(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0130272
(43) 공개일자 2018년12월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 11/04 (2006.01) *C23C 14/06* (2006.01)
C23C 14/08 (2006.01) *C23C 14/22* (2006.01)
C23C 14/24 (2006.01) *C23C 16/40* (2006.01)
C25B 1/00 (2006.01) *C25B 1/04* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C25B 11/0478 (2013.01)
C23C 14/0605 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0066173
(22) 출원일자 2017년05월29일
심사청구일자 2017년05월29일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
신원규
대전광역시 서구 월평동로 45, 102-106
정규원
경상북도 의성군 가음면 가산2길 104-52
(74) 대리인
추혁

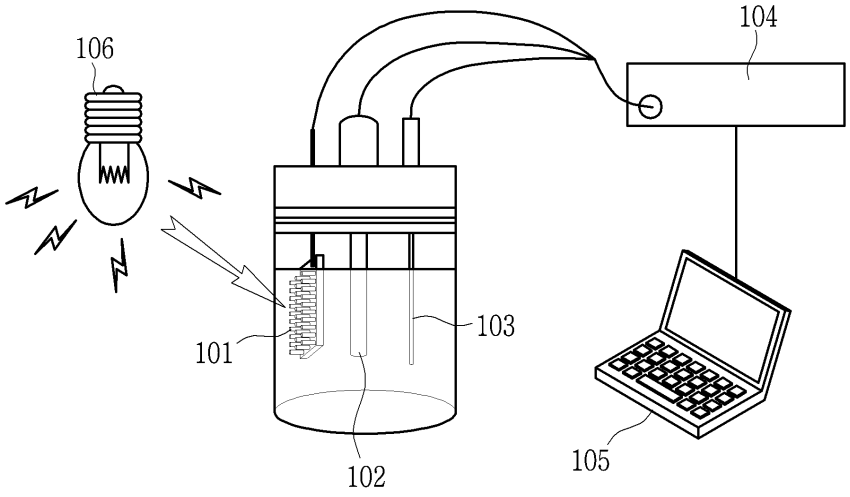
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **산화아연/산화티타늄 코어쉘 나노와이어를 이용한 물분해 장치**

(57) 요 약

산화아연/산화티타늄 코어쉘 나노와이어를 이용한 물분해 장치가 개시되어 있다. 본 발명은, 물분해 효과를 얻기 위해 작업전극, 기준전극, 상대전극 및 전해질을 포함하는 물분해장치로서, 상기 작업전극은 산화아연 나노와이어에 산화티타늄이 코팅된 코어쉘 나노와이어를 포함하는 것을 특징으로 한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C23C 14/086 (2013.01)
C23C 14/228 (2013.01)
C23C 14/243 (2013.01)
C23C 16/405 (2013.01)
C23C 16/407 (2013.01)
C25B 1/003 (2013.01)
C25B 1/04 (2013.01)
C25B 11/0405 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2014R1A1A1A05008356
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 신진연구자지원사업
연구과제명 코어-쉘 나노와이어의 기체상 제조 및 태양전지 응용
기 여 율 1/1
주관기관 충남대학교
연구기간 2014.05.01 ~ 2017.04.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

물분해 효과를 얻기 위해 작업전극, 기준전극, 상대전극 및 전해질을 포함하는 물분해장치로서,

상기 작업전극은 산화아연 나노와이어에 산화티타늄이 코팅된 코어쉘 나노와이어를 포함하는 것을 특징으로 하는 산화아연-산화티타늄 코어쉘 나노와이어를 이용한 물분해 장치.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 산화아연-산화티타늄 코어쉘 나노와이어는,

산화아연 나노와이어를 제조하는 단계; 상기 산화아연 나노와이어에 산화티타늄 전구체를 공급하는 단계; 산화티타늄 전구체가 열분해 되며 산화티타늄 증기를 생성하는 단계; 및 산화티타늄 증기가 산화아연 나노와이어 표면에 증착되는 단계를 포함하는 공정으로 제조되는 것을 특징으로 하는 산화아연-산화티타늄 코어쉘 나노와이어를 이용한 물분해 장치.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 산화아연 나노와이어 제조단계는,

실리콘 기판 상부에 탄소 촉매층을 형성하는 단계; 및

상기 탄소 촉매층에 산화아연 증기를 열화학 기상 증착방법을 통해서 증착시켜서 다수의 산화아연 나노와이어를 상기 실리콘 기판에 대해 수직방향으로 성장시키는 단계:를 포함하는 것을 특징으로 하는 산화아연-산화티타늄 코어쉘 나노와이어를 이용한 물분해 장치.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 탄소 촉매층을 형성하는 단계는,

세라믹튜브의 내부에 탄소가루와 실리콘 기판이 담긴 알루미나 보트를 위치시키는 단계;

질량 유량 제어기를 통해서 이송가스로서 질소가스를 1 LPM(liter per minute)의 유량으로 유동시키고, 퍼니스의 온도를 1,100 ℃ 이상으로 가열하는 단계; 및

이송가스인 질소가스가 탄소가루로부터 생성된 탄소 증기를 통해서 상기 실리콘 기판에 탄소 필름을 코팅하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 산화아연-산화티타늄 코어쉘 나노와이어를 이용한 물분해 장치.

