



- (51) 국제특허분류:
C01G 23/04 (2006.01) B82B 1/00 (2006.01)
B01J 19/12 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/002050
- (22) 국제출원일: 2014년 3월 12일 (12.03.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0038543 2013년 4월 9일 (09.04.2013) KR
- (71) 출원인: 서울대학교산학협력단 (SNU R&DB FOUNDATION) [KR/KR]; 151-742 서울시 관악구 관악로 1, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 홍국선 (HONG, Kug-Sun); 137-779 서울시 서초구 서초중앙로 200 삼풍아파트 11동 1502호, Seoul (KR). 정현석 (JUNG, Hyun-Suk); 138-910 서울시 송파구 올림픽로 99 잠실엘스아파트 154동 1802호, Seoul (KR). 이찬우 (LEE, Chan-Woo); 360-736 충청북도 청주시 상당구 중흥로 70 현대 3차아파트 305동 1001호, Chungcheongbuk-do (KR). 이석근 (LEE, Seok-Geun); 151-858 서울시 관악구 신림로 3가길 45-7 304호, Seoul (KR). 정경제 (JUNG, Kyoung-Jae); 151-780 서울시 관악구 인현 12길 46-2 은천아파트 101-1004, Seoul (KR). 김동희 (KIM, Dong-Hoe); 137-867 서울시

서초구 반포대로 10길 30 서린아파트 302, Seoul (KR). 송희조 (SONG, Hee-Jo); 151-817 서울시 관악구 낙성대역 8길 2 105호, Seoul (KR). 노준홍 (NOH, Jun-Hong); 305-775 대전시 유성구 상대남로 26 트리폴시아파트 905-501, Daejeon (KR). 김동욱 (KIM, Dong-Wook); 461-350 경기도 성남시 수정구 심곡로 28번길 6-2, Gyeonggi-do (KR). 최수석 (CHOI, Soo-Seok); 431-908 경기도 안양시 동안구 시민대로 230 대림아크로타워 B-3109, Gyeonggi-do (KR). 황용석 (HWANG, Yong-Seok); 137-934 서울시 서초구 효령로 84 대우효령아파트 101-306, Seoul (KR). 박재영 (PARK, Jae-Young); 92037 캘리포니아주 라 호야 코로나 드라이브 라호야 5771 나노플라즈마, California (US).

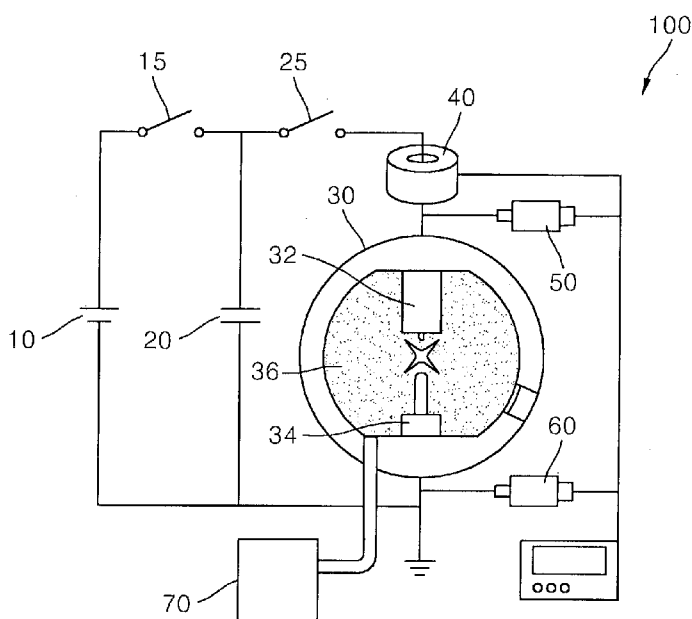
(74) 대리인: 특허법인 필엔온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 137-872 서울시 서초구 반포대로 63, 8층, Seoul (KR).

(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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, SA, SC, SD,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: PRODUCTION METHOD AND PRODUCTION DEVICE FOR TITANIUM OXIDE NANOSTRUCTURE USING PLASMA

(54) 발명의 명칭 : 플라즈마를 이용한 티타늄 산화물 나노 구조의 제조 방법 및 제조 장치



(57) Abstract: Provided are a method and device for producing a titanium oxide nanostructure which are straightforward and at the same time allow sustained synthesis. In the production method for a titanium oxide nanostructure according to the present invention, the titanium oxide nanostructure is made by introducing a titanium-containing precursor solution into a reaction chamber and by then applying a pulse-type power source so as to cause a plasma arc discharge. According to the present invention, there is no need to constitute an electrode from a composition constituting a nanostructure and there is no need for any additional gas supply, and thus, as compared with existing methods, the present invention is straightforward, simple and saves on processing costs and, in addition, allows volume production.

(57) 요약서: 간단하면서 지속적인 합성이 가능한 티타늄 산화물 나노 구조 제조 방법 및 장치를 제공한다. 본 발명에 따른 티타늄 산화물 나노 구조 제조 방법에서는 반응 챔버 내부에 티타늄 함유 전구체 용액을 투입한 후, 펄스 방식의 전원을 인가하여 플라즈마 아크 방전을 일으켜 티타늄 산화물 나노 구조를 생성한다. 본 발명에 따르면, 나노 구조를 구성하는 조성으로 전극을 구성할 필요가 없고 추가의 기체 공급이 필요 없으므로 기존의 방법에 비하여 간단하고, 용이하며, 공정 비용의 절감뿐만 아니라 대량 생산이 가능하다.

존의 방법에 비하여 간단하고, 용이하며, 공정 비용의 절감뿐만 아니라 대량 생산이 가능하다.



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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

【명세서】

【발명의 명칭】

플라즈마를 이용한 티타늄 산화물 나노 구조의 제조 방법 및 제조 장치

【기술분야】

- <1> 본 발명은 나노 입자와 같은 나노 구조의 제조 방법 및 제조 장치에 관한 것으로, 보다 상세하게는 플라즈마를 이용하여 티타늄 산화물 나노 구조를 제조하는 방법 및 장치에 관한 것이다.

