

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2017/200328 A1

2017 년 11 월 23 일 (23.11.2017) WIPO | PCT

(51) 국제특허분류:

C01G 23/047 (2006.01) *B01J 35/00* (2006.01)
C09C 1/00 (2006.01) *B01J 35/02* (2006.01)
C09C 1/36 (2006.01) *C02F 1/72* (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)

EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/005193

(22) 국제출원일: 2017 년 5 월 18 일 (18.05.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2016-0060972 2016 년 5 월 18 일 (18.05.2016) KR

(71) 출원인: 성균관대학교산학협력단 (RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION SUNGKYUNKWAN UNIVERSITY) [KR/KR]; 16419 경기도 수원시 장안구 서부로 2066, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: 이효영 (LEE, Hyo Young); 16360 경기도 수원시 장안구 율전로108번길 9, Gyeonggi-do (KR). 김영민 (KIM, Young Min); 16419 경기도 수원시 장안구 서부로 2066, Gyeonggi-do (KR). 황희민 (HWANG, Hee Min); 32917 충청남도 논산시 부석면 계백로 1284, Chungcheongnam-do (KR).

(74) 대리인: 한선희 (HAHN, Sun Hee); 06735 서울시 서초구 강남대로37길 12-3, 선영빌딩 3층, 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,

(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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

규칙 4.17에 의한 선언서:

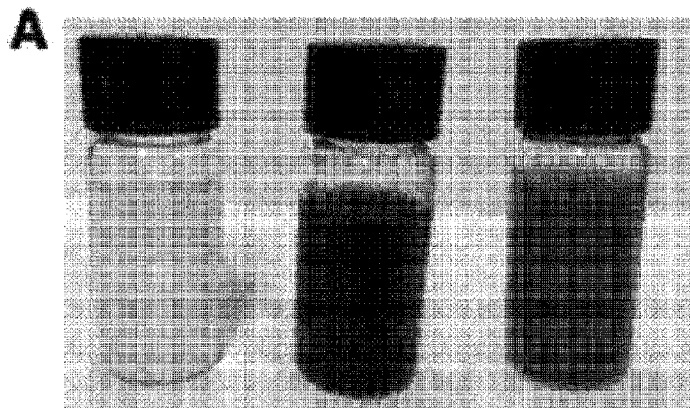
— 신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의 예외에 관한 선언 (규칙 4.17(v))

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: AMORPHOUS TiO₂ MATERIAL, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND PHOTOCATALYST COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 비결정질 TiO₂ 물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 광촉매



(57) Abstract: The present invention relates to: an amorphous TiO₂ material comprising amorphous rutile TiO₂ or a composite additionally comprising crystalline anatase TiO₂ and the amorphous rutile TiO₂; a method for preparing the amorphous TiO₂ material; and a photocatalyst comprising the amorphous TiO₂ material.

(57) 요약서: 비결정질 루타일-TiO₂, 또는 상기 비결정질 루타일-TiO₂와 함께 결정질 아나타제-TiO₂를 추가 포함하는 복합체를 포함하는, 비결정질 TiO₂ 물질, 상기 비결정질 TiO₂ 물질의 제조방법, 및 상기 비결정질 TiO₂ 물질을 포함하는 광촉매에 관한 것이다.



WO 2017/200328 A1

명세서

발명의 명칭: 비결정질 TiO₂ 물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 광촉매

기술분야

- [1] 본원은, 비결정질 루타일-TiO₂, 또는 결정질 아나타제-TiO₂ 및 비결정질 루타일-TiO₂를 포함하는 비결정질 TiO₂ 물질, 상기 비결정질 TiO₂ 물질의 제조방법, 및 상기 비결정질 TiO₂ 물질을 포함하는 광촉매에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 에너지 위기와 함께, 사람들은 환경친화적 개발을 위해 청정 에너지를 찾고 있다. 반도체계 광촉매는 공정 동안 수소를 생성할 수 있는 물의 광 감응 2 분해에 대한 가장 매력적인 후보 중 하나이다. 광촉매 중에서도, 자외선 하에서 상대적으로 높은 반응성 및 화학 안정성을 나타내는 TiO₂가 주목받고 있다. TiO₂ 나노입자는 표면 반응의 빠른 속도를 위해 넓은 표면적을 가지며, 이것은 다양한 태양-기반 청정 에너지 및 환경적 기술을 위한 광촉매로서 폭넓게 사용된다.
- [3] 태양광 하에서 TiO₂의 흡수를 극대화하기 위하여, 많은 연구에서 이미 금속, 무기 성분, 및 Ti³⁺ 종으로 도핑한 것으로 추가 도핑하여 TiO₂의 조성을 바꾸기 위해 시도했다. 도핑을 통해, TiO₂의 빛 흡수 특성이 향상되었다. 예를 들어, 질소-도핑된 TiO₂는 태양 조사에 반응하지만, 가시광 및 적외선에서의 그것의 흡수가 여전히 부족하다.
- [4] 종래의 연구에서는 다양한 방법과 반응물(reagent)로서 TiO₂의 태양광에 대한 밴드갭을 감소시키고 흡수를 증가시키기 위해 노력했다.
- [5] 한편, 2011년에, X. B Chen 등은 수소 기체로 TiO₂ 표면의 형태를 개질한 TiO₂를 최초로 환원시켰고, TiO₂의 표면상에 무질서 층을 형성했다[Xiaobo Chen, Lei Liu, Peter Y. Yu and Samuel S. Mao, "Increasing Solar Absorption for Photocatalysis with Black Hydrogenated Titanium Dioxide Nanocrystals" Science, vol. 331, no. 6018 (February 11, 2011), pp.746-750]. 빛 흡수 및 전하 분리 또한 증가되었다. 상기 방법에 따라, 수소 처리된 TiO₂에 대한 다양한 조건들이 수많은 문헌에서 공지되었다. 그러나, 초고온 하에서의 H₂ 기체의 어닐링은 공업 생산에 있어서 매우 위험하다. 따라서, 종래의 기술을 대체할 신규한 제조 방법의 연구가 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본원은, 비결정질 루타일-TiO₂, 또는 결정질 아나타제-TiO₂ 및 비결정질 루타일-TiO₂를 포함하는 비결정질 TiO₂ 물질, 상기 비결정질 TiO₂ 물질의 제조방법, 및 상기 비결정질 TiO₂ 물질을 포함하는 광촉매를 제공하고자 한다.

- [7] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

- [8] 본원의 제 1 측면은, 비결정질 루타일-TiO₂를 포함하는, 비결정질 TiO₂ 물질을 제공한다.
- [9] 본원의 제 2 측면은, 결정질 루타일-TiO₂을 포함하는 TiO₂ 물질을 환원제를 혼합하여 상기 결정질 루타일-TiO₂를 환원시켜 비결정질 루타일-TiO₂을 형성하는 것을 포함하는, 비결정질 TiO₂ 물질의 제조방법을 제공한다.
- [10] 본원의 제 3 측면은, 비결정질 루타일-TiO₂, 또는 결정질 아나타제-TiO₂ 및 비결정질 루타일-TiO₂를 포함하는, 본원의 제 1 측면에 따른 비결정질 TiO₂ 물질을 포함하는, 광촉매를 제공한다.

발명의 효과

- [11] 본원의 일 구현예에 있어서, 결정질 루타일-TiO₂를 포함하는 나노입자를 환원시켜 형성된 비결정질 루타일-TiO₂을 포함하는 비결정질 TiO₂ 물질, 또는 결정질 아나타제-TiO₂ 및 결정질 루타일-TiO₂를 포함하는 나노입자 중 상기 결정질 루타일-TiO₂만 선택적으로 환원시켜 형성된 비결정질 루타일-TiO₂과 결정질 아나타제-TiO₂를 포함하는 비결정질 TiO₂ 물질을 제공한다. 따라서, 상기 비결정질 TiO₂ 물질은 비결정질 루타일-TiO₂, 또는 비결정질 루타일-TiO₂ 및 결정질 아나타제-TiO₂를 포함한다. 여기서, 상기 비결정질 루타일-TiO₂는 비결정성을 갖는 환원된 이산화티타늄(reduced TiO₂)을 포함한다.
- [12] 본원의 일 구현예에 따르면, 결정질 루타일-TiO₂을 환원시켜 형성되는 비결정질 루타일-TiO₂는, TiO₂ 나노입자와 환원제를 혼합하여 상온 용액 공정에 의해 제조되고, 상기 환원제가 A-TiO₂(아나타제-TiO₂)를 잘 유지하면서 R-TiO₂(루타일-TiO₂)를 선택적으로 환원시킬 수 있어, 열린 구조(open structure)를 갖는 질서화된 결정질 아나타제-TiO₂ 및 무질서한 비결정질 루타일-TiO₂로의 선택적 전환이 가능하다. 상기 메커니즘은 pH 상태에 대한 R-TiO₂와 A-TiO₂ 사이에 양성자화 상수의 큰 차이에 기인될 수 있다.
- [13] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비결정질 TiO₂ 물질은 비결정질 루타일-TiO₂을 포함하여 흑색을 나타내거나, 또는 아나타제-TiO₂ 및 비결정질 루타일-TiO₂를 약 7:3의 비율로 포함하여 청색을 나타내는 것일 수 있으며, 상기 청색을 나타내는 비결정질 TiO₂ 물질은 밀접한 질서/무질서 결정을 포함하는 것일 수 있다. 또한, 상기 청색을 나타내는 비결정질 TiO₂ 복합체 물질은 수용액 전해질 중에서 신규한 질서/무질서/물 접합(order/disorder/water junction)을 형성하고, 이것은 보조촉매 없이 매우 높은 광촉매 H₂ 및 히드록시 라디칼(hydroxyl radical) 발생을 나타낼 수 있다.
- [14] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질서/무질서/물 접합을 포함하는 청색

비결정질 TiO_2 물질은, 예를 들어, 물의 광촉매적 분해 반응에 있어서, 약 0.5 wt% Pt(보조촉매)를 사용하여 약 13.89 mmol/h·g 및 어떠한 보조촉매의 사용 없이 약 3.46 mmol/h·g의 수소 생성 속도를 나타냈으며, 이것은 질서화된 결정질 아나타제- TiO_2 및 무질서화된 비결정질 루타일- TiO_2 각각에서 타입-II 밴드갭 정렬을 통해 내적으로 분리된 전자/정공 때문일 수 있고, 뿐만 아니라 잘 정의된 표면 반응, H_2 발생, 및 정공 국부화(hole localization) 때문일 수 있다. 그러므로, 혼합된-상 TiO_2 의 선택적 전환을 이용하여 청색 TiO_2 에서 태양광 흡수 및 전하 분리를 향상시키기 위한 완전히 새로운 접근이 현재까지 보고된 가장 우수한 수소 생성 광촉매를 수득할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [15] 도 1a는 본원의 일 실시예에 있어서, 6 일 동안 Li/EDA 처리한 후의 A- TiO_2 (왼쪽-흰색), R- TiO_2 (중간-흑색), 및 P-25(오른쪽-청색) 현탁액의 포토그래프이고, 도 1b는 상이한 처리 시간을 이용하여 Li/EDA-처리된 P-25 결정의 XRD 패턴(A: 아나타제 상 및 R: 루타일 상)이며, 도 1c는 P-25의 HR-TEM 이미지 및 제한시야 전자회절(selected-area electron diffraction) 패턴이며; 스케일바: 10 nm, 도 1d는 청색 P-25의 HR-TEM 이미지 및 제한시야 전자회절(selected-area electron diffraction) 패턴; 스케일바: 10 nm, 확대된 TEM 이미지는 접합 부분에서 수행된 것이고(적색 사각형: P-25, 녹색 사각형: 청색 P-25), 도 1e는 P-25(왼쪽) 및 청색 P-25 결정(오른쪽)의 개략도를 나타낸 것이다: 흑색은 환원된 R- TiO_2 의 시각적 색과 일치함.
- [16] 도 2는 본원의 일 실시예에 있어서, A- TiO_2 결정 및 6 일 동안 Li-EDA 처리된 A- TiO_2 (A6-r TiO_2)의 XRD 패턴, R- TiO_2 결정 및 6 일 동안 Li-EDA 처리된 R- TiO_2 (R6-r TiO_2)의 XRD 패턴, 및 P25(P- TiO_2) 결정 및 2 일(P2-r TiO_2), 4 일(P4-r TiO_2), 6 일(P6-r TiO_2) 동안 Li-EDA 처리된 각각의 패턴을 나타낸다. 환원된 TiO_2 복합체 물질 (P2-r TiO_2 , P4-r TiO_2 , P6-r TiO_2)의 경우 반응시간에 따라 XRD 패턴 2θ의 27.4°(110), 36.1°(101), 41.3°(111) 및 54.3°(211) 피크의 강도가 점점 감소하게 되고 사라지는 것을 발견할 수 있다. 이 피크들은 루타일 상의 것이며, 반응시간이 길어짐에 따라 환원되어 결정성의 루타일의 함유량이 줄어들고 비결정질의 루타일이 되는 것을 확인할 수 있다.
- [17] 도 3은 본원의 일 실시예에 있어서, P-25(P- TiO_2), 청색 비결정질 TiO_2 (환원된 비결정질 TiO_2 복합체 물질, P6-r TiO_2), 및 흑색 비결정질 R- TiO_2 (R6-r TiO_2)의 라만 스펙트럼을 나타낸 것이다: 상기 P-25 및 청색 P-25의 라만 스펙트럼은 149, 400, 520(a doublet), 및 637 cm^{-1} 에서 다섯 개의 분명한 밴드를 나타냈고, 이것은 아나타제의 기본적인 E_g , $B1g$, $A1g$ & $B2g$, 및 $E2g$ 모드에 속하는 반면, 루타일에 대한 448 및 612 cm^{-1} 에서 위치하는 두 개의 활성 모드($B1g$, $B2g$)가 완전히 소멸된 것으로부터 결정질 루타일이 비결정질 루타일이 환원되었음을 확인할 수 있다.
- [18] 도 4는 본원의 일 실시예에 있어서, R- TiO_2 (A), 20 시간 동안 Li-EDA 처리된

R-TiO₂(B), 및 6 일 동안 Li-EDA 처리된 흑색 루타일 TiO₂(C)의 HR-TEM 이미지이다.

- [19] 도 5는 본원의 일 실시예에 있어서, P-25 및 청색 P-25의 EDT 표면적을 나타낸 그래프이다.
- [20] 도 6은 본원의 일 실시예에 있어서, P-25(A) 및 청색 P-25(B)의 TEM 이미지이다.
- [21] 도 7a는 본원의 일 실시예에 있어서, P-25 및 청색 P-25의 Ti 2p(왼쪽) 및 O 1s(오른쪽) XPS 스펙트럼 결과이고, 도 7b는 A-TiO₂, R-TiO₂, P-25, 및 Li/EDA-처리된 물질들의 UV-vis 흡수 스펙트럼이며, 도 7c는 A-TiO₂, R-TiO₂, 및 Li/EDA-처리된 물질들의 가전자대 XPS 스펙트럼, 도 7d는 도 7b와 도 7c를 조합함으로써 형성된 계산된 밴드갭 다이어그램(왼쪽: A-TiO₂/R-TiO₂, 오른쪽: Li/EDA-처리된 A-TiO₂/흑색 R-TiO₂)이고, 도 7e는 PBE+ U 접근법을 이용하여 계산된 본래의 및 환원된 TiO₂ 표면에서 전자적 구조의 비교(U = Ti의 3d 오비탈에 대한 3.2 eV)를 나타낸 것이다: 밴드 정렬 및 결합 상태의 자세한 검토를 위한 확대된 이미지는 오른쪽에 나타내었고, 어두운 부분은 각각 다형체(polymorph)에서 전도대 및 가전자대를 나타냄, 각각의 구조에서 에너지 값은 내부 Ti 3p 오비탈 준위를 비교하여 정렬되었고, 기준으로서 진공 에너지 준위에 대하여 나타냄.
- [22] 도 8a는 본원의 일 실시예에 있어서, P25 TiO₂(P-TiO₂) 및 Li-EDA 처리된 P6-rTiO₂의 Ti 2p의 XPS 스펙트럼이고, 도 8b는 O 1s의 XPS 스펙트럼이며, 도 8c는 단독의 결정상을 가진 루타일 TiO₂(R-TiO₂) 및 Li-EDA 처리된 R6-rTiO₂의 Ti 2p XPS 스펙트럼이며, 및 도 8d는 원래의 아나타제 TiO₂(A-TiO₂) 및 Li-EDA 처리된 A6-rTiO₂의 Ti 2p XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- [23] 도 9는 본원의 일 실시예에 있어서, 루타일 TiO₂ 및 흑색 R-TiO₂(A)와 원래의 아나타제 TiO₂ 및 Li-EDA 처리된 A-TiO₂(B)의 O 1s XPS 스펙트럼을 비교하여 나타낸 것이다.
- [24] 도 10은 본원의 일 실시예에 있어서, 표시된 지점에서 취득된 TEM 이미지 및 그에 상응하는 EELS 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- [25] 도 11은 본원의 일 실시예에 있어서, 변형된 쿠벨카-몽크(Kubelka-Munk) 함수 대 빛 에너지의 그래프로 P25 TiO₂(P-TiO₂), 루타일 TiO₂(R-TiO₂), 아나타제TiO₂(A-TiO₂) 및 각각의 샘플에 Li-EDA 처리된 rTiO₂들(P6-rTiO₂, R6-rTiO₂, A6-rTiO₂)이다.
- [26] 도 12는 본원의 일 실시예에 있어서, 1 kHz 주파수에서 측정된 A-TiO₂ 및 RTiO₂의 Mott-Schottky 그래프이다.
- [27] 도 13a는 본원의 일 실시예에 있어서, Li-EDA 처리된 아나타제 TiO₂(A6-rTiO₂)의 완전한 XPS 스펙트럼이고, 도 13b는 Li-EDA 처리된 루타일 TiO₂(R6-rTiO₂)의 완전한 XPS 스펙트럼이며, 도 13c는 Li-EDA 처리된 P25 TiO₂(P6-rTiO₂)의 완전한 XPS 스펙트럼이고, 및 도 13d는 청색 P-25(P6-rTiO₂)의 Li 1s 및 Cl의 스펙트럼의

디콘볼루션을 나타낸 것이다.

