



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0042478  
(43) 공개일자 2019년04월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C01G 23/047 (2006.01) B01J 21/06 (2006.01)  
B01J 35/00 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C01G 23/047 (2013.01)  
B01J 21/063 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2018-0123281  
(22) 출원일자 2018년10월16일  
심사청구일자 2018년10월16일  
(30) 우선권주장  
1020170133758 2017년10월16일 대한민국(KR)

(71) 출원인  
이화여자대학교 산학협력단  
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)  
(72) 발명자  
현가담  
서울특별시 강남구 압구정로 151, 112동 1101호(압구정동, 현대아파트)  
알람 알마흠눌  
서울특별시 서대문구 연세로2마길 32-3, 102호(대현동)  
모호드 노르 시아즈와니  
서울특별시 서대문구 이화여대길 52(대현동)  
(74) 대리인  
특허법인엠에이피에스

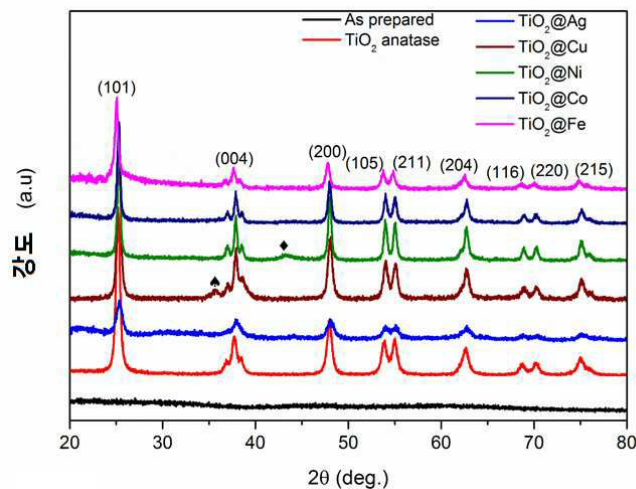
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 이산화티타늄-금속 복합체 입자, 이의 제조 방법, 이를 포함하는 광촉매

### (57) 요약

이산화티타늄 입자 내부에 혼입된 금속 나노결정을 포함하는, 이산화티타늄-금속 복합체 입자, 및 상기 이산화티타늄-금속 복합체 입자의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

**B01J 35/004** (2013.01)

C01P 2004/64 (2013.01)

C01P 2004/80 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415151494

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업기술혁신사업-전략적핵심소재기술개발사업

연구과제명 1.5 GHz급 산업용 전자파 차폐/흡수 및 방열기능을 동시 구현 가능한 일체화된 융합소재와 이를 이용한 전자파 차폐 60 dB, 흡수 85 % 및 방열성능 5 W/mK를 만족하는 중간재/응용제품 개발

기 여 율 75/100

주관기관 율촌화학(주)

연구기간 2017.01.01 ~ 2017.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017R1A5A1015365

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기초연구사업(학술진흥)-선도연구센터지원사업-이공학분야(S/ERC)

연구과제명 혼성계면 화학구조 연구센터

기 여 율 25/100

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2017.06.01 ~ 2024.02.29

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

이산화티타늄 입자 내부에 혼입된 금속 나노결정을 포함하는, 이산화티타늄-금속 복합체 입자.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 이산화티타늄 입자는 마이크로스코피어 형태인 것인, 이산화티타늄-금속 복합체 입자.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 금속 나노결정은 Ag, Cu, Co, Fe, Ni, Zn, Au, Pd, Pt, 이들의 산화물, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는, 이산화티타늄-금속 복합체 입자.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 이산화티타늄-금속 복합체 입자의 표면에 상기 금속 나노결정에 의해 형성된 셀을 추가 포함하는, 이산화티타늄-금속 복합체 입자.

#### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 이산화티타늄-금속 복합체 입자를 포함하는, 광촉매.

#### 청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 광촉매는 자외선광을 포함하는 광조사에 의해 광촉매 활성을 나타내는 것인, 광촉매.

#### 청구항 7

유기 리간드로 기능기화된 이산화티타늄 입자를 합성하는 단계;

상기 이산화티타늄 입자를 포함하는 분산액에 염기성 용액을 첨가하여 pH를 조절하는 단계;

상기 pH가 조절된 분산액에 금속염-함유 수용액을 첨가하여 상기 이산화티타늄 입자에 상기 금속 이온이 흡착된 침전물을 수득하는 단계; 및

상기 이산화티타늄 입자에 상기 금속 이온이 흡착된 침전물을 어닐링하여 이산화티타늄-금속 복합체 입자를 수득하는 단계를 포함하는, 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 이산화티타늄-금속 복합체 입자의 제조 방법.

## 청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 pH를 10 내지 11로 조절하는 것을 포함하는, 이산화티타늄-금속 복합체 입자의 제조 방법.

## 청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 이산화티타늄-금속 복합체 입자 표면의 불순물을 제거하는 단계를 추가 포함하는, 이산화티타늄-금속 복합체 입자의 제조 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본원은 이산화티타늄 입자 내부에 혼입된 금속 나노결정을 포함하는, 이산화티타늄-금속 복합체 입자, 이의 제조 방법, 이를 포함하는 광촉매에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 광촉매는 환경친화적이면서도 오염방지, 탈취, 항균, 유해물질 제거, 대기 오염물질 감소 등의 탁월한 효과를 갖고 있어 응용 분야가 계속해서 확대되고 있다. 향후, 공조, 정수 관련 제품의 시장 적용 비중이 높아질 것으로 예측되며, 그 외에 터널조명, 방음벽, 아스팔트 포장 등과 같은 도로, 교통 관련 제품, 내외장 타일, 유리, 빌딩용 세시 등과 같은 주택설비, 콘택트 렌즈 등 의료기기, 기타 거의 모든 분야에 용도 개발 및 적용이 가능할 것으로 파악되고 있다.

[0003] 광촉매는 밴드갭 이상의 에너지를 가지는 파장의 빛을 조사했을 경우, 빛 여기에 의해 전도대에는 전자가 생기고, 원자가 전자대에는 정공이 생겨 정공의 강한 산화력과 전자의 환원력에 의해 유기물, 물, 및 유해 가스 등의 분해를 실시하는 것이 가능하다. 이러한 광촉매성을 갖는 물질로서는,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  등이 있으며, 대체적으로 분말 형태로서 이용된다.

[0004] 특히, 이산화티타늄은 광촉매로 사용되는 대표적인 반도체 물질 중 하나이다. 이산화티타늄은 다른 소재들에 비해 상대적으로 가격이 저렴하고, 내구성과 내마모성이 우수하며 안정성이 뛰어난 무독성 재료이기 때문에 광촉매로서 주로 사용된다. 그러나, 이산화티타늄은 큰 밴드 갭을 가진다는 단점이 있다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) KR 10-2018-0076447 A

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0006] 본원은 이산화티타늄 입자 내부에 혼입된 금속 나노결정을 포함하는, 이산화티타늄-금속 복합체 입자, 상기 이산화티타늄-금속 복합체 입자를 포함하는 광촉매, 및 상기 이산화티타늄-금속 복합체 입자의 제조 방법을 제공하고자 한다.

[0007] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

## 과제의 해결 수단

- [0008] 본원의 제 1 측면은, 이산화티타늄 입자 내부에 혼입된 금속 나노결정을 포함하는, 이산화티타늄-금속 복합체 입자를 제공한다.
- [0009] 본원의 제 2 측면은, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 이산화티타늄-금속 복합체 입자를 포함하는, 광촉매를 제공한다.
- [0010] 본원의 제 3 측면은, 유기 리간드로 기능기화된 이산화티타늄 입자를 합성하는 단계; 상기 이산화티타늄 입자를 포함하는 분산액에 염기성 용액을 첨가하여 pH를 조절하는 단계; 상기 pH가 조절된 분산액에 금속염-함유 수용액을 첨가하여 상기 이산화티타늄 입자에 상기 금속 이온이 흡착된 침전물을 수득하는 단계; 및, 상기 이산화티타늄 입자에 상기 금속 이온이 흡착된 침전물을 어닐링하여 이산화티타늄-금속 복합체 입자를 수득하는 단계를 포함하는, 제 1 측면에 따른 이산화티타늄-금속 복합체 입자의 제조 방법을 제공한다.

## 발명의 효과

- [0011] 본원의 구현예들에 의하여 신규한 금속-TiO<sub>2</sub> 복합체 마이크로스피어(microsphere) 및 그의 제조 방법이 제공된다. 종래 다양한 금속들이 특유의 기능을 수행하는 것으로 폭넓게 보고된바 있는, TiO<sub>2</sub> 입자의 표면을 장식하는 금속 나노결정들 대신에, 본원의 구현예들에서는 금속 나노결정들이 구체(sphere)의 내부에 내포(embedding)되어 있다. 본원의 상기 합성 방법은 강자성 금속에서 플라스몬 금속까지 다양한 금속 나노결정들을 TiO<sub>2</sub> 스피어(sphere)에 포함될 수 있도록 금속-TiO<sub>2</sub> 복합체 마이크로스피어를 제공할 수 있다. 이에 따라, 본원의 구현예들에 따른 상기 금속-TiO<sub>2</sub> 복합체가, 그에 포함된 금속의 유형에 의해 정의되는, 다양한 향상된 기능들을 나타낼 수 있게 한다. 예를 들어, Cu 또는 Ag 나노결정들이 내포된 TiO<sub>2</sub> 스피어는 상기 나노입자들이 없는 경우에 비해 향상된 흡수 단면적을 나타낸다. 이는 광열 반응을 증가시키며, 또한 광촉매 활성을 향상시킨다. 본원의 구현예들에 의하여 가시광선 범위 및 근적외선 범위에서 광촉매 활성이 증가하는 두 가지 경우를 발견하였고, 상기 복합체 입자들이 넓은 파장 범위에 걸친 빛을 활용하여 사용될 수 있음을 시사한다. TiO<sub>2</sub> 스피어로의 강자성 Co, Fe, Ni 나노결정들의 내포는 전자기파 흡수 분야에 적용될 수 있다.
- [0012] 본원의 구현예들에 의하여, 상기 TiO<sub>2</sub>-금속 복합체 마이크로스피어 및 이의 합성, 자외선, 가시광선, 및 근적외선 파장에서의 활성을 나타내는 광촉매를 제공한다.
- [0013] 본원의 구현예들에 의하여, UV 조사 하에서 TiO<sub>2</sub>-금속 복합체 입자들의 독특한 광촉매 성능을 갖는다. 특히, 상기 복합체 입자들은 염료 분자의 강한 흡착을 지지체로서 작용하는 것으로 나타났다. 따라서, 상기 TiO<sub>2</sub>-금속 복합체 입자들에 의한 염료의 광촉매적 분해 활성이 우수하여, 상기 TiO<sub>2</sub>-금속 복합체 입자들이 폐수 처리 및 유기 오염물 제거에 있어서 추가적인 활용 가능성을 제시한다.

