



- (51) 국제특허분류:
B01J 21/06 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) B01J 37/08 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/009191
- (22) 국제출원일: 2011년 11월 30일 (30.11.2011)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0018047 2011년 2월 28일 (28.02.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 계명대학교 산학협력단 (INDUSTRY ACADEMIC CO-OPERATION FOUNDATION KEIMYUNG UNIVERSITY) [KR/KR]; 대구광역시 달서구 달구벌대로 1095 계명대학교 성서캠퍼스 대학원 300 호, 704-701 Daegu (KR).
- (72) 발명자: 곽
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 이종탁 (LEE, Jong-Tak) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 관평동 1269 번지 103 호, 305-509 Daejeon (KR). 정진성 (JEONG, Jin Seong) [KR/KR]; 대구광역시 달성군 다사읍 죽곡리 강

창하이츠아파트 103 동 1202 호, 711-788 Daegu (KR). 강종우 (KANG, Jong Woo) [KR/KR]; 대구광역시 수성구 두산동 대우트럼프월드아파트 A 동 2906 호, 706-080 Daegu (KR). 윤태관 (YUN, Tae Kwan) [KR/KR]; 대구광역시 달성군 화원읍 명곡리 명곡미래빌 409 동 804 호, 711-763 Daegu (KR). 배재영 (BAE, Jae Young) [KR/KR]; 대구광역시 수성구 수성동 3 가 57 번지 수성 3 가 롯데캐슬아파트 102 동 2401 호, 706-033 Daegu (KR).

(74) 대리인: 김일환 (KIM, Il-Hwan); 서울특별시 관악구 인현동 1659-2 청동빌딩 301 호, 151-832 Seoul (KR).

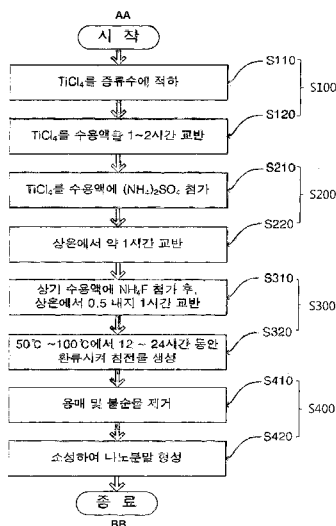
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[다음 쪽 계속]

(54) Title: MANUFACTURING METHOD OF VISIBLE LIGHT-RESPONSIVE NANO-PHOTOCATALYST AND NANO-PHOTOCATALYST MANUFACTURED BY SAME

(54) 발명의 명칭: 가시광 응답성 나노 광촉매 제조방법 및 그 방법으로 제조된 광촉매

[Fig. 1]



S110 ... Drip TiCl_4 into distilled water
S120 ... Stir aqueous TiCl_4 solution for 1 - 2 hours
S210 ... Add $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ to aqueous TiCl_4 solution
S220 ... Stir mixture for approximately 1 hour at room temperature
S310 ... After adding NH_4F to the aqueous solution, stir mixture for 30 minutes to an hour at room temperature
S320 ... Generate precipitate by refluxing mixture for 12 - 24 hours at 50°C to 100°C
S410 ... Eliminate solvent and impurities
S420 ... Form nanopowder by firing
AA ... Start
BB ... End

(57) Abstract: The present invention relates to a manufacturing method of visible light-responsive nano-photocatalysts and comprises the steps of: a) preparing an aqueous TiCl_4 solution; b) adding ammonium sulfate $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ to form an anatase-type nano crystal structure; c) doping an aqueous solution having the crystal structure with nitrogen (N) and fluorine (F); and d) devitrifying the doped mixture to form the nanopowder. The present invention allows easy manufacture of photocatalysts having a great absorption efficiency of visible light and excellent photocatalytic properties, applicability to a variety of products such as solar cells, and manufacture of high efficiency products at a low unit cost.

(57) 요약서: 본 발명은 가시광 반응성 광촉매의 제조방법에 관한 것으로, (a) TiCl_4 수용액을 제조하는 단계; (b) 아나타제(anatase)형 나노 결정구조 형성을 위한 황산암모늄 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 첨가하는 단계; (c) 상기 결정구조를 갖는 수용액에 질소(N) 및 플루오린(F)을 도핑하는 단계; 및 (d) 상기 도핑된 혼합물을 결정화하여 나노 분말을 형성하는 단계를 포함한다. 이와 같은 본 발명을 제공하면, 가시광에 대한 흡수 효율과 광촉매 특성이 매우 우수한 광촉매를 용이하게 제조할 수 있고, 태양전지 등 이를 이용한 다양한 응용제품에 적용 가능하고, 높은 효율의 제품을 낮은 단가로 제공할 수 있게 된다.



(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 가시광 응답성 나노 광촉매 제조방법 및 그 방법으로 제조된 광촉매

기술분야

- [1] 본 발명은 가시광 촉매에 관한 것으로, 보다 상세하게는 가시광에 대한 흡수 효율과 광촉매 특성이 매우 우수한 N/F-codoped TiO_2 (질소 및 플루오린이 동시에 도핑된 이산화티탄) 광촉매의 제조방법 및 그 방법으로 제조된 광촉매에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 일반적으로 광촉매는 빛에너지에 의한 강력한 산화 환원 능력을 갖는 물질로써, 이와 같은 광촉매 작용에 의해 재료 표면의 부착물질, 공기 및 용액 중의 오염물질을 살균, 항균, 분해, 방오, 소취 및 포집할 수 있다. 따라서 광촉매는 쿨러필터, 유리, 타일, 외벽, 식품, 공장내벽, 금속제품, 수조, 해양오염정화, 전자재, 곰팡이 방지, 자외선 차단, 수질정화, 대기정화, 병원 내 감염방지 등 넓은 용도에 이용된다.
- [3] 이와 같은 용도로 사용되는 광촉매 중에서도 뛰어난 광활성, 화학적 또는 생물학적 안정성, 내구성 등의 다양한 이점이 있는 이산화티탄(TiO_2)이 주로 사용되고 있으며, 대표적인 시판품으로는 분말의 크기가 나노 크기인 P-25™(Degussa사, 독일)가 있다.
- [4] 그러나 상기 P-25의 경우 나노 크기의 아나타제(anatase)상 및 루틸(rutile)상 TiO_2 가 서로 인접결합으로 구성되어 있어, 그 구성원소인 TiO_2 가 자외선에만 응답할 수 있으므로 태양광하에서 광효율이 낮다는 단점이 있다. 따라서, 태양광의 약 50% 정도를 차지하고 있는 가시광선 영역의 광에너지를 활용하기 위해서는 뛰어난 광효율을 갖는 새로운 가시광 응답성 광촉매 개발이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 상술한 문제를 해결하기 위한 본 발명의 과제는 가시광에 대한 흡수 효율과 광촉매 특성이 매우 우수한 광촉매를 용이하게 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 태양전지 등 이를 이용한 다양한 응용제품에 적용 가능하고, 높은 효율의 제품을 낮은 단가로 제공하고자 함이다.

