0019] 상기 단계 1에서 제조된 분말을 상기 단계 2의 졸-겔 용액에 첨가 및 교반시킨 후 건조시켜 용매를 제거하는 단계(단계 3); 및
- [0020] 상기 단계 3에서 용매 제거 후 소성가공하는 단계(단계 4)를 포함하는 것을 특징으로 하는 산화티탄과 금속이 첨가된 주석산화물간의 복합 구조체의 광촉매제의 제조방법을 제공한다.
- [0021] 이하, 본 발명에 따른 산화티탄과 금속이 첨가된 주석산화물간의 복합 구조체를 갖는 광촉매제의 제조방법을 단계별로 상세하게 설명한다.
- [0022] 본 발명에 따른 산화티탄과 금속이 첨가된 주석산화물간의 복합 구조체를 갖는 광촉매제의 제조방법에 있어서, 단계 1은 알콜 용매에 사염화주석 수화물 용액($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 및 염화금속(MCl_n , $n=1\sim6$ 사이의 정수) 분말을 첨가 교반한 후 열처리하여 금속이 첨가된 주석산화물(M-Sn-O_2) 분말을 제조하는 단계이다.
- [0023] 상기 단계 1에서 사용되는 알콜 용매는 에탄올, 프로판올, 2-프로판올, 및 부탄올 등을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 알콜 용매는 사염화주석 수화물 용액 및 염화금속 분말을 용해시킬 수 있어서 반응을 원활하게 진행시킬 수 있고, 알콜류의 다른 용매에 비해 끓는점이 낮기 때문에 열처리 과정에서 비교적 제거가 용이하다는 장점이 있다.
- [0024] 상기 단계 1에서 주석산화물에 첨가되는 금속은 안티몬(Sb), 텅스텐(W), 니오븀(Nb), 망간(Mn), 철(Fe), 바나듐(V), 탄탈륨(Ta), 및 몰리브덴(Mo)으로 이루어진 군으로부터 선택된 것이 바람직하다. 상기 금속들은 전이금속 원소로, 순수 주석산화물의 띠틈 간격을 가시광 영역의 빛을 흡수하는 수준의 띠틈 간격으로 낮출 수 있는 금속들이다. 상기 전이금속을 주석산화물에 첨가시키면, 주석산화물의 가전도대(VB)의 준위는 거의 변동이 없고, 주석산화물의 전도대(CB)의 아래쪽에 전이원소로부터 유래한 새로운 에너지 준위가 형성되어 가시광의 흡수가 가능해진다.

- [0025] 상기 단계 1에서 금속이 첨가된 주석산화물 중, 금속의 첨가량은 1 내지 50 mol%가 바람직하다. 만약, 상기 금속의 첨가량이 1 mol% 미만이면, 순수 주석산화물의 전도대를 낮춰서 가시광 영역의 빛을 흡수하도록 하는 에너지 준위가 충분히 형성되지 않아서 가시광 영역의 빛을 미비하게 흡수하는 문제가 있고, 금속의 도핑량이 50 mol% 초과이면, 광촉매제인 산화티탄과 비슷한 가전도대(VB)를 보유하여 전자 이동이 가능한 주재료인 주석산화물의 함량이 첨가되는 금속보다 적어지는 문제가 있다.
- [0026] 상기 단계 1의 열처리 온도는 500 내지 1,100 °C의 범위가 바람직하다. 상기 온도가 500 °C 미만이면, 전이금속을 첨가시키기에 충분하지 않은 문제가 있고, 1,100 °C 초과이면, 두 물질 간에 화학반응이 일어날 수 있으며, 불필요한 에너지를 소모하여 경제적인 측면에서 바람직하지 않다.
- [0027] 상기 단계 2는 알콜 용매에 산 용액을 첨가 및 교반시킨 후 티타늄 알콕사이드를 추가로 첨가 및 교반시켜 산화티탄 졸-겔 용액을 제조하는 단계이다.
- [0028] 상기 단계 2에서 사용되는 산 용액은 30% 질산 용액인 것이 바람직하다. 일반적으로 티타늄 알콕사이드를 전구체로 사용하여 산화티탄 분말을 제조할 경우, 티타늄 알콕사이드의 반응성이 매우 높아 공기 중 및 용액내의 물과 반응하여 빠른 가수분해를 일으켜 균일한 분말을 제조하기 어렵다는 단점이 있다. 이러한 문제점은 산화티탄을 다른 종의 입자와 혼합하여 복합구조를 형성할 때 이 단계가 효율적으로 이루어지기 힘들다는 문제점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 알콜 용매에 산과 같은 촉매를 첨가하여 안정한 산화티탄 졸-겔 용액을 제조하는 것이 바람직하다. 이렇게 산용액으로 안정화된 산화티탄 졸-겔 용액은 다른 종의 입자와 복합구조를 형성 시 서로 다른 두 종의 입자가 안정하고 균일하게 접합할 수 있다는 장점을 가지고 있다.
- [0029] 상기 단계 2에서 첨가되는 티타늄 알콕사이드는 산화티탄의 원료물질로 사용된다. 즉, 상기 티타늄 알콕사이드는 금속 중심 원자에 에톡사이드(Ethoxide), 부톡사이드(Butoxide), 및 이소프로폭사이드(Isopropoxide) 등과 같은 알콕사이드가 부착되어 있기 때문에 산화티탄 입자가 생성될 수 있는 전구체이다. 이 때, 첨가되는 티타늄 알콕사이드의 함량은 첨가된 티타늄 알콕사이드가 산화티탄으로 결정화되어 생성되는 산화티탄의 무게가 금속이 첨가된 주석산화물 대비 50 내지 99 wt%인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게, 상기 첨가된 티타늄 알콕사이드로부터 생성된 산화티탄의 함량은 금속이 첨가된 주석산화물 대비 70 내지 97 wt%인 것이 더욱 바람직하다. 상기 티타늄 알콕사이드는 산화티탄 전구체이므로, 상기 티타늄 알콕사이드로부터 생성되는 산화티탄의 함량이 50 wt% 미만이면, 광촉매로 작용하는 산화티탄의 함량이 낮아지기 때문에 광촉매 활성이 저하되어 광촉매 물질로 사용하기에 적합하지 않고, 상기 함량이 99 wt% 초과이면, 순수한 산화티탄과 조성이 유사해지기 때문에, 가시광에서의 광촉매 활성이 저하되므로 가시광 광촉매로 사용하기에 적합하지 않다.
- [0030] 상기 단계 2의 제조 조건으로 알콜 용매에 산 용액을 첨가 및 교반시키고, 티타늄 알콕사이드를 추가로 첨가 및 교반시키는 작업은 당업자가 통상적으로 실시할 수 있는 방법으로 수행될 수 있다.
- [0031] 다음으로, 상기 단계 3은 상기 단계 1에서 제조된 분말을 상기 단계 2의 졸-겔 용액에 첨가 및 교반시킨 후 건조시켜 용매를 제거하는 단계이다.
- [0032] 상기 단계 3은 상기 단계 1에서 제조된 분말과 상기 단계 2의 졸-겔 용액을 혼합해서 이들의 복합구조를 형성하는 단계로, 이 단계에서 제조된 산화티탄-금속이 첨가된 주석산화물(M-Sn-O₂)의 복합 구조물 내에 잔존하는 용매가 완전히 제거될 수 있도록 80 °C에서 10 시간 이상 건조시킨다. 본 단계의 작업은 당업자가 통상적으로 실시할 수 있는 장치 및 방법으로 수행될 수 있다.