## 도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1a 및 도 1b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 금속 나노결정이 혼입되지 않은 TiO<sub>2</sub> 마이크로스피어의 SEM 이미지이다.
- 도 2는, 본원의 일 실시예에 있어서, TiO<sub>2</sub> 마이크로스피어의 어닐링 전후 FTIR 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, 어닐링 전 TiO<sub>2</sub> 마이크로스피어, 어닐링 후 TiO<sub>2</sub> 마이크로스피어(TiO<sub>2</sub> 아나타제), 및 다양한 금속 나노결정이 혼입된 이산화티타늄-금속 복합체 입자들의 XRD 회절 패턴을 나타낸 것이다.
- 도 4a 내지 도 4d는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각 TiO<sub>2</sub>-Ag 복합체 입자, TiO<sub>2</sub>-Cu 복합체 입자, TiO<sub>2</sub>-Ni 복합체 입자, 및 TiO<sub>2</sub>-Co 복합체 입자의 TEM 이미지이고, 도 4e 내지 도 4i는, 각각 TiO<sub>2</sub>-Ag 복합체 입자, TiO<sub>2</sub>-Cu 복합체 입자, TiO<sub>2</sub>-Ni 복합체 입자, TiO<sub>2</sub>-Co 복합체 입자, 및 TiO<sub>2</sub>-Fe 복합체 입자의 SEM 이미지이다.
- 도 5a 내지 도 5d는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각 TiO<sub>2</sub>-Ag 복합체 입자, TiO<sub>2</sub>-Cu 복합체 입자, TiO<sub>2</sub>-Ni 복합체 입자, 및 TiO<sub>2</sub>-Co 복합체 입자의 TEM 맵핑(mapping) 및 EDS 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 6a 및 도 6b는, 본원의 일 실시예에 있어서,  $\text{TiO}_2$ -Cu 복합체 입자의 SEM 이미지이고, 도 6c 및 도 6d는,  $\text{TiO}_2$ -Cu 복합체 입자의 단면 TEM 이미지이다.

도 7은, 본원의 일 실시예에 있어서,  $\text{TiO}_2$ -Cu 복합체 입자의 EDS 맵핑을 나타낸 것이다.

도 8a는 본원의 일 실시예에 있어서, 높은 해상도로 측정된  $\text{TiO}_2$ -Cu 복합체 입자의 단면 TEM 이미지이다. 도 8b 는  $\text{TiO}_2$  내 하나의 Cu 결정체를 나타내는 고해상도 TEM 이미지이다. 도 8c는 Cu 결정체 (왼쪽)와  $\text{TiO}_2$  주위 (오른쪽)의 원자 격자구조 패턴을 나타내는 것으로서, 상기 각각 격자패턴의 FFT(Fast Fourier Transformation) 데이터를 나타낸다.

도 9a는 본원의 일 실시예에 있어서, 높은 해상도로 측정된  $\text{TiO}_2$ -Ag 복합체 입자의 단면 TEM 이미지이다. 도 9b 는  $\text{TiO}_2$  입자 내 하나의 Ag 결정체를 나타내는 고해상도 TEM 이미지이다. 도 9c는 Ag 결정체 (왼쪽)와  $\text{TiO}_2$  주위(오른쪽)의 원자 격자구조 패턴을 나타내는 것으로서, 상기 각각 격자패턴의 FFT 데이터를 나타낸다.

도 10a 내지 도 10d는, 본원의 일 실시예에 있어서, 메틸렌 블루의 광촉매 분해 실험 결과를 나타낸 그래프들이다.

도 11a 내지 도 11c는, 본원의 일 실시예에 있어서, 메틸렌 블루의 광촉매 분해 실험 결과를 나타낸 그래프들이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0016] 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.
- [0017] 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.
- [0018] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0019] 본 명세서에서 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.
- [0020] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0021] 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.
- [0022] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0024] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0026] 본원의 제 1 측면은, 이산화티타늄 입자 내부에 혼입된 금속 나노결정을 포함하는, 이산화티타늄-금속 복합체 입자를 제공한다.

- [0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화티타늄 입자의 일부가 유기 리간드로 기능기화된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 유기 리간드는, 예를 들어, acac 등이 있을 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화티타늄 입자 및 상기 이산화티타늄-금속 복합체 입자는 마이크로스피어 형태일 수 있다.
- [0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화티타늄 입자는 아나타제 상(phase)  $\text{TiO}_2$ 을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화티타늄-금속 복합체 입자의 표면에 상기 금속 나노결정에 의해 형성된 셀을 추가 포함할 수 있다.
- [0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화티타늄 입자 내부에 혼입된 상기 금속 나노결정 및 상기 셀에 포함된 상기 금속 나노결정은 각각 독립적으로 Ag, Cu, Co, Fe, Ni, Zn, Au, Pd, Pt, 이들 각각의 산화물, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화티타늄 입자 내부에 혼입된 상기 금속 나노결정 및 상기 셀에 포함된 상기 금속 나노결정은 상기 각각의 금속 또는 상기 금속의 두 개 이상의 조합을 포함하거나, 또는 상기 금속과 상기 금속의 산화물의 조합을 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 이산화티타늄-금속 복합체 입자는  $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Ag/Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Cu/CuO}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Cu/Cu}_2\text{O/CuO}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Ni}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Ni/NiO}_x$  (예를 들어,  $\text{TiO}_2\text{-Ni/NiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Ni/NiO/NiO}_2$ ),  $\text{TiO}_2\text{-Co}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Co/CoO}_x$  (예를 들어,  $\text{TiO}_2\text{-Co/CoO}_3$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Co/CoO/CoO}_3$ ),  $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Fe/Fe}_2\text{O}_3$ 로 표시될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화티타늄 입자 내부에 혼입된 상기 금속 나노결정 및 상기 셀에 포함된 상기 금속 나노결정이 상기 금속과 상기 금속의 산화물의 조합을 포함하는 경우, 상기 금속과 상기 금속의 산화물의 몰비는 약 1 : 약 0.2 이하일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 금속 나노결정이 상기 금속과 상기 금속의 산화물의 조합을 포함하는 경우, 상기 금속과 상기 금속의 산화물의 몰비는 약 1 : 약 0.2 이하, 약 1 : 약 0.1 이하, 약 1 : 약 0.01 내지 0.2, 약 1 : 약 0.01 내지 0.15, 약 1 : 약 0.01 내지 0.1, 약 1 : 약 0.01 내지 0.05일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화티타늄-금속 복합체 입자는 약 500 nm 내지 약 1  $\mu\text{m}$ 의 범위의 직경을 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 이산화티타늄-금속 복합체 입자의 직경은 약 500 nm 내지 약 1  $\mu\text{m}$ , 약 500 nm 내지 약 950 nm, 약 500 nm 내지 약 900 nm, 약 500 nm 내지 약 850 nm, 약 500 nm 내지 약 800 nm, 약 600 nm 내지 약 1  $\mu\text{m}$ , 약 700 nm 내지 약 1  $\mu\text{m}$ , 약 800 nm 내지 약 1  $\mu\text{m}$ , 또는 약 900 nm 내지 약 1  $\mu\text{m}$ 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화티타늄-금속 복합체 입자의 상기 셀의 두께는 약 0 nm 초과 내지 약 50 nm 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 이산화티타늄-금속 복합체 입자의 상기 셀의 두께는 약 0 nm 초과 내지 약 50 nm, 약 0 nm 초과 내지 약 40 nm, 약 0 nm 초과 내지 약 30 nm, 약 0 nm 초과 내지 약 20 nm, 약 0 nm 초과 내지 약 10 nm, 약 0.1 nm 내지 약 50 nm, 약 1 nm 내지 약 50 nm, 약 5 nm 내지 약 50 nm, 약 10 nm 내지 약 50 nm, 약 10 nm 내지 약 40 nm, 약 10 nm 내지 약 30 nm, 약 20 nm 내지 약 50 nm, 또는 약 20 nm 내지 약 40 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0037] 본원의 제 2 측면은, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 이산화티타늄-금속 복합체 입자를 포함하는, 광촉매를 제공한다.
- [0038] 본원의 제 2 측면에 따른 광촉매는, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 이산화티타늄-금속 복합체 입자에 대하여 기술된 내용을 모두 적용할 수 있으며, 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략 되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화티타늄-금속 복합체 입자는 이산화티타늄 입자 내부에 혼입된 금속 나노결정을 포함한다. 또한, 본원의 일 구현예에 따른 이산화티타늄-금속 복합체 입자는 상기 이산화티타늄-금속 복합체 입자의 표면에 상기 금속 나노결정에 의해 형성된 셀을 추가 포함할 수 있다.