과제 해결 수단

- [6] 상술한 문제를 해결하기 위한 본 발명은 (a) TiCl_4 수용액을 제조하는 단계; (b) 아나타제(anatase)형 나노 결정구조 형성을 위한 황산암모늄을($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) 첨가하는 단계; (c) 상기 결정구조를 갖는 수용액에 질소(N) 및 플루오린(F)을 도핑하는 단계; 및 (d) 상기 도핑된 혼합물을 결정화하여 나노 분말을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 가시광 응답성 나노 광촉매 제조방법이다.

- [7] 여기서, 상기 (a) 단계는, 전구체(precursor)인 TiCl_4 를 증류수에 적하시켜 반응시키는 단계; 및 상기 증류수와 상기 전구체가 혼합된 반응 용액을 자석 젓개로 교반시키는 단계를 포함하는 것이 바람직하고, 상기 TiCl_4 수용액의 농도는 0.1 내지 2.0 mol/L 인 것이 바람직하다.
- [8] 또한, 바람직하게는 상기 (b) 단계는, 상기 TiCl_4 수용액에 황산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)을 첨가하는 단계; 및 상기 황산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)이 첨가된 상기 TiCl_4 수용액을 0.5 내지 1시간 동안 상온에서 교반하는 단계를 포함하는 것일 수 있고, 상기 첨가용액에서 $\text{TiCl}_4 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 몰비는 0.1 내지 1.0인 것일 수 있다.
- [9] 더하여, 상기 (c) 단계는, 상기 (b) 단계가 완료된 용액에 플루오린화암모늄(NH_4F)을 첨가하는 단계; 및 상온에서 0.5 내지 1시간 동안 상기 플루오린화암모늄(NH_4F) 첨가된 용액을 교반하는 단계를 포함하는 것이 바람직하고, 상기 플루오린화암모늄(NH_4F) : TiCl_4 의 몰비는 0.1 내지 4.0인 것이 바람직하다.
- [10] 더 나아가, 상기 (d) 단계는, 상기 (c) 단계에서 형성된 혼합물을 감압여과기를 사용하여 용매를 제거하는 단계; 분순물을 제거하기 위해 증류수로 세척하는 단계; 용매 및 불순물이 제거된 혼합물을 진공 오븐에 보관하여 수분을 제거하는 단계; 상기 혼합물에서 미량의 잔존 유기물을 제거하는 단계; 및 상기 유기물이 제거된 혼합물을 소성하여 N/F-codoped 이산화티탄(TiO_2) 나노분말을 형성하는 단계를 포함하는 것이 바람직하고, 상기 소성하는 단계는, 관형전기로를 이용하여 350°C 내지 450°C에서 2 내지 5시간 동안 소성하는 것이 바람직하다.
- [11] 그리고, 또 다른 본 발명은 상술한 방법으로 제조된 것을 특징으로 하는 가시광 응답성 나노 광촉매이다.

발명의 효과

- [12] 이와 같은 본 발명을 제공하면, 가시광에 대한 흡수 효율과 광촉매 특성이 매우 우수한 광촉매를 용이하게 제조할 수 있고, 태양전지 등 이를 이용한 다양한 응용제품에 적용 가능하고, 높은 효율의 제품을 낮은 단가로 제공할 수 있게 된다.
- [13] 또한, 공기 산화에 의한 변색 및 나노물질의 세포 침착에 의한 부작용이 없는 향균성이 매우 강력한 향균성 복합소재 개발에도 응용할 수 있을 뿐만 아니라, 이와 같은 향균 직물은 환자가운, 환자용 침구류, 의료 종사자들의 가운과 어린이, 양로원 등에 다양한 방법으로 사용할 수 있음은 물론이다.

도면의 간단한 설명

- [14] 도 1은 본 발명에 따른 가시광 응답성 나노 광촉매 제조방법의 공정 흐름도를 나타낸 도면,
- [15] 도 2는 본 발명에 따라 제조된 N/F-codoped TiO_2 광촉매의 X-선 회절(X-ray Diffraction, XRD) 분석을 나타낸 그래프,
- [16] 도 3은 자외선-가시광선 확산 반사(UV-vis Diffuse Reflectance) 분광법을

이용하여 본 발명에 따른 방법으로 제조된 N/F-codoped TiO₂와 P25를 광흡수 특성을 나타낸 그래프,

[17] 도 4는 X-선 광전자 분광기(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)기를 이용하여 본 발명에 따라 제조된 광촉매에 질소(N)의 도핑 유무를 확인할 수 있는 분석 그래프,

[18] 도 5는 X-선 광전자 분광기(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)기를 이용하여 본 발명에 따라 제조된 광촉매에 플루오린(F)의 도핑 유무를 확인할 수 있는 분석 그래프이고,

[19] 도 6은 흡착평형에 도달한 다음 가시광 조사하에서, 본 발명에 따라 제조된 N/F-codoped TiO₂ 광촉매 및 P25 광촉매들의 분해성능을 평가한 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[20] 도 1은 본 발명에 따른 가시광 응답성 나노 광촉매 제조방법의 공정 흐름도를 나타낸 도면이다. 도 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 광촉매 제조방법은 (a) TiCl₄ 수용액을 제조하는 단계(S100); (b) 아나타제(anatase)형 나노 결정구조 형성을 위한 황산암모늄을((NH₄)₂SO₄) 첨가하는 단계(S200); (c) 상기 결정구조를 갖는 수용액에 질소(N) 및 플루오린(F)을 도핑하는 단계(S300); 및 (d) 상기 도핑된 혼합물을 결정화하여 나노 분말을 형성하는 단계(S400)를 포함한다.

[21] 즉, 본 발명은 TiO₂ 전구체로 사염화티타늄(titanium(VI) chloride, TiCl₄)을 사용하고, 질소 및 플루오린 도핑물질로는 플루오르화암모늄(ammonium fluoride, NH₄F)를 사용하여, N/F-codoped TiO₂ 나노입자의 제조공정이다.

발명의 실시를 위한 형태

[22] 이하에서 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.

[23] 도 1은 본 발명에 따른 가시광 응답성 나노 광촉매 제조방법의 공정 흐름도를 나타낸 도면이다. 도 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 광촉매 제조방법은 (a) TiCl₄ 수용액을 제조하는 단계(S100); (b) 아나타제(anatase)형 나노 결정구조 형성을 위한 황산암모늄을((NH₄)₂SO₄) 첨가하는 단계(S200); (c) 상기 결정구조를 갖는 수용액에 질소(N) 및 플루오린(F)을 도핑하는 단계(S300); 및 (d) 상기 도핑된 혼합물을 결정화하여 나노 분말을 형성하는 단계(S400)를 포함한다.