- [28] 도 14는 본원의 일 실시예에 있어서, 흑색 TiO₂의 ¹H 고체 NMR 스펙트럼이다.
- [29] 도 15는 본원의 일 실시예에 있어서, (A) 태양광 스펙트럼 방사(AM 1.5G, 100 mW/cm²) 및 (B) 상기 태양광 스펙트럼 방사로부터 전환된 광자 흐름을 나타낸 것이다.
- [30] 도 16은 본원의 일 실시예에 있어서, UV(자외선) 빛 및 태양광을 이용하여 물속에서 히드록시 라디칼(hydroxyl radical)을 발생시키는 전자 스핀 공명(electron spin resonance, ESR) 분석 결과 그래프를 나타낸 것이다.
- [31] 도 17a는 본원의 일 실시예에 있어서, 루타일 TiO₂ 및 Li-EDA 처리된 루타일 TiO₂의 O 1s XPS 스펙트럼이고, 도 17b는 아나타제 TiO₂ 및 Li-EDA 처리된 아나타제 TiO₂의 O 1s XPS 스펙트럼이며, 도 17c는 P25 TiO₂ 및 Li-EDA 처리된 P25 TiO₂의 O 1s XPS 스펙트럼에 대한 것이다.
- [32] 도 18은 환원된 청색의 P25 TiO₂에 대한 투과전자현미경 에너지손실전자에 대한 맵핑 그래프이다.
- [33] 도 19는 청색의 P25 TiO₂의 낮은 에너지 손실 그래프이다.
- [34] 도 20은 청색의 P25 TiO₂ 샘플의 투과전자현미경 에너지손실전자 데이터의 가장자리 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [35] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [36] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 “연결”되어 있다고 할 때, 이는 “직접적으로 연결”되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 “전기적으로 연결”되어 있는 경우도 포함한다.
- [37] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 “상에” 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [38] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 “포함”한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “약”, “실질적으로” 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원

명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~(하는) 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.

- [39] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 “이들의 조합(들)”의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [40] 본원 명세서 전체에서, “A 및-또는 B”의 기재는 “A 또는 B, 또는 A 및 B”를 의미한다.
- [41] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되지 않을 수 있다.
- [42] 본원의 제 1 측면은, 비결정질 루타일-TiO₂를 포함하는, 비결정질 TiO₂ 물질을 제공한다.
- [43] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비결정질 루타일-TiO₂는 결정질 루타일-TiO₂의 선택적 환원에 의해 형성된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [44] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비결정질 TiO₂ 물질은 흑색의 나노입자 형태를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [45] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비결정질 TiO₂ 물질은 상기 비결정질 루타일-TiO₂와 함께 결정질 아나타제-TiO₂를 추가 포함하는 복합체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 이 경우, 상기 비결정질 루타일-TiO₂와 함께 결정질 아나타제-TiO₂를 추가 포함하는 복합체를 포함하는 상기 비결정질 TiO₂ 물질은 청색의 나노입자 형태를 가진다.
- [46] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비결정질 루타일-TiO₂는 결정질 루타일-TiO₂이 환원되어 형성되는 무질서한 루타일 상(disordered reduced rutile phase)을 갖는 것이다.
- [47] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비결정질 TiO₂ 물질은, 결정질 루타일-TiO₂를 환원시켜 형성되는 상기 비결정질의 환원된 루타일-TiO₂를 포함하여 흑색을 나타내거나; 또는, 상기 비결정질 TiO₂ 물질은, 결정질 루타일-TiO₂와 결정질 아나타제-TiO₂를 포함하는 TiO₂ 나노입자에서 상기 결정질 루타일-TiO₂만 선택적으로 환원되어 형성된 상기 비결정질의 흑색의 환원된 루타일-TiO₂와 결정질 아나타제-TiO₂를 함께 포함하여 청색을 나타내며, 열린 구조(open structure)를 갖는 질서화된 결정질 아나타제-TiO₂ 및 무질서한 비결정질 루타일-TiO₂로의 상 선택적 전환이 가능하다.
- [48] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비결정질 TiO₂ 물질은 상기 결정질 아나타제-TiO₂ 및 상기 환원된 비결정질 루타일-TiO₂를 포함하는 나노입자를 포함하여 청색을 나타내는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 비결정질 TiO₂ 물질은 70% 결정질 아나타제-TiO₂ 및 30% 결정질 루타일-TiO₂를 포함하는 TiO₂ 나노입자 중 상기 결정질 루타일-TiO₂만 선택적으로 환원되어 형성될 수 있으며, 이 경우 청색을 나타내는 것일 수 있다.

이와 관련하여, 상기 비결정질 TiO_2 물질은 상기 선택적 환원에 의해 루타일- TiO_2 만 환원시키는 것이며, 상기 환원된 비결정질 루타일- TiO_2 는 흑색 TiO_2 로 변환되고, 환원되지 않은 결정질 아나타제- TiO_2 가 백색을 나타냄에 따라 아나타제- TiO_2 및 환원된 비결정질 루타일- TiO_2 를 포함하는 복합체 물질은 청색을 나타내는 것일 수 있다. 이 때, 상기 비결정질 TiO_2 물질에 있어서 상기 결정질 아나타제- TiO_2 및 상기 환원된 비결정질 루타일- TiO_2 의 비율은 7:1 내지 3, 또는 7 내지 10:3인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 비결정질 TiO_2 물질에 있어서 상기 결정질 아나타제- TiO_2 및 상기 환원된 비결정질 루타일- TiO_2 의 비율은 7:3인 것일 수 있다.

- [49] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 환원된 비결정질 루타일- TiO_2 는 무질서한 환원된 루타일 상(disordered reduced rutile phase)을 갖는 비결정성을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [50] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 청색을 나타내는 비결정질 TiO_2 물질은 질서화된 아나타제 상 및 환원되어 무질서한 루타일 상(disordered reduced rutile phase)을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 청색을 나타내는 비결정질 TiO_2 물질은 변함없는 (101) 면의 A- TiO_2 뿐만 아니라, 무질서한 성분을 갖는 R- TiO_2 를 포함하며, 상기 A- TiO_2 및 R- TiO_2 의 뚜렷한 접합(junction)을 나타낸다.
- [51] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비결정질 루타일- TiO_2 는 결정질 루타일- TiO_2 의 X-선 회절 패턴의 피크들 중 (110), (101), (111) 및 (211) 피크들의 강도가 감소되거나 상기 피크들을 나타내지 않는 것이다. 예를 들어, 상기 비결정질 루타일- TiO_2 는 결정질 루타일- TiO_2 의 X-선 회절 패턴의 피크들 중 (110), (101), (111) 및 (211) 피크들의 강도가 80% 이상, 85% 이상, 90% 이상, 95% 이상, 97% 이상, 또는 99% 이상 감소되거나 상기 피크들을 나타내지 않는 것이다.
- [52] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비결정질 루타일- TiO_2 는 결정질 루타일- TiO_2 의 라만 스펙트럼의 $B1g$, 및 $B2g$ 밴드의 강도가 감소되거나 상기 밴드들을 나타내지 않는 것이다. 예를 들어, 상기 비결정질 루타일- TiO_2 는 결정질 루타일- TiO_2 의 라만 스펙트럼의 $B1g$, 및 $B2g$ 밴드의 강도가 80% 이상, 85% 이상, 90% 이상, 95% 이상, 97% 이상, 또는 99% 이상 감소되거나 상기 밴드들을 나타내지 않는 것이다.
- [53] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비결정질 루타일- TiO_2 는 -OH 기를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.
- [54] 본원의 제 2 측면은, 결정질 루타일- TiO_2 을 포함하는 TiO_2 물질을 환원제를 혼합하여 상기 결정질 루타일- TiO_2 를 환원시켜 비결정질 루타일- TiO_2 을 형성하는 것을 포함하는, 비결정질 TiO_2 물질의 제조 방법을 제공한다.
- [55] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 결정질 루타일- TiO_2 을 포함하는 TiO_2 물질은 나노입자 형태를 가지는 것일 수 있다.

- [56] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비결정질 TiO_2 물질은 상기 비결정질 루타일- TiO_2 를 포함하는 흑색의 나노입자 형태를 가지는 것일 수 있다.
- [57] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 결정질 루타일- TiO_2 을 포함하는 TiO_2 물질은 결정질 아나타제- TiO_2 를 추가 포함하는 나노입자 형태를 가지는 것이고, 상기 환원제를 혼합하여 상기 결정질 루타일- TiO_2 만이 선택적으로 환원되어 상기 비결정질 루타일- TiO_2 가 형성되는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 비결정질 TiO_2 물질은 상기 비결정질 루타일- TiO_2 및 상기 결정질 아나타제- TiO_2 를 포함하는 청색의 나노입자 형태를 가지는 것일 수 있다.
- [58] 본원의 일 구현예에 있어서, 밀접한 질서/무질서 결정을 포함하는 청색 TiO_2 나노입자로 변환된 아나타제 상 및 루타일 상을 가지는 TiO_2 나노입자를 제조할 수 있으며, 본원의 일 구현예에 따른 비결정질 TiO_2 물질은, TiO_2 나노입자와 환원제를 혼합하여 상온 용액 공정에 의해 제조되고, 상기 환원제가 A- TiO_2 (아나타제- TiO_2)를 잘 유지하면서 R- TiO_2 (루타일- TiO_2)를 선택적으로 공격할 수 있어, 열린 구조(open structure)를 갖는 질서화된 아나타제 TiO_2 및 무질서한 루타일 TiO_2 로의 상 선택적 전환이 가능하다. 상기 메커니즘은 pH 상태에 대한 R- TiO_2 와 A- TiO_2 사이에 양성자화 상수의 큰 차이에 기인될 수 있다.
- [59] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 환원제는 알칼리 금속 및 염기성 유기 용매를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 알칼리 금속은 Li, Na, K, Rb, 또는 Cs 등을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 염기성 유기 용매는 알킬아민, 디알킬아민, 사이클릭알킬아민, 또는 디사이클릭알킬아민을 포함할 수 있으며, 예를 들어, 상기 알킬은 탄소수 1 내지 10, 탄소수 1 내지 8, 탄소수 1 내지 6, 또는 탄소수 1 내지 4의 선형 또는 분지형 알킬일 수 있고, 상기 사이클릭알킬기는 탄소수 3 내지 10, 탄소수 3 내지 8, 또는 탄소수 3 내지 6일 수 있다. 예를 들어, 상기 염기성 유기 용매는 이소프로필아민, 비스(이소프로필)아민, 디에틸아민, 디사이클로헥실아민, 에틸렌디아민, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [60] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 환원제는 알칼리 금속을 염기성 유기 용매에 용해시킨 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [61] 예를 들어, 상기 환원제는 Li/EDA(lithium in ethylenediamine)과 같이 알칼리 금속, 및 아민류 포함하는 염기성 유기 용매를 포함하는 것일 수 있으며, 이 경우, 상기 Li/EDA는 금속성 Li 호일(foil)을 에틸렌디아민에 용해시킨 것을 포함하는 것일 수 있다.
- [62] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 환원은 밀폐 및 무수의 상태에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [63] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 환원은 상온에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [64] 본원의 제 3 측면은, 비결정질 루타일- TiO_2 , 또는 결정질 아나타제- TiO_2 및

비결정질 루타일-TiO₂를 포함하는, 본원의 제 1 측면에 따른 비결정질 TiO₂ 물질을 포함하는, 광촉매를 제공한다.

- [65] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광촉매는 물의 광촉매적 분해 활성을 나타내는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [66] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광촉매는, 상기 비결정질 루타일-TiO₂를 포함하는 흑색의 나노입자 형태를 가지는 상기 비결정질 TiO₂ 물질을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [67] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광촉매는, 상기 비결정질 루타일-TiO₂ 및 상기 결정질 아나타제-TiO₂를 포함하는 청색의 나노입자 형태를 가지는 상기 비결정질 TiO₂ 물질을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [68] 본원의 일 구현예에 있어서, 밀접한 질서/무질서 결정을 포함하는 청색 TiO₂ 나노입자로 변환된 아나타제 상 및 루타일 상을 가지는 TiO₂ 나노입자를 제조할 수 있으며, 상기 청색 TiO₂ 나노입자는 수용액 전해질 중에서 신규한 질서/무질서/물 접합(order/disorder/water junction)을 형성하고, 이것은 보조촉매 없이 매우 높은 광촉매 H₂ 및 히드록시 라디칼(hydroxyl radical) 발생을 나타낼 수 있다.
- [69] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질서/무질서/물 접합을 포함하는 청색 TiO₂는, 예를 들어, 약 0.5 wt% Pt(보조촉매)를 사용하여 약 13.89 mmol/h·g 및 어떠한 보조촉매의 사용 없이 약 3.46 mmol/h·g의 수소 생성 속도를 나타냈으며, 이것은 질서화된 아나타제 TiO₂ 및 무질서화된 루타일 TiO₂ 각각에서 타입-II 밴드갭 정렬을 통해 내적으로 분리된 전자/정공 때문일 수 있고, 뿐만 아니라 잘 정의된 표면 반응, H₂ 발생, 및 정공 국부화(hole localization) 때문일 수 있다.
- [70] 그러므로, 혼합된-상 TiO₂의 선택적 전환을 이용하여 청색 TiO₂에서 태양광 흡수 및 전하 분리를 향상시키기 위한 완전히 새로운 접근이 현재까지 보고된 가장 우수한 수소 생성 광촉매를 수득할 수 있다.
- [71] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광촉매는 상기 환원된 비결정질 루타일-TiO₂를 포함하는 나노입자를 포함하여 흑색을 나타내는 환원된 비결정질 TiO₂ 복합체 물질을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [72] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 환원된 비결정질 TiO₂ 복합체 물질은 부분적으로 환원된 비결정질 루타일 TiO₂를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [73] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광촉매는 상기 아나타제-TiO₂ 및 상기 환원된 비결정질 루타일-TiO₂를 포함하는 나노입자를 포함하여 청색을 나타내는 상기 환원된 비결정질 TiO₂ 복합체 물질을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [74] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 환원된 비결정질 TiO₂ 복합체 물질은 상기 부분적 환원에 의해 결정질 루타일-TiO₂만 환원시키는 것이며, 상기 환원된 비결정질 루타일-TiO₂는 흑색 TiO₂로 변환되고, 환원되지 않은 아나타제-TiO₂가

백색을 나타냄에 따라 아나타제-TiO₂ 및 환원된 비결정질 루타일-TiO₂를 포함하는 복합체 물질은 청색을 나타내는 것일 수 있다. 이 때, 상기 비결정질 TiO₂ 물질에 있어서 상기 결정질 아나타제-TiO₂ 및 상기 환원된 비결정질 루타일-TiO₂의 비율은 7 : 1 내지 3, 또는 7 내지 10 : 3인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[75] 예를 들어, 상기 비결정질 TiO₂ 물질에 있어서 상기 결정질 아나타제-TiO₂ 및 상기 환원된 비결정질 루타일-TiO₂의 비율은 7 : 3 인 것일 수 있다.

[76] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 청색 TiO₂ 나노입자는 질서화된 아나타제 상 및 무질서한 환원된 비결정질 루타일 상(disordered reduced rutile phase)을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 청색 TiO₂는 변함없는 (101) 면의 아나타제-TiO₂ 뿐만 아니라, 무질서한 성분을 갖는 비결정질 루타일-TiO₂도 나타내며, 상기 아나타제-TiO₂ 및 비결정질 루타일-TiO₂의 뚜렷한 접합(junction)을 나타낸다.

[77] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 청색 TiO₂ 나노입자는 수용액 전해질 중에서 신규한 질서/무질서/물 접합(order/disorder/water junction)을 형성하고, 이것을 광촉매로서 사용하여 보조촉매 없이 매우 높은 광촉매 H₂ 발생을 나타낼 수 있다.

[78] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질서/무질서/물 접합을 갖는 청색 TiO₂ 나노입자는 아나타제-TiO₂ 및 루타일-TiO₂의 계면에서 형성된 타입-II 밴드 정렬(type-II band alignment) 때문에 우수한 전하 분리 효율을 가지고, 전하 재결합을 억제함으로써 전자 손실을 방지할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[79] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 타입-II 밴드 정렬(type-II band alignment)은, 효율적인 광촉매를 결정짓는 중요 요인인 전자와 정공의 분리 및 이동에 있어서, 전도대(conduction band)와 가전자대(valence band)의 3 가지의 밴드 정렬 타입 중 전자와 정공의 빠른 이동과 분리가 가능한 밴드 정렬 타입을 의미한다.

[80] 종래의 코어/셸 나노구조를 갖는 흑색 TiO₂로부터 광발생된 전자는 물과 접촉하기 위해 터널링(tunneling) 공정을 통하여 질서화된 코어에서 무질서된 셸로 이동해야만 한다. 그 결과, 무질서화된 TiO₂ 셸과 물 사이의 단일-상 계면은 상기 셸 표면 상에 전자 수용체(예를 들어, Pt)가 없을 때 전하 재결합의 가능성이 증가한다. 반면, 본원의 일 구현예에 따른 상기 비결정질 TiO₂ 물질을 포함하는 나노입자는, 질서/무질서/물 접합을 가짐으로써 산화 및 환원 공정을 위한 산화환원 사이트(redox site)를 효율적으로 분리하고, 상기 현상은 TiO₂로부터 보조효소 없이 고효율 H₂ 생성을 실현하기 위해 중요한 표면 엔지니어링 기술로 간주될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[81] 이하, 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이에 제한되지 않을 수

있다.

[82]

[83] [실시예]

[84] <결정질 아나타제-비결정질 루타일 상을 함유하는 비결정질 TiO_2 복합체 및 광촉매의 제조, 및 분석>

[85] 14 mg 금속성 Li 호일(foil)은 1 mmol/mL 용매화된 전자 용액을 형성하기 위하여 20 mL 에탄디아민에서 용해되었다. 200 mg 건조된 TiO_2 나노결정(아나타제, 크기: ~25 nm, 루타일, 크기: ~140 nm, P-25, 크기: 20~40 nm)이 상기 용액에 첨가되었고, 6 일 동안 교반되었다(주의: 상기 반응은 밀폐되고 무수의 상태에서 수행되는 것이 필요함). 충분한 반응 후, 1 mol/L HCl이 초과 전자를 퀀치(quench)하고 Li염을 형성하기 위해서 상기 혼합물에 천천히 적하되었다. 최종적으로, 상기 수득된 복합체는 탈이온수에 여러 번 세척되었고, 진공 오븐에서 상온에서 건조되었다.

[86] Pt가 로딩된 광촉매는 광-증착 방법에 의해 수득되었다. 상기 광촉매 H_2 생성 실험은 100 mL Pyrex 둥근-바닥 플라스크에서 수행되었고, 그 입구는 실리콘 고무 셉텀에 의하여 밀봉되었고, 주위 온도 및 대기 압력에서 수행되었다.

[87] 필터링된 450 W 제논 램프를 구비한 태양광 시뮬레이터(Oriel Sol 3A, class AAA)가 광 소스로서 사용되었고, 100 mW/cm²의 1 태양광 강도를 생성하기 위하여 Si 기준 셀(VLSI standards, Oriel P/N 91150 V)을 사용하여 적절한 조정이 수행되었다. 전형적인 실험에서, 20 mg 광촉매가 35 mL 물과 35 mL 메탄올의 혼합물에 분산되었다. 상기 현탁액은 용해된 산소를 거의 제거하기 위해 질소로 버블링되었다. 상기 광촉매 반응 과정 동안, 상기 현탁액은 균일한 방사(irradiation)를 확보하기 위해 지속적으로 교반되었다. 상기 생성된 샘플 1 mL는 밀봉된 유리 주사기를 이용하여 수집되었고, 수소와 산소 함량이 가스 크로마토그래피에 의해 분석되었다(Agilent technologies 7890A GC system, USA). H_2 생성 속도/cm²를 측정하기 위하여, 상기 반응기는 0.5 cm 두께의 흑색 폼(foam)을 사용하여 1 cm² 면적을 덮었다.