- [0033] 마지막으로, 상기 단계 4는 상기 단계 3에서 용매 제거 후 소성가공하는 단계이다.
- [0034] 상기 단계 4에서 소성시키는 온도는 200 내지 500 °C 범위인 것이 바람직하다. 소성온도가 높을수록 복합구조 형성에 유리하지만, 온도가 높아지면 두 물질간의 화학반응이 일어날 수 있으므로, 적절한 온도의 선택이 필요하다.
- [0035] 또한, 본 발명은 상기 제조방법으로 제조된, 산화티탄과 금속이 첨가된 주석산화물의 접합구조를 갖는 광촉매제를 제공한다.
- [0036] 본 발명에 따른 상기 산화티탄-금속이 첨가된 주석산화물 복합구조 광촉매제에 사용되는 금속이 첨가된 주석산화물의 금속과 주석산화물의 조성은 첨가된 금속의 몰분율이 주석산화물의 몰분율 대비 0.01 내지 0.5의 범위에서 형성되며, 최적의 조성은 금속인 M의 종류에 따라 변화될 수 있다. 상기 산화티탄과 금속이 첨가된 주석산화물의 복합구조의 형태는 그 내부가 금속이 첨가된 주석산화물 입자로 구성되고, 그 입자 외부에 산화티탄이 존재하는 복합구조이며, 이 때 상기 산화티탄이 금속이 첨가된 주석산화물 입자를 완전히 둘러싸지 않는 구조를 배제하지 않는다.
- [0037] 상기 광촉매제 중 산화티탄의 결정 구조는 아나타제(Anatase), 루타일(Rutile), 및 브루타이트(Brookite) 중 어느 하나인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 아나타제(Anatase)이다. 이는 산화티탄의 결정 구조 중 아나타제의 분율이 높을수록 광촉매의 효율이 높기 때문이다 (J. Korean Ind. Eng. Chem., vol. 17, No. 5, October 2006, 561-564).
- [0038] 상기 광촉매제 중 금속이 첨가된 주석산화물의 입경은 10 내지 10,000 nm인 것이 바람직하다. 만약, 상기 입경이 10 nm 미만이면, 너무 입자 크기가 작아서 결정질을 형성하려고 할 때 다루기에 용이하지 않고, 상기 입경이 10,000 nm 초과이면, 가시광을 흡수할 때 상기 금속이 도핑된 주석산화물의 부피 당 표면적이 넓어지므로 전체적인 광촉매의 효율이 낮아지는 문제가 있다.
- [0039] 상기 광촉매제 중 산화티탄의 입경은 10 내지 100 nm인 것이 바람직하다. 이것은 입자들이 직경이 작은 미세 결정구조를 가져 표면적이 넓어짐으로 인해 광촉매의 효율이 높아지기 때문이다. 만약, 상기 입경이 10 nm 미만이면, 너무 입자 크기가 작아서 다루기에 용이하지 않고, 상기 입경이 100 nm 초과이면, 상기 산화티탄의 부피 당 표면적이 작아지므로 광촉매 효율이 낮아지는 문제가 있다.
- [0040] 본 발명에 따른 산화티탄과 금속이 첨가된 주석산화물(M-Sn-O₂)의 복합 구조를 갖는 광촉매제는 다음과 같은 원리에 의해 광촉매로 작용할 수 있다.
- [0041]
- [0042] 도 2를 참고로 하여 상기 광촉매제의 적용원리를 설명하면, 도 2는 띠 간격이 가시광 영역이며 가전도대(VB)의 위치가 산화티탄(A)의 VB보다 낮은 곳에 위치한 다른 반도체 산화물(B)를 접합시킨 구조를 나타낸다. 가시광선을 쏘여주면 (B)의 VB에 존재하는 전자가 전도대(CB)로 들뜨게 되어, (B)의 VB에는 정공(hole)이 형성된다. 두 반도체가 접합되어 있으므로 상대적으로 높은 에너지 준위에 존재하는 산화티탄의 VB로부터 부분적으로 비어있는 (B)의 VB로 전자가 이동한다. 결과적으로 산화티탄의 VB에는 정공이 형성되고, 이는 광촉매 분해반응을 일으키는데 이용될 수 있다. 따라서, 산화티탄 단독으로 존재하는 경우에는 가시광 하에서 광촉매 효율이 거의 없을지라도 가시광에서 빛을 흡수하며, 에너지 준위의 위치가 적절한 반도체 물질과 접합하면 가시광 하에서 우수한 광촉매 작용을 나타낼 수 있다.