[24] 즉, 본 발명은 TiO₂ 전구체로 사염화티타늄(titanium(VI) chloride, TiCl₄)을 사용하고, 질소 및 플루오린 도핑물질로는 플루오르화암모늄(ammonium fluoride, NH₄F)를 사용하여, N/F-codoped TiO₂ 나노입자의 제조공정이다.

[25]

[26] 제1공정:TiCl₄수용액 제조공정(S100)

[27] (a) TiCl₄ 수용액을 제조하는 단계로서, 제1공정에서는 TiCl₄ 수용액을 제조하기 위해 전구체인 TiCl₄를 증류수에 천천히 적하시킨다.(S110) 이 경우 TiCl₄는 물과 격렬한 반응을 일으키기 때문에 증류수의 온도를 4°C 이하로 내린 다음

반응시키는 것이 바람직하며, 균일한 용액을 만들기 위해 자석 젓개를 이용하여 1~2 시간 동안 교반시키는 작업을 수행한다.(S120)

- [28] 상기 TiCl_4 수용액의 농도는 0.1~2.0 mol/L 농도가 바람직하며, 이 농도 이상이 되면 반응이 매우 급격하게 진행되기 때문에 바람직하지 못한 결과를 초래할 수 있다.

[29]

[30] 제2공정: 황산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) 첨가공정(S200)

- [31] (b) 아나타제(anatase)형 나노 결정구조 형성을 위한 황산암모늄을($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) 첨가하는 단계로서, 일반적으로 TiO_2 는 아나타제(anatase), 루틸(rutile), 브루카이트(brookite) 구조를 가지는 것으로 알려져 있으며, 이중 아나타제 형태가 광촉매 활성이 우수한 것으로 평가되고 있다.

- [32] 따라서 본 발명에서는 아나타제 형태를 제조하기 위해 제1공정에서 제조한 TiCl_4 수용액에 황산암모늄(ammonium sulfate, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)을 일정량 첨가한 후(S210), 0.5~1 시간 동안 상온에서 교반한다.(S220) 이때, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{TiCl}_4$ 의 몰비는 0.1~1.0이 되도록 하며, 그 비가 0.1 미만이면 루틸 구조가 형성될 수 있다.

- [33] 또한 $\text{TiCl}_4:(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 몰비가 1.0이 초과되면, 세척과정에서 황산이온을 완전히 제거하는데 다소 어려움이 있기 때문에 본 발명에서는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{TiCl}_4$ 의 몰비가 0.01~0.1인 것이 바람직하다.

- [34] 일반적으로 산화 티탄은 천연 광물로서 아나타제형, 루틸형, 브루카이트형 3종류의 결정구조(다형)로 존재한다. 이산화티탄(TiO_2)의 화학 조성을 가지는 다형에서는 인공적으로 합성하는 이산화티탄($\text{TiO}_2(\text{B})$) 등 여러 종류가 있다. 이중 아나타제형과 루틸형의 결정 구조를 가지는 산화 티탄의 합성은 비교적 용이하다.

- [35] 아나타제형 결정은 사각뿔 모양을 가진다. 이 아나타제형 결정은 이상적으로 대칭을 이루기 때문에 {101} 표면은 모두 같은 성질을 가진다. 이 길게 늘인 아나타제형 결정은 위상적인 교체나 변형을 통해서 {100}과 {001}의 결정형태를 가진 구두박스 같은 모양으로 변하게 된다.

- [36] {001}과 {100} 표면은 좌우대칭이 아니기 때문에 다른 물리적/화학적 성질을 가진다. 이 차이점은 광자(Photon)로 인해 발생된 전자-홀 분리(electron-hole separation)를 향상시킬 것이고 결국 광촉매 반응의 양자효율을 증대시킨다.

- [37] 부가적으로, {001}과 {100} 표면은 일반적인 {101} 표면보다 더 높은 에너지를 가지고 있어서 아나타제의 표면 반응을 증가시킨다. 이 모양을 변화시킨 아나타제형 결정은 물의 광분해와 재생가능한 태양에너지를 만들기 위해서 사용하는 유기오염물질(예를 들면 공기중의 휘발성 유기화합물)의 광촉매 산화 반응을 향상시킨다. 이 결과 광기전성 태양전지와 다른 광촉매 관점에서 양자 효율을 증가시키면서 환경오염을 개선시키는 티타니아의 광촉매 활동을 증대시키는 중요한 단서를 제공할 것이다.

[38]

[39] 제3공정: 질소 및 플루오린 도핑공정(S300)

[40] (c) 상기 결정구조를 갖는 수용액에 질소(N) 및 플루오린(F)을 도핑하는 단계로서(S300), 제3공정에서는 가시광 활성을 목적으로 질소 및 플루오린을 도핑시키기 위해서 상기 제2공정까지 완료된 용액에 플루오린화암모늄(NH_4F)을 첨가한 후, 상온에서 0.5~1 시간 동안 교반한다.(S310)

[41] $\text{NH}_4\text{F}/\text{TiCl}_4$ 의 몰비는 0.1~4.0가 되도록 하고 교반이 완료되면, 온도 조절이 가능한 반응기를 이용하여 50~100°C에서 12~24시간 동안 환류시켜 N/F-codoped TiO_2 침전물을 제조한다.(S320)

[42] 이 과정에서 $\text{NH}_4\text{F}/\text{TiCl}_4$ 의 몰비가 0.1 미만이면 질소 및 플루오린 도핑효과가 미비하기 때문에 도핑되지 않은 순수한 이산화티탄과의 거의 차이가 나타나지 않는다. 이와 달리 $\text{NH}_4\text{F}/\text{TiCl}_4$ 의 몰비가 4.0이 초과되면, 순수한 TiO_2 외에 TiF_2 와 같은 분순물이 생성되기 때문에 바람직하지 못하다.

[43]

[44] 제4공정: 세척 및 결정화 공정(S400)

[45] (d) 상기 도핑된 혼합물을 결정화하여 나노 분말을 형성하는 단계로서(S400), 제4공정은 상기 N/F-codoped TiO_2 혼합물에서 용매와 잔존하는 분순물을 제거한 후(S410), 결정성을 향상시키는 공정이다. 상기 제3공정에서 얻어진 침전물을 감압여과기를 사용하여 용매를 제거하고, 잔존하는 불순물을 제거하기 위해 증류수로 여러 번 세척한 후, 진공 오븐에서 하루 동안 보관하여 수분을 제거한다.

