(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년11월29일
(11) 등록번호 10-1334709
(24) 등록일자 2013년11월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 3/00 (2006.01) *C01G 23/047* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0052356
(22) 출원일자 2013년05월09일
심사청구일자 2013년05월09일
(56) 선행기술조사문헌
논문1:J. PHYS. CHEM. C, 2008, 112 (24), PP 8809~8818
논문2:PHYS.CHEM. CHEM. PHYS.,VOL(13),PAGE(7008~1013),(2011)
KR101198310 B1

(73) 특허권자
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
이광복
대전광역시 유성구 엑스포로 448 엑스포아파트 101동 1004호
황택성
대전광역시 서구 정림서로 162-18 강변들보람아파트 102동 1401호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
박창희, 김종관, 권오식

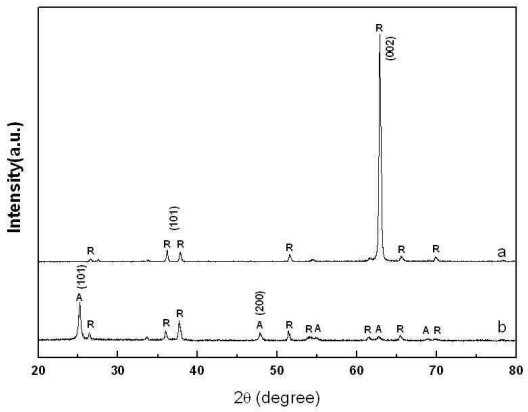
전체 청구항 수 : 총 15 항 심사관 : 정명주

(54) 발명의 명칭 **복합 결정상 이산화티탄 나노로드의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 염료감응형 태양전지에 적용하기 위한 복합 결정상 이산화티탄 나노로드의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

권순진

대전광역시 유성구 복용동로76번길 61 캠퍼스빌 301호

전누리

대전광역시 서구 갈마로 262 맑은아침아파트 105동 1102호

임재원

대전광역시 서구 신갈마로86번길 14 (갈마동, 갈마아파트) 301동 202호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10037239
부처명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재원천기술개발사업
연구과제명	염료감응태양전지 유기염료의 광흡수 영역 확장 기술
기 여 율	1/1
주관기관	충남대학교 산학협력단
연구기간	2012.06.01 ~ 2013.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

a) 유리기판을 물, 염산 및 티타늄알콕사이드를 혼합한 제 1 전구체수용액에 침지하고 1차 수열 합성하여, 유리기판상에 루타일형 이산화티탄 나노로드를 합성하는 단계;

b) 상기 a)단계를 거친 유리기판을 사염화티탄($TiCl_4$) 수용액에 넣고 상온에서 방치하여 루타일형 이산화티탄 나노로드의 표면을 에칭하여 가지형태로 변화시키는 단계;

c) 상기 b)단계를 거친 유리기판을 물, 황산 및 티타늄알콕사이드를 혼합한 제 2 전구체수용액에 침지하고 2차 수열합성하여, 루타일형 이산화티탄 나노로드의 표면에 아나타제형 이산화티탄을 성장시키는 단계; 및

d) 소성하는 단계;

를 포함하는 복합 결정상 이산화티탄 나노로드의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 a)단계에서 유리기판은 물, 아세톤 및 2-프로판올이 혼합된 수용액에서 초음파 세척 후 사용하는 것인 복합 결정상 이산화티탄 나노로드의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 티타늄알콕사이드는 티타늄 부톡사이드, 티타늄 에톡사이드, 티타늄 이소프로폭사이드 및 티타늄 프로폭사이드 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 복합 결정상 이산화티탄 나노로드의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 티타늄알콕사이드는 티타늄 부톡사이드인 복합 결정상 이산화티탄 나노로드의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 제 1 전구체수용액은 물 : 염산 : 티타늄알콕사이드를 60 : 60 : 0.7 ~ 1.5 부피비로 혼합하는 것인 복합 결정상 이산화티탄 나노로드의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 제 2 전구체수용액은 물 : 황산 : 티타늄알콕사이드를 35 : 5 : 1.5 ~ 3.5 부피비로 혼합하는 것인 복합 결정상 이산화티탄 나노로드의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 a)단계에서 1차 수열합성은 100 ~ 200℃에서 10 ~ 30시간 동안 수행하는 것인 복합 결정상 이산화티탄 나노로드의 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 b)단계에서 사염화티탄 수용액은 0.3 ~ 0.5M인 것을 사용하는 것인 복합 결정상 이산화티탄 나노로드의 제조방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 c)단계에서 2차 수열합성은 150 ~ 220℃에서 10 ~ 15시간 동안 수행하는 것인 복합 결정상 이산화티탄 나노로드의 제조방법.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 d)단계에서 소성은 350 ~ 450℃에서 1 ~ 3시간 동안 수행하는 것인 복합 결정상 이산화티탄 나노로드의 제조방법.

청구항 11

제 1항 내지 제 10항에서 선택되는 어느 한 항의 제조방법에 의해 제조되고, 유리기판상에 수직으로 배열된 루타일과, 이의 표면에 부착되어 성장된 아나타제로 이루어진 복합 결정상 이산화티탄 나노로드 박막.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 복합 결정상 이산화티탄 나노로드 박막은 아나타제-루타일 이종 결정상 구조를 동시에 갖는 것인 복합 결정상 이산화티탄 나노로드 박막.

청구항 13

제 11항에 있어서,

상기 복합 결정상 이산화티탄 나노로드의 직경이 400 ~ 500nm이고, 길이가 2 ~ 3 ㎛인 복합 결정상 이산화티탄 나노로드 박막.

청구항 14

제 11항에 따른 복합 결정상 이산화티탄 나노로드 박막을 포함하는 염료감응 태양전지용 광전극.

청구항 15

제 14항에 따른 광전극을 포함하는 염료감응 태양전지.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 염료감응형 태양전지에 적용하기 위한 복합 결정상 이산화티탄 나노로드의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 지구온난화로 인해 신재생에너지의 필요성이 더욱더 강조되고 있다. 대표적인 재생에너지 중 태양에너지를 이용하는 태양전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는데 그 중 기존의 실리콘 태양전지보다 경제적이고 친환경적인 염료감응형 태양전지에 대한 연구가 많은 관심을 받고 있다. 염료감응형 태양전지는 염료 전자가 빛을 받아 상대전극으로 주로 사용되는 TiO_2 구조체로 여기 되어 투명 전도성막으로 이동하면서 전기에너지를 생성한다. 이때 염료전자를 수용하는 TiO_2 나노구조체는 나노파티클, 나노튜브, 나노와이어, 나노로드 등으로 그 종류가 다양한 만큼 특성향상을 위한 연구도 다양하게 진행되고 있다. 그 중 TiO_2 나노로드는 표면적이 넓고 직진성을 갖기

때문에 염료전자의 많은 흡착량과 빠른 이동률을 기대할 수 있다.