청구항 5

제 3항 또는 제 4항에 있어서,

산화아연 나노와이어를 성장시키는 단계는,

탄소필름이 코팅된 실리콘 기판과 소스물질인 아연 막대를 알루미나 보트에 담아서 세라믹튜브의 내부에 위치시키는 단계;

질량 유량 제어기를 통해서 이송가스로서 아르곤과 산소의 혼합가스를 0.4~1 LPM(liter per minute)의 유량으로 유동시키고, 퍼니스의 온도를 550~750 ℃의 온도로 가열하는 단계; 및

상기 아연막대로부터 생성된 아연 증기가 이송가스인 아르곤과 산소의 혼합가스를 만나서 산화아연 나노와이어를 실리콘 기판 상에 성장시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 산화아연-산화티타늄 코어쉘 나노와이어

를 이용한 물분해 장치.

청구항 6

제 2항에 있어서,

상기 산화티타늄 전구체는 TTIP(Titanium tetra iso- propoxide)인 것을 특징으로 하는 산화아연-산화티타늄 코어쉘 나노와이어를 이용한 물분해 장치.

청구항 7

제 2항에 있어서,

상기 산화티타늄 증기가 산화아연 나노와이어 표면에 산화티타늄 층을 생성하도록 하기 위해 희석가스를 공급해 주는 것을 특징으로 하는 산화아연-산화티타늄 코어쉘 나노와이어를 이용한 물분해 장치.

청구항 8

제 2항에 있어서,

상기 산화티타늄 증기의 증착단계에서,

증착 시간을 15~60분으로 조절하였을 때 산화티타늄 쉘의 두께가 1 ㎚/분의 속도로 두꺼워지는 것을 특징으로 하는 산화아연-산화티타늄 코어쉘 나노와이어를 이용한 물분해 장치.

청구항 9

제 1항에 있어서,

코팅된 산화티타늄 쉘의 두께는 1~15 ㎚ 인 것을 특징으로 하는 산화아연-산화티타늄 코어쉘 나노와이어를 이용한 물분해 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 산화아연/산화티타늄 코어쉘 나노와이어를 이용한 물분해 장치에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 잘 배열된 산화아연-산화티타늄 코어쉘 나노와이어가 가지는 광전기화학 특성을 활용해 높은 물분해 효율을 가지는 산화아연/산화티타늄 코어쉘 나노와이어를 이용한 물분해 장치에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 급격히 발전하는 현대사회에서, 과도한 화석연료사용으로 인한 환경문제가 심각한 문제로 떠오르고 있다. 화석연료의 연소에서 발생하는 황산화물, 질소산화물, 이산화탄소 등의 물질들은 지구를 황폐하게 만들고 오염문제의 주된 원인으로 손꼽히고 있다.

[0003] 환경오염을 유발하지 않고 발전할 수 있는 대표적인 물질은 수소이다. 수소를 제조하기 위한 방법으로는 대표적으로 전기분해 방법이 있지만 효율이 낮고, 전기를 별도로 공급해 주어야 한다는 단점이 있다. 따라서 천연 에너지인 태양광을 활용한 높은 효율의 수소제조 방법에 대한 연구가 필요하다.

[0004] 산화아연은 큰 밴드갭과 넓은 바인딩 에너지를 가진 반도체 물질이기 때문에 태양전지, 광전기화학전지에 쓰일 수 있다. 특히 잘 배열된, 높은 밀도와 넓은 표면적을 가진 산화아연 나노와이어는 광전기화학 장치를 활용한 물분해에 높은 효율을 기대할 수 있다. 산화티타늄은 산화아연과 유사한 밴드갭 영역을 가지고 있지만, 흡수하는 광파장대와 내구성에 차이가 있다. 산화아연 나노와이어에 산화티타늄을 코팅한 형태인 산화아연-산화티타늄 코어쉘 나노와이어를 제조하면 산화아연 나노와이어 보다 더욱 높은 효율을 기대할 수 있고, 더 안정적으로 장치를 구동할 수 있다. 따라서 높은 효율과 뛰어난 내구성을 가진 산화아연-산화티타늄 코어쉘 나노와이어 기반의 광전기화학전지를 제조하는 방법을 개발하고 발전시켜 공해 없는 수소제조 기술 발전에 기여할 필요성이 있다.

