(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0132052
(43) 공개일자 2013년12월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 37/02 (2006.01) *B01J 21/06* (2006.01)
B01J 23/30 (2006.01) *C01G 23/04* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0056125
(22) 출원일자 2012년05월25일
심사청구일자 2013년06월20일

(71) 출원인
(주)엘지하우시스
서울특별시 영등포구 국제금융로 10, 원아이에프씨 (여의도동)
(72) 발명자
서주환
대전광역시 유성구 도룡동 386-1 LG사원아파트 3동 402호
이동일
경기도 안양시 동안구 비산1동 임곡주공아파트 108동 903호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 대아

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **광촉매재, 그 제조 방법 및 광촉매 장치**

(57) 요 약

공극을 포함하는 다공성의 제1 금속 산화물막 및 상기 공극 내부에 형성된 제2 금속 입자 또는 제2 금속 산화물 입자를 포함하는 광촉매재, 상기 광촉매재의 제조 방법 및 상기 광촉매재를 이용한 광촉매 장치가 제공된다.

(72) 발명자

이주형

경기도 의왕시 내손동 레미안에버하임 301동 1702호

정승문

대전광역시 유성구 신성동 삼성한울아파트 109동 1501호

특허청구의 범위

청구항 1

공극을 포함하는 다공성의 제1 금속 산화물막; 및

상기 공극 내부에 형성된 제2 금속 입자 또는 제2 금속 산화물 입자;

를 포함하는 광촉매재.

청구항 2

제1항에 있어서,

380nm 내지 780nm 파장범위의 가시광선에 대하여 활성을 갖는

광촉매재.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제2 금속 입자 및 상기 제2 금속 산화물 입자의 평균 직경이 각각 1nm 내지 10nm인

광촉매재.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 다공성의 제1 금속 산화물막의 두께는 30nm 내지 100nm인

광촉매재.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제1 금속 산화물막에 포함된 제1 금속 산화물은 산화티탄, 산화텅스텐, 산화아연, 산화니오븀 및 이들의 조합에서 선택된 적어도 하나를 포함하는

광촉매재.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제2 금속 입자 및 상기 제2 금속 산화물 입자의 제2 금속은 텅스텐, 크롬, 바나듐, 몰리브데넘, 구리, 철, 코발트, 망간, 니켈, 백금, 금, 세륨, 카드늄, 아연, 마그네슘, 칼슘, 스트로니튬, 바륨, 라듐 및 이들의 조합에서 선택된 적어도 하나의 금속을 포함하는

광촉매재.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 광촉매재는 상기 제2 금속 입자과 제2 금속 산화물 입자의 중량의 총합 대 상기 다공성 제1 금속 산화물막 0.1:99.9 내지 1:99의 중량비로 포함하는

광촉매재.

청구항 8

다공성의 제1 금속 산화물막을 성막하는 단계;

상기 제1 금속 산화물막을 제2 금속의 전구체 용액에 침지시켜 한 후, 상기 다공성의 제1 금속 산화물막의 내부 공극에 상기 제2 금속의 전구체 용액을 침투시키는 단계; 및

상기 제2 금속의 전구체 용액을 내부 공극에 함유한 상기 다공성의 제1 금속 산화물막에 광조사하여 상기 제2 금속이 환원되어 상기 다공성의 제1 금속 산화물막의 내부 공극에 상기 제2 금속의 입자가 형성되는 단계;

를 포함하는 광촉매재 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 광조사는 UV 조사하는

광촉매재 제조 방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 제1 금속 산화물막은 제1 금속 산화물 전구체를 이용하는 졸겔법에 의해 기판 상에 성막되거나, 또는 제1 금속 산화물의 분말, 바인더 및 용매를 포함하는 슬러리를 기판에 도포하여 성막되는

