



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년05월30일
(11) 등록번호 10-1625446
(24) 등록일자 2016년05월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 23/047 (2006.01) B01J 19/12 (2006.01)
B01J 6/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01G 23/047 (2013.01)
B01J 19/124 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0068298
(22) 출원일자 2015년05월15일
심사청구일자 2015년05월15일
(56) 선행기술조사문헌
JP5263750 B2
JP2009067655 A
EP0581216 A1
JP2004238226 A

(73) 특허권자
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
강영수
서울특별시 양천구 목동중앙로 67, 101동 802호
(목동, 성원아파트)
염소진
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 8 항

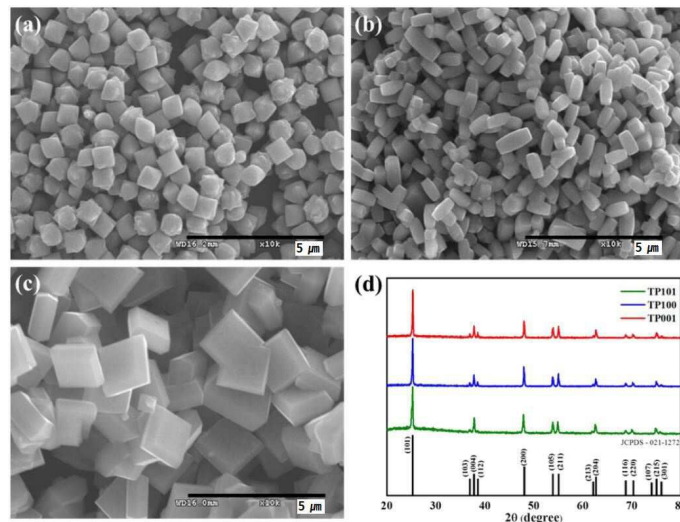
심사관 : 이영완

(54) 발명의 명칭 2 차원 TiO_2 필름 및 이의 제조 방법

(57) 요약

2 차원 TiO_2 필름, 상기 2 차원 TiO_2 필름의 제조 방법, 및 상기 2 차원 TiO_2 필름을 포함하는 광촉매에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 21/063 (2013.01)

B01J 6/001 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2009-0093885

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기술개발사업

연구과제명 촉매 및 수송체의 모양 및 크기 조절 합성

기 여 율 90/100

주관기관 서강대학교 산학협력단

연구기간 2014.09.30 ~ 2015.09.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 22A20130012547

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 BK21 플러스 사업

연구과제명 에너지/정보전자 기반 창의 소재 인력 양성사업팀

기 여 율 10/100

주관기관 서강대학교 산학협력단

연구기간 2015.03.01 ~ 2016.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

(101), (100) 또는 (001) 결정면이 노출된 TiO_2 결정 입자를 합성하는 단계;

고분자가 코팅된 기재에 상기 TiO_2 결정 입자를 배치하여 상기 (101), (100), 또는 (001) 결정면이 노출된 상기 TiO_2 결정 입자의 단층을 형성하는 단계; 및,

상기 TiO_2 결정 입자의 단층을 Ti-함유 용액에 침지시킨 후 열처리하여 상기 TiO_2 결정 입자의 단층의 (101), (100) 또는 (001) 결정면에 따라 성장된 2 차원 TiO_2 필름을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 TiO_2 결정 입자를 합성하는 단계는 Ti 분말, 불화수소, 및 과산화수소를 함유하는 용액을 마이크로파 수열 반응시켜 수행하는 것이고,

상기 TiO_2 결정 입자를 배치하여 상기 TiO_2 결정 입자의 단층을 형성하는 단계는 문지르기(rubbing)에 의해 상기 고분자가 코팅된 기재 상에 상기 TiO_2 결정 입자를 자발적으로 배열하는 것이며,

상기 고분자는 상기 기재와 TiO_2 를 연결할 수 있는 -OH 또는 $-\text{NH}_2$ 작용기를 갖는 것인,

2 차원 TiO_2 필름의 제조 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 기재는 인듐 틴 옥사이드(ITO), 플루오린 틴 옥사이드(FTO), 안티몬 틴 옥사이드(ATO), 산화아연(ZnO), 산화주석(SnO_2), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 2 차원 TiO_2 필름의 제조 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 TiO_2 결정 입자의 단층을 형성한 후, 제 1 하소시키는 것을 추가 포함하는, 2 차원 TiO_2 필름의 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 제 1 하소는 500℃ 내지 1,000℃에서 수행되는 것인, 2 차원 TiO₂ 필름의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 TiO₂ 필름을 형성한 후, 제 2 하소시키는 것을 추가 포함하는, 2 차원 TiO₂ 필름의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 제 2 하소는 500℃ 내지 1,000℃에서 수행되는 것인, 2 차원 TiO₂ 필름의 제조 방법.

청구항 9

(101), (100) 또는 (001) 결정면에 따라 성장된, 2 차원 TiO₂ 필름으로서,

(101), (100) 또는 (001) 결정면이 노출된 TiO₂ 결정 입자를 합성하는 단계;

고분자가 코팅된 기재에 상기 TiO₂ 결정 입자를 배치하여 상기 (101), (100), 또는 (001) 결정면이 노출된 상기 TiO₂ 결정 입자의 단층을 형성하는 단계; 및,

상기 TiO₂ 결정 입자의 단층을 Ti-함유 용액에 침지시킨 후 열처리하여 상기 TiO₂ 결정 입자의 단층의 (101), (100) 또는 (001) 결정면에 따라 성장된 2 차원 TiO₂ 필름을 형성하는 단계에 의해 제조되는 것이고,

상기 TiO₂ 결정 입자를 합성하는 단계는 Ti 분말, 불화수소, 및 과산화수소를 함유하는 용액을 마이크로파 수열 반응시켜 수행하는 것이고,

상기 TiO₂ 결정 입자를 배치하여 상기 TiO₂ 결정 입자의 단층을 형성하는 단계는 문지르기(rubbing)에 의해 상기 고분자가 코팅된 기재 상에 상기 TiO₂ 결정 입자를 자발적으로 배열하는 것이며,

상기 고분자는 상기 기재와 TiO₂를 연결할 수 있는 -OH 또는 -NH₂ 작용기를 갖는 것인,

2 차원 TiO₂ 필름.

청구항 10

제 9 항의 (101), (100) 또는 (001) 결정면에 따라 성장된 2 차원 TiO₂ 필름을 포함하는, 광촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 2 차원 TiO₂ 필름, 상기 2 차원 TiO₂ 필름의 제조 방법, 및 상기 2 차원 TiO₂ 필름을 포함하는 광촉매에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 화석 연료의 대체 에너지로서, 수소는 가장 친환경적이고 유망한 에너지 자원이다. 이에, 광촉매적 물분해는

제한 없는 태양 에너지를 활용하기 때문에 수소 가스의 생산에서 상당한 주목을 받고 있다. 광전기화학 전지(photoelectrochemical cell, PEC)는 물 광전기분해에 의해 수소 생산을 위한 통합적인 에너지 시스템으로서 적합하다. 수소 생산 효율을 증가시키기 위한 한 가지 방법으로서, 매우 효율적인 전하 분리를 가진 PEC에 쉽게 적용될 수 있는 대면적 2 차원(2D) 필름을 제조하는 방법이 있다. 스퍼터링, 전자빔 증착법, 화학 기상 증착법, 원자층 증착법, 또는 전기적 증착법과 같은 몇몇의 증착 기술은 광촉매 필름을 제조하기 위해 사용되어 왔다. 그러나 이러한 기술은 전형적으로 값이 비싸고, 느리며, 활성 물질의 제한된 선택을 제공한다. 게다가, 상기 기술들은 측면 공학 기술에 의해 광촉매적 성능을 향상시키기 위한 광촉매의 측면 선택성을 조절할 수 없다. 수열 방법은 대면적 박막의 제조를 위해 널리 사용된다. 상기 수열 방법이 쉽고 선호되는 방법임에도 불구하고, 광촉매의 측면 선택성을 조절하여 광촉매적 성능 향상을 위한 측면 선택 광촉매적 필름에 관한 연구가 활발히 진행 중이다[T.K.Van, C.K. Nguyen, Y.S. Kang, *Chem. Eur. J.* 2013, 19, 9376][C.W. Kim, Y.S. Son, A.U. Pawar, M.J. Kang, J.Y. Zheng, V. Sharma, P. Mohanty, Y.S. Kang, *J. Mater. Chem. A* 2014, 2, 19867].

