



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

C09C 1/36 (2006.01)

C09C 1/40 (2006.01)

C09C 3/06 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0127265

(43) 공개일자 2006년12월11일

(21) 출원번호 10-2006-7021851

(22) 출원일자 2006년10월20일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2006년10월20일

(86) 국제출원번호 PCT/US2005/009589

(87) 국제공개번호 WO 2005/095526

국제출원일자 2005년03월23일

국제공개일자 2005년10월13일

(30) 우선권주장 10/806,698 2004년03월23일 미국(US)

(71) 출원인 알타이어나노 인코포레이티드
미국, 네바다 89502, 레노, 204 에디슨 웨이

(72) 발명자 프로차즈카, 안
미국 89503 네바다주 레노 아파트 4 벨 스트리트 91
스피틀러, 티모시, 말콤
미국 89408 네바다주 펀리 레이첼 스트리트 102

(74) 대리인 주성민
김영

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) T i O 2 및 다른 세라믹 물질 입자의 표면 개질 방법

(57) 요약

본 발명은 (a) TiO_2 등의 기재 물질상에 인산티타늄 박층을 형성하는 단계, (b) 그 후 강염기로 처리하는 단계 및 (c) 단계 b의 생성물을 세척하는 단계를 포함하는 세라믹 물질의 표면 개질된 입자의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

- a. 기재 물질상에 인산티타늄 박층을 형성하는 단계;
 - b. 그 후 강염기로 처리하는 단계;
 - c. 단계 b의 생성물을 세척하는 단계;
 - d. 세척된 생성물을 강산과 접촉시키는 단계; 및
 - e. 그 후 생성물을 세척하여 기재 물질상에 산화티타늄 수화물의 젤라틴층을 형성하는 단계
- 를 포함하는, 표면-개질 세라믹 물질의 제조 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 세척 후 생성물을 건조하는 단계를 추가로 포함하는 제조 방법.

청구항 3.

제2항에 있어서, 건조된 생성물을 하소시키는 단계를 추가로 포함하는 제조 방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 생성물을 도펀트로 처리하는 단계를 추가로 포함하는 제조 방법.

청구항 5.

제1항에 있어서, 건조된 생성물을 도펀트로 처리하고 그 뒤 건조하는 순차적 단계를 추가로 포함하는 제조 방법.

청구항 6.

제5항에 있어서, 건조된 생성물을 하소시키는 단계를 추가로 포함하는 제조 방법.

청구항 7.

제1항에 있어서, 기재 물질이 이산화티타늄인 제조 방법.

청구항 8.

제1항에 있어서, 기재 물질이 세라믹 금속 산화물, 세라믹 혼합 산화물, 혼합 금속 산화물 또는 그의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것인 제조 방법.

청구항 9.

제8항에 있어서, 세라믹 금속 산화물이 TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 및 그의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것인 제조 방법.

청구항 10.

제5항에 있어서, 도펀트가 강산 및 강염기에 내성인 귀금속인 제조 방법.

청구항 11.

제9항에 있어서, 세라믹 금속 산화물이 20 내지 100 nm 크기의 나노형 입자로 이루어진 것인 제조 방법.

청구항 12.

제1항에 있어서, 강염기가 KOH인 제조 방법.

청구항 13.

제1항에 있어서, 강산이 HCl인 제조 방법.

청구항 14.

제4항에 있어서, 도펀트가 콜로이드성 금속, 콜로이드성 착물, 유기 화합물, 무기염 및 그의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것인 제조 방법.

청구항 15.

제1항에 있어서,

- a. 표면을 수용성 유기 또는 무기 화합물로 포화시키는 단계;
- b. 그 후 건조하는 단계; 및
- c. 하소시키는 단계

를 추가로 포함하는 제조 방법.

청구항 16.

제1항에 있어서,

- a. 표면을 콜로이드성 물질로 포화시키는 단계;
- b. 그 후 건조하는 단계; 및

c. 하소시키는 단계

를 추가로 포함하는 제조 방법.

청구항 17.

제14항에 있어서, 도펀트가 콜로이드성 금속이고, 최종 생성물이 금속 산화물 표면 박층을 갖는 것인 제조 방법.