【배경기술】

- <2> 재료를 광촉매로 사용하기 위해서는 이용된 재료의 에너지 밴드 갭보다 큰 빛 에너지로 조사될 때, 용액 내에서 안정하여야 하며, 입자효율 즉 입자의 총 표면적과 실제의 조사된 표면적의 비를 증가시키기 위해서는 잘 분산되어야 한다. 따라서 안정하고 잘 분산되는 나노 크기 입자의 제조는 광활성도의 증가에 있어서 매우 중요한 인자에 해당된다.
- <3> 한편, 나노 크기(통상 100nm 이하의 크기)의 입자는 벌크 재료와 비교하였을 때, 독특한 물리 화학적 성질을 갖는다. 분말이 나노 크기 입자가 되면 활성도가 증가하고, 계면에서의 비표면적이 증가하고, 제조하는 방법에 따라 순도를 증가시킬 수 있다. 이러한 나노 크기의 입자를 촉매에 이용한다면 표면적의 증대와 표면 결합과 같은 표면성질의 변화로 인해 촉매 활성도를 향상시킬 수 있게 된다.
- <4> 광촉매 물질 중 티타늄 산화물은 광촉매, 광전변환 소자 등과 같은 태양 에너지 변환에 적합한 독특한 광학 및 전기적 성질을 갖고 있어 염료 감응 태양 전지의 반도체 전극을 위한 전이금속 산화물층 재료로 주목받고 있는 물질이다. 수열합성(hydrothermal), 화염분사(flame), 졸-겔(sol-gel) 및 침전법(precipitate method)과 같은 전통적인 방법으로 티타늄 산화물을 합성할 수 있지만, 기존에 제안된 방법들은 티타늄 산화물 표면에 Cl과 같은 잔류물이 있거나 낮은 결정성 등의 문제를 갖고 있는데 이것은 태양 에너지를 이용하는 데 장해 요소로 작용한다.
- <5> 최근 플라즈마를 이용하여 액상에서 Au, Ag와 같은 귀금속 나노 입자를 합성하는 기술이 제안되고 있다. 그러나 기존에 제안된 방법들은 대부분 전극을 기화시켜 용액 상에서 응고시키는 원리를 가지고 연구되어 왔다. 여기서, 전극은 합성하고자 하는 나노 입자의 성분으로 만들어진다. 또한, 전구체를 가스화하여 분사하거나 다른 가스와 반응시켜 급격한 온도 하강을 통해 원하는 조성의 나노 입자를 얻는 방법으로 연구되어 왔다. 그러나, 이러한 방법들에서는 전극 물질이 소모되면서 나노 입자를 합성하거나 전구체를 가스화시켜 공급해야 하는 경우이어서 지속적인

나노 입자의 합성이 어렵고 복잡한 공정 절차가 필요하다는 문제가 있다.

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

<6> 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 플라즈마를 이용하여 티타늄 산화물 나노 구조를 합성하되 간단하면서 지속적인 합성이 가능한 제조 방법 및 장치를 제공하는 것이다.

【기술적 해결방법】

<7> 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명의 티타늄 산화물 나노 구조 제조 방법은, 반응 챔버 내부에 티타늄 함유 전구체 용액을 투입하는 단계; 및 상기 티타늄 함유 전구체 용액 안에 침지된 두 개의 전극으로 펄스 방식의 전원을 인가하여 상기 티타늄 함유 전구체 용액 안에서 플라즈마 아크 방전을 일으켜 티타늄 산화물 나노 구조를 생성하는 단계를 포함한다.

<8> 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명의 티타늄 산화물 나노 구조 제조 장치는, 티타늄 함유 전구체 용액 내에 위치하는 두 개의 전극을 구비하고, 플라즈마 아크 방전을 일으켜 상기 티타늄 함유 전구체 용액에서 티타늄 산화물 나노 구조를 생성하는 반응 챔버; 및 상기 전극으로 펄스 방식의 전원을 인가하기 위한 고전압 전원 장치 및 고전압 축전 장치를 포함한다.

【유리한 효과】

<9> 본 발명에 따르면, 티타늄 원소를 포함하는 폴리머릭 졸과 같은 티타늄 함유 전구체 용액 안에 두 개의 전극을 넣고 방전을 시켜 용액 안에서 나노 구조가 형성 되도록 한다. 금속 산화물을 얻기 위해 요구되는 금속과 산소를 모두 용액으로부터 공급받음으로써 기존 기술과는 차별성이 있고 상업적으로 이용가능성이 더 높다. 종래의 방법과 달리 나노 구조를 구성하는 조성으로 전극을 구성할 필요가 없고 추가의 기체 공급이 필요 없으므로 기존의 방법에 비하여 간단하고, 용이하며, 공정 비용의 절감뿐만 아니라 대량 생산이 가능하다.

<10> 특히 본 발명에서는 두 개의 전극에 펄스 방식의 전원을 인가하여 티타늄 함유 전구체 용액 안에서 플라즈마 아크 방전을 일으킨다. 이 때의 전압, 펄스 수, 전구체 종류 등을 조절하면 티타늄 산화물 나노 구조의 크기와 균일도를 용이하게 조절할 수 있으며, 전구체 안에 포함되는 탄소의 양을 조절함에 따라 티타늄 산화물과 탄소 복합체를 얻을 수도 있으며 조성 선택의 폭이 매우 넓다.

<11> 본 발명에 따른 제조 장치는 금속 산화물 나노 구조의 공급원으로 용액 전구체만을 이용하므로 장치 구성이 매우 간단하며, 특히 용액 주입 및 추출 시스템을

더 구비하여 나노 구조 형성이 지속적으로 일어나도록 할 수 있어, 대량 생산에 보다 적합하다.

<12> 이와 같이 본 발명은, 광촉매 혹은 반도체 분야에 이용될 수 있는 티타늄 산화물 나노 구조의 대량 생산에 적합하다.

【도면의 간단한 설명】

<13> 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 티타늄 산화물 나노 구조 제조 장치의 개략도이다.

<14> 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 티타늄 산화물 나노 구조 제조 방법의 순서도이다.

<15> 도 3은 액상 플라즈마 방전의 시간에 대한 전류, 전압 파형을 도시한 그래프이다.

<16> 도 4는 액상 플라즈마 방전의 전압(에너지)에 따른 방전 양상을 보이는 사진이다.