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0003] 본원은, 2 차원 TiO_2 필름, 상기 2 차원 TiO_2 필름의 제조 방법, 및 상기 2 차원 TiO_2 필름을 포함하는 광촉매를 제공하고자 한다.
- [0004] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0005] 본원의 제 1 측면은, (101), (100) 또는 (001) 결정면이 노출된 TiO_2 결정 입자를 합성하는 단계; 고분자가 코팅된 기재에 상기 TiO_2 결정 입자를 배치하여 상기 (101), (100), 또는 (001) 결정면이 노출된 상기 TiO_2 결정 입자의 단층을 형성하는 단계; 및, 상기 TiO_2 결정 입자의 단층을 Ti-함유 용액에 침지시킨 후 열처리하여 상기 TiO_2 결정 입자의 단층의 (101), (100) 또는 (001) 결정면에 따라 성장된 2 차원 TiO_2 필름을 형성하는 단계를 포함하는, 2 차원 TiO_2 필름의 제조 방법을 제공한다.
- [0006] 본원의 제 2 측면은, (101), (100) 또는 (001) 결정면에 따라 성장된, 2 차원 TiO_2 필름으로서, (101), (100) 또는 (001) 결정면이 노출된 TiO_2 결정 입자를 합성하는 단계; 고분자가 코팅된 기재에 상기 TiO_2 결정 입자를 배치하여 상기 (101), (100), 또는 (001) 결정면이 노출된 상기 TiO_2 결정 입자의 단층을 형성하는 단계; 및, 상기 TiO_2 결정 입자의 단층을 Ti-함유 용액에 침지시킨 후 열처리하여 상기 TiO_2 결정 입자의 단층의 (101), (100) 또는 (001) 결정면에 따라 성장된 2 차원 TiO_2 필름을 형성하는 단계에 의해 제조되는 것인, 2 차원 TiO_2 필름을 제공한다.
- [0007] 본원의 제 3 측면은, 상기 본원의 제 2 측면의 (101), (100) 또는 (001) 결정면에 따라 성장된 2 차원 TiO_2 필름을 포함하는, 광촉매를 제공한다.

발명의 효과

- [0008] 본원의 일 구현예에 따른 2차원 TiO_2 필름은, 특정 측면-노출된 TiO_2 결정 입자가 합성될 때, 기재 상에 선택적인 측면-노출된 TiO_2 결정 입자의 단층을 자발적으로 배열하는 고분자가 도입된 수동 조립 기술을 이용하여 하나의-축에 따라 성장된 2 차원 TiO_2 필름을 제공한다. 상기 하나의-축에 따라 성장된 2 차원 TiO_2 필름은, 광전기 화학적 성능을 향상시킬 수 있고, 넓은 표면적을 가질 수 있으며, 모든 광촉매의 가장 높은 광활성을 나타내는

c-축의 노출을 지속시킬 뿐만 아니라, 결정 또는 TiO_2 입자들 사이의 공극물을 억제할 수 있다.

- [0009] 또한, 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수동으로 조립된 고분자-도입된 TiO_2 결정 입자의 단층에서 단일 결정도를 유지함으로써 TiO_2 필름의 지속성을 증가시킬 수 있다. 더불어, 상기와 같이 성장된 2 차원 TiO_2 필름은 성장 반응 시 필름의 두께를 조절할 수 있다는 특징이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0010] 도 1의 (a) 내지 (d)는, 각각 본원의 일 실시예에 있어서, TP101, TP100, 및 TP001의 SEM 이미지[(a) 내지 (c)] 및 XRD 패턴(d)을 나타낸 것이다.
- 도 2의 (a) 내지 (i)는, 각각 본원의 일 실시예에 있어서, TP101[(a) 내지 (c)], TP100[(d) 내지 (f)], 및 TP001[(g) 내지 (i)]의 TEM 이미지, SAED 패턴, 및 HR-TEM 이미지이다.
- 도 3의 (a) 내지 (o)는, 각각 본원의 일 실시예에 있어서, MTF101, MTF100, MTF001[(a) 내지 (c)] 및 STF101, STF100, STF001[(d) 내지 (f)]의 개략도, MTF101, MTF100, MTF001[(g) 내지 (i)], 및 STF101, STF100, STF001[(j) 내지 (l)]의 SEM 이미지 및 MTF101과 STF101(m), MTF100과 STF100(n), MTF001과 STF001(o)의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.
- 도 4의 (a) 내지 (d)는, 각각 본원의 일 실시예에 있어서, STF101, STF100, STF001의 광전류 밀도 곡선(a), 프로브 스테이션을 갖는 I-V 곡선 측정에 의한 (101)-(101) 면, (101)-(001) 면, 및 (101)-(001) 면 사이의 접촉면을 갖는 TiO_2 결정의 표면 전류 곡선(b), STF101, STF100 및 STF001의 IPCE 곡선(c), 및 STF101, STF100, STF001의 EIS 나이퀴스트 플롯(d)을 나타낸 것이다.
- 도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, STF101, STF100, 및 STF001의 UV-vis 광 흡수 확산 반사율 곡선을 나타낸 것이다.
- 도 6의 (a) 내지 (c)는, 각각 본원의 일 실시예에 있어서, (101), (100), 및 (001) 면을 따른 아나타제 TiO_2 결정의 3 차원 구조를 나타낸 것이다.
- 도 7은, 본원의 일 실시예에 있어서, 하나의 태양 일루미네이션 하에서 STF101, STF100, 및 STF001의 수소 가스 방출 데이터이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0012] 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.
- [0013] 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.
- [0014] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 “포함” 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “약”, “실질적으로” 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~(하는) 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0015] 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 요소

들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0016] 본원 명세서 전체에서, “A 및/또는 B”의 기재는 “A 또는 B, 또는 A 및 B”를 의미한다.

[0017] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현에 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현에 및 실시예와 도면에 제한되지 않을 수 있다.

[0018] 본원의 제 1 측면은, (101), (100) 또는 (001) 결정면이 노출된 TiO_2 결정 입자를 합성하는 단계; 고분자가 코팅된 기재에 상기 TiO_2 결정 입자를 배치하여 상기 (101), (100), 또는 (001) 결정면이 노출된 상기 TiO_2 결정 입자의 단층을 형성하는 단계; 및, 상기 TiO_2 결정 입자의 단층을 Ti-함유 용액에 침지시킨 후 열처리하여 상기 TiO_2 결정 입자의 단층의 (101), (100) 또는 (001) 결정면에 따라 성장된 2 차원 TiO_2 필름을 형성하는 단계를 포함하는, 2 차원 TiO_2 필름의 제조 방법을 제공한다.

[0019] 본원의 일 구현예에 있어서, 결정면에 따라 성장된 2 차원 TiO_2 필름은, 특정 측면-노출된 TiO_2 결정 입자가 합성될 때, 기재 상에 선택적인 측면-노출된 TiO_2 결정 입자의 단층을 자발적으로 배열하는 고분자가 도입된 수동 조립 기술을 이용하여 하나의-축에 따라 성장된 2 차원 TiO_2 필름을 제공한다.

[0020] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 TiO_2 결정 입자는 Ti 분말, 불화수소, 및 과산화수소를 함유하는 용액을 마이크로파 수열 반응시켜 합성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 Ti 분말, 불화수소, 및 과산화수소는 상기 마이크로파 수열 반응 전에 혼합하여 충분히 교반시킨 후 수열 반응이 수행되는 것일 수 있다.