[88] 시간-상관 단광자 계수법(time-correlated single-photon counting, TCSPC)은 여기자(exiton) 수명을 측정하기 위해 수행되었다(전하 분해 효율). ~150 fs 펄스 너비 및 76 MHz 반복속도를 이용하여 조정할 수 있는 Ti: 사파이어 레이저(Mira900, Coherent)의 2 차 하모닉(SHG = 375 nm)이 여기 소스로서 사용되었다. PL 발광은 광 수집(collection optic) 및 단색화장치(monochromater)(SP-2150i, Acton)를 이용함으로써 분석되었다. MCP-PMT(R3809U-59, Hamamatsu)를 구비한 TCSPC 모듈(PicoHarp, PicoQuant)은 초고속 검출을 위해 사용되었다. 상기 전체 기기 반응 작동(IRF)은 130 ps 미만이었으며, 순간 시간 분해는 10 ps 미만이었다. 실제 형광발광 감소 및 IRF의 디콘볼루션(deconvolution)은 각각의 지수 감소와 연관된 시간 상수를 추정하기 위하여 피팅(fitting) 소프트웨어를 이용함으로써 수행되었다(FlouFit,

PicoQuant). 모든 측정은 20 K에서 진공하에서 수행되었다.

- [89] 저온 광발광(fs-PL)은 광전 증폭관(photomultiplier tube)(PD-174, Acton)과 연결된 광 수집 및 단색화장치(SP-2150i, Acton)를 이용함으로써 측정되었다.

[90]

[91] <분석 결과>

- [92] 색 및 결정의 상(phase) 변화는 A-TiO₂(대략 20 nm), R-TiO₂(대략 140 nm), 및 P-25(20~40 nm)를 Li-EDA 용액으로 처리함으로써 처음으로 관찰되었다. 도 1a에 나타낸 바와 같이, A-TiO₂는 변화되지 않은 백색(왼쪽) 및 X-선 회절(XRD) 패턴(도 2)을 나타내었고, 반면, 백색 결정질 R-TiO₂는 흑색 비결정질 TiO₂로 완전히 환원 변환되었으며(중간, 도 1a), 이것의 원래 XRD 피크는 Li-EDA 처리된 P25 TiO₂(R6-rTiO₂)에서는 거의 사라졌다(도 2). 흥미롭게도, 상기 P-25의 색은 청색으로 바뀌었다. 상기 중간 색은 백색 및 흑색의 혼합의 결과인 것으로 사료된다. 도 1b는 Li/EDA 용액 처리 시간에 따른 P-25의 XRD 패턴을 나타낸 것으로서, 6 일 처리 후에 상기 아나타제 피크에서 눈의 띄는 변화는 없었으나, 결정질 루타일 피크가 거의 완전히 사라지는 것을 관찰하였다. 라만 스펙트럼은 상기 Li-EDA 용액 처리에 의해 유도된 R-TiO₂의 구조적 변화를 추가로 나타내었다(도 3).

- [93] 고분해능 투과전자현미경(HR-TEM) 이미지 및 샘플의 제한시야 전자회절(selected-area electron diffraction)에 의해 나타낸 바와 같이(도 4), 흑색 R-TiO₂의 원자 배열은 매우 무질서하고, 심지어 나노도메인(nanodomain)의 단범위 질서(shortrange ordering)도 뚜렷하게 관찰되지 않는다. 순수한 P-25 결정의 HR-TEM 이미지는 잘-정렬된 아나타제-루타일 계면을 뚜렷하게 나타내었고, 여기에서 상기 TiO₂의 격자 간격은 A-TiO₂의 (101) 면에 대해 0.352 nm 및 R-TiO₂의 (110) 면에 대해 0.32nm였다(도 1c). 극명하게 대조적으로, 청색 P-25의 HR-TEM 이미지는 변함없는(101) 면의 아나타제 뿐만 아니라 무질서한 성분을 갖는 뚜렷한 접합(junction)을 나타내었다(도 1d). 상기 용액-처리된 P-25(청색 P-25)의 무질서한 부분의 제한시야 전자회절 스펙트럼은 흑색 R-TiO₂의 스펙트럼과 유사하였고, 따라서 무질서한 R-TiO₂ 부분으로서 합리적으로 지정될 수 있다. 명백한 결정 경계(grain boundary)는 확대된 HR-TEM에 의해 확인될 수 있는데(적색 및 녹색 사각형), 이것은 명확한 계면이 유지됨을 나타낸다. 상기 P-25 나노입자의 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 값은 47.9 m²/g이었고, 상기 청색 P-25 나노입자는 53.1 m²/g로 증가되었다; 상기 약간의 증가는 루타일의 텍스처(texture) 변화에 기인될 수 있다(도 5). P-25 및 청색 P-25의 저분해능 TEM 이미지는 입자 크기 분포에서 변화가 없다는 것을 나타냈다(도 6). 상기 청색 P-25에서 아나타제 및 무질서한 무정형 비결정질 상으로 형성된 제안된 헤테로접합(hetero junction)은 도식화하여 도 1e에 나타내었다. 상기 용액 처리 후 수득된 단일 P-25 입자가 물에 분산될 때, 본 연구원들은 질서/무질서/물 접합의 형성을 알 수 있었다.

- [94] 도 18은 환원된 청색의 P25 TiO_2 에 대한 TEM EELS에 대한 맵핑 그래프이다. Ti의 외각전자구름에서 나오는 파장을 측정하여 Ti원소와 O원소를 보아 TiO_2 임을 확인하였다.
- [95] 도 19는 청색의 P25 TiO_2 의 Low-loss 그래프로서, 표면과 중심부에 대한 결정구조 차이로 O그룹의 차이를 확인하였다. 위 그래프 결과 표면에서 좀더 많은 산소결핍(Oxygen vacancy)이 나타나고, 이는 Ti^{3+} 가 좀 더 형성됨을 의미한다.
- [96] 도 20은 청색의 P25 TiO_2 샘플의 TEM EELS 데이터의 edge 그래프이다. Ti의 L 전자각 비교시 C 피크가 표면에서 좀더 낮고 이는 결핍(vacancy)를 의미한다. 또한 O그룹의 K 전자각 비교시 534 부분의 산소결핍(Oxygen vacancy) 피크가 증가함을 볼 수 있다.
- [97] 도 7a(왼쪽)에서, 청색 P-25의 Ti 2p X-선 광전자 분광분석(XPS)은 Ti 2p_{3/2} 피크의 디콘볼루션(deconvolution)에서 456.6 eV에서 작은 피크를 나타냈다; 상기 피크는 상기 TiO_2 표면 상에서 환원된 전하 상태(Ti^{3+})의 Ti 이온과 관련있다. 대응하여, O 1s XPS 스펙트럼에서(도 9의 A), 증가된 표면 OH (OOH) 종(species)은 531 ± 0.2 eV에서 관찰되었다. 도 9에 의해 확인된 바와 같이, 용액 처리 후 상기 P-25에서 증가된 OH 종은 P-25의 환원된 루타일 상 때문일 수 있다. 도 17a와 같이 청색의 TiO_2 의 경우 Li-EDA 처리후 OH 그룹이 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이는 Li-EDA 처리에 의해서 루타일의 Ti-O-Ti 결합이 Ti-OH로 치환된 현상을 설명하는 것이다. 즉, 결정질 루타일과 비결정질 루타일의 O1s XPS 피크 분석 결과, 532 eV에서 Li-EDA 처리된 비결정질 루타일의 OH 피크가 크게 증가되는 것을 볼 수 있었다(도 17a). XPS 그래프의 OH 그룹 (532 eV)의 세기는 생성된 OH 그룹의 양과 비례하여 나타나는 것을 확인할 수 있다. 즉, 루타일을 20% 정도만을 포함하는 P25의 Li-FDA 처리 결과, OH 그룹을 나타내는 532 eV에서의 강도가 Ti-O-Ti 결합 1 기준 0.2 정도의 세기를 보였고(도 17c), 비결정질 루타일은 1에 가까운 세기를 보였다(도 17a).
- [98] 상기 환원된 R- TiO_2 에서 산소 결함(vacancies)의 형성은 전자 에너지 손실 분광분석(EELS) 기술에 의해 추가도 분석되었다(도 10). 도 10에 나타난 바와 같이, 직사각형 영역에서 상기 Ti-L 및 O-K의 EELS는 산소가 "1-2"로 표시된 지점과 비교하여 "1-1"로 표시된 지점에서 부족한 것으로 나타났으며, 상기 EELS 결과는 XPS 분석에 따라 산소 결핍이 R- TiO_2 에서 선택적으로 발생하는 것을 분명하게 나타냈다.
- [99] Li/EDA 처리 후 전자적 구조 변화의 특징은 가전자대(VB) XPS와 조합하여 UV-vis 흡수 스펙트럼에 의해 측정되었다. 도 8b에서, UV-vis 흡수 스펙트럼은 흑색 R- TiO_2 가 800 nm 보다 더 긴 파장에서 강하고 넓은 배경 흡수를 나타내는 반면, 처리 전후의 A- TiO_2 의 스펙트럼들에서 눈에 띄는 변화는 없었다. 다양한 TiO_2 샘플에 대한 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$ 의 Tauc 플롯은 순수한(fresh) 아나타제 및 루타일의 간접 밴드갭 에너지들이 각각 대략 3.15 eV 및 3.0 eV임을 나타냈다(도

11). 그러나, 흑색 루타일 나노결정의 광학적 흡수의 온셋(onset)은 대략 1.0 eV까지 감소되었고, 이것은 전형적인 흑색 TiO₂의 값에 필적한다. 예상된 것처럼, 청색 P-25는 가시광 범위에서 강한 흡수능을 나타냈을 뿐만 아니라 가시광 범위에 대한 흡수에서 명백한 적색 이동(대략 430 nm)을 나타내었다. 상기 VB XPS 스펙트럼은 A-TiO₂ 및 RTiO₂의 VB 최대값이 각각 2.38 eV 및 2.18 eV인 것을 나타내었고, 반면, 흑색 RTiO₂는 1.42 eV에서 주요 흡수 온셋을 나타내었으며, 뿐만 아니라, 밴드 테일(tail)이 대략 -0.04 eV의 진공 자외선(UV)쪽으로 향하는 것과 관련이 있는 최대 에너지의 청색 이동을 나타내었다(도 7c). 그러므로, 도 7d에 나타낸 바와 같이, 상기 밴드갭 다이어그램은 UV-vis 흡수와 상기 VB XPS 스펙트럼을 조합함으로써 만들 수 있고, 이것은 타입-II 밴드 정렬을 나타낸다. 도 12에 나타낸 바와 같이, 밴드갭 구조를 결정하기 위하여, 상기 A-TiO₂ 및 R-TiO₂의 플랫 밴드 포텐셜(E_{fb})은 Mott-Schottky 플롯을 이용하여 측정됐다. A-TiO₂ 및 R-TiO₂의 E_{fb}는 각각 0.715 및 0.445 V vs. RHE(가역 수소 전극: reversible hydrogen electrode)이었고, 이것은 R-TiO₂의 전도대(CB) 상태가 A-TiO₂ 보다 더 높은 0.27 eV라는 것을 의미한다. 본원의 VB XPS 결과 및 밴드갭 값에 따르면, 상기 수득된 A-TiO₂와 R-TiO₂ 사이의 CB 상태의 차이는 0.18 eV이다. 이것은 대략 0.08 eV 과소 평가된 것으로서 고려될 수 있다. 상기 발견은 시뮬레이션 결과와 매우 일치한다(도 7e). 도 13에 나타낸 바와 같이, Li-EDA 처리한 각각의 TiO₂ 샘플들의 Li원소나 Cl원소 불순물은 잔존하지 않았다. 54.9 eV에서 결합 에너지는 LiOH에 해당되고, 반면에 54.9 eV 보다 높은 다른 피크들은 일부 전자 끄는 기(electron withdrawing group) 때문이다.

[100] EDA 초염기가 루타일 TiO₂ 안정성을 약화시키는 높은 pH 상태를 제공하여, 이것은 루타일의 Gibbs 자유에너지가 현저히 향상됨을 의미한다. 킬레이트 금속성 Li에 의해 유도된 강한 환원제와 반응될 때, 루타일 TiO₂에서 Ti-O의 더 낮은 결합 에너지가 분해될 수 있다. 상기 무질서화된 TiO₂에서 불포화된 결합은 양성자에 대한 높은 친화력을 야기한다. 그러므로, 희석된 HCl을 이용하여 세척된 경우, 상기 양성자는 무질서화된 TiO₂로 도입되어 Ti-H 또는 Ti-OH 결합을 형성한다.

[101] 1) $\text{O-Ti-O-Ti-O-Ti-O} + e^- \rightarrow \dots\text{O-Ti} + \text{O-Ti-O-Ti-O}\dots$

[102] 2) $\dots\text{O-Ti} + \text{O-Ti-O-Ti-O}\dots + \text{H} \rightarrow \dots\text{O-Ti-H} + \text{HO-Ti-O-Ti-O}\dots$

[103] 본 발명자들은 Li 1s XPS를 수집함으로써 무질서한 R-TiO₂ 격자에서 Li 중 잔여물의 가능성을 추가로 제외했다. 본원에서, 흑색 R-TiO₂는 밴드갭의 상당한 축소(narrowing)을 나타냈으며, 이것은, ¹H 고체-상태 핵자기공명(NMR)에 의해 확인된 것처럼, R-TiO₂의 양성자화의 원인인 되는 것으로 추측된다(도 14).

[104] 도 15는 본 실시예에 있어서, (a) 태양광 스펙트럼 방사(AM 1.5G, 100 mW/cm²) 및 (b) 상기 태양광 스펙트럼 방사로부터 전환된 광자 흐름을 나타낸 것이다. 태양광으로부터의 광자 흐름이 거의 일치하는 것을 나타내었으며, 따라서

광촉매 TiO_2 에 활성을 주는 것을 알 수 있다.

[105] 도 16은, UV(자외선) 빛 및 태양광을 이용하여 물속에서 히드록시 라디칼(hydroxyl radical)을 발생시키는 전자 스핀 공명(electron spin resonance, ESR) 분석 결과를 측정하여 나타낸 그래프이다. 각각 루타일- TiO_2 (R- TiO_2), 환원된 루타일- TiO_2 (R6-r TiO_2), 아나타제- TiO_2 (A- TiO_2), 환원된 아나타제- TiO_2 (A6-r TiO_2), P-25 TiO_2 (P-r TiO_2), 및 환원된 P-25 TiO_2 (P6-r TiO_2)의 히드록시 라디칼 생성 특성을 나타내었다: (a) 물과 에탄올이 섞인 용액에서 UV 빛 조사시의 각 라디칼 생성 특성, (b) 수용액에서 UV 빛 조사시의 각각의 라디칼 생성 특성, (c) 수용액에서 태양광 조사시 각각의 라디칼 생성 특성, 및 (d) 수용액에서 bandpass filter를 이용한 가시광선 영역의 특정 파장(410 nm 및 510 nm) 빛 조사시의 라디칼 생성 특성을 나타낸 그래프이다.

[106] 본원에서, 본 연구원들은 간단한 상온 용액 공정을 이용하여 상업용 P-25를 열린 구조(open structure)를 갖는 질서화된 결정질 아나타제 TiO_2 및 무질서한 비결정질 루타일 TiO_2 로의 상 선택적 전환을 증명하였다. 상기 환원제인 Li/EDA(lithium in ethylenediamine)는, 상기 결과물인 이른바 청색 TiO_2 가 모의 태양광 하에서 광촉매 H_2 생성을 위해 사용되었을 때(AM 1.5G), 질서/무질서/물 접합을 달성하기 위하여 처음 개발되었다. 상기 질서/무질서/물 접합을 포함하는 신규 청색 TiO_2 는 0.5 wt% Pt(보조촉매)를 사용하여 13.89 mmol/h.g 및 어떠한 보조촉매의 사용 없이 3.46 mmol/h.g의 수소 생성 속도를 나타냈으며, 이것은 질서화된 아나타제 TiO_2 및 무질서화된 루타일 TiO_2 각각에서 타입-II 밴드갭 정렬을 통해 내적으로 분리된 전자/정공 때문일 수 있고, 뿐만 아니라 잘-정의된 표면 반응, H_2 발생, 및 정공 국부화(hole localization) 때문일 수 있다. 그러므로, 혼합된-상 TiO_2 의 선택적 전환을 이용하여 청색 TiO_2 에서 태양광 흡수 및 전하 분리를 향상시키기 위한 완전히 새로운 접근이 현재까지 보고된 가장 우수한 수소 생성 광촉매를 획득하게 하였다.

[107]

[108] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다.