<17> 도 5는 고전압 축전 장치 에너지에 따른 플라즈마 채널의 저항을 도시한 그래프이다.

<18> 도 6은 본 발명 실험예에 따라 액상 플라즈마 방전으로 형성된 티타늄 산화물 복합체 나노 구조를 분석한 결과이다.

<19> 도 7은 본 발명 실험예에 따라 액상 플라즈마 방전으로 형성된 티타늄 산화물 복합체 나노 구조 중 나노 시트 부분을 분석한 결과이다.

<20> 도 8은 본 발명 실험예에 따라 액상 플라즈마 방전으로 형성된 티타늄 산화물 복합체 나노 구조 중 나노 입자 부분을 분석한 결과이다.

【발명의 실시를 위한 최선의 형태】

<21> 본 발명의 티타늄 산화물 나노 구조 제조 방법에 있어서, 상기 티타늄 함유 전구체 용액은 티타늄 원소를 포함하는 에탄올 베이스 용액을 이용하는 것이 바람직하다.

<22> 바람직한 실시예에 있어서, 본 발명의 티타늄 산화물 나노 구조 제조 장치는 상기 반응 챔버 안에 상기 티타늄 함유 전구체 용액을 주입하고 추출하는 주입 및 추출 시스템을 더 포함한다.

【발명의 실시를 위한 형태】

<23> 이하, 첨부 도면들을 참조하면서 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 그러나 본 발명의 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예로 한정되는 것으로 해석되어져서

는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이다.

<24> (실시예)

<25> 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 티타늄 산화물 나노 구조 제조 장치의 개략도이다.

<26> 도 1을 참조하면, 티타늄 산화물 나노 구조 제조 장치(100)는 고전압 전원 장치(10), 고전압 축전 장치(20), 반응 챔버(30) 등을 포함한다. 여기에 충전 스위치(15), 방전 스위치(25), 기타 전류, 전압, 압력 측정 장치(40, 50, 60)도 포함되어 구성되어 있다.

<27> 반응 챔버(30)는 두 개의 전극(32, 34)을 구비한다. 그리고 이 전극(32, 34)은 반응 챔버(30) 내의 티타늄 함유 전구체 용액(36) 내에 침지된 상태로 위치하게 된다. 전극(32, 34)은 텅스텐 전극으로 이루어질 수 있다.

<28> 고전압 전원 장치(10) 및 고전압 축전 장치(20)는 전극(32, 34)으로 펄스 방식의 전원을 인가하여 플라즈마 아크 방전을 일으킴으로써, 티타늄 함유 전구체 용액(36)에서 티타늄 산화물 나노 구조를 생성하게 한다. 충전 스위치(15)를 닫아 고전압 전원 장치(10)를 통해 축전 장치(20)에 전하가 충전되면 충전 스위치(15)를 열고 방전 스위치(25)를 닫아 펄스 형태로 반응 챔버(30)의 전극(32, 34)간에 아크 방전을 발생시킬 수 있다. 전류, 전압, 압력 측정 장치(40, 50, 60)들은 공정 모니터 용도이다.

<29> 티타늄 함유 전구체 용액(36)은 티타늄 산화물을 형성하는 데에 이용되는 상용화된 액체 전구체를 사용할 수 있으며, 특히 그 선택에 따라 티타늄 산화물의 미세구조 및 결정성, 표면 특성 및 기공의 크기를 자유롭게 조절할 수 있는 효과가 있다. 여기서는 특히 티타늄 함유 전구체 용액(36)으로 티타늄 원소를 포함하는 에탄올 베이스 용액을 이용한다. 나아가 티타늄의 산화 반응을 돕기 위해 티타늄 원소와 산소가 사슬처럼 연결되도록 티타늄 원소를 포함하는 폴리머릭 졸을 이용하면, 티타늄 산화물과 탄소 물질로 이루어진 복합체의 조성으로 나노 구조를 얻을 수 있게 된다. 티타늄 산화물 탄소 복합체 나노 구조는 탄소 함유량에 따라 전기적인 거동이 달라지므로 전구체 안의 탄소 함유량을 조절하여 원하는 물성을 가진 재료를 얻을 수 있다. 티타늄 산화물 탄소 복합체 나노 구조의 조성 디자인이 더욱 필요한 경우, 티타늄 함유 전구체 용액(36) 안에 분말 형태의 추가 물질을 더 포함시키는 것도 가능하며, 이 때 분말 물질에 상기 티타늄 산화물 탄소 복합체 나노 구조가 분산 흡착된 새로운 구조가 얻어질 수 있다. 티타늄 함유 전구체 용액(36)

의 온도는 실온 정도로 유지할 수 있으므로 공정 운영이 용이하다.

<30> 참조번호 70은 주입 및 추출 시스템이다. 반응 챔버(30) 안에 상기 티타늄 함유 전구체 용액(36)을 주입하고 추출하는 주입 및 추출 시스템(70)을 더 포함하게 되면, 용액을 공급하고 나노 구조를 회수하는 일련의 공정을 지속적으로 수행하게 할 수 있는 장점이 있다.

<31> 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 티타늄 산화물 나노 구조 제조 방법의 순서도이다. 도 1을 참조하여 설명한 티타늄 산화물 나노 구조 제조 장치(100)를 이용하여 이 방법을 수행할 수 있으나 다른 장치를 이용하여도 할 수 있다.

<32> 먼저, 반응 챔버(30) 내부에 티타늄 함유 전구체 용액(36)을 투입한다(단계 s 10).

<33> 그런 다음, 티타늄 함유 전구체 용액(36) 안에 침지된 두 개의 전극(32, 34)으로 펄스 방식의 전원을 인가하여 티타늄 함유 전구체 용액(36) 안에서 플라즈마 아크 방전을 일으켜 티타늄 산화물 나노 구조를 생성한다(단계 s 20).

<34> 보통, 기체에 열을 가하여 수천도가 되면 기체 분자를 원자로 해리되고, 또 다시 전자와 양전하를 가진 이온으로 전리된다. 이와 같이 고온에서 전자와 이온으로 분리된 기체로서 그 전리도가 남은 중성원자에 비해 상당히 높으면서도 전체적으로 음과 양의 전하수가 거의 같아서 중성을 띠고 있는 기체를 플라즈마라고 부른다.