[0021] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수열 반응은 약 100℃ 내지 약 300℃에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 수열 반응은 약 100℃ 내지 약 300℃, 약 100℃ 내지 약 250℃, 약 100℃ 내지 약 200℃, 약 100℃ 내지 약 180℃, 약 100℃ 내지 약 150℃, 약 150℃ 내지 약 300℃, 약 180℃ 내지 약 300℃, 약 200℃ 내지 약 300℃, 또는 약 250℃ 내지 약 300℃에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0022] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 기재는 인듐 틴 옥사이드(ITO), 플루오린 틴 옥사이드(FTO), 안티몬 틴 옥사이드(ATO), 산화아연(ZnO), 산화주석(SnO_2), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0023] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고분자는 상기 기재와 TiO_2 를 연결할 수 있는 -OH 또는 -NH₂ 작용기를 갖는 고분자일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 고분자는 폴리에틸렌아민(polyethyleneimine)계 고분자 또는 C₁₋₆ 알콜시 폴리에틸렌 글리콜(methoxy polyethylene glycol)계 고분자를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0024] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 기재에 상기 TiO_2 결정 입자를 배치하는 것은 문지르기(rubbing)에 의해 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 문지르기는 손가락을 사용하여 소량의 힘에 의해 상기 기재 상에 상기 TiO_2 결정 입자를 자발적으로 배열할 수 있다.

[0025] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 TiO_2 결정 입자의 단층을 형성한 후, 제 1 하소시키는 것을 추가 포함할 수 있으나 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 제 1 하소에 의해 상기 기재 상에 코팅된 상기 고분자가 제거되는 것일 수 있다.

[0026] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 하소는 약 500℃ 내지 약 1,000℃에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 제 1 하소는 약 500℃ 내지 약 1,000℃, 약 600℃ 내지 약 1,000℃, 약 700℃ 내지 약 1,000℃, 약 800℃ 내지 약 1,000℃, 약 900℃ 내지 약 1,000℃, 약 500℃ 내지 약 900℃, 약 500℃ 내지 약 800℃, 약 500℃ 내지 약 700℃, 또는 약 500℃ 내지 약 600℃에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 TiO_2 필름을 형성한 후, 제 2 하소시키는 것을 추가 포함할 수 있으나, 이에

제한되지 않을 수 있다. 상기 제 2 하소에 의해 상기 TiO_2 결정 입자의 단층의 (101), (100) 또는 (001) 결정면에 따라 일축 방향으로 성장된 2 차원 TiO_2 필름을 형성할 수 있다.

[0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 2 하소는 약 500℃ 내지 약 1,000℃에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 제 2 하소는 약 500℃ 내지 약 1,000℃, 약 600℃ 내지 약 1,000℃, 약 700℃ 내지 약 1,000℃, 약 800℃ 내지 약 1,000℃, 약 900℃ 내지 약 1,000℃, 약 500℃ 내지 약 900℃, 약 500℃ 내지 약 800℃, 약 500℃ 내지 약 700℃, 또는 약 500℃ 내지 약 600℃에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 (101), (100) 또는 (001) 결정면에 따라 성장된 2 차원 TiO_2 필름은 상기 성장 시 필름의 두께를 조절할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 (101), (100) 또는 (001) 결정면에 따라 성장된 2 차원 TiO_2 필름은 성장 시 두께를 최적화하여 약 200 nm 내지 약 500 nm에 걸쳐 조절할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0030] 본원의 제 2 측면은, (101), (100) 또는 (001) 결정면에 따라 성장된, 2 차원 TiO_2 필름으로서, (101), (100) 또는 (001) 결정면이 노출된 TiO_2 결정 입자를 합성하는 단계; 고분자가 코팅된 기재에 상기 TiO_2 결정 입자를 배치하여 상기 (101), (100), 또는 (001) 결정면이 노출된 상기 TiO_2 결정 입자의 단층을 형성하는 단계; 및, 상기 TiO_2 결정 입자의 단층을 Ti-함유 용액에 침지시킨 후 열처리하여 상기 TiO_2 결정 입자의 단층의 (101), (100) 또는 (001) 결정면에 따라 성장된 2 차원 TiO_2 필름을 형성하는 단계에 의해 제조되는 것인, 2 차원 TiO_2 필름을 제공한다.

[0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 TiO_2 결정 입자는 Ti 분말, 불화수소, 및 과산화수소를 함유하는 용액을 마이 크로파 수열 반응시켜 합성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수열 반응은 약 100℃ 내지 약 300℃에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 수열 반응은 약 100℃ 내지 약 300℃, 약 100℃ 내지 약 250℃, 약 100℃ 내지 약 200℃, 약 100℃ 내지 약 180℃, 약 100℃ 내지 약 150℃, 약 150℃ 내지 약 300℃, 약 180℃ 내지 약 300℃, 약 200℃ 내지 약 300℃, 또는 약 250℃ 내지 약 300℃에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 기재는 인듐 틴 옥사이드(ITO), 플루오린 틴 옥사이드(FTO), 안티몬 틴 옥사이드(ATO), 산화아연(ZnO), 산화주석(SnO_2), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고분자는 상기 기재와 TiO_2 를 연결할 수 있는 -OH 또는 -NH₂ 작용기를 갖는 고분자일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 고분자는 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine)계 고분자 또는 C₁₋₆ 알콜시 폴리에틸렌 글리콜(methoxy polyethylene glycol)계 고분자를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 기재에 상기 TiO_2 결정 입자를 배치하는 것은 문지르기(rubbing)에 의해 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 문지르기는 손가락을 사용하여 소량의 힘에 의해 상기 기재 상에 상기 TiO_2 결정 입자를 자발적으로 배열할 수 있다.

[0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 TiO_2 결정 입자의 단층을 형성한 후, 제 1 하소시키는 것을 추가 포함할 수 있으나 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 제 1 하소에 의해 상기 기재 상에 코팅된 고분자가 제거되는 것일 수 있다.

[0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 하소는 약 500℃ 내지 약 1,000℃에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 제 1 하소는 약 500℃ 내지 약 1,000℃에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 제 1 하소는 약 500℃ 내지 약 1,000℃, 약 600℃ 내지 약 1,000℃, 약 700℃ 내지 약 1,000℃, 약 800℃ 내지 약 1,000℃, 약 900℃ 내지 약 1,000℃, 약 500℃ 내지

약 900℃, 약 500℃ 내지 약 800℃, 약 500℃ 내지 약 700℃, 또는 약 500℃ 내지 약 600℃에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 TiO_2 필름을 형성한 후, 제 2 하소시키는 것을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 제 2 하소에 의해 상기 TiO_2 결정 입자의 단층의 (101), (100) 또는 (001) 결정면에 따라 일축 방향으로 성장된 2 차원 TiO_2 필름을 형성할 수 있다.

[0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 2 하소는 약 500℃ 내지 약 1,000℃에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 제 2 하소는 약 500℃ 내지 약 1,000℃에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 제 1 하소는 약 500℃ 내지 약 1,000℃, 약 600℃ 내지 약 1,000℃, 약 700℃ 내지 약 1,000℃, 약 800℃ 내지 약 1,000℃, 약 900℃ 내지 약 1,000℃, 약 500℃ 내지 약 900℃, 약 500℃ 내지 약 800℃, 약 500℃ 내지 약 700℃, 또는 약 500℃ 내지 약 600℃에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 (101), (100) 또는 (001) 결정면에 따라 성장된 2 차원 TiO_2 필름은 상기 성장 시 필름의 두께가 조절되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 (101), (100) 또는 (001) 결정면에 따라 성장된 2 차원 TiO_2 필름은 성장 시 두께를 최적화하여 약 200 nm 내지 약 500 nm로 조절되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0041] 본원의 제 3 측면은, 상기 본원의 제 2 측면에 따른 (101), (100) 또는 (001) 결정면에 따라 성장된 2 차원 TiO_2 필름을 포함하는, 광촉매를 제공한다.

