



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0114244
(43) 공개일자 2007년11월30일

(51) Int. Cl.

B01J 21/06 (2006.01) C01G 23/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0051747

(22) 출원일자 2007년05월28일

심사청구일자 2007년05월28일

(30) 우선권주장

1020060047858 2006년05월27일 대한민국(KR)

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내

(72) 발명자

성윤모

경기 성남시 분당구 정자동 정든마을한진아파트
604동 2501호

신영근

서울 강북구 번2동 149-496 완성주상복합아파트
402호

이정철

경기 안양시 동안구 부림동 럭키공작아파트 502동
502호

(74) 대리인

현종철

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 광촉매용 티타니아산화층의 제조방법 및 이에 의해 제조된 광촉매용 티타니아산화층

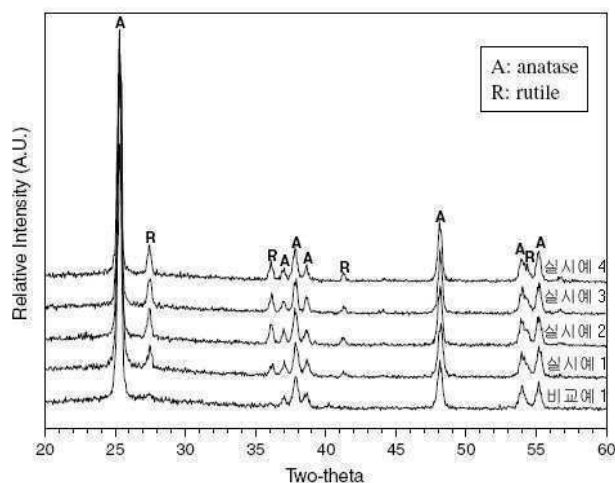
(57) 요약

광촉매용 티타니아산화층의 제조방법 및 이에 의해 제조된 광촉매용 티타니아산화층이 개시된다.

본 발명에 따른 광촉매용 티타니아산화층의 제조방법은, 금속재질의 전해조에 전해질로서 알칼리성 수용액을 준비하는 단계; 상기 알칼리성 수용액에 양극으로서 티타늄(Ti)금속을 침지하고, 음극(cathode)으로서 스테인리스 스틸을 침지하는 단계; 및 상기 양극과 상기 음극에 전압을 인가하여 상기 티타늄금속 표면에 아나타제상에 대하여 루타일상의 부피분율이 7 내지 11 부피%인 티타니아산화층을 형성하는 단계;를 포함한다.

본 발명에 따르면, 제조공정을 용이하게 하여 생산원가를 절감할 수 있으면서 동시에 광촉매로서 향상된 광분해 효율을 갖는 광촉매용 티타니아산화층을 제조할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

금속재질의 전해조에 전해질로서 알칼리성 수용액을 준비하는 단계;

상기 전해질에 양극으로서 티타늄(Ti)금속을 침지하고, 음극(cathode)으로서 스테인리스스틸을 침지하는 단계; 및

상기 양극과 상기 음극에 전압을 인가하여 상기 티타늄금속 표면에 아나타제상에 대하여 루타일상의 부피분율이 7 내지 11 부피%인 티타니아산화층을 형성하는 단계;를 포함하는 광촉매용 티타니아산화층의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 전압은 320 내지 340V인 것을 특징으로 하는 광촉매용 티타니아산화층의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 전압은 10 내지 40분 동안 인가되는 것을 특징으로 하는 광촉매용 티타니아산화층의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 전해질은 인산나트륨(NaHPO_4) 수용액인 것을 특징으로 하는 광촉매용 티타니아산화층의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 전해질의 농도는 20 내지 40 (g/L)인 것을 특징으로 하는 광촉매용 티타니아산화층의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 루타일상의 부피분율(X_R)은 하기 식 1에 따르고, 전압을 인가하는 시간에 따라 변하는 것을 특징으로 하는 광촉매용 티타니아산화층의 제조방법.

$$X_R = \frac{1}{1 + \frac{0.8 \cdot I_A}{I_R}} \quad (1)$$

(I_A : 아나타제상의 결정면(101)에서의 XRD그래프상 피크의세기, I_R : 루타일상의 결정면(110)에서의 XRD그래프상 피크의 세기)

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 티타니아산화층은 절연과피에 의하여 상기 티타늄금속 표면에 형성되는 것을 특징으로 하는 광촉매용 티타니아산화층의 제조방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 티타니아산화층의 절연과피전압은 7 kV/mm인 것을 특징으로 하는 광촉매용 티타니아산화층의 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 티타니아산화층은 복수 개의 기공이 형성된 것을 특징으로 하는 광촉매용 티타니아산화층의 제조방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 광촉매용 티타니아산화층의 제조방법에 의해 제조된 광촉매용 티타니아산화층.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <10> 본 발명의 광촉매용 티타니아산화층의 제조방법 및 이에 의해 제조된 티타니아산화층에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 제조방법을 간단하게 하여 생산원가를 절감할 수 있으면서 동시에 광촉매로서 향상된 광분해효율을 갖는 광촉매용 티타니아산화층의 제조방법에 관한 것이다.
- <11> 상기 티타니아(TiO_2)는 우수한 광특성 및 화학적 불활성 등의 특성을 가지고 있으며 따라서, 안료, 화장품 등에 폭넓게 사용되고 있다. 최근에는 작은 크기(nano-scale)의 티타니아가 제조되어 폐수처리 및 수소 제조용 광촉매, 광전지 등에 사용되는 등 그 응용분야가 점차 확대되고 있다.
- <12> 특히, 현대사회에서 도심지역, 강 또는 호수 등의 수질 및 대기중에는 각종 인체에 유해한 유기물질이 존재하고 있으며, 그 양은 점차 증가하고 있는 실정이다. 이렇게 점점 증가하는 유해한 유기화합물은 자연이 지니고 있는 자정능력으로 해결하기 어려운 상태이므로 이를 인공적인 방법으로 제거하고 있다. 그러나 분해하기 어려운 유기물질들은 각종처리에도 불구하고 분해가 이루어지지 않기 때문에 인체에 치명적인 악영향을 끼치고 있다.
- <13> 이를 해결하기 위해서 유기화합물들의 처리에 대한 광범위한 연구들이 진행되고 있으며, 그 중 하나로써 적정 파장수에 의해 반응하는 광분해반응을 이용한 광촉매에 관련된 많은 연구결과들이 발표되고 있다. 상기 광분해반응은 유기화합물에 일정 이상의 자외선 등의 빛을 조사함으로써 이루어지는데, 티타니아와 같은 광촉매의 존재하에서 광분해반응이 잘 일어난다. 현재까지의 연구결과에 의하면 광촉매를 이용함으로써 다양한 종류의 유기화합물뿐만 아니라 인체에 유해한 각종 세균들까지 분해할 수 있음이 보고되고 있다. 예를 들면, 상기 광촉매를 이용한 광분해반응을 수처리에 이용할 경우, 종래의 수처리 기술에 비해 설비가 간단하고 사용약품이 거의 없어 저가일 뿐만 아니라 광조사 에너지를 사용하므로 2차오염을 유발시키지 않는 장점을 갖는다. 또한, 광분해반응을 이용한 수처리 기술은 슬러지(sludge)가 발생하지 않으며 생물학적으로 분해가 어려운 유기염소화합물에 대한 광분해효과가 상당히 높아서 최근에 많이 사용되고 있는 기술이다.
- <14> 상술한 바와 같은 특성을 갖는 티타니아는 처리되는 온도에 따라 무정형(amorphous) 또는 결정형으로 존재한다. 일반적으로 광촉매로 사용되는 티타니아는 아나타제 또는 루타일상 등의 결정상이기 때문에 상 제어를 위한 고온가열공정이 필요하다. 상 제어를 위해 티타니아 입자를 수백도 정도로 가열하는 경우 입자간 소결이 발생하여 입자 크기가 커지고 또한 비표면적이 감소하여 입자의 활성이 감소하게 되는 문제점이 있었다.
- <15> 한편, 현재 광촉매로서 티타니아를 이용한 오염물질 처리방법으로는 분말상의 티타니아를 이용하거나 또는 이를 졸-겔법(sol-gel method) 등을 이용하여 고정담체상에 박막으로 코팅하는 방법이 잘 알려져 있다.
- <16> 분말상 티타니아를 이용하는 방법으로서, 물에 현탁시켜 수중의 오염물질을 처리한 후, 회수장치를 거쳐 재사용하는 방법이 이용되고 있다. 상기 티타니아의 현탁액은 분말의 미립자로서 비표면적이 넓어 오염물질과의 많은 접촉으로 가능하지만, 별도의 회수장치가 필요하므로 설치비용이 고가일 뿐만 아니라 상수나 하수처리와 같은 대형시설에는 회수장치의 한계로 인하여 적용이 불가능하며 소형장치에만 사용할 수 있다는 문제점이 있다. 또

한, 일정시간 사용 후, 착색이나 오염으로 재사용이 불가능하여 폐기하는 과정에서 슬러지가 발생되며, 너무 많은 티타니아를 수중에 투입하게 되면 광촉매로서 활성을 나타내는 전자정공 생성수율이 빛 투과율의 감소로 인해 낮아지게 되는 문제점이 있었다.