- [0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화티타늄 입자는 유기 리간드로 기능화된 것일 수 있다. 상기 유기 리간드는, 예를 들어, acac 등이 있을 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화티타늄 입자는 아나타제 상(phase)  $\text{TiO}_2$ 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화티타늄 입자 및 상기 이산화티타늄-금속 복합체 입자는 마이크로스피어 형태일 수 있다.
- [0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 나노결정은 Ag, Cu, Co, Fe, Ni, Zn, Au, Pd, Pt, 이들의 산화물, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화티타늄 입자 내부에 혼입된 상기 금속 나노결정 및 상기 셀에 포함된 상기 금속 나노결정은 상기 각각의 금속 또는 상기 금속의 두 개 이상의 조합을 포함하거나, 또는 상기 금속과 상기 금속의 산화물의 조합을 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 이산화티타늄-금속 복합체 입자는  $\text{TiO}_2$ -Ag,  $\text{TiO}_2$ -Ag/ $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ -Cu,  $\text{TiO}_2$ -Cu/ $\text{CuO}$ ,  $\text{TiO}_2$ -Cu/ $\text{Cu}_2\text{O}$ / $\text{CuO}$ ,  $\text{TiO}_2$ -Ni,  $\text{TiO}_2$ -Ni/ $\text{NiO}_x$  (예를 들어,  $\text{TiO}_2$ -Ni/ $\text{NiO}$ ,  $\text{TiO}_2$ -Ni/ $\text{NiO}/\text{NiO}_2$ ),  $\text{TiO}_2$ -Co,  $\text{TiO}_2$ -Co/ $\text{CoO}_x$  (예를 들어,  $\text{TiO}_2$ -Co/ $\text{CoO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ -Co/ $\text{CoO}/\text{CoO}_3$ ),  $\text{TiO}_2$ -Fe,  $\text{TiO}_2$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ -Fe/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 로 표시될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화티타늄 입자 내부에 혼입된 상기 금속 나노결정 및 상기 셀에 포함된 상기 금속 나노결정이 상기 금속과 상기 금속의 산화물의 조합을 포함하는 경우, 상기 금속과 상기 금속의 산화물의 물비는 약 1 : 약 0.2 이하일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 금속 나노결정이 상기 금속과 상기 금속의 산화물의 조합을 포함하는 경우, 상기 금속과 상기 금속의 산화물의 물비는 약 1 : 약 0.2 이하, 약 1 : 약 0.1 이하, 약 1 : 약 0.01 내지 0.2, 약 1 : 약 0.01 내지 0.15, 약 1 : 약 0.01 내지 0.1, 약 1 : 약 0.01 내지 0.05 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화티타늄-금속 복합체 입자는 약 500 nm 내지 약 1  $\mu\text{m}$ 의 범위의 직경을 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 이산화티타늄-금속 복합체 입자의 직경은 약 500 nm 내지 약 1  $\mu\text{m}$ , 약 500 nm 내지 약 950 nm, 약 500 nm 내지 약 900 nm, 약 500 nm 내지 약 850 nm, 약 500 nm 내지 약 800 nm, 약 600 nm 내지 약 1  $\mu\text{m}$ , 약 700 nm 내지 약 1  $\mu\text{m}$ , 약 800 nm 내지 약 1  $\mu\text{m}$ , 또는 약 900 nm 내지 약 1  $\mu\text{m}$ 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화티타늄-금속 복합체 입자의 상기 셀의 두께는 약 10 nm 내지 약 50 nm 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 이산화티타늄-금속 복합체 입자의 상기 셀의 두께는 약 0 nm 초과 내지 약 50 nm 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 이산화티타늄-금속 복합체 입자의 상기 셀의 두께는 약 0 nm 초과 내지 약 50 nm, 약 0 nm 초과 내지 약 40 nm, 약 0 nm 초과 내지 약 30 nm, 약 0 nm 초과 내지 약 20 nm, 약 0 nm 초과 내지 약 10 nm, 약 0.1 nm 내지 약 50 nm, 약 1 nm 내지 약 50 nm, 약 5 nm 내지 약 50 nm, 약 10 nm 내지 약 50 nm, 약 10 nm 내지 약 40 nm, 약 10 nm 내지 약 30 nm, 약 20 nm 내지 약 50 nm, 또는 약 20 nm 내지 약 40 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광촉매는 자외선광을 포함하는 광조사에 의해 광촉매 활성을 나타내는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 자외선광을 포함하는 광조사는 자외선, 자외선-가시광선의 조합, 또는 자외선-적외선의 조합을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0049] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광촉매는 상기 금속 나노결정에 의해 상기 이산화티타늄 입자의 밴드 갭이 감소되고, 전자와 정공의 재조합률이 저하되어 광촉매 활성이 증가되는 것일 수 있다.
- [0051] 본원의 제 3 측면은, 유기 리간드로 기능화된 이산화티타늄 입자를 합성하는 단계; 상기 이산화티타늄 입자를 포함하는 분산액에 염기성 용액을 첨가하여 pH를 조절하는 단계; 상기 pH가 조절된 분산액에 금속염-함유 수용액을 첨가하여 상기 이산화티타늄 입자에 상기 금속 이온이 흡착된 침전물을 수득하는 단계; 및, 상기 이산화티타늄 입자에 상기 금속 이온이 흡착된 침전물을 어닐링하여 이산화티타늄-금속 복합체 입자를 수득하는 단계를 포함하는, 제 1 측면에 따른 이산화티타늄-금속 복합체 입자의 제조 방법을 제공한다.
- [0052] 본원의 제 3 측면에 따른 이산화티타늄-금속 복합체 입자의 제조 방법은, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 이산화티타늄-금속 복합체 입자에 대하여 기술된 내용을 모두 적용할 수 있으며, 중복되는 부분들에 대해서는 상세한

설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

- [0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 리간드로 기능기화된 이산화티타늄 입자는 비수성 용매열 공정에 의해 합성될 수 있다. 상기 유기 리간드는, 예를 들어, acac 등이 있을 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 유기 리간드로 기능기화된 이산화티타늄 입자는 마이크로스피어 형태를 가지는 것일 수 있다.
- [0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속염-함유 수용액은  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$  등을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0055] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 pH를 조절하는 단계에서 상기 pH를 약 10 내지 약 11로 조절하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 염기성 용액은  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NH}_3$  등이 있을 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0057] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화티타늄-금속 복합체 입자 표면의 불순물을 제거하는 단계를 추가 포함할 수 있다. 상기 불순물은 상기 이산화티타늄-금속 복합체에 혼입되지 않은 잔류 금속을 포함하는 것일 수 있다. 상기 불순물은 초음파 처리 및 수회 세척함으로써 제거될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0058] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 불순물 제거 후 상기 이산화티타늄-금속 복합체 입자를 어닐링하는 단계를 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 어닐링에 의해 상기 이산화티타늄-금속 복합체 입자가 아나타제 상을 나타낼 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0060] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

## [실시예]

### 화학 물질

[0064] 이소프로필 알코올 (Daejung Chemicals), 아세톤 (Daejung Chemicals), 아세틸아세톤 (Daejung), 에틸렌 글리콜 (Daejung Chemicals), 테트라부틸 오르소티타네이트 (Sigma Aldrich). 모든 화학 물질들을 제품 상태 그대로 사용하였다.

### TiO<sub>2</sub>의 합성

[0067] 종래에 개시된 방법에 따라 비수성 용매열(nonaqueous solvothermal) 공정을 통해 서브마이크론(submicron) 크기의 TiO<sub>2</sub> 마이크로스피어를 합성하였다. 전형적인 합성에서, 이소프로필 알코올 (IPA, 16 mL) 및 아세톤 (4 mL)의 20 mL 용매 혼합물에 5 mL의 아세틸아세톤 (acac)을 테프론 컵 내에서 격렬한 교반 하에 용해시켰다. 이어서, 4 mmol의 테트라부틸 오르소티타네이트 (TBOT)를 상기 용액에 빠르게 적가하였다. 마지막으로, 에틸렌 글리콜 (EG) 1.1 mL를 상기 반응 혼합물에 첨가하였다. 투명 황색 혼합물을 대기 조건에서 20 분 동안 교반한 후 50 mL의 테플론-라이닝된 스테인레스-스틸 오토클레이브로 이동시켰다. 이어서, 200℃에서 2 시간 동안 열 처리하기 위해 오토클레이브를 머플 퍼니스(muffle furnace) 내부에 배치하였다. 이어서, 황갈색의 침전물을 원심분리에 의해 수집하고, 아세톤 및 에탄올을 이용하여 수회 세척하고 60℃에서 건조시켰다. 합성된 TiO<sub>2</sub> 입자들은 황색 분말로서 수득되었다. 상기 분말의 SEM 이미지들을 도 1a 및 도 1b에 나타내었다.

### 복합 구조체의 합성

[0070] TiO<sub>2</sub>-금속/금속 산화물 (TiO<sub>2</sub>-M) 복합 나노구조체의 합성을 위하여, 호스트로서 TiO<sub>2</sub>를 사용하였고, Fe, Co, Ni, Cu, 및 Ag와 같은 전이 금속 입자들은 산화물 및/또는 순수 금속 형태로서 메조포러스 TiO<sub>2</sub> 마이크로스피어들의 내부 및 외부에 내포되었다. 일반적인 합성에서, acac 리간드 기능기화된 TiO<sub>2</sub> 입자는 탈이온수(DI) 내에 분산

되어 밝은 황색을 나타내었다. 상기 혼합물의 pH는 6으로 측정되었다. 적절한 양의 NaOH를 상기 혼합물에 첨가하여 pH를 10 내지 11의 범위로 조정하였다. 그 다음, 일정량의 금속염 수용액을 TiO<sub>2</sub> 분산액에 첨가하였다. 상기 TiO<sub>2</sub> 입자들은 초기 황색에서 뚜렷한 색 변화와 함께 반응 용기 바닥에 침전하기 시작하였고, 금속 이온의 첨가 후 5 분 이내에 맑은 용액이 상부에 남는 것을 관찰하였다. 상기 TiO<sub>2</sub>와 금속 이온 사이의 반응은 교반 없이 1 시간 동안 유지되었다. 표면 상의 금속 이온의 화학적 흡착과 관련된 색 변화는 금속 이온들에 의해 변화되는 것으로 확인되었다. TiO<sub>2</sub>-Ag의 경우 어두운 갈색, TiO<sub>2</sub>-Cu의 경우 청록색, TiO<sub>2</sub>-Co의 경우 회색, TiO<sub>2</sub>-Fe의 경우 갈색, TiO<sub>2</sub>-Ni의 경우 녹색으로 나타났다.

[0071] TiO<sub>2</sub> 입자에 금속 이온 흡착된 상기 침전물을 원심분리에 의해 수집하고, 물 및 에탄올을 이용하여 수회 세척한 후 65℃의 오븐에서 건조시켰다. 단기간 동안 초음파 처리와 함께 물로 수회 샘플을 세척하여 상기 TiO<sub>2</sub>의 표면으로부터 임의의 흡착되지 않은 금속 이온을 제거하는 것이 중요하였다. 마지막으로, 상기 건조된 샘플을 500℃의 머플 퍼니스에서 3 시간 동안 어닐링시켰다. 하기 표 1에 구체적인 합성 방법을 기재하였다.

표 1

| 샘플                   | TiO <sub>2</sub> 양 (mg) | 금속 이온             | 금속 전구체 |         | NaOH   |         |
|----------------------|-------------------------|-------------------|--------|---------|--------|---------|
|                      |                         |                   | 농도 (M) | 부피 (μL) | 농도 (M) | 부피 (μL) |
| TiO <sub>2</sub> -Ag | 30                      | AgNO <sub>3</sub> | 0.05   | 500     | 0.5    | 250     |
| TiO <sub>2</sub> -Cu | 30                      | CuCl <sub>2</sub> | 0.05   | 500     | 0.5    | 250     |
| TiO <sub>2</sub> -Ni | 30                      | NiCl <sub>2</sub> | 0.05   | 500     | 0.5    | 250     |
| TiO <sub>2</sub> -Co | 30                      | CoCl <sub>2</sub> | 0.05   | 500     | 0.5    | 200     |
| TiO <sub>2</sub> -Fe | 30                      | FeCl <sub>2</sub> | 0.05   | 500     | 0.5    | 100     |

## [0074] 특성분석

[0075] Varian FTS-800 Scimitar 시리즈 적외선 분광기를 사용하여 4000 cm<sup>-1</sup> 내지 400 cm<sup>-1</sup> 범위의 칼륨 브로마이드 (KBr) 매트릭스에서 푸리에 변환 적외선 (FT-IR) 스펙트럼을 수집하였다. 마이크로스코피에 대한 X-선 회절 (XRD) 측정은 D/Max-2000/PC 회절계 (Cu Kα 선, 298 K)에서 분당 2°의 스캔 속도로 수행하여 상기 TiO<sub>2</sub> 마이크로스코피의 결정 구조 및 이의 복합체 구조를 측정하였다. 전계 방출 주사 전자 현미경 (FESEM, JEOL, JSM-6700F)으로 15 kV의 가속 전압에서 상기 마이크로스코피의 형태를 조사하였다. 또한, 투과 전자 현미경 (TEM, JEOL, JEM-2100F)으로 200 kV의 가속 전압에서 상기 입자 구조를 조사하였다. 또한, 집속 이온 빔 (FIB) 실험은, 집속 이온빔 (FIB) 및 주사 전자 현미경 (SEM)을 모두 포함하는 JEOL의 JIB-4601F 모델 현미경을 사용하여 수행하였다.