[46] 세척 과정에서 미량으로 남아 있을 수 있는 유기물을 완전히 제거하고, 결정성을 향상시키기 위해 관형전기로를 이용하여 350°C ~ 450°C에서 2~5시간 동안 소성하여 N/F-codoped TiO_2 나노분말을 제조한다.(S420)

[47]

[48] 실험결과

[49] 이하에서는 본 발명에 따른 제조방법으로 합성된 N/F-codoped TiO_2 광촉매의 특성을 분석하기로 한다. 본 발명에서 제조한 N/F-codoped TiO_2 광촉매 특성을 비교하기 위해 이산화티타 중 광촉매 효율이 가장 우수하다고 알려진 P25(상품명, 독일 데구사(Degussa) 제품)를 사용하였다.

[50] 도 2는 본 발명에 따라 제조된 N/F-codoped TiO_2 광촉매의 X-선 회절(X-ray Diffraction, XRD) 분석을 나타낸 그래프이다. 도 2에 나타낸 바와 같이, N/F-codoped TiO_2 광촉매는 순수한 아나타제 구조가 관측되고, 반면에 P25는 잘 알려진 것과 같이 아나타제(80%)와 루틸(20%)이 혼합된 구조임을 확인할 수 있다.

[51] 그리고, 비표면적을 분석해 보면, N/F-codoped TiO_2 광촉매와 P25의 비표면적은 질소 흡탈착 특성으로부터 분석가능하고, 표 1에 나타내었다.

[52]

[53] 표 1

시료	P25	N/F-codoped TiO ₂
비표면적 (m ² /g)	54	50

[54]

[55] 상기 [표 1]로부터 시판되고 있는 P25와 비표면적이 유사함을 확인할 수 있다.

[56]

[57] 도 3은 자외선-가시광선 확산 반사(UV-vis Diffuse Reflectance) 분광법을 이용하여 본 발명에 따른 방법으로 제조된 N/F-codoped TiO₂와 P25의 광흡수 특성을 나타낸 그래프이다. 도 3에 나타낸 바와 같이, P25는 가시광 영역에서 빛을 거의 흡수하지 않는 반면에 N/F-codoped TiO₂ 광촉매는 400~500 nm 범위의 가시광을 흡수하는 현상이 관측되었다.

[58] 이러한 현상은 TiO₂의 가전자대(valence band)와 전도대(conduction band) 사이에 질소 및 플루오린 도핑에 의해 새로운 에너지 준위가 생성됨으로 인해 에너지 밴드갭(energy bandgap, E_g)이 감소하였기 때문이다. 따라서, 본 발명에서 제조한 N/F-codoped TiO₂ 광촉매는 가시광 흡수가 가능하므로 태양광을 이용하여 광촉매로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

[59]

[60] 도 4는 X-선 광전자 분광기(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)기를 이용하여 본 발명에 따라 제조된 광촉매에 질소(N)의 도핑 유무를 확인할 수 있는 분석 그래프이다. 도 4에 나타낸 바와 같이, N 1s XPS 스펙트럼에서 399.8 eV에서 피크가 관측되었는데, 이는 TiO₂ 결정 격자의 O자리에 N이 치환됨으로 인해 나타난 것이고 401.7 eV에서 관측되는 피크는 TiO₂에 물리적으로 흡착된 질소(N)화합물에 의한 것임을 알 수 있다.

[61]

[62] 도 5는 X-선 광전자 분광기(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)기를 이용하여 본 발명에 따라 제조된 광촉매에 플루오린(F)의 도핑 유무를 확인할 수 있는 분석 그래프이다. 도 5에 나타낸 바와 같이, F 1s XPS 스펙트럼에서는 687.4 eV에서 피크가 관측이 되었는데, 이는 TiO₂ 결정 격자의 O자리에 F가 치환됨으로 인해 나타난 것이고, 684.1 eV에서 관측되는 피크는 TiO₂에 물리적으로 흡착된 F에 의한 것이다. 따라서 상기 XPS 분석으로부터 본 발명에 따라 제조된 N/F-codoped TiO₂ 광촉매에서 N 및 F가 TiO₂에 도핑이 되어 있음을 확인할 수 있다.

[63]

[64] 그리고, 본 발명에 따라 제조된 N/F-codoped TiO₂ 광촉매의 활성을 평가하기 위해, 상기 N/F-codoped TiO₂ 광촉매와 비교대상 물질인 P25를 이용하여 가시광(420 nm 이상)에서 methylene blue를 분해대상물질로 선정하여 광분해 실험을 수행 하였다.

- [65] 광촉매 활성을 평가하기 위해 파이렉스 재질의 원통형 반응기를 사용하였다. 광원으로는 가시광만을 조사시키기 위해 dichroic mirror (420 nm 이상 반사)가 설치된 500 W Hg/Xe lamp(Oriel 사)를 사용하였으며, 반응용액과의 높이는 30 cm 되도록 하였다. Methylene blue의 농도는 15 mg/L, 반응용액의 부피는 200 mL로 한 상태에서 0.1 g의 광촉매를 첨가하여 분해정도를 관측하였다.
- [66] 또한, 온도에 대한 영향을 배제시키기 위해 순환식 항온조를 이용하여 반응용액의 온도를 20°C로 일정하게 유지하였다. 실제 광조사를 하기에 앞서 암실에서 20분간 소니케이터(sonicator)를 이용하여 광촉매를 잘 분산한 뒤 동일한 조건에서 40분간 교반하여 흡착평형 상태에 도달하게 하였다.
- [67] 광조사가 시작되면 시간에 따른 분해 효율을 관측하기 위해 일정한 시간간격으로 약 5 mL의 시료를 채취한 후 멤브레인 필터(0.2 μ m)로 여과한 다음 methylene blue의 농도를 자외선-가시광선 분광광도계(UV-vis spectrophotometer)로 분석하였다.
- [68]
- [69] 도 6은 흡착평형에 도달한 다음 가시광 조사하에서, 본 발명에 따라 제조된 N/F-codoped TiO₂ 광촉매 및 P25 광촉매들의 분해성능을 평가한 그래프이다. 도 6을 참조하면, 가시광 조사하에서 N/F-codoped TiO₂가 시판되는 효율이 좋다고 알려진 P25보다 methylene blue를 더 잘 분해시킴을 알 수 있다. 이는 앞선 자외선-가시광선 확산 반사 분석결과에서 P25가 가시광 영역에서 광흡수가 거의 없는 반면, N/F-codoped TiO₂ 광촉매는 가시광 영역(400~500 nm)에서 광흡수가 가능하기 때문에 분해실험에서도 높은 광촉매 활성을 나타냄을 알 수 있다.
- [70] 이와 같은 본 발명을 제공하게 되면, 가시광에서 항균성이 우수한 이산화티탄(TiO₂) 광촉매 합성 방법 및 이때 따라 제조된 광촉매 물질을 제공하여, 공기 산화에 의한 변색 및 나노물질의 세포 침착에 의한 부작용이 없는 항균성이 매우 강력한 항균성 복합소재 개발에도 응용할 수 있게 된다.
- [71] 또한, 이와 같은 본 발명에 따른 광촉매를 이용한 항균 직물은 환자가운, 환자용 침구류, 의료 종사자들의 가운과 어린이, 양로원 등 다양한 방법으로 사용할 수 있음은 물론이다.
- [72]
- [73] 이상의 설명에서 본 발명은 특정의 실시 예와 관련하여 도시 및 설명하였지만, 특허청구범위에 의해 나타난 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 한도 내에서 다양한 개조 및 변화가 가능하다는 것을 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구나 쉽게 알 수 있을 것이다.