<17> 또한, 일반적으로 사용되는 고정담체상에 티타니아 박막을 코팅하는 방법에서는 고정담체로서 유리 또는 석영재질을 이용하는 방법이 있다. 석영 또는 유리를 고정담체로 이용하여 티타니아를 고정시킬 경우에는 광촉매 박막이 쉽게 깨어지기 때문에 대기 또는 수질제거를 위한 실생활장치로서 사용하기는 부적합하다는 문제점이 있었다.

<18> 또한, 대한민국 등록특허공보 제 297809 호에는 티타늄 알콕사이드를 이용하여 졸-겔법에 의해 결정상 티타니아 입자를 제조하는 방법이 개시되어 있으나, 액상법에 의한 구형 티타니아 분말의 합성은 공정이 복잡하고 환경친화적이지 못하며, 기상법에 의한 구형 티타니아 분말의 합성은 주로 나노미터 크기의 티타니아 분말들을 합성하는데, 이때 분말들간에 큰 비표면적으로 인한 반데르발스힘에 따른 응집이 많이 발생하는 문제점이 있다.

<19> 이외에도 대한민국공개특허공보 제2001-28286호에서는 과량의 물에 티타늄 알콕사이드를 가수분해시켜 얻어진 응집된 형태의 티타니아졸을 질산, 염산 등을 사용하여 상온 또는 승온 상태에서 일정 시간 반응시키면서 응집된 티타니아 졸이 수 나노의 크기를 갖는 아나타제의 결정상으로 얻어지는 방법이 개시되기도 하지만, 이러한 해교법에 의해 얻어진 티타니아 코팅제는 실제 산업적 적용에 있어서 산도(pH)가 산성이기 때문에 보관용기 또는 제품 모재를 부식시키는 문제점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<20> 따라서, 본 발명이 이루고자하는 첫 번째 기술적 과제는 제조공정을 용이하게 하여 생산원가를 절감할 수 있으면서 동시에 광촉매로서 향상된 광분해효율을 갖는 광촉매용 티타니아산화층의 제조방법을 제공하는 것이다.

<21> 그리고, 본 발명이 이루고자하는 두 번째 기술적 과제는 상기 광촉매용 티타니아산화층의 제조방법에 의해 제조된 광촉매용 티타니아산화층을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

<22> 상기 첫 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은,

<23> 금속재질의 전해조에 전해질로서 알칼리성 수용액을 준비하는 단계; 상기 전해질에 양극으로서 티타늄(Ti)금속을 침지하고, 음극(cathode)으로서 스테인리스스틸을 침지하는 단계; 및 상기 양극과 상기 음극에 전압을 인가하여 상기 티타늄금속 표면에 아나타제상에 대하여 루타일상의 부피분율이 7 내지 11 부피%인 티타니아산화층을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 광촉매용 티타니아산화층의 제조방법을 제공한다.

<24> 또한, 상기 전압은 320 내지 340V일 수 있다.

<25> 그리고, 상기 전압은 10 내지 40분 동안 인가될 수 있다.

<26> 더불어, 상기 전해질은 인산나트륨(NaH_2PO_4) 수용액일 수 있다.

<27> 또한, 상기 전해질의 농도는 20 내지 40 (g/L)일 수 있다.

<28> 아울러, 상기 루타일상의 부피분율(X)은 하기 수학적 식 1에 따를 수 있다.

수학적 식 1

$$X_R = \frac{1}{1 + \frac{0.8 \cdot I_A}{I_R}}$$

<29>

<30> (I_A : 아나타제상의 결정면(101)에서의 XRD그래프상 피크의세기, I_R : 루타일상의 결정면(110)에서의 XRD그래프상 피크의 세기)

- <31> 또한, 상기 티타니아산화층은 절연파괴에 의하여 상기 티타늄금속 표면상에 형성될 수 있다.
- <32> 아울러, 상기 티타니아산화층의 절연파괴전압은 7 kV/mm일 수 있다.
- <33> 그리고, 상기 티타니아산화층은 복수 개의 기공이 형성될 수 있다.
- <34> 상기 두 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은,
- <35> 상기 광촉매용 티타니아산화층의 제조방법에 의해 제조된 광촉매용 티타니아산화층을 제공한다.
- <36> 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부도면에 의거하여 상세히 설명하기로 한다.
- <37> 그러나, 다음에 예시하는 본 발명의 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 다음에 상술하는 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당 업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이다. 도면에서 막 또는 영역들의 크기 또는 두께는 명세서의 명확성을 위하여 과장된 것이다.
- <38> 본 발명에 따르는 광촉매용 티타니아산화층은 마이크로아크(microarc) 방전을 이용하여 티타늄(Ti)금속의 표면에 형성된다. 상기 마이크로아크 방전은 상용화된 설비를 이용할 수 있고, 공정조건을 좌우하는 인자, 예를 들면 전압, 전류 등과 같은 전기적 요소를 조절하는 것이 용이하여 본 발명에 따르는 광촉매용 티타니아산화층의 제조에 적합한 특징을 갖는다.
- <39> 우선, 금속재질의 전해조에 전해질로서 알칼리성 수용액을 준비한다.
- <40> 상기 전해조는 금속재질을 사용하는데, 이는 사용되는 전해질이 알칼리성이기 때문에 상기 전해조가 부식되는 것을 방지하기 위한 것으로서 바람직하게는, 스테인레스 스틸을 사용할 수 있다.
- <41> 상기 전해질은 상기 전해조가 부식되는 문제가 있는 산성 전해질 대신에 알칼리성 수용액을 사용하는데, 당업계에서 통상 사용하는 알칼리성 전해질인 한 특별하게 제한할 것은 아니나, 바람직하게는 인산나트륨(Na_2HPO_4) 수용액을 사용할 수 있다.
- <42> 또한, 상기 전해질의 농도는 20 내지 40 g/L일 수 있다. 구체적으로, 인산나트륨 수용액을 사용하는 경우에 그 농도는 20 내지 40 g/L가 바람직하다. 만일, 상기 인산나트륨 수용액의 농도가 20g/L 미만일 경우, 전해질 내에 이온의 양이 적기 때문에 티타니아산화층의 형성 효율을 낮출 수 있고 공정 시간을 늘리게 되고, 40g/L을 초과할 경우, 절연파괴에 의하여 형성되는 티타니아산화층의 표면적을 조절하기 어려워진다.
- <43> 다음으로, 상기 전해질에 양극으로서 티타늄(Ti)금속을 침지하고, 음극(cathode)으로서 스테인리스스틸을 침지한다.
- <44> 상기 티타늄금속은 상기 전해질에 산화하고자 하는 티타늄금속의 표면이 전체적으로 잠기도록 침지시킨다. 상기 양극으로서 사용하는 티타늄 금속은 아나타제상에서 루타일상으로의 상변태를 제어하기에 용이하다. 만약, 티타늄(Ti)금속대신에 티타늄 합금을 사용한다면, 함유된 합금 원소가 아나타제상에서 티타늄이온(Ti^{4+})의 자리를 대체할 수 있어 루타일상으로의 상변태를 증가시키고, 함유된 합금으로 인하여 티타늄금속보다 낮은 절연파괴전압을 갖기 때문에 더욱 증가된 고온의 마이크로아크의 영향으로 티타니아산화층의 표면 온도를 상승시킴에 따라 루타일상으로의 상변태를 증가시킨다. 따라서, 티타늄 합금은 아나타제상에서 루타일상으로의 상변태를 제어하는 것이 어렵기 때문에 바람직하지 않다. 티타니아산화층에 루타일상의 함량이 증가하면, 결정의 안정성은 높지만 광촉매로서의 활성도가 낮아 광분해 효율이 낮아지기 때문이다.
- <45> 또한, 외부에서 인가되는 전압에 의하여 폐회로가 형성되도록 음극을 준비하는데, 이때, 음극으로서 당업계에 통상 사용하는 금속재로서 특별하게 제한할 필요는 없으나, 양극으로 사용하는 티타늄금속보다는 환원전위가 큰 금속을 사용할 수 있는데, 바람직하게는 스테인리스스틸을 사용할 수 있다.
- <46> 상기 티타늄(Ti)금속의 표면에는 아나타제(anatase)상 및 루타일(rutile)상으로 산화된 티타니아(TiO_2)산화층이 형성된다.
- <47> 상기 티타니아산화층은 N형 반도체 밴드갭 이상의 에너지를 갖는 파장의 빛을 조사하여 여기(exciting)한다. 예를 들면 태양광 또는 형광등에서 일부 방사되는 자외선으로 조사하여 티타니아산화층을 여기시키면, 내부에 전자와 정공쌍이 생성되고, 이때 생성된 전자를 외부회로에 흐르게 하면 이 전자와 정공이 반도체의 표면에서 흡착물질과 반응하여 산화 환원반응이 일어난다. 즉, 전자에 의한 환원반응과 정공에 의한 산화반응이 진행되는