[109] 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

[110] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

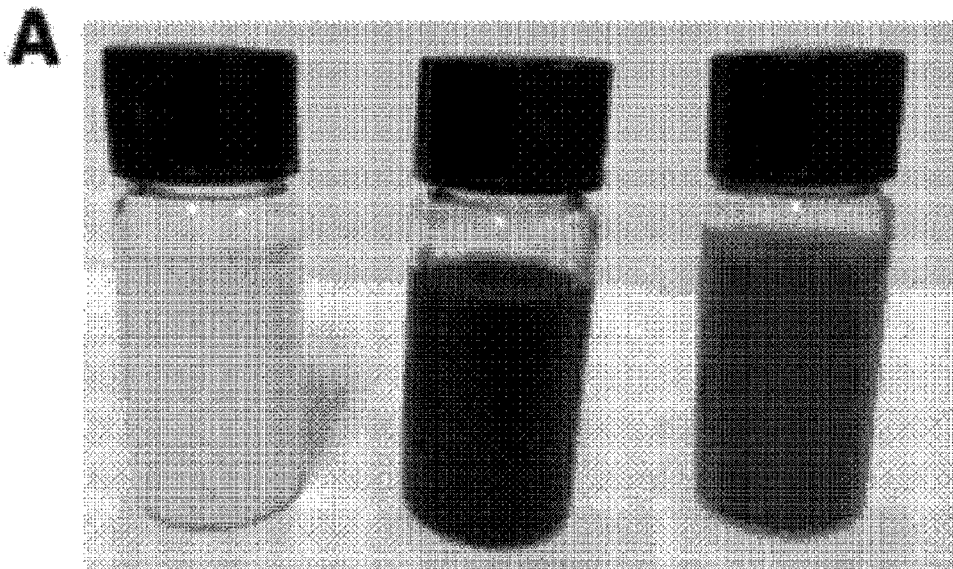
[111]

청구범위

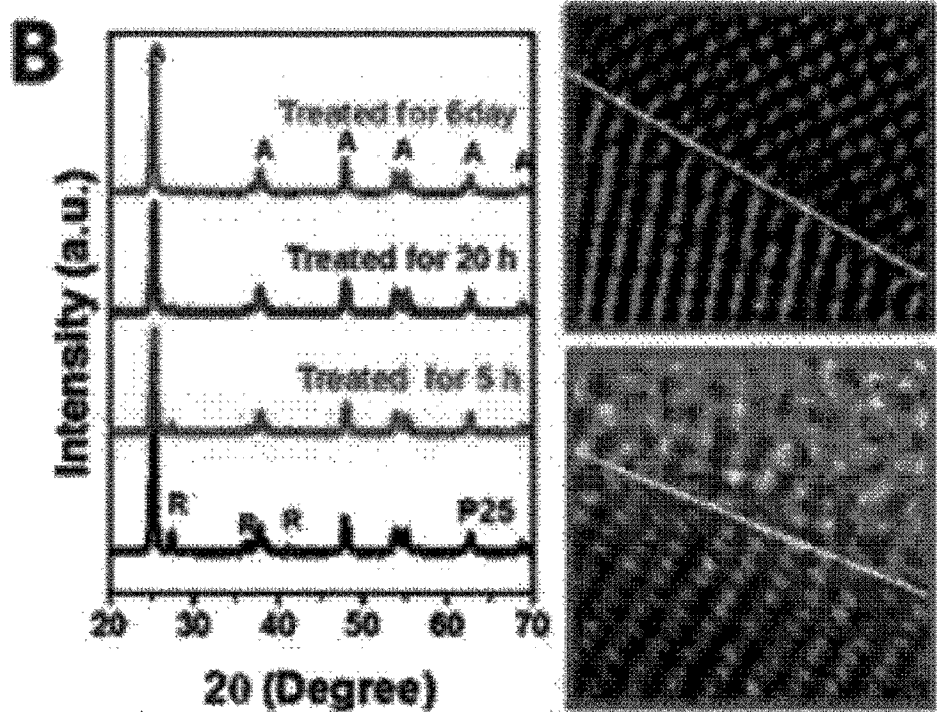
- [청구항 1] 비결정질 루타일-TiO₂를 포함하는, 비결정질 TiO₂ 물질.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 비결정질 루타일-TiO₂는 결정질 루타일-TiO₂의 선택적 환원에 의해 형성된 것인, 비결정질 TiO₂ 물질.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 비결정질 루타일-TiO₂와 함께 결정질 아나타제-TiO₂를 추가 포함하는 복합체를 포함하는, 비결정질 TiO₂ 물질.
- [청구항 4] 제 3 항에 있어서,
상기 비결정질 TiO₂ 물질은 청색의 나노입자 형태를 가지는 것인, 비결정질 TiO₂ 물질.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,
상기 비결정질 TiO₂ 물질은 흑색의 나노입자 형태를 가지는 것인, 비결정질 TiO₂ 물질.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서,
상기 비결정질 루타일-TiO₂은 무질서한 루타일 상(disordered reduced rutile phase)을 갖는 것인, 비결정질 TiO₂ 물질.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서,
상기 비결정질 루타일-TiO₂는 결정질 루타일-TiO₂의 X-선 회절 패턴의 피크들 중 (110), (101), (111) 및 (211) 피크들의 강도가 감소되거나 상기 피크들을 나타내지 않는 것인, 비결정질 TiO₂ 물질.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서,
상기 비결정질 루타일-TiO₂는 결정질 루타일-TiO₂의 라만 스펙트럼의 *B1g*, 및 *B2g* 밴드의 강도가 감소되거나 상기 밴드들을 나타내지 않는 것인, 비결정질 TiO₂ 물질.
- [청구항 9] 제 1 항에 있어서,
상기 비결정질 루타일-TiO₂는 -OH 기를 포함하는 것인, 비결정질 TiO₂ 물질.
- [청구항 10] 결정질 루타일-TiO₂을 포함하는 TiO₂ 물질을 환원제를 혼합하여 상기 결정질 루타일-TiO₂를 환원시켜 비결정질 루타일-TiO₂을 형성하는 것을 포함하는, 비결정질 TiO₂ 물질의 제조방법.
- [청구항 11] 제 10 항에 있어서,
상기 비결정질 TiO₂ 물질은 상기 비결정질 루타일-TiO₂를 포함하는 흑색의 나노입자 형태를 가지는 것인, 비결정질 TiO₂ 물질의 제조방법.
- [청구항 12] 제 10 항에 있어서,
상기 결정질 루타일-TiO₂을 포함하는 TiO₂ 물질은 결정질 아나타제-TiO₂를 추가 포함하는 나노입자 형태를 가지는 것이고, 상기 환원제를

- 혼합하여 상기 결정질 루타일-TiO₂만이 선택적으로 환원되어 상기 비결정질 루타일-TiO₂가 형성되는 것인, 비결정질 TiO₂ 물질의 제조방법.
- [청구항 13] 제 12 항에 있어서,
상기 비결정질 TiO₂ 물질은 상기 비결정질 루타일-TiO₂ 및 상기 결정질 아나타제-TiO₂를 포함하는 청색의 나노입자 형태를 가지는 것인, 비결정질 TiO₂ 물질의 제조방법.
- [청구항 14] 제 10 항에 있어서,
상기 환원제는 알칼리 금속 및 염기성 유기 용매를 포함하는 것인, 비결정질 TiO₂ 물질의 제조방법.
- [청구항 15] 제 14 항에 있어서,
상기 염기성 유기 용매는 알킬아민, 디알킬아민, 사이클릭알킬아민, 또는 디사이클릭알킬아민을 포함하는 것인, 비결정질 TiO₂ 물질의 제조방법.
- [청구항 16] 제 10 항에 있어서,
상기 환원은 밀폐 및 무수의 상태에서 수행되는 것인, 비결정질 TiO₂ 물질의 제조방법.
- [청구항 17] 제 10 항에 있어서,
상기 환원은 상온에서 수행되는 것인, 비결정질 TiO₂ 물질의 제조방법.
- [청구항 18] 비결정질 루타일-TiO₂, 또는 결정질 아나타제-TiO₂ 및 비결정질 루타일-TiO₂를 포함하는, 제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 비결정질 TiO₂ 물질을 포함하는, 광촉매.
- [청구항 19] 제 18 항에 있어서,
상기 광촉매는, 상기 비결정질 루타일-TiO₂를 포함하는 흑색의 나노입자 형태를 가지는 상기 비결정질 TiO₂ 물질을 포함하는 것인, 광촉매.
- [청구항 20] 제 18 항에 있어서,
상기 광촉매는, 상기 비결정질 루타일-TiO₂ 및 상기 결정질 아나타제-TiO₂를 포함하는 청색의 나노입자 형태를 가지는 상기 비결정질 TiO₂ 물질을 포함하는 것인, 광촉매.

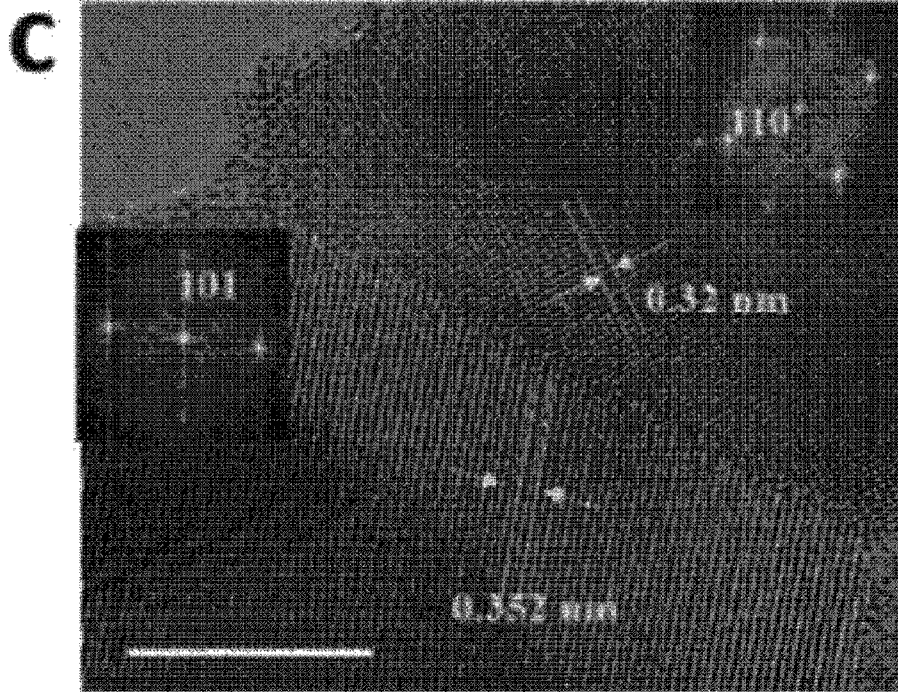
[도 1a]



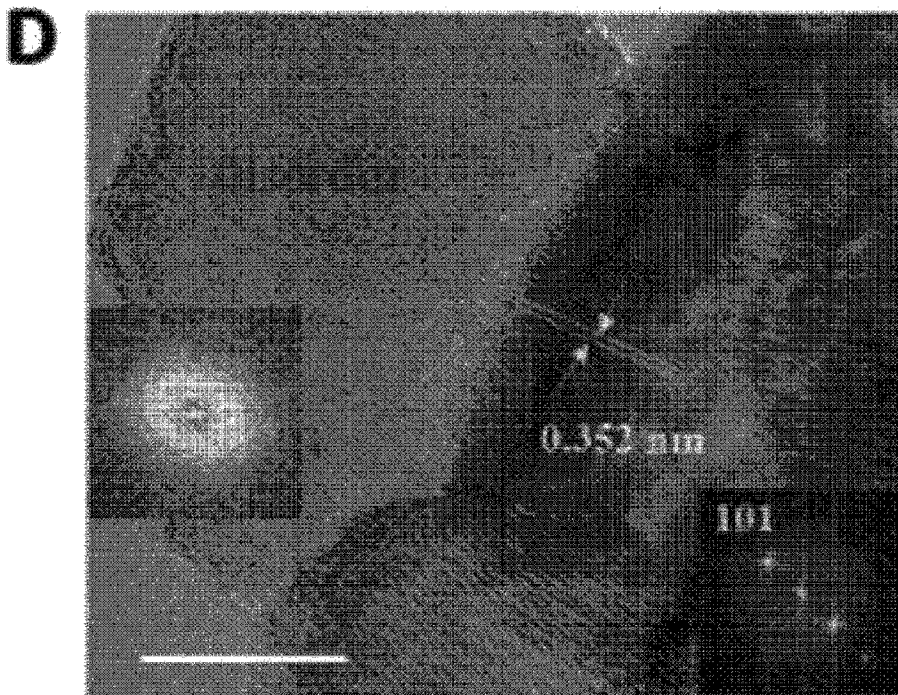
[도 1b]



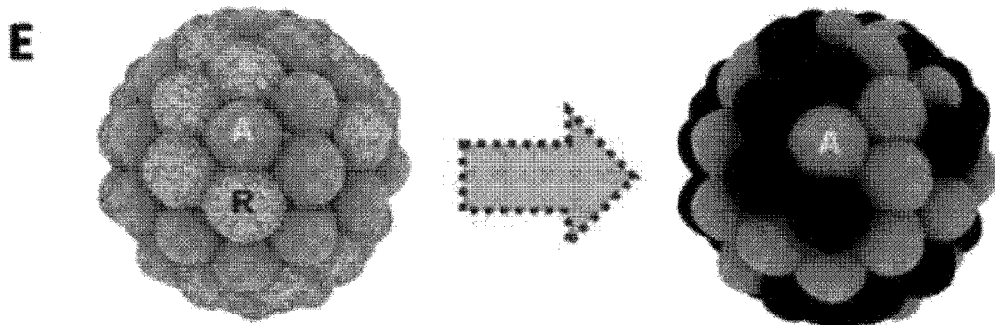
[도1c]



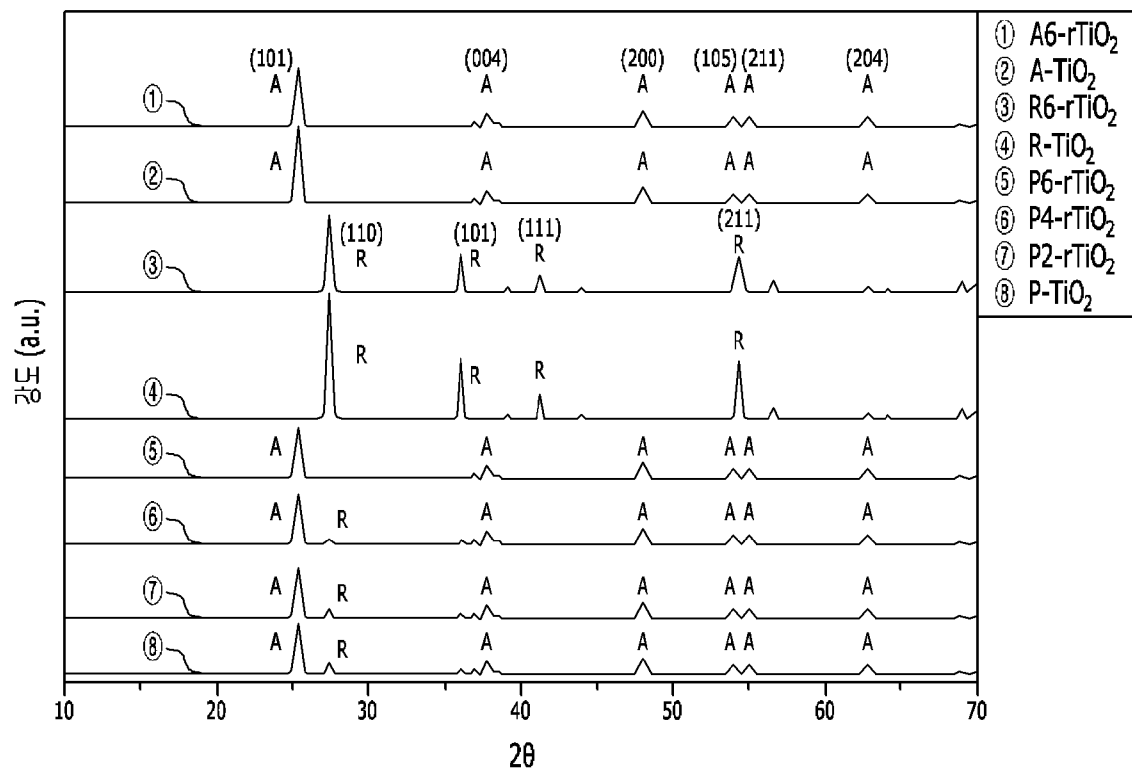
[도1d]



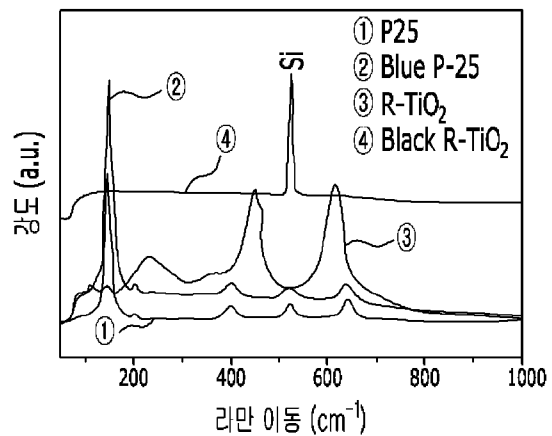
[도1e]



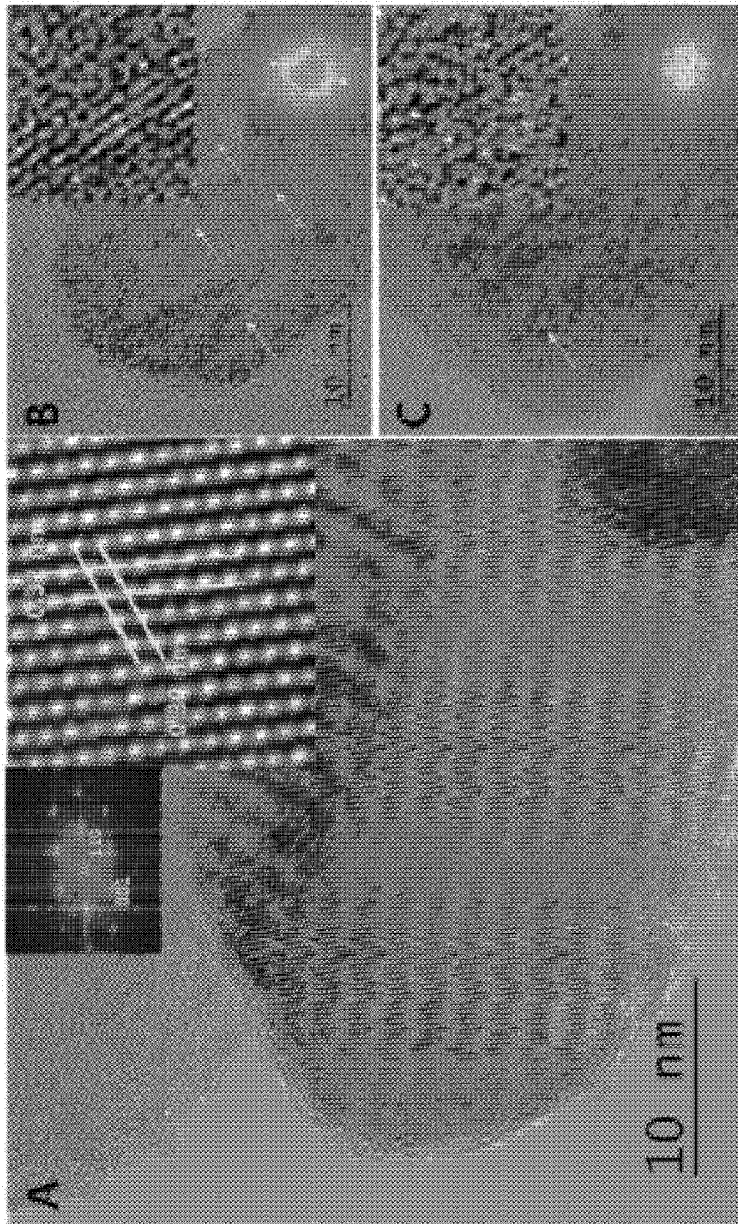
[도2]