<35> 본 발명은 일반적인 기상 플라즈마와는 다르게 티타늄 함유 전구체 용액(36) 상에서 플라즈마를 발생시키는 것으로, 전극(32, 34)간에 강한 전기장이 인가됨에 따라 티타늄 함유 전구체 용액(36) 내의 전하를 띠고 있는 이온성 물질이 빠르게 가속되어 또 다른 이온성 물질들을 만들어내고, 결국 티타늄 함유 전구체 용액(36) 내부에 반응성이 큰 물질들이 존재하도록 하여 반응을 유도한다. 또한 펄스로 고전압을 인가하여 짧은 시간에 큰 에너지를 전극(32, 34)간에 공급함으로써 플라즈마 발생 기둥 내부의 온도는 수천도에 이르는데, 이 때 반응성이 있는 물질들이 생성되며, 물질간에 반응을 하고 주변 티타늄 함유 전구체 용액(36)의 경계면에서 급격한 온도 하강이 이루어지면서 나노 구조를 생성할 수 있다.

<36> 이와 같이 본 발명에 따르면, 금속 산화물을 얻기 위해 요구되는 금속 원소와 산소를 모두 용액에서 공급받기 때문에 용액만 필요하고 전극 물질 소모가 없다. 따라서, 공정상의 편리성을 증진시킬 수 있으며, 주입 및 추출 시스템(70)을 더 구비한 장치(100)를 이용하게 되면, 용액을 공급하고 나노 구조가 분산된 용액을 얻는 일련의 과정을 지속적으로 수행할 수 있게 됨에 따라 공정상 이점을 가진

다.

<37> (실험예)

<38> 도 1에 도시한 바와 같은 장치를 구성하여 실험하였다. 티타늄 함유 전구체 용액(36)으로는 티타늄 산화물 제조에 이용되는 폴리머릭 졸 형태의 전구체를 사용하였다. 고전압 전원 장치(10)는 DC 파워 서플라이(Glassman PK series, 50kV, 80mA)를 이용하였고, 충전 스위치(15)가 닫힌 상태에서 고전압 축전 장치(20)(Maxwell Laboratories Inc., 0.1 μ F)는 전하가 쌓여서 14 내지 19kV의 전압을 갖게 된다. 이 때 충전 스위치(15)는 열고 방전 스위치(25)를 닫으면 고전압 축전 장치(20)에 연결된 회로를 통해서 전하의 이동이 이루어진다. 반응 챔버(30) 내부의 전극(32, 34)간에 고전압이 인가되기 때문에 티타늄 함유 전구체 용액(36)상에서 전류의 채널이 형성되면서 급격한 방전이 이루어진다. 충전-방전으로 이루어진 위의 일련의 과정들을 100번 반복하면 투명한 티타늄 함유 전구체 용액(36)에서 나노 구조의 침전이 일어남에 따라 혼탁해지며, 반응 챔버(30)를 열고 침전물을 수집하여 워싱 후 동결건조 등의 방식으로 건조하면 티타늄 산화물 탄소 복합체 나노 구조를 얻을 수 있었다.

<39> 도 3은 액상 플라즈마 방전의 시간에 대한 전류, 전압 파형을 도시한 그래프이다. 축전 장치의 에너지는 30J이었다.

<40> 도 3을 참조하면 90 μ sec 부근에서의 브레이크다운으로 전압의 급격한 강하게 일어나면서 댐핑하는 전류 사인파가 얻어지는 것을 볼 수 있다. 따라서, 아크 방전이 일어나는 것을 확인할 수 있다.

<41> 도 4는 액상 플라즈마 방전의 전압(에너지)에 따른 방전 양상을 보이는 사진이고, 도 5는 고전압 축전 장치 에너지에 따른 플라즈마 채널의 저항을 도시한 그래프이다.

<42> 도 4를 참조하면 고전압 축전 장치 에너지가 10J/pulse 미만인 경우들로서, 노출 시간이 1sec인 방전 사진들을 도시한다. 고전압 축전 장치 에너지가 10J/pulse 미만이면 스트리머(streamer) 방전이 일어나는 것을 볼 수 있다.

<43> 도 5를 참조하면, 고전압 축전 장치 에너지가 10J/pulse인 경우부터 용액 안의 플라즈마 채널 저항을 도시한다. 고전압 축전 장치 에너지가 10J/pulse 이상인 경우에 아크 방전이 얻어짐을 볼 수 있다.

<44> 도 6은 본 발명 실험예에 따라 액상 플라즈마 방전으로 형성된 티타늄 산화물 복합체 나노 구조를 분석한 결과이다. 축전 장치 에너지를 90J로 설정하고, 펄스를 100번, 300번, 500번 수행하였을 때의 성분을 XRD 분석하고 미세구조는 FESEM

사진을 촬영하였다.

<45> 도 6(a)는 XRD 패턴인데, 이를 참조하면, 결과물의 성분은 저온형인 아나타제 TiO_2 , 고온형인 루타일 TiO_2 그리고 준안정상인 TiO 로 조사되었다. 펄스 수가 증가할수록 불안정한 TiO 상이 감소하는 것도 확인할 수 있다. 전구체로부터 혼입될 수 있는 불순물 피크 없이 대부분 강도가 우수한 티타늄 계열임을 알 수 있다.

<46> 도 6(b) 내지 (d)는 각각 펄스를 100번, 300번, 500번 수행하였을 때의 FESEM 사진을 보여준다. 도 6(b) 내지 (d)에서 볼 수 있는 바와 같이, 얻어진 티타늄 산화물 복합체 나노 구조의 형상은 나노 시트와 나노 입자의 혼합 구조이다. 나노 입자의 직경은 수-수십 나노미터 정도로 매우 작고 탄소 이외의 불순물이 포함되어 있지 않아 우수한 것으로 나타났다.

<47> 도 7은 본 발명 실험예에 따라 액상 플라즈마 방전으로 형성된 티타늄 산화물 복합체 나노 구조 중 나노 시트 부분을 분석한 결과이다. 도 7의 (a)는 TEM 사진이고, (b)는 SAED 패턴이며, (c)는 HRTEM 사진이고, (d)는 EDS 맵핑 이미지이다. 분석 결과 본 발명 실험예에 따라 액상 플라즈마 방전으로 형성된 티타늄 산화물 복합체 나노 구조 중 나노 시트 부분은 TiO_2 와 탄소의 복합체였다.