광촉매재 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 제1 금속 산화물막이 제1 금속 산화물 전구체를 이용하는 졸겔법에 의해 기판 상에 성막된 후, 또는 상기 제1 금속 산화물 분말, 바인더 및 용매를 포함하는 슬러리를 도포하여 성막된 후, 열처리 단계를 더 수행하여 결정성을 갖는 상기 제1 금속 산화물막을 형성하거나, 또는 상기 제1 금속 산화물막 내의 상기 바인더를 제거하는

광촉매재 제조 방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 공극 내부에 제2 금속 입자가 형성된 다공성의 상기 제1 금속 산화물막을 열처리하여 상기 제2 금속 입자의 적어도 일부를 산화시켜 제2 금속 산화물을 생성하는 단계를 더 포함하는

광촉매재 제조 방법.

청구항 13

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 광촉매재를 포함하는 광촉매 장치.

청구항 14

제13항에 있어서,

공기청정, 탈취 또는 항균 용도에 적용되는

광촉매 장치.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 광촉매재, 그 제조 방법 및 광촉매 장치에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 대표적인 광촉매 물질인 TiO_2는 내구성, 내마모성이 우수하고, 안전하고 무독한 물질이며, 가격이 저렴하다는 장점을 갖는다. 반면, 밴드갭 에너지가 커서 자외선 이하의 빛만을 흡수할 수 있어 외장재가 아닌 실내에 적용하는 데에 한계가 있다.

[0003] 이러한 측면에서 실내 적용을 목적으로 가시광선을 흡수할 수 있는 가시광선에 활성을 갖는 촉매에 대한 연구가 많이 진행되어 왔다. 하지만, 수많은 연구 사례에서 일관된 경향을 찾기 어렵고, 특히 실제 거주 조건에서 성능이 검증된 결과를 찾기 어렵다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 일 구현예에서, 실내 광원에서도 효율이 우수한 가시광선 응답형 광촉매재를 제공하고자 한다.

[0005] 본 발명의 다른 구현예에서, 상기 광촉매재를 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

[0006] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 상기 광촉매재를 이용한 광촉매 장치를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 구현예에서, 공극을 포함하는 다공성의 제1 금속 산화물막 및 상기 공극 내부에 형성된 제2 금속 입자 또는 제2 금속 산화물 입자를 포함하는 광촉매재 제공한다.

[0008] 상기 광촉매재는 약 380nm 내지 약 780nm 파장범위의 가시광선에 대하여 활성을 가질 수 있다.

[0009] 상기 제2 금속 입자 및 상기 제2 금속 산화물 입자의 평균 직경이 각각 약 1nm 내지 약 10nm일 수 있다.

[0010] 상기 다공성의 제1 금속 산화물막의 두께는 약 30nm 내지 약 100nm일 수 있다.

[0011] 상기 제1 금속 산화물막에 포함된 제1 금속 산화물은 산화티탄, 산화텅스텐, 산화아연, 산화니오븀 및 이들의 조합에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0012] 상기 제2 금속 입자 및 상기 제2 금속 산화물 입자의 제2 금속은 텅스텐, 크롬, 바나듐, 몰리브데넘, 구리, 철, 코발트, 망간, 니켈, 백금, 금, 세륨, 카드늄, 아연, 마그네슘, 칼슘, 스트로니튬, 바륨, 라듐 및 이들의 조합에서 선택된 적어도 하나의 금속을 포함할 수 있다.

[0013] 상기 광촉매재는 상기 제2 금속 입자과 제2 금속 산화물 입자의 중량의 총합 대 상기 다공성 제1 금속 산화물막 약 0.1:99.9 내지 약 1:99의 중량비로 포함할 수 있다.