[0003] 현재까지 간단한 방법으로 수열합성을 이용하여 루타일형 TiO2 나노로드를 FTO glass위에 수직으로 성장시키는 연구가 보고(Bin Liu, Eray S. Aydil, "Growth of Oriented Single-Crystalline Rutile TiO2 Nanorods on Transparent Conducting Substrates for Dye-Sensitized Solar Cells", *J. AM. CHEM. SOC.*, 131, 3985-3990 (2009))되었고, 이 방법에서 진보되어 루타일형 TiO_2 나노로드의 표면에 가지들을 형성시켜 표면적을 증가시킴으로써 이전보다 높은 효율을 얻을 수 있었다.(Hua Wang, Yusong Bai, Wei Zhou, Hao Zhang, Jinghong Li and Lin Guo, "Rutile TiO_2 nano-branched arrays on FTO for dye-sensitized solar cells", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 7008-7013,(2011).)

[0004] 일반적으로 염료감응형 태양전지에 적용하기 위한 이산화티탄의 경우, 루타일형 TiO_2 나노구조체는 아나타제형 TiO_2 나노구조체 보다 높은 효율은 얻을 수 없기 때문에 대부분 아나타제형 TiO_2 나노파티클과 나노구조(nanostructures)를 사용하는 연구들이 자주 보고되어 왔다.(Williams, A. C., Panagiotopolous, M. K.,and Kenneth, H., "Hydrothermal Fabrication of Quasi-One-Dimensional Single-Crystalline Anatase TiO2 Nanostructures on FTO Glass and Their Applications in Dye-Sensitized Solar Cells", *Chem. Eur. J.*, 17, 1352-1357, (2011).)

[0005] 하지만 아나타제 TiO_2는 상대적으로 결정성이 떨어져서, 열수 합성방법으로 나노로드 형태로 제조하는 것은 불가능하였다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) 1. Bin Liu, Eray S. Aydil, "Growth of Oriented Single-Crystalline Rutile TiO2 Nanorods on Transparent Conducting Substrates for Dye-Sensitized Solar Cells", J. AM. CHEM. SOC., 131, 3985-3990 (2009)

(비특허문헌 0002) 2. Hua Wang, Yusong Bai, Wei Zhou, Hao Zhang, Jinghong Li and Lin Guo, "Rutile TiO2 nano-branched arrays on FTO for dye-sensitized solar cells", Phys. Chem. Chem. Phys., 13, 7008-7013,(2011)

(비특허문헌 0003) 3. Williams, A. C., Panagiotopolous, M. K.,and Kenneth, H., "Hydrothermal Fabrication of Quasi-One-Dimensional Single-Crystalline Anatase TiO2 Nanostructures on FTO Glass and Their Applications in Dye-Sensitized Solar Cells", Chem. Eur. J., 17, 1352-1357, (2011)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 열수합성법을 이용하여 로드상의 아나타제 이산화티탄(TiO_2)을 제조하는 방법을 제공하고자 한다. 보다 구체적으로, 아나타제와 루타일의 복합 결정상 이산화티탄 나노로드를 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

[0008] 또한 본 발명의 다른 목적은 나노로드를 직접 전기소자의 전극위에 안정하게 형성시킬 수 있는 방법을 제공하는데 있다.

[0009] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 균일하고 큰 표면적을 가지며 염료감응형 태양전지, 센서, 광촉매 등에 이용할 수 있는 아나타제와 루타일의 복합 결정상 이산화티탄 나노로드를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명은

[0011] a) 유리기판을 물, 염산 및 티타늄알콕사이드 전구체를 혼합한 제 1 전구체수용액에 침지하고 1차 수열 합성하여, 유리기판상에 루타일형 이산화티탄 나노로드를 합성하는 단계;

[0012] b) 상기 a)단계를 거친 유리기판을 사염화티탄($TiCl_4$) 수용액에 넣고 상온에서 방치하여 루타일형 이산화티탄 나노로드의 표면을 에칭하여 가지형태로 변화시키는 단계;

[0013] c) 상기 b)단계를 거친 유리기판을 물, 황산 및 티타늄알콕사이드 전구체를 혼합한 제 2 전구체수용액에 침지하고 2차 수열합성하여, 루타일형 이산화티탄 나노로드의 표면에 아나타제형 이산화티탄을 성장시키는 단계; 및

[0014] d) 소성하는 단계;

[0015] 를 포함하는 복합 결정상 이산화티탄 나노로드의 제조방법에 관한 것이다.

발명의 효과

[0016] 본 발명의 제조방법은 열수 합성법으로 아나타제-루타일 이종 결정상 구조를 동시에 갖는 복합 결정상 이산화티탄 나노로드를 제조할 수 있다.

[0017] 또한 본 발명의 제조방법은 계면활성제, 주형체 등의 첨가 없이 유리기판상에 복합 결정상 이산화티탄 나노로드를 형성할 수 있다.

[0018] 또한 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 복합 결정상 이산화티탄 나노로드는 염료의 흡착 표면적이 넓어 염료의 흡착량이 증가하므로 이를 광전극으로 채용한 염료감응 태양전지는 광전류를 효과적으로 전달시킬 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 복합 결정상 이산화티탄 나노로드의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. (a)는 루타일형 이산화티탄 나노로드를 나타낸 것이고, (b)는 아나타제/루타일형 이산화티탄 나노로드를 나타낸 것이다.

도 2 내지 7은 본 발명의 실시예 1에 따른 복합 결정상 이산화티탄 나노로드의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 도 2 (a) ~ 도 4 (c)는 루타일형 이산화티탄 나노로드를 나타낸 것이고, 도 5 (d) ~ 도 7 (f)는 아나타제/루타일형 이산화티탄 나노로드를 나타낸 것이다.

도 8은 본 발명의 실시예 1에 따른 복합 결정상 이산화티탄 나노로드의 Photocurrent-photovoltage를 나타낸 것이다.

도 9는 본 발명의 비교예 1에 따른 SEM 사진을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하는 본 발명의 일 실시예를 들어 보다 구체적으로 설명한다.