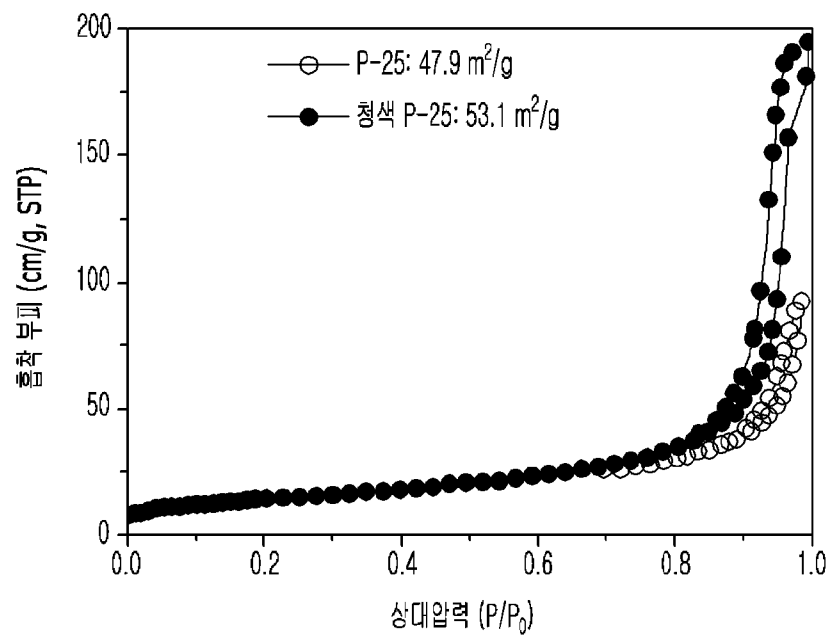
[도3]



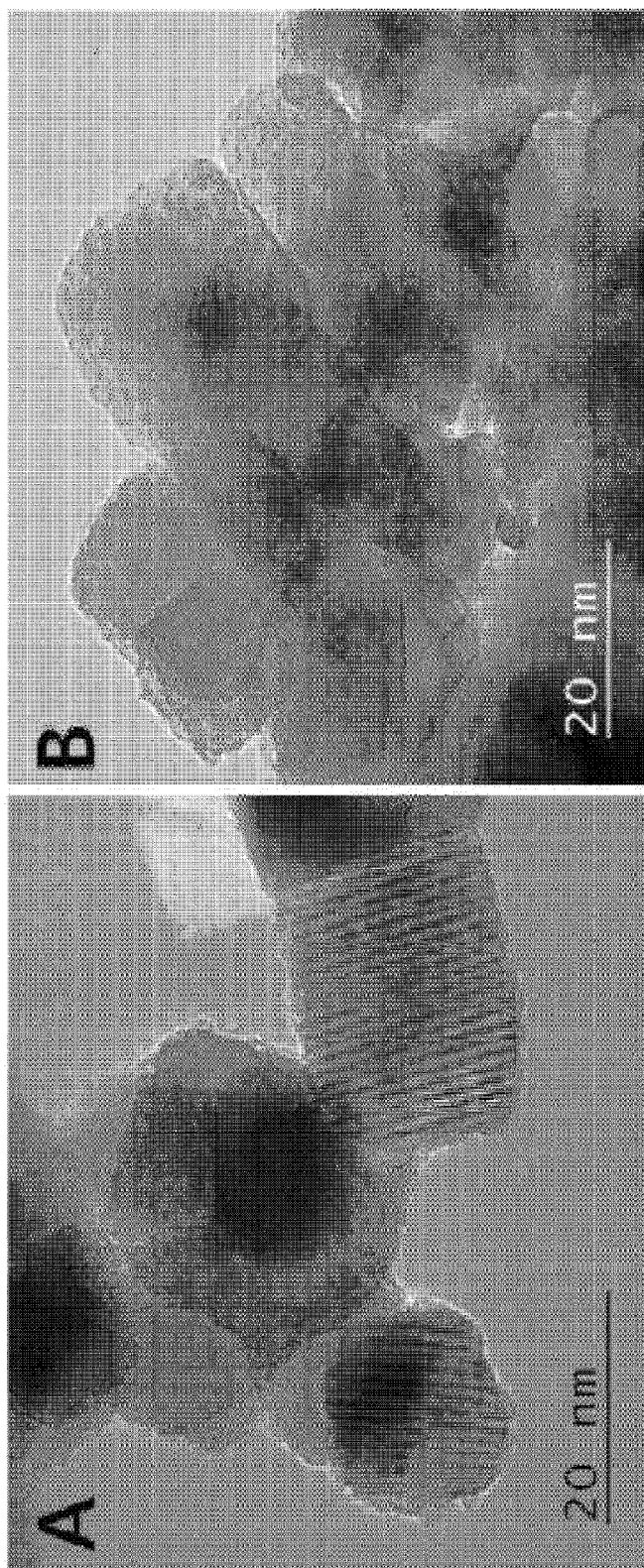
[도4]



[도5]

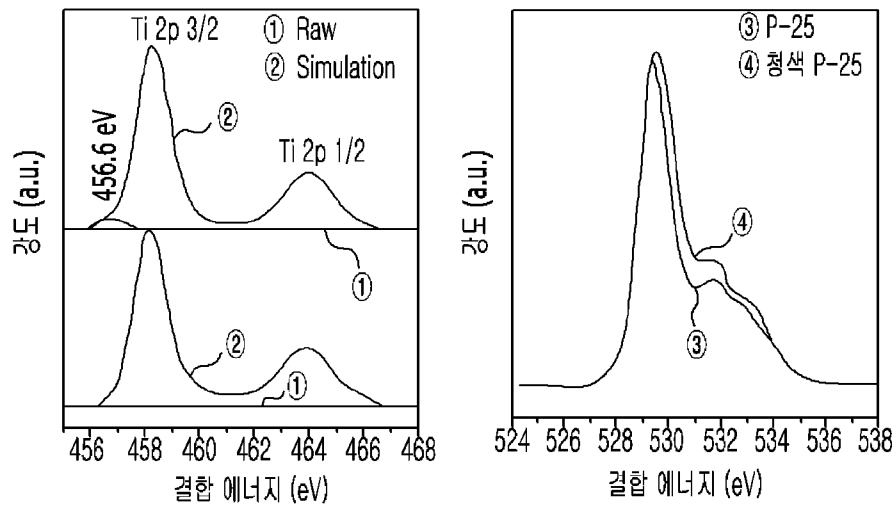


[도6]



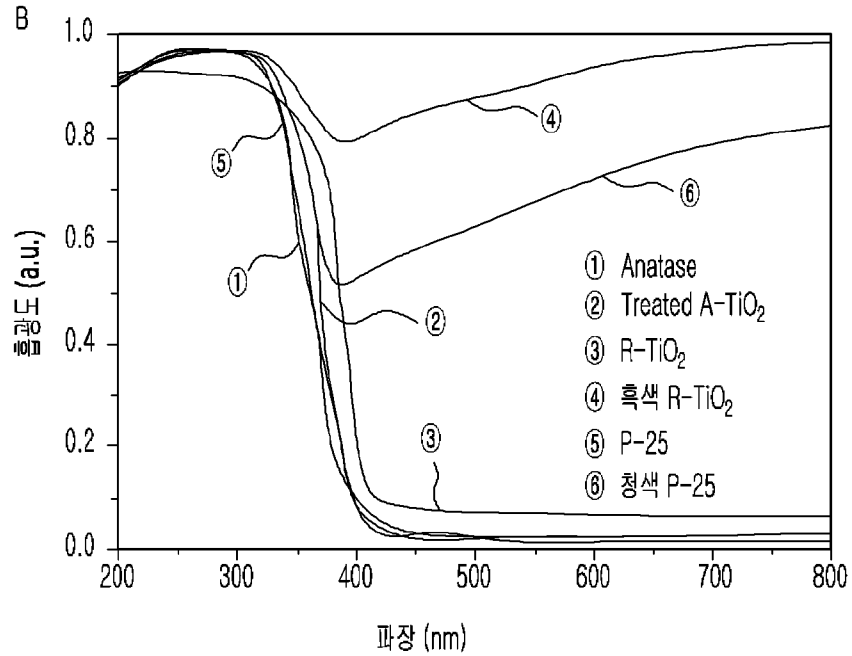
[도7a]

A

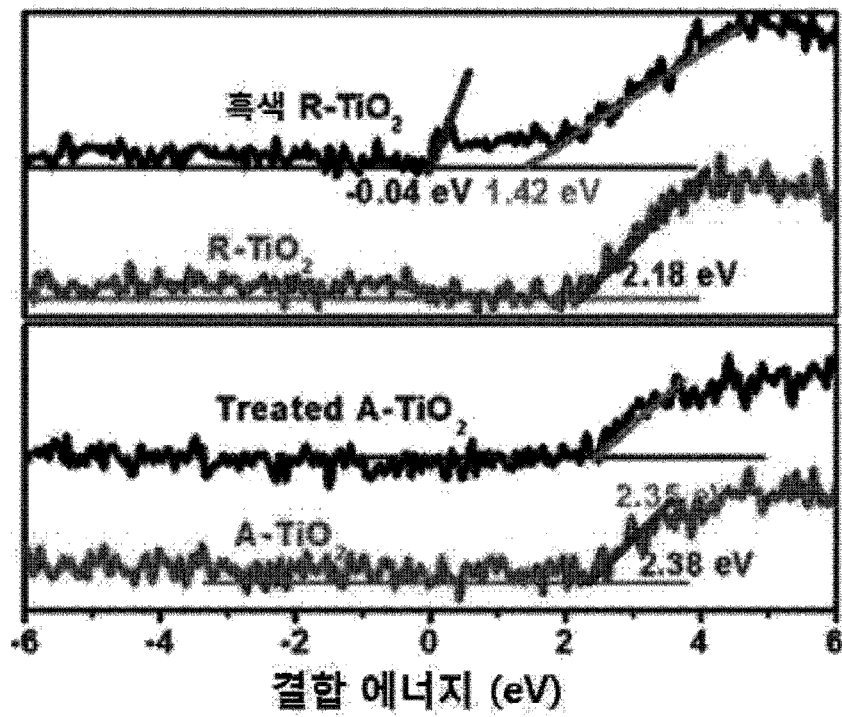


[도7b]

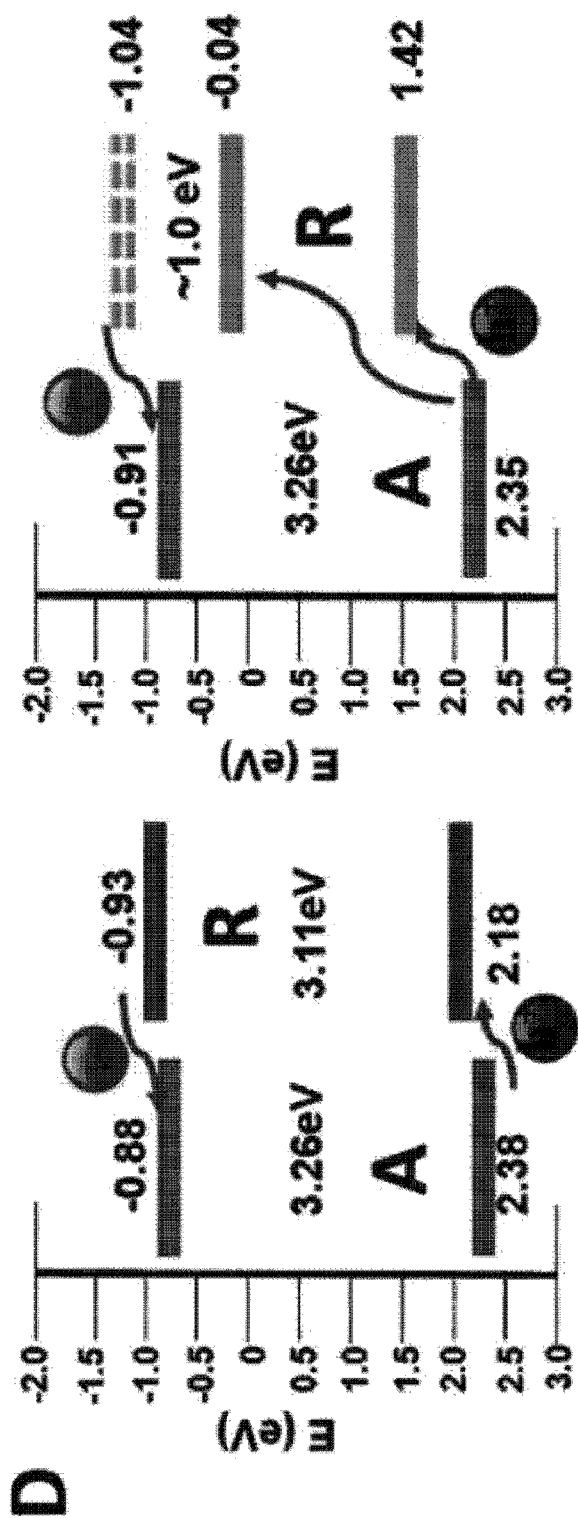
B



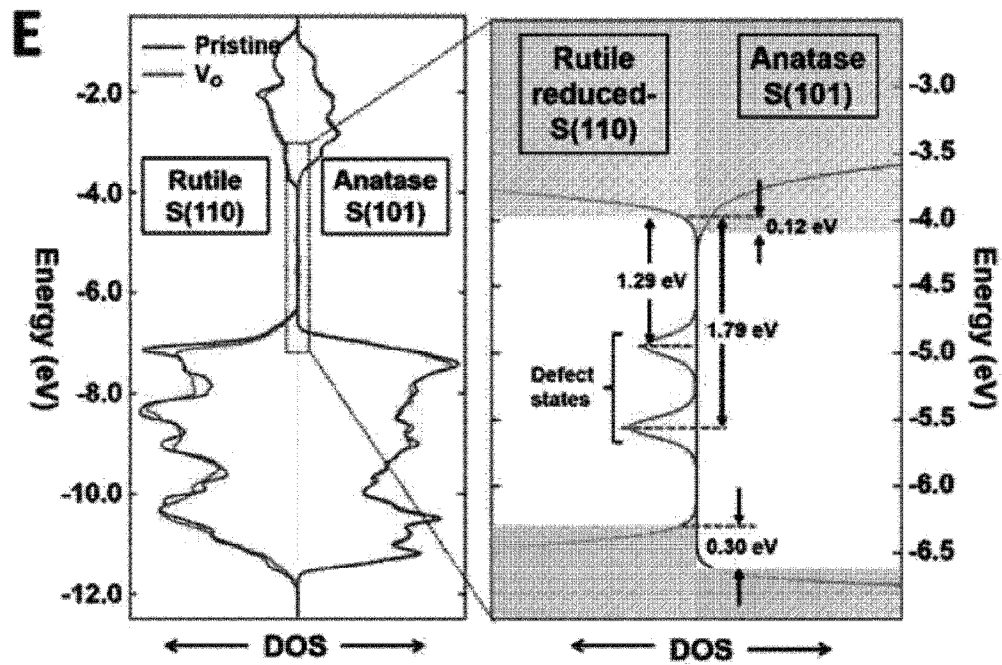
[도7c]

C

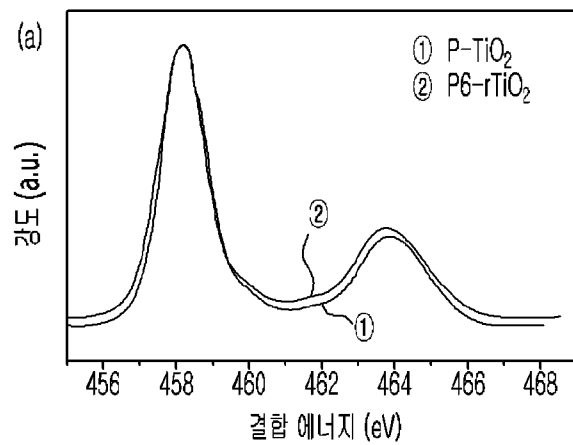
[도7d]



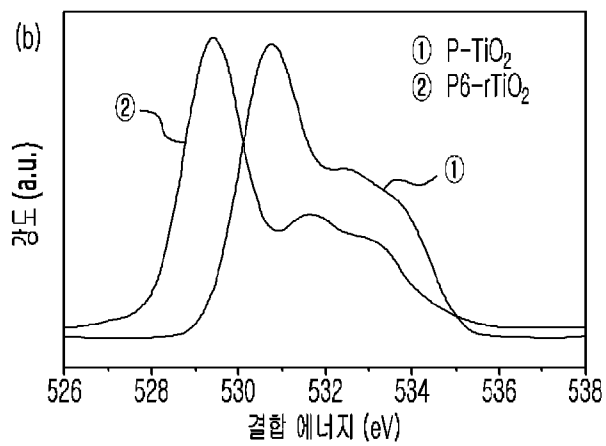
[도7e]



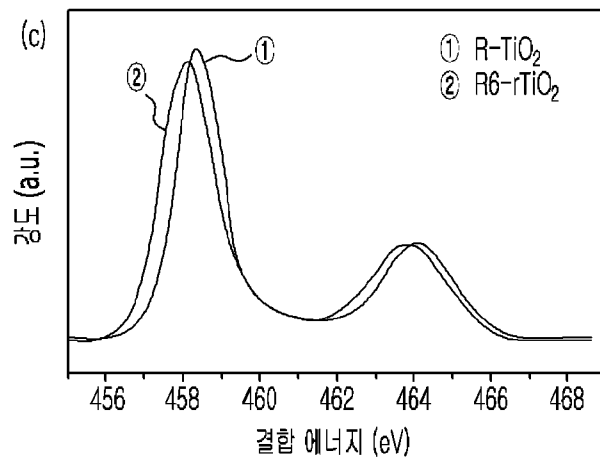
[도8a]



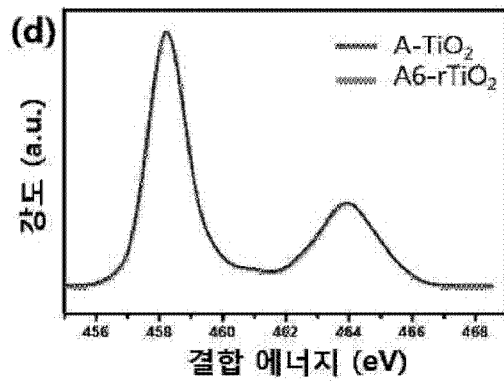
[도8b]