[0014] 본 발명의 다른 구현예에서, 다공성의 제1 금속 산화물막을 성막하는 단계; 상기 제1 금속 산화물막을 제2 금속의 전구체 용액에 침지시켜 한 후, 상기 다공성의 제1 금속 산화물막의 내부 공극에 상기 제2 금속의 전구체 용액을 침투시키는 단계; 및 상기 제2 금속의 전구체 용액을 내부 공극에 함유한 상기 다공성의 제1 금속 산화물막에 광조사하여 상기 제2 금속이 환원되어 상기 다공성의 제1 금속 산화물막의 내부 공극에 상기 제2 금속의 입자가 형성되는 단계;를 포함하는 광촉매재 제조 방법을 제공한다.

[0015] 상기 광조사는 UV를 조사할 수 있다.

[0016] 상기 제1 금속 산화물막은 제1 금속 산화물 전구체를 이용하는 졸겔법에 의해 기판 상에 성막되거나, 또는 제1 금속 산화물의 분말, 바인더 및 용매를 포함하는 슬러리를 기판에 도포하여 성막될 수 있다.

[0017] 상기 제1 금속 산화물막이 제1 금속 산화물 전구체를 이용하는 졸겔법에 의해 기판 상에 성막된 후, 또는 상기 제1 금속 산화물 분말, 바인더 및 용매를 포함하는 슬러리를 도포하여 성막된 후, 열처리 단계를 더 수행하여 결정성을 갖는 상기 제1 금속 산화물막을 형성하거나, 또는 상기 제1 금속 산화물막 내의 상기 바인더를 제거할 수 있다.

[0018] 상기 공극 내부에 제2 금속 입자가 형성된 다공성의 상기 제1 금속 산화물막을 열처리하여 상기 제2 금속 입자의 적어도 일부를 산화시켜 제2 금속 산화물을 생성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0019] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 상기 광촉매재를 포함하는 광촉매 장치 제공한다.

[0020] 상기 광촉매 장치 공기청정, 탈취 또는 항균 용도에 적용될 수 있다.

발명의 효과

[0021] 상기 광촉매재는 가시광선에 응답하며, 우수한 광촉매 효율을 갖는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0023] 본 발명의 일 구현예에서, 공극을 포함하는 다공성의 제1 금속 산화물막 및 상기 공극 내부에 형성된 제2 금속 입자 또는 제2 금속 산화물 입자를 포함하는 광촉매재를 제공한다. 상기 다공성 제1 금속 산화물막을 형성하는 제1 금속 산화물은 광촉매로서 사용될 수 있는 금속 산화물로서 공지된 물질이 제한 없이 사용될 수 있다. 상기 제2 금속 입자 또는 상기 제2 금속 산화물 입자의 제2 금속은 상기 제1 금속 산화물에 도핑되어 상기 광촉매재에 가시광선에 대한 활성을 부여할 수 있는 종류의 금속이 제한 없이 사용될 수 있다. 상기 제2 금속은 예를 들면, 전이 금속, 귀금속 등일 수 있다.

[0024] 상기 광촉매재는 자외선뿐만 아니라 가시광선에 대하여도 활성을 가질 수 있으며 가시광선 전영역에 걸쳐 빛을 흡수할 수 있다. 예를 들어, 약 400nm 파장의 가시광선에 대하여 약 20%의 흡광도를 나타낼 수 있고, 약 500nm 파장의 가시광선에 대하여 약 10%의 흡광도를 나타낼 수 있도록 제조될 수 있다.

[0025] 상기 광촉매재는 광을 흡수하여 얻은 에너지로부터 생성된 전자와 정공이 수퍼옥사이드 음이온 또는 하이드록시 라디칼 등을 생성함으로써 공기청정, 탈취, 항균 작용을 할 수 있는 물질이다. 예를 들어, 상기 광촉매재로부터 생성된 수퍼옥사이드 음이온 또는 하이드록시 라디칼은 포름알데히드와 같은 유해 환경 물질을 분해할 수 있다. 한편, 상기 광촉매재는 가시 광선에 대하여 높은 흡수율을 가지어 실내 광원에서도 우수한 효율을 보일 수 있고 때문에, 별도의 자외선 공급 장치를 요하지 않을 수 있다.