[0021] 본 발명의 복합 결정상 이산화티탄 나노로드의 제조방법은 유리기판상에 루타일형 이산화티탄 나노로드를 형성한 후, 상기 타일형 이산화티탄 나노로드의 표면을 에칭하여 가지 형태로 변화시켜 표면적이 증가되도록 한 후, 상기 표면에 아나타제형 이산화티탄을 형성함으로써 아나타제-루타일 이종 결정상 구조를 동시에 갖는 아나타제/루타일형 이산화티탄 나노로드를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0022] 본 발명자들은 유리기판상에 수열 합성법으로 아나타제/루타일형 이산화티탄 나노로드를 제조할 수 있음을 발견하게 되어 본 발명을 완성한 것이며, 놀랍게도 이러한 방법으로 제조된 아나타제/루타일형 이산화티탄 나노로드는 표면적이 넓게 제조됨을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

[0023] 보다 구체적으로 본 발명의 일 양태는

[0024] a) 유리기판을 물, 염산 및 티타늄알콕사이드 전구체를 혼합한 제 1 전구체수용액에 침지하고 1차 수열 합성하여, 유리기판상에 루타일형 이산화티탄 나노로드를 합성하는 단계;

[0025] b) 상기 a)단계를 거친 유리기판을 사염화티탄($TiCl_4$) 수용액에 넣고 상온에서 방치하여 루타일형 이산화티탄 나노로드의 표면을 에칭하여 가지형태로 변화시키는 단계;

[0026] c) 상기 b)단계를 거친 유리기판을 물, 황산 및 티타늄알콕사이드 전구체를 혼합한 제 2 전구체수용액에 침지하고 2차 수열합성하여, 루타일형 이산화티탄 나노로드의 표면에 아나타제형 이산화티탄을 성장시키는 단계; 및

[0027] d) 소성하는 단계;

[0028] 를 포함하는 복합 결정상 이산화티탄 나노로드의 제조방법에 관한 것이다.

[0029] 본 발명의 일 양태에서, 상기 a)단계에서 유리기판은 물, 아세톤 및 2-프로판올이 혼합된 수용액에서 초음파 세척 후 사용하는 것일 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 양태에서, 상기 티타늄알콕사이드 전구체는 티타늄 부톡사이드, 티타늄 에톡사이드, 티타늄 이소프로폭사이드 및 티타늄 프로폭사이드 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합인 것일 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 양태에서, 상기 티타늄알콕사이드 전구체는 티타늄 부톡사이드인 것일 수 있다.

[0032] 본 발명의 일 양태에서, 상기 제 1 전구체수용액은 물 : 염산 : 티타늄알콕사이드 전구체를 60 : 60 : 0.7 ~ 1.5 부피비로 혼합하는 것일 수 있다.

[0033] 본 발명의 일 양태에서, 상기 제 2 전구체수용액은 물 : 황산 : 티타늄알콕사이드 전구체를 35 : 5 : 1.5 ~ 3.5 부피비로 혼합하는 것일 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 양태에서, 상기 a)단계에서 1차 수열합성은 100 ~ 200℃에서 10 ~ 30시간 동안 수행하는 것일 수 있다.

[0035] 본 발명의 일 양태에서, 상기 b)단계에서 사염화티탄은 0.3 ~ 0.5M의 수용액인 것일 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 양태에서, 상기 c)단계에서 2차 수열합성은 150 ~ 220℃에서 10 ~ 15시간 동안 수행하는 것일 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 양태에서, 상기 d)단계에서 소성은 350 ~ 450℃에서 1 ~ 3시간 동안 수행하는 것일 수 있다.

[0038] 또한 본 발명의 또 다른 양태는 상기 제조방법에 의해 제조되고, 유리기판상에 수직으로 배열된 루타일과, 이의 표면에 부착되어 성장된 아나타제로 이루어진 복합 결정상 이산화티탄 나노로드 박막에 관한 것이다.

[0039] 본 발명의 일 양태에 따른 복합 결정상 이산화티탄 나노로드 박막은 아나타제-루타일 이종 결정상 구조를 동시에 갖는 것일 수 있다.

[0040] 본 발명의 일 양태에 따른 복합 결정상 이산화티탄 나노로드 박막에서, 상기 복합 결정상 이산화티탄 나노로드의 직경이 400 ~ 500 nm이고, 길이가 2 ~ 3 ㎛인 것일 수 있다.

[0041] 또한, 본 발명은 상기 복합 결정상 이산화티탄 나노로드 박막을 포함하는 염료감응 태양전지용 광전극도 본 발명의 범위에 포함된다.

[0042] 또한, 상기 광전극을 포함하는 염료감응 태양전지도 본 발명의 범위에 포함된다.

[0043] 이하는 본 발명의 각 구성에 대하여 보다 구체적으로 설명한다.

[0044] 본 발명에서 “나노로드”는 TEM 또는 SEM으로 관찰했을 때 전형적인 직사각형 영역(section)을 가지는 비-구형(non-spherical)의 가늘고 긴 입자이며, 여기서 입자 길이/폭 비는 적어도 약 3/2이다.

[0045] 본 발명의 공정에 의해 제조된 나노결정 TiO_2 입자는, 특히 그것들의 형상 및 크기가 엑스선 분말 회절(X-Ray Powder Diffraction)(XRPD) 및 투과 전자 현미경(Transmission Electron Microscopy)(TEM)을 사용하여 특징지어진다.

[0046] 본 발명에 따른 복합 결정상 이산화티탄 나노로드는 에칭에 의해 가지화된 형태의 루타일형 이산화티탄 나노로드의 표면에 아나타제형 이산화티탄이 부착되어 성장을 한 형태를 의미한다. 본 발명에 따른 복합 결정상 이산화티탄 나노로드는 직경이 400 ~ 500 nm이고, 길이가 2 ~ 3 ㎛인 것일 수 있다. 직경 및 길이가 상기 범위를 만족하는 범위에서 목적으로 하는 효과를 달성할 수 있다.

[0047] 본 발명에서 복합 결정상 이산화티탄 나노로드 박막은 유리기판 상에 부착된 복합 결정상 이산화티탄 나노로드를 의미하며, 유리기판 상에 수직으로 형성된 것일 수 있다.

[0048] 본 발명의 일 양태에서, 상기 a)단계는 유리기판 상에 루타일형 이산화티탄 나노로드를 형성하는 단계로 이때 형성되는 루타일형 이산화티탄 나노로드는 직경이 90 ~ 100 nm이고, 길이가 2 ~ 4 ㎛인 것일 수 있다. 루타일형 이산화티탄 나노로드는 추후 아나타제형 이산화티탄이 부착, 성장되는 기둥 역할을 하므로 직경 및 길이가 상기 범위를 만족하는 것이 바람직하다. 또한, 유리 기판상에 수직으로 형성이 되며, 너무 빽빽하지 않게 형성되는

것이 바람직하다.