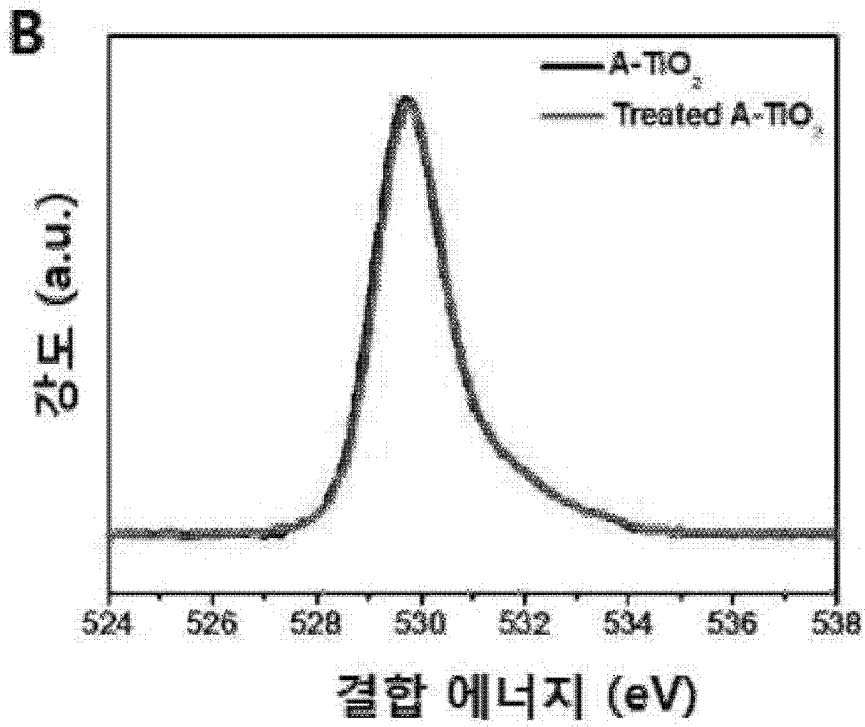
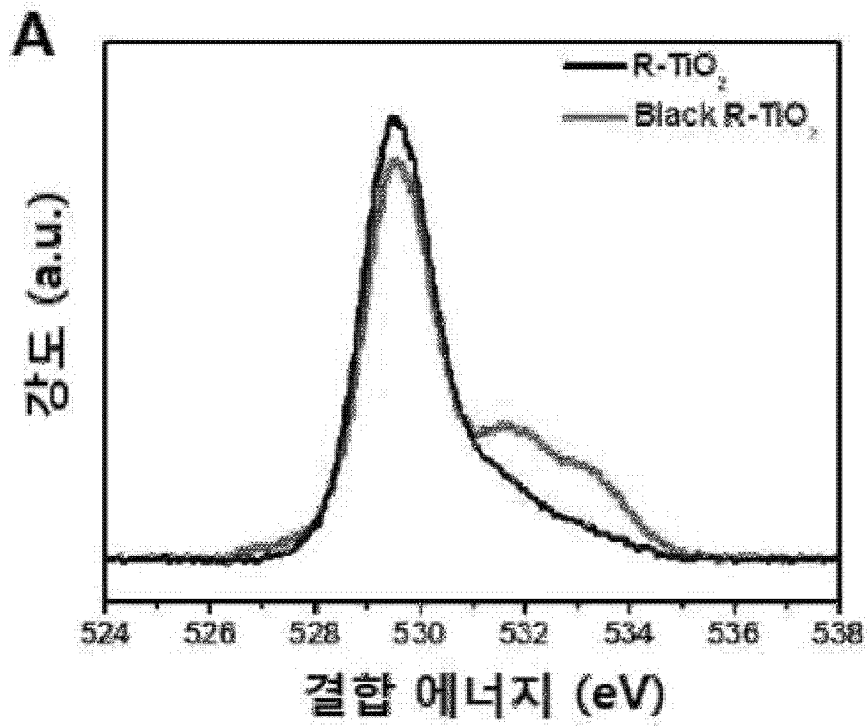
[도8c]



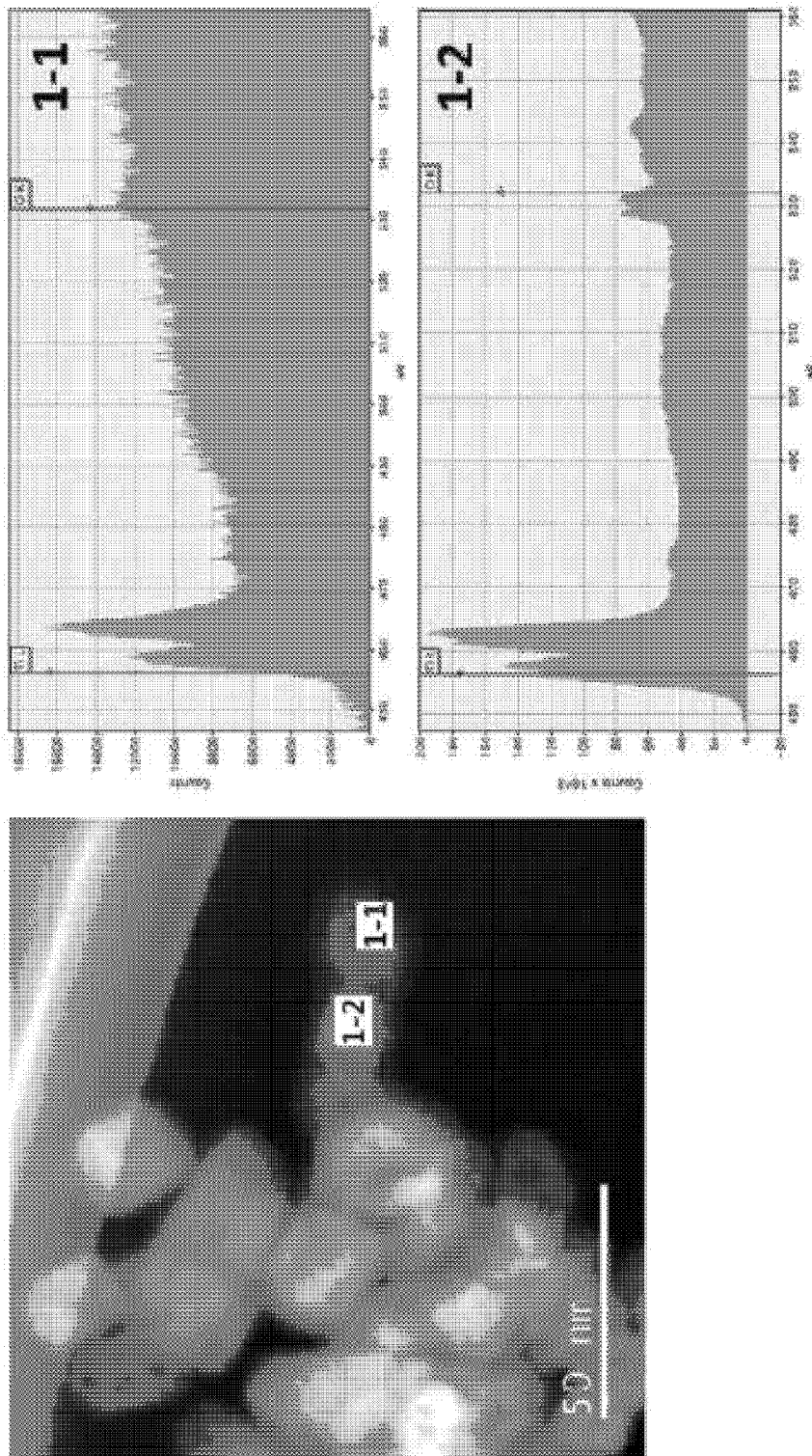
[도8d]



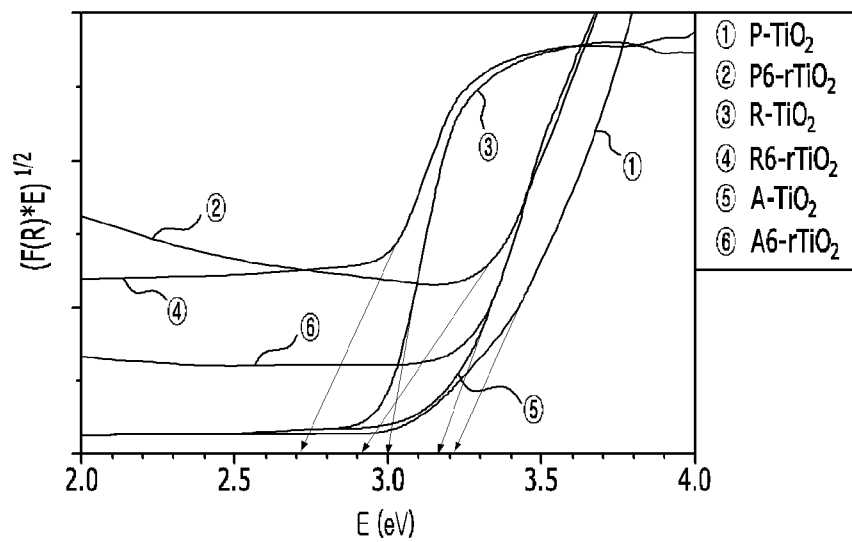
[도9]



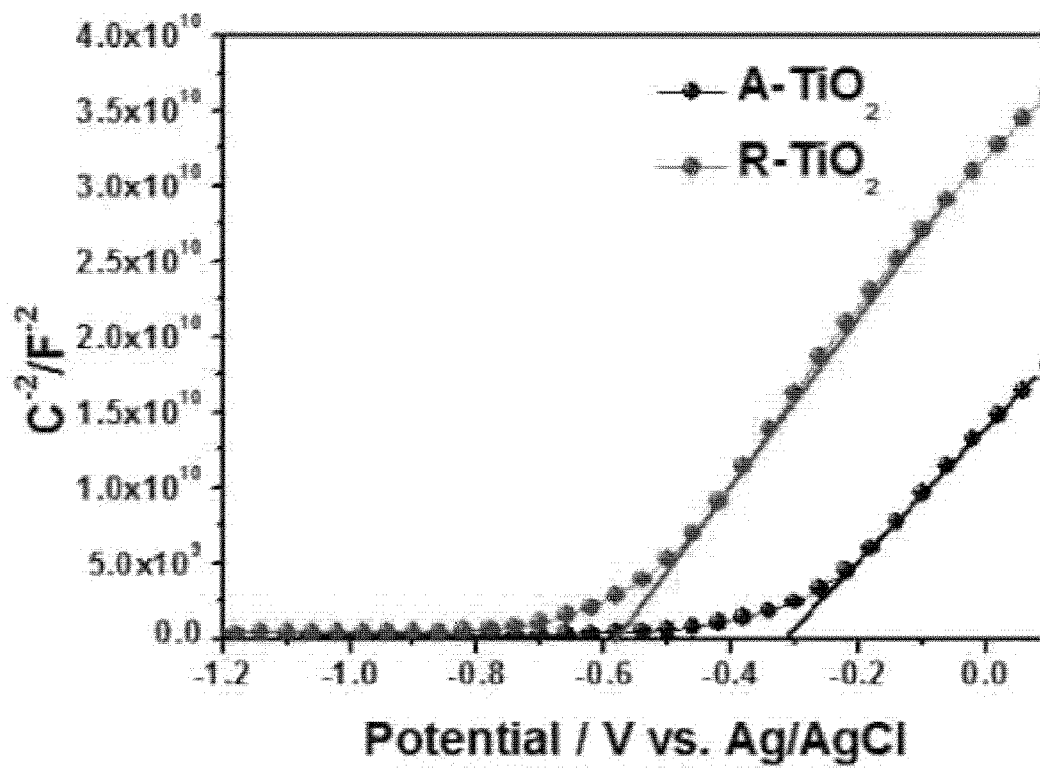
[도10]



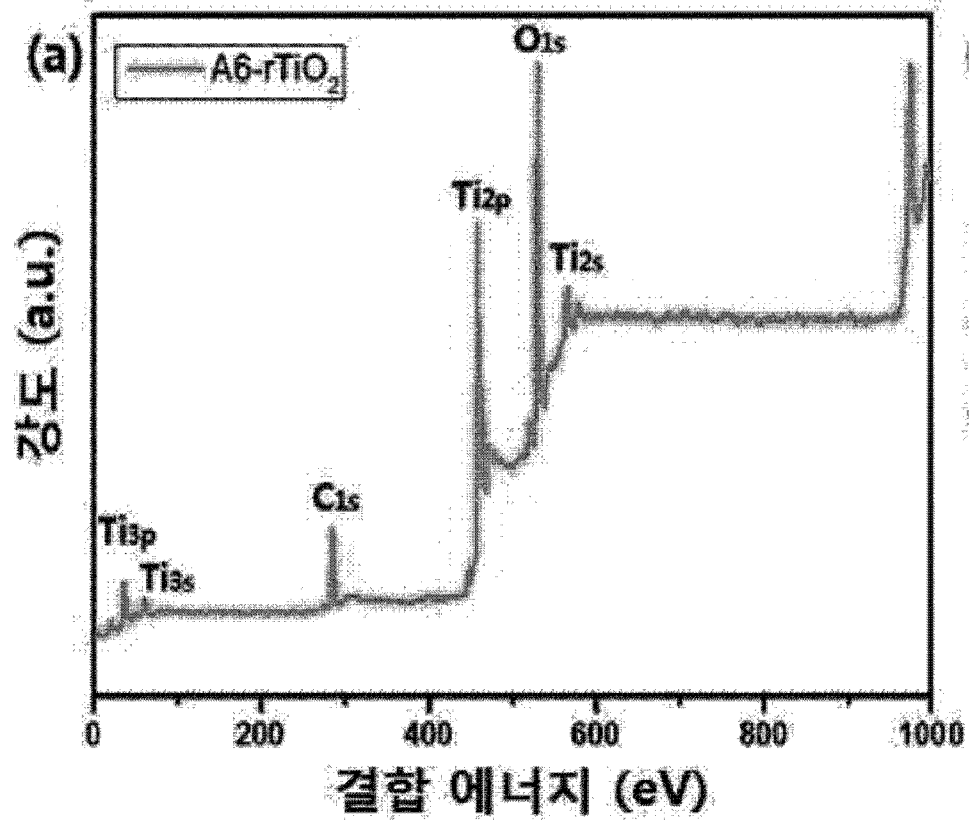
[도11]



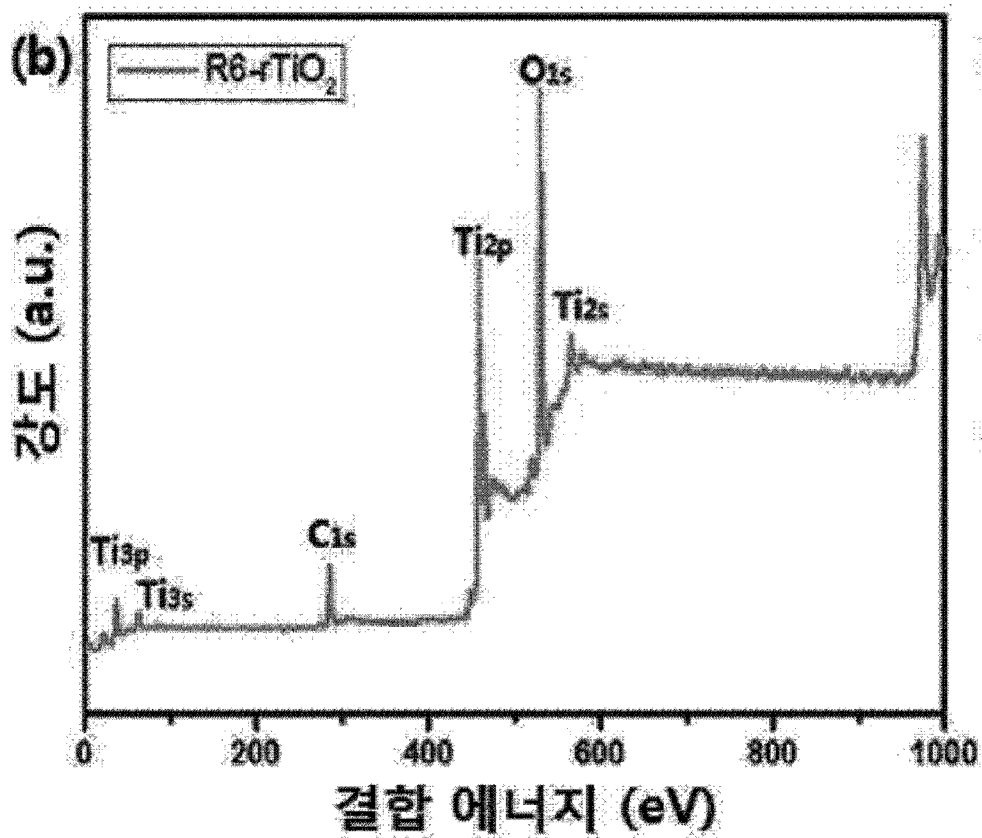
[도12]



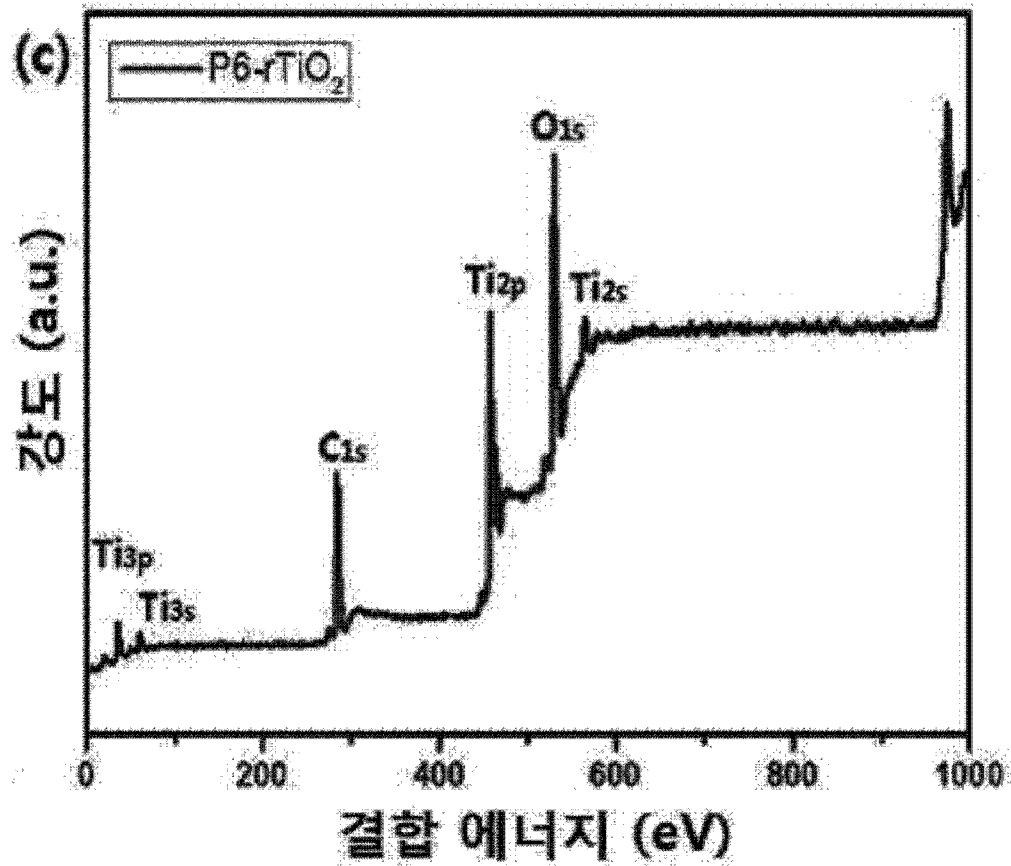
[도 13a]