[0005] 예를 들어 비특허 문헌 1에서는 산화아연 나노와이어를 은 나노파티클로 코팅하여 산화아연-은 코어쉘 나노와이어를 제조하여 물분해 효율을 측정하였는데, 산화아연 나노와이어 보다 산화아연-은 코어쉘 나노와이어에서 더 높은 효율이 나타나는 것을 보여주었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 1. 대한민국 등록특허 제10-0878742호 (2009.01.08)

(특허문헌 0002) 2. 대한민국 등록특허 제10-0987468호 (2010.10.06)

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) Wei, Yuefan, Lin Ke, Junhua Kong, Hong Liu, Zhihui Jiao, Xuehong Lu, Hejun Du, and Xiao Wei Sun. "Enhanced photoelectrochemical water-splitting effect with a bent ZnO nanorod photoanode decorated with Ag nanoparticles." Nanotechnology 23, no. 23 (2012): 235401.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 화학기상증착 방법으로 제조된 잘 배열된 산화아연-산화티타늄 코어쉘 나노와이어를 광전기화학전지로 활용함으로써 기존의 광전기화학전지에 비해 효율을 크게 향상시킬 수 있도록 한 산화아연/산화티타늄 코어쉘 나노와이어를 이용한 물분해 장치를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적들을 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 산화아연/산화티타늄 코어쉘 나노와이어를 이용한 물분해 장치는,

[0010] 물분해 효과를 얻기 위해 작업전극, 기준전극, 상대전극 및 전해질을 포함하는 물분해장치로서, 상기 작업전극은 산화아연 나노와이어에 산화티타늄이 코팅된 코어쉘 나노와이어를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0012] 상기 산화아연-산화티타늄 코어쉘 나노와이어는,

[0013] 산화아연 나노와이어를 제조하는 단계; 상기 산화아연 나노와이어에 산화티타늄 전구체를 공급하는 단계; 산화티타늄 전구체가 열분해 되며 산화티타늄 증기를 생성하는 단계; 및 산화티타늄 증기가 산화아연 나노와이어 표면에 증착되는 단계를 포함하는 공정으로 제조되는 것을 특징으로 한다.

[0015] 상기 산화아연 나노와이어 제조단계는,

[0016] 실리콘 기판 상부에 탄소 촉매층을 형성하는 단계; 및 상기 탄소 촉매층에 산화아연 증기를 열화학 기상 증착방법을 통해서 증착시켜서 다수의 산화아연 나노와이어를 상기 실리콘 기판에 대해 수직방향으로 성장시키는 단계:를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0018] 상기 탄소 촉매층을 형성하는 단계는,

[0019] 세라믹튜브의 내부에 탄소가루와 실리콘 기판이 담긴 알루미나 보트를 위치시키는 단계; 질량 유량 제어기를 통해서 이송가스로서 질소가스를 1 LPM(liter per minute)의 유량으로 유동시키고, 퍼니스의 온도를 1,100 ℃ 이상으로 가열하는 단계; 및 이송가스인 질소가스가 탄소가루로부터 생성된 탄소 증기를 통해서 상기 실리콘 기판

에 탄소 필름을 코팅하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0021] 산화아연 나노와이어를 성장시키는 단계는,

[0022] 탄소필름이 코팅된 실리콘 기판과 소스물질인 아연 막대를 알루미나 보트에 담아서 세라믹튜브의 내부에 위치시키는 단계; 질량 유량 제어기를 통해서 이송가스로서 아르곤과 산소의 혼합가스를 0.4~1 LPM(liter per minute)의 유량으로 유동시키고, 퍼니스의 온도를 550~750 ℃의 온도로 가열하는 단계; 및 상기 아연막대로부터 생성된 아연 증기가 이송가스인 아르곤과 산소의 혼합가스를 만나서 산화아연 나노와이어를 실리콘 기판 상에 성장시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0024] 상기 산화티타늄 전구체는 TTIP(Titanium tetra iso- propoxide)인 것을 특징으로 한다.

[0026] 상기 산화티타늄 증기가 산화아연 나노와이어 표면에 산화티타늄 층을 생성하도록 하기 위해 희석가스를 공급해주는 것을 특징으로 한다.

[0028] 상기 산화티타늄 증기의 증착단계에서,

[0029] 증착 시간을 15~60분으로 조절하였을 때 산화티타늄 쉘의 두께가 1 nm/분의 속도로 두꺼워지는 것을 특징으로 한다.

[0031] 코팅된 산화티타늄 쉘의 두께는 1~15 nm 인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0032] 상기에 상술한 바와 같이, 본 발명에 따르면, 기존의 물분해 장치와는 달리 산화아연-산화티타늄 코어쉘 나노와이어를 사용함으로써 높은 효율과 높은 내구성을 가진 광전기화학전지를 제조할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

[0033] 산화티타늄 쉘의 두께를 조절하면 산화아연-산화티타늄 코어쉘 나노와이어의 물분해 효율이 달라지게 되고, 최고의 효율을 가진 쉘두께의 산화아연-산화티타늄 코어쉘 나노와이어를 활용함으로써 높은 물분해 효율을 가진 광전기화학전지의 제조를 가능하게 한다.