[0043] 상기 원리에 의해, 본 발명에서 고안한 금속이 첨가된 주석산화물($M-Sn-O_2$)은 가시광 영역의 빛을 흡수하여 가 전자대의 전자를 전도대로 들뜨게 하고, 상기 들뜬 금속이 첨가된 주석산화물($M-Sn-O_2$)의 가전자대의 정공은 산 화티탄의 가전자대로 전달되어 산화티탄의 표면에서 정공은 광촉매 작용을 일으킬 수 있다. 상기 산화티탄은 띠 간격이 3.2 eV이므로 가시광에서는 거의 광촉매 효율이 없지만, 금속이 첨가된 주석산화물($M-Sn-O_2$)과 복합 구조를 이루으로써 우수한 가시광 광촉매 작용을 나타내게 된다.

[0044] 순수한 주석산화물(SnO_2)의 경우, CB와 VB의 위치가 산화티탄보다 낮은 곳에 있다는 것이 잘 알려져 있다. 하지만, 띠간격이 3.4 V이어서 가시광 영역의 빛을 전혀 흡수하지 못한다. 즉, VB의 위치는 산화티탄과 복합구조를 이루기에 매우 적합한 물질이지만, 띠간격이 너무 커서 가시광을 흡수하는 광광제 역할을 하지 못하는 단 점이 있다. 본 발명에서는 주석산화물에 전이금속 원소를 첨가하여 주석산화물이 가시광을 흡수할 수 있도록 유도하였다. 전이원소를 첨가하면, 주석산화물 VB의 준위는 거의 변동이 없고 주석산화물 CB의 아래쪽에 전이 원소로부터 유래한 새로운 에너지 준위가 형성되어 가시광의 흡수가 가능해 진다.

[0045] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0046] <실시예 1>

[0047] Ti:Sb의 비율이 97:3인 산화티탄-안티몬주석산화물($Sb_{0.1}Sn_{0.9}O_2$) 접합 구조의 광촉매제의 제조

[0048] 단계 1: 안티몬주석산화물($Sb_{0.1}Sn_{0.9}O_2$) 분말을 제조하는 단계

[0049] 에탄올 50 ml에 염화주석 수화물 용액($SnCl_4 \cdot 5H_2O$; 알드리치 케미컬사)과 염화안티몬 분말($SbCl_3$; 알드리치 케 미컬사)의 물비를 90 % 대 10 %로 조절하여 첨가하고 약 30분 동안 교반 후, 염기성 용액을 첨가하여 pH가 7이 되도록 조절하였다. 생성된 비정질의 안티몬주석산화물을 증류수로 여러 번 씻어준 후 1,000 °C에서 2시간동 안 소성시켰다.

[0050] 단계 2: 산화티탄이 안티몬주석산화물을 둘러싸도록 제조하는 단계

[0051] 에탄올 40 ml에 질산 1 ml 및 증류수 1 ml를 첨가 및 교반시킨 후 Ti:Sb 금속간 무게비율이 97:3이 되도록 티타 늄 이소프로폭사이드(알드리치 케미컬사) 및 안티몬주석산화물을 첨가한 후 교반시켜 티탄전구체가 결정상의 안 티몬주석산화물을 둘러싸도록 하였다. 이를 3 내지 4 시간동안 교반시켜 티탄전구체의 충분한 졸-겔 반응을 유도한 후, 80 °C에서 가열하여 용매를 완전히 증발시켰다.

[0052] 단계 3: 소성가공으로 산화티탄-안티몬주석산화물 복합구조의 광촉매제를 제조하는 단계

[0053] 건조된 시료를 잘게 부순 후, 250 °C에서 2 시간동안 소성시켜 산화티탄을 아나타제 상으로 결정화시켰다. 상 기 과정을 통해 Ti:Sb이 97:3의 무게비를 가지는 산화티탄-안티몬주석산화물의 복합구조체를 형성하는 광촉매제 를 제조하였다.

[0054] <실시예 2>

[0055] Ti:Sb의 비율이 95:5인 산화티탄-안티몬주석산화물($Sb_{0.1}Sn_{0.9}O_2$) 복합구조의 광촉매제의 제조

[0056] 산화티탄과 안티몬주석산화물($Sb_{0.1}Sn_{0.9}O_2$)의 무게비가 95 대 5인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 광촉매제 중 산화티탄의 함량이 95 wt%인 산화티탄-안티몬주석산화물($Sb_{0.1}Sn_{0.9}O_2$)의 복합구조체를 형성

하는 광촉매제를 제조하였다.

[0057] <실시예 3>

[0058] Ti:Sb의 비율이 90:10인 산화티탄-안티몬주석산화물($Sb_{0.1}Sn_{0.9}O_2$) 복합구조의 광촉매제의 제조

[0059] 산화티탄과 안티몬주석산화물($Sb_{0.1}Sn_{0.9}O_2$)의 무게비가가 90 대 10인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 광촉매제 중 산화티탄의 함량이 90 wt%인 산화티탄-안티몬주석산화물($Sb_{0.1}Sn_{0.9}O_2$)의 복합구조체를 형성하는 광촉매제를 제조하였다.