[0026] 상기 제2 금속 입자 및 상기 제2 금속 산화물 입자의 평균 직경이 약 1nm 내지 약 10nm, 구체적으로, 약 1nm 내지 약 5nm일 수 있다. 상기 제2 금속 입자 및 상기 제2 금속 산화물 입자는 후술되는 광촉매재의 제조 방법에 따라 입도 분포가 균일한 나노 사이즈로 형성될 수 있다. 상기 광촉매재가 상기 제1 금속 산화물막 전체에 상기 제2 금속 입자 및 상기 제2 금속 산화물 입자를 상기 범위로 고르게 포함하여 가시광선에 대한 활성 효율을 보다 향상시킬 수 있다.

[0027] 또한, 후술되는 광촉매재의 제조 방법에 의하여 상기 다공성의 제1 금속 산화물막 전체 내부의 공극에 균일하게 분산되어 분포될 수 있다. 이와 같이 상기 광촉매재는 상기 다공성의 제1 금속 산화물막 전체 내부에 상기 제2 금속 입자 및 상기 제2 금속 산화물 입자를 균일하게 분산시켜 분포시킴으로써 상기 광촉매재의 가시광선에 대한 활성 효율을 보다 향상시킬 수 있다.

[0028] 상기 광촉매재는 상기 제2 금속 입자과 제2 금속 산화물 입자의 중량의 총합 대 상기 다공성 제1 금속 산화물막 약 0.1:99.9 내지 약 1:99의 중량비로 포함할 수 있다.

[0029] 상기 다공성의 제1 금속 산화물막의 두께는 약 30nm 내지 약 100nm일 수 있다.

[0030] 상기 제2 금속 및 상기 제2 금속 산화물의 제2 금속은 텅스텐, 크롬, 바나듐, 몰리브데넘, 구리, 철, 코발트, 망간, 니켈, 백금, 금, 세륨, 카드늄, 아연, 마그네슘, 칼슘, 스트로니튬, 바륨, 라듐 및 이들의 조합에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0031] 상기 제1 금속 산화물막에 포함된 금속 산화물은 산화티탄, 산화텅스텐, 산화아연, 산화니오븀 및 이들의 조합에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0032] 본 발명의 다른 구현예에서, 다공성의 제1 금속 산화물막을 성막하는 단계; 상기 제1 금속 산화물막을 제2 금속의 전구체 용액에 침지시켜 한 후, 상기 다공성의 제1 금속 산화물막의 내부 공극에 상기 제2 금속의 전구체 용액을 침투시키는 단계; 및 상기 제2 금속의 전구체 용액을 내부 공극에 함유한 상기 다공성의 제1 금속 산화물막에 광조사하여 상기 제2 금속이 환원되어 상기 다공성의 제1 금속 산화물막의 내부 공극에 상기 제2 금속의 입자가 형성되는 단계;를 포함하는 광촉매재 제조 방법을 제공한다.

[0033] 상기 광촉매재 제조 방법에 따라 전술한 광촉매재를 제조할 수 있다.

[0034] 상기 다공성의 제1 금속 산화물막을 성막하기 위하여 예를 들면 기판 상에 용액법으로 상기 다공성의 제1 금속

산화물막을 형성할 수 있다. 예를 들어, 상기 기판은 유리 기판을 사용할 수 있다.

[0035] 일 구현예에서, 상기 다공성의 제1 금속 산화물막은 제1 금속 산화물 전구체를 이용하는 졸겔법에 의해 기판 상에 성막될 수 있다. 구체적으로, 제1 금속 산화물 전구체를 포함하는 용액을 졸 형태로 코팅한 후, 건조하여 겔 상으로 성막한 후, 열처리 단계를 수행하여 결정성을 갖는 막으로 형성할 수 있다. 예를 들면, 금속 알콕사이드 등과 같은 상기 제1 금속 산화물 전구체, 알코올, 산 등을 포함하는 용액을 준비한 뒤 가수분해하고, 탈수, 탈알콜을 통하여 졸 상태를 얻은 뒤 평판형 기판에 코팅할 수 있다. 상기 졸겔법은 공지된 공정 조건에 따라 수행될 수 있고, 특정한 조건으로 제한되지 않는다.