명세서

기술분야

본 발명은 이산화티타늄 및 세라믹 물질의 표면 개질 입자의 제조 방법, 그 방법의 일부, 및 그 방법의 생성물에 관한 것이다. 표면은 무기 화합물 층을 제공함으로써 개질된다. 무기 화합물 층은 유기 화합물 또는 무기 화합물로부터 선택된 도펀트로 추가 처리될 수 있다. 본 방법은 이산화티타늄 입자 또는 세라믹 물질이 100 nm 미만의 크기를 갖는 경우 특히 효과적이다. 이러한 입자는 나노형 입자로 지칭된다.

입자의 코팅 또는 표면 개질은 특별한 성질을 부여하는 데 종종 유용하다. 종종 표면 개질을 거치는 미립자 생성물의 예로는 아나타제(anatase) 형태의 TiO_2 가 있다. 아나타제 TiO_2 는 상당히 광촉매작용적이다. 이러한 광촉매작용적 효과는 예를 들면 유기 오염 물질의 제거에는 바람직할 수 있으나, 그것이 유기 기재 또는 지지체의 분해를 유발하는 경우에는 바람직하지 않을 것이다. 표면 개질에 의해 광촉매작용 활성화 및 다른 표면 특성의 조절이 가능하게 될 것이다.

배경기술

세라믹 입자에 표면 개질을 적용하고 그들에게 특별한 성질을 부여하는 다수의 상이한 방법이 존재한다. 예를 들면, 미국 특허번호 제6,440,383호는 초미세 TiO_2 입자의 제조 방법을 개시한다. 상기 방법은 생성되는 TiO_2 입자의 성질을 조정하기 위한 첨가제의 사용을 기술한다. 이들 첨가제는 TiO_2 입자상의 표면 개질로서 나타날 수 있다. 예를 들면, 인산 또는 인산염 첨가제가 사용되는 경우 피로인산티타늄 또는 다른 인산염 화합물 코팅을 수반하는 입자가 얻어진다.

TiO_2 상의 다중층 코팅에 관한 방법 또한 제안되어 있다. 예를 들면, 미국특허번호 제6,291,067호는 인산칼슘의 다공층 및 음이온성 표면 활성화제로 입자를 코팅하는 방법을 개시한다. 그 결과는 입자가 놓여지는 지지체를 보호하면서도 유기 물질의 분해에 대해 여전히 양호한 광촉매작용 활성을 나타내는 생성물이다. 현존하는 다른 방법은 이산화티타늄 안료를 인산알루미늄과 반응시키거나(미국특허번호 제5,785,748호) 실리카(또는 지르코니아)의 연속층 및 인산층 사이에 알루미늄을 첨가(미국특허번호 제6,342,099호)하는 단계를 수반한다.

현재 미국특허번호 제6,440,383호에 기술된 방법에 따라 제조되는 TiO_2 를 출발 물질로 하여, 조정 가능한 성질을 갖는 새로운 생성물이 수득될 수 있음이 알려져 있다. 별법으로, 유사한 TiO_2 또는 다른 세라믹 물질이 출발 물질로 사용될 수 있다. 하기 명세서 및 특허청구범위에서 사용되는 용어 세라믹 물질은, 산소와 조합한 1종 이상의 금속을 포함하는 단단하고, 부서지기 쉬우며, 열 및 부식에 내성인 화합물을 지칭하며, 그의 제조는 소성(firing) 또는 하소(calcination) 단계를 수반한다. 이 출발 화합물은 유기 화합물 및 무기 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 도펀트와 함께, 일련의 표면 개질 단계를 거칠 수 있다.

미국특허번호 제6,440,383호에 기술된 방법에 따르면, 초미세 TiO_2 는 첨가제로 도입되는 인산과 함께 제조된다. 공급 용액 중의 인산염의 첨가는 하소 단계 중 용액 중에서 나노아나타제 입자 표면상에 매우 얇은 인산티타늄 박층을 형성한다.

