

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013년 11월 28일 (28.11.2013)



(10) 국제공개번호
WO 2013/176369 A1

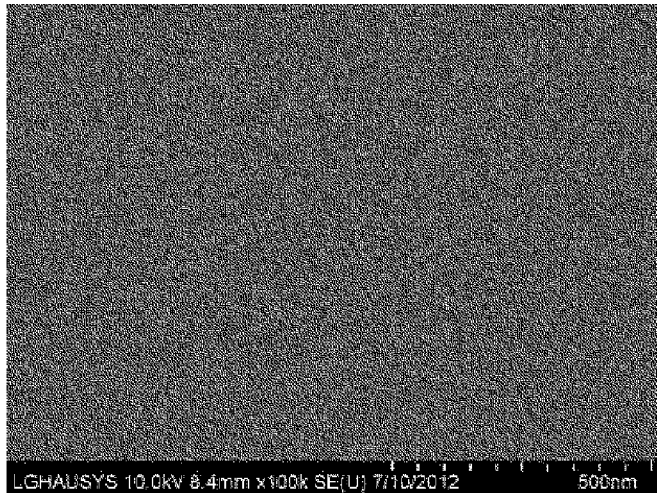
- (51) 국제특허분류: *B01J 37/02* (2006.01) *B01J 23/30* (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01) *C01G 23/04* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/011736
- (22) 국제출원일: 2012년 12월 28일 (28.12.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2012-0056125 2012년 5월 25일 (25.05.2012) KR
- (71) 출원인: (주)엘지하우시스 (LG HAUSYS, LTD.) [KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 국제금융로 10원 아이에프씨, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이동일 (LEE, Dong Il); 431-761 경기도 안양시 동안구 비산 1동 임곡주공아파트 108동 903호, Gyeonggi-do (KR). 정승문 (JUNG, Seong Moon); 305-707 대전시 유성구 신성동 삼성한울아파트 109동 1501호, Daejeon (KR). 서주환 (SEO, Joo-Hwan); 445-761 대전시 유성구 도룡동 386-1 LG사원아파트 3동 402호, Daejeon (KR). 이주형 (LEE, Ju-Hyung); 437-761 경기도 의왕시 내손동 레미안에버하임 아파트 301동 1702호, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 대아 (DAE-A INTELLECTUAL PROPERTY CONSULTING); 135-936 서울시 강남구 역삼로 123 한양빌딩 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, 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, PA, 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.
- (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, 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))

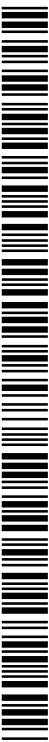
(54) Title: PHOTOCATALYST, PREPARATION METHOD THEREOF, AND PHOTOCATALYST APPARATUS

(54) 발명의 명칭: 광촉매재, 그 제조 방법 및 광촉매 장치



(57) Abstract: Provided are: a photocatalyst comprising a porous first metal oxide film having pores, and second metal particles or second metal oxide particles formed inside the pores; a method for preparing the photocatalyst; and a photocatalyst apparatus using the photocatalyst.

(57) 요약서: 공극을 포함하는 다공성의 제 1 금속 산화물막 및 상기 공극 내부에 형성된 제 2 금속 입자 또는 제 2 금속 산화물 입자를 포함하는 광촉매재, 상기 광촉매재의 제조 방법 및 상기 광촉매재를 이용한 광촉매 장치가 제공된다.



WO 2013/176369 A1

명세서

발명의 명칭: 광촉매재, 그 제조 방법 및 광촉매 장치

기술분야

- [1] 광촉매재, 그 제조 방법 및 광촉매 장치에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 대표적인 광촉매 물질인 TiO_2 는 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.
- [3] 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 상세한 설명

기술적 과제

- [4] 본 발명의 일 구현예에서, 실내 광원에서 효율이 우수한 가시광선 응답형 광촉매재를 제공하고자 한다.
- [5] 본 발명의 다른 구현예에서, 상기 광촉매재를 제조하는 방법을 제공하고자 한다.
- [6] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 상기 광촉매재를 이용한 광촉매 장치를 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [7] 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.
- [8] 상기 광촉매재는 380nm 내지 780nm 파장범위의 가시광선에 대하여 활성을 가질 수 있다.
- [9] 상기 제2 금속 입자 및 상기 제2 금속 산화물 입자의 평균 직경이 각각 약 1nm 내지 약 10nm일 수 있다.
- [10] 상기 다공성의 제1 금속 산화물막의 두께는 약 30nm 내지 약 100nm일 수 있다.
- [11] 상기 제1 금속 산화물막에 포함된 제1 금속 산화물은 산화티탄, 산화텅스텐, 산화아연, 산화니오븀 및 이들의 조합에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [12] 상기 제2 금속 입자 및 상기 제2 금속 산화물 입자의 제2 금속은 텅스텐, 크롬, 마나뎀, 몰리브덴, 구리, 철, 코발트, 망간, 니켈, 백금, 금, 세륨, 카드뮴, 아연, 마그네슘, 칼슘, 스트로니튬, 바륨, 라듐 및 이들의 조합에서 선택된 적어도