[0049] 상기 a)단계에서 유리기판은 물, 아세톤 및 2-프로판올이 혼합된 수용액에서 초음파 세척 후 사용하는 것일 수 있다. 이때 상기 세척에 사용되는 수용액은 물 : 아세톤 : 2-프로판올의 혼합비율이 1~2 : 1~2 : 1~2 부피비로 사용하는 것일 수 있으며, 보다 바람직하게는 1: 1: 1부피비로 혼합된 것을 사용할 수 있다. 상기 유리기판의 종류는 제한되지 않으며, 염료 감응형 태양전지의 전극에 사용될 수 있는 소재를 사용할 수 있다. 구체적으로 예를 들면, FTO glass인 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0050] 상기 a)단계에서 상기 제 1 전구체수용액은 물 : 염산 : 티타늄알콕사이드 전구체를 60 : 60 : 0.7 ~ 1.5 부피비로 혼합하는 것일 수 있다. 보다 바람직하게는 60 : 60 : 0.9 ~ 1.1 부피비로 사용을 하는 것이 직경이 400 ~ 500 nm이고, 길이가 2 ~ 3 ㎛인 복합 결정상 이산화티탄 나노로드를 제조할 수 있으므로 바람직하다. 이때 염산을 사용함으로써 루타일형의 이산화티탄 나노로드를 합성할 수 있다. 상기 물과 염산은 열수 반응을 원활하게 하기 위하여 사용하는 것으로, 물과 염산은 동량으로 사용을 하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 티타늄알콕사이드의 혼합비율이 0.7 부피비 미만인 경우는 루타일형 나노로드의 직경이 작고, 충분한 양으로 합성되지 않으므로 유리기판으로부터 탈락이 발생할 수 있으며, 1.5 부피비를 초과하여 사용하는 경우는 유리기판상에 합성된 루타일형 이산화티탄 나노로드가 너무 빽빽하게 형성이 되므로 이후 단계의 아나타제를 용이하게 부착시키기 어렵게 될 수 있다. 따라서 상기 함량범위로 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0051] 상기 티타늄알콕사이드 전구체는 티타늄 부톡사이드, 티타늄 에톡사이드, 티타늄 이소프로폭사이드 및 티타늄 프로폭사이드 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 티타늄 부톡사이드인 것이 반응수율이 우수하므로 좋다.

[0052] 상기 a)단계에서 1차 수열합성은 상기 제 1 전구체수용액에 유리기판을 침지하여 수행을 하는 것이며, 100 ~ 200℃에서 10 ~ 30시간 동안 수행하는 것일 수 있다. 보다 구체적으로는 140 ~ 160℃에서 15 ~ 25시간 동안 수행하는 것일 수 있다. 반응온도가 100℃ 미만인 경우는 로드가 성장할 수 없고, 200℃를 초과하는 경우 유리기판 위에서 성장된 로드가 떨어질 수 있다. 또한, 반응시간이 10시간 미만인 경우는 로드의 길이가 충분히 성장되지 않을 수 있고, 30시간을 초과하는 경우는 유리기판 위에 성장된 로드가 떨어질 수 있다.

[0053] 다음으로 본 발명의 일 양태에서 상기 b)단계는 유리기판상에 합성된 루타일형 이산화티탄 나노로드의 표면을 에칭하여 가지형태로 변화시키는 단계로, 상기 b)단계를 거치지 않은 경우는 아나타제 이산화티탄을 합성 시 루타일형 이산화티탄 나노로드의 표면에 과량으로 달라붙는 현상이 발생할 수 있으며, 이러한 경우는 본원발명과 같이 로드형태가 아닌 빽빽한 다발 형태로 성장이 될 수 있으므로 표면적의 향상을 기대하기 어렵다. 따라서, 본 발명자들은 루타일형 이산화티탄 나노로드의 표면을 에칭 함으로써 표면적을 향상시킬 수 있으며, 이때 특정한 조건으로 에칭을 수행함으로써 이후에 부착되는 아나타제형 이산화티탄이 로드 형태를 유지하면서 효과적으로 성장을 함을 발견하게 되어 본 발명을 완성한 것이다.

[0054] 상기 b)단계에서 에칭 시 사용되는 수용액은 사염화티탄($TiCl_4$) 수용액이며, 0.3 ~ 0.5M인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 0.3M 미만인 경우는 루타일상 이산화티탄 나노로드 표면의 변화를 확인 할 수 없으며, 0.5M을 초과하는 경우는 루타일형 이산화티탄 나노로드 표면을 과도하게 에칭하여 로드길이가 많이 감소할 수 있다.

[0055] 상기 b)단계에서 에칭 시 상온, 즉 15 ~ 26℃에서 수행하는 것일 수 있으며, 별도의 열처리가 없이도 표면이 에칭될 수 있다. 가열을 하는 경우, 에칭속도가 증가하여 로드의 길이에 영향을 미칠 수 있으므로 상온에서 수행을 하는 것이 바람직하다.

[0056] 본 발명의 일 양태에서, 상기 c)단계는 상기 b)단계에 의해 루타일형 이산화티탄 나노로드의 에칭된 표면에 아나타제형 이산화티탄을 부착 및 성장시키는 단계로 수열합성 방법으로 제조하는데 특징이 있다.

[0057] 이때, c)단계에서 사용되는 제 2 전구체수용액은 물, 황산 및 티타늄알콕사이드 전구체를 혼합한 것을 사용하며, 보다 구체적으로는 물 : 황산 : 티타늄알콕사이드 전구체를 35 : 5 : 1.5 ~ 3.5 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 이때 황산을 사용함으로써 가지화된 루타일형 이산화티탄 나노로드의 표면에 아나타제형의 이산화티탄을 합성할 수 있다. 상기 물과 황산은 열수 반응을 원활하게 하기 위하여 사용하는 것으로, 황산을 적은 함량으로 사용을 하는 것이 티타늄알콕사이드의 가수분해를 촉진하기 위해서 바람직하다. 또한, 상기 티타늄알콕사이드의 혼합비율이 1.5 부피비 미만인 경우는 아나타제형 이산화티탄이 충분히 합성되지 않으며, 3.5부피비를 초과하여 사용하는 경우는 아나타제형 이산화티탄이 과도하게 합성되어 로드형태가 아닌 빽빽한 다발을 형성할 수 있다. 따라서 상기 함량범위로 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0058] 상기 티타늄알콕사이드 전구체는 티타늄 부톡사이드, 티타늄 에톡사이드, 티타늄 이소프로폭사이드 및 티타늄 프로폭사이드 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 티타늄 부톡사이드인 것이 반응수율이 우수하므로 좋다.

[0059] 상기 c)단계에서 2차 수열합성은 상기 제 2 전구체수용액에 상기 b)단계를 거친 유리기판을 침지하여 수행을 하는 것이며, 150 ~ 220℃에서 10 ~ 15시간 동안 수행하는 것일 수 있다. 보다 구체적으로는 170 ~ 200℃에서 11 ~ 13시간 동안 수행하는 것일 수 있다. 반응온도가 150℃ 미만인 경우는 아나타제형 이산화티탄 합성량이 적을 수 있고, 220℃를 초과하는 경우는 아나타제형 이산화티탄이 루타일형 이산화티탄 나노로드 표면에서 떨어질 수 있다. 또한, 반응시간도 마찬가지로 10시간 미만인 경우는 아나타제형 이산화티탄 합성량이 적을 수 있고, 15시간을 초과하는 경우는 아나타제형 이산화티탄이 루타일형 이산화티탄 나노로드 표면에서 떨어 질 수 있다.