것이다. 이러한 티타니아의 밴드갭은 약 3.2 eV이고 파장으로 말하면 380 nm이하의 자외광(UV)을 조사함으로써 반응이 진행된다. 이러한 티타니아산화층은 여기된 전자가 갖는 환원력보다도 정공이 갖는 산화력이 더 센 특징이 있다. 상기 정공의 에너지 위치는 전위로 나타내면 수소기준 전위로 약 +3 V로서 일반적으로 수처리에 사용되는 염소 1.36 V와 오존 2.07 V에 비하여 센 산화력을 갖는다.

<48> 마지막으로, 상기 양극과 상기 음극에 전압을 인가하여 상기 티타늄금속 표면상에 아나타제상에 대하여 루타일상의 부피분율이 7 내지 11 부피%인 티타니아산화층을 형성한다.

<49> 상기 양극과 상기 음극에 전압을 인가하면 양극인 티타늄의 표면에서는 산화반응이 일어나서 티타니아산화층이 형성된다. 상기 티타니아산화층은 반도체로서 특정 밴드갭(band gap)에너지 이하에서는 전류가 통하지 않는 절연체이다. 그러나, 일정시간이 지나면서 티타니아산화층의 틈 또는 작은 홀(hole)에서 절연 파괴 현상이 발생한다. 다시 말하면, 절연체인 티타늄산화층에 절연 파괴전압(Breakdown Voltage) 이상이 인가되면 도체처럼 전류를 통하게 되는 현상이 발생하는 것이다.

<50> 이와 같이, 본 발명에 따르는 티타니아산화층은 상기의 절연 파괴 현상에 의하여 형성된다. 상기 절연 파괴 현상은 티타니아산화층의 절연 파괴전압인 7kV/mm 이상의 전압에서 발생하고, 상술한 바와 같이, 틈 또는 작은 홀과 같은 곳에서 일어나는 절연 파괴에 의하여 그 지점에서는 전해질 속으로 티타늄 금속이온이 용해되면서 더 큰 홀(hole)을 형성하고, 그 홀 주변으로 전해질에서 공급되는 산소이온이 결합되어서 티타늄금속이 티타니아산화층으로 형성되면서 상기 티타니아산화층의 두께는 증가하게 된다.

<51> 상기 전압은 통상 티타늄금속의 표면에 티타니아산화층이 형성되는 전압인 한 특별하게 제한할 것은 아니나, 바람직하게는 320V 내지 340V를 사용할 수 있다. 만일, 상기 전압이 320V 미만일 경우, 티타늄금속 표면에 생성되는 티타니아산화층에 루타일상을 형성하기 어렵고, 340V를 초과할 경우, 아나타제상에 대하여 루타일상의 부피분율이 11%를 초과하게 되어 티타니아산화층의 광촉매효율이 낮아지게 된다.

<52> 또한, 티타니아산화층은 결정상으로서 저온에서 형성되는 아나타제상(anatase)과 고온에서 형성되는 루타일상(rutile)을 포함하는데, 본 발명에 따르면 전압을 인가하는 시간에 일부 비례하는 결과를 나타낸다.

<53> 상세하게는, 상기 전압을 인가하는 시간은 10 내지 40분인 것이 바람직한데, 만일 전압을 인가하는 시간이 10분 미만인 경우에는 루타일상의 부피분율이 너무 작게 형성되어 광분해효율이 떨어질 수 있고, 40분을 초과할 경우에는 더 이상의 루타일상이 형성되지 않아서 광분해효율에 영향을 미치지 않으면서도 전기에너지를 과잉공급하는 손실이 발생할 수 있다.

<54> 상기 티타늄금속 표면상에 형성되는 티타니아산화층에 포함된 루타일상의 부피분율은 티타니아산화층에 포함된 아나타제상에 대하여 7 내지 11 부피%인 것이 바람직하다. 상기 루타일상의 부피분율이 7부피% 미만일 경우 광분해효율이 낮아지며, 11 부피%를 초과하면 오히려 고온상은 루타일상의 부피분율이 높아서 광분해효율이 낮아지게 된다. 이는 에너지 밴드갭(energy band gap)의 차이로 설명할 수 있다. 즉, 아나타제상이 루타일상보다 태양광에 의한 효과적인 광촉매이고, 루타일상으로 부터 전자를 공급받게 되어서 산화-환원에 의한 광촉매효율이 우수해지는데, 상술한 바와 같이 11%가 초과되면 오히려 아나타제상의 상대적 부피분율이 감소하여 광촉매효율이 낮아진다.

<55> 상술한 루타일상의 부피분율(X_R)은 하기 수학적 식 1과 같이 구할 수 있다.

<56> <수학적 식 1>

$$X_R = \frac{1}{1 + \frac{0.8 \cdot I_A}{I_R}}$$

<57>

<58> 상기 식 1에서, I_A 와 I_R 은 각각 아나타제상의 결정면(101)과 루타일상의 결정면(110)에서의 XRD 그래프상 피크의 세기를 나타낸다.

<59> 그리고, 본 발명에 따른 티타니아산화층에는 복수 개의 기공(pore)이 형성된다. 즉, 상기 티타니아산화층의 표면에 마이크로미터 크기의 복수 개의 기공이 균일하게 형성됨에 따라 티타니아 산화층의 표면의 거칠도를 증가시키게 된다. 이는 마이크로 아크 방전 시 고온의 마이크로 아크 때문이다. 구체적으로, 마이크로 아크 방전 공

정 초기 단계 동안에 마이크로 아크는 양극에 발생하고, 양극 표면에 얇은 산화층이 형성된다. 이때, 산화층에서 미세 기공에 가까운 국부적인 액체상은 미세기공구조가 유지된 상태에서 빠르게 전해질 안쪽에서 응고된다. 이때, 상기 미세기공구조는 절연과피에 의한 반복적인 마이크로 아크 때문에 파괴되어 티타니아산화층의 표면에 복수 개의 기공이 형성되는 것이다. 또한, 상기 전압 및 상기 전압 인가시간을 조절함으로써, 상기 기공의 크기와 밀도가 조절되어 상기 티타니아산화층의 표면적을 최대화할 수 있다.