- 하나의 금속을 포함할 수 있다.
- [13] 상기 광촉매제는 상기 제2 금속 입자와 제2 금속 산화물 입자의 총량의 총합 대 상기 다공성 제1 금속 산화물막 약 0.1:99.9 내지 약 1:99의 중량비로 포함할 수 있다.
- [14] 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 광촉매제 제조 방법을 제공한다.
- [15] 상기 광조사는 UV를 조사할 수 있다.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 상기 광촉매제를 포함하는 광촉매 장치 제공한다.
- [20] 상기 광촉매 장치 공기청정, 탈취 또는 항균 용도에 적용될 수 있다.

발명의 효과

- [21] 상기 광촉매제는 가시광선에 응답하며, 우수한 광촉매 효율을 갖는다.

도면의 간단한 설명

- [22] 도 1은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 광촉매제의 TEM 사진이다.
- [23] 도 2는 본 발명의 실시예 2에서 제조된 광촉매제의 TEM 사진이다.
- [24] 도 3은 본 발명의 실시예 3에서 제조된 광촉매제의 TEM 사진이다.
- [25] 도 4는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 광촉매제 단면의 TEM 사진이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [26] 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.

- [27] 본 발명의 일 구현예에서, 공극을 포함하는 다공성의 제1 금속 산화물막 및 상기 공극 내부에 형성된 제2 금속 입자 또는 제2 금속 산화물 입자를 포함하는 광촉매제를 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 광촉매제에 가시광선에 대한 활성을 부여할 수 있는 종류의 금속이 제한 없이 사용될 수 있다. 상기 제2 금속은 예를 들면, 전이 금속, 귀금속 등일 수 있다.
- [28] 상기 광촉매제는 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.
- [29] 상기 광촉매제는 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 광촉매제로부터 생성된 수퍼옥사이드 음이온 또는 하이드록시 라디칼은 포름알데히드와 같은 유해 환경 물질을 분해할 수 있다. 한편, 상기 광촉매제는 가시 광선에 대하여 높은 흡수율을 가지어 실내 광원에서 우수한 효율을 보일 수 있고 때문에, 별도의 자외선 공급 장치를 요하지 않을 수 있다.
- [30] 상기 제1 금속 산화물막은 평균 직경이 약 20nm 내지 약 100nm, 구체적으로 약 20nm 내지 약 50nm, 보다 구체적으로 약 20nm 내지 약 30nm인 제1 금속 산화물 입자를 포함할 수 있다. 상기 제1 금속 산화물 입자는 후술되는 광촉매제의 제조 방법에 따라 입도 분포가 균일한 미세한 나노 사이즈로 형성될 수 있다. 상기 광촉매제는 상기 범위의 크기를 갖는 제1 금속 산화물 입자를 포함하여, 표면적이 넓고 입도가 균일한 광촉매막을 포함하여 반응성을 향상시킬 수 있다.
- [31] 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 광촉매제의 제조 방법에 따라 입도 분포가 균일한 나노 사이즈로 형성될 수 있다. 상기 광촉매제가 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.
- [32] 또한, 후술되는 광촉매제의 제조 방법에 의하여 상기 다공성의 제1 금속 산화물막 전체 내부의 공극에 균일하게 분산되어 분포될 수 있다. 이와 같이 상기 광촉매제는 상기 다공성의 제1 금속 산화물막 전체 내부에 상기 제2 금속 입자 및 상기 제2 금속 산화물 입자를 균일하게 분산시켜 분포시킴으로써 상기 광촉매제의 가시광선에 대한 활성 효율을 보다 향상시킬 수 있다.
- [33] 상기 광촉매제는 상기 제2 금속 입자와 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.
- [34] 상기 다공성의 제1 금속 산화물막의 두께는 약 30nm 내지 약 100nm일 수 있다.
- [35] 상기 제2 금속 및 상기 제2 금속 산화물의 제2 금속은 텅스텐, 크롬, 바나듐, 폴리브데넘, 구리, 철, 코발트, 망간, 니켈, 백금, 금, 세륨, 카드뮴, 아연, 마그네슘, 칼슘, 스트로니튬, 바륨, 라듐 및 이들의 조합에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [36] 상기 제1 금속 산화물막에 포함된 금속 산화물은 산화티탄, 산화텅스텐, 산화아연, 산화니오븀 및 이들의 조합에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [37] 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 광촉매제 제조 방법을 제공한다.
- [38] 상기 광촉매제 제조 방법에 따라 전술한 광촉매제를 제조할 수 있다.
- [39] 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.
- [40] 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, 선택적으로 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.
- [41] 다른 구현예에서, 먼저, 제1 금속 산화물 분말, 용매 및, 선택적으로 바인더를 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 고분자 수지, 실란 화합물, 무기 바인더 등을 바인더로 사용할 수 있다. 상기 슬러리를 기판에 도포하여 성막한 뒤에 선택적으로 열처리를 더 수행할 수 있다. 유기 바인더를 사용하는 경우 열처리 수행시 바인더가 제거되기 때문에 결정화 및 고정이 불가하므로 이를 위해서 결정화된 제1 금속 산화물 분말을 사용하여 상기 열처리를 진행하지 않을 수 있고, 무기 바인더를 사용하는 경우 상기