## [0077] 광촉매 실험

[0078] 요약하면, 25 mL의 20 ppm 메틸렌 블루 (MB)에 25 mg의 상기 촉매를 첨가하였다. 상기 현탁액을 30 분 동안 초음파 처리 및 교반하여 빛에 노출되기 전에 어두운 조건 (블랙 박스 내)에서 평형을 이루도록 하였다. 30 분 간격으로, 4000 rpm에서 3 분 동안 원심분리한 상기 혼합물로부터 약 4.5 mL 분취액을 회수하여 상기 촉매를 제거하였다. 각 단계에서 상기 용액 중의 MB 농도는 Shimadzu UV-365 UV-Vis 분광광도계를 사용하여 이의 주요 흡수 밴드 (661 nm)의 강도를 모니터링 함으로써 측정되었다.

## [0080] 실험 결과

[0081] 열처리 전후의 FTIR (Fourier Transform Infrared) 스펙트럼은 도 2에서 각각 상기 입자들에 내포된 몇 가지 유기 작용기들의 존재 및 제거를 나타낸다. 열처리 전에, 3100 cm<sup>-1</sup> 내지 3600 cm<sup>-1</sup>, 2860 cm<sup>-1</sup>, 2939 cm<sup>-1</sup>,

1458  $\text{cm}^{-1}$  내지 1575  $\text{cm}^{-1}$ , 1074  $\text{cm}^{-1}$  내지 1360  $\text{cm}^{-1}$ , 및 400  $\text{cm}^{-1}$  내지 900  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 다수의 특징적인 FTIR 피크를 관찰할 수 있다. 상기 400  $\text{cm}^{-1}$  내지 900  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 강하고 넓은 피크는  $\text{TiO}_2$  결정에서 Ti-O/Ti-O-Ti 격자 진동의 특징이다. 상기 1074  $\text{cm}^{-1}$  내지 1360  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 다중 진동은 티타늄 알콕사이드 ( $-\text{OC}_4\text{H}_9$ )의 잔류 말단에서 C-O 스트레칭에 해당할 수 있다. 상기 1458  $\text{cm}^{-1}$  내지 1575  $\text{cm}^{-1}$ 에 위치한 다중 피크들은 Ti 양이온에 결합된 엔올형(enol-form) acac 분자들의  $\nu(\text{C-C})$ 와  $\nu(\text{C=O})$ 의 진동 밴드들에 의한 것이고, 이는 상기  $\text{TiO}_2$  입자들의 표면에 acac의 킬레이트화(chelation)를 나타내는 것이다. 상기 2860  $\text{cm}^{-1}$  및 2939  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 밴드(band)는 상기  $\text{TiO}_2$  입자들의 표면에 결합된 알킬기로부터의 C-H 스트레칭 진동으로 인한 것이다. 상기 3100  $\text{cm}^{-1}$  내지 3600  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 넓은 피크들은 하이드록시기의 진동에 해당된다. 상기 진동들은 합성된  $\text{TiO}_2$  입자들 내의 유기기의 잔류를 나타내며, 이는 상기 건조된 분말에 의해 노란색 색조를 나타내는 원인이 된다(도 2의 삽입도 참조). 따라서, 상기 합성된 입자들은 acac/유기 리간드 기능기화된  $\text{TiO}_2$ 로서 명명될 수 있다. 상기 입자들의 어닐링 전후로 유지되는 약 2345 $\text{cm}^{-1}$ 에서의 날카로운 흡수 피크는 표면 흡착된  $\text{CO}_2$ 의 특징이다.

[0082] 도 3에 도시된 바와 같이, 상기 제조된  $\text{TiO}_2$ 의 비정질 상(phase)은 복합체 입자의 어닐링시 결정질 아나타제 상(JCPDS 번호 : 21-1272)으로 변하게 된다. 모든  $\text{TiO}_2$ -M (M=Ag, Cu, Ni, Co, 및 Fe) 복합체 입자들은 주로 아나타제 상을 나타낸다.  $\text{TiO}_2$ -Cu 및  $\text{TiO}_2$ -Ni 샘플의 경우  $2\theta = 35.6^\circ$  및  $43.2^\circ$ 에서 각각 CuO 및 Ni (면심 입방)에 해당하는 추가 피크가 발생한다. 한편, 다른 샘플들의 경우, 금속 이온 또는 산화물 피크의 피크가 측정되지 않는다.

[0083] 도 4a 내지 도 4d는  $\text{TiO}_2$ -M (M=Ag, Cu, Ni, 및 Co)의 TEM 이미지이다. 상기 복합체 입자들의 직경은 700 nm 내지 1  $\mu\text{m}$ 의 범위인 것으로 확인되었다. 도 4e 내지 도 4i는  $\text{TiO}_2$ -M (M=Ag, Cu, Ni, Co, 및 Fe)의 더 큰 배율의 SEM 이미지이다. 상기 제조된  $\text{TiO}_2$  (도 1b)의 매끄러운 표면은 금속으로 코팅된 이후에 거칠어진 것을 관찰할 수 있으며, 이는 금속 셸의 존재를 조기에 암시하여 주는 것이다. FESEM 분석은, 도 4e 내지 도 4i에 나타난 바와 같이, 500 $^\circ\text{C}$ 에서 어닐링된  $\text{TiO}_2$ -Ag/ $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ -Cu/ $\text{CuO}$ ,  $\text{TiO}_2$ -Ni/ $\text{NiO}_x$ ,  $\text{TiO}_2$ -Co/ $\text{CoO}_x$ , 및  $\text{TiO}_2$ -Fe/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  복합체 마이크로스코피어는 이것들의 사전-어닐링된 구조체와는 대조적으로 울퉁불퉁한 표면을 포함하고 있음을 나타내었다. EDS 맵핑(mapping)은  $\text{TiO}_2$  호스트 입자들 내부의 금속 이온 분포를 추가 확인하기 위해 수행되었다. 도 5a 내지 도 5d에서는, Ti K-엠티지, O K-엠티지, 및 Ag에 대한 금속 L-엠티지 또는 Cu, Ni, 및 Co 신호에 대한 K-엠티지를 나타내는 EDS 맵핑을 나타내었다. 상기 전체 입자들을 덮고 있는 금속 신호들의 존재는  $\text{TiO}_2$  입자들의 표면 상의 금속 원소들의 환원이 달성되었음을 나타낸다. 복합체들의 조성은 TEM-EDS를 사용하여 정량화하였다. 상기 EDS 스펙트럼을 바탕으로, 금속 산화물의 원소 조성은 전체 입자들의 4% 내지 11%인 것을 확인하였다.  $\text{TiO}_2$ -Ag/ $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ -Cu/ $\text{CuO}$ ,  $\text{TiO}_2$ -Ni/ $\text{NiO}_x$ ,  $\text{TiO}_2$ -Co/ $\text{CoO}_x$  및  $\text{TiO}_2$ -Fe/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 원소 분석으로부터 로딩된 Ag, Cu, Ni, Co 및 Fe 함유량이 각각 11.04%, 4.24%, 9.54%, 7.48%, 및 7.15%이었다.

[0084] 또한, 제안된 복합체 구조를 검증하기 위해, 집속 이온빔 (FIB) 실험을 수행하였다. 상기 FIB는  $\text{TiO}_2$  입자들의 단면 샘플들을 밀링하기 위해 사용하였다. 상기 밀링은 빔 손상을 감소시키기 위해 단계적으로 수행되었다. 적절한 빔 전류를 가하여 절반으로 커팅하여 단면을 나타내었다. 마지막으로, 커팅된 표면을 신속히 이미징 모드로 관찰하였고 선명한 이미지를 생성하였다. 도 6a 및 도 6b에 나타난 바와 같이, 사용된 이미지들은 SEM 모드로 촬영되었다. 다음으로 TEM-EDS 분석도 수행하여 상기 입자들의 복합체 구조를 조사하였다. 도 6c 및 도 6d에 나타난 바와 같은 해당 TEM 이미지들은 복합체 구조를 나타낸다. EDS 맵핑 분석을 도 7에 나타내었고, 이는 입자들을 내포하는  $\text{TiO}_2$  코어와 약 20 nm Cu/ $\text{Cu}_2\text{O}$ / $\text{CuO}$  셸로 형성된 입자를 확인하였다.  $\text{TiO}_2$  마이크로스코피어 내부 및 외부에 로딩된 Cu의 함량이 6.02%인 것을 확인하였다.

[0085] 도 8a는 본원의 일 실시예에 있어서, 높은 해상도로 측정된  $\text{TiO}_2$ -Cu 복합체 입자의 단면 TEM 이미지이다. 도 8b는  $\text{TiO}_2$  입자 내 하나의 Cu 결정체를 나타내는 고해상 TEM 이미지이다. 도 8c는 Cu 결정체(왼쪽)와  $\text{TiO}_2$  주위(오른쪽)의 원자 격자구조 패턴을 나타내고 있는 것으로서, 상기 각각 격자패턴의 FFT(Fast Fourier

Transformation) 데이터를 나타낸다. 도 8을 참조하면, 상기 복합체 입자 내의 미세 구조를 확인할 수 있으며,  $\text{TiO}_2$  나노결정체들의 조합으로 이루어진  $\text{TiO}_2$  주위 내에 Cu 나노결정체들이 혼입되어 있는 것을 확인할 수 있으며, 상기 원자 격자구조 패턴과 그의 FFT 데이터는 각각의 요소가  $\text{TiO}_2$ 와 Cu의 결정구조체에 해당하는 것을 입증한다.

[0086] 도 9a는 본원의 일 실시예에 있어서, 높은 해상도로 측정된  $\text{TiO}_2$ -Ag 복합체 입자의 단면 TEM 이미지이다. 도 9b는  $\text{TiO}_2$  입자 내 하나의 Ag 결정체를 나타내는 고해상 TEM 이미지이다. 도 9c는 Ag 결정체(왼쪽)와  $\text{TiO}_2$  주위(오른쪽)의 원자 격자구조 패턴을 나타내고 있는 것으로서, 상기 각각 격자패턴의 FFT 데이터를 나타낸다. 도 9를 참조하면, 상기 복합체 입자 내의 미세 구조를 확인할 수 있으며,  $\text{TiO}_2$  나노결정체들의 조합으로 이루어진  $\text{TiO}_2$  주위 내에 Ag 나노결정체들이 혼입되어있는 것을 확인할 수 있으며, 원자 격자구조 패턴과 그의 FFT 데이터는 각각의 요소가  $\text{TiO}_2$ 와 Ag의 결정구조체에 해당하는 것을 입증한다.

# [0088] $\text{TiO}_2$ -Ag 복합체를 촉매로서 사용하는 메틸렌 블루의 광촉매 분해

[0089]  $\text{TiO}_2$ 는  $\text{TiO}_2$ 의 강한 산화력, 환경 친화성, 우수한 안정성 및 저비용으로 인해 광촉매로서 이상적인 후보임에도 불구하고, 큰 밴드 갭 (band gap)이 주된 약점이다.

[0090] 루타일 상(phase) (3.0eV)은 아나타제 상(3.2eV)에 비해 좁은 밴드 갭 값을 제공하지만, 상기 아나타제 상은 더 높은 환원 포텐셜, 및 전자 및 정공 쌍(hole pairs) 더 느린 재조합률(recombination rate)을 가지므로 광촉매에서 상기 아나타제 상이 더 유리한 것으로 고려된다. 상기 밴드 갭 감소 및 재조합률을 저하시키는 아이디어 중 적어도 하나는 금속을  $\text{TiO}_2$ 와 결합시키는 것에 의하여 달성될 수 있다.