- <60> 따라서, 본 발명에 따른 티타니아 산화층은 표면에 마이크로미터 크기의 복수 개의 기공이 균일하게 형성됨으로써, 표면의 거칠도를 증가시켜 비표면적이 향상되므로 광촉매로서 유용하게 이용될 수 있다.
- <61> 한편, 상술한 바와 같은 본 발명의 티타니아산화층의 제조방법에 따라 제조된 티타니아산화층은 아나타제상에 대한 루타일상의 부피분율이 7 내지 11 부피%로 아나타제상은 루타일상으로부터 전자를 공급받게 되어서 산화-환원 반응에 의한 우수한 광촉매 효율을 가질 수 있다. 즉, 태양광에 의한 효과적인 광촉매로서 사용되는 순수한 아나타제상으로만 이루어진 티타니아산화층보다 광촉매 효율이 현저하게 향상될 수 있다. 또한, 티타니아산화층에 형성된 마이크로미터 크기를 갖는 복수 개의 기공으로 인하여 티타니아산화층의 표면 조도가 높아 표면적이 크기 때문에 광촉매 효율을 향상시킬 수 있다.
- <62> 따라서, 본 발명의 티타니아산화층은 티타니아 광촉매의 활동도를 높일 수 있는 인자들을 가지고 있으므로 우수한 광촉매로서 유용하게 이용될 수 있다. 또한 기존의 졸-겔 공정 또는 양극 산화법에 의한 티타니아산화층의 제조공정에 비해 간단하고 공정 비용이 저렴한 마이크로 아크 방전을 이용함으로써 광촉매용 티타니아산화층의 제조비용 및 제조시간을 절감할 수 있다.
- <63> 이하에서는 본 발명에 따르는 실시예를 설명한다. 그러나, 하기 실시예에 의하여 본 발명이 제한되는 것은 아니며, 동일 또는 균등한 범위내에서 동일성이 있는 기술적 사상이라 할 것이다.
- <64> 실시예 1
- <65> 직경 22cm, 용적이 10리터(L)인 원통형 스테인리스스틸 재질의 전해조를 구비하여 전해질로서 농도 30 (g/L)인 인산나트륨(Na_2HPO_4) 수용액을 그 내부에 채웠다. 다음으로, 양극(anode)으로서 $10 \times 40 \times 1.5$ (mm) 크기의 티타늄(Ti)금속(Hyundai Titanium Inc. 제조)을 인산나트륨수용액에 침지하고 음극(cathode)으로서 스테인리스스틸을 침지하였다. 여기서, 티타늄금속 표면에 오염물질을 제거하기 위하여 인산나트륨수용액에 담그기 전에 실리콘카바이드사포(#1000, grit)를 이용하여 그 표면을 문지르고, 아세톤으로 기름때를 제거한 다음에 증류수로 행구었다. 다음으로, 10분 동안에 양극과 음극에 전압 330V, 전류 34A를 인가하여 상기 티타늄금속 표면상에 아나타제상에 대한 루타일상의 부피분율이 7%인 티타니아산화층을 형성하였다.
- <66> 실시예 2
- <67> 20분 동안에 양극과 음극에 전압 330V, 전류 34A를 인가하여 상기 티타늄금속 표면상에 아나타제상에 대한 루타일상의 부피분율이 9%인 티타니아산화층을 형성하였다.
- <68> 실시예 3
- <69> 30분 동안에 양극으로서 양극과 음극에 전압 330V, 전류 34A를 인가하여 상기 티타늄금속 표면상에 아나타제상에 대한 루타일상의 부피분율이 10%인 티타니아산화층을 형성하였다.
- <70> 실시예 4
- <71> 40분 동안에 양극으로서 양극과 음극에 전압 330V, 전류 34A를 인가하여 상기 티타늄금속 표면상에 아나타제상에 대한 루타일상의 부피분율이 11%인 티타니아산화층을 형성하였다.
- <72> 비교예 1
- <73> 5분 동안에 양극과 음극에 전압 330V, 전류 34A를 인가하여 상기 티타늄금속 표면상에 루타일상 없이 아나타제상의 부피분율이 100%인 티타니아산화층을 형성한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하여 티타니아산화층을 제조하였다.
- <74> 비교예 2
- <75> 직경 22cm, 용적이 10리터(L)인 원통형 스테인리스스틸 재질의 전해조를 구비하여 전해질로서 농도 30 (g/L)인 인산나트륨(Na_2HPO_4) 수용액을 그 내부에 채웠다. 다음으로, 양극(anode)으로서 $10 \times 40 \times 1.5$ (mm) 크기의 티타늄합금(Ti-6Al-4V : 알루미늄 6%, 바나듐 4%인 티타늄합금, Hyundai Titanium Inc. 제조)을 인산나트륨수

용액에 침지하고 음극(cathode)으로서 스테인리스스틸을 침지하였다. 여기서, 티타늄금속 표면에 오염물질을 제거하기 위하여 인산나트륨수용액에 담그기 전에 실리콘카바이드사포(#1000, grit)를 이용하여 그 표면을 문지르고, 아세톤으로 기름때를 제거한 다음에 증류수로 행구었다. 다음으로, 5분 동안에 양극과 음극에 전압 330V, 전류 34A를 인가하여 상기 티타늄금속 표면상에 아나타제상에 대한 루타일상의 부피분율이 16%인 티타니아산화층을 형성하였다.

<76> 비교예 3

<77> 10분 동안에 양극과 음극에 전압 330V, 전류 34A를 인가하여 상기 티타늄금속 표면상에 아나타제상에 대한 루타일상의 부피분율이 22%인 티타니아산화층을 형성한 것을 제외하고는 비교예 2와 동일하게 실시하여 티타니아산화층을 제조하였다.

<78> 비교예 4

<79> 20분 동안에 양극과 음극에 전압 330V, 전류 34A를 인가하여 상기 티타늄금속 표면상에 아나타제상에 대한 루타일상의 부피분율이 26%인 티타니아산화층을 형성한 것을 제외하고는 비교예 2와 동일하게 실시하여 티타니아산화층을 제조하였다.

<80> 비교예 5

<81> 30분 동안에 양극과 음극에 전압 330V, 전류 34A를 인가하여 상기 티타늄금속 표면상에 아나타제상에 대한 루타일상의 부피분율이 34%인 티타니아산화층을 형성한 것을 제외하고는 비교예 2와 동일하게 실시하여 티타니아산화층을 제조하였다.

<82> 비교예 6

<83> 40분 동안에 양극과 음극에 전압 330V, 전류 34A를 인가하여 상기 티타늄금속 표면상에 아나타제상에 대한 루타일상의 부피분율이 38%인 티타니아산화층을 형성한 것을 제외하고는 비교예 2와 동일하게 실시하여 티타니아산화층을 제조하였다.

<84> 시험예 1

<85> X선회절분석(XRD)을 통한 결정성 확인

<86> 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 6에 의하여 제조된 티타니아산화층의 결정성을 XRD를 통하여 분석하였다. 도 1은 실시예 1 내지 4와 비교예 1에 의하여 제조된 티타니아산화층의 XRD그래프이고, 도 2는 비교예 2 내지 6에 의하여 제조된 티타니아산화층의 XRD그래프이다. 도 1을 참조하면, 비교예 1의 경우에는 루타일상(R로 표기)에 해당하는 피크(peak)가 없고, 아나타제상(A로 표기) 100 부피%임을 확인할 수 있다. 이에 반하여 실시예 1 내지 4의 경우에는 루타일상에 해당하는 피크의 세기가 점점 증가되고 있음을 알 수 있으며, 시간이 경과됨에 따라 루타일상의 생성속도가 둔화됨을 볼 수 있다. 본 발명에 의한 실시예 1 내지 4는 아나타제상과 루타일상으로 된 결정성 티타니아산화층임을 알 수 있다.

<87> 한편, 도 2를 참조하면, 상기 실시예의 경우와는 달리, 시간이 경과됨에 따라 루타일상이 지속적으로 증가함을 알 수 있으며, 이 역시 결정성을 가지고 있음을 확인할 수 있다.