미국특허번호 제6,440,383호에 따라 생성되는 TiO_2 는 본 발명에 따르는 방법에서 출발 물질로 사용될 수 있다. 이 TiO_2 출발 물질은 습식 제분 단계 후 수성 슬러리 중에 분산된다. 슬러리의 pH는 KOH 등의 강산의 첨가로 증가한다. 강산은 인

산티타늄 표면층과 반응하여 수용성 티타네이트로 구성되는 구조로 변환된다. KOH의 경우, 층은 대략 K_2TiO_3 의 조성을 가질 것이다. 수용성 인산 이온(인산칼슘)이 용액 내로 이동한다. 표면에 K_2TiO_3 층을 수반하는, 본 방법의 이 단계에서의 입자는 건조 및 하소될 수 있다.

K_2TiO_3 층을 수반하는 TiO_2 입자는 칼륨 티타네이트를 분해할 수 있는 HCl 또는 다른 강산을 첨가하여 산성화될 수 있다. 이 경우에는 KCl 등의 수용성 칼륨염이 용액 중으로 되돌아 이동하며, TiO_2 입자 표면은 대략 $Ti(OH)_4$ 의 화학식을 갖는 젤라틴 수화물로 변환된다. 본 방법의 이 단계에서의 생성물은 건조되어 높은 표면적의 산화티타늄으로 사용될 수 있다. 별법으로, 건조된 생성물은 추가로 하소되어 아나타제 형태의 결정형 TiO_2 를 제조할 수 있다. 하소 생성물은 활성층, 바람직하게는 금속층에 의해 추가로 차폐될 수 있다.

본 발명의 방법은 입자가 나노형일 때 특히 효과적인데, 그것은 더 작은 입자가 비교적 더 넓은 표면적을 가지며, 즉 표면에 위치한 분자수가 총 분자수에 비해 더 많아, 어떠한 표면 효과든지 강화될 것이기 때문이다.

본 발명의 또 다른 측면을 따르면, 산화 및 세척 후 생성물은 TiO_2 입자상의 외부 겔에 부착되는 도펀트로 추가 처리될 수 있다. 도펀트는 무기 화합물 및 유기 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다. 무기 화합물은 금속, 콜로이드성 금속 및 금속염으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다. 금속은 Ag, Au, Cu, Zn, Pt, Sn, W, V, Y 및 Mn으로부터 선택될 수 있다. 금속이 Ag, Au, Cu, Zn 또는 Pt인 경우 금속은 바람직하게는 콜로이드성 형태 내로, 또는 용해된 금속염으로서 첨가된다. 도펀트가 콜로이드성 금속인 경우, 생성물은 건조된 후 서서히 하소되어 아나타제 입자상에 금속/아나타제 층을 형성한다. 도펀트가 Sn, W, V, Y 또는 Mn 등의 열적으로 불안정한 금속염인 경우, 생성물은 하소되어 TiO_2 입자상에 산화물의 단단한 껍질을 형성할 수 있다.

적합한 유기 화합물은 카르복실산, 카르복실산염 및 알콜을 포함하나 이에 한정되지 않는 수용성 유기 화합물을 포함한다.

상기 방법은 미국특허번호 제6,440,383호에 기술된 방법에 따라 제조된 TiO_2 의 사용을 계획한 것이었으나, 임의의 방법에 의해 제조되고 인산티타늄으로 개질된 TiO_2 기체가 사용될 수 있다. 산화알루미늄, 산화지르코늄 또는 이와 유사한 강산 및 강염기에 내성인 세라믹 화합물 등 다른 화합물의 입자 또한 인산티타늄 침착 및 상기 기술된 추가 단계의 기재 물질로 사용될 수 있다.

발명의 상세한 설명

도 1로 돌아가면, 본 발명에 따른 일실시태양의 일반적인 개략 과정 흐름도가 도시되어 있다. 특히 도 2를 보면, 도 1에 일반적으로 도시된 방법의 초기 부분이 도시되어 있다. 기재의 편의를 위하여, 본 방법은 표면 개질된 TiO_2 입자의 제조에 관해 기술될 것이다. 그러나, 본 방법은 인산티타늄 또는 피로인산티타늄층으로 코팅된 알루미늄 또는 지르코니아 입자 등의 세라믹 물질을 출발 물질로 하는 것을 포함할 수도 있음을 이해해야 할 것이다.