- 열처리에 의해 결정화 및 고정을 위해 열처리를 수행할 수 있다.
- [42] 상기와 같이, 상기 제1 금속 산화물막이 제1 금속 산화물 전구체를 이용하는 졸겔법에 의해 기판 상에 성막된 후, 또는 상기 제1 금속 산화물 분말 및 용매를 포함하는 슬러리를 도포하여 성막된 후, 열처리 단계를 더 수행하여 결정성을 갖는 상기 제1 금속 산화물막을 형성할 수 있다.
- [43] 상기 열처리 단계는 약 1°C/min 내지 약 2°C/min의 승온 속도로 수행될 수 있다. 상기 승온 속도로 열처리하여 상기 제1 금속 산화물막이 평균 직경이 약 20nm 내지 약 30nm인 제1 금속 산화물 입자로서 형성될 수 있다.
- [44] 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.
- [45] 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.
- [46] 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 광촉매제는 가시광선에 대한 활성 효율이 보다 우수할 수 있다.
- [47] 상기 제2 금속의 전구체 용액에 사용될 수 있는 제2 금속의 전구체 화합물은 광조사에 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(NO₃)₂, CuSO₄, CuCl₂, CuCl 등이 있고, Pt 전구체로서 PtCl₂, PtCl₄, PtBr₂, H₂PtCl₆, K₂(PtCl₄), Pt(NH₃)₄Cl₂ 등이 있고, Au의 전구체로서 AuCl, AuBr, AuI, Au(OH)₂, HAuCl₄, KAuCl₄, KAuBr₄ 등이 있고, Pd의 전구체로서 (CH₃COO)₂ Pd, PdCl₂, PdBr₂, PdI₂, Pd(OH)₂, Pd(NO₃)₂, PdSO₄ 등이 있다.
- [48] 상기 광조사는 구체적으로 UV를 조사하여 수행할 수 있다. 상기 광조사시 광조사량, 광 조사 시간 등의 공정 조건을 조절하여 상기 광촉매제 내의 상기 제2 금속의 도핑량을 조절할 수 있다. 예를 들어, 제2 금속의 도핑량을 증가하기 위해서 광 조사량을 증가시키고, 광 조사 시간을 늘릴 수 있다.
- [49] 상기 광촉매제 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.
- [50] 상기 열처리 단계는 약 1°C/min 내지 약 2°C/min의 승온 속도로 수행될 수 있다.

상기 승온 속도로 열처리하여 상기 제2 금속 입자 및 상기 제2 금속 산화물 입자의 평균 직경이 각각 약 1nm 내지 약 10nm으로 형성될 수 있다.