<88> 시험예 2

<89> 아나타제상(anatase)에 대한 루타일(rutile)상의 부피분율

<90> 도 3은 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 6에 의하여 제조된 티타니아산화층의 루타일상 분율을 나타내는 그래프이다. 도 3을 참조하면, 아나타제상의 결정면(101)과 루타일상의 결정면(110)에서의 피크 세기를 상기 수학적식에 의한 결과 값을 그래프로 표시하였다. 비교예 1의 경우에는 루타일상이 전혀 형성되지 않고 아나타제상 100 부피%인 티타니아산화층임을 알 수 있고, 반대로 비교예 2 내지 6의 경우에는 루타일상의 부피분율이 각각 16%, 22%, 26%, 34% 및 38%로서 상대적으로 높은 루타일상의 부피분율을 나타낸다. 이와 같이 루타일상의 부피분율이 계속 증가하는 이유는 티타늄합금의 경우에는 부분적으로 티타늄(Ti)금속 원자자리에 크기가 작은 바나듐(V), 알루미늄(Al)이 위치하고 일정전압이 걸리는 경우에 전류를 더 잘 흐르게 할 수 있어, 티타늄합금 표면에서 전해연쇄반응이 잘 일어나며 온도가 계속 상승하는 결과, 고온상인 루타일상이 계속 생성된다. 이에 반하여 실시예 1 내지 4에 의해 제조된 티타니아산화층의 아나타제상에 대한 루타일상의 부피분율은 각각 7%, 9%, 10% 및 11%로서 낮은 부피분율을 가질 뿐만 아니라 시간의 흐름에 따라, 즉 20분이 지난 후에 생성되는 루타일상의 부피분율

이 변화가 없음을 알 수 있다. 이는 티타늄 금속 표면에 티타니아산화층의 두께가 증가함에 따라 일정전압에 의한 절연파괴 현상은 더 이상 생기지 않고 따라서 결국 온도 증가도 없기 때문에 고온상인 루타일상의 증가는 더 이상 발생되지 않는 것이다.

<91> 시험예 3

<92> 티타니아산화층의 비표면적 확인

<93> 도 4는 비교예 1에 의하여 제조된 티타니아산화층의 표면사진(SEM)이고, 도 5 내지 8은 실시예 1 내지 4에 의하여 제조된 티타니아산화층의 표면사진이다.

<94> 도 4를 참조하면, 전압을 인가하는 시간이 5분인 경우에 순수한 아나타제상으로 된 티타니아산화층이 형성되고, 그 표면은 절연파괴에 의하여 복수개의 기공(pore)이 균일하게 형성되기는 하였으나, 표면의 형태(morphology)를 살펴보면 형성된 기공의 크기가 작고 깊이가 얕아 표면적이 작음을 볼 수 있다.

<95> 이에 반하여, 도 5 내지 8에 나타난 실시예 1 내지 4에 의한 티타니아산화층의 표면은 절연파괴가 진행되면서 티타니아산화층의 두께가 증가되고, 표면의 형태를 살펴보면, 복수 개의 기공이 균일하게 형성되고, 형성된 기공의 크기가 크고 깊어서 표면의 거침도가 상당히 증가된 것을 볼 수 있다. 다시 말하면, 상기 티타니아산화층의 표면적이 크므로 광촉매효율의 향상에 기여할 것을 예측할 수 있다.

<96> 시험예 4

<97> 광분해효율의 확인

<98> 도 11은 실시예1, 실시예 4, 비교예 1, 비교예 2 및 비교예 6에 의하여 제조된 티타니아산화층의 로다민 B용액의 상대흡광도를 나타낸 그래프이다. 상기 로다민 B용액은 자외선을 받으면 스스로 분해되어 투명해지는 특성을 가진 용액인데, 여기에 제논램프(zenon lamp)에서 방출되는 자외선을 조사시켰다. 상기 로다민 B용액에 티타니아산화층을 침지시키고 상기 자외선을 조사하면서 각각의 시간에서 상기 로다민 B용액의 상대흡광도를 나타내었다. 즉, 동일한 자외선을 조사한 순수 로다민 B용액을 기준으로 상기 티타니아산화층이 침지된 로다민 B용액에 대하여 동일한 시간이 지난 후에 각각의 흡광도를 비(ratio)로 나타낸 것이다.

<99> 비교예 1의 경우에는 순수한 아나타제상(anatase)으로 된 티타니아산화층인데, 도 9에서 볼 수 있는 바와 같이 자외선을 90분간 조사한 후에 흡광도를 측정하여 보면, 약 14% 정도 투과율이 향상된 결과를 보이고 마찬가지로 비교예 2 및 비교예 6의 경우에 각각 18%, 25% 정도의 향상된 결과를 나타낸다.

<100> 이에 반하여 실시예 1 및 실시예 4에 의하여 제조된 티타니아산화층을 상기 로다민 B용액에 침지한 후에 자외선을 90분간 조사하여 흡광도를 측정하여 보면, 실시예 1의 경우 약 38%이고, 실시예 4의 경우 약 45%의 향상된 투과율을 가짐을 알 수 있는데 이는 순수한 아나타제상으로 된 비교예 1의 티타니아산화층 보다 3배 이상이 향상된 투과율을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 다시 말하면, 본 발명에 따르는 광촉매용 티타니아산화층의 제조 방법에 의한 티타니아산화층의 광분해효율은 아나타제상에 대하여 루타일상이 7 내지 11 부피%의 조성을 가지는 경우에 매우 향상됨을 알 수 있다.

발명의 효과

<101> 본 발명에 따르는 광촉매용 티타니아산화층의 제조방법 및 이에 의해 제조된 광촉매용 티타니아산화층에 의하면 제조공정을 용이하게 하여 생산원가를 절감할 수 있으면서 동시에 제조된 티타니아산화층은 광촉매로서 향상된 광분해효율을 가지는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

<1> 도 1은 실시예 1 내지 4 및 비교예 1에 의하여 제조된 티타니아산화층의 X-선회절(XRD)패턴이다.

<2> 도 2는 비교예 2 내지 6에 의하여 제조된 티타니아산화층의 X-선회절(XRD)패턴이다.

<3> 도 3은 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 6에 의하여 제조된 티타니아산화층의 루타일상 부피분율을 나타내는 그래프이다.

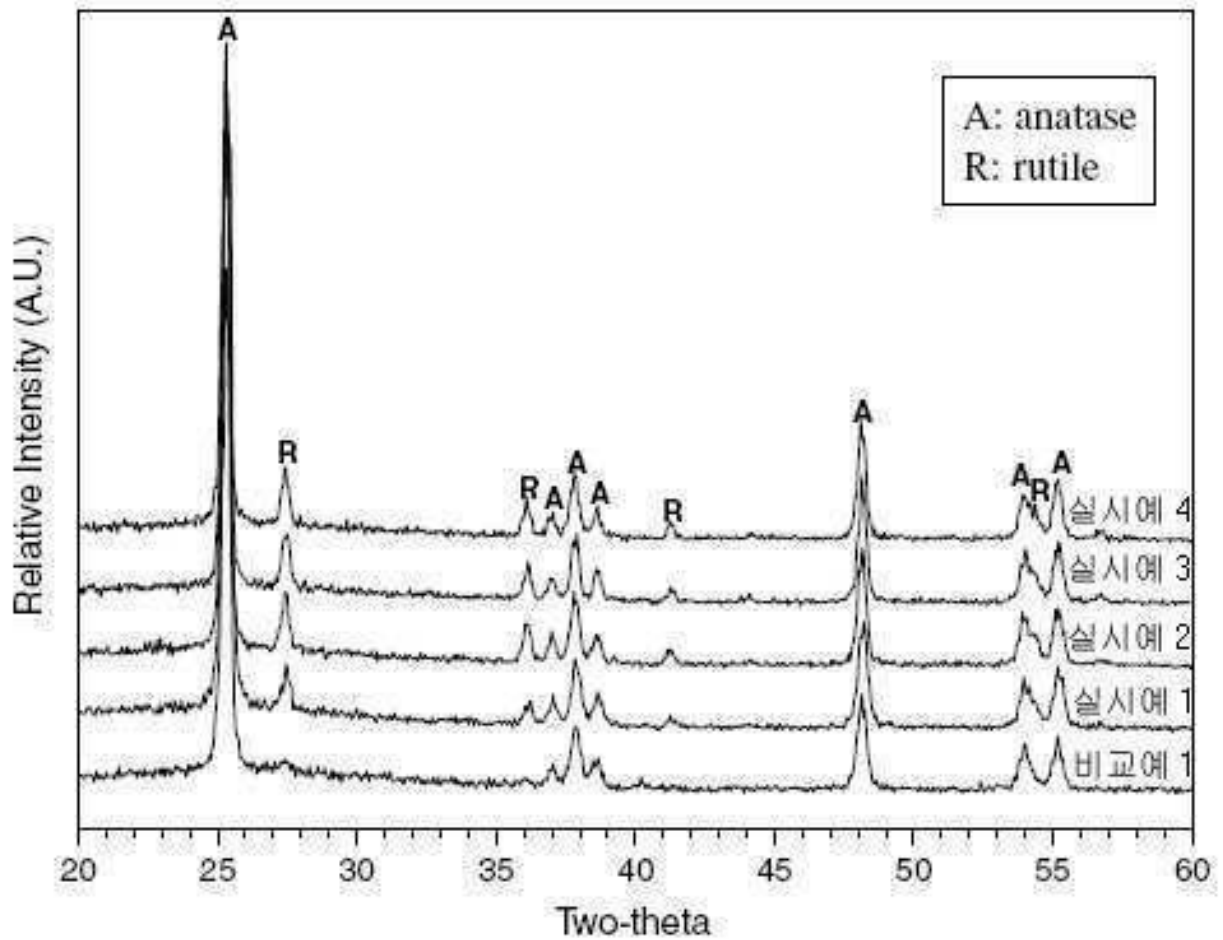
<4> 도 4는 비교예 1에 의하여 제조된 티타니아산화층의 주사전자현미경사진(SEM)이다.