[0060] 다음으로 본 발명의 일 양태에서, d)단계는 무정형인 이산화티탄을 아나타제형 이산화티탄으로 전환하기 위하여 소성을 하는 단계로, 상기 소성은 350 ~ 450℃에서 1 ~ 3시간 동안 수행하는 것일 수 있다. 보다 구체적으로는 380 ~ 420℃에서 1 ~ 3시간동안 수행하는 것일 수 있다.

[0061] 이하 실시예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명하는 바, 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0062] [실시예 1]

[0063] FTO glass를 물 : 아세톤 : 2-프로판올이 1:1:1 부피비로 혼합된 수용액에 넣고 30분 동안 초음파 세척하였다. 세척 후 건조시킨 FTO glass를 1차적으로 물: 염산 : 티타늄부톡사이드가 60:60:1 부피비로 혼합된 제 1 전구체 수용액에 넣고 150℃에서 20시간 동안 수열 합성시켰다. 이때 FTO glass 위에 루타일형 이산화티탄 나노로드가 합성되었다. 도 2 ~ 도 4에 나타낸 바와 같이, SEM 이미지를 측정한 결과 약 3㎛ 길이, 100 nm 직경의 루타일형 이산화티탄 나노로드가 FTO glass 위에 수직으로 성장된 것을 확인할 수 있었다.

[0064] 루타일형 이산화티탄 나노로드가 합성된 FTO glass를 증류수로 세척한 후 0.4M의 사염화티탄($TiCl_4$)수용액에 넣고 상온에서 1시간 동안 방치하였다. 이때 루타일형 이산화티탄 나노로드 표면이 $TiCl_4$에 의해 에칭되어 가지형태로 변하였다.

[0065] 이것을 다시 증류수로 세척하였고, 물 : 황산 : 티타늄부톡사이드가 35:5:2 부피비로 혼합된 제 2 전구체수용액에 넣고 180℃에서 12시간 동안 2차적인 수열 합성을 진행하였다.

[0066] 합성이 끝난 후 FTO glass를 꺼내 증류수로 세척하여 400℃에서 2시간 동안 소성하여, 루타일형 이산화티탄 나노로드 표면에 아나타제형 이산화티탄 나노구조체가(Anatase TiO_2 nanostructures)가 달라붙은 아나타제/루타일 복합결정상 이산화티탄 나노로드를 얻을 수 있었다.

[0067] 제조된 복합 결정상 이산화티탄 나노로드의 형태를 확인하기 위하여 SEM 이미지를 도 2 내지 7에 나타내었다. 도 2와 도 5를 비교하고, 도 3과 도 6, 도 4와 도7을 비교할 때, 도면에서 보이는 바와 같이, 유리기판상에 수직으로 배열된 나노로드 형태로 제조됨을 확인하였으며, 루타일형 이산화티탄 나노로드 표면에 아나타제형 이산화티탄 나노구조체가 달라붙어 있음을 확인할 수 있었다. 제조된 아나타제/루타일 복합결정상 이산화티탄 나노로드의 길이는 약 2.3㎛로 1차 수열합성에 의해 제조된 루타일형 이산화티탄 나노로드 보다 줄어들었다. 직경은 400nm이었다.

[0068] 또한, XRD 분석방법을 이용하여 복합 결정상 이산화티탄 나노로드의 구조와 각각의 상에 대한 비율을 확인하였다. 그 결과 도 1에서 보이는 바와 같이, 루타일과 아나타제 구조의 결정상 피크들을 모두 확인할 수 있었다.

[0069] 이를 전극으로 사용하기 위해 $TiCl_4$(0.4M)로 상온에서 1시간 동안 표면처리 한 후 염료 N719를 상온에서 24시간 동안 흡착시켰다. 이후, 알코올 용매로 세척하여 염료 잔류물을 제거하고 50℃ 진공오븐에서 건조시켰다. 건조된 광전극층에 전해질액을 캐스팅한 후 상대 전극과 조립시킨 후 압력에 의하여 상기 전해질층이 상기 두 전극의 표면에 강하게 부착되게 하였다. 전류-전압 특성을 측정하여 도 8에 그래프로 나타내었다.

[0070] 또한, 태양 시뮬레이터(Solar simulator)를 이용하여 그 광 특성을 분석하였다. 그 결과 하기 표 1에서 확인할

수 있듯이 Voc 0.634V, Jsc 9.736mA/cm^2, FF 55.88% 값을 갖게 되었고 효율은 3.45% 로 측정되었다.

[0071] [비교예 1]

[0072] FTO glass를 물 : 아세톤 : 2-프로판올이 1:1:1 부피비로 혼합된 수용액에 넣고 30분 동안 초음파 세척하였다. 세척 후 건조시킨 FTO glass를 1차적으로 물: 염산 : 티타늄부톡사이드가 60:60:1 부피비로 혼합된 제 1 전구체 수용액에 넣고 150℃에서 20시간 동안 수열 합성시켰다.

[0073] 이것을 다시 증류수로 세척하였고, 물 : 황산 : 티타늄부톡사이드가 35:5:2 부피비로 혼합된 제 2 전구체수용액에 넣고 180℃에서 12시간 동안 2차적인 수열 합성을 진행하였다.

[0074] 합성이 끝난 후 FTO glass를 꺼내 증류수로 세척하여 400℃에서 2시간 동안 소성하였다. 그 결과 도 9에서 보이는 바와 같이, 루타일형 이산화티탄 나노로드 사이를 아나타제형 이산화티탄 나노구조체가 채우고 그 위에 아나타제형 이산화티탄 나노구조체가 층을 이루어 쌓여 있다. 그 결과 하기 표 1에서 확인할 수 있듯이 Voc 0.646V, Jsc 2.161mA/cm^2, FF 76.22% 값을 갖게 되었고 효율은 1.06% 로 측정되었다.

[0075] [비교예 2]

[0076] FTO glass를 물 : 아세톤 : 2-프로판올이 1:1:1 부피비로 혼합된 수용액에 넣고 30분 동안 초음파 세척하였다. 세척 후 건조시킨 FTO glass를 1차적으로 물: 염산 : 티타늄부톡사이드가 60:60:1 부피비로 혼합된 제 1 전구체 수용액에 넣고 150℃에서 20시간 동안 수열 합성시켰다. 그 결과 루타일형 이산화티탄 나노로드가 유리기판위에 수직으로 성장되었다. 그 결과 하기 표 1에서 확인할 수 있듯이 Voc 0.734V, Jsc 1.137mA/cm^2, FF 61.27% 값을 갖게 되었고 효율은 0.51% 로 측정되었다.