[0034] 산화티타늄 쉘을 코팅하는 시간을 15~60분으로 조절하는 것으로 손쉽게 산화티타늄 쉘의 두께를 조절할 수 있기 때문에 고효율의 산화아연-산화티타늄 코어쉘 나노와이어를 활용한 광전기화학전지의 제조를 가능하게 한다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 본 발명에 따른 산화아연-산화티타늄 코어쉘 나노와이어를 활용한 광전기화학전지의 개략도이다

도 2는 도 1의 장치에서 잘 배열된 산화아연-산화티타늄 코어쉘 나노와이어의 모식도이다.

도 3은 본 발명에 따른 잘 배열된 산화아연-산화티타늄 코어쉘 나노와이어를 활용한 광전기화학전지에서 산화티타늄 두께가 0-45 nm 로 변화할 때의 광전류밀도를 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명에 따른 잘 배열된 산화아연-산화티타늄 코어쉘 나노와이어를 활용한 광전기화학전지에서 산화티타늄 두께가 0-45 nm 로 변화할 때의 광전기화학전지 효율을 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명에서 산화아연 나노와이어를 제조하기 위한 장치의 개략도이다.

도 6은 도 5의 장치에서 기판에 탄소 필름을 코팅하는 것을 도시한 개략적인 도면이다.

도 7은 도 5의 장치에서 탄소 필름이 코팅된 실리콘 기판 상에 잘 배열된 산화아연 나노와이어를 제조하는 것을 도시한 도면이다.

도 8은 본 발명에 따른 산화아연-산화티타늄 코어쉘 나노와이어를 제조하기 위한 튜브퍼니스 시스템의 개략도이

다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 산화아연/산화티타늄 코어쉘 나노와이어를 이용한 물분해 장치를 상세히 설명하도록 한다.

[0038] 도 1은 본 발명에 따른 산화아연-산화티타늄 코어쉘 나노와이어를 활용한 광전기화학전지의 개략도이고, 도 2는 도 1의 장치에서 잘 배열된 산화아연-산화티타늄 코어쉘 나노와이어의 모식도이다.

[0040] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 물분해 장치는 광전기 화학전지로서, 산화아연-산화티타늄 코어쉘 나노와이어로 구성된 작업전극(101), 은/염화은 전극으로 구성된 기준전극(102), 백금전극으로 이루어진 상대전극(103) 및 0.5M 황산나트륨 수용액으로 이루어진 전해질(107)을 포함한다.

[0041] 상기 기준전극은 전위의 기준이 되어 상기 작업전극의 전위를 알 수 있는 것이고, 상기 상대전극은 음극의 역할을 하며 광전기화학전지에 전류를 흐르게 한다.

[0043] 또한, 생성된 전류를 측정하기 위해 전위가변기(104)와 측정된 전류와 전압데이터를 처리하기 위한 컴퓨터(105)가 별도로 설치될 수 있다.

[0045] 광전류 측정을 위하여 태양광발생장치(106)가 설치될 수 있으며, 상기 태양광발생장치(106)은 제논 램프를 통해 AM 1.5 G, 100 mW/㎠ 의 빛을 발생시킨다. 상기 태양광발생장치(106)에서 태양광을 조사하면 반도체 물질의 전자가 에너지를 얻어 여기되면서 전자와 홀로 나누어지고, 나누어진 홀은 산소이온과 결합하여 산소가스를 만들어 내는데, 이때 반도체물질의 표면에서 일어나는 산화반응은 다음과 같다.

[0046] $$H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2 + 4e^-$$

[0048] 본 발명에 따른 물분해장치에 있어서, 작업전극(101)에서 만들어진 전자는 상대전극(103)으로 이동한 전자와 작업전극(101)에서 생성된 수소이온이 결합하여 다음과 같은 환원반응이 일어난다.

[0049] $$4H^+ + 4e^- \rightarrow H_2$$

[0051] 이 반응을 통해서 수소가스를 얻을 수 있고, 포집된 수소가스는 다양한 분야에서 에너지원으로 사용할 수 있다.

[0053] 광전기 화학전지에 태양광을 조사하면서 상기 컴퓨터(105)에서 전압과 광전류를 각각 측정한 후, 전압 값에 따른 광전류 값을 이용해 다음과 같은 식으로 물분해 효율을 측정할 수 있다.

[0054] $$\eta(\%) = J(1.23 - V_{RHE})/I_{light}$$

[0055] η 는 물분해 효율, J 는 광전류밀도, I_{light}는 태양광의 에너지이다.

[0056] V_{RHE}는 다음 식을 통해 계산할 수 있다.

[0057] $$V_{RHE} = V_{Ag/AgCl} + 0.059pH + V^0_{Ag/AgCl}$$

[0059] $V_{Ag/AgCl}$은 측정된 전압 값, pH 는 전해질의 산성도 (107), $V^{0}_{Ag/AgCl}$ 은 기준전극의 기준전압 값 (0.1976 V)이다.

이러한 식을 통해 계산된 물분해 효율을 비교하였을 때, 산화티타늄셀의 두께에 따라 효율이 달라지는 것을 확인할 수 있었다.

