(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0044691
(43) 공개일자 2012년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 27/24 (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)
C23C 14/34 (2006.01) *C23C 14/28* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0106125
(22) 출원일자 2010년10월28일
심사청구일자 없음
기술이전 희망 : 기술양도, 실시권허여, 기술지도

전체 청구항 수 : 총 9 항

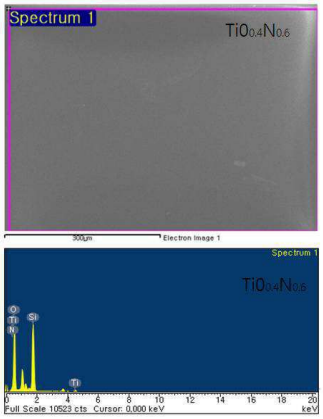
(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산 남구 무거2동 산29
(72) 발명자
김대일
서울특별시 송파구 잠실로 62, 304동 602호 (잠실동, 트리지움)
(74) 대리인
특허법인 충정

(54) 발명의 명칭 **TiON 광촉매의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 자외선 뿐만 아니라 가시광선에서도 광촉매 활성을 나타내는 TiON 광촉매의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따라 제조된 TiON 광촉매는 가시광 흡광도를 현저히 향상시킬 수 있으며, 자외선 영역 뿐만 아니라 가시광선 영역에서도 우수한 광촉매 활성을 나타내는 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

용매 상에서 TiO_2 분말과 TiN 분말을 혼합한 후, 이를 여과, 건조 및 소성시키는 단계를 포함하는 TiON 광촉매의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 TiO_2 분말과 TiN 분말은 TiO2 : TiN = 1 : 2 ~ 2 : 1의 비율로 혼합되는 것을 특징으로 하는 TiON 광촉매의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 용매는 증류수, 탄소수 1 내지 4의 알코올, 아세톤, 이소프로판올 및 이들의 혼합용액 중에서 선택되는 것임을 특징으로 하는 TiON 광촉매의 제조방법.

청구항 4

TiO_2 타겟과 TiN 타겟을 소정 간격으로 위치시킨 후, 물리적 증착법으로 증착시키는 단계를 포함하는 TiON 광촉매의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 증착은 스퍼터링(Sputtering), 전자빔증착법(E-beam evaporation), 열증착법(Thermal evaporation), 레이저분자빔증착법(L-MBE, Laser Molecular Beam Epitaxy) 및 펄스레이저증착법(PLD, Pulsed Laser Deposition)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 방법으로 수행되는 것을 특징으로 하는 TiON 광촉매의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 TiO_2 타겟과 TiN 타겟의 간격은 5 ~ 10㎝에서 조절되는 것을 특징으로 하는 TiON 광촉매의 제조방법.

청구항 7

TiO_xN_{1-x}(여기서, 0.4x0.6) 조성을 갖는 것을 특징으로 하는 TiON 광촉매.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 TiO_xN_{1-x}는 0.4x0.5인 것을 특징으로 하는 TiON 광촉매.

청구항 9

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 TiO_xN_{1-x}(여기서, 0.4x0.6) 조성을 갖는 것을 특징으로 하는 TiON 광촉매.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 자외선 뿐만 아니라 가시광선에서도 광촉매 활성을 나타내는 TiON 광촉매의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 광촉매는 빛을 받았을 때 표면의 화학적 상태가 변화됨으로써 화학반응을 촉진시키는 촉매 기능을 나타내는 소재를 말하는 것으로, 광의 에너지를 흡수해서 높은 에너지 준위로 여기되어 그 에너지가 물질에 반응함으로 화학반응이 일어나게 된다. 이러한 광촉매는 대기 중에 대량으로 존재하는 저농도 가스 상 오염물질의 대부분을 정화할 수 있고, 니코틴이나 타르류의 액상 입자도 제거가 가능하며, 세균 또는 바이러스와 같은 미생물 입자에 대해서도 항균효과를 가지고 있다.

[0003] 또한, 광촉매에 의한 정화작용은 광 조사로 산화티탄에서 발생되는 강력한 산화력이 주이지만, 오존과 같이 환원반응에 의해 분해되는 경우도 있다. 광촉매를 공기정화에 사용할 경우 태양광을 에너지원으로 사용할 수 있다는 매우 큰 장점을 가지고 있으며, 또 다른 장점으로는 2차오염원이 될 화학물질을 배출하지 않으며, 독성이 없고 광촉매는 화학적으로 매우 안정하여 장시간 사용해도 이론적으로는 성능에 변화가 없다는 점을 들 수 있다.