산업상 이용가능성

- [74] 본 발명은 가시광에 대한 흡수 효율과 광촉매 특성이 매우 우수한 광촉매를 용이하게 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 태양전지 등 이를 이용한 다양한 응용제품에 적용 가능하고, 높은 효율의 제품을 낮은 단가로 제공하고자 하는

방법 및 그 방법으로 제조된 광촉매에 관한 것으로, 산업상 이용 가능성이 있다.

청구범위

- [청구항 1] (a) TiCl_4 수용액을 제조하는 단계;
 (b) 아나타제(anatase)형 나노 결정구조 형성을 위한 황산암모늄을 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 첨가하는 단계;
 (c) 상기 결정구조를 갖는 수용액에 질소(N) 및 플루오린(F)을 도핑하는 단계; 및
 (d) 상기 도핑된 혼합물을 결정화하여 나노 분말을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 가시광 응답성 나노 광촉매 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 (a) 단계는,
 전구체(precursor)인 TiCl_4 를 증류수에 적하시켜 반응시키는 단계; 및
 상기 증류수와 상기 전구체가 혼합된 반응 용액을 자석 젓개로 교반시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 가시광 응답성 나노 광촉매 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 TiCl_4 수용액의 농도는 0.1 내지 2.0 mol/L 인 것을 특징으로 하는 가시광 응답성 나노 광촉매 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 (b) 단계는,
 상기 TiCl_4 수용액에 황산암모늄 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 을 첨가하는 단계; 및
 상기 황산암모늄 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 이 첨가된 상기 TiCl_4 수용액을 0.5 내지 1시간 동안 상온에서 교반하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 가시광 응답성 나노 광촉매 제조방법.
- [청구항 5] 제1항 또는 제4항에 있어서,
 상기 첨가용액에서 $\text{TiCl}_4 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 몰비는 0.1 내지 1.0인 것을 특징으로 하는 가시광 응답성 나노 광촉매 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
 상기 (c) 단계는,
 상기 (b) 단계가 완료된 용액에 플루오린화암모늄 NH_4F 을 첨가하는 단계; 및
 상온에서 0.5 내지 1시간 동안 상기 플루오린화암모늄 NH_4F 첨가된 용액을 교반하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 가시광 응답성 나노 광촉매 제조방법.
- [청구항 7] 제6항에 있어서,
 상기 플루오린화암모늄 $\text{NH}_4\text{F} : \text{TiCl}_4$ 의 몰비는 0.1 내지 4.0인

[청구항 8]

것을 특징으로 하는 가시광 응답성 나노 광촉매 제조방법.
제1항에 있어서,
상기 (d) 단계는,
상기 (c) 단계에서 형성된 혼합물을 감압여과기를 사용하여
용매를 제거하는 단계;
분순물을 제거하기 위해 증류수로 세척하는 단계;
용매 및 불순물이 제거된 혼합물을 진공 오븐에 보관하여 수분을
제거하는 단계;
상기 혼합물에서 미량의 잔존 유기물을 제거하는 단계; 및
상기 유기물이 제거된 혼합물을 소성하여 N/F-codoped
이산화티탄(TiO_2) 나노분말을 형성하는 단계를 포함하는 것을
특징으로 하는 가시광 응답성 나노 광촉매 제조방법.

[청구항 9]

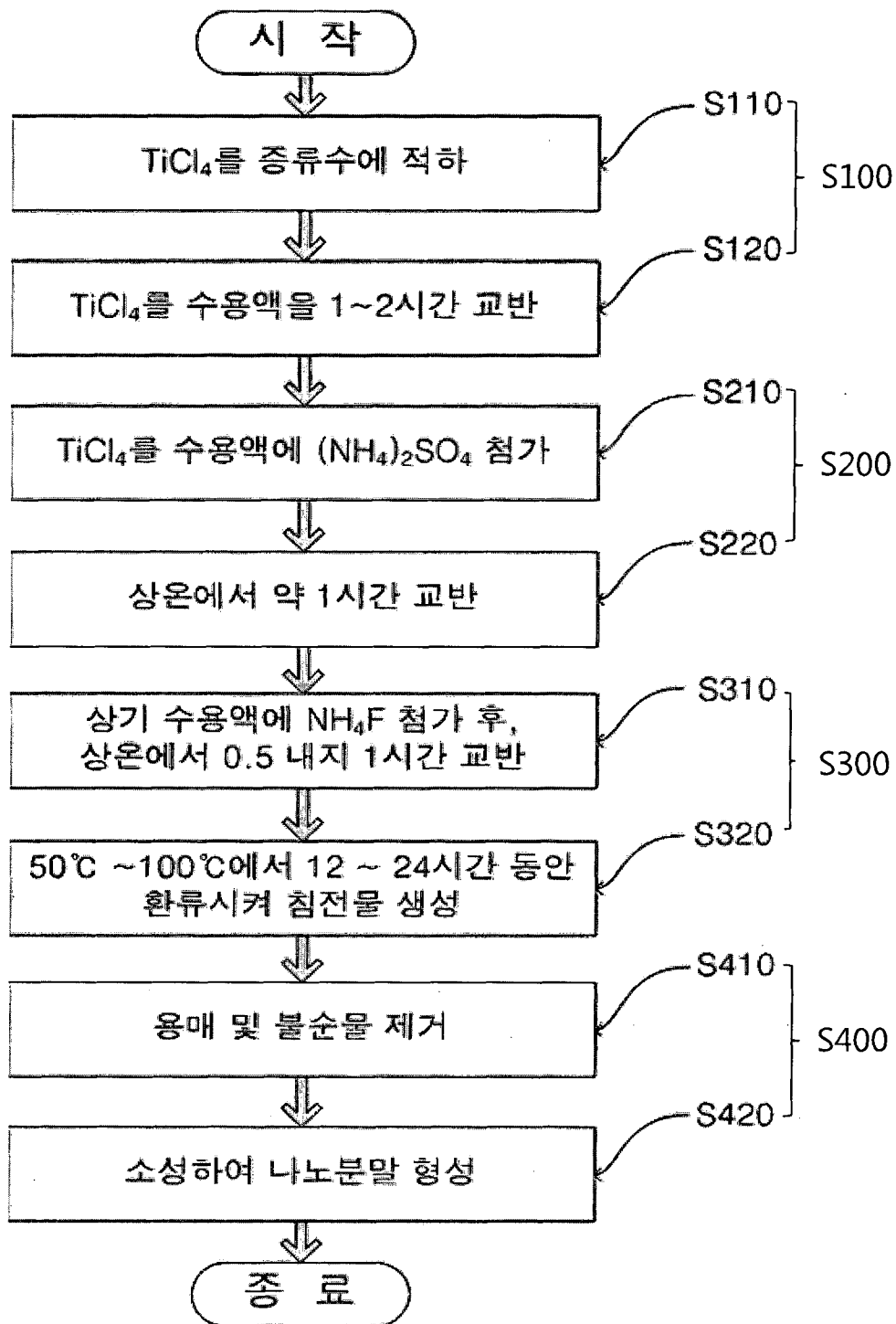
제8항에 있어서,
상기 소성하는 단계는,
관형전기로를 이용하여 350°C 내지 450°C에서 2 내지 5시간 동안
소성하는 것을 특징으로 하는 가시광 응답성 나노 광촉매
제조방법.