<48> 도 8은 본 발명 실험예에 따라 액상 플라즈마 방전으로 형성된 티타늄 산화물 복합체 나노 구조 중 나노 입자 부분을 분석한 결과이다. 도 8의 (a)는 TEM 사진이고, (b)는 SAED 패턴이며, (c)는 HRTEM 사진이고, (d)는 EDS 맵핑 이미지이다. 분석 결과 본 발명 실험예에 따라 액상 플라즈마 방전으로 형성된 티타늄 산화물 복합체 나노 구조 중 나노 입자 부분은 루타일 TiO_2 와 TiO 로 이루어져 있었다.

<49> 이상 확인한 바와 같이, 본 발명에 따르면 나노 크기의 입자와 시트 형태로 티타늄 산화물 탄소 복합체 나노 구조를 제조할 수 있으며, 불순물이 없고 결정성이 우수하므로 증가된 광활성도를 가진 촉매 입자로의 제조가 가능하다는 것을 알 수 있다.

<50> 이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 따르면, 플라즈마에 의해 용액 내에서 아크 방전을 일으킴에 의해 화합물의 신속한 분해 및 재결합을 유도하여 나노미터 크기의 티타늄 산화물 나노 구조를 간단하고 신속하게 생성할 수 있다. 또한, 본 발명은 용액을 통해 원료 물질이 모두 충족이 되므로 공정 및 기계 장치가 단순화되고 대량 생산이 용이한 이점이 있다.

<51> 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의

지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 많은 변형이 가능함은 명백하다. 본 발명의 실시예들은 예시적이고 비한정적으로 모든 관점에서 고려되었으며, 이는 그 안에 상세한 설명보다는 첨부된 청구범위와, 그 청구범위의 균등 범위와 수단내의 모든 변형예에 의해 나타난 본 발명의 범주를 포함시키려는 것이다.

【청구의 범위】**【청구항 1】**

반응 챔버 내부에 티타늄 함유 전구체 용액을 투입하는 단계; 및
상기 티타늄 함유 전구체 용액 안에 침지된 두 개의 전극으로 펄스 방식의 전원을 인가하여 상기 티타늄 함유 전구체 용액 안에서 플라즈마 아크 방전을 일으켜 티타늄 산화물 나노 구조를 생성하는 단계를 포함하는 티타늄 산화물 나노 구조 제조 방법.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 티타늄 함유 전구체 용액은 티타늄 원소를 포함하는 에탄올 베이스 용액을 이용하는 것을 특징으로 하는 티타늄 산화물 나노 구조 제조 방법.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 티타늄 산화물 나노 구조는 탄소를 더 포함하며 나노 쉬트와 나노 입자의 혼합 구조인 것을 특징으로 하는 티타늄 산화물 나노 구조 제조 방법.

【청구항 4】

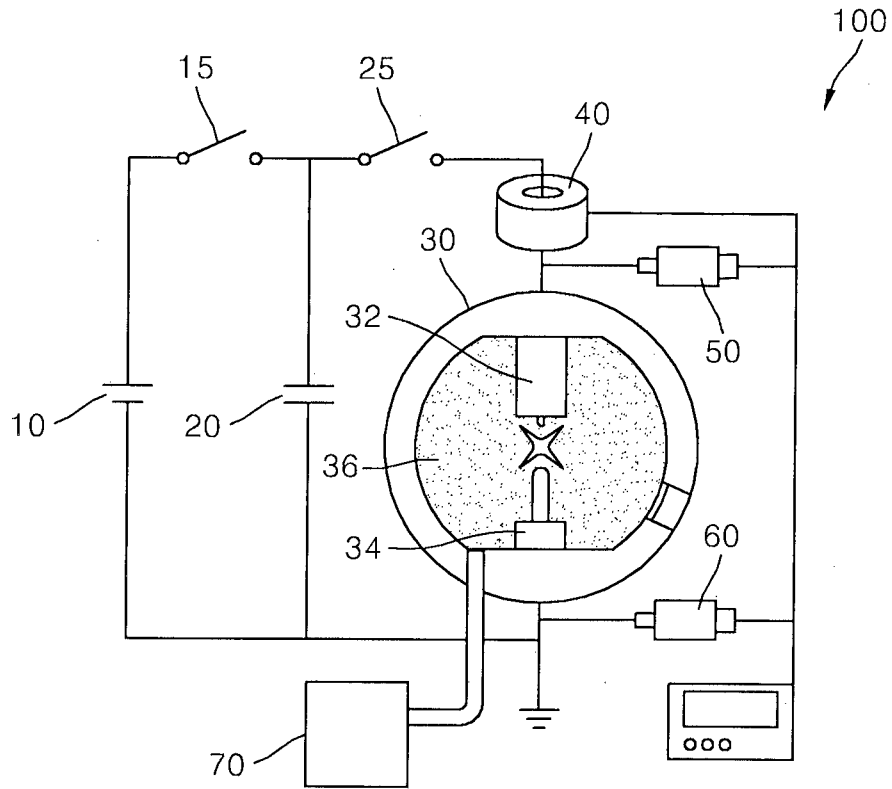
티타늄 함유 전구체 용액 내에 위치하는 두 개의 전극을 구비하고, 플라즈마 아크 방전을 일으켜 상기 티타늄 함유 전구체 용액에서 티타늄 산화물 나노 구조를 생성하는 반응 챔버; 및

상기 전극으로 펄스 방식의 전원을 인가하기 위한 고전압 전원 장치 및 고전압 축전 장치를 포함하는 티타늄 산화물 나노 구조 제조 장치.