[0061] 도 2는 본 발명에서 작업전극(101)으로 이용하는 산화아연-산화티타늄 코어쉘 나노와이어를 확대하여 도시한 도면이다.

[0062] 도 2에서, 기판(113) 상에는 산화아연(112) 나노와이어가 성장하여 위치하고, 상기 산화아연(112) 나노와이어의 표면에 산화티타늄 쉘이 코팅됨으로써, 작업전극(101)으로 적용될 수 있는 것이다.

[0064] 도면 3은 잘 배열된 산화아연-산화티타늄 코어쉘 나노와이어를 활용한 광전기화학전지에서 산화티타늄 두께가 0~45 nm 로 변화할 때의 광전류밀도를 나타낸 것이고, 도면 4는 잘 배열된 산화아연-산화티타늄 코어쉘 나노와이어를 활용한 광전기화학전지에서 산화티타늄 두께가 0~45 nm 로 변화할 때의 광전기화학전지 효율을 나타낸 것이다.

[0066] 본 발명에 따른 실험 결과, 산화아연 나노와이어의 물분해 효율은 0.2 %이지만, 산화티타늄 쉘의 두께가 15 nm 로 증가할 경우 물분해 효율이 0.55% 까지 증가하고, 이후 산화티타늄 셀의 두께가 더욱 두꺼워 질 경우에는 물분해 효율이 0.1% 까지 감소하는 것을 알 수 있었다.

[0067] 따라서, 바람직하게는, 산화티타늄 쉘의 두께는 1~15 nm 일 때가 물분해 효율이 가장 우수하다.

[0069] 이하, 본 발명에서 사용되는 작업전극인 산화아연-산화티타늄 코어쉘 나노와이어의 제조공정에 대하여 보다 구체적으로 설명한다.

[0071] 본 발명에 따른 장치에서 실리콘 기판에 탄소필름을 코팅시키는 제 1공정을 실시하고, 동시에 촉매 역할을 하는 탄소필름이 코팅된 실리콘 기판에 잘 배열된 산화아연 나노와이어를 성장시키는 제 2공정을 실시한다. 본 발명에서는 상기와 같은 제 1공정과 제 2공정을 하나의 시스템에서 실행함으로써, 공정을 단순화시킬 수 있고 비용을 크게 절감할 수 있는 것이다.

[0073] <제 1공정>

[0074] 도 5 및 도 6에 도시된 바와 같이, 세라믹튜브(3)의 내부에 탄소가루(11)와 실리콘 기판(13)이 담긴 알루미나 보트(10)을 위치시킨다. 상기 탄소가루(11)는 상기 실리콘 기판(13)에 탄소필름을 증착시키기 위한 소스물질의 역할을 한다.

[0075] 이후에, 상기 질량 유량 제어기(1)를 통해서 이송가스로서 질소가스를 1 LPM(liter per minute: 체류시간 184 ms)의 유량으로 유동시키고, 퍼니스(4)의 온도를 1,100 ℃ 이상으로 가열한다.

[0076] 그러면, 이송가스인 질소가스가 탄소가루(11)와 실리콘 기판(13)까지 이송하고, 세라믹튜브(3) 내부의 고온으로 인해 탄소가루(11)로부터 탄소 증기가 발생하게 되며, 이러한 상태가 1시간 정도 지속되면 상기 실리콘 기판(13)에 탄소 필름이 고르게 코팅된다.

[0078] <제 2공정>

[0079] 잘 배열된 산화아연 나노와이어를 얻기 위해서, 상기 탄소필름이 코팅된 실리콘 기판(23)과 소스물질인 아연 막대(21)를 알루미나 보트(10)에 담아서 상기 세라믹튜브(3)의 내부에 위치시킨다.

[0080] 상기 질량 유량 제어기(1)를 통해서 이송가스로서 아르곤과 산소의 혼합가스를 0.6 LPM(liter per minute: 체류

시간 307 ms)의 유량으로 유동시키고, 퍼니스(4)의 온도를 700 ℃ 이상의 온도로 가열한다.

[0081] 그러면, 아연막대(21)는 고온에서 아연 증기를 만들고, 상기 아연 증기는 이송가스인 아르곤과 산소의 혼합가스를 만나서 산화아연 나노와이어를 상기 실리콘 기판(23) 상에 성장시키게 된다.

[0083] 본 발명에서 산화아연 나노와이어는 화학 기상 증착 방법을 사용한다. 상기 화학 기상 증착 방법은 대기 중에서 제조함으로 30초 내외의 짧은 시간에 제조할 수 있다.

[0084] 또한, 본 발명에서 상기 화학 기상 증착 방법은 촉매제공과 산화아연 나노와이어 제조에 동일한 장치를 사용함으로 공정의 단순화와 비용절감을 기대할 수 있다.

[0085] 상기 화학 기상 증착 방법은 제조시의 온도를 550~750 ℃로 조절함으로써 산화아연 나노와이어의 지름, 길이 및 밀도 등을 조절할 수 있다.