[0042] 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 대해 설명한 내용은 제 3 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광촉매는 자외선 영역의 파장에서 활성화되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0044] 본원의 일 구현예에 따른 상기 2 차원 TiO_2 필름은, 특정 측면-노출된 TiO_2 결정 입자가 합성될 때, 기재 상에 선택적인 측면-노출된 TiO_2 결정 입자의 단층을 자발적으로 배열하는 고분자-도입된 수동 조립 기술을 이용하여 하나의-축에 따라 성장된 2 차원 TiO_2 필름이다. 상기 하나의-축에 따라 성장된 2 차원 TiO_2 필름을 포함하는 광촉매는, 광전기화학적 성능을 향상시킬 수 있고, 넓은 표면적을 가질 수 있으며, 모든 광촉매의 가장 높은 광활성을 나타내는 c-축의 노출을 지속시킬 뿐만 아니라, 결점 또는 TiO_2 입자들 사이의 공극물을 억제할 수 있다.

[0045] 본원의 일 구현예에 있어서, (101), (100) 또는 (001) 결정면에 따라 성장된 2 차원 TiO_2 필름을 포함하는 광촉매는, 물분해용 광촉매로서 이용하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 따른 광촉매는 물분해에 대한 TiO_2 의 안정적인 형성이 가능하며, 특히 (101) 결정면에 따라 성장된 2 차원 TiO_2 필름을 포함하는 광촉매는 높은 전자 확산, 높은 입사 광전 변환 효율(IPCE), (101) 결정면에 따라 성장된 2 차원 TiO_2 필름/전해질 용액 계면에서의 낮은 저항에서 많은 광전자 흡수 능력에 기인할 수 있는 가장 많은 양의 수소 가스 방출을 나타낸다. 이는, 상기 (101) 결정면에 따라 성장된 (101)-축을 따라 움직이는 광생성된 전자가 양성자와 반응할 가능성이 높기 때문이다.

[0046] 이하, 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[실시예]

1. (101) 결정면이 노출된 TiO_2 결정 입자(TP101)의 합성

[0049] TP101은 티타늄 분말(0.006 g), 과산화수소(3 mL), 불화수소(0.064 mL, 48% 내지 50%), 및 증류수(27 mL)를 마

이크로파 반응 용기에 추가함으로써 합성되었다. 준비된 혼합물을 3 시간 동안 교반 후, 투명한 황색 용액이 수득되었다. 상기 마이크로파 수열 처리는 MARS(0-1200 watts 15%, 2450 MHz, CEM Corporation) 안에서 시행되었다. 상기 수열 처리 시 온도와 압력은 각각 RTP-300 Plus 및 ESP-1500 Plus 센서로 제어되었다. 상기 반응물의 수열 처리는 180℃에서 4 시간 동안 수행되었다. 반응 종료 후, 상기 반응기는 흐르는 물로 냉각되었고 백색의 분말 생성물이 원심 분리 후 수득된 다음 여러 번 세척되었다. 상기 생성물은 건조되었다.

[0050] 2. (100) 결정면이 노출된 TiO_2 결정 입자(TP100) 및 (001) 결정면이 노출된 TiO_2 결정 입자(TP001)의 합성

[0051] TP100 및 TP001은 45 mM, 85 mM의 불화수소 수용액에서 각각 합성되었다. 티타늄 전구체로서, 티타늄 옥시설페이트-황산 혼합 수화물(100 mg)은 준비된 불화수소 수용액(133 ml)에 용해되고 현탁물이 투명해질 때까지 2 시간 동안 교반되었다. 그 결과로 수득된 용액은 테프론 라인드 오토클레이브에 옮겨졌고 180℃에서 2 시간 및 12 시간 동안 가열되었다.

[0052] 반응이 완료된 후, 상기 TP101의 합성 시 수행된 방법과 같은 동일한 방법이 적용되었다.

[0053] 백색 분말로 제조된 샘플들(T101, T100, T001)은 공기 하에서 용광로에서 2 시간 동안 600℃로 가열되었다.

[0054] 3. (101), (100), 및 (001) 결정면이 노출된 TiO_2 결정 입자의 단층(MTF101, MTF100, 및 MTF001)의 제조

[0055] 깨끗한 F-도핑된 산화 주석(FTO)이 2,000 rpm의 스피드에서 20 초 동안 2.0 wt% PEI로 스핀-코팅되었다. 상기에서 합성된 아나타제(anatase) TiO_2 결정(TP101, TP100, TP001)은 PEI-코팅된 기재 상에 배치되고 손가락으로 부드럽게 문질러졌다. 준비된 하나의-결정면이 노출된 단층은 PEI의 중합체 링커를 제거하기 위해 500℃에서 3 시간 동안 하소되었다.

[0056] 4. (101) 및 (001) 결정면이 노출된 TiO_2 결정 입자의 단층(MTF101 및 MTF001)의 2 차 성장(STF101 및 STF001)

[0057] 제조된 MTF101 및 MTF001은, 35 wt% 염산(0.018 mL), 불화티타늄(0.10 g), 염화나트륨(0.935 g) 및 증류수(20 mL)를 함유한 용액에 각각 4 시간, 1.5 시간 동안 배치되었다. 상기 샘플은 오븐으로 옮겨져 200℃에서 4 시간 동안 가열되었다. 반응이 완료된 후, 상기 오토클레이브는 흐르는 물로 냉각되었다. 상기에서 수득된 2 차 성장 필름은 500℃에서 3 시간 동안 하소되었다.

[0058] 5. (100) 결정면이 노출된 TiO_2 결정 입자의 단층(MTF100)의 2 차 성장(STF100)

[0059] MTF100은, TP100을 제조하기 위해 앞서 사용되었던 것과 같은 85 mM 불화수소 수용액(133 ml)에 2 시간 동안 배치되었다. 그 다음 상기 샘플은 오븐으로 옮겨져 200℃에서 2 시간 동안 가열되었다. 반응이 완료된 후, 상기 오토클레이브는 흐르는 물로 냉각되었다. 상기에서 수득된 2 차 성장 필름은 500℃에서 3 시간 동안 하소되었다.

[0060] 6. 실험 장비 및 측정

[0061] TP101, TP100, 및 TP001에 대한 결정학적 정보는 X선 회절(XRD)(Rigaku miniFlex-II desktop X-ray diffractometer, Cu K α radiation with $\lambda = 0.154056$ nm)에 의해 얻어졌다. TiO_2 아나타제 단일 결정 분말 및 필름의 모폴로지는 SEM(Hitachi S-4300 FE-SEM) 및 TEM(JEM 2100F)으로 관찰되었다. 광전극으로서의 TiO_2 전극의 광전기화학적 측정(직경 = 0.7 cm, 넓이 = 0.38 cm^2)은 각각 상대 전극 및 비교 전극으로서 백금 박막 및 Ag/AgCl을 사용하며, 하나의 태양 일루미네이션(Asahi HAL-320, 100 mW/cm^2) 하에서 실온에서 쿼츠 윈도우 전지를 가진 V-스타일의 종래의 3-전극 시스템에서의 전위가변기 PL-9 에 의해 수행되었다. Na_2SO_4 수용액 (0.5 M, pH = 6.3)은 전해질 용액으로서 사용되었다. 측정에서의 물 산화에 대한 상기 열역학 포텐셜은 다음의 네른스

트식을 이용한 Ag/AgCl에 대해 약 0.65 V로 전환되었다.