[0004] 한편, 광촉매 재료로 사용되고 있는 물질들은 여러 가지가 있지만 그 중에서도 TiO_2가 가장 많이 사용되고 있으며, 자외선 조사 시에 TiO_2 표면에 활성이 높은 화학종(OH 라디칼)이 형성되어 인체에 유해한 유기물을 산화 반응에 의해 무해한 안정한 물질로 변화시키는 작용을 한다. TiO_2의 가장 큰 장점은 광촉매 활성이 높고, 물리적?화학적으로 대단히 안정하고, 무해무독하며, 다른 재료들에 비해서 가격이 저렴하다는 것이다.

[0005] 그런데, 상기에서 언급한 장점에도 불구하고, TiO_2 광촉매는 다음과 같은 근본적인 문제를 가지고 있다.

[0006] 광촉매의 경우, 여기광원의 조사에 의해 전도대로 이동한 전자(electron)와 가전자대에 남은 정공(hole)이 자유롭게 있는 시간은 수십 pico sec(1조분의 1초)에서 수백 nano sec(10억분의 1초)밖에 되지 않는 것으로 추정되고 있기 때문에, 광촉매와 오염물질과 반응할 수 있는 시간의 확보가 불충분하다는 것이다. 즉, 전자와 정공이 산화 환원반응에 참여하는 시간이 매우 짧아 광촉매 활성이 제대로 발휘하지 못한다. 따라서 광촉매 활성을 크게 향상시키기 위해서는 전도대로 이동한 전자(electron)과 가전자대에 남은 정공(hole)의 재결합(recombination)을 가능한 한 억제해야 할 필요가 있다.

[0007] 또한, 순수한 TiO_2 광촉매는 반드시 여기광원으로 자외선을 사용해야 하는데, 자외선이 태양광 중 약 6% 밖에 되지 않음에 따라 종합 효율이 낮아 실용화하는데 제한적이거나, 좀 더 높은 광촉매 활성을 유발시키기 위하여 별도로 자외선 램프를 설치해야 하는 번거로움이 있는 문제가 있다. 이에 따라, TiO_2의 밴드갭을 낮추어 태양광 중 52%에 해당하는 가시광선 영역에서도 활성화 될 수 있는 이산화티탄계 광촉매의 개발이 요구되고 있다.

[0008] 따라서, 광촉매의 가시광 활성화를 위해서 기존에는 전이금속 도핑이나 TiO_2의 환원(TiOx) 등의 방법이 사용되어 왔다. 그러나, 전이금속을 도핑하는 경우에는 도핑된 물질들이 열적불안정성과 전하쌍 재결합 중심으로써의 작용, 또는 도핑에 고가의 장비가 필요하다는 등의 문제점이 지적되었고, TiO_2를 환원하는 경우에는 산소결핍 준위가 CB준위에서 아래로 0.75 ~ 1.18eV에 존재하므로 환원력의 급격한 감소와 전자의 이동성이 문제가 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 이에 본 발명자들은 가시광선 영역에서도 광촉매 활성을 나타내는 TiON 광촉매를 제조하는데, TiO_2와 TiN 분말을 혼합하거나 TiO_2 타겟과 TiN 타겟을 물리적 증착법으로 증착하여 TiON을 제조할 수 있음을 규명함으로써 본 발명을 완성하였다.

[0010] 따라서, 본 발명의 목적은 가시광선 영역에서도 우수한 광촉매 활성을 나타내는 TiON 광촉매의 제조방법을 제공하는데 있다.

[0011] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 TiO_xN_{1-x}(여기서, 0.4x0.6) 조성을 갖는 TiON 광촉매를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 용매 상에서 TiO_2 분말과 TiN 분말을 혼합한 후, 이를 여과, 건조 및 소성시키는 단계를 포함하는 TiON 광촉매의 제조방법을 제공한다.

[0013] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 TiO_2 분말과 TiN 분말은 TiO : TiN = 1 : 2 ~ 2 : 1의 비율로 혼합될 수 있다.