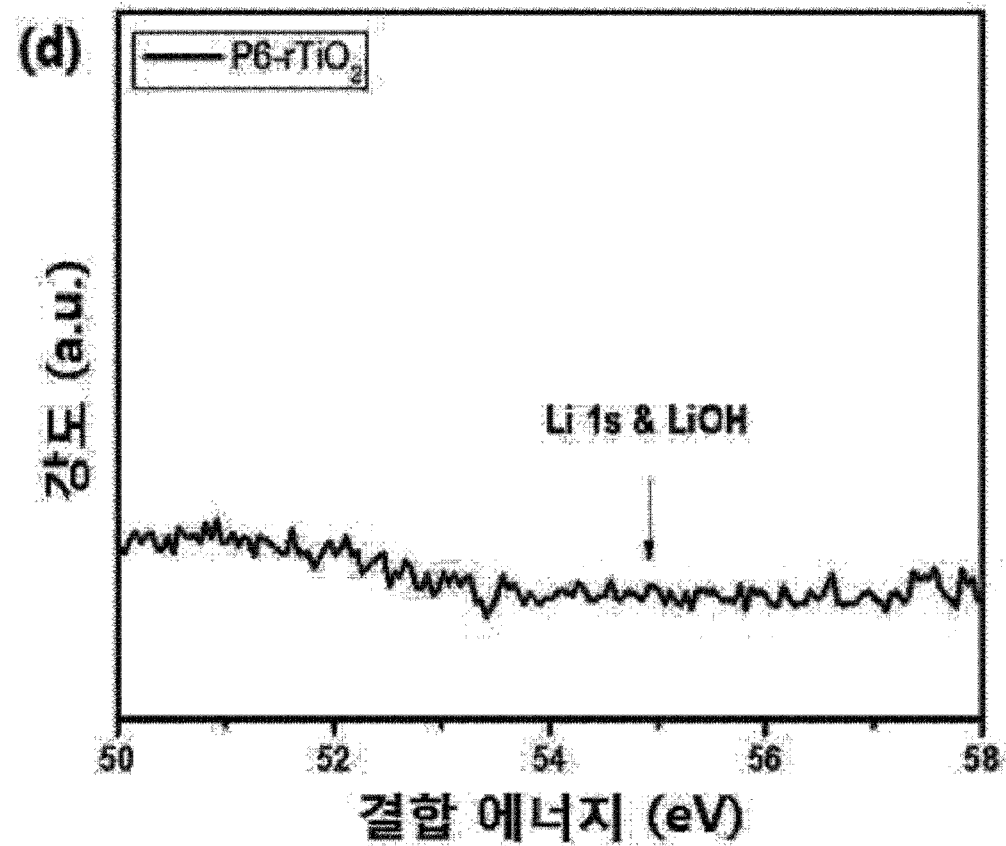
[도 13b]



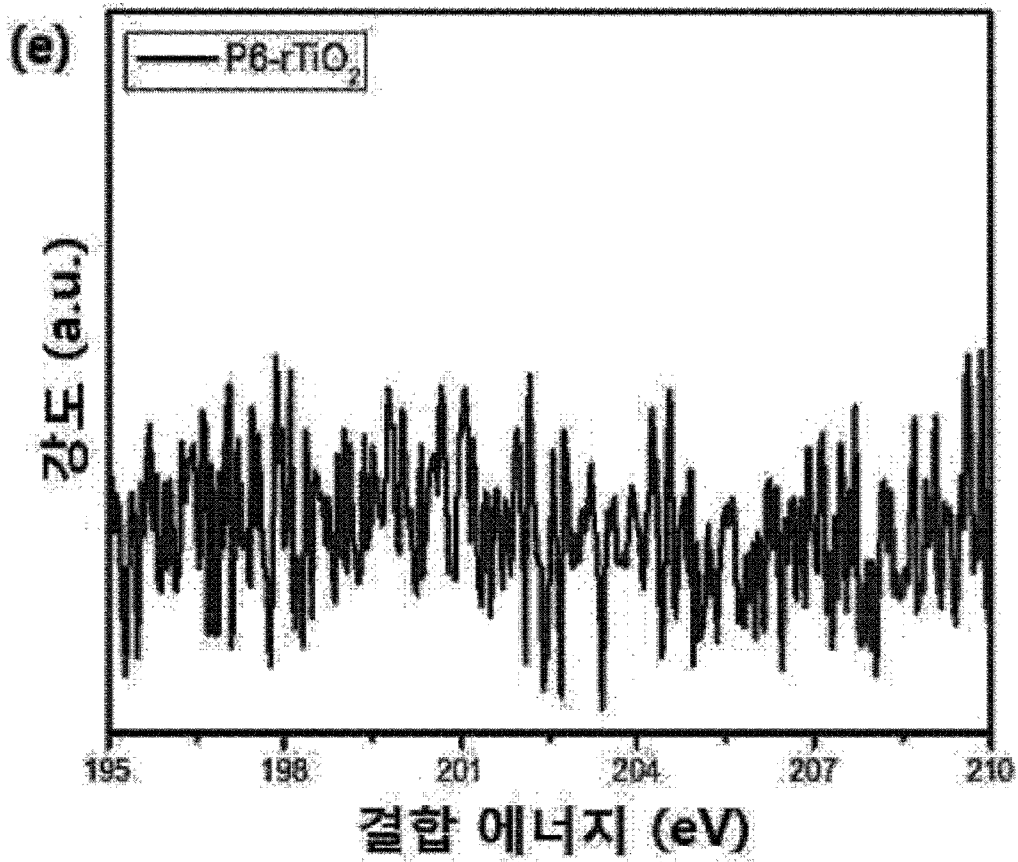
[도13c]



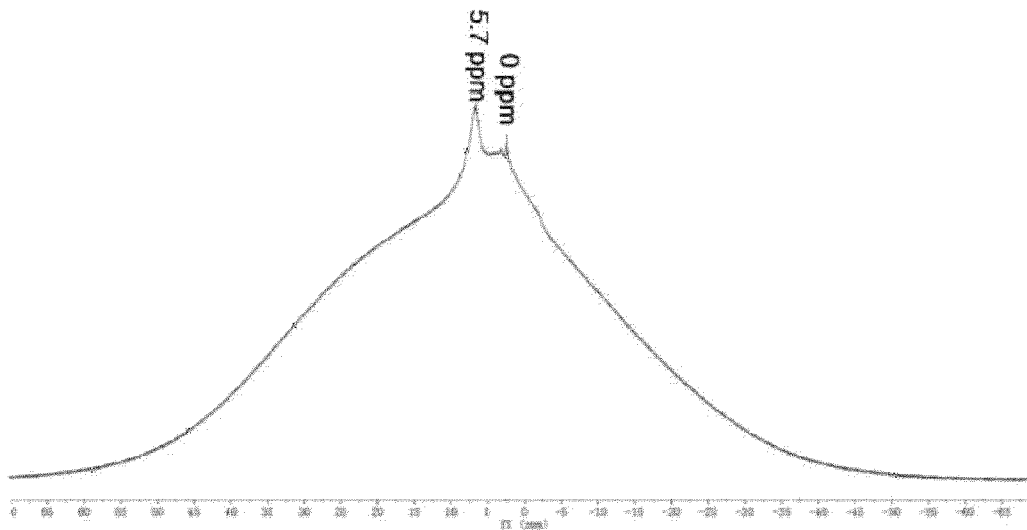
[도13d]



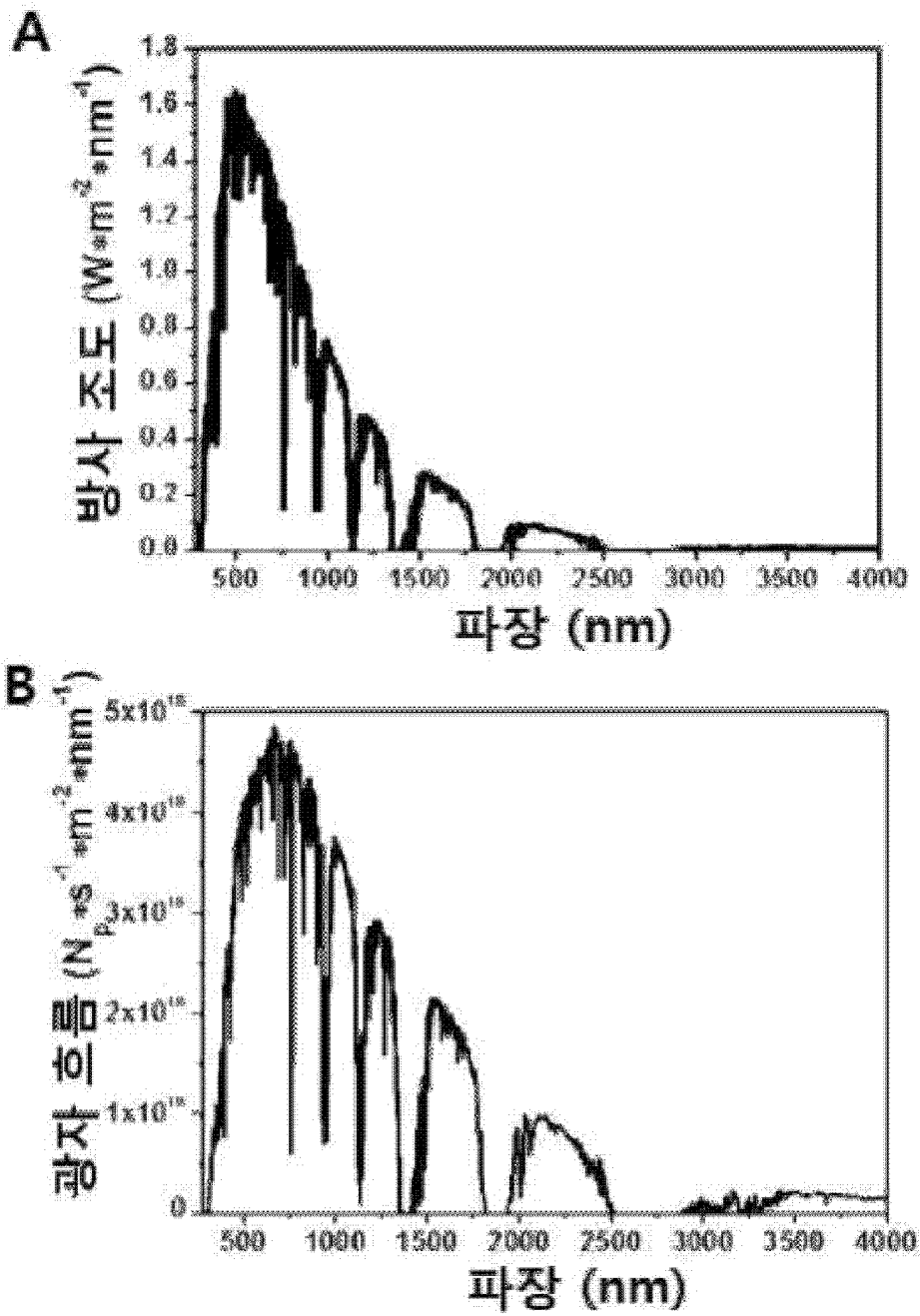
[도13e]



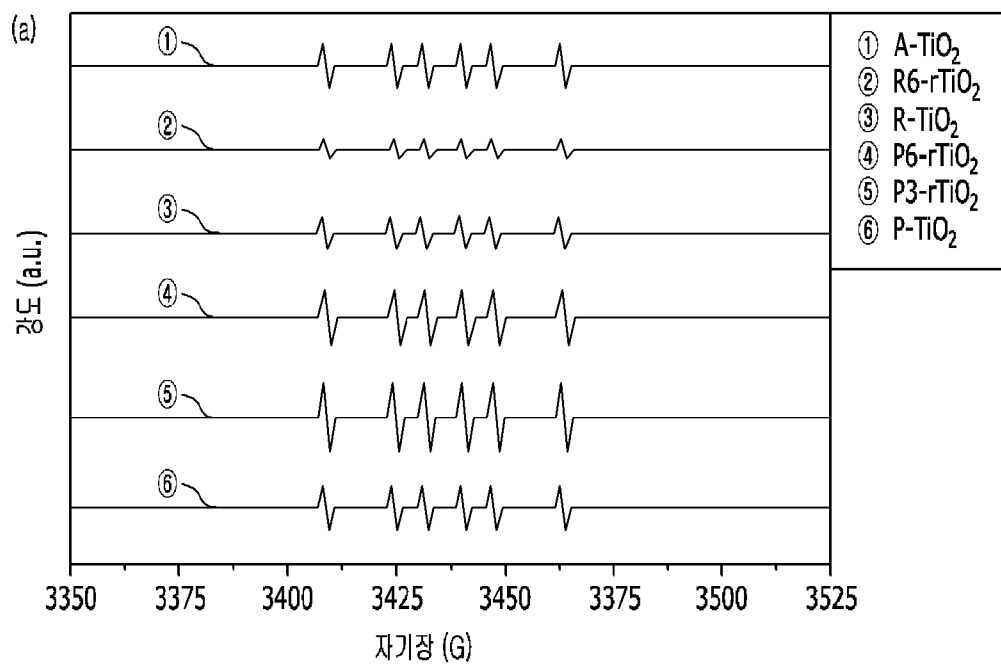
[도14]



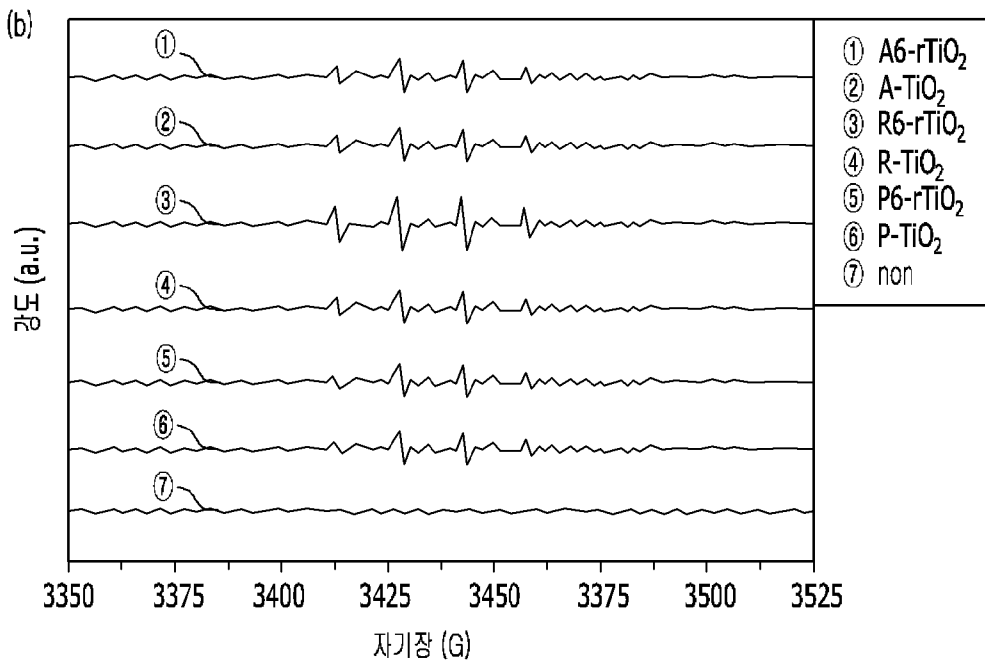
[도15]



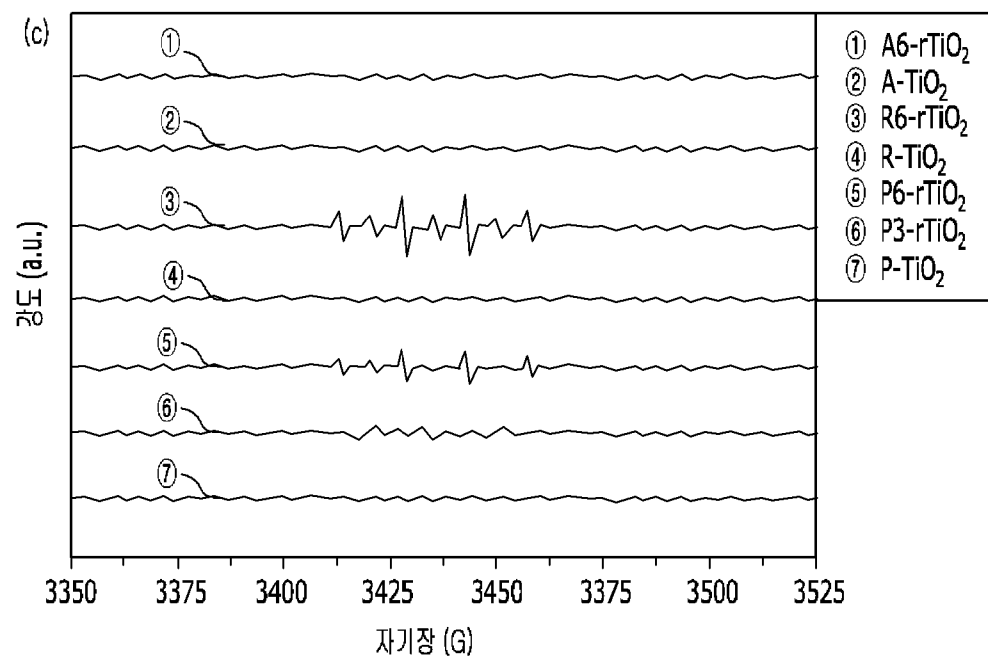
[도 16a]



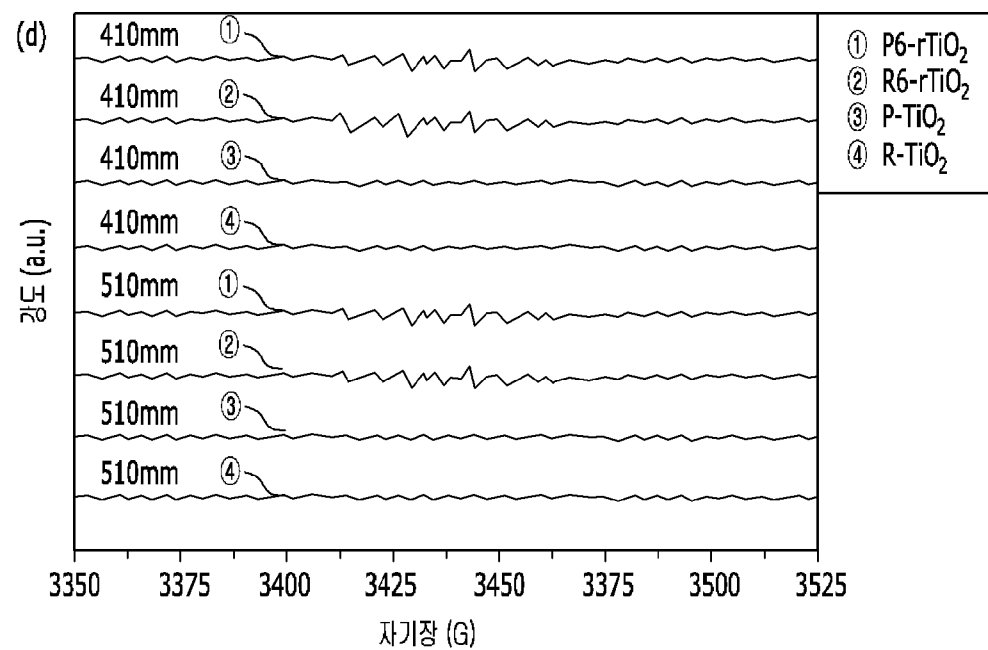
[도 16b]