[0036] 다른 구현예에서, 먼저, 제1 금속 산화물 분말, 바인더 및 용매를 포함하는 슬러리를 기판에 도포하여 성막될 수 있다. 이와 같은 슬러리 도포법에 의한 제1 금속 산화물막을 형성하는 구체적인 공정 조건 역시 공지된 바에 따라 수행될 수 있고, 특정한 조건으로 제한되지 않는다. 상기 바인더는 제1 금속 산화물을 기판 위에 고정하기 위하여 사용되는 것으로서, 예를 들어 수지를 바인더로 사용할 수 있고, 기판 위에 슬러리를 도포한 후, 열처리하여 바인더를 제거할 수 있다.

[0037] 상기와 같이 성막하여 형성된 다공성의 제1 금속 산화물막을 제2 금속의 전구체 용액에 침지시켜, 상기 다공성의 제1 금속 산화물막의 공극 내부로 상기 제2 금속의 전구체 용액이 고루 침투되게 한다.

[0038] 이어서, 상기 제2 금속의 전구체 용액을 내부 공극에 함유한 상기 다공성의 제1 금속 산화물막에 광조사하면 상기 제2 금속이 환원되어 상기 다공성의 제1 금속 산화물막의 내부 공극에 상기 제2 금속의 입자가 형성된다.

[0039] 이와 같이 상기 제2 금속 입자는 제2 금속의 전구체 용액으로서 막으로 형성된 제1 금속 산화물에 도핑되기 때문에 상기 제1 금속 산화물막 내부 전체에 쉽게 고루 침투될 수 있고, 또한 고르게 분산되어 분포될 수 있다. 이를 광조사하여 형성된 제2 금속 입자 역시 상기 제1 금속 산화물막 내부 전체에 고르게 분산되어 분포하게 된다. 또한, 상기 방법에 의할 때, 형성되는 제2 금속 입자의 크기는 나노 사이즈로 입도 분포가 균일하게 형성 가능하다. 상기 방법으로 제2 금속 입자를 형성함으로써, 전술한 바와 같이 상기 광촉매재는 가시광선에 대한 활성 효율이 보다 우수할 수 있다.

[0040] 상기 제2 금속의 전구체 용액에 사용될 수 있는 제2 금속의 전구체 화합물은 광 조사에 의해 여기된 전자에 의해 제2 금속으로 환원될 수 있는 물질로서, 수용액에 용해되는 염 화합물이 제한 없이 사용될 수 있고, 구체적으로, 제2 금속의 질산염, 황산염, 염화물, 브롬화물 등이 사용될 수 있다. 예를 들어, Cu 전구체로서 $Cu(NO_3)_2$, $CuSO_4$, $CuCl_2$, CuCl 등이 있고, Pt 전구체로서 $PtCl_2$, $PtCl_4$, $PtBr_2$, H_2PtCl_6, $K_2(PtCl_4)$, $Pt(NH_3)_4Cl_2$ 등이 있고, Au의 전구체로서 AuCl, AuBr, AuI, $Au(OH)_2$, $HAuCl_4$, $KAuCl_4$, $KAuBr_4$ 등이 있고, Pd의 전구체로서 $(CH_3COO)_2Pd$, $PdCl_2$, $PdBr_2$, Pd_{I2}, $Pd(OH)_2$, $Pd(NO_3)_2$, $PdSO_4$ 등이 있다.