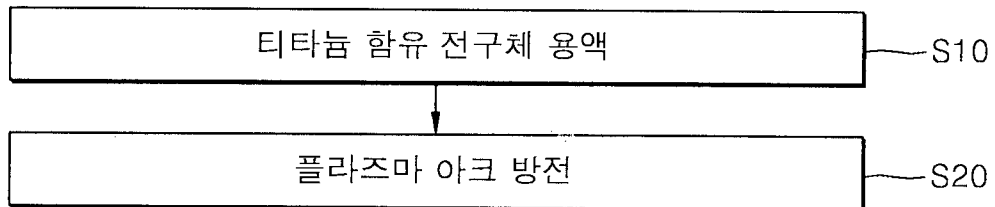
【청구항 5】

제4항에 있어서, 상기 반응 챔버 안에 상기 티타늄 함유 전구체 용액을 주입하고 추출하는 주입 및 추출 시스템을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 티타늄 산화물 나노 구조 제조 장치.

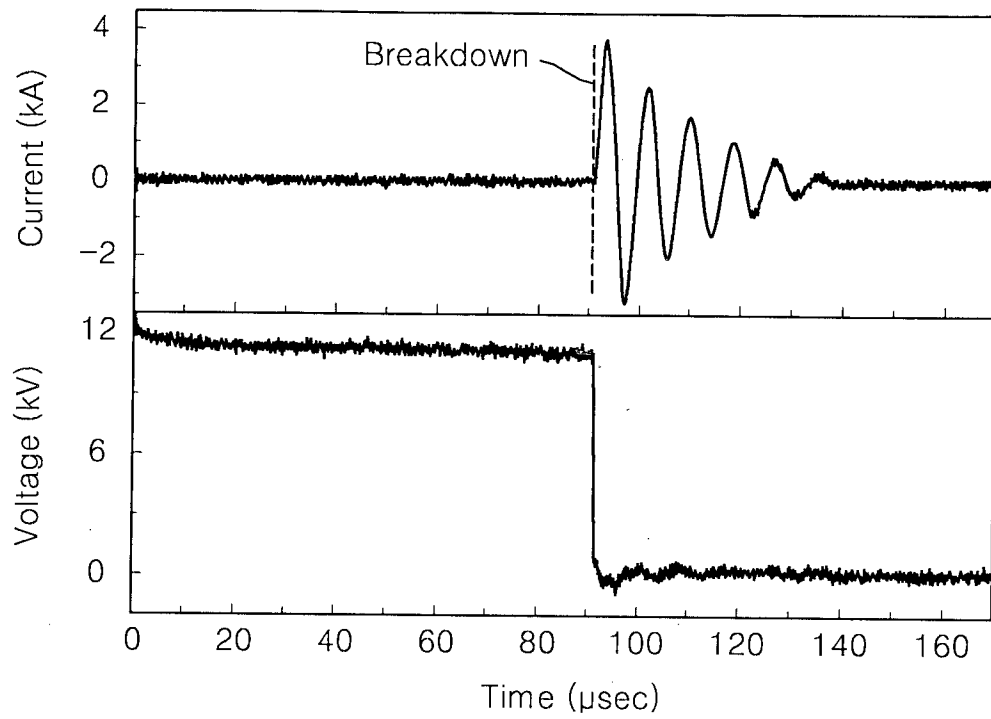
【도 1】



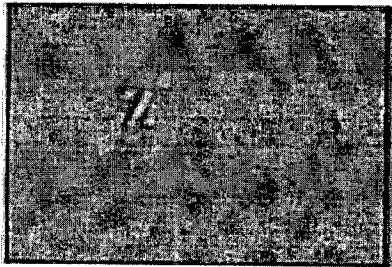
【도 2】



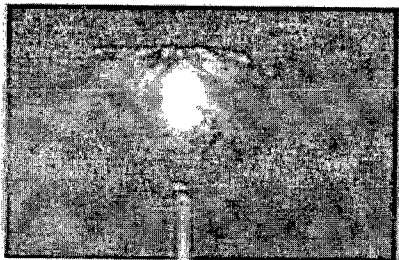
【도 3】



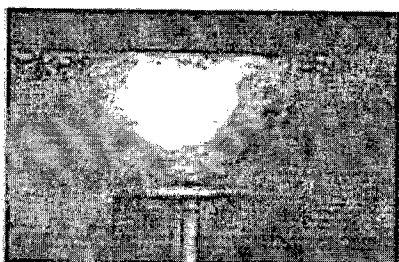
【도 4】



(a) 8.5 J/pulse

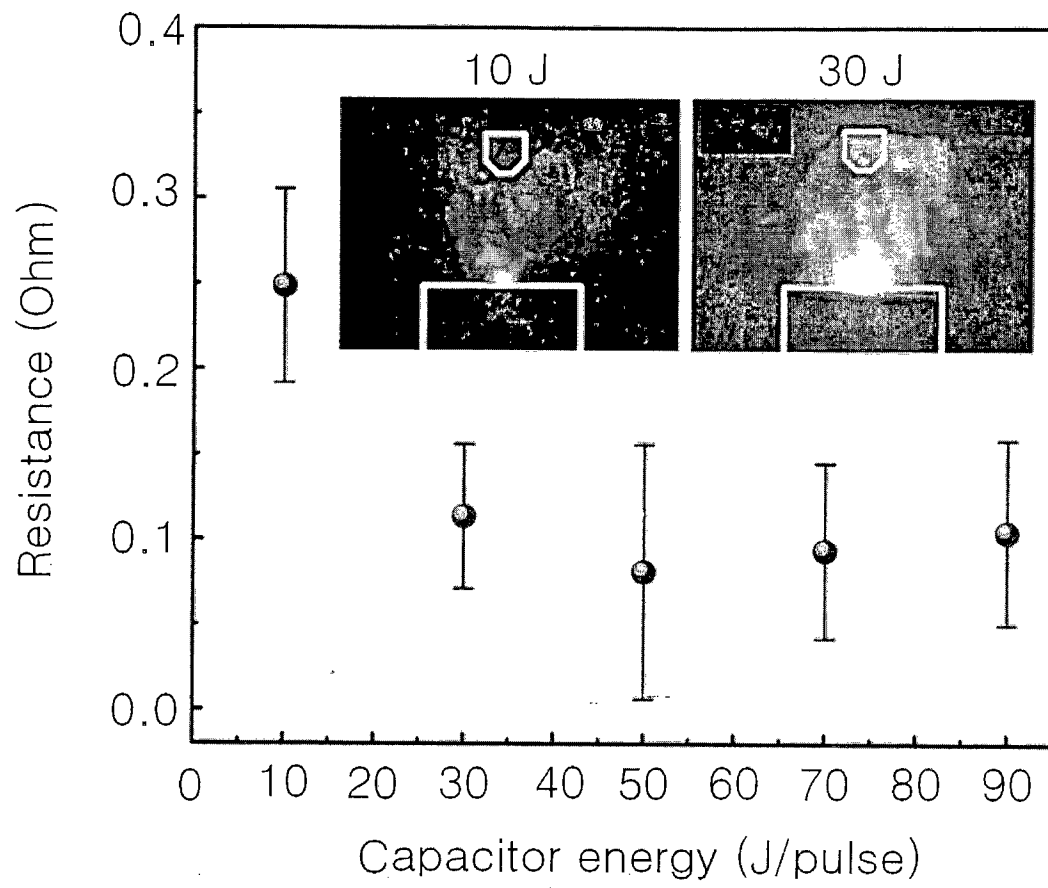