[0014] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 용매는 증류수, 탄소수 1 내지 4의 알코올, 아세톤, 이소프로판올 및 이들의 혼합용액 중에서 선택될 수 있다.

[0015] 또한, 본 발명은 TiO_2 타겟과 TiN 타겟을 소정 간격으로 위치시킨 후, 물리적 증착법으로 증착시키는 단계를 포함하는 TiON 광촉매의 제조방법을 제공한다.

[0016] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 증착은 스퍼터링(Sputtering), 전자빔증착법(E-beam evaporation), 열증착법(Thermal evaporation), 레이저분자빔증착법(L-MBE, Laser Molecular Beam Epitaxy) 및 펄스레이저증착법(PLD, Pulsed Laser Deposition)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 방법으로 수행될 수 있다.

[0017] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 TiO_2 타겟과 TiN 타겟의 간격은 5 ~ 10 cm에서 조절될 수 있다.

[0018] 또한, 본 발명은 TiO_xN_{1-x}(여기서, 0.4x0.6) 조성을 갖는 것을 특징으로 하는 TiON 광촉매를 제공한다.

[0019] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 TiO_xN_{1-x}는 0.4x0.5일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 광촉매는 가시광 및 자외선 영역에서 우수한 광촉매 활성을 나타낼 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명은 상기 방법으로 제조된 TiO_xN_{1-x}(여기서, 0.4x0.6) 조성을 갖는 것을 특징으로 하는 TiON 광촉매를 제공한다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따라 제조된 TiON 광촉매는 가시광 흡광도를 현저히 향상시킬 수 있으며 자외선 영역뿐만 아니라 가시광선 영역에서도 우수한 광촉매 활성을 나타내는 효과가 있으며, 이로 인해 실생활에서 광촉매 기능이 높아져 친환경 벽지, 디스플레이 소재 등으로 응용될 수 있으며, 또한, 가시광선 하에서 오염물질들을 효율적으로 제거할 수 있으며, 자외선 및 가시광선 하에서의 수소생산, 공기정화, 수질정화, 김서림 방지, 방오, 초친수성 등에 응용될 수 있다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 $TiO_{0.4}N_{0.6}$의 조성을 갖는 박막의 SEM 사진과 EDS 성분 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 $TiO_{0.4}N_{0.6}$, $TiO_{0.5}N_{0.5}$, $TiO_{0.6}N_{0.4}$ 조성을 갖는 박막의 가시광 영역에서 광촉매 효과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 발명에서는 자외선 파장 영역 뿐만 아니라 가시광선 파장 영역에서도 광촉매 활성이 우수한 TiON 광촉매를 제조하였으며, 따라서 본 발명은 TiO_2 분말과 TiN 분말을 혼합하거나, TiO_2 및 TiN 타겟을 물리적 증착법으로 증

착하여 TiON을 제조하는 신규한 방법을 제공함에 그 특징이 있다.

[0025] 본 발명에서 “광촉매”는 광화학과 촉매가 결합된 의미로 빛에너지에 의하여 활성을 나타내는 촉매를 말하며, 빛에너지를 광촉매 물질에 조사하면 빛에너지를 흡수한 촉매가 활성을 나타내어 유기물들을 산화 또는 환원시키는 역할을 한다.

[0026] 광촉매의 메카니즘은 금속산화물의 가전자대와 전도대의 밴드갭에너지와 관련되어 있다. 금속산화물은 가전자대(valence band; VB)와 전도대(conduction band; CB)로 구성된 분자 궤도함수로 이루어져 있고, 이 두 밴드간의 에너지 차($E = E_{CB} - E_{VB} = h\nu$)를 밴드갭(band gap)이라고 하며, 이 밴드갭 에너지가 대략 2.0?4.0 eV 정도이면 반도체의 특성을 나타낸다. 여기에 해당되는 밴드갭 에너지 차이를 갖는 반도체 화합물 중 대표적인 광촉매로는 TiO_2, ZnO, Fe_2O_3, CdS, ZnS, SnO 등과 같은 화합물이 있다. 반도체 화합물에 밴드갭과 같거나 그보다 큰 에너지를 갖는 파장의 빛을 조사하면 그 빛 에너지를 흡수하여 가전자대의 전자는 전도대로 여기(excited)되고, 촉매 내부에 정공(hole)과 여기 전자(excited electron)가 발생한다. 이때, 정공은 가전자대에서 여기 전자는 전도대에서 형성되어 전자-정공 쌍을 이룬다. 정공은 촉매 표면에 흡착된 수분을 산화하여 산화력이 강한 히드록시 라디칼(OH)을 생성하거나 또는 흡착된 유기물을 직접 산화시킬 수 있으며, 전도대의 전자는 흡착된 산소에 전자를 줌으로써 O_2^-를 생성시키고 생성된 O_2^-는 유기물 또는 물 등과 산화 반응을 하게 된다. 이 정공과 전자가 금속산화물, 예를 들어, TiO_2 표면에 확산 이동하여 표면에 흡착되어 있는 물질과 반응하여 광촉매 활성을 나타내게 되는 것이다.