[0060] <실시예 4>

[0061] Ti:Sb의 비율이 95:5인 산화티탄-안티몬주석산화물($Sb_{0.2}Sn_{0.8}O_2$) 복합 구조의 광촉매제의 제조

[0062] 염화주석 수화물 용액과 염화안티몬 분말의 몰비가 80 % 대 20 %인 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 단계 1을 수행하여 안티몬주석산화물($Sb_{0.2}Sn_{0.8}O_2$)을 제조하였다.

[0063] 이후, 단계 2 및 3은 실시예 2와 동일한 방법으로 수행하여, 광촉매제 중 산화티탄의 함량이 95wt%인 산화티탄-안티몬주석산화물($Sb_{0.2}Sn_{0.8}O_2$) 복합구조체를 형성하는 광촉매제를 제조하였다.

[0064] <실시예 5>

[0065] Ti:W의 비율이 95:5인 산화티탄-텅스텐주석산화물($W_{0.1}Sn_{0.9}O_2$) 복합 구조의 광촉매제의 제조

[0066] 주석산화물에 첨가되는 금속이 텅스텐인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 단계 1을 수행하여 텅스텐주석산화물($W_{0.1}Sn_{0.9}O_2$) 분말을 제조하였다.

[0067] 이후, 단계 2 및 3은 실시예 2와 동일한 방법으로 수행하여, 광촉매제 중 산화티탄의 함량이 95wt%인 산화티탄-텅스텐주석산화물($W_{0.1}Sn_{0.9}O_2$) 복합구조체를 형성하는 광촉매제를 제조하였다.

[0068] <실시예 6>

[0069] Ti:Nb의 비율이 95:5인 산화티탄-니오븀주석산화물($Nb_{0.1}Sn_{0.9}O_2$) 복합 구조 의 광촉매제의 제조

[0070] 주석산화물에 첨가되는 금속이 니오븀인 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 수행하여, 광촉매제 중 산화티탄의 함량이 95wt%인 산화티탄-니오븀주석산화물($Nb_{0.1}Sn_{0.9}O_2$) 복합구조체를 형성하는 광촉매제를 제조하였다.

[0071]

[0072] <실시예 7>

[0073] Ti:Mn의 비율이 95:5인 산화티탄-망간주석산화물($Mn_{0.1}Sn_{0.9}O_2$) 복합 구조의 광촉매제의 제조

[0074] 주석산화물에 첨가되는 금속이 망간인 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 수행하여, 광촉매제 중 산화티탄의 함량이 95wt%인 산화티탄-망간주석산화물($Mn_{0.1}Sn_{0.9}O_2$)의 복합구조체를 형성하는 광촉매제를 제조하였다.

[0075] <실시예 8>

[0076] Ti:Fe의 비율이 95:5인 산화티탄-철주석산화물($Fe_{0.1}Sn_{0.9}O_2$) 복합 구조의 광촉매제의 제조

- [0077] 주석산화물에 첨가되는 금속이 철인 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 수행하여, 광촉매제 중 산화티탄의 함량이 95wt%인 산화티탄-철주석산화물($\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$)의 복합구조체를 형성하는 광촉매제를 제조하였다.
- [0078] <실시예 9>
- [0079] Ti:V의 비율이 95:5인 산화티탄-바나듐주석산화물($\text{V}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$) 복합 구조의 광촉매제의 제조
- [0080] 주석산화물에 첨가되는 금속이 바나듐인 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 수행하여, 광촉매제 중 산화티탄의 함량이 95wt%인 산화티탄-바나듐주석산화물($\text{V}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$)의 복합구조체를 형성하는 광촉매제를 제조하였다.
- [0081] <비교예 1>
- [0082] 안티몬주석산화물 광촉매제의 제조
- [0083] 실시예 1의 단계 1에서 제조한 순수한 안티몬주석산화물($\text{Sb}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$)을 광촉매제로 사용하였다.
- [0084] <비교예 2>
- [0085] 상업용 산화티탄인 데구사 P25(Degussa P25)를 광촉매제로 사용하였다.
- [0086] <실험예 1>
- [0087] 산화티탄-안티몬주석산화물($\text{Sb}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$)의 복합구조의 광촉매제의 물리적 특성 측정
- [0088] (1) 집합 구조의 형태 확인
- [0089] 본 발명에 따른 산화티탄-안티몬주석산화물($\text{Sb}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$)의 복합구조체를 갖는 광촉매제의 형태적 특성을 알아보기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.
- [0090] 실시예 2에 따라 제조된 안티몬주석산화물($\text{Sb}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$) 입자와 산화티탄-안티몬주석산화물($\text{Sb}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$)의 복합구조체의 투과전자현미경 TEM(Transmission electron microscope, 필립스 CM30)으로 촬영하여 그 결과를 도 3 및 도 4에 각각 나타내었다.
- [0091] 도 3에서 도시되는 바와 같이, 안티몬주석산화물은 불규칙한 모양을 가지고 있으며, 도 4에 도시되는 바와 같이 산화티탄 입자(약 10 nm의 크기)가 안티몬주석산화물과 복합구조를 형성하고 있음을 확인할 수 있었다.
- [0092] (2) 입자 결정성 측정
- [0093] 본 발명에 따른 산화티탄과 금속이 첨가된 주석산화물간 ($\text{Sb}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$)의 복합구조체의 광촉매제가 형성됨에 따른 결정성의 변화를 알아보기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.
- [0094] 상기 결정성은 X선 회절분석기(DMAX 2500 diffract meter CuK α radiation($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$), 리가쿠사)로 회절패턴을 촬영하여 측정하였다.