[0062]
$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + E^{\circ}_{Ag/AgCl \text{ vs. NHE}} + 0.0591 * pH \quad (1)$$

[0063] E_{RHE} 는 물 산화에 대해 가능성 대 RHE, 0.0 V 대 RHE이다; E_{RHE} 는 측정된 실험의 전위 대 Ag/AgCl 기준 전극이며; $E^{\circ}_{Ag/AgCl \text{ vs. NHE}}$ 는 Ag/AgCl 대 NHE(0.65 V at 25°C)의 표준 전위이다. 광전류-전위(I-V) 커브는 20 mV/s의 스캔 속도를 갖는 선형주사전위법(LSV)를 사용하여 획득되었다. 전기화학적 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)은 0.1 Hz 내지 105 Hz에서 획득되고 0.65 V 대 NHE에서 기록되었다. 입사 광전 변환 효율(IPCE)은 0.65 V의 적용된 포텐셜과 함께 300 nm 내지 800 nm에서 결정되었다. 단일 TiO₂ 결정의 전기화학적 표면 전류 측정은 프로브 스테이션으로 수행되었다. 에탄올 중의 TiO₂ 결정의 작은 방울이 실리콘 기판 위에 배치되고 건조되었다. 상기 기판은 Kleindiek nanotechnik 컨트롤러를 가진 팔을 포함하는 2 개의 피코-프로브 텅스텐 팁(PT-14-6705-13)을 가지는 전계 방출형 주사 전자 현미경(FESEM, NOVA NANOSEM 430) 위에 로딩되었다. I-V 커브를 측정하기 위해, Keithly 반도체 특성 시스템(4200-SCS)이 2 개의 텅스텐 팁에 연결되었다. 전류는 0.0 V 내지 5.0 V의 포텐셜 범위로 체크되었다. GC(Agilent 7890A)를 사용한 수소 방출 실험은 각각 음극 및 양극을 위한 2 개의 전지로 이루어진 30 mL 반응기 안에서 수행되었다. 내피온(Nafion) 필름이 2 개의 전지 및 백금 사이에 배치되었으며, TiO₂ 필름은 각각 양극 및 음극으로서 사용되었다. 수소의 농도는 하나의 태양 일루미네이션(Asahi HAL-320, 100 mW/cm²) 하에서 실온에서 1,500 rpm의 교반과 함께 500 mV 에서 12 시간 동안 매 시간 마다 체크되었다(Potentiostat, Pysio lab, Korea).

[0064] 7. 특성 분석

[0065] 본 실시예에서는, TiO₂ 광촉매 단층 필름에 맞춰 정렬된 하나의-축을 제조함으로써 c-축의 광촉매적 특성에 초점을 맞췄다. 하나의-축에 정렬된 TiO₂ 필름은 PEI-도입된 수동 조립 기술 기반 성장에 의해 제조되었다. 상기 성장 반응은 하나의-축에 정렬된 넓은 표면적 TiO₂ 필름을 제조할 수 있다. 이것은 c-축 노출을 지속시키고 결점 또는 TiO₂ 입자들 사이의 공극률을 억제한다. 또한, 상기 기술은 상기 PEI-도입된 수동으로 조립된 단층에서 단일 결정도를 유지함으로써 TiO₂ 필름의 지속성을 증가시킨다. 게다가, 상기 2 차원 TiO₂ 필름은 성장 시 필름의 두께가 조절될 수 있다. 종래 연구에 따르면, 상기 성장 반응의 메커니즘은 성장 용액에서 단층 입자의 표면에 핵생성 반응에 의해 시작된다. 입자의 표면 상의 결정 성장은 화학적으로 활성 부위(성장 용액에서)에서 시작되었고, 단층에서 광촉매 결정의 c-축에 정렬되며, 기재에 평행했다. (101), (100), 및 (001)-축에 정렬된 단층 TiO₂ 필름(MTF101, MTF100, MTF001)은 PEI-도입된 수동 조립 기술에 의해 제조하였다. MTF101, MTF100, MTF001은 하나의-축 성장을 위한 성장을 수행하였고, 뾰족하게 성장된 TiO₂ 필름을 획득하였다. 결과적으로, (101), (100), 및 (001)-축(STF101, STF100, STF001)에 정렬된 성장된 TiO₂ 필름을 제조하였다. 상기 필름의 상기 광전기화학적 특성은 물분해 반응을 위한 그들의 광전류 밀도 및 효율을 결정함으로써 비교하였다.

[0066] (101), (100), 및 (001) 면(TP101, TP100, TP001)의 각각 다른 우세한 노출을 가지는 TiO₂ 입자(TiO₂ particle, TP)는 Ti/F의 원자 비율을 조절함으로써 합성되어 왔다. TP의 SEM 이미지는 도 1의 (a) 내지 (c)에 나타내었다. 상기 도 1의 (a) 내지 (c)는 각각 단일 결정이 (101), (100), 또는 (001) 면의 우세한 노출을 가지는 것을 나타낸다. TP의 아나타제(anatase) 상은 XRD에 의해 확인되었다[도 1의 (d)]. 도 2의 (a) 내지 (i)는 TEM 이미지, 제한 시야 회절(selected area diffraction, SAED) 패턴, 및 고-분해능 (HR) TEM 이미지를 나타낸다. 상기 결과는 TP101, TP100, 및 TP001이 단일 결정질 구조를 갖는 것을 증명한다. 게다가, TP101, TP100, 및 TP001의 격자 무늬는 각각 0.352 nm, 0.380 nm, 0.237 nm의 (101), (100), 및 (001) 면을 나타내는 결정면간 거리(d-spacing) 값과 일치하였다. 도 3의 (a) 내지 (f)는 각각 MTF101, MTF100, MTF001, STF101, STF100, 및 STF001의 개략도를 나타낸다. MTF101, MTF100, 및 MTF001의 상면도는 도 3의 (g) 내지 (i)에 나타내었다. 상기 MTF101, MTF100, 및 MTF001에서 입자 사이의 공간은 성장 반응에 의해 채워졌다. STF101, STF100, 및 STF001의 상면도는 TiO₂ 결정 사이의 공간은 더 이상 보이지 않는다는 것을 명확하게 나타낸다[도 3의 (j) 내지 (l)]. 상기 삽도는 TiO₂ 단층 및 성장된 TiO₂ 필름의 단면의 SEM 이미지를 나타낸다. MTF101,