[0086] 상기 화학 기상 증착 방법에서 제조시의 온도가 550 ℃에서 50 ℃간격으로 증가시킬 경우, 100 nm 크기의 산화아연 나노 입자(particle)로부터 밀도가 높은 산화아연 나노와이어 어레이로 형상이 점차 변화하게 된다. 이를 통해서, 상기 탄소필름이 코팅된 실리콘 기판 상에서 산화아연 나노와이어가 형성될 수 있는 것이다.

[0087] 즉, 세라믹 튜브 내의 온도가 550 ℃ 이하일 경우에는 산화아연 나노와이어가 형성되지 않는 문제점이 있고, 750 ℃ 이상일 경우에는 산화아연 나노와이어의 생성 효율이 낮은 문제점이 있다.

[0089] 또한, 이송가스인 아르곤과 산소의 혼합가스 유량을 0.4~1 LPM으로 조절함으로써 산화아연 나노와이어의 배열도 및 밀도를 조절할 수 있다. 즉, 이송가스의 유량을 0.4~1 LPM으로 조절하면, 산화아연 증기가 세라믹 튜브 내부에서 머무르는 체류시간을 조절할 수 있다.

[0090] 본 발명에서 이송가스의 유량을 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 1 LPM으로 설정하였을 때 체류시간은 각각 461, 369, 307, 263, 184 ms이고, 체류시간이 짧아질수록 산화아연 나노와이어의 길이는 길어지지만 배열도가 흐트러지는 경향을 보였다.

[0091] 즉, 이송가스의 유량이 0.4 LPM 이하일 경우에는 산화아연 나노와이어의 형성이 어렵고, 유량이 1 LPM 이상일 경우에는 나노와이어의 배열도가 흐트러지는 문제점이 있다.

[0093] 도 8을 참조하면, 본 발명은 불활성기체인 이송가스의 유량을 제어하기 위한 질량유량 제어기(51)와 제어박스(52)를 포함한다. 상기 제어박스에서 사용하고자 하는 이송가스의 유량을 설정하면 상기 질량유량제어기(51)에서 전기적 신호를 가하여 이송가스의 유량을 제어하게 된다.

[0094] 상기 질량유량 제어기(51)의 후단에는 버블러(53)가 설치되어 있어서, 상기 질량유량 제어기(51)에서 제어된 이송가스가 상기 버블러(53)으로 공급된다. 상기 버블러(53)에는 소스물질인 TTIP(titanium tetraisopropoxide)가 충진되어 있다.

[0095] 상기 버블러(53)는 그 후방으로 코어튜브(56)에 연결되어 있고, 상기 버블러(53)과 상기 코어튜브(56)를 연결하는 튜브의 외부에는 히팅시스템(55)이 설치되어 있다.

[0096] 상기 히팅시스템(55)은 상기 TTIP가 이송가스와 함께 이송될 때, 응축되는 것을 방지하기 위한 것이다. 이때, 상기 히팅시스템(55)의 온도는 약 60℃인 것이 바람직하다.

[0097] 또한, 상기 코어튜브(56)의 입구측에는 희석가스를 공급하기 위한 공급튜브가 상기 버블러(53)로부터 TTIP를 공급하는 튜브와 합체되도록 구성되어 있어서, 상기 TTIP와 희석가스가 상기 코어튜브(56)에서 함께 혼합될 수 있도록 한다. 상기 희석가스는 TTIP 증기의 농도를 낮추는 역할을 함과 동시에 최종적으로 튜브 퍼니스 내부로 공급되는 전체 TTIP 유량을 조절하는 역할을 한다. 상기 희석가스는 희석가스 공급부(54)로부터 공급된다.

[0098] 이때, 상기 코어튜브(56)의 외주면에도 히팅테이프가 장착되어서 TTIP와 희석가스가 혼합될 때, 응축되지 않도록 하는 것이 바람직하다.

[0099] 상기 코어튜브(56)로부터 상기 세라믹튜브(57)로 이송된 이송가스, 희석가스 및 TTIP의 혼합가스는 고온으로 가열되어서 TTIP가 분해되면서 산화티타늄 가스를 생성하게 된다.

[0100] 이때, 상기 세라믹튜브(57)을 고온으로 가열하는 장치는 튜브퍼니스(58)로서 온도설정에 의해 사용자가 원하는 일정온도까지 상승시킬 수 있는 것이다.

[0102] <제 3공정>

[0103] 상기 세라믹튜브(57)의 내부에 상기 제 1공정 및 제 2공정에서 제조된 산화아연 나노와이어 기판을 위치시키고, 튜브퍼니스(58)을 450℃로 설정한 후 가열한다. 일정시간이 지나면 상기 세라믹튜브(57)의 내부온도가 450℃까지 상승하게 된다.