[0095] 먼저, 산화티탄에 접합되는 안티몬주석산화물($\text{Sb}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$)의 함량이 100%(비교예 1)인 순수 안티몬주석산화물, 3%(실시예 1), 5%(실시예 2), 10%(실시예 3)인 산화티탄-안티몬주석산화물간의 복합구조체의 광촉매제 및 순수 산화티탄인 데구사 P25(비교예 2)로 변화시키면서 X선 회절 패턴을 촬영하여 도 5에 도시하였다.

[0096] 도 5에 나타낸 바와 같이, 상기 X선 회절 패턴은 산화티탄(JCPDS 65-2366)과 안티몬주석산화물(JCPDS 77-0450)의 표준물질의 데이터 파일과 대조해서 산화티탄과 안티몬주석산화물을 확인하였으며, 이로부터 안티몬주석산화물과 산화티탄의 복합구조체를 형성하여 존재함을 확인하였다.

[0097] (3) 반사율 측정

[0098] 본 발명에 따른 산화티탄과 금속이 첨가된 주석산화물간의 복합 구조체의 광촉매제가 형성됨에 따른 반사율의 변화를 알아보기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0099] 먼저, 산화티탄과 복합구조체를 형성하는 안티몬주석산화물($\text{Sb}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$)의 함량이 100%(비교예 1)인 순수 안티몬주석산화물, 3%(실시예 1), 5%(실시예 2), 10%(실시예 3)인 산화티탄-안티몬주석산화물 복합구조체의 광촉매제 및 순수 산화티탄인 데구사 P25(비교예 2)의 파장에 따른 반사율의 변화를 자외선 및 가시광 분자흡수분광광도계(UV/VIS spectrometer diffuse reflectance, Lambda 40, PerkinElmer사)를 사용하여 측정하고 그 결과를 도 6에 도시하였다.

[0100] 도 6에 나타낸 바와 같이, 순수한 산화티탄은 380 nm 이하 파장의 빛을 흡수하고, 가시광 영역(380 내지 770 nm)의 빛은 거의 흡수하지 않는다. 안티몬주석산화물과 복합구조로 이루어진 산화티탄 입자는 가시광 영역에서도 흡수가 일어나는 것을 확인하였다. 또한, 안티몬주석산화물의 함량이 높아질수록 가시광 영역에서의 반사율이 낮아지는 것을 관찰하였고, 이를 통해 안티몬주석산화물의 함량이 높아질수록 가시광선 흡수량이 증가함을 알 수 있었다.

[0101] 따라서, 본 발명에 따른 산화티탄-안티몬주석산화물 접합구조의 광촉매제는 가시광 영역의 빛을 흡수할 수 있으므로 종래의 광촉매보다 폭넓게 사용될 수 있다.

[0102] <실험예 2>

[0103] 광촉매 효율 측정

[0104] (1) 기체상에서의 광촉매 유기물 분해 실험

[0105] 2-프로판올이 1000 ppm 농도로 채워진 0.2 ℓ 반응기에 실시예 1 내지 9 또는 비교예 1 및 2를 통하여 준비한 입자를 각각 8 mg씩 2.5 cm×2.5 cm 크기의 파이렉스 유리 위에 코팅하여 300 W의 크세논(Xe) 램프로 빛을 조사하였다. 이때, 빛은 자외선 제거 필터(420 nm 이하의 제거 필터)를 사용하여 420 nm 이상의 가시광 파장만을 이용하였다. 상기 가시광 광촉매 반응에 의하여 2-프로판올이 분해되어 생성된 이산화탄소의 농도를 기체 크로마토그래피(Model 6890N, Agilent Technologies사)로 20분 간격으로 2 시간동안 측정하여 그 결과를 도 7, 도 8 및 표 1에 나타내었다.

표 1

구분	생성된 이산화탄소 농도 (ppm)
실시예 1	4.83
실시예 2	8.02

실시예 3	3.90
실시예 4	6.15
실시예 5	4.13
실시예 6	5.08
실시예 7	2.41
실시예 8	4.56
실시예 9	5.32
비교예 1	0.45
비교예 2	1.40

[0107] 도 7은 본 발명에 따른 산화티탄-안티몬주석산화물 복합 구조체를 갖는 실시예 1 내지 4의 광촉매제와 비교예 1 및 2의 광촉매제를 사용하여 기체상에서 2-프로판올을 제거할 때의 광촉매 효율을 비교한 결과 그래프이다.

도 8은 본 발명에 따른 산화티탄-안티몬주석산화물 복합구조체를 갖는 실시예 1 내지 4의 광촉매제와 비교예 1 및 2의 광촉매제를 사용한 2-프로판올 분해과정에서 발생하는 이산화탄소(CO₂) 생성량을 비교한 결과 그래프이다.

[0108] 도 7, 도 8 및 표 1에 나타낸 바와 같이, 비교예 1의 순수한 안티몬주석산화물(Sb_{0.1}Sn_{0.9}O₂)과 비교예 2의 순수한 산화티탄(테구사 P25)은 가시광 영역에서의 독자적인 광촉매 효율은 매우 낮았으나, 상기 산화티탄과 안티몬주석산화물을 복합구조체를 형성한 본 발명의 광촉매제는 종래 광촉매로 사용되는 산화티탄보다 가시광선 하에서 훨씬 높은 광촉매 효율을 보임을 알 수 있었다.