[0077] [비교예 3]

[0078] FTO glass를 물 : 아세톤 : 2-프로판올이 1:1:1 부피비로 혼합된 수용액에 넣고 30분 동안 초음파 세척하였다. 세척 후 건조시킨 FTO glass를 1차적으로 물: 염산 : 티타늄부톡사이드가 60:60:1 부피비로 혼합된 제 1 전구체 수용액에 넣고 150℃에서 20시간 동안 수열 합성시켰다. 루타일형 이산화티탄 나노로드가 합성된 FTO glass를 증류수로 세척한 후 0.4M의 사염화티탄($TiCl_4$)수용액에 넣고 상온에서 1시간 동안 방치하였다. 그 결과 루타일형 이산화티탄 나노로드 표면이 $TiCl_4$에 의해 에칭되어 가지형태로 변하였고 하기 표 1에서 확인할 수 있듯이 Voc 0.714V, Jsc 1.173mA/cm^2, FF 63.02% 값을 갖게 되었고 효율은 0.53% 로 측정되었다.

[0079] [비교예 4]

[0080] FTO glass를 물 : 아세톤 : 2-프로판올이 1:1:1 부피비로 혼합된 수용액에 넣고 30분 동안 초음파 세척하였다. 세척 후 건조시킨 FTO glass를 1차적으로 물: 염산 : 티타늄부톡사이드가 60:60:0.1 부피비로 혼합된 제 1 전구체수용액에 넣고 150℃에서 20시간 동안 수열 합성시켰다. 이때 FTO glass 위에 루타일형 이산화티탄 나노로드가 합성되었다. SEM 이미지를 측정한 결과 약 2㎛길이, 10nm 직경의 루타일형 이산화티탄 나노로드가 FTO glass 위에 수직으로 성장된 것을 확인할 수 있었다.

[0081] 루타일형 이산화티탄 나노로드가 합성된 FTO glass를 증류수로 세척한 후 0.4M의 사염화티탄($TiCl_4$)수용액에 넣고 상온에서 1시간 동안 방치하였다. 이때 루타일형 이산화티탄 나노로드 표면이 $TiCl_4$에 의해 에칭되어 가지형태로 변하였다.

[0082] 이것을 다시 증류수로 세척하였고, 물 : 황산 : 티타늄부톡사이드가 35:5:1부피비로 혼합된 제 2 전구체수용액에 넣고 180℃에서 12시간 동안 2차적인 수열 합성을 진행하였다.

[0083] 합성이 끝난 후 FTO glass를 꺼내 증류수로 세척하여 400℃에서 2시간 동안 소성하였다.

[0084] 그 결과 루타일형 이산화티탄 나노로드가 형성되기는 하였으나, 직경 및 길이가 충분하지 못해 유리기판위에 제

대로 성장되지 못하여 아나타제형 이산화티탄이 루타일형 로드 표면에 제대로 부착되지 못하였다.

[0085] [비교예 5]

[0086] FTO glass를 물 : 아세톤 : 2-프로판올이 1:1:1 부피비로 혼합된 수용액에 넣고 30분 동안 초음파 세척하였다. 세척 후 건조시킨 FTO glass를 1차적으로 물: 염산 : 티타늄부톡사이드가 60:60:0.5 부피비로 혼합된 제 1 전구체수용액에 넣고 150℃에서 20시간 동안 수열 합성시켰다. 이때 FTO glass 위에 루타일형 이산화티탄 나노로드가 합성되었다. SEM 이미지를 측정한 결과 약 30nm 직경, 길이 2㎛의 루타일형 이산화티탄 나노로드가 FTO glass 위에 수직으로 성장된 것을 확인할 수 있었다.

[0087] 루타일형 이산화티탄 나노로드가 합성된 FTO glass를 증류수로 세척한 후 0.4M의 사염화티탄($TiCl_4$)수용액에 넣고 상온에서 1시간 동안 방치하였다. 이때 루타일형 이산화티탄 나노로드 표면이 $TiCl_4$에 의해 에칭되어 가지형태로 변하였다.

[0088] 이것을 다시 증류수로 세척하였고, 물 : 황산 : 티타늄부톡사이드가 35:5:2 부피비로 혼합된 제 2 전구체수용액에 넣고 180℃에서 12시간 동안 2차적인 수열 합성을 진행하였다.

[0089] 합성이 끝난 후 FTO glass를 꺼내 증류수로 세척하여 400℃에서 2시간 동안 소성하였다. 그 결과 루타일형 이산화티탄 나노로드가 유리기판위에 제대로 성장되지 못하여 아나타제형 이산화티탄도 로드 표면에 제대로 부착되지 못하였다.

[0090] [비교예 6]

[0091] FTO glass를 물 : 아세톤 : 2-프로판올이 1:1:1 부피비로 혼합된 수용액에 넣고 30분 동안 초음파 세척하였다. 세척 후 건조시킨 FTO glass를 1차적으로 물: 염산 : 티타늄부톡사이드가 60:60:2 부피비로 혼합된 제 1 전구체수용액에 넣고 150℃에서 20시간 동안 수열 합성시켰다. 이때 FTO glass 위에 루타일형 이산화티탄 나노로드가 합성되었다. SEM 이미지를 측정한 결과 약 3㎛ 길이의 로드형태가 아닌 빽빽한 구조체 형태의 루타일형 이산화티탄 나노구조체가 FTO glass 위에 성장된 것을 확인할 수 있었다.

[0092] 루타일형 이산화티탄 나노로드가 합성된 FTO glass를 증류수로 세척한 후 0.4M의 사염화티탄($TiCl_4$)수용액에 넣고 상온에서 1시간 동안 방치하였다. 이때 루타일형 이산화티탄 나노로드 표면이 $TiCl_4$에 의해 에칭되어 가지형태로 변하였다.

[0093] 이것을 다시 증류수로 세척하였고, 물 : 황산 : 티타늄부톡사이드가 35:5:2 부피비로 혼합된 제 2 전구체수용액에 넣고 180℃에서 12시간 동안 2차적인 수열 합성을 진행하였다.

[0094] 합성이 끝난 후 FTO glass를 꺼내 증류수로 세척하여 400℃에서 2시간 동안 소성하였다.

[0095] 그 결과 도 10에서 보이는 바와 같이, 로드형태의 루타일상 이산화티탄 나노구조체 위에 아나타제형 이산화티탄이 쌓이게 되었고 이산화티탄 구조체가 너무 빽빽하게 형성되었다.