MTF100, 및 MTF001의 XRD 패턴은 TiO_2 단층이 TP101, TP100, 및 TP001의 (101), (100), 및 (001)-축에 대해 가장 높은 피크 강도를 보유했다는 것을 명확하게 나타낸다. 각각 성장된 TiO_2 필름은 (101), (100), 및 (001) 축에 상응하는 단일 XRD 피크를 갖는 하나의-축을 지향한다. 상기 TiO_2 단층 및 성장된 TiO_2 필름의 XRD 패턴은 STF101, STF100, 및 STF001가 성공적으로 제조되었다는 것을 나타낸다. 0.65 V(물분해에 대한 전위)에서 STF101, STF100, 및 STF001의 광전류 밀도는 각각 $134.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $68.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 및 $20.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 으로 나타났다[도 4의 (a)]. 이러한 결과는 광전류 밀도는 상기 표면 에너지 정렬과 다르기 때문에 상기 표면 에너지에 대한 예측된 컴퓨터를 사용한 계산 결과와 일치하지 않는다. 상기 아나타제 TiO_2 면의 표면 에너지는 (001) > (100) > (101) 순으로 감소한다. 비록 (001) 면의 표면 에너지가 열역학으로 가장 높지만, STF001은 가장 낮은 광전류 밀도를 갖는다. 표면 에너지뿐만 아니라, c-축을 통해 광자의 흡수 및 전자의 확산성 또한 TiO_2 필름의 광전류 밀도를 위해 중요하다. 광촉매적 메커니즘은 하기와 같이 세 단계를 포함한다: 광자의 흡수에 의해 전자의 여기, 투명 전도성 기재 표면에서 전자의 확산성 및 전자 포집 효율. TiO_2 필름의 광촉매적 특성은 광자 흡수능 및 전자의 확산성에 의존한다. STF의 흡수능은 그들의 광학적 흡수 계수를 알아냄으로써 확인되었다(도 5). TiO_2 광촉매의 고체 매트릭스에서 광발생된 전자의 확산성은 (101), (100), 및 (001) 축과 같은 c-축을 따라 전자 이동성을 갖는 것이 입증될 수 있다. 이는, TiO_2 광촉매의 고체 매트릭스에서 광발생된 전자가 TiO_2 필름의 c-축을 통해 흐르고, 고려된 TiO_2 필름의 광전류 밀도를 결정하기 위해 투명 전도성 기재에 이르기 때문이다. 상기 전자 이동성은 마이크로-팁을 가진 전기화학적 프로브 스테이션(probe station)으로 선택된 결정면을 접촉함으로써 TiO_2 단일 결정의 표면 전류에 의해 확인되었다. 전기화학적 프로브 스테이션을 사용한 표면 전류 측정의 이미지는 도 4의 (b)의 삽도에 나타내었다. 다른 결정면을 가진 TiO_2 결정의 c-축에 따른 상기 표면 전류는 0.0 V 및 5.0 V로 확인되었다[도 4의 (b)]. 상기 결과는 두 개의 (101) 면 사이의 전자 흐름에 의해 야기된 표면 전류가 가장 높다는 것을 나타낸다. 반면, 두 개의 (001) 면 사이의 표면 전류는 가장 낮았다. 광학적 흡수 계수 및 표면 전류 값에 기반한, STF101의 가장 높은 광전류 밀도는 (101) 면의 가장 높은 표면 전자 밀도로부터 야기될 수 있다. 게다가, STF의 입사 광전 변환 효율(incident photon to electron conversion efficiency, IPCE) 값은 광전류 밀도(STF101 > STF100 > STF001)와 매우 일치하였다[도 4의 (c)]. STF101은 대략 18%에서 가장 높은 양자 효율을 나타냈다. 상기 광전류 밀도 값은 상기 (101) 표면에서 광자의 큰 흡수에 의해 야기된 캐리어(carrier)의 생성된 양 및 c-축을 통한 전자 확산성에 의존한다. 상기 STF의 다른 광전류 밀도는 또한 그들의 다른 표면 저항성에 의존할 수 있다. 이것은 전기화학 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)을 사용하여 나이퀴스트(nyquist) 플롯에 의해 측정될 수 있다. 도 4의 (d)는 STF의 나이퀴스트 플롯을 나타내었다. 상기 EIS 방법은 STF의 표면과 전해질 용액(중간 주파수에서 반원 지름에 의해 나타난 것)의 계면에서 전하 이동 저항(R_{ct})을 결정한다. 여기된 전자와 홀(TiO_2 필름/전해질 용액의 계면에서 흡수된 광자에 의한)의 전하 분리 계수는 계면에서 상기 R_{ct} 에 의해 조절될 수 있다. 이것은 계면에서 낮은 전하 이동 저항이 전하 재결합을 억제하고 전하 캐리어에 의해 쉽게 전자 이동이 가능하기 때문이다. 상기 계면에서의 임피던스는 STF101에서 가장 낮았다. 상기 STF의 계면 저항값의 순서는 상기 STF101의 더 높은 광반응 특성이 이것의 더 높은 패러데이 전류(Faradaic current)와 관련된 것을 밝혔다. 또한 이것은 STF100 및 STF001과 비교하여 이것의 더 낮은 표면 저항성을 야기할 수 있다.

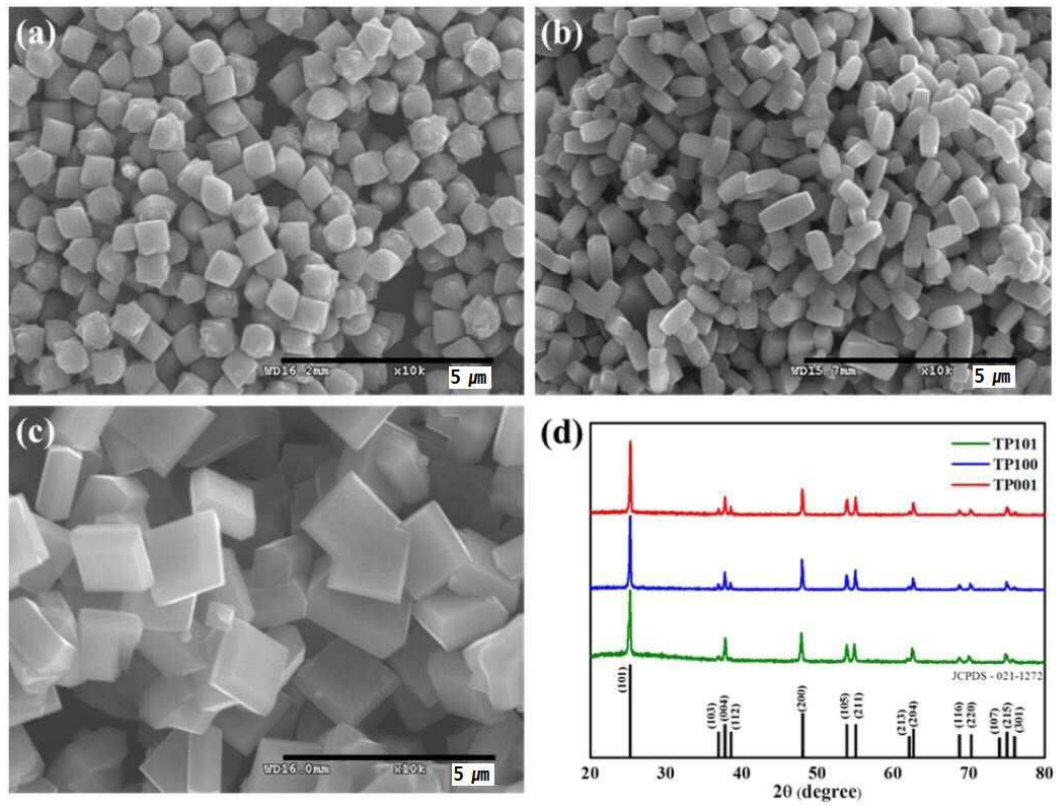
[0067] 추가적으로, TiO_2 광촉매 매트릭스의 축에 따른 전자 확산은 규칙적인 반복 층의 3-차원적 구조에서 Ti 및 O 둘 다의 결합 길이에 의해 조절될 수 있다. (101), (100), 및 (001) 면에 따른 아나타제 TiO_2 의 3 차원적 구조는 도 6에 나타났다. 규칙적인 원자 구조의 c-축에 따라 짧은 결합 길이는 상기 축을 따라서 더 빠른 전자 확산성을 가진다. 도 6의 (a)에서, (101)-축에 따라서 층 사이의 거리는 가장 짧았다 (0.371 nm). 그러므로, 전자는 다른 축보다 더 빨리 상기 (101)-축을 따라 확산할 수 있다. 상기 (100) 및 (001)-축에 따른 층의 길이는 각각 0.379 nm 및 0.506 nm로 계산되었다.

[0068] 수소 방출 효율에 대한 상기 비교 데이터는 또한 광전류 밀도에 기초하여 STF101, STF100, 및 STF001로 조사되었다. 도 7은 12 시간 동안 연속적으로 증가한 STF들에 대한 수소 가스 방출을 보여준다. 상기 결과는 본 실시예에 따른 제조 방법이 물분해에 대한 TiO_2 의 안정적인 형성에 대해 적합하다는 것을 나타낸다. STF101은 (101) 면, c-축을 따른 높은 전자 확산, 높은 IPCE, STF101/전해질 용액의 계면에서의 낮은 저항의 가장 큰 광전자 흡수 능력에 기인할 수 있는 가장 큰 양의 수소 가스 방출을 보여주었다.