[청구항 10]

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 것을 특징으로
하는 가시광 응답성 나노 광촉매.

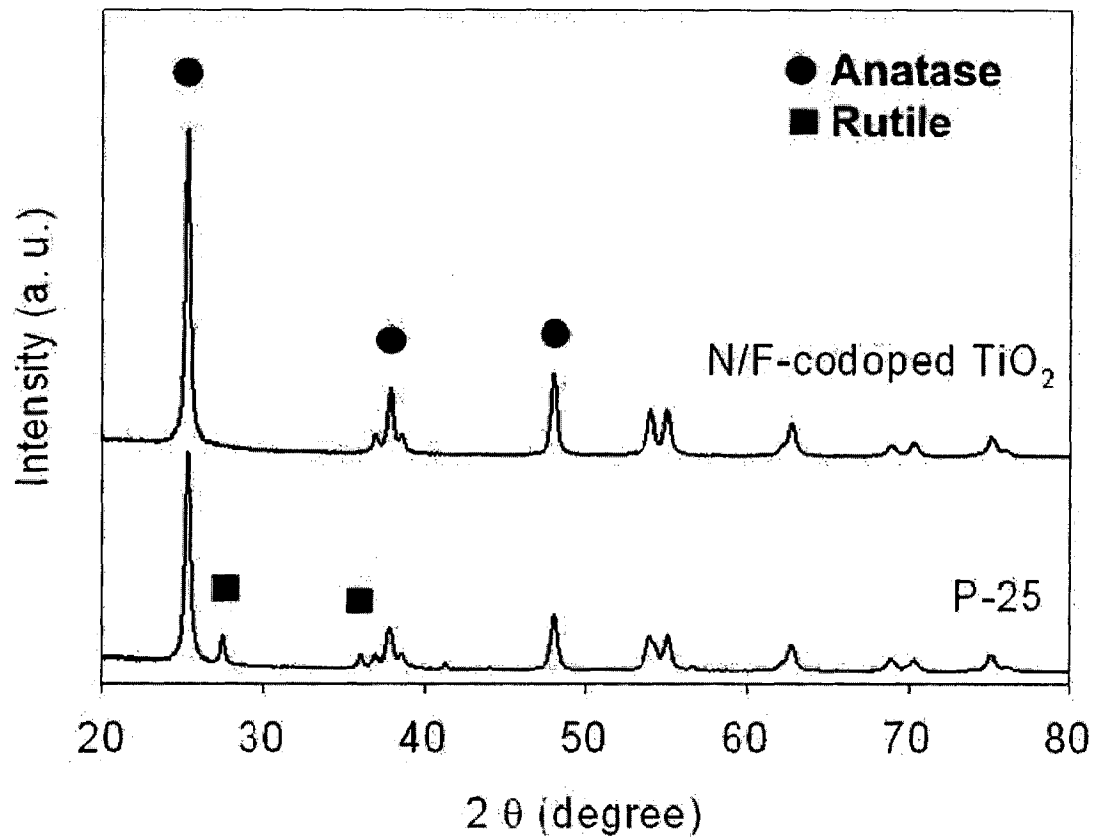
1/6

[Fig. 1]



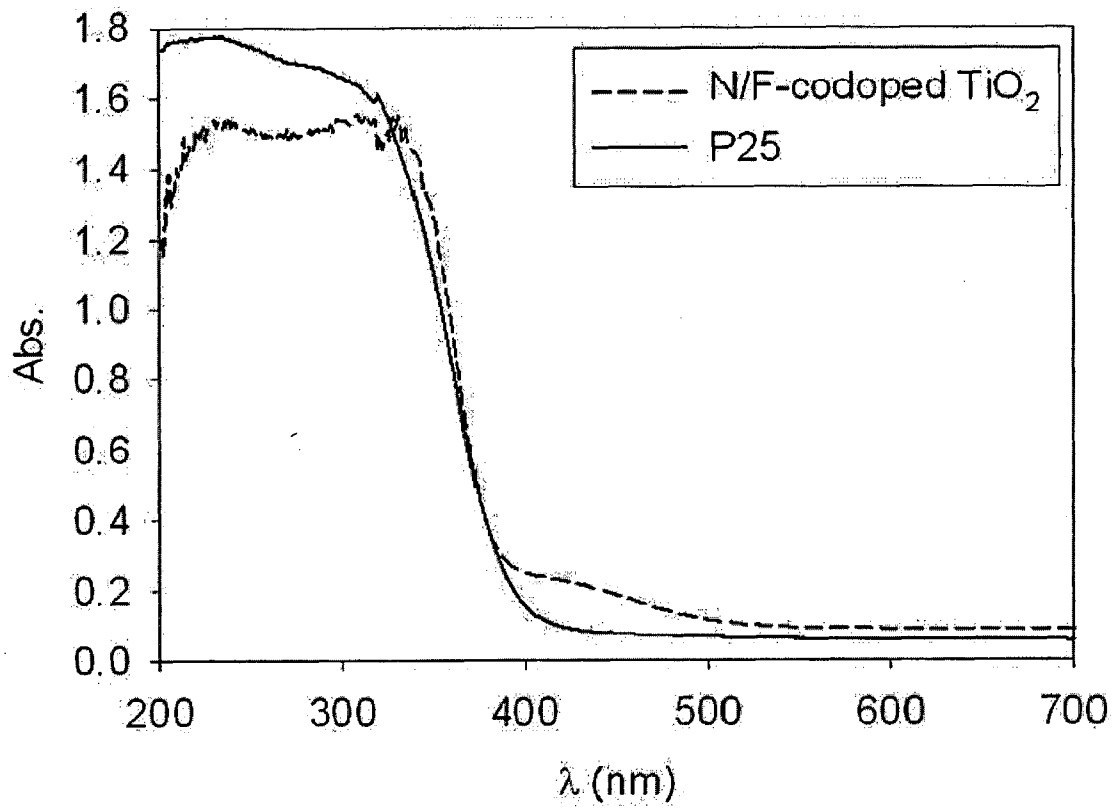
2/6

[Fig. 2]