(b) 9 J/pulse

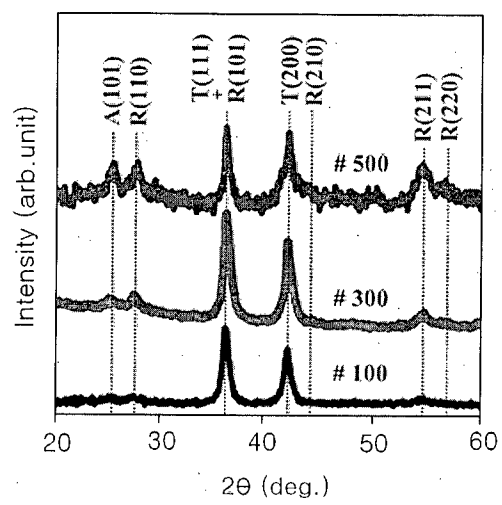


(c) 9.5 J/pulse

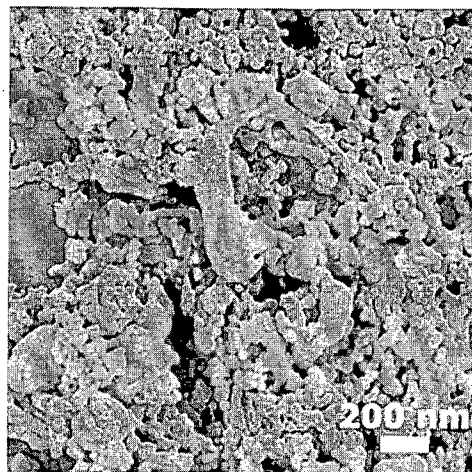
【図 5】



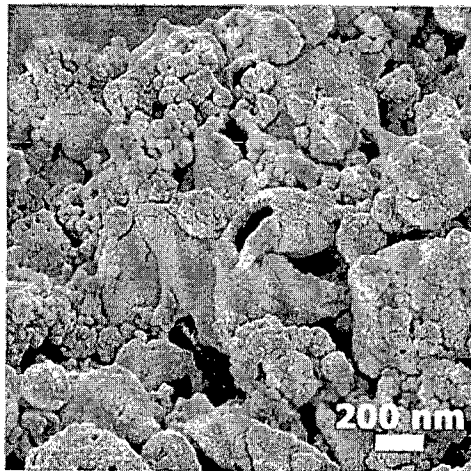
【도 6】



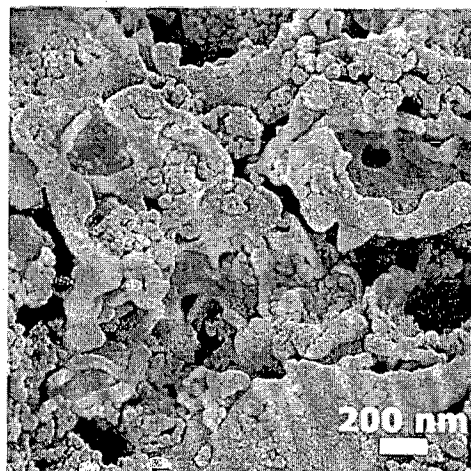
(a)



(b)

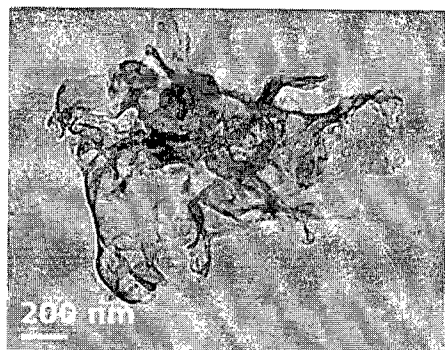


(c)

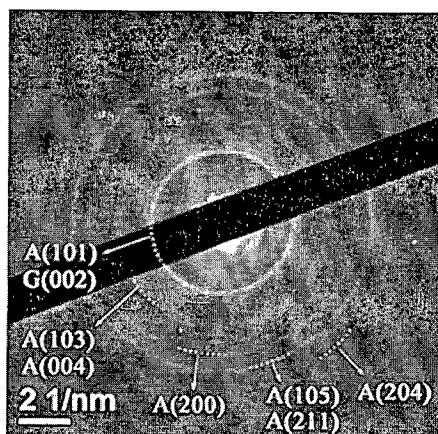


(d)

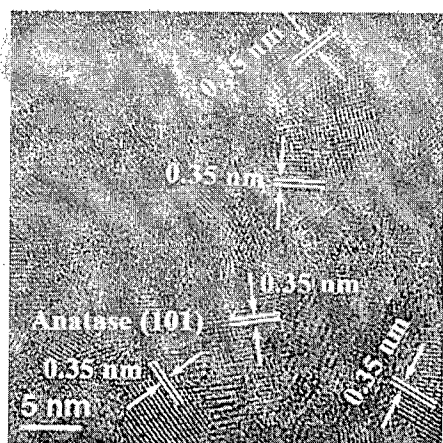
【도 7】



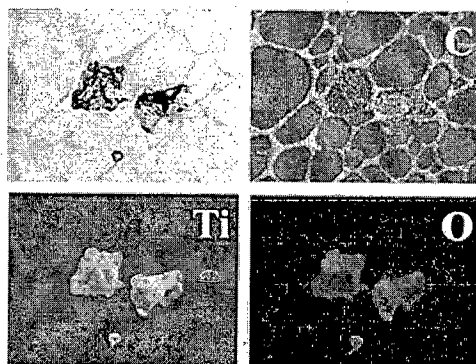
(a)