[0109] (2) 수용액상에서의 광촉매 유기물 분해 실험

[0110] 100 μM의 살리실산(salicylic acid) 수용액 50 mL를 석영 유리관에 넣고 실시예 1 내지 4에서 제조된 산화티탄-안티몬주석산화물 복합 구조체, 비교예 1의 순수한 안티몬주석산화물(Sb_{0.1}Sn_{0.9}O₂) 입자 및 비교예 2의 산화티탄(테구사 P25) 각각 10 mg을 상기 살리실산 수용액에 분산시킨 후, 300 W의 크세논 램프를 조사하였다. 이때, 빛은 자외선 제거 필터(420 nm 이하 제거 필터)를 사용하여 420 nm 이상의 가시광 파장만을 이용하였다. 상기 가시광 광촉매 반응에 의하여 상기 살리실산이 분해되어 변화된 농도를 자외선 및 가시광 분자흡수분광광도계(UV/VIS spectrometer diffuse reflectance, Lambda 40, PerkinElmer사)를 사용하여 30분 간격으로 2 시간동안 측정하여 그 결과를 도 9에 나타내었다.

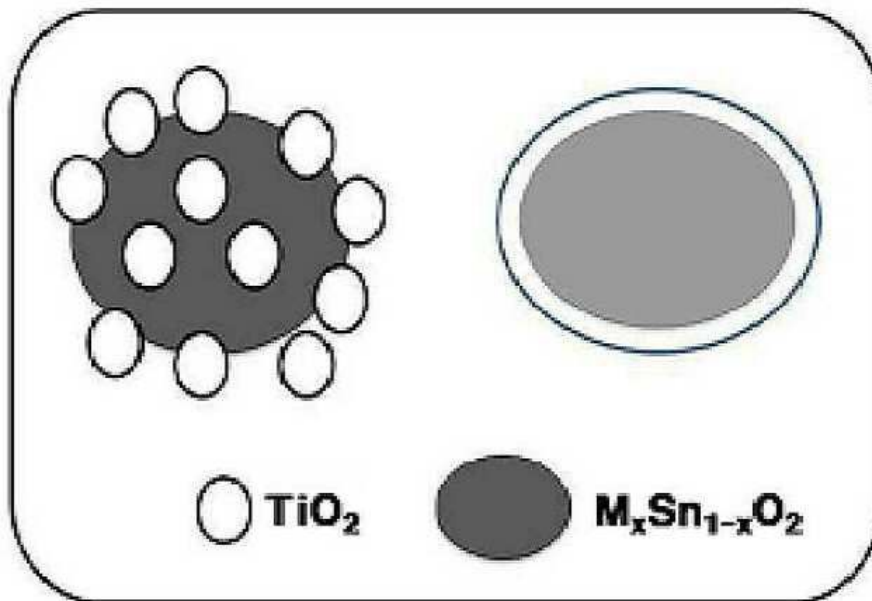
[0111] 도 9는 본 발명에 따른 광촉매제의 수용액상에서의 유기물 분해 결과 그래프이다. 실시예 1 내지 4의 산화티탄-안티몬주석산화물(Sb_{0.1}Sn_{0.9}O₂) 복합 구조의 광촉매제는 종래 광촉매로 사용되는 산화티탄보다 수용액상에서도 훨씬 높은 가시광 광촉매 효율을 보임을 알 수 있었다.

[0112]

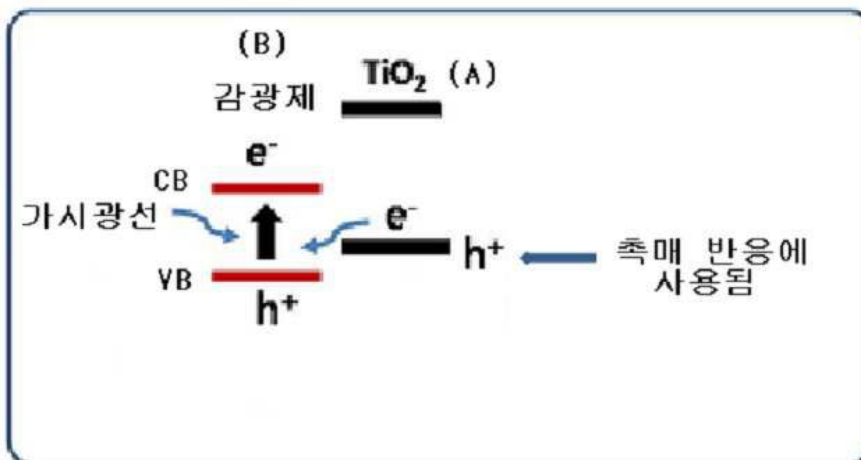
[0113] 본 발명은 상기 실시예에서 상세히 설명되었지만, 본 발명의 기술상 범위내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속함은 당연한 것이다.