[0092] 광촉매 연구에서는, 크세논(Xenon) 램프가 장착된 태양 시뮬레이터를 조사 광원으로 사용하여 사용하였고, 400 nm 통패스 필터 (SP), 400 nm 및 1200 nm 수퍼 콜드 필터를 사용하여 바람직한 파장 범위를 선택하였다. 상기 MB의 분해는 대표 촉매로서  $\text{TiO}_2$ -Ag 복합체 입자들을 사용하여 수행하였다. 상기 광 조사에 노출시키기 전에, 상기 촉매 및 염료 용액을 30 분 동안 어두운 곳에서 교반시켜 흡착 평형을 획득하였고, 그 결과를 도 10a에 나타내었다. 잔류 MB의 양은 일정하게 유지되며, MB의 농도가 흡착 공정 30 분 후에 평형에 도달한다는 것을 나타낸다. 상기 최적화된 조건을 사용하여 상기 모든 반응들을 수행하였다.

[0093] 상기 촉매의 광촉매 활성을 조사하기 위해, 먼저 UV, 가시광선, 및 IR의 3 종류의 광 조사 소스 하에서 광촉매 실험을 테스트하였다. 상이한 광 조사 소스 하에서 세 가지 독립적인 광분해 실험의 결과를 도 10b 내지 도 10d에 나타내었다. 가시광선 및 적외선 조사 하에서 촉매의 노출은, 대부분 동일한 분해 패턴을 제공하며, 이는 약 46%의 MB 농도가 상기 용액에 잔류하였다. 본 결과는, IR 조사 하에서는, IR 광에 의해 생성되는 화학적 반응성 전자가 없음을 시사한다. 자외선 광의 존재 하에서 상기 촉매를 테스트하였을 때, MB의 거의 98%가 2 시간의 반응으로 분해되었다. 또한, 반응이 끝난 후에 청색에서 무색으로 색이 변하는 것을 확인하였다. 추가 실험은, 도 11a 및 도 11b에 나타낸 바와 같이, 상기 촉매의 UV-Vis 및 UV-IR 조사의 조합에 의해 수행되었다. 이러한 두 경우 모두에 대한 MB의 분해도 2 시간의 노출 후에 거의 98%를 나타내었다. 그러나, 개별적인 자외선에서의 조사와 비교하면, 분해 패턴 생성이 거의 유사하다. 여기서, 본원에서는, MB의 분해에 대한 주 원인은 UV 조사만으로 이루어질 수 있으며 Vis 및 IR 광의 존재는 염료의 분해에 기여하지 않을 것이라고 결론 내릴 수 있다. UV 조사의 주요한 기능은 개별적인 Vis 및 IR 조사 하에서 MB가 완전히 분해되지 않는다는 결과에 의해 뒷받침된다. 본 가정을 확인하기 위해, 본원에서는 UV, UV-Vis, 및 UV-IR 조사 하에서 MB의 분해율을 추가 계산하였고, 각각  $0.02365 \text{ m}^{-1}$ ,  $0.02348 \text{ m}^{-1}$  및  $0.02215 \text{ m}^{-1}$ 이었다. 전체적으로, 촉매의 광촉매 분해가 동일한 조건 하에서 다음과 같은 순서임을 확인하였다:  $\text{UV} > \text{UV-Vis} > \text{UV-IR}$ . MB의 광촉매 분해에 있어서 상기 촉매의 효과를 탐색하기 위해, Ag 금속 및  $\text{TiO}_2$ -Ag 복합체 입자들의 혼입 없이 별도로 제조된  $\text{TiO}_2$  아나타제의 활성을 비교하였다(도 11c).  $\text{TiO}_2$ -Ag 복합체가 아나타제 샘플에 비해 더 높은 촉매 활성을 가지는 것을 확인하였다.  $\text{TiO}_2$  코어 내부로의 Ag 혼입은 재조합 사이트(site)가 감소되어 MB의 분해 제거에 중요한 영향을 미칠 수 있으며, 이는 향후 추가적인 연구의 필요성이 있다.

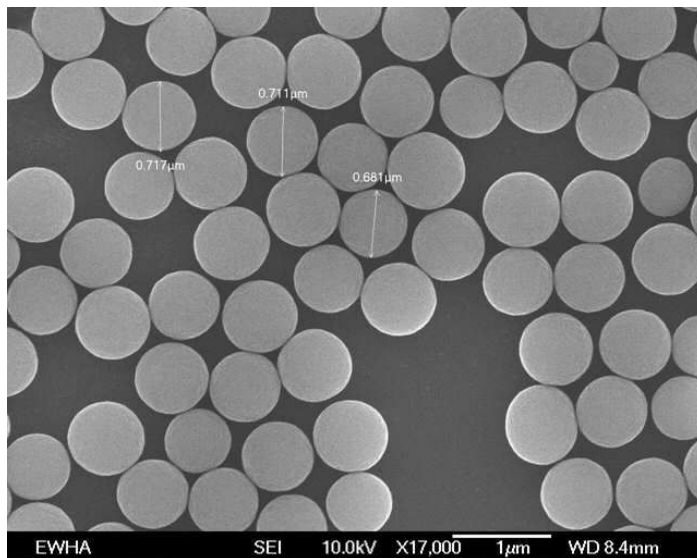
[0094] UV 조사 하에서  $\text{TiO}_2\text{-Ag}$  복합체 입자들의 독특한 광촉매 성능을 메틸렌 블루 분해로서 증명하였다. 상기 복합체 입자들은 염료 분자의 강한 흡착을 지지체로서 작용하는 것으로 나타났다. 따라서, 상기 복합체 입자들에 의한 염료 용액의 제거 효율은 효율적일 수 있으며, 이는 폐수 처리 및 유기 오염물 제거에 있어서 추가적인 활용 가능성을 제시한다.

[0096] 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. 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 수도 있다.

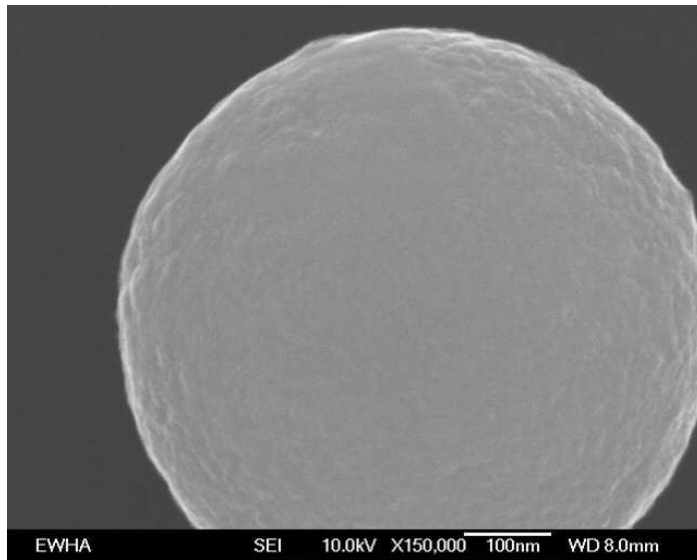
[0097] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