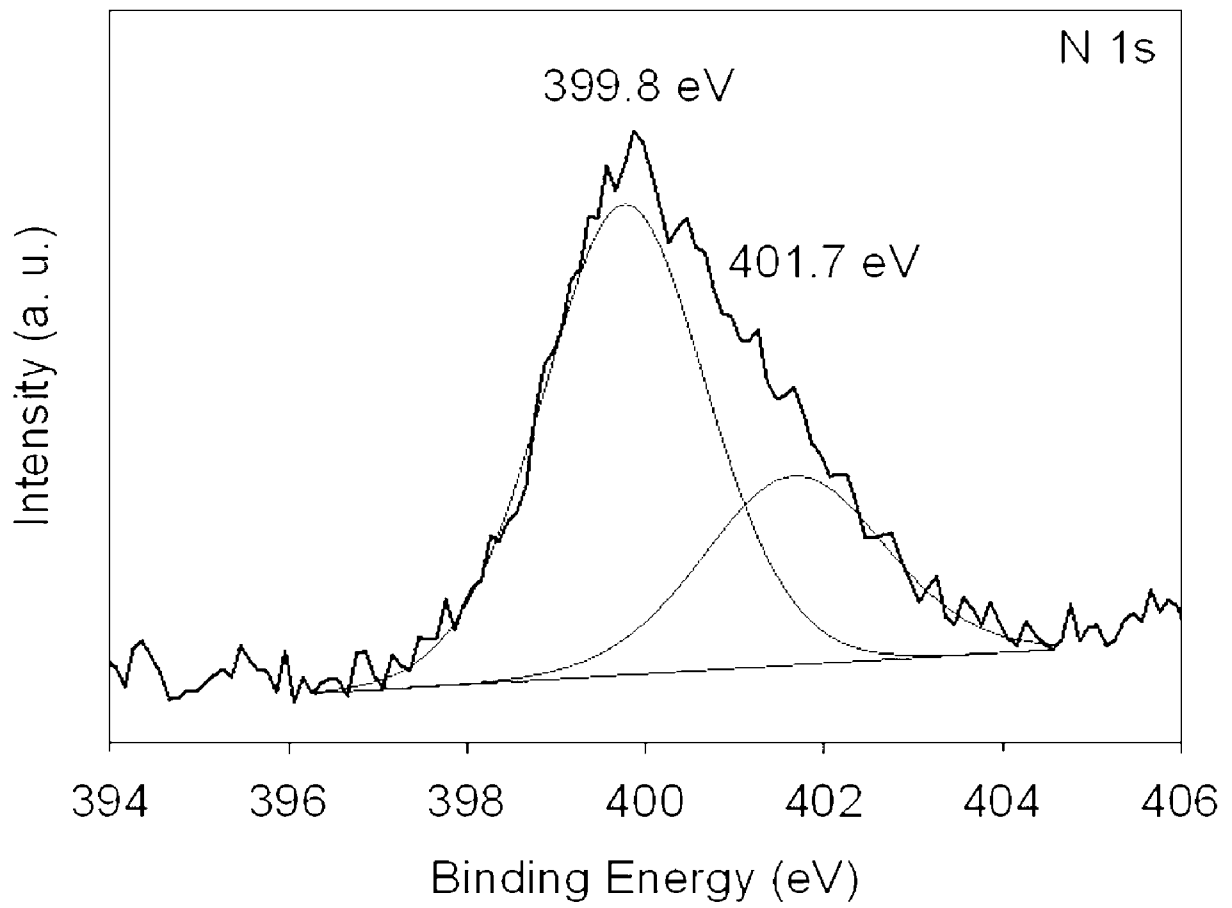


3/6

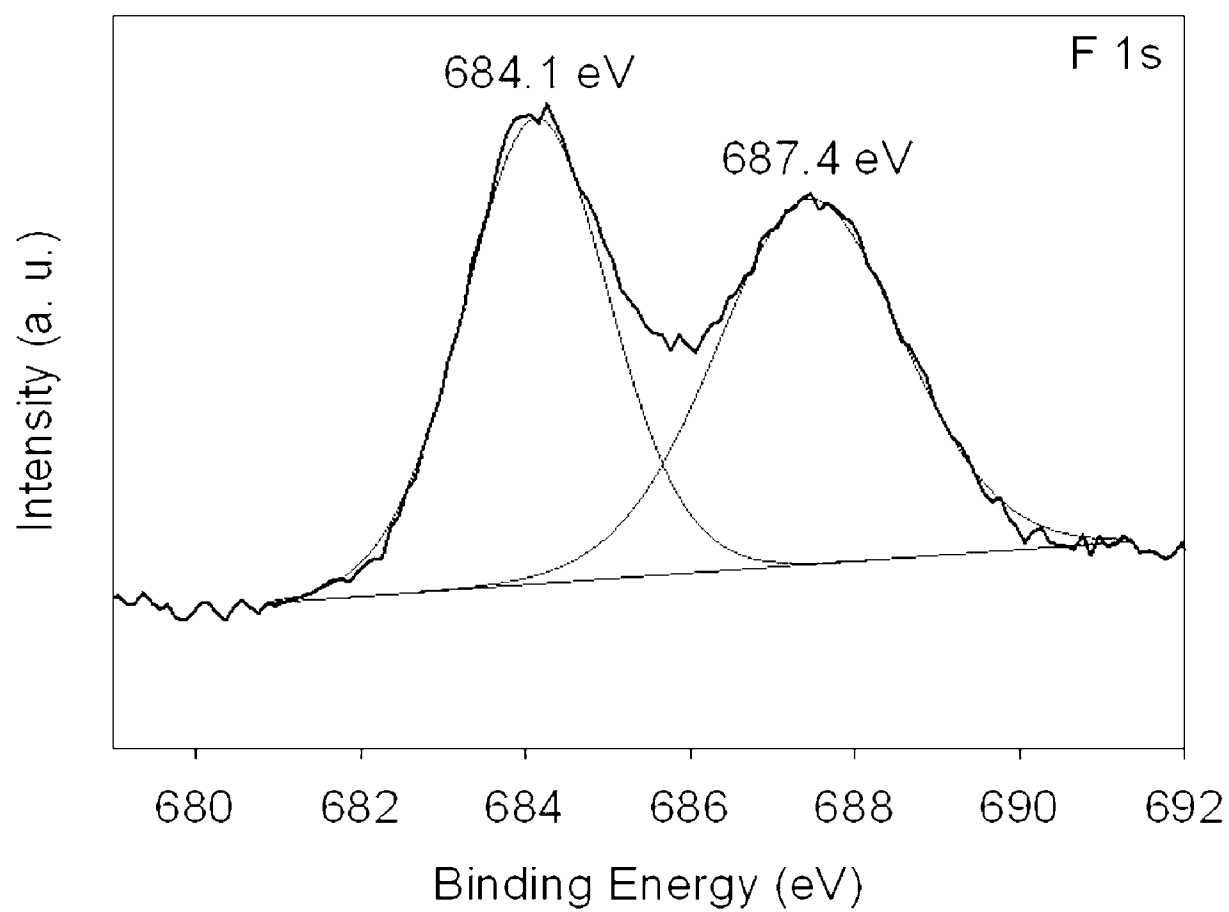
[Fig. 3]