표면상에 인산염층 또는 피로인산염층을 수반하는 TiO_2 입자는 하나 이상의 단계에서 임의의 적합한 방법을 통해 제조될 수 있다. 인산염층 또는 피로인산염층을 수반하는 TiO_2 입자를 제조하는 한 적합한 방법은 미국특허번호 제6,440,383호에 기술되어 있으며, 여기서 화학적 첨가제는 인산 또는 인산염이고, 그의 적절한 부분이 본원에 참조로 포함되어 있다. 이 방법에 의해 제조되는 피로인산티타늄층은 2 nm 두께 이하이다. 만일 더 두꺼운 층을 제조하는 것을 시도한다면, 그 층은 TiO_2 기재로부터 분리될 것이다. 이 물질은 기재 물질로 간주될 것이다.

기재 물질은 KOH, LiOH, NaOH, CsOH 및 RbOH, 또는 TiO_2 와의 반응을 통해 수불용성 티타네이트 및 가용 형태의 인산염을 생산하는 임의의 수산화물 등의 강염기 용매 중에 침지하는 추가 표면 개질을 거친다.

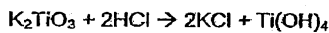
도시적 목적을 위해서, 만일 염기가 KOH라면, 반응은 하기 형태인 것으로 여겨진다.



TiO₂ 기재 물질상의 인산염층은 TiO₂ 입자의 표면상에서 강염기의 인산염으로 치환된다. 세라믹 산화물상의 강염기의 작용에 의해 형성되는 이러한 화합물은 일반적으로 젤라틴성인 것으로 알려져 있다. 만일 인산티타늄 또는 피로인산티타늄이 표면상에 먼저 침착된다면, 강염기를 사용한 이와 같은 처리는 알루미늄이나 또는 지르코니아 등의 다른 코어 물질(core material)에 적용될 수 있다.

젤라틴성 티타네이트층을 수반하는 입자는, 물 또는, 젤라틴층이 녹을 수 있으며 약 80℃ 내지 약 250℃의 온도에서 건조되어 알칼리 금속 티타네이트로 표면 개질된 TiO₂ 코어(core)를 생성하는 극성 용매로 세척될 수 있다. 건조 단계의 생성물은 약 250℃ 내지 약 1000℃의 온도에서 하소될 수 있다. 하소에 의한 생성물은 표면상의 고밀도 티타네이트층이다.

이제 도 3으로 돌아가면, 도 1에 도시된 일반적인 방법의 추가 단계가 도시되어 있다. 염기에 의한 생성물의 처리는 염산 등 강산 처리를 추가로 거칠 수 있다. 강산은 강염기의 티타네이트 층을 공격하여, 수화된 수산화티타늄의 젤라틴층을 남긴다. K⁺/HCl의 경우의 반응식은 다음과 같이 기술될 수 있다.



KCl이 물 또는 극성 용매로 씻겨 나간 뒤, 1 내지 20 nm 두께의 티타늄 수화물층이 입자상에 형성된다. 이 단계의 생성물은 약 80℃ 내지 약 150℃ 사이의 온도에서 건조되어 건조 티타늄 수화물을 생성할 수 있다. 건조 생성물은 약 300℃ 내지 약 800℃ 사이의 온도에서 추가로 하소될 수 있다. 하소는 수화물을 무수 TiO₂ 결정으로 변환시킬 것이다. 수화용 물을 제거함으로써, 하소 과정은 수화된 티타늄의 젤라틴층을 축소 및 경화시킨다.

별법으로, KCl이 씻겨진 뒤, 물 또는 극성 용매와 함께 티타늄 수화물을 그 표면에 갖는 입자는 표면 개질 과정인 다음 단계에 중간체로 사용될 수도 있다.