## 도면

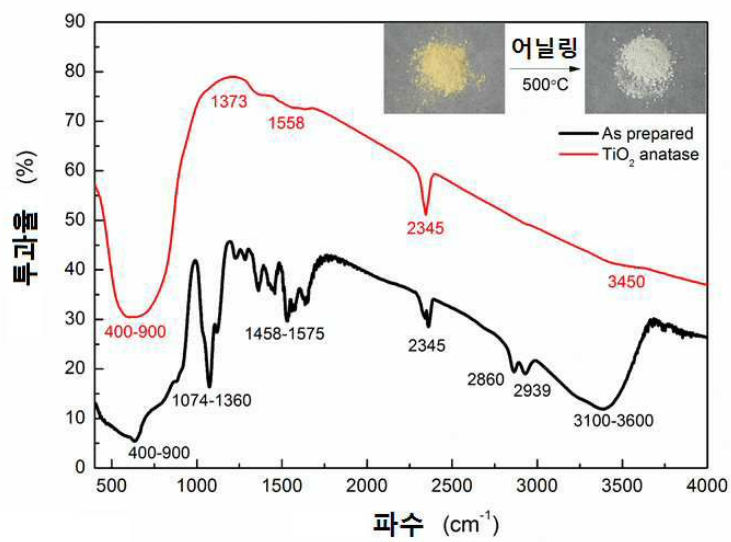
### 도면1a



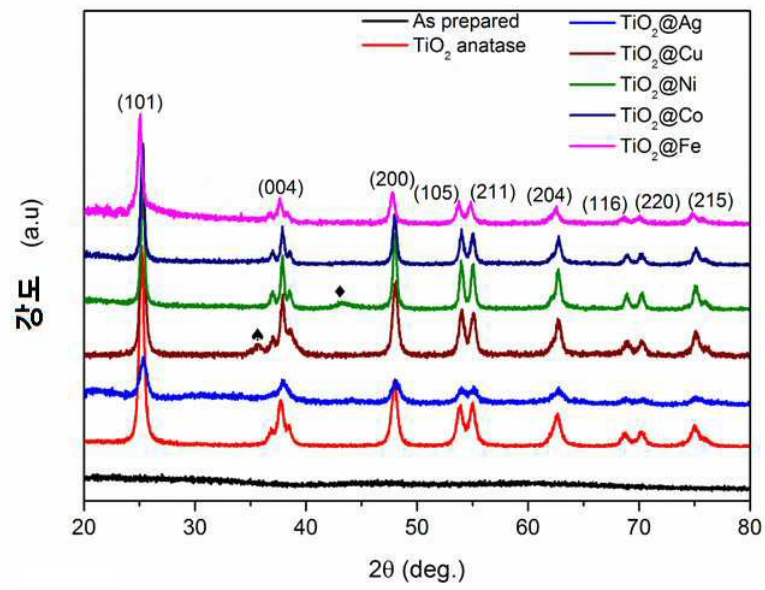
도면1b



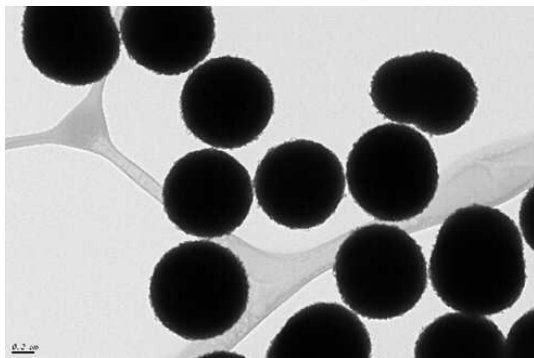
도면2



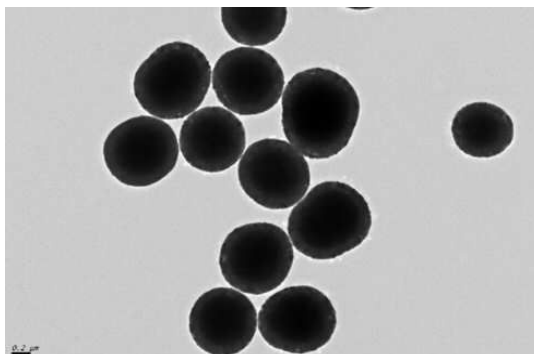
도면3



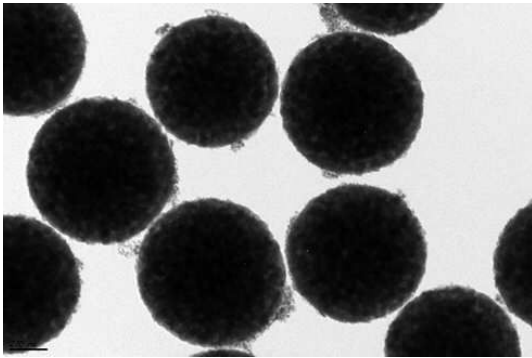
도면4a



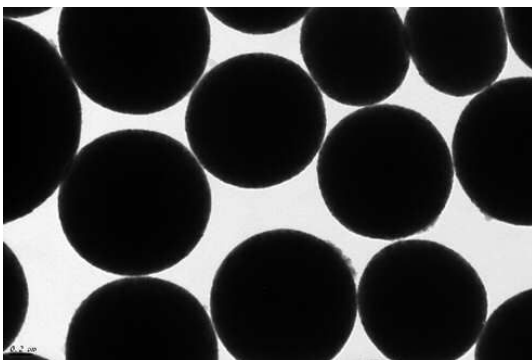
도면4b



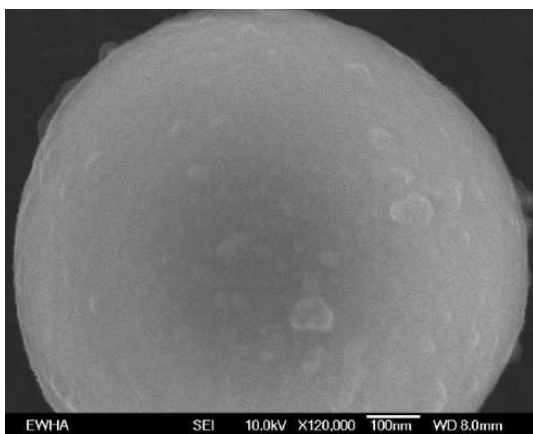
도면4c



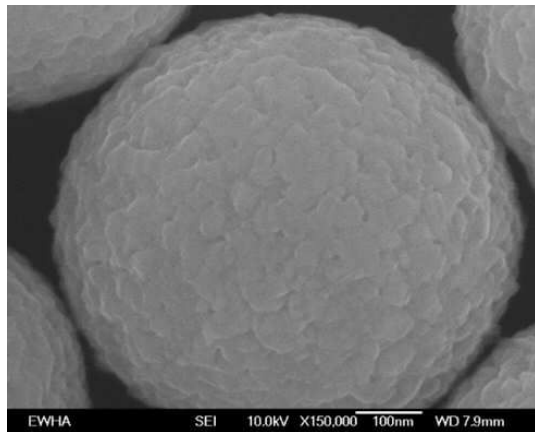
도면4d



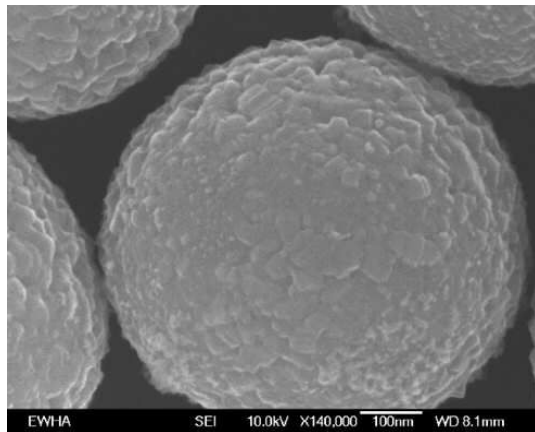
도면4e