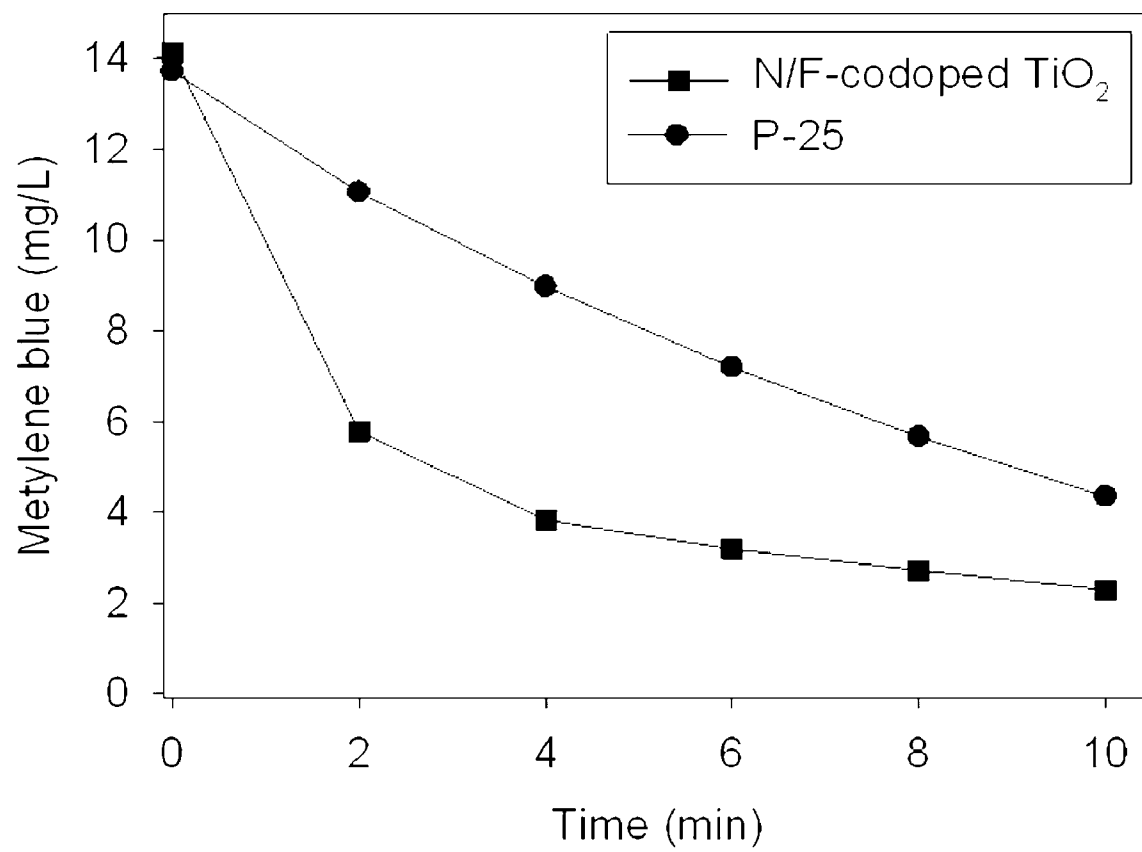
[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2011/009191**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****B01J 21/06(2006.01)i, B01J 35/02(2006.01)i, B01J 37/02(2006.01)i, B01J 37/08(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 21/06; B01J 27/24; C01G 23/047; B01J 35/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: TiCl₄, ammonium sulfate, doping, NH₄F, visible light responding, photocatalyst**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ACTA PHYS.-CHIM. SIN., 2008, 24(11) (XIAOHUI LI et al.) 30 November 2008 See the entire document	1-10
A	JP 2007-203223 A (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) 16 August 2007 See abstract, claims 5-7	1-10
A	KR 10-2010-0025421 A (HANIL GREEN TECH CO., LTD) 09 March 2010 See abstract, claim 1	1-10
A	KR 10-2006-0128465 A (LEE, SU JIN) 14 December 2006 See abstract, claim 1	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 APRIL 2012 (30.04.2012)

Date of mailing of the international search report

01 MAY 2012 (01.05.2012)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2011/009191

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2007-203223 A	16.08.2007	NONE	
KR 10-2010-0025421 A	09.03.2010	KR 10-0966300 B1	28.06.2010
KR 10-2006-0128465 A	14.12.2006	KR 10-0840281 B1	23.06.2008

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) <i>B01J 21/06(2006.01)i, B01J 35/02(2006.01)i, B01J 37/02(2006.01)i, B01J 37/08(2006.01)i</i>		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) B01J 21/06; B01J 27/24; C01G 23/047; B01J 35/02 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: TiCl4, 황산암모늄, 도핑, NH4F, 가시광 응답성, 광촉매		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	ACTA PHYS.-CHIM. SIN., 2008, 24(11) (XIAOHUI LI et al.) 2008.11.30 전문 참조	1-10
A	JP 2007-203223 A (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) 2007.08.16 요약, 청구항 5-7 참조	1-10
A	KR 10-2010-0025421 A (주식회사 한일그린텍) 2010.03.09 요약, 청구항 1 참조	1-10
A	KR 10-2006-0128465 A (이수진) 2006.12.14 요약, 청구항 1 참조	1-10
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2012년 04월 30일 (30.04.2012)	국제조사보고서 발송일 2012년 05월 01일 (01.05.2012)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 정부대전청사 팩스 번호 82-42-472-7140	심사관 이영완 전화번호 82-42-481-5560 	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2007-203223 A	2007.08.16	없음	
KR 10-2010-0025421 A	2010.03.09	KR 10-0966300 B1	2010.06.28
KR 10-2006-0128465 A	2006.12.14	KR 10-0840281 B1	2008.06.23