- [51] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 상기 광촉매재를 포함하는 광촉매 장치를 제공한다. 상기 광촉매 장치는, 예를 들어, 공기청정, 탈취, 항균 용도의 장치로서 제조될 수 있다.
- [52] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러한 하기한 실시예는 본 발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [53] (실시예)
- [54] 실시예 1: Pt/TiO₂의 제조
- [55] 이소프로필알콜을 용매로 하여 티타늄 테트라이소프로폭사이드 10wt% 용액을 만든다. 이를 30분간 교반한 후 진한 질산을 소량 첨가하여 가수분해시켰다. 이 후 30분간 교반을 통해 탈수, 탈알콜시켜 TiO₂ 졸을 만들었다.
- [56] 이를 스펀코터를 이용하여 보로실리케이트 글래스(borosilicate glass) 위에 코팅하고 TiO₂의 결정화를 위해 상온 (25°C)에서 시작하여 시작하여 1°C/min의 속도로 승온하여 10시간에 걸쳐 600°C에 도달하고 그 후 600°C로 유지하며 10분간 소성하여 165mm*165mm 크기 및 50nm 두께의 TiO₂ 막을 제조하였다. 상기 TiO₂ 막을 H₂PtCl₆ 0.01wt% 수용액에 20W UV 램프를 사용하여 UV를 30분 정도 조사하여 Pt를 상기 TiO₂ 막 내에 도핑한 뒤, 상온 (25°C)에서 시작하여 1°C/min의 속도로 승온하여 600°C 도달 후 10분 동안 열처리 하여 광촉매재를 제작하였다.
- [57] 실시예 2
- [58] 승온 속도를 3°C/min로 열처리하여 TiO₂ 막을 형성한 점을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 광촉매재를 제작하였다.
- [59] 실시예 3
- [60] 승온 속도를 5°C/min로 열처리하여 TiO₂ 막을 형성한 점을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 광촉매재를 제작하였다.
- [61] 실시예 4
- [62] Pt 도핑 후 승온 속도를 3°C/min로 열처리한 점을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 광촉매재를 제작하였다.
- [63] 실시예 5
- [64] Pt 도핑 후 승온 속도를 5°C/min로 열처리한 점을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 광촉매재를 제작하였다.
- [65] 비교예 1
- [66] 실시예 1에서 Pt를 도핑하기 전에 얻어진 TiO₂ 다공성막과 동일한 방법으로 제조하여 광촉매재를 제조하였다.
- [67] 비교예 2
- [68] 입자 크기 40nm 수준의 TiO₂ 나노 분말을 H₂PtCl₆ 0.01wt% 수용액을 이용하여

1wt% 농도로 분산시켜 TiO₂ 슬러리를 제조한 후 이를 교반하면서 자외선을 30분간 조사하였다. 이를 여과 또는 원심분리하여 TiO₂ 입자와 여액을 분리하고 건조하여 Pt/TiO₂ 분말을 얻었다. 이를 10wt% 농도로 수분산한 후 보로실리케이트 글래스 위에 50nm 두께로 스핀코팅하였다.

[69]

[70] 실험예 1

[71] 실시예 1-5의 광촉매재에 대하여 투사전자현미경(TEM) 사진을 찍어서 입자의 크기를 평가하였고, 육안으로 대략 입자 직경 크기의 분포 범위를 평가하여 하기 표 1에 기재하였다.

[72] 도 1, 도 2 및 도 3은 각각 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3의 광촉매재의 TEM 사진이다.

[73] 도 4는 실시예 1의 광촉매재의 단면 TEM 사진으로, 제2 금속 입자 (Pt 입자)를 확인할 수 있다.

[74] 표 1

[Table 1]

	제1 금속 산화물 입자의 직경의 분포 범위 [nm]	제2 금속 입자 또는 제2 금속 산화물 입자 직경의 분포 범위 [nm]
실시예 1	20~30	1~10
실시예 2	20~50	1~10
실시예 3	20~100	1~10
실시예 4	20~30	1~20
실시예 5	20~30	1~30

[75] 실험예 2

[76] 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 1000lux가 되도록 설정하였다. 포름알데히드 제거율은 챔버에 들어가기 전의 농도와 챔버를 통과한 후의 농도를 측정하여 계산한 뒤 하기 표 2에 기재하였다. 농도는 DNPH (2,4-dinitrophenylhydrazine) 카트리지를 이용해 10L에 대한 양을 농축하여 고성능 액체크로마토그래피 (HPLC, Agilent사 제품)로 분석하였다.