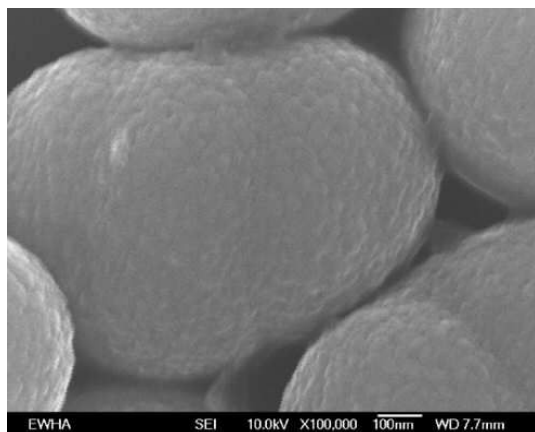
도면4f



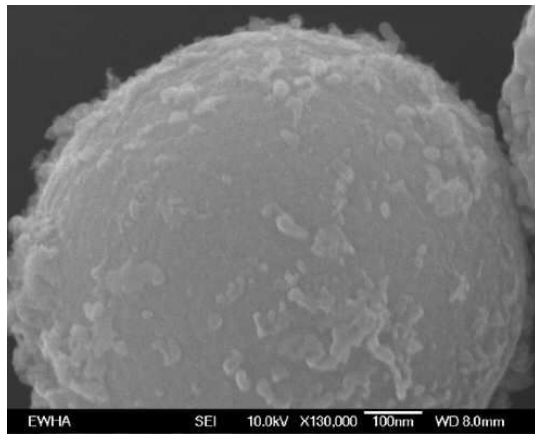
도면4g



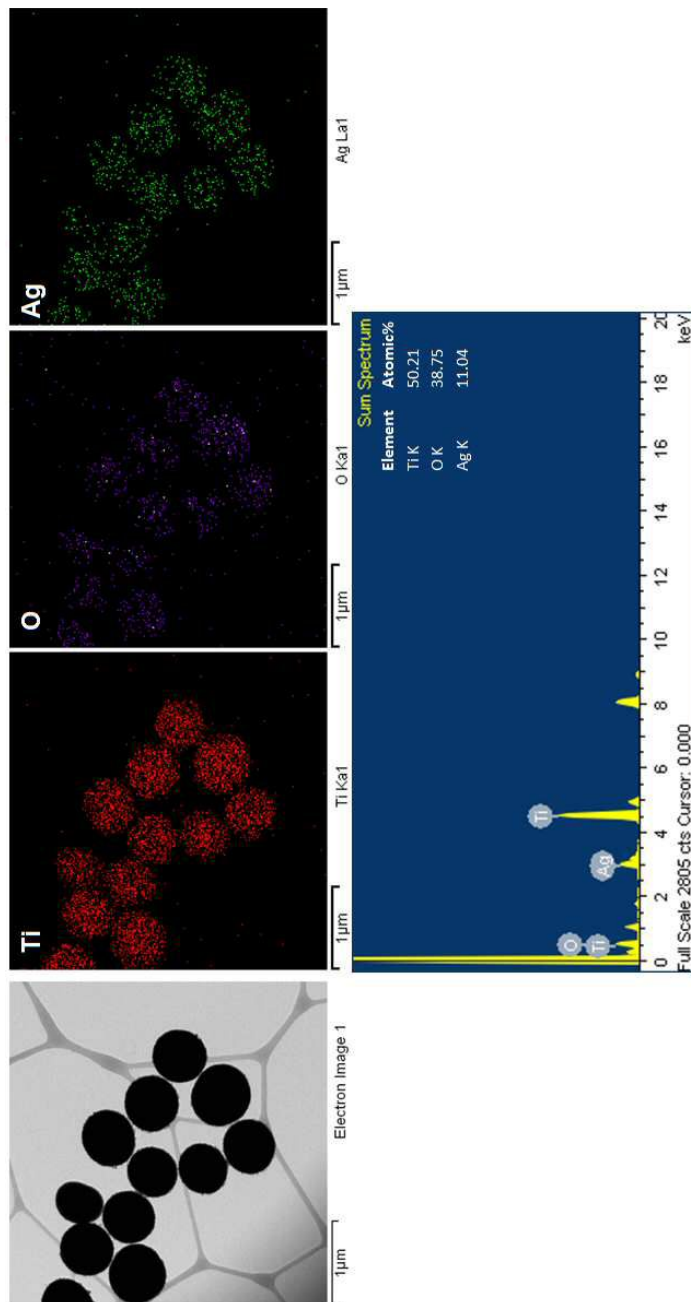
도면4h



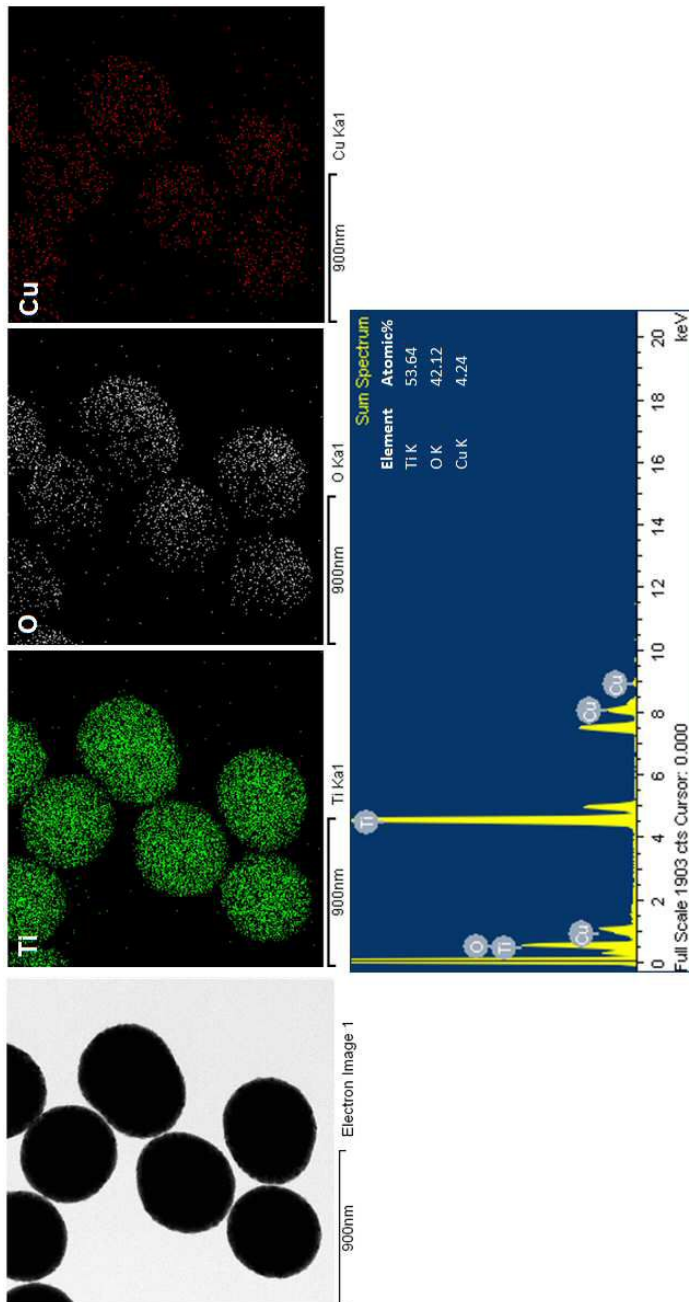
도면4i



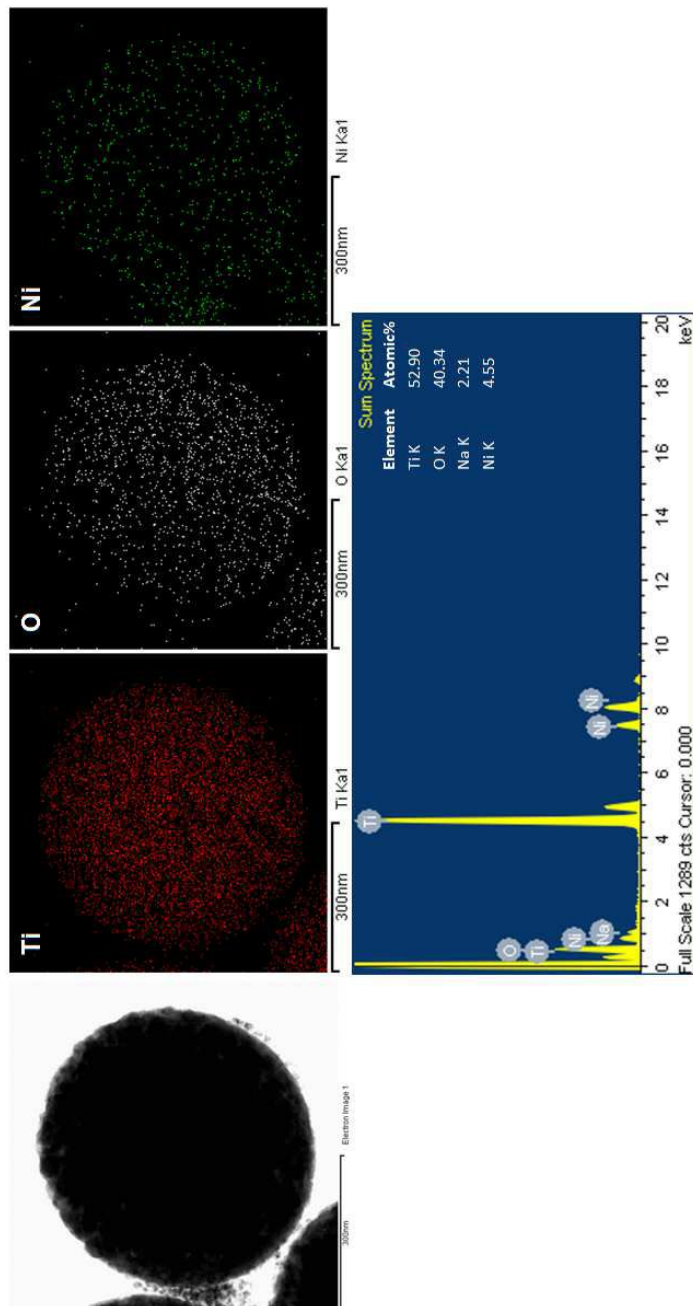
도면5a



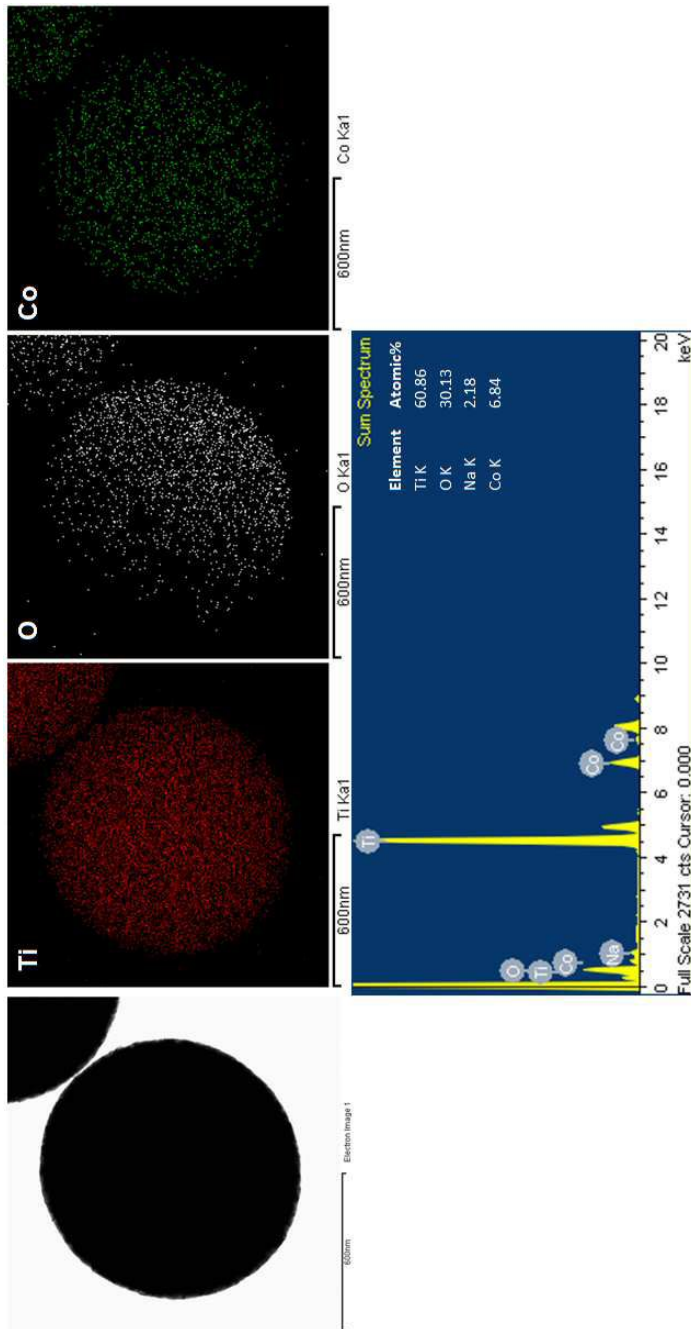
도면5b



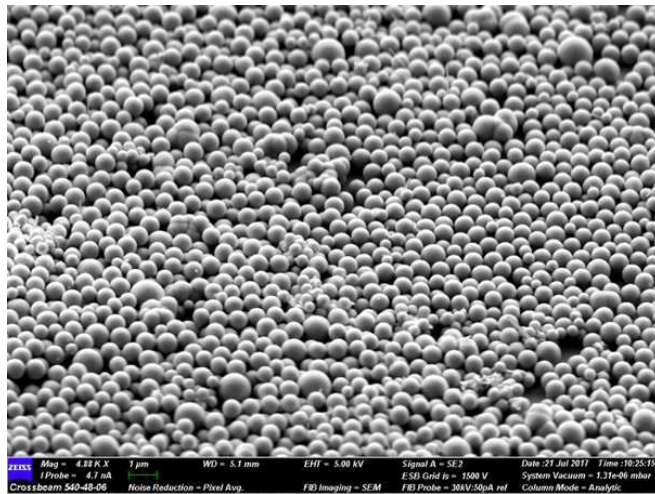
도면5c



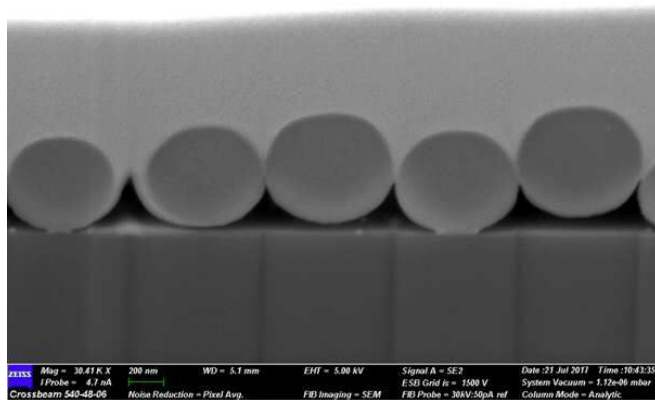
도면5d



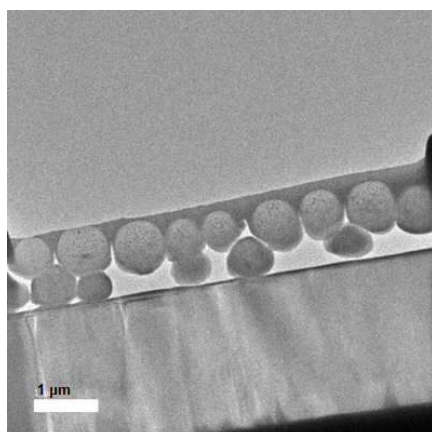
도면6a



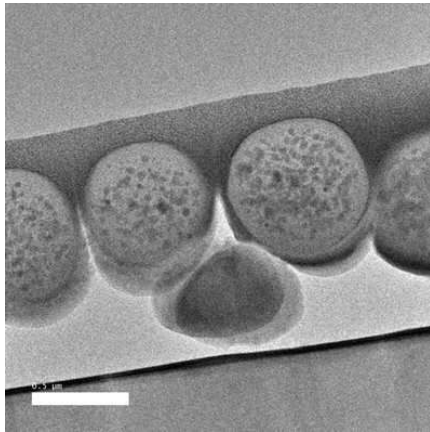
도면6b