[0104] 이후에, 상기 질량유량 제어기(51)를 통해 이송가스를 0.5LPM(liter per minute)으로 설정하여 상기 버블러(53)로 이송시킨다. 상기 버블러(53)에는 TTIP를 충진시키고, 이송가스를 공급하면 TTIP 가스가 이송가스와 함께 상기 버블러(53)로부터 토출되어 상기 히팅시스템(55)를 거쳐서 상기 코어튜브(56)으로 이동한다. 이때 상기 희석가스 공급부(54)로부터 공급된 희석가스도 상기 코어튜브(56)으로 이송되어, 상기 코어튜브(56)에서 상기 TTIP가스와 희석가스가 혼합된다. 상기 희석가스는 6.45 LPM으로 공급되는 것이 바람직하다.

[0105] 상기 코어튜브(56)에서 혼합된 TTIP와 희석가스는 세라믹 튜브(57)의 내부로 공급되어서 상기 기판 상의 산화아연 나노와이어 표면 위에 산화티타늄을 쉘 형태로 일정 두께로 코팅할 수 있는 것이다.

[0106] 이때 TTIP를 공급하는 시간을 조절하면 코팅되는 산화티타늄 쉘의 두께를 조절할 수 있다.

[0107] TTIP를 공급한 후 15분 동안은 산화아연 나노와이어의 표면에 1~2 nm 크기의 산화티타늄 파티클이 발생하고, 15분 이후부터 약 1nm/분의 속도로 코팅된다. 약 30분 동안 코팅할 경우 15 nm, 1시간 동안 코팅할 경우 약 50 nm의 산화티타늄이 코팅된 산화아연-산화티타늄 코어쉘 나노와이어를 얻을 수 있다.