<5> 도 5는 실시예 1에 의하여 제조된 티타니아산화층의 주사전자현미경사진(SEM)이다.

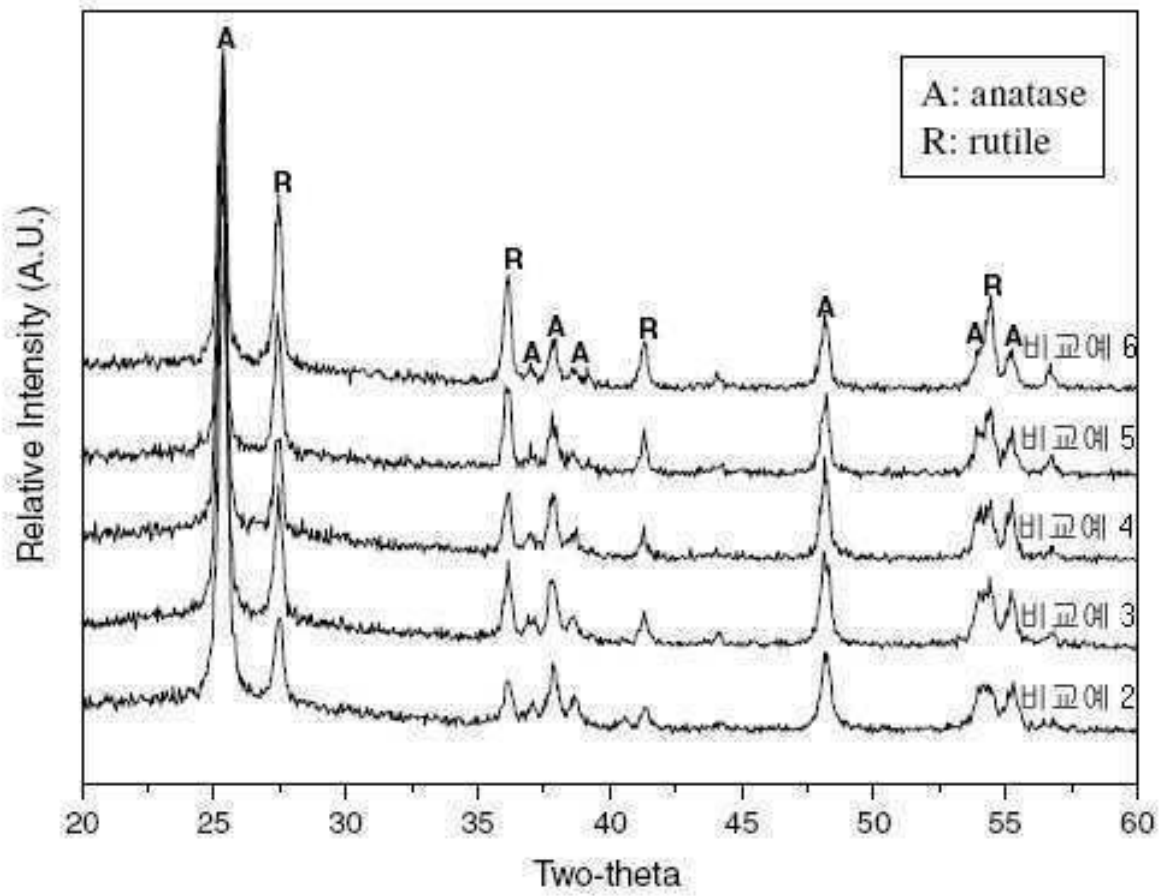
- <6> 도 6은 실시예 2에 의하여 제조된 티타니아산화층의 주사전자현미경사진(SEM)이다.
- <7> 도 7은 실시예 3에 의하여 제조된 티타니아산화층의 주사전자현미경사진(SEM)이다.
- <8> 도 8은 실시예 4에 의하여 제조된 티타니아산화층의 주사전자현미경사진(SEM)이다.
- <9> 도 9는 실시예 1, 실시예 4, 비교예 1, 비교예 2 및 비교예 6에 의하여 제조된 티타니아산화층의 로다민 B용액의 상대흡광도를 나타낸 그래프이다.