(b)

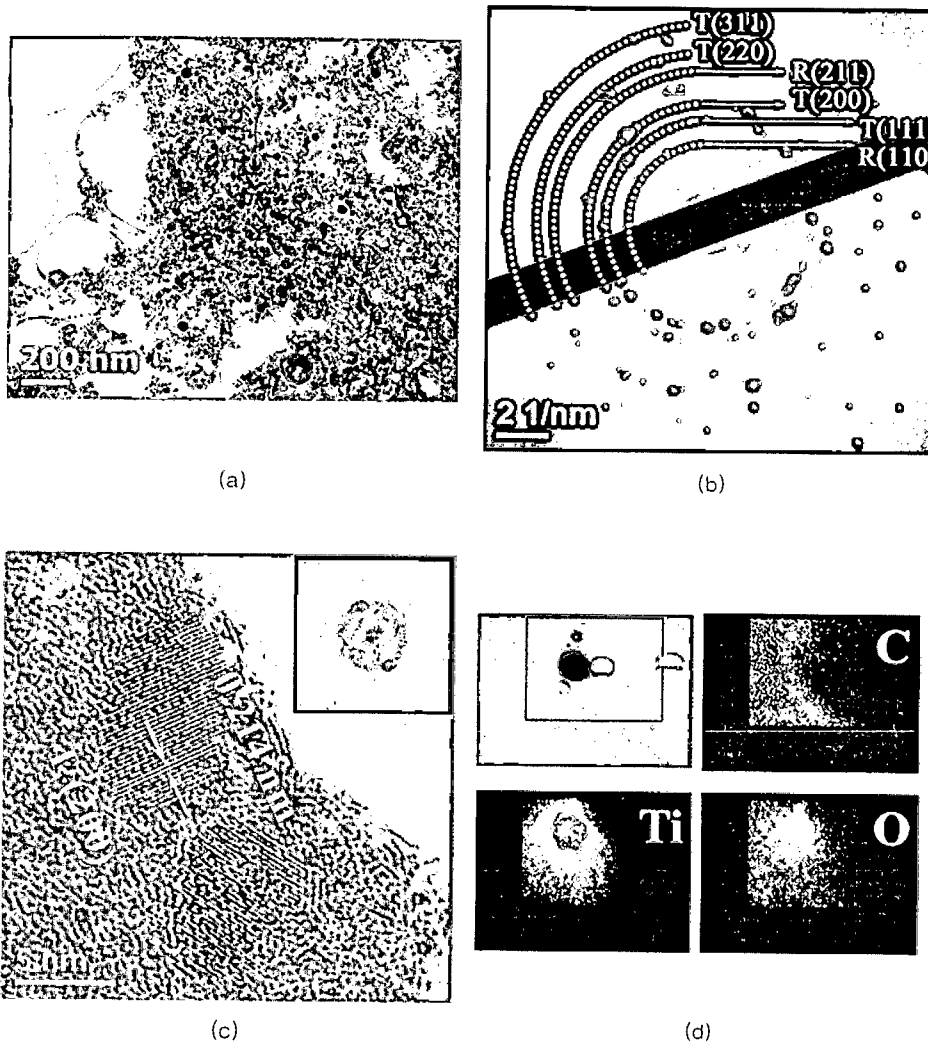


(c)



(d)

【도 8】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/002050**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C01G 23/04(2006.01)i, B01J 19/12(2006.01)i, B82B 1/00(2006.01)i, B82B 3/00(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 23/04; H05B 6/74; B82B 3/00; A61L 2/14; B22F 9/14; B22F 9/24; B01J 19/12; B82B 1/00

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: plasma, titanium, nano

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-167335 A (KURITA SEISAKUSHO:KK et al.) 06 September 2012 See abstract, paragraphs [0025], [0042], [0044], figure 1, claims 1-11	1,2,4,5
Y		3
Y	US 7968072 B2 (SUDIPTA, Seal et al.) 28 June 2011 See abstract, column 4, line 54-column 6, line 18, figures 3-5, claims 1-3	3
A		1,2,4,5
A	US 2012-0267322 A1 (BOXMAN, Reuven Lev et al.) 25 October 2012 See abstract, claims 1-19	1-5

☐ 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 MAY 2014 (30.05.2014)

Date of mailing of the international search report

30 MAY 2014 (30.05.2014)

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/KR2014/002050

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2012-167335 A	06/09/2012	NONE	
US 7968072 B2	28/06/2011	US 2009-0072192 A1 US 7438885 B1	19/03/2009 21/10/2008
US 2012-0267322 A1	25/10/2012	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C01G 23/04(2006.01)i, B01J 19/12(2006.01)i, B82B 1/00(2006.01)i, B82B 3/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C01G 23/04; H05B 6/74; B82B 3/00; A61L 2/14; B22F 9/14; B22F 9/24; B01J 19/12; B82B 1/00

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: 플라즈마, 티타늄, 나노

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2012-167335 A (KURITA SEISAKUSHO:KK 외 1명) 2012.09.06 요약, 단락[0025],[0042],[0044], 도1, 청구항 1-11 참조.	1,2,4,5
Y		3
Y	US 7968072 B2 (SEAL SUDIPTA 외 4명) 2011.06.28 See the abstract, column 4,line 54-column 6,line 18, figures 3-5, claims 1-3	3
A		1,2,4,5
A	US 2012-0267322 A1 (BOXMAN REUVEN LEV 외 3명) 2012.10.25 See the abstract, claims 1-19	1-5

☐ 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

2014년 05월 30일 (30.05.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 05월 30일 (30.05.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

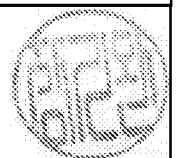
 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

장기완

전화번호 +82-42-481-8388



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2012-167335 A	2012/09/06	없음	
US 7968072 B2	2011/06/28	US 2009-0072192 A1 US 7438885 B1	2009/03/19 2008/10/21
US 2012-0267322 A1	2012/10/25	없음	