[0096] [표 1]

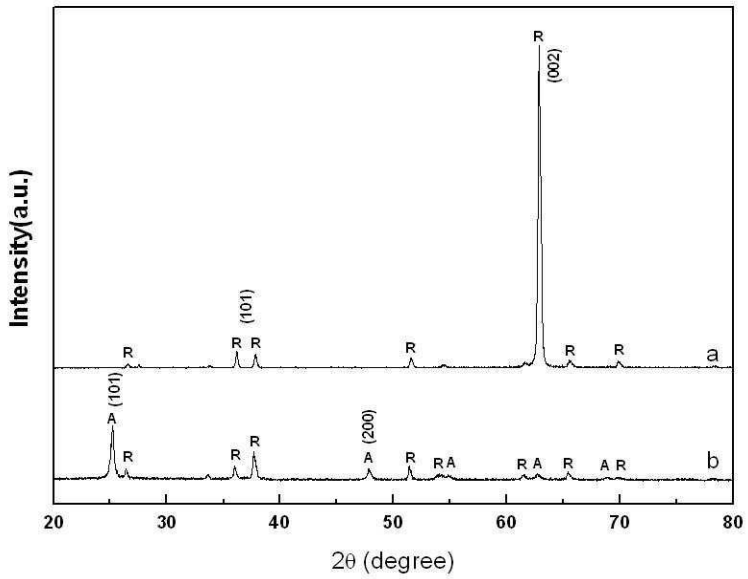
	Voc(V)	Jsc (mA/cm^2)	FF	Efficiency η (%)
실시예 1	0.634	9.736	55.88	3.45
비교예 1	0.646	2.161	76.22	1.06
비교예 2	0.734	1.137	61.27	0.51
비교예 3	0.714	1.173	63.02	0.53

[0097]

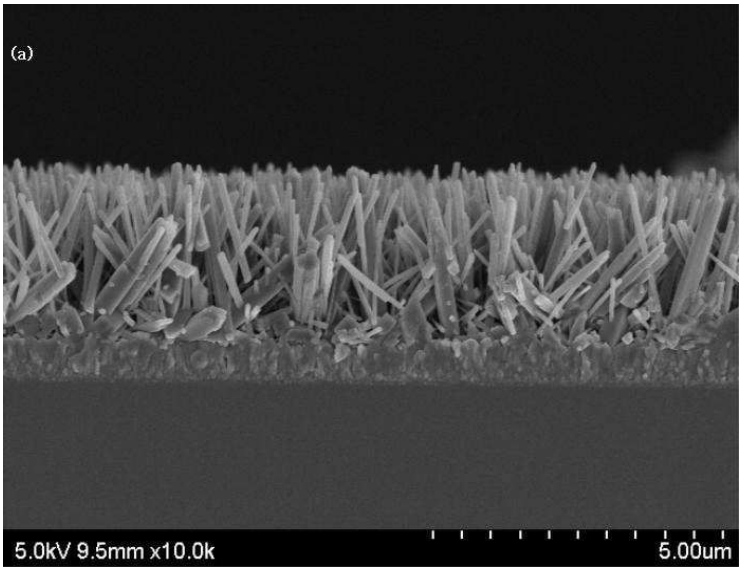
[0098] 상기 표 1에서 보이는 바와 같이, 본원발명에 따른 실시예 1의 효율이 3.45%로 매우 우수함을 알 수 있었다.