[0027] 기존에 많이 사용되고 있는 TiO_2 광촉매의 밴드갭(bandgap) 에너지는 3.2 eV로 광활성을 위해서는 약 380nm 이하의 파장을 갖는 광원을 필요로 한다. 이로 인해 태양광의 약 95%를 차지하고 있는 가시광선(일반적으로 380 ? 770㎚ 파장에 해당함)을 거의 흡수하지 못하여 실생활에 적용하는데 많은 제약이 따른다. 이러한 문제점을 해결하고 가시광선에서도 우수한 광활성을 나타내는 광촉매에 대해 연구를 거듭하던 중, 본 발명자들은 TiON이 가시광선에서도 우수한 광촉매 활성을 나타냄을 확인하였고, 이러한 TiON을 손쉽고 간단하게 제조할 수 있는 방법을 확립함으로써 본 발명을 완성하였다.

[0028] 따라서, 본 발명에서는 TiON 광촉매를 제조하기 위한 두 가지 방법을 제공한다. 첫째는, TiO_2 분말과 TiN 분말을 혼합하여 TiON 광촉매를 제조하는 것이며, 둘째는, TiO_2 및 TiN 타겟을 물리적 증착법으로 증착하여 TiON 광촉매를 제조하는 것이다.

[0029] 우선, TiO_2 분말과 TiN 분말을 혼합하여 TiON 광촉매를 제조하는 방법에 대해 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

[0030] 본 발명에 따른 TiON 광촉매의 제조방법은 용매 상에서 TiO_2 분말과 TiN 분말을 혼합한 후, 이를 여과, 건조 및 소성시키는 단계를 포함한다.

[0031] 이때, 용매로는 증류수, 탄소수 1 내지 4의 알코올, 아세톤, 이소프로판올 및 이들의 혼합용액 중에서 선택하여 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0032] 또한, 본 발명에서는 TiO_2 분말과 TiN 분말의 혼합비율에 따라 최종적으로 얻어지는 TiON에서 O와 N의 조성이 변하게 되며, 상기 TiO_2 분말과 TiN 분말은 TiO_2 : TiN = 1 : 2 ~ 2 : 1의 비율로 혼합하는 것이 바람직하다.

[0033] 상기 여과, 건조 및 소성 과정은 당업계에서 통상적으로 공지된 방법을 사용할 수 있다.

[0034] 다음으로, TiO_2 및 TiN 타겟을 물리적 증착법으로 증착하여 TiON 광촉매를 제조하는 방법에 대해 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

[0035] 본 발명에 따른 TiON 광촉매의 제조방법은 TiO_2 타겟과 TiN 타겟을 소정 간격으로 위치시킨 후, 물리적 증착법으로 증착시키는 단계를 포함한다.

[0036] 여기서, TiO_2 타겟과 TiN 타겟의 간격은 5 ~ 10㎝ 범위로 조절할 수 있으며, 이러한 각각의 타겟 사이의 간격을 조정함으로써 TiON에서 O와 N의 조성을 적절하게 조절할 수 있다.

[0037] 본 발명에서 TiON을 증착하기 위한 물리적 증착법으로는 진공 분위기에서 통상적으로 사용하는 모든 물리적 증

착법이라면 모두 사용가능하며, 이에 제한되지는 않으나 예를 들어, 스퍼터링(Sputtering), 전자빔증착법(E-beam evaporation), 열증착법(Thermal evaporation), 레이저분자빔증착법(L-MBE, Laser Molecular Beam Epitaxy) 및 펄스레이저증착법(PLD, Pulsed Laser Deposition)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 방법으로 수행될 수 있으며, 더욱 바람직하게는 스퍼터링 방법으로 증착할 수 있다.