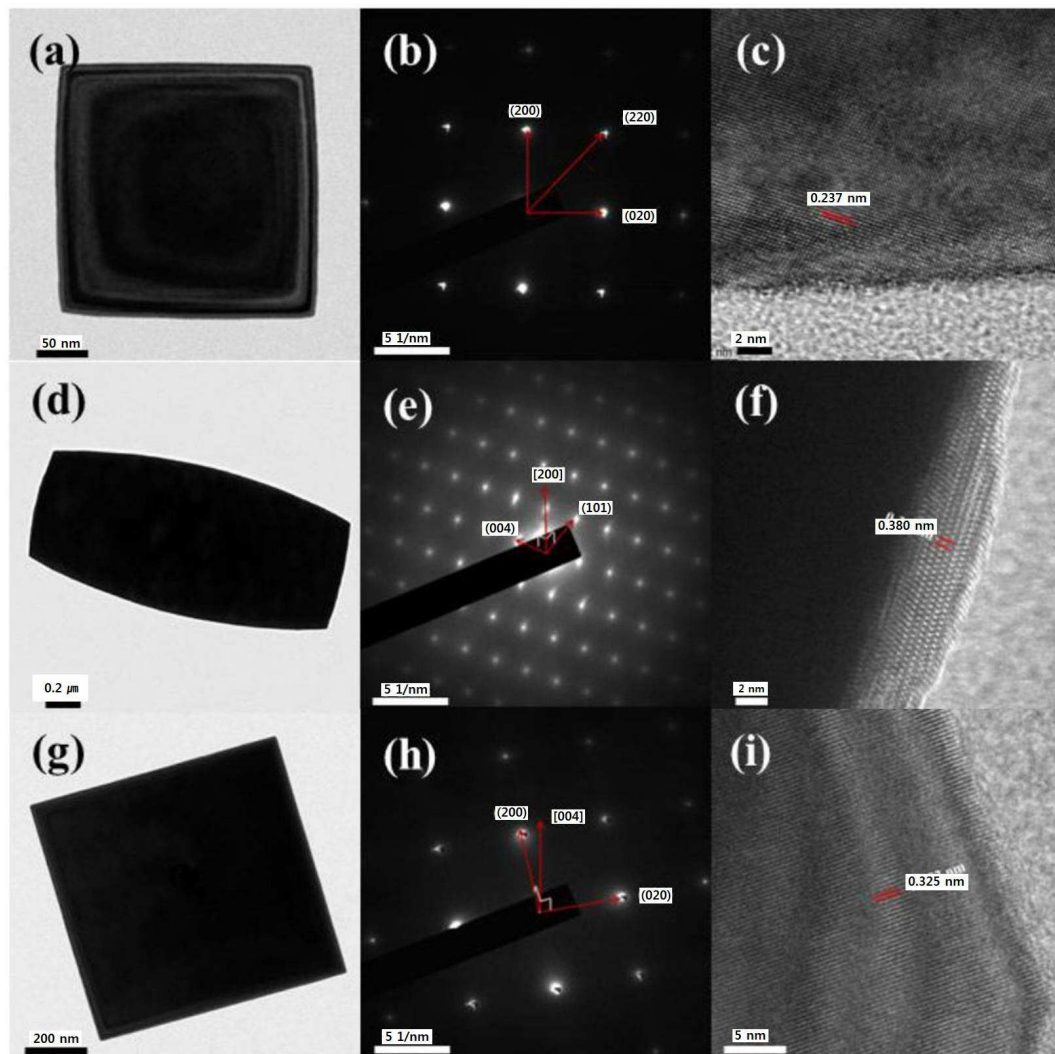
- [0069] 종래의 연구 결과와 본원의 결과를 비교하기 위해, 태양광-수소 발생 효율(solar-to-hydrogen, STH)에 대한 상기 태양열은 적용된 가능성을 고려할 때, 100%로 패러데이 효율을 가정하여 다음과 같은 방정식을 이용한 3-전극 시스템에서 측정되었다:
- [0070] $\eta_{STH} = I(\text{mAcm}^{-2}) \times (1.23\text{V} - V_{\text{app}})$
- [0071] STH 효율(η_{STH})은 물 분해에 대한 PEC의 전체 구획을 설명하는 데에 유용하다. STF101의 상기 η_{STH} 는 0.65 V에서 0.077%로 계산되었다. 이것은 (101)-축을 따라 움직이는 광생성된 전자가 양성자와 반응할 높은 가능성을 가졌기 때문에 종래 연구 결과(0.055%)와 유사하다. 반대로, STF100 및 STF001은 각각 0.040 및 0.012%의 η_{STH} 값을 보였다.
- [0072] 결론적으로, (101), (100), 및 (001)-축을 따라 정렬된 TiO_2 필름은 PEI-유도된 수동 조립 기술에 기반한 성장에 의해 제조되었다. TiO_2 필름의 제조(상이한 c-축 배열을 가진)는 물분해 반응을 위한 그들의 광촉매적 효율을 높이기 위해 진행되었다. TiO_2 필름의 상기 광전류 밀도 및 물분해 반응 효율은 전해질 용액과 그들의 계면에서 그들의 표면 에너지, 광 흡수 능력, 전자 확산 및 임피던스 값에 의해 설명되었다. (101), (100) 및 (001)의 상이한 면의 우세한 노출을 가진 TiO_2 필름의 상기 광전류 밀도가 비교되었다. TiO_2 필름의 상기 확산은 그들의 표면 에너지보다 그들의 광촉매적 특성에 더욱 영향을 미친다. 이것은 광 흡수 능력, 전자 확산 및 TiO_2 /전해질 용액의 계면에서의 임피던스와 같은 다른 파라미터와 비교하여 그들의 서로 다른 이론상으로 계산된 표면 에너지 값에 의해 분명하게 드러났다. 광전류 밀도 추세와 함께, TiO_2 /전해질 용액의 계면에서의 광 흡수 계수, 전자 확산율, IPCE, 에너지 배리어의 유사한 추세가 물분해 반응에서의 필름 효율을 지지하였다.
- [0073] 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 수 있다.
- [0074] 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