도면

도면1

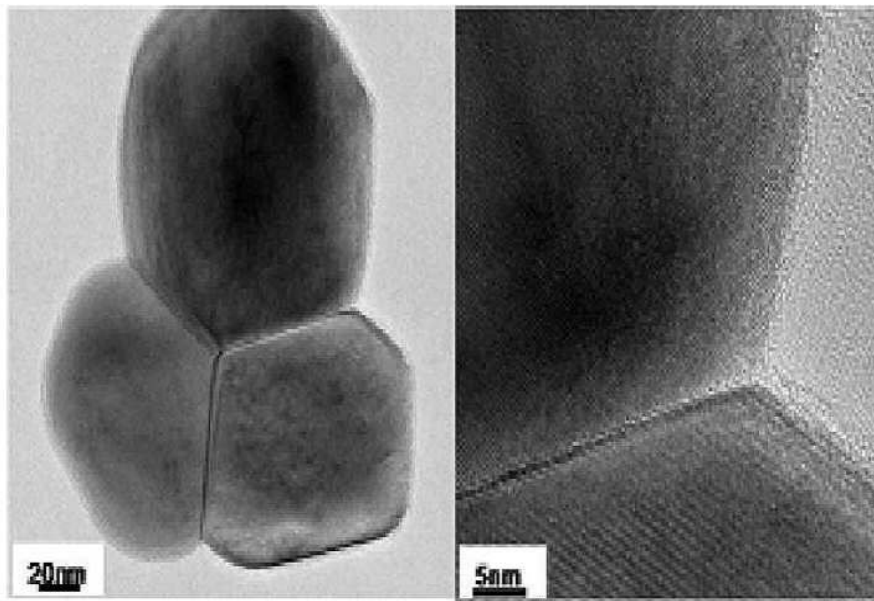


도면2

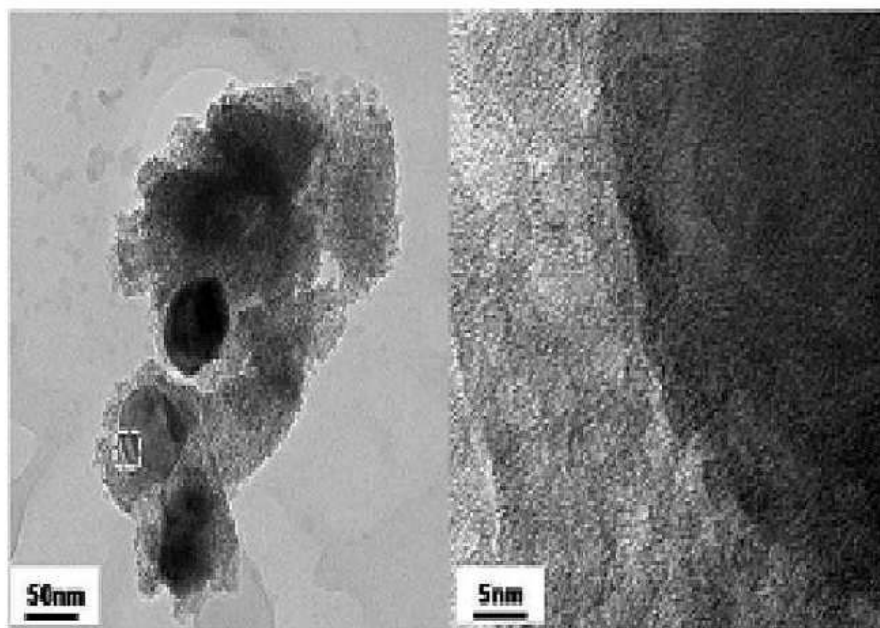


- 단계 1: 가시광선 흡수
- 단계 2: (B)의 가전도대(VB) 전자의 들뜸
- 단계 3: (A)의 VB 전자가 (B)의 VB로 이동
- 단계 4: (A)의 VB에 정공(h⁺) 형성