[0038] 예를 들어, 스퍼터링은 질소 및 산소 분위기에서 바이어스(bias) 2 ~ 10W, 압력 1×10^{-2} torr 이하, 공정시간 10 ~ 30분 인 조건으로 진행할 수 있으며, 이러한 스퍼터링 방법으로는 플라즈마 스퍼터링, 반응성 스퍼터링, RF 스퍼터링, 마그네트론 스퍼터링, 전자빔 스퍼터링 및 이온빔 스퍼터링으로 이루어진 군에서 선택하여 사용할 수 있다.

[0039] 또한, 본 발명은 TiO_xN_{1-x} (여기서, 0.4x0.6) 조성을 갖는 TiON 광촉매를 제공한다. 이러한 TiO_xN_{1-x}의 조성에서 TiO_2 분말과 TiN 분말의 혼합비율 또는 TiO_2 타겟과 TiN 타겟의 간격을 조절함으로써 x를 변화시킬 수 있으며, 따라서, 본 발명에 따라 최종적으로 수득되는 TiON 광촉매의 O와 N의 비율은 목적하는 바에 따라 손쉽고 간단하게 적절히 조절될 수 있다.

[0040] 본 발명에 따라 제조된 TiON 광촉매는 가시광 흡광도를 현저히 향상시킬 수 있으며, 자외선 영역 뿐만 아니라 가시광선 영역에서도 우수한 광촉매 활성을 나타낸다. 이로 인해 실생활에서 광촉매 기능이 높아져 친환경 벽지, 디스플레이 소재 등으로 응용될 수 있으며, 또한, 가시광선 하에서 오염물질들을 효율적으로 제거할 수 있으며, 자외선 및 가시광선 하에서의 수소생산, 공기정화, 수질정화, 김서림 방지, 방오, 초친수성 등에 응용될 수 있다.

[0041] 이하, 본 발명을 실시예 및 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0042] **<실시예 1>**

[0043] **TiON 광촉매의 제조(I)**

[0044] 본 발명자들은 TiON을 제조하기 위하여, 우선 TiO_2 분말 30g과 TiN 분말 30 g을 2-프로판올 상에서 2시간 동안 혼합하였다. 다음으로, 여과 및 건조과정을 거치고 600℃에서 소성하여 TiON 분말을 제조하였다.

[0045] **<실시예 2>**

[0046] **TiON 광촉매의 제조(II)**

[0047] 본 발명자들은 TiON을 제조하기 위하여, 우선 TiO_2 타겟과 TiN 타겟을 10㎝ 간격으로 설치하였다. 다음으로 펌프를 이용하여 초고진공 상태를 형성한 후, 아르곤, 산소 및 질소가스를 주입시켰다. 다음으로 플라즈마 방전을 개시한 후, 아르곤이온의 타겟 충돌과 연속 스퍼터링을 통해 기판 상에 TiON 박막을 형성하였다.

[0048] **<실험예 1>**

[0049] **TiON 광촉매의 표면형상 및 구성성분**

[0050] 본 발명자들은 상기 실시예 2의 방법으로 제조한 $TiO_{0.4}N_{0.6}$의 조성을 갖는 TiON 박막의 표면형상과 구성성분을 SEM(scanning electron microscope) 및 EDS(energy dispersive spectroscopy)를 이용하여 관찰하였으며, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0051] 그 결과, 도 1에 나타낸 바와 같이, $TiO_{0.4}N_{0.6}$ 박막의 표면형상을 살펴보았을 때 미세구조를 나타내며, EDS 성분분석을 통하여 Ti, O, N이 TiON 반응체를 이루고 있는 주요 원소임을 확인할 수 있었다.