도면

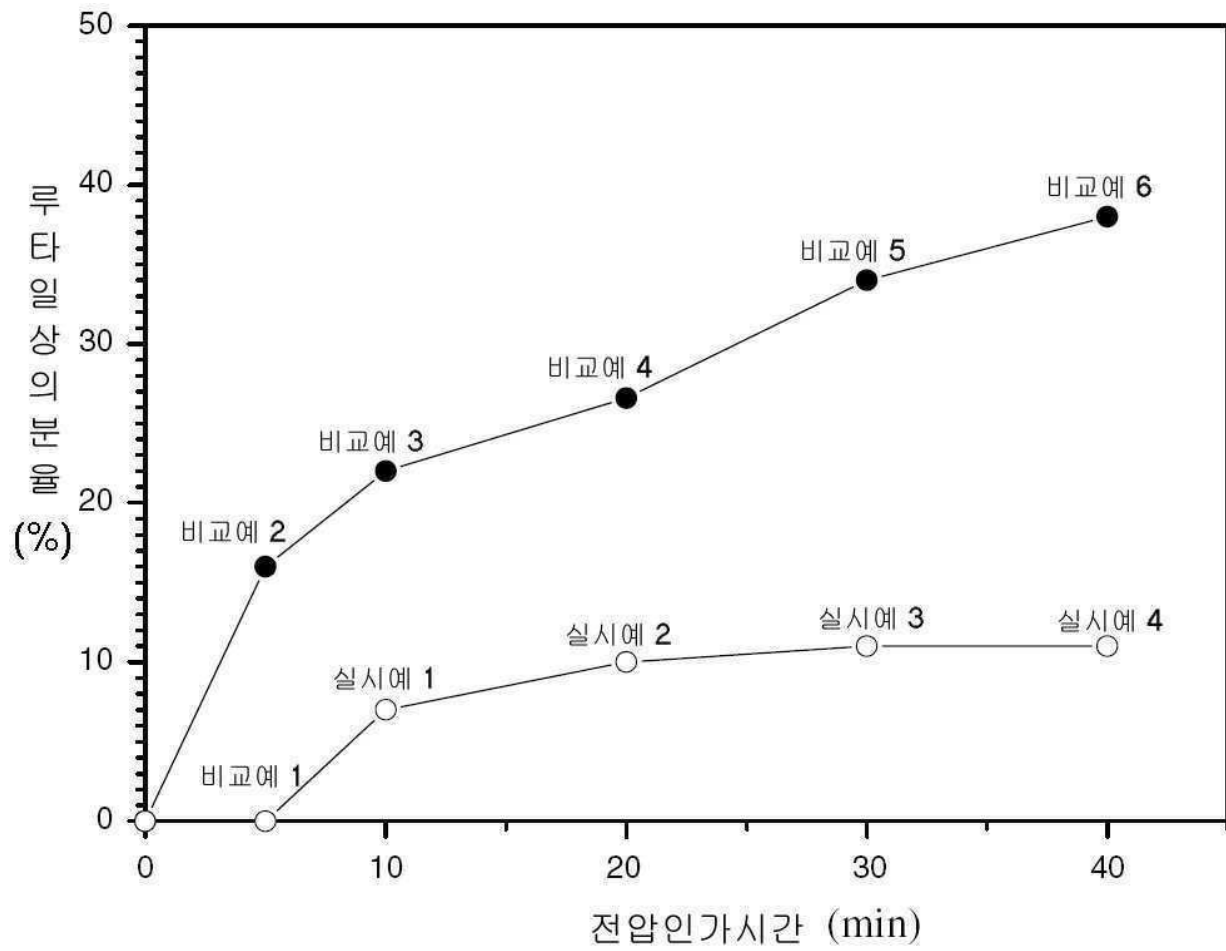
도면1



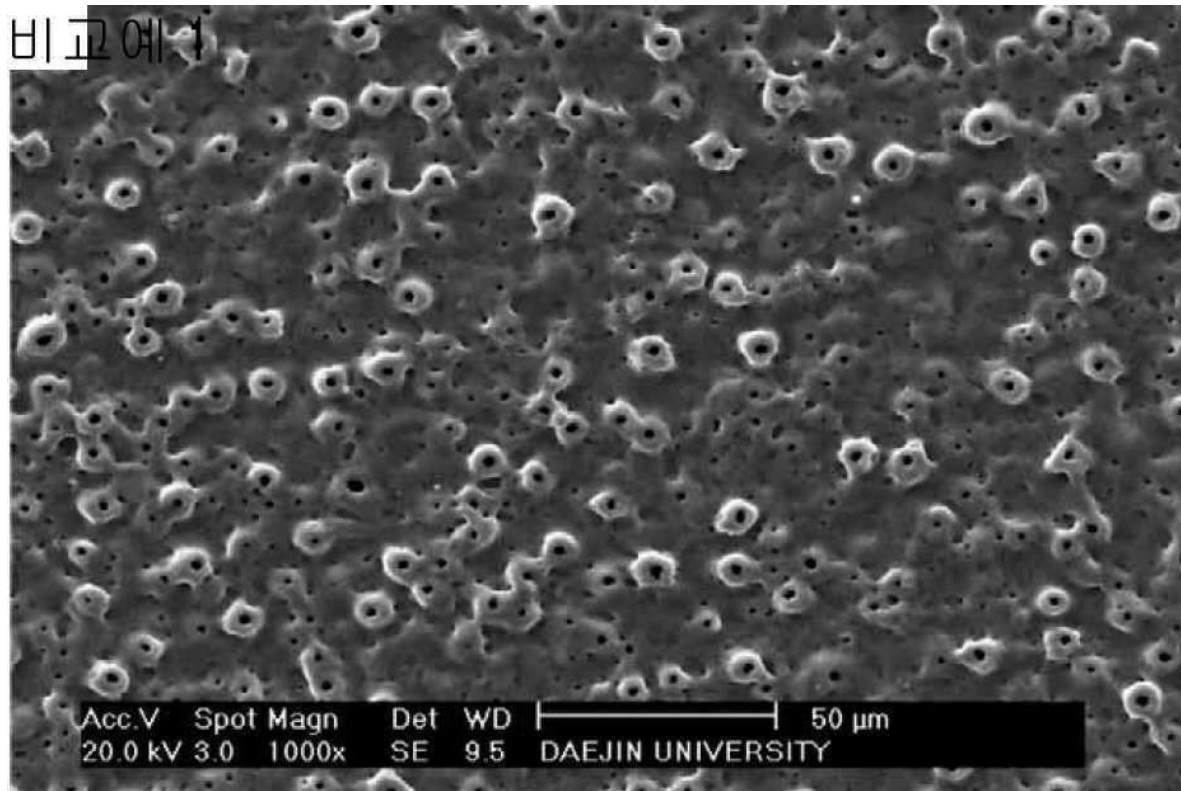
도면2



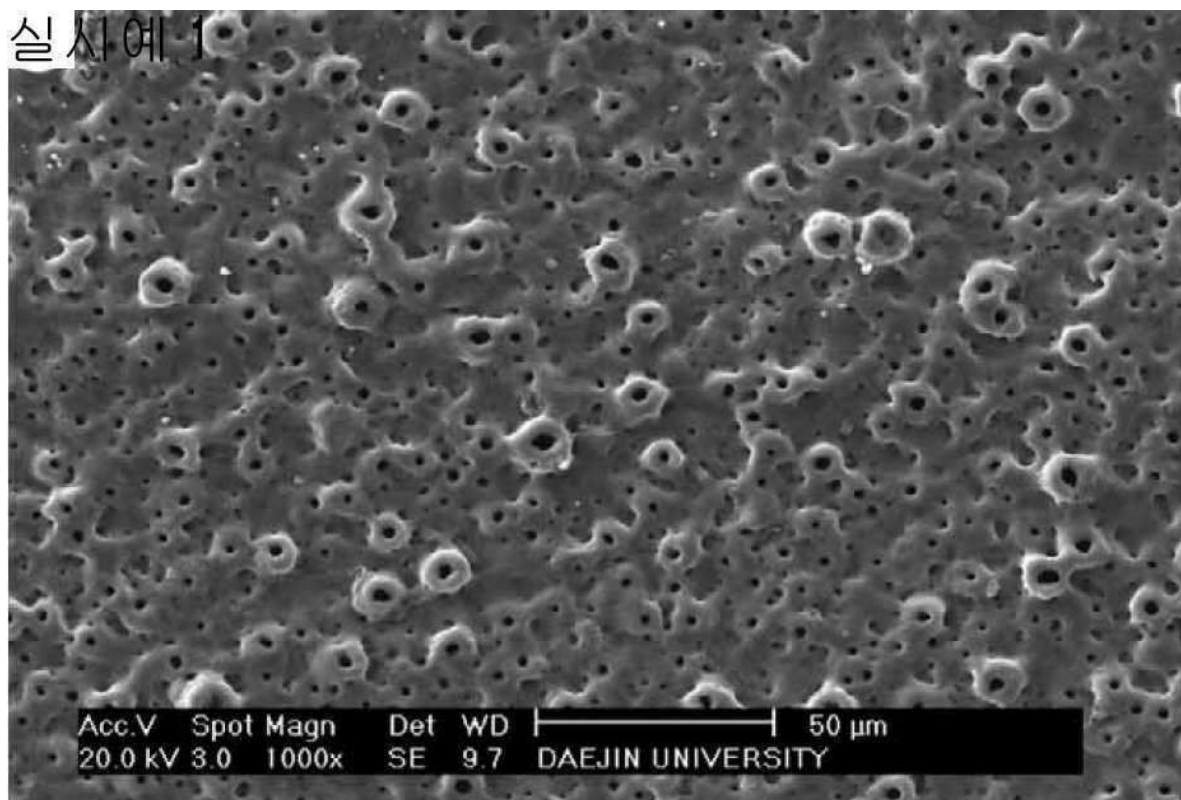
도면3



도면4