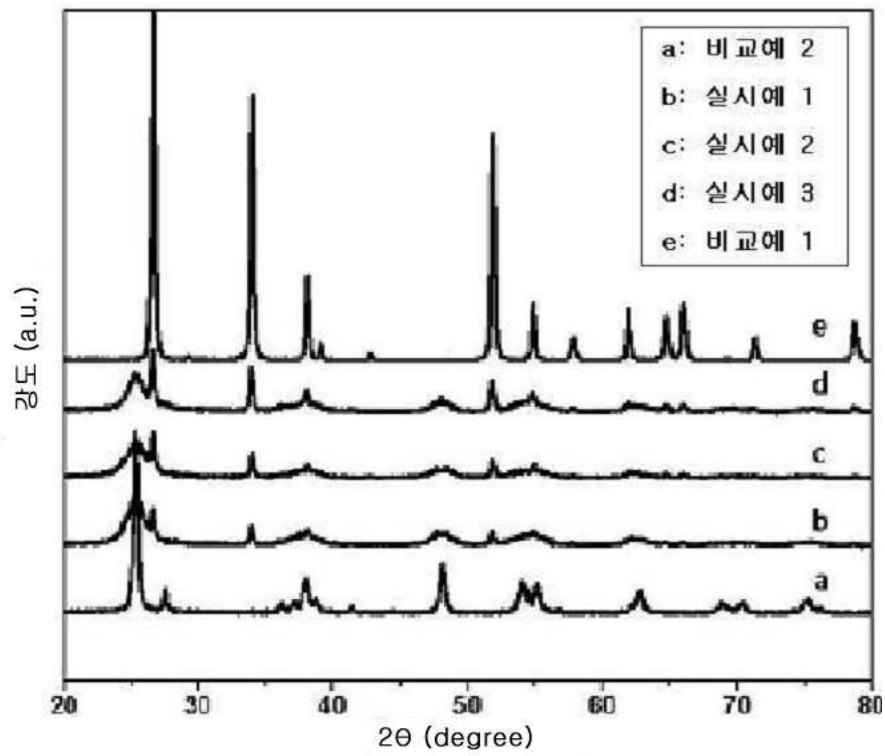
도면3



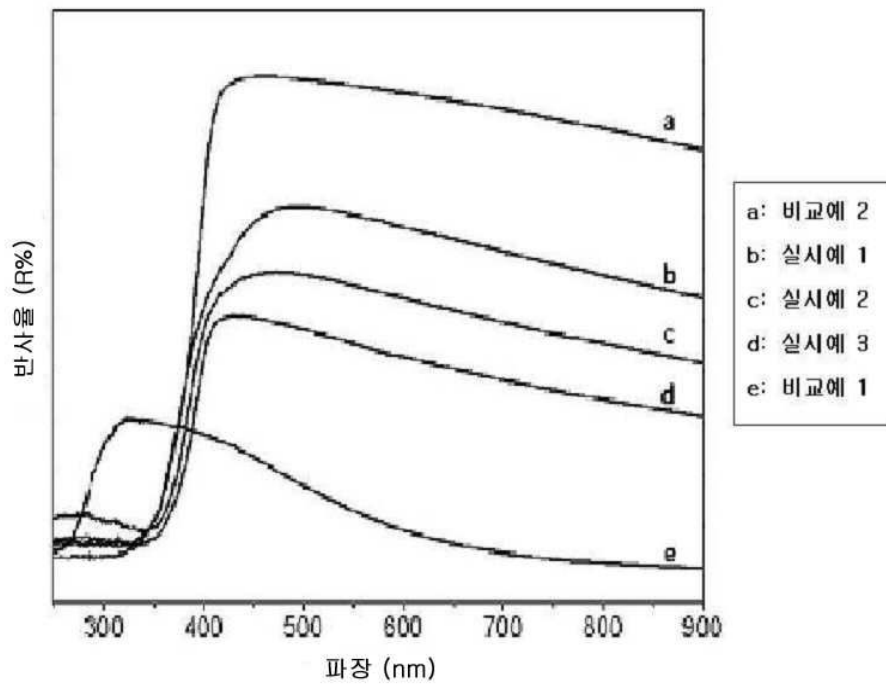
도면4



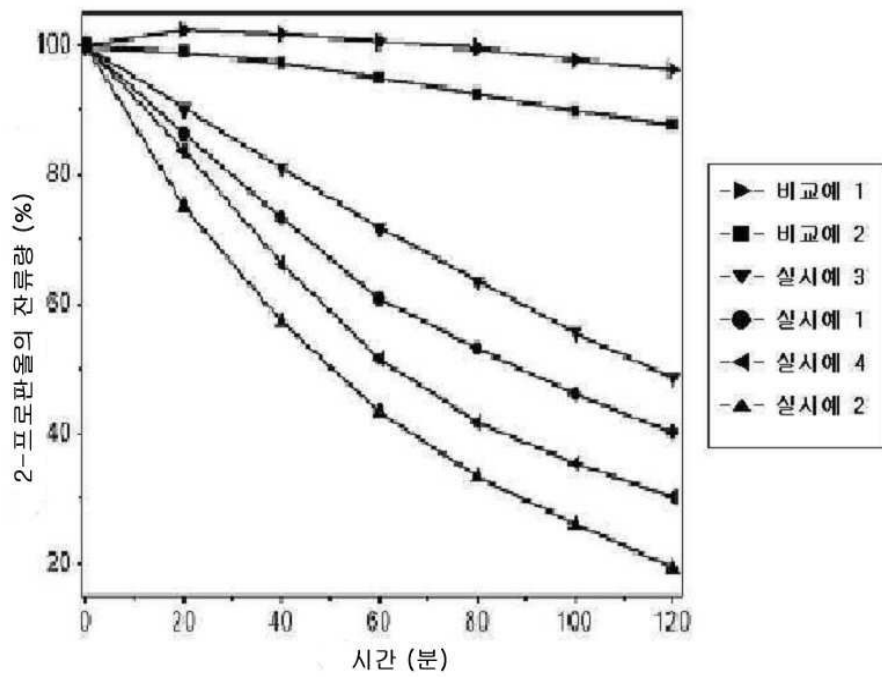
도면5



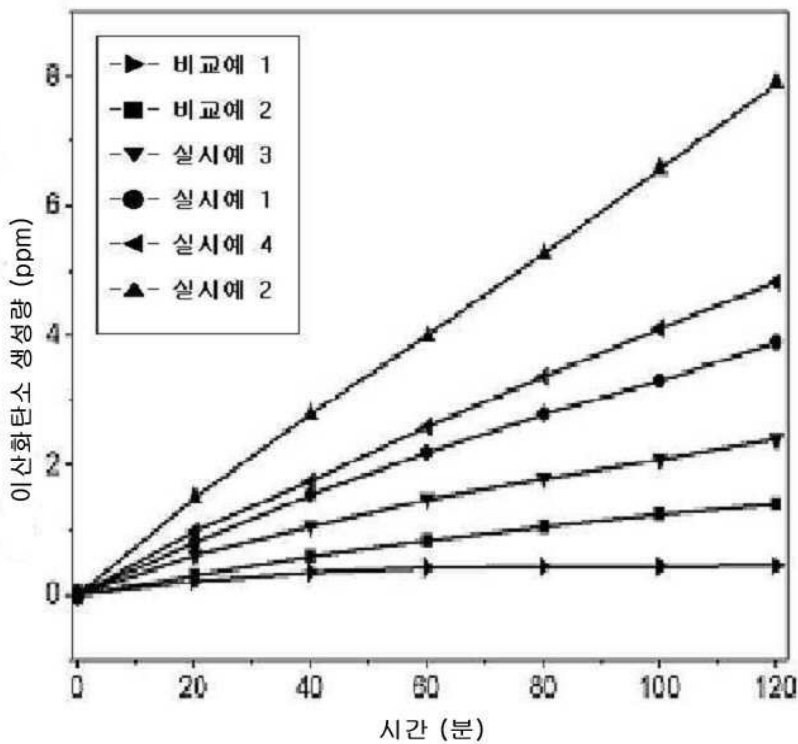
도면6



도면7



도면8



도면9