도면

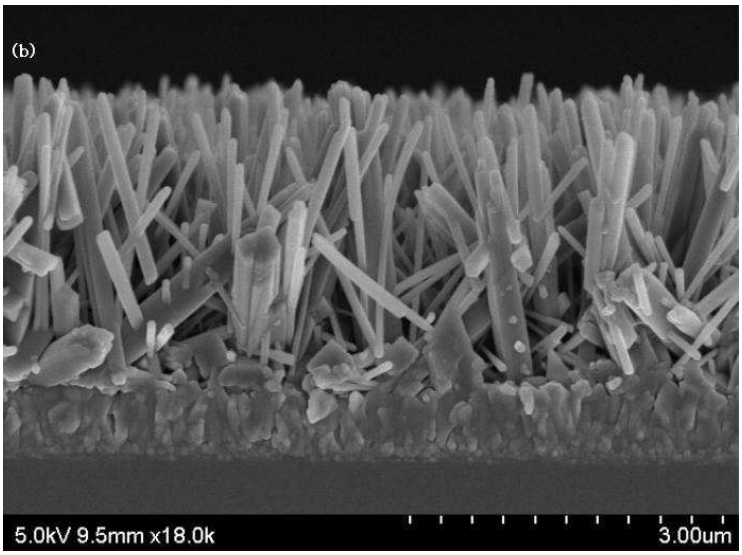
도면1


Intensity(a.u.)
2θ (degree)
20
30
40
50
60
70
80
(101)
(002)
(200)
R
A
a
b

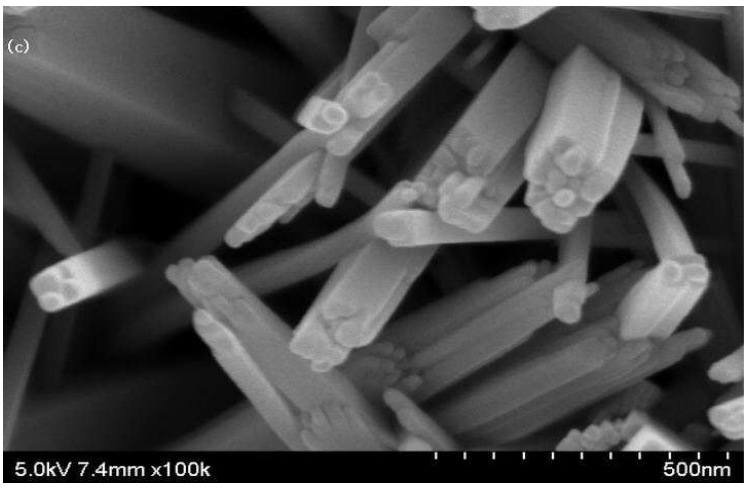
도면2


(a)
5.0kV 9.5mm x10.0k
5.00um

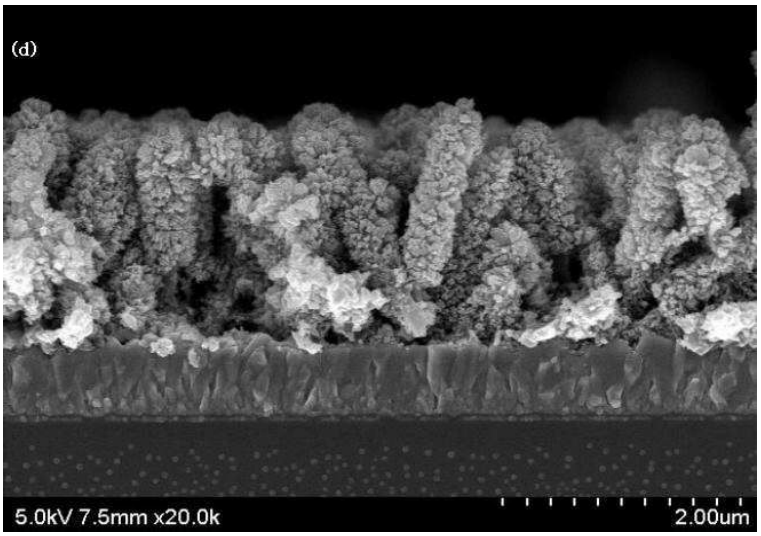
도면3


(b)
5.0kV 9.5mm x18.0k
3.00um

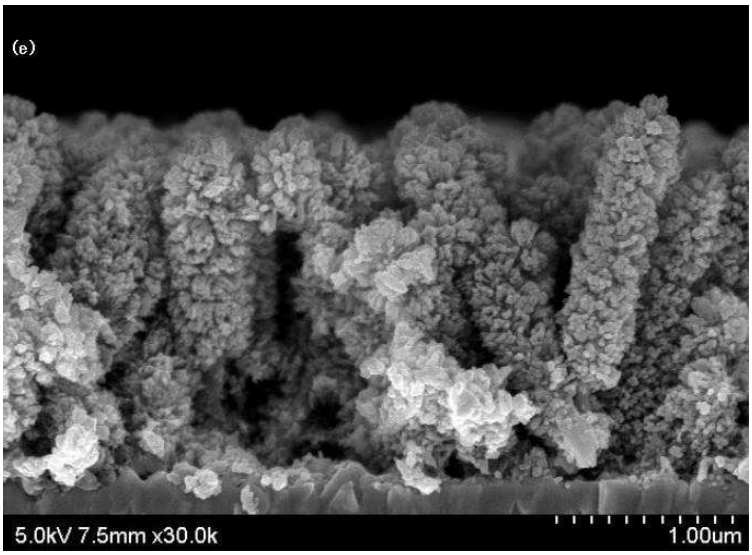
도면4


(c)
5.0kV 7.4mm x100k
500nm

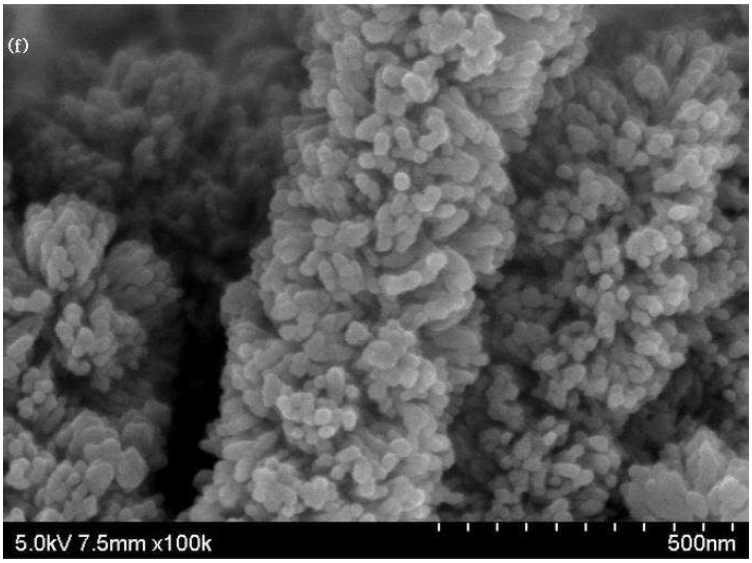
도면5


(d)
5.0kV 7.5mm x20.0k
2.00um

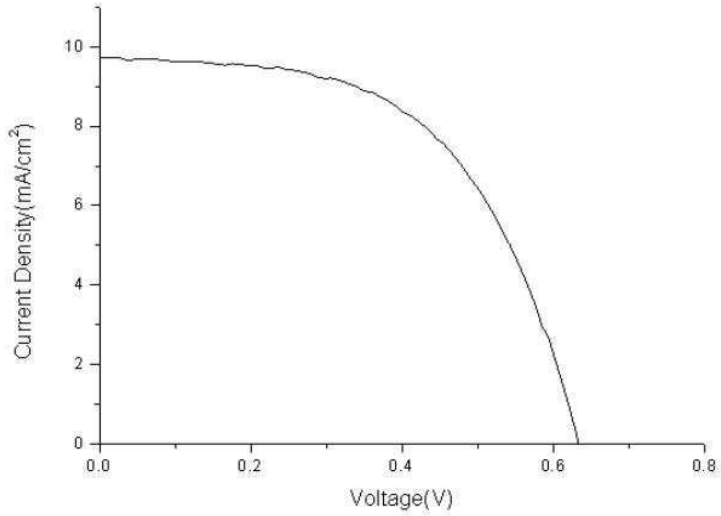
도면6



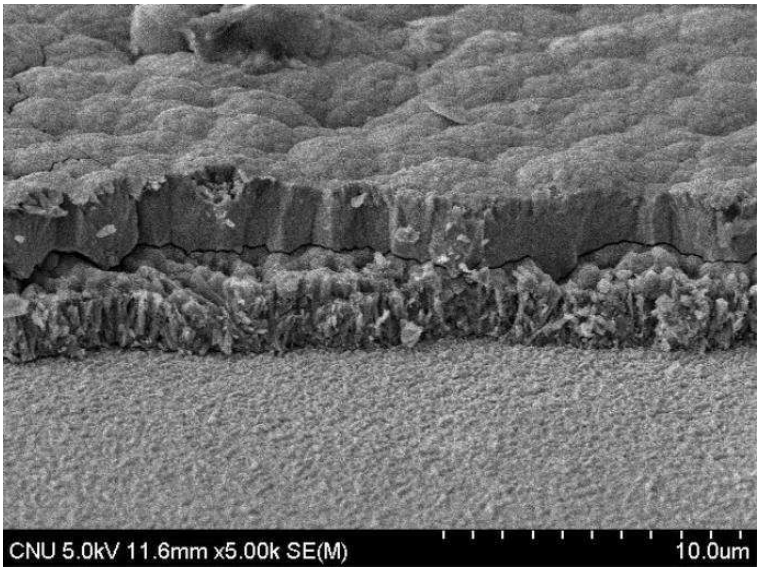
도면7



도면8


Current Density(mA/cm^2)
Voltage(V)
0
2
4
6
8
10
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8

도면9


CNU 5.0kV 11.6mm x5.00k SE(M)
10.0um

도면10