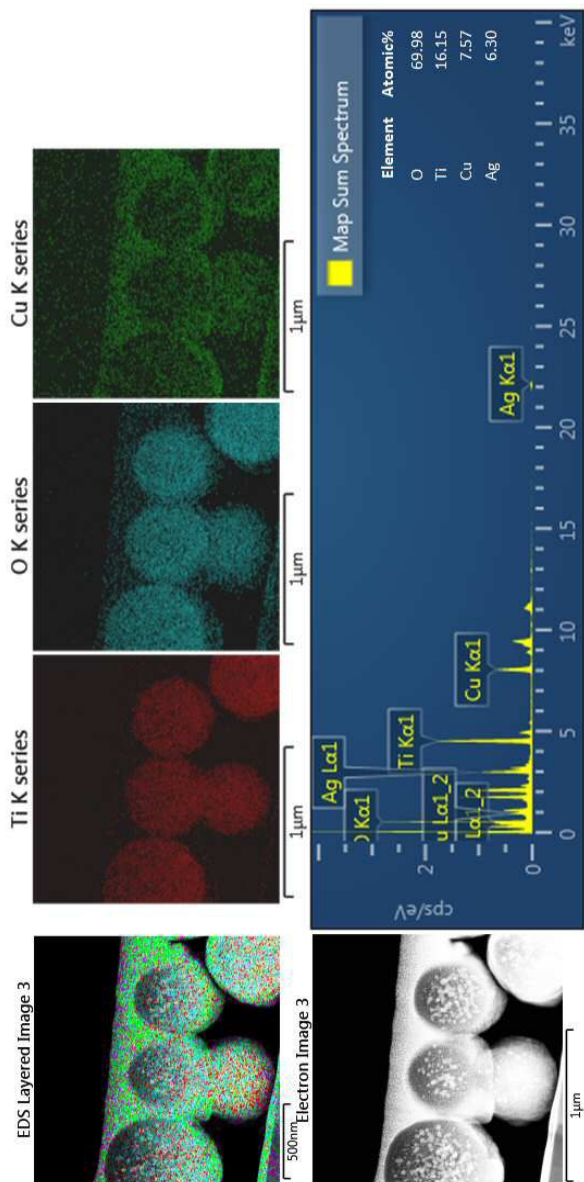
도면6c



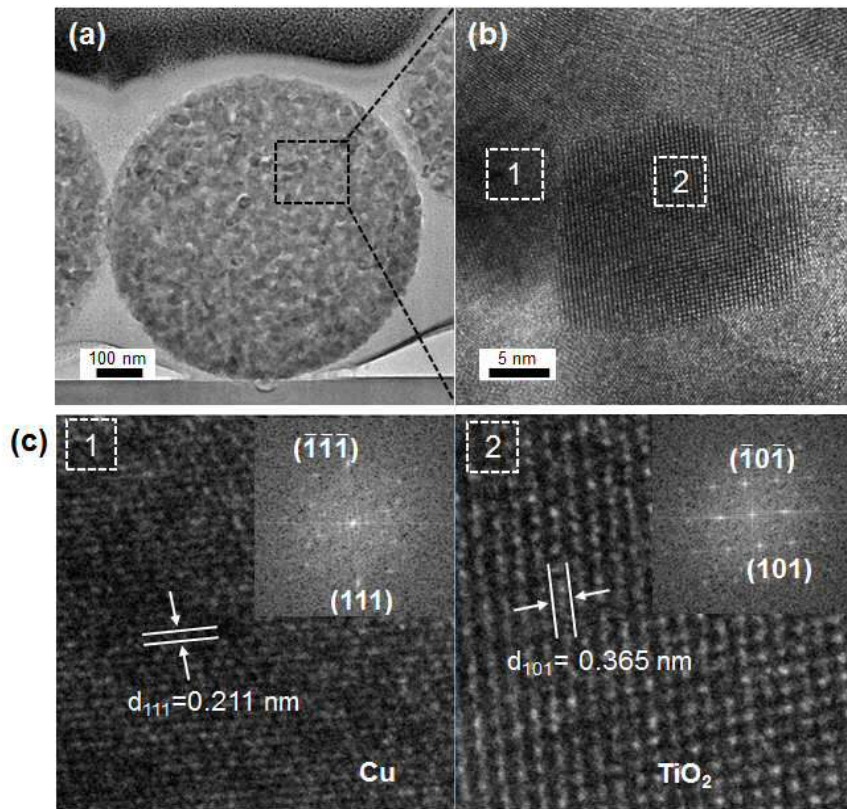
도면6d



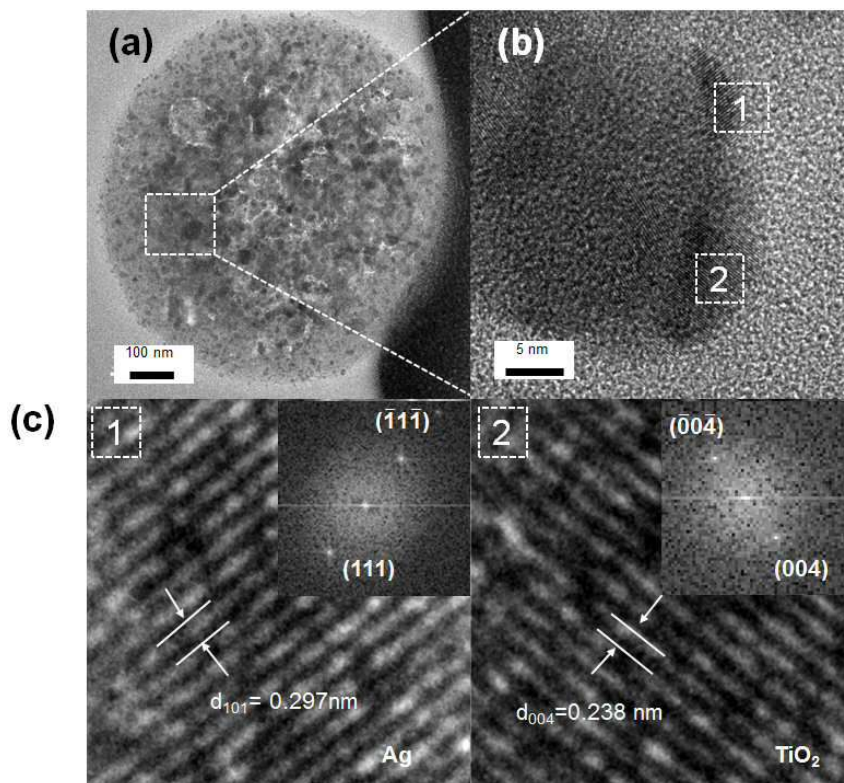
도면7



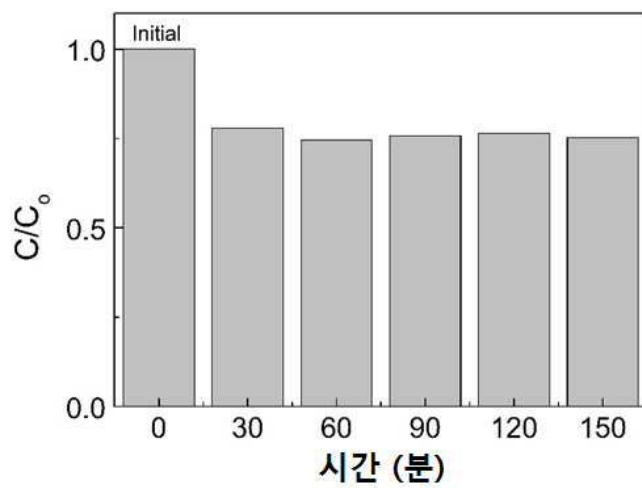
도면8



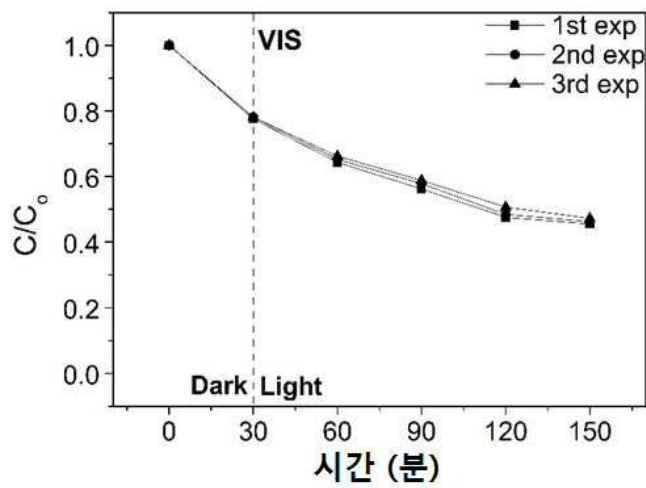
도면9



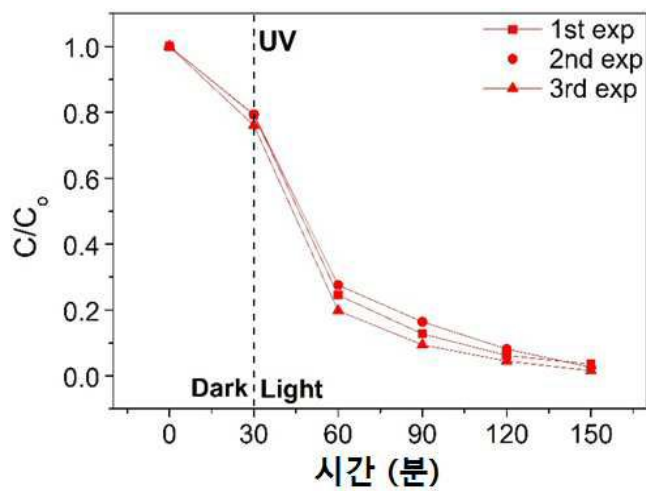
도면10a



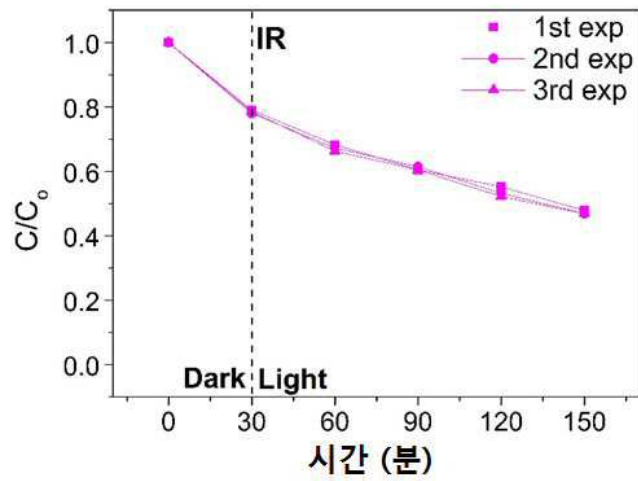
도면10b



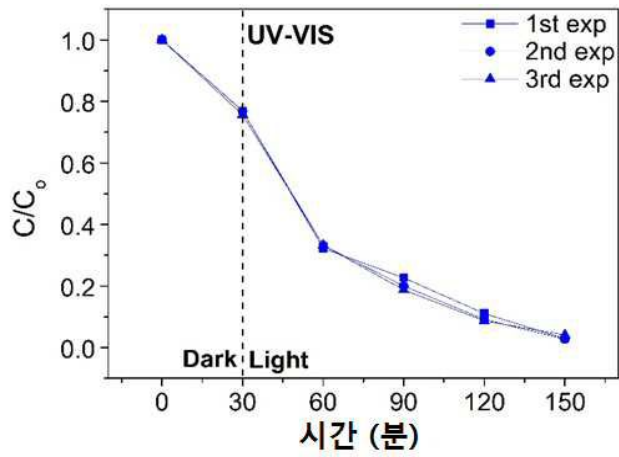
도면10c



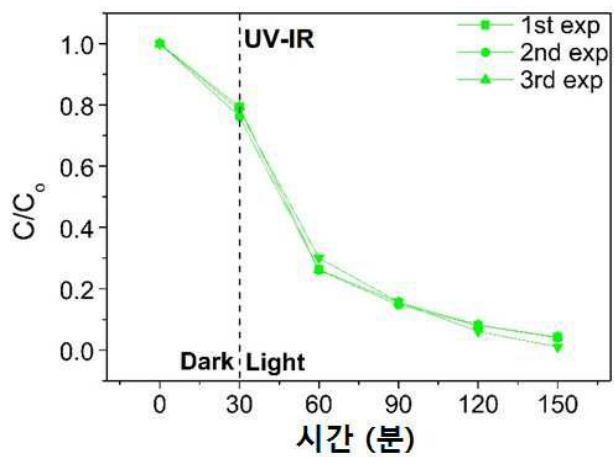
도면10d



도면11a



도면11b



도면11c