[77] 표 2

[Table 2]

구분	포름알데히드 제거율
실시예 1	50%
실시예 2	30%
실시예 3	25%
실시예 4	30%
실시예 5	25%
비교예 1	0%
비교예 2	20%

[78]

[79]

[80]

[81]

청구범위

- [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 제1 금속 산화물막은 평균 직경이 20nm 내지 100nm인 제1
금속 산화물 입자를 포함하는
광촉매재.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 제2 금속 입자 및 상기 제2 금속 산화물 입자의 평균 직경이
각각 1nm 내지 10nm인
광촉매재.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 다공성의 제1 금속 산화물막의 두께는 30nm 내지 100nm인
광촉매재.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 제1 금속 산화물막에 포함된 제1 금속 산화물은 산화티탄,
산화텅스텐, 산화아연, 산화니오븀 및 이들의 조합에서 선택된
적어도 하나를 포함하는
광촉매재.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 제2 금속 입자 및 상기 제2 금속 산화물 입자의 제2 금속은
텅스텐, 크롬, 바나듐, 몰리브덴, 구리, 철, 코발트, 망간, 니켈,
백금, 금, 세륨, 카드뮴, 아연, 마그네슘, 칼슘, 스트로니튬, 바륨,
라듐 및 이들의 조합에서 선택된 적어도 하나의 금속을 포함하는
광촉매재.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 광촉매재는 상기 제2 금속 입자와 제2 금속 산화물 입자의
중량의 총합 대 상기 다공성 제1 금속 산화물막 0.1:99.9 내지
1:99의 중량비로 포함하는
광촉매재.
- [청구항 9] 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 10]

제9항에 있어서,
 상기 광조사는 UV 조사하는
 광촉매재 제조 방법.

[청구항 11]

제9항에 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 12]

제9항에 있어서,
 상기 제1 금속 산화물막이 제1 금속 산화물 전구체를 이용하는 졸겔법에 의해 기판 상에 성막된 후, 또는 상기 제1 금속 산화물 분말 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 13]

제12항에 있어서,
 상기 열처리 단계는 1°C/min 내지 2°C/min의 승온 속도로 수행되는
 광촉매재 제조 방법.

[청구항 14]

제9항에 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 15]

제14항에 있어서,
 상기 열처리 단계는 1°C/min 내지 2°C/min의 승온 속도로 수행되는
 광촉매재 제조 방법.

[청구항 16]

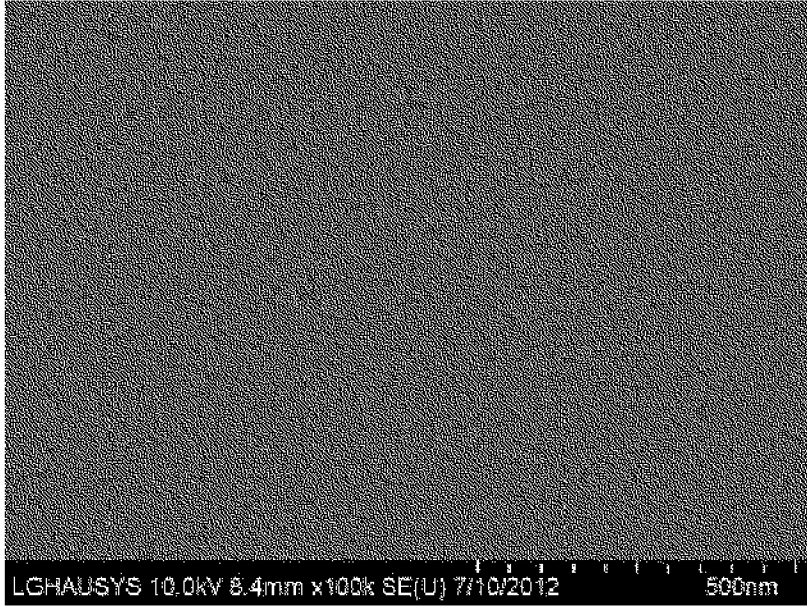
제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 광촉매재를 포함하는
 광촉매 장치.

[청구항 17]