[0109] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

부호의 설명

[0110] 51: 질량유량 제어기 52: 제어박스

53: 버블러 54: 희석가스 공급부

55: 히팅시스템 56: 코어튜브

57: 세라믹튜브 58: 튜브 퍼니스

101: 작업전극 102: 기준전극

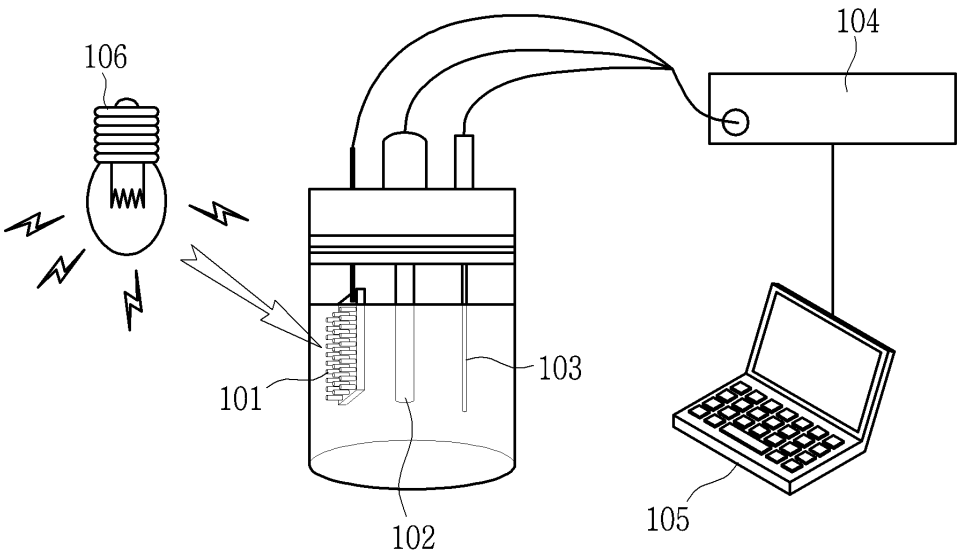
103: 상대전극 104: 전위가변기

105: 컴퓨터 106: 태양광발생장치

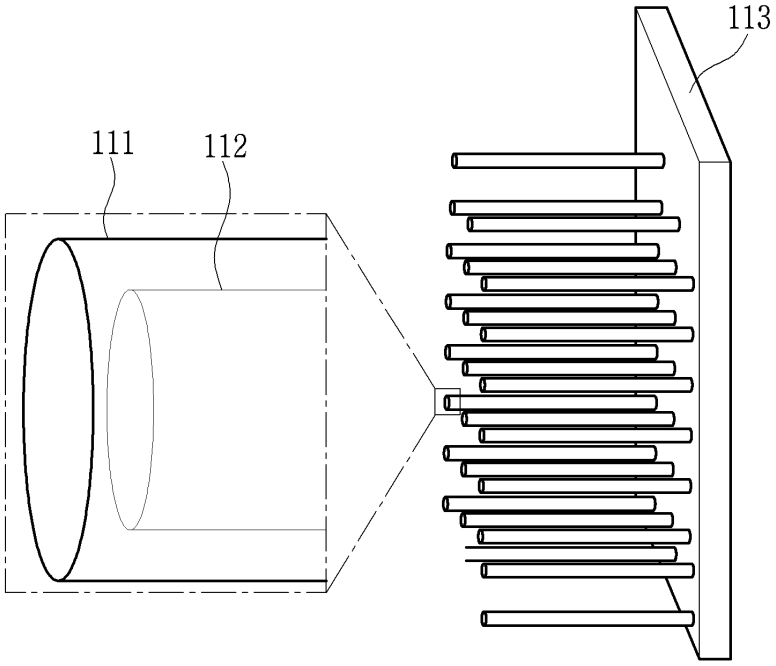
107: 전해질

도면

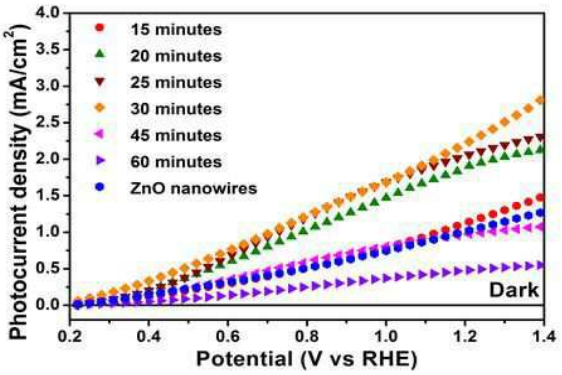
도면1



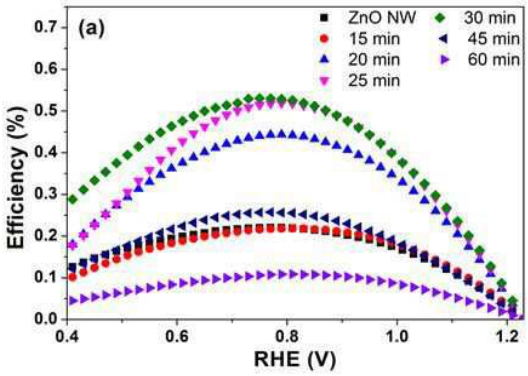
도면2



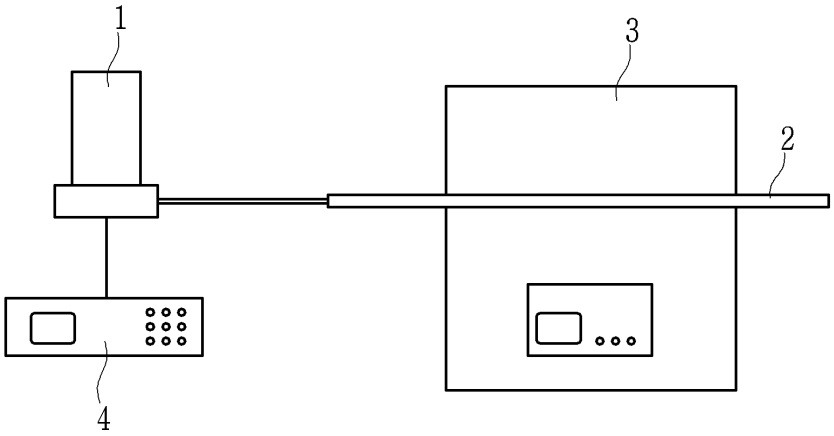
도면3


15 minutes
20 minutes
25 minutes
30 minutes
45 minutes
60 minutes
ZnO nanowires
Dark
Photocurrent density (mA/cm²)
Potential (V vs RHE)

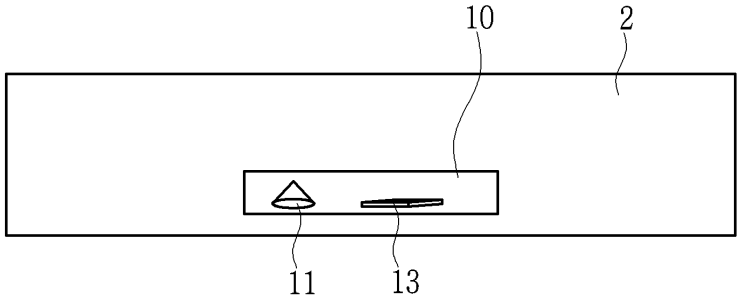
도면4


(a)
ZnO NW
15 min
20 min
25 min
30 min
45 min
60 min
Efficiency (%)
RHE (V)

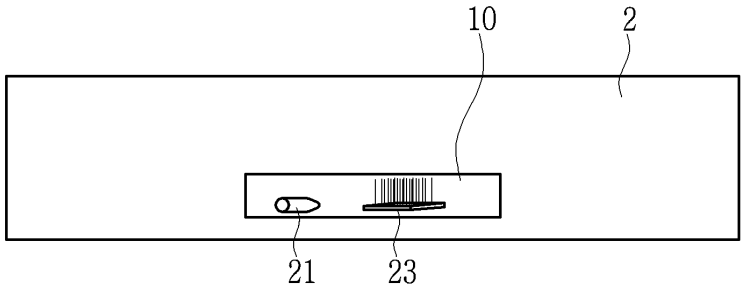
도면5


1
2
3
4

도면6



도면7



도면8