[0052] **<실험예 2>**

[0053] **TiON 광촉매의 광촉매 특성**

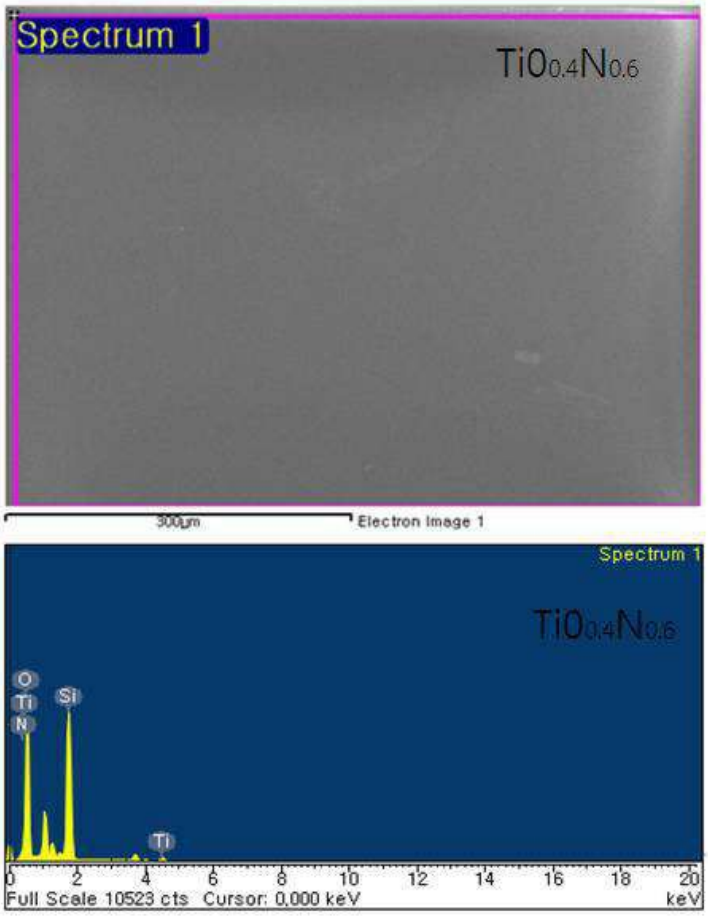
[0054] 본 발명자들은 상기 실시예 2의 방법으로 제조한 $TiO_{0.4}N_{0.6}$, $TiO_{0.5}N_{0.5}$, $TiO_{0.6}N_{0.4}$ 조성을 갖는 박막의 광촉매 특성을 살펴보기 위하여, PL(photoluminescence)을 이용하여 가시광 영역(400 ~ 800nm)에서 광촉매효과를 측정하였으며 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0055] 그 결과, 도 2에 나타낸 바와 같이 측정된 영역에서 모든 박막이 가시광영역에서 광촉매효과를 보이고 있으나, $TiO_{0.4}N_{0.6}$와 $TiO_{0.5}N_{0.5}$ 조성을 갖는 박막이 $TiO_{0.6}N_{0.4}$ 조성을 갖는 박막보다 우수한 광촉매효과를 나타낸다는 사실을 알 수 있었다.

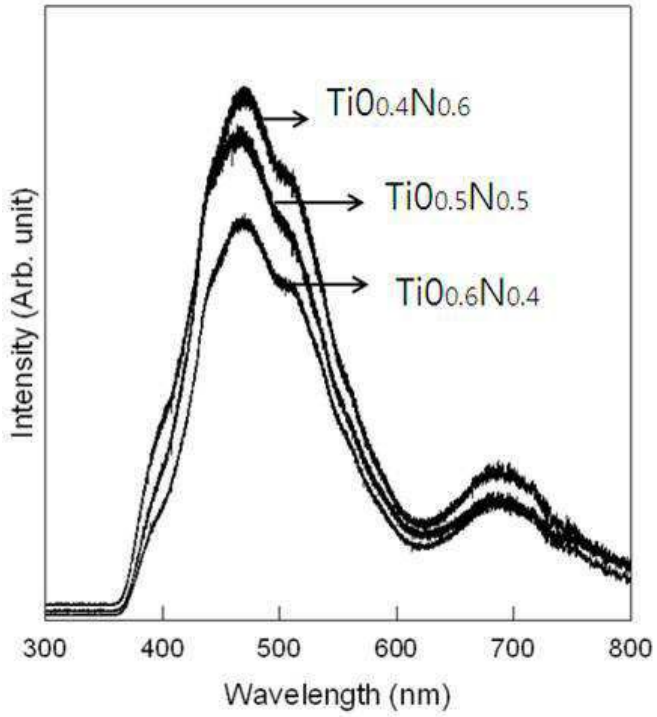
[0056] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시 예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시 예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허 청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

도면1



도면2


TiO0.4N0.6
TiO0.5N0.5
TiO0.6N0.4
Intensity (Arb. unit)
300
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)