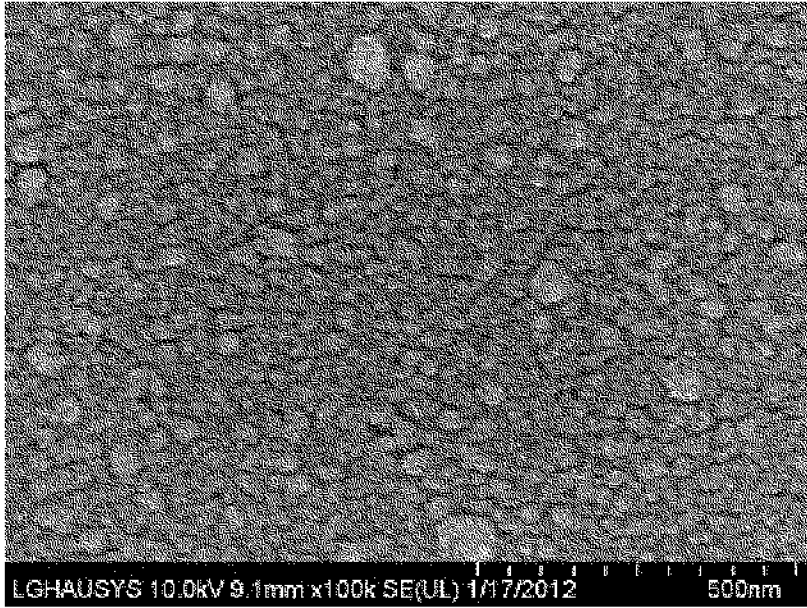
제16항에 있어서,

공기청정, 탈취 또는 항균 용도에 적용되는
광촉매 장치.

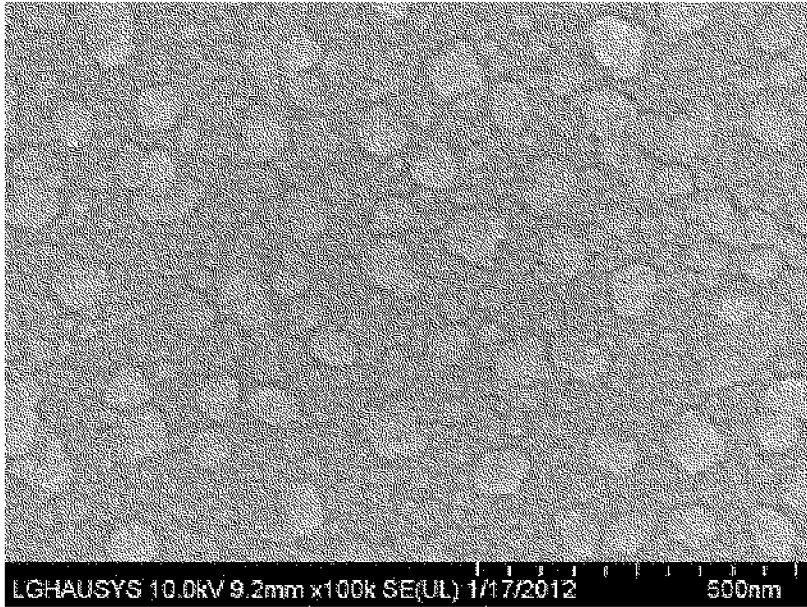
[Fig. 1]



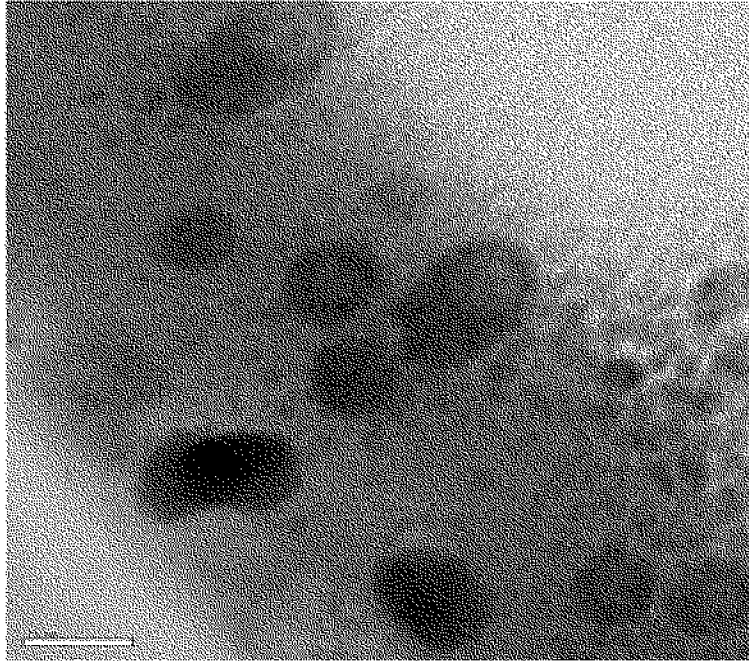
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2012/011736

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 37/02(2006.01)i, B01J 21/06(2006.01)i, B01J 23/30(2006.01)i, C01G 23/04(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 37/02; B01J 21/06; C03C 17/23; C01G 23/047

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: porous metal oxide membrane, second metal/second metal oxide, visible ray photocatalyst, light radiation(UV radiation), sol-gel method, heat treatment, temperature rising