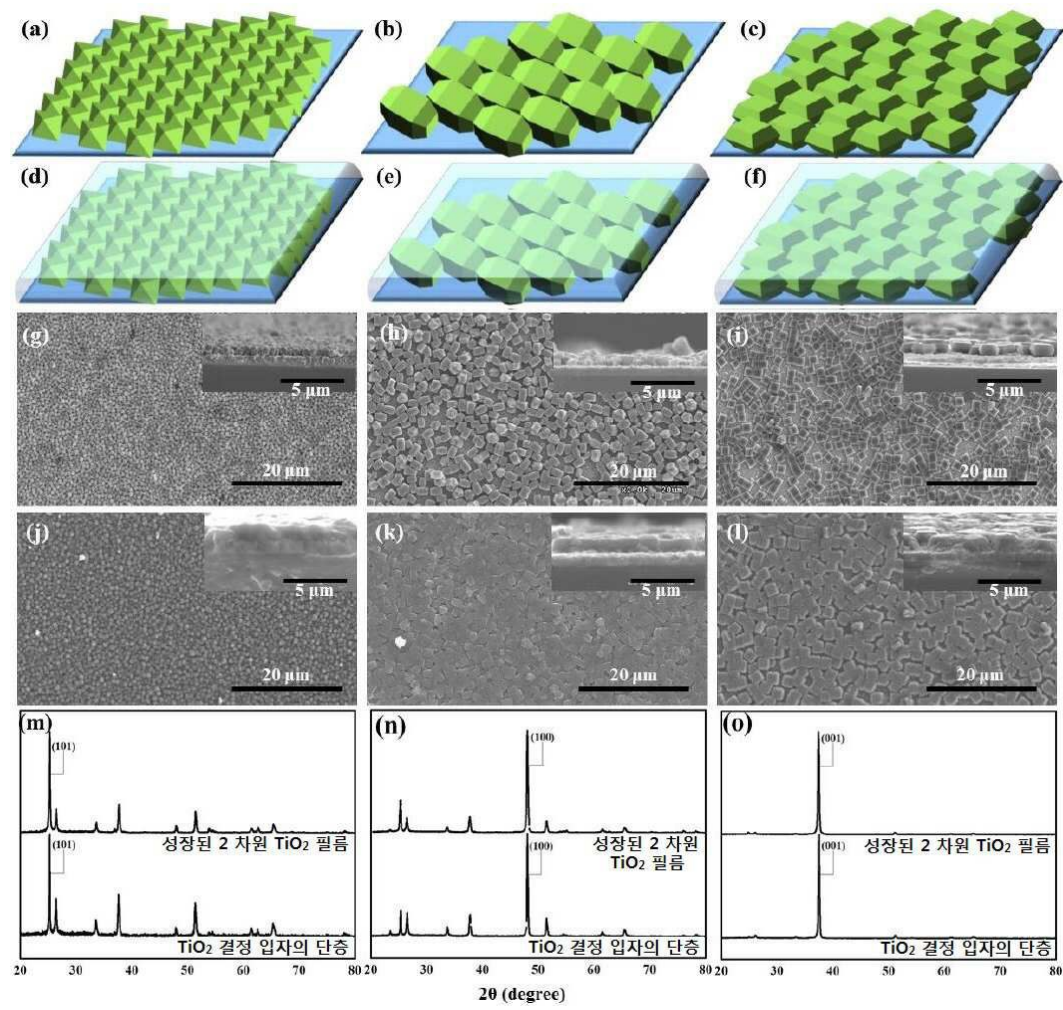
도면1



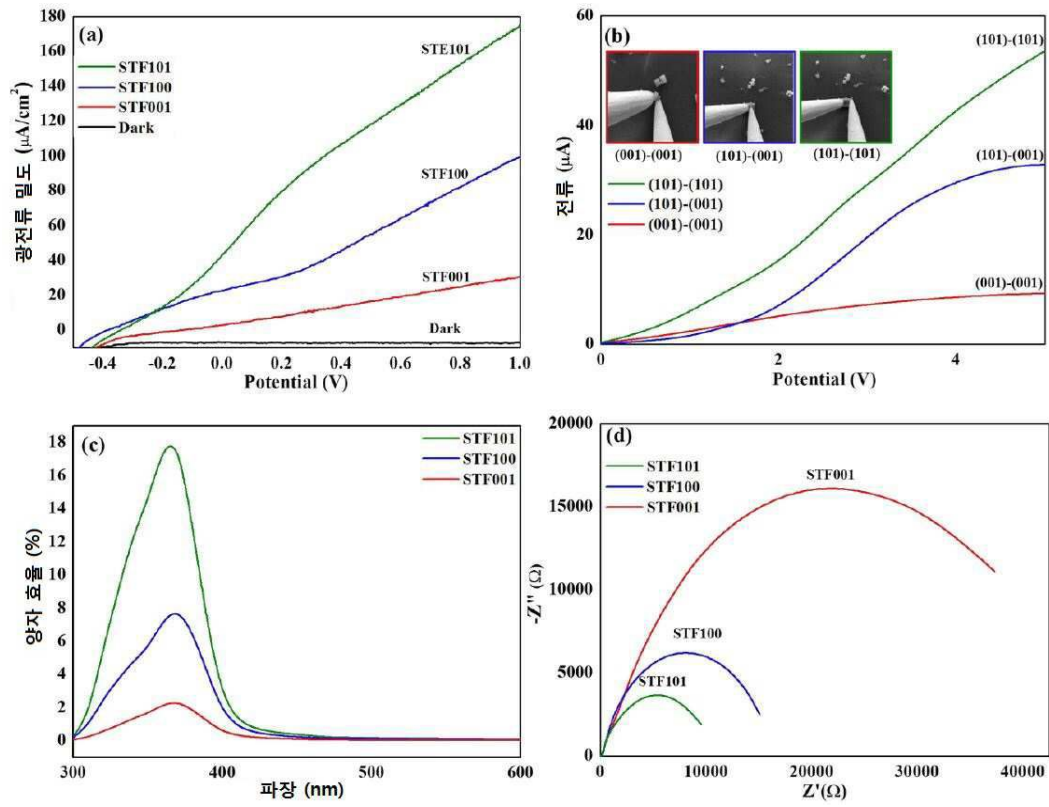
도면2



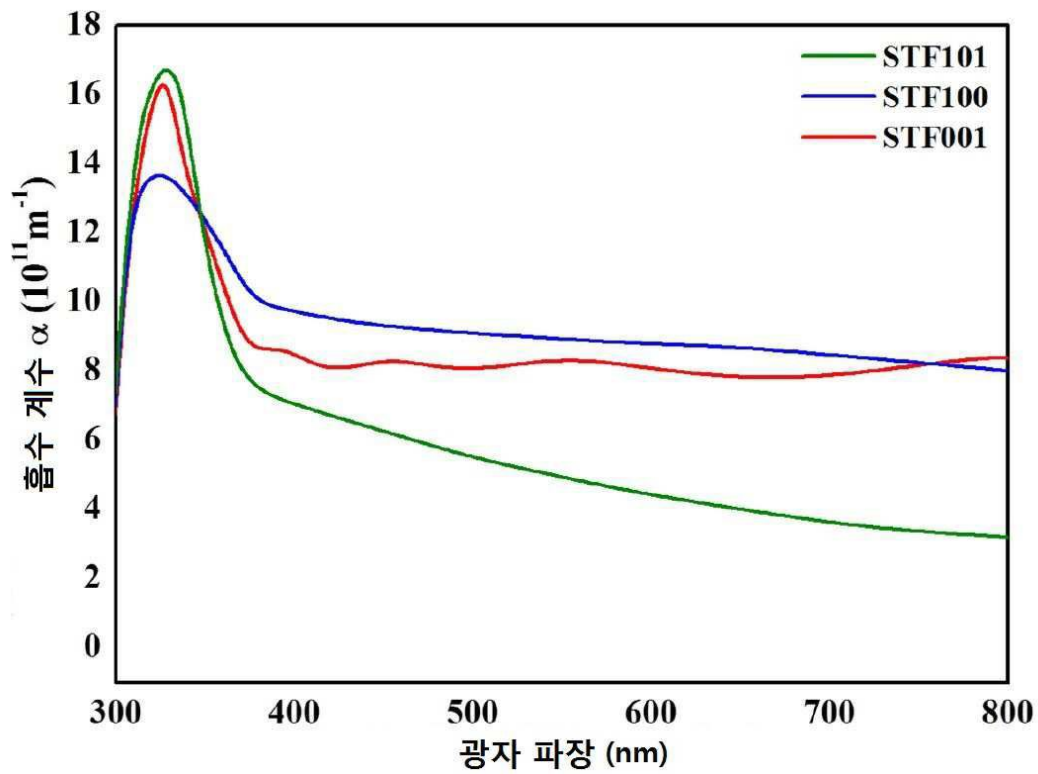
도면3



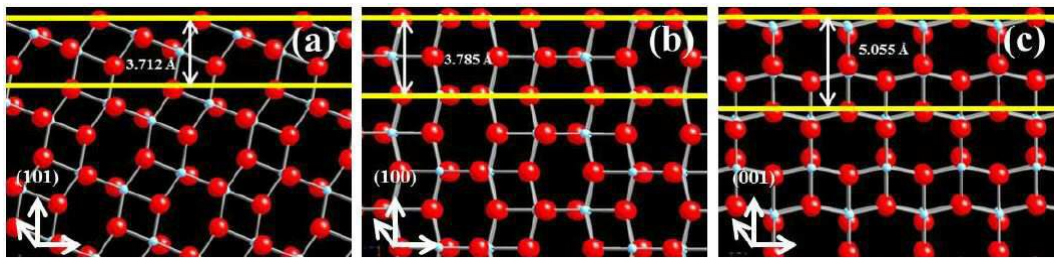
도면4



도면5



도면6



도면7