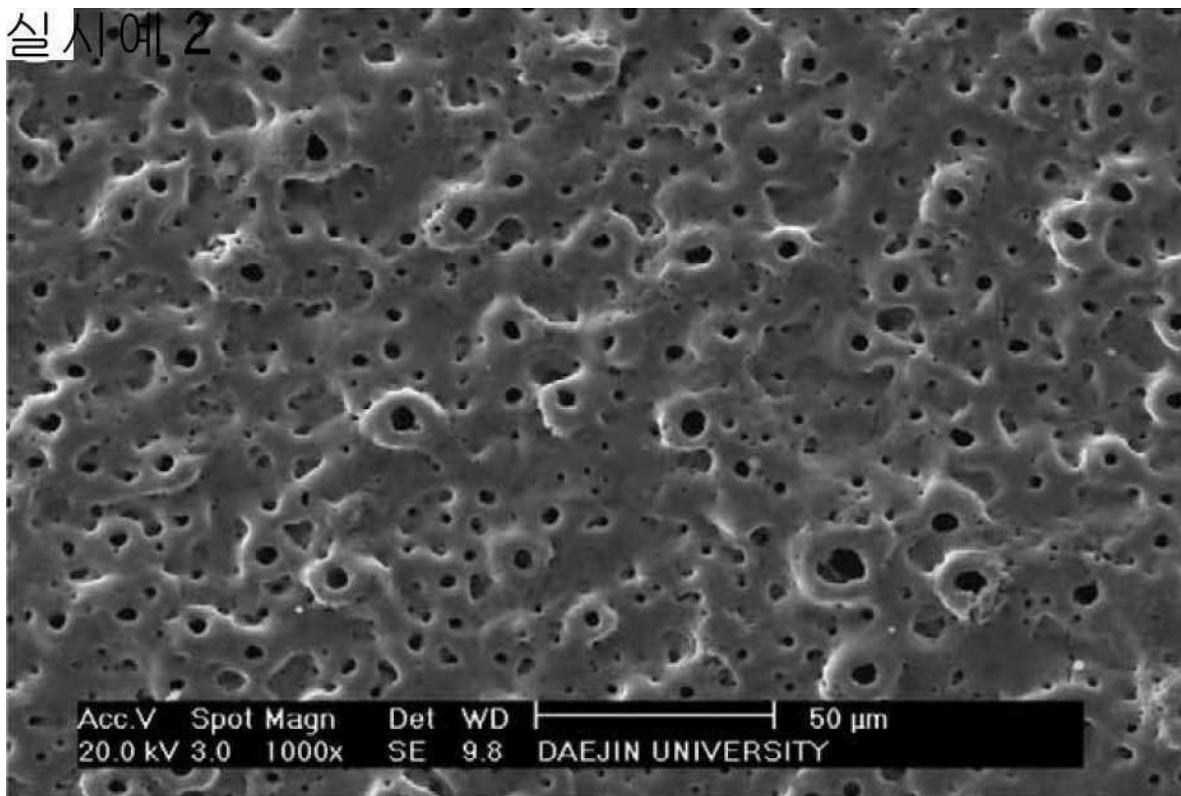


도면5



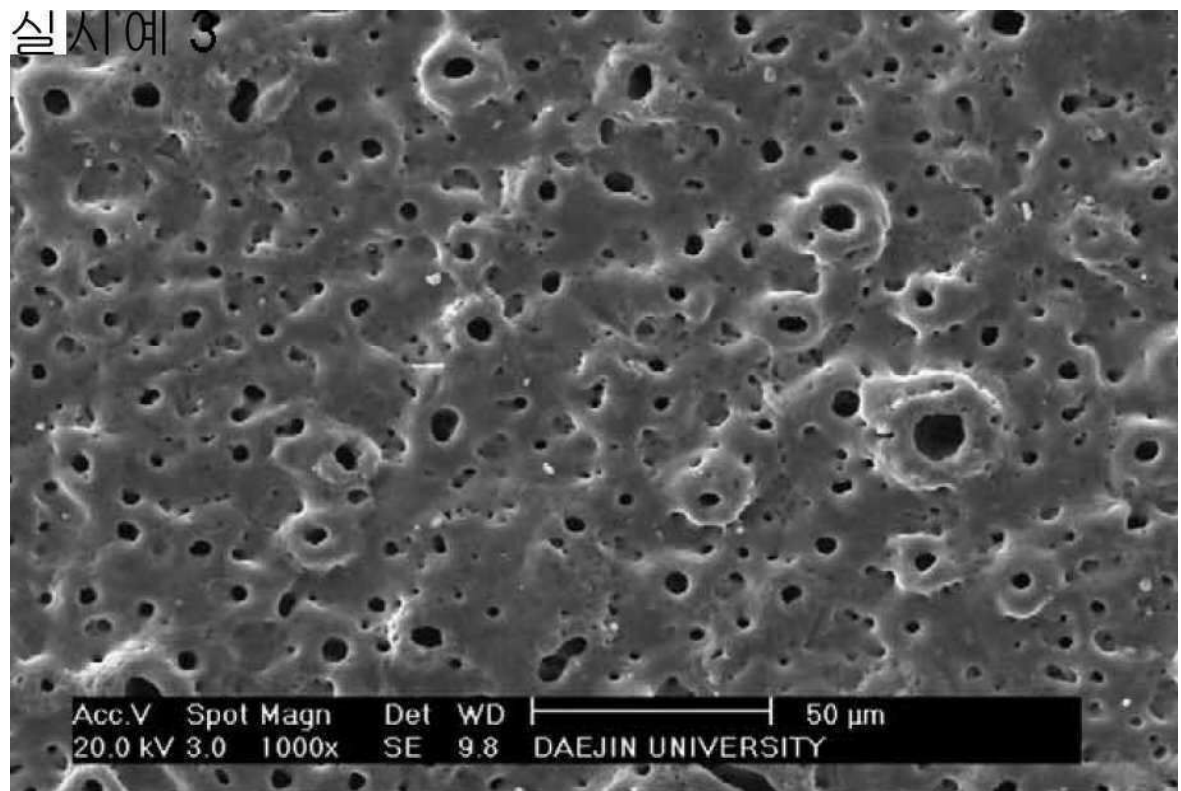
도면6

실시예 2

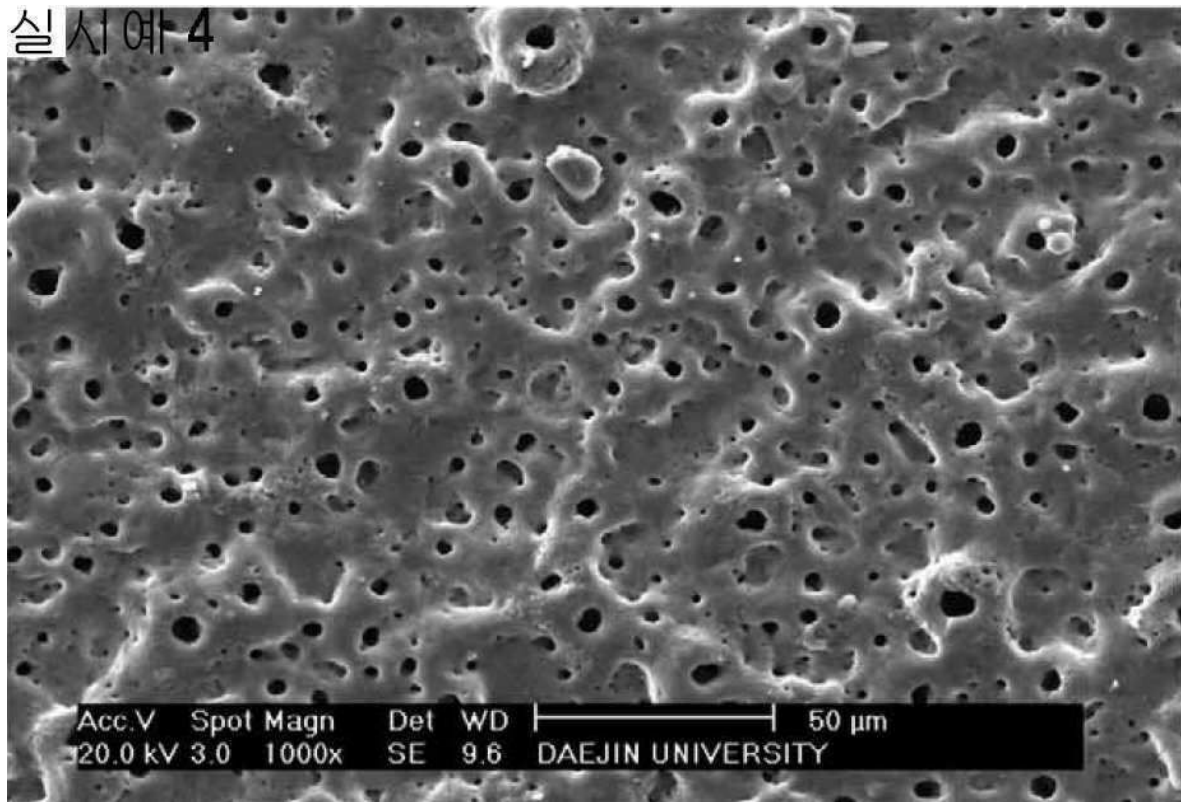


도면7

실시예 3



도면8



도면9