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	KR 10-0676458 B1 (SEOUL NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY FOUNDATION) 02 February 2007 See abstract, pages 6, 7 and claims 1, 9.	1-8,16-17 9-15
A	KR 10-0884018 A (CHANG SUNG ENGINEERING CO., LTD.) 17 February 2009 See abstract, pages 6-8 and claims 1, 2.	1-17
A	JP 2005-225758 A (SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE) 25 August 2005 See abstract, pages 3, 4, 6 and 7 and claims 1-3.	1-17
A	JEONG, Min Gyu. "A Study on the Synthesis of Metal Ion doped TiO ₂ Photocatalyst by Sol-Gel Method and Phtocatalytic Degradation" thesis (MA), Sogang University Graduate School : Department of Chemical and Biological Engineering (2008) See the entire document.	1-17
A	KIM, Moon-Chan, "The characteristics of Mn-TiO ₂ catalyst for visible-light photocatalyst" Analytical Science & Technology, vol. 24, no. 6, pp. 493-502 (2011) See the entire document.	1-17

 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

"I" 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

04 APRIL 2013 (04.04.2013)

Date of mailing of the international search report

05 APRIL 2013 (05.04.2013)

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. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2012/011736

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-0676458 B1	02.02.2007	KR 10-2005-0114563 A	06.12.2005
KR 10-0884018 B1	17.02.2009	KR 10-2008-0030823 A	07.04.2008
JP 2005-225758 A	25.08.2005	AT 210097 T	15.12.2001
		AT 286858 T	15.01.2005
		AU 7087596 A	01.04.1997
		BR 9610604 A	17.02.1999
		CZ 299321 B6	18.06.2008
		CZ 9800784 A3	12.08.1998
		DE 29624343 U1	29.05.2002
		DE 29624395 U1	16.01.2003
		DE 69617705 D1	17.01.2002
		DE 69617705 T2	08.08.2002
		DE 69634178 D1	17.02.2005
		DE 69634178 T2	05.01.2006
		DK 0850204 T3	02.04.2002
		EP 0850204 A1	09.05.2001
		EP 0850204 B1	05.12.2001
		EP 1132351 A1	12.09.2001
		EP 1132351 B1	12.01.2005
		EP 1518836 A2	30.03.2005
		EP 1518836 A3	17.05.2006
		ES 2168506 T3	16.06.2002
		ES 2236066 T3	16.07.2005
		FR 2738813 A1	21.03.1997
		FR 2738813 B1	17.10.1997
		JP 11-512337 A	26.10.1999
		JP 2005-199275 A	28.07.2005
		JP 2005-205411 A	04.08.2005
		JP 2005-213142 A	11.08.2005
		JP 2006-247652 A	21.09.2006
		JP 4414361 B2	10.02.2010
		JP 4414405 B2	10.02.2010
		JP 4485606 B2	23.06.2010
		JP 4777673 B2	21.09.2011
		KR 10-0475355 B1	31.08.2005
		MX 9802018 A	30.08.1998
		PL 192392 B1	31.10.2006
		PL 325527 A1	03.08.1998
		PT 1132351 E	31.05.2005
		PT 1132351 T	31.05.2005
		PT 850204 E	31.05.2002
		PT 850204 T	31.05.2002
		TR 9800459 T1	22.06.1998
		US 2001-0016601 A1	23.08.2001
		US 2002-0028361 A1	07.03.2002
		US 2002-0071956 A1	13.06.2002
		US 2002-0110638 A1	15.08.2002

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2012/011736

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		US 2002-0119307 A1	29.08.2002
		US 2002-0136934 A1	26.09.2002
		US 2002-0150681 A1	17.10.2002
		US 2002-0169204 A1	14.11.2002
		US 2003-0207028 A1	06.11.2003
		US 2004-0216487 A1	04.11.2004
		US 2008-0292872 A1	27.11.2008
		US 6103363 A	15.08.2000
		US 6197816 B1	06.03.2001
		US 6326079 B1	04.12.2001
		US 6444231 B2	03.09.2002
		US 6680135 B2	20.01.2004
		US 6846556 B2	25.01.2005
		US 6881752 B2	19.04.2005
		US 7597930 B2	06.10.2009
		US 7892661 B2	22.02.2011
		WO 97-10186 A1	20.03.1997

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 37/02(2006.01)i, B01J 21/06(2006.01)i, B01J 23/30(2006.01)i, C01G 23/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
B01J 37/02; B01J 21/06; C03C 17/23; C01G 23/047

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: 다공성의 금속 산화물막, 제2금속/제2금속 산화물, 가시광선 광촉매제. 광조사 (UV조사),졸겔법, 열처리, 승온