[0041] 상기 광조사는 구체적으로 UV를 조사하여 수행할 수 있다. 상기 광조사시 광 조사량, 광 조사 시간 등의 공정 조건을 조절하여 상기 광촉매재 내의 상기 제2 금속의 도핑량을 조절할 수 있다. 예를 들어, 제2 금속의 도핑량을 증가하기 위해서 광 조사량을 증가시키고, 광 조사 시간을 늘릴 수 있다.

[0042] 상기 광촉매재 제조 방법은 상기 공극 내부에 제2 금속 입자가 형성된 다공성의 상기 제1 금속 산화물막을 열처리하여 상기 제2 금속 입자의 적어도 일부를 산화시켜 제2 금속 산화물을 생성하는 단계를 선택적으로 더 포함할 수 있다.

[0043] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 상기 광촉매재를 포함하는 광촉매 장치를 제공한다. 상기 광촉매 장치는, 예를 들어, 공기청정, 탈취, 항균 용도의 장치로서 제조될 수 있다.

[0044] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러한 하기한 실시예는 본 발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0045] **(실시예)**

[0046] 실시예 1: Pt/TiO_2의 제조

[0047] 이소프로필알콜을 용매로 하여 티타늄 테트라이소프로폭사이드 10wt% 용액을 만든다. 이를 30분간 교반한 후 진한 질산을 소량 첨가하여 가수분해시켰다. 이 후 30분간 교반을 통해 탈수, 탈알콜시켜 TiO_2 졸을 만들었다.

[0048] 이를 스핀코터를 이용하여 보로실리케이트 글래스(borosilicate glass) 위에 코팅하고 TiO_2의 결정화를 위해

600℃에서 10분간 소성하여 165mm*165mm 크기 및 50nm 두께의 TiO_2 막을 제조하였다. 상기 TiO_2 막을 H_2PtCl_6 0.01wt% 수용액에 20W UV 램프를 사용하여 UV를 30분 정도 조사하여 Pt를 상기 TiO_2 막 내에 도핑하여 광촉매재를 제작하였다.

[0049] 비교예 1

[0050] 실시예 1에서 Pt를 도핑하기 전에 얻어진 TiO_2 다공성막과 동일한 방법으로 제조하여 광촉매재를 제조하였다.

[0051] 비교예 2

[0052] 입자 크기 40nm 수준의 TiO_2 나노 분말을 H_2PtCl_6 0.01wt% 수용액을 이용하여 1wt% 농도로 분산시켜 TiO_2 슬러리를 제조한 후 이를 교반하면서 자외선을 30분간 조사하였다. 이를 여과 또는 원심분리하여 TiO_2 입자와 여액을 분리하고 건조하여 Pt/TiO_2 분말을 얻었다. 이를 10wt% 농도로 수분산한 후 보로실리케이트 글래스 위에 50nm 두께로 스핀코팅하였다.

[0053] 실험예 1

[0054] 실시예 1 및 비교예 1 내지 2의 광촉매재에 대하여 포름알데히드 제거 성능을 평가하였다. 실시예 1 및 비교예 1 내지 2에서 제작된 광촉매재를 20L 소형 챔버 (ADTEC사 제품) 내에 설치한 후, 0.08ppm의 포름알데히드 농도를 갖는 청정 공기를 167cc/min의 유량으로 지속적으로 흘려 환기 횟수가 0.5회/hr가 되도록 하였다. 광원으로는 10W 백색형광등을 사용하였으며, 조도가 1000럭스(lux)가 되도록 설정하였다. 포름알데히드 제거율은 챔버에 들어가기 전의 농도와 챔버를 통과한 후의 농도를 측정하여 계산한 뒤 하기 표 1에 기재하였다. 농도는 DNPH (2,4-dinitrophenylhydrazine) 카트리지를 이용해 10L에 대한 양을 농축하여 고성능 액체크로마토그래피 (HPLC, Agilent사 제품)로 분석하였다.

[0055] 표 1

구분	포름알데히드 제거율
실시예 1	50%
비교예 1	0%
비교예 2	20%