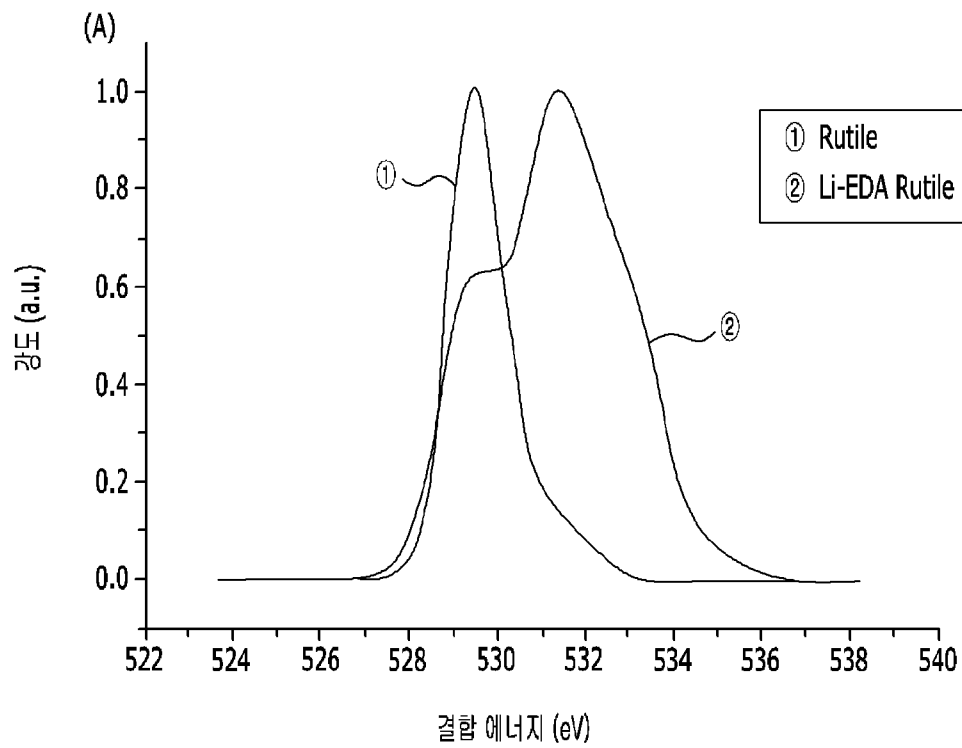
[도 16c]



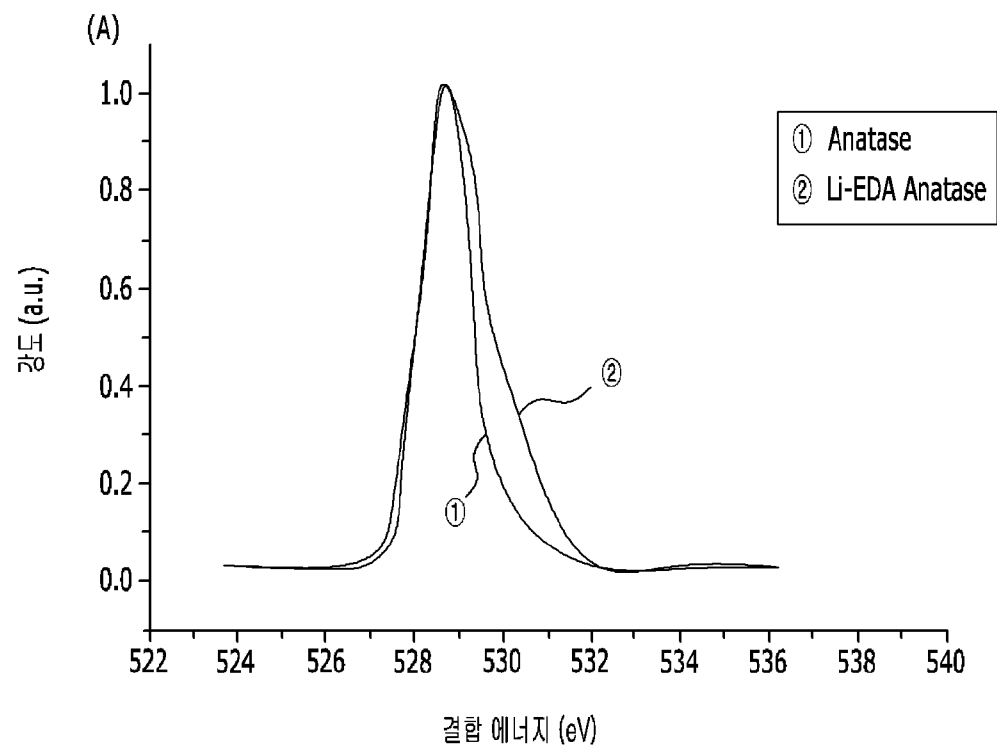
[도 16d]



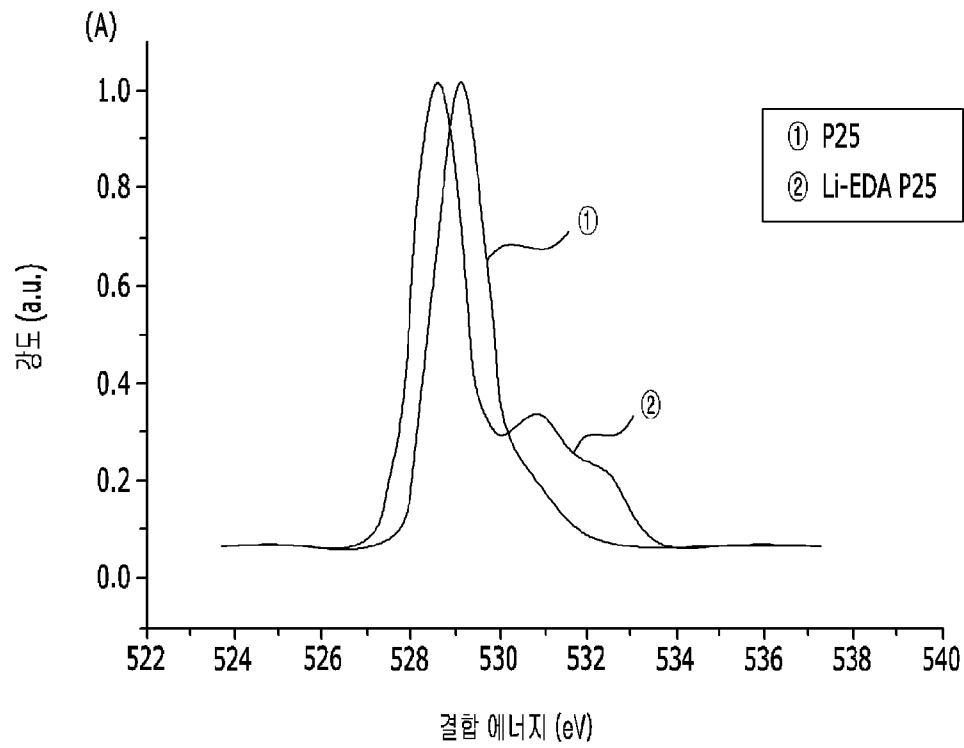
[도 17a]



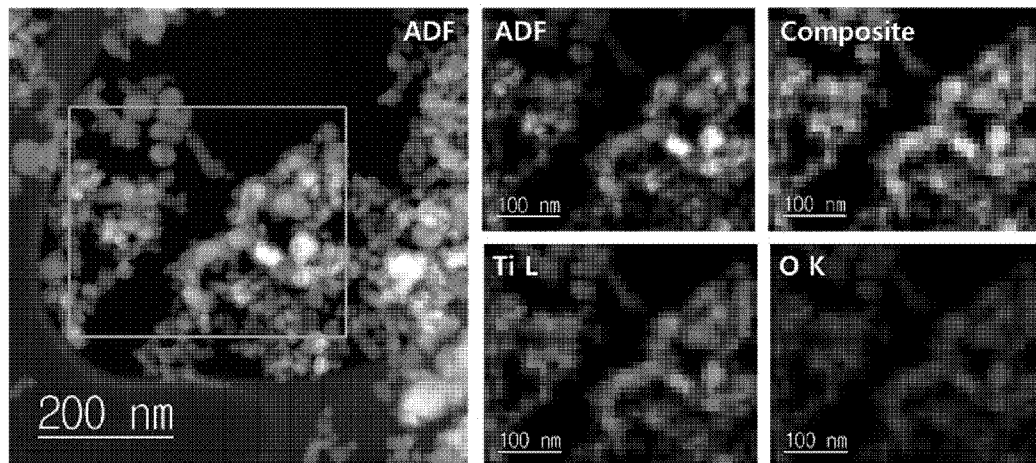
[도 17b]



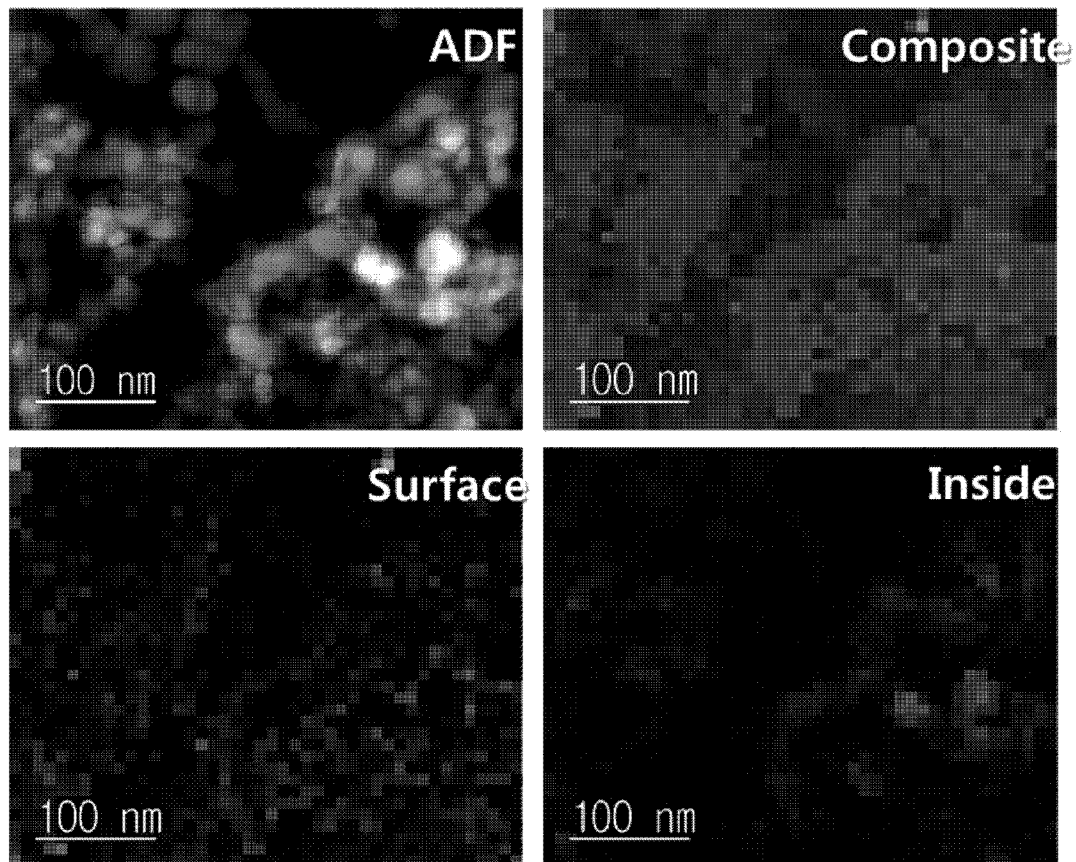
[도17c]



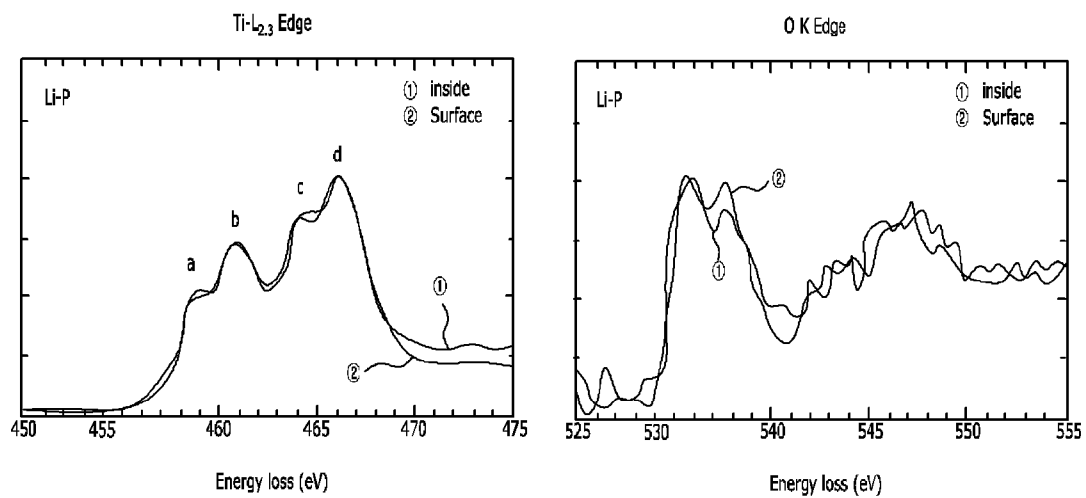
[도18]



[도19]



[도20]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/005193

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G 23/047(2006.01)i, C09C 1/00(2006.01)i, C09C 1/36(2006.01)i, B01J 21/06(2006.01)i, B01J 35/00(2006.01)i, B01J 35/02(2006.01)i, C02F 1/72(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)

C01G 23/047; B01J 21/06; A62D 3/00; B01J 35/08; C01G 23/07; C09C 1/00; C09C 1/36; B01J 35/00; B01J 35/02; C02F 1/72

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: photocatalyst, crystalloid, noncrystalline, rutile, titanium dioxide, TiO₂, anatase, P25, reduction, black color, blue color

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEN, Xiaobo et al., "Black Titanium Dioxide (TiO ₂) Nanomaterials", Chemical Society Reviews, 2015, vol. 44, no. 7, pages 1861-1885 See abstract; page 1861, left column, line 1-page 1872, left column, line 11, page 1873, right column, lines 3-15; and table 1.	1-20
A	WANG, Luyang et al., "Facile Preparation of an N-type Reduced Graphene Oxide Field Effect Transistor at Room Temperature", Chemical Communications, 2014, vol. 50, no. 10, pages 1224-1226 See page 1224, right column, line 18-page 1226, left column, line 26.	1-20
A	KR 10-1265781 B1 (MK CO., LTD.) 07 June 2013 See paragraphs [0007]-[0023]; and claims 2-7.	1-20
A	TOMINAKA, Satoshi, "Topotactic Reduction Yielding Black Titanium Oxide Nanostructures as Metallic Electronic Conductors", Inorganic Chemistry, 2012, vol. 51, no. 19, pages 10136-10140 See abstract; and pages 10136-10137.	1-20
A	JP 2005-089213 A (TAYCA CORPORATION et al.) 07 April 2005 See paragraphs [0009]-[0018]; and claims 1-6.	1-20



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

17 AUGUST 2017 (17.08.2017)

Date of mailing of the international search report

17 AUGUST 2017 (17.08.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/005193

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ZHANG, Kan et al., "An Order/disorder/water Junction System for highly Efficient Co-catalyst-free Photocatalytic Hydrogen Generation", Energy & Environmental Science, 18 November 2015, vol. 9, no. 2, pages 499-503 See the entire document. ※ The above document pertains to a known document declaring exceptions to lack of novelty by the applicant.	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/005193

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1265781 B1	07/06/2013	KR 10-2012-0084438 A	30/07/2012
JP 2005-089213 A	07/04/2005	JP 4484195 B2	16/06/2010

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C01G 23/047(2006.01)i, C09C 1/00(2006.01)i, C09C 1/36(2006.01)i, B01J 21/06(2006.01)i, B01J 35/00(2006.01)i, B01J 35/02(2006.01)i, C02F 1/72(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C01G 23/047; B01J 21/06; A62D 3/00; B01J 35/08; C01G 23/07; C09C 1/00; C09C 1/36; B01J 35/00; B01J 35/02; C02F 1/72

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: 광촉매, 결정질, 비결정질, 루타일, 이산화티타늄, TiO₂, 아나타제, P25, 환원, 흑색, 청색

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	CHEN, XIAOBO 등, "Black titanium dioxide (TiO ₂) nanomaterials," Chemical Society Reviews, 2015년, 44권, 7호, 페이지 1861-1885 요약; 페이지 1861, 좌측 칼럼, 라인 1 - 페이지 1872, 좌측 칼럼, 라인 11, 페이지 1873, 우측 칼럼, 라인 3-15; 및 표 1 참조.	1-20
A	WANG, LUYANG 등, "Facile preparation of an n-type reduced graphene oxide field effect transistor at room temperature," Chemical Communications, 2014년, 50권, 10호, 페이지 1224-1226 페이지 1224, 우측 칼럼, 라인 18 - 페이지 1226, 좌측 칼럼, 라인 26 참조.	1-20
A	KR 10-1265781 B1 ((주)엠케이) 2013.06.07 단락 [0007]-[0023]; 및 청구항 2-7 참조.	1-20
A	TOMINAKA, SATOSHI, "Topotactic Reduction Yielding Black Titanium Oxide Nanostructures as Metallic Electronic Conductors," Inorganic chemistry, 2012년, 51권, 19호, 페이지 10136-10140 요약; 및 페이지 10136-10137 참조.	1-20
A	JP 2005-089213 A (TAYCA CORPORATION 등) 2005.04.07 단락 [0009]-[0018]; 및 청구항 1-6 참조.	1-20

☒ 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

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 08월 17일 (17.08.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 08월 17일 (17.08.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

남의호

전화번호 +82-42-481-5580



C(계속). 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	ZHANG, KAN 등, “An order/disorder/water junction system for highly efficient co-catalyst-free photocatalytic hydrogen generation,” Energy & Environmental Science, 2015.11.18, 9권, 2호, 페이지 499-503 전체 문헌 참조. ※ 위 문헌은 출원인이 신규성 상실의 예외로서 선언한 공지문헌임.	1-20

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

KR 10-1265781 B1

2013/06/07

KR 10-2012-0084438 A

2012/07/30

JP 2005-089213 A

2005/04/07

JP 4484195 B2

2010/06/16