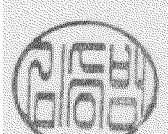
C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X A	KR 10-0676458 B1 (재단법인서울대학교산학협력재단) 2007.02.02 요약, 페이지 6,7 및 청구항 1,9 참조.	1-8, 16-17 9-15
A	KR 10-0884018 B1 (창성엔지니어링 주식회사) 2009.02.17 요약, 페이지 6-8 및 청구항 1,2 참조.	1-17
A	JP 2005-225758 A (SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE) 2005.08.25 요약, 페이지 3,4,6,7 및 청구항 1-3 참조.	1-17
A	정민규. '졸-겔법에 의한 금속 양이온이 도핑된 TiO2 광촉매의 제조 및 광분해 특성에 관한 연구' 석사학위논문, 서강대학교 대학원 화공-생명공학과 (2008) 전체 문헌 참조	1-17
A	김문찬, 'Mn-TiO2 촉매의 가시광촉매 특성' Analytical Science & Technology, Vol.24, No.6, pp. 493-502 (2011) 전체 문헌 참조	1-17

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 "O" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌
 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일 2013년 04월 04일 (04.04.2013)	국제조사보고서 발송일 2013년 04월 05일 (05.04.2013)
--	--

ISA/KR의 명칭 및 우편주소  팩스 번호 82-42-472-7140	심사관 김승범 전화번호 82-42-481-3371 
--	--

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-0676458 B1	2007.02.02	KR 10-2005-0114563 A	2005.12.06
KR 10-0884018 B1	2009.02.17	KR 10-2008-0030823 A	2008.04.07
JP 2005-225758 A	2005.08.25	AT 210097 T	2001.12.15
		AT 286858 T	2005.01.15
		AU 7087596 A	1997.04.01
		BR 9610604 A	1999.02.17
		CZ 299321 B6	2008.06.18
		CZ 9800784 A3	1998.08.12
		DE 29624343 U1	2002.05.29
		DE 29624395 U1	2003.01.16
		DE 69617705 D1	2002.01.17
		DE 69617705 T2	2002.08.08
		DE 69634178 D1	2005.02.17
		DE 69634178 T2	2006.01.05
		DK 0850204 T3	2002.04.02
		EP 0850204 A1	2001.05.09
		EP 0850204 B1	2001.12.05
		EP 1132351 A1	2001.09.12
		EP 1132351 B1	2005.01.12
		EP 1518836 A2	2005.03.30
		EP 1518836 A3	2006.05.17
		ES 2168506 T3	2002.06.16
		ES 2236066 T3	2005.07.16
		FR 2738813 A1	1997.03.21
		FR 2738813 B1	1997.10.17
		JP 11-512337 A	1999.10.26
		JP 2005-199275 A	2005.07.28
		JP 2005-205411 A	2005.08.04
		JP 2005-213142 A	2005.08.11
		JP 2006-247652 A	2006.09.21
		JP 4414361 B2	2010.02.10
		JP 4414405 B2	2010.02.10
		JP 4485606 B2	2010.06.23
		JP 4777673 B2	2011.09.21
		KR 10-0475355 B1	2005.08.31
		MX 9802018 A	1998.08.30
		PL 192392 B1	2006.10.31
		PL 325527 A1	1998.08.03
		PT 1132351 E	2005.05.31
		PT 1132351 T	2005.05.31
		PT 850204 E	2002.05.31
		PT 850204 T	2002.05.31
		TR 9800459 T1	1998.06.22
		US 2001-0016601 A1	2001.08.23
		US 2002-0028361 A1	2002.03.07
		US 2002-0071956 A1	2002.06.13
		US 2002-0110638 A1	2002.08.15

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		US 2002-0119307 A1	2002.08.29
		US 2002-0136934 A1	2002.09.26
		US 2002-0150681 A1	2002.10.17
		US 2002-0169204 A1	2002.11.14
		US 2003-0207028 A1	2003.11.06
		US 2004-0216487 A1	2004.11.04
		US 2008-0292872 A1	2008.11.27
		US 6103363 A	2000.08.15
		US 6197816 B1	2001.03.06
		US 6326079 B1	2001.12.04
		US 6444231 B2	2002.09.03
		US 6680135 B2	2004.01.20
		US 6846556 B2	2005.01.25
		US 6881752 B2	2005.04.19
		US 7597930 B2	2009.10.06
		US 7892661 B2	2011.02.22
		WO 97-10186 A1	1997.03.20