도 4로 돌아가면, 표면 개질 과정의 추가의 가능한 단계가 도시되어 있다. 중간체는 바람직하게는 건조 또는 하소 없이, 도펀트로 처리된다. 도펀트는 전형적으로는 기재 표면상의 젤층을 투과할 수 있는 수용성 화합물이다. 가능한 도펀트는 유기 화합물, 무기 화합물 및 콜로이드의 3개 범주로 구분될 수 있다. 예를 들면, 도펀트는 수용성 유기 화합물, 무기염, 특히 금속염, 또는 콜로이드성 금속 또는 착물일 수 있다.

가능한 유기 화합물은 예를 들면 수용성 아미노산, 글리세린 및 실렌일 수 있다. 가능한 무기 화합물은 금속염, 또는 임의의 물 또는 SnCl₄, BaNO₃ 및 AlCl₃ 등의 산-가용성 염이다. 가능한 콜로이드는 Ag 및 Pt 등의 금속, 또는 콜로이드성 착물을 포함한다. 용액 중의 도펀트의 농도를 조절함으로써, 표면층 중의 도펀트의 최종 농도 및 층 두께를 조절할 수 있다.

도핑된 물질은 최종 생성물로서 사용될 수도 있고, 도 5a에 도시되는 것과 같이 추가로 건조 및 가공될 수도 있다. 도 5a로 돌아가면, 건조 티타늄 수화물 중에 고정된 도펀트는 조절된 분위기 하에서 건조 및 하소에 의해 다른 화합물로 전환된다. 표면 도핑에 사용되는 제한된 열적 안정성을 갖는 화합물은, 하소에 의해 분해될 수 있고 다른 화합물로 전환될 수 있다. 표면 개질 과정에 사용되는 금속의 산화물은 편리하게 수득될 수 있다. 환원 조건 하에서 하소하여, 표면 개질층을 금속층으로 전환하는 것 또한 가능하다.

건조는 도펀트를 함유하는 젤층의 축소를 유발한다. 많은 생성물이 이 단계로부터 유래된다. 예를 들면, Ti 수화물은 콜로이드성 금속, 금속염, 유기 화합물 또는 착물 화합물로 코팅될 수 있다.

생성물은 추가로 하소되어, 일반적으로 아나타제상의 건조 염 표면 개질 또는 입자 표면상에 산화된 염층을 형성할 수 있다. 몇몇 염, 예컨대 금속 질산화물, 염화물, 초산화물 및 황화물은, 아나타제 상전환점 미만의 온도에서 분해되므로, 이 목적으로 사용될 수 있다. 도 5b는 산화지르코늄층에 의해 표면 개질된 나노아나타제 입자의 최종 생성물의 주사전자현미경 사진을 도시한다.

표면 개질된 시료의 분석

하기 방법이 표면 개질된 생성물을 분석하는데 사용되었다.

4-CP 광분해

TiO₂ 표면 개질된 시료의 광촉매작용 활성을 결정하기 위하여, 광촉매(1g/L)의 탄산화된 수성 현탁액 60 mL 중 0.1 mM 4-클로로페놀(4-CP)의 소멸과 관련된 동역학을 시간의 함수로 모니터링하였다. 장치는 (강철 실린더의) 내부 벽을 차폐하는 알루미늄 포일을 수반하는 강철 실린더의 중앙에 위치한 두 개의 동축 수정 튜브로 이루어진다. 내부 수정 튜브(직경 24 mm, 길이 300 mm)를 측정 대상 현탁액(60 ml)로 채우고, 자석을 이용하여 교반하였다. 냉각용 증류수를 내부 및 외부 수정 튜브 사이에 순환시켜 20℃의 일정 온도를 유지하였다. 단색성 UV 광원($\lambda=365$ nm)은 유리 필터 전구 내에 폐쇄된 중간 압력 수은 램프(RVU, 125 W, 테슬라 홀레소비치(Tesla Holesovice), 체코 공화국)이다. 장치를 페리옥살레이트 광량측정기(ferrioxalate actinometry)로 보정하여, 조사되는(irradiated) 용액의 50 내지 70 mL 부피로 들어가는 평균 광도(light intensity)를 $I_0=4.9 \times 10^{-5}$ 아인슈타인(Einstein) $L^{-1}s^{-1}$ 로 정하였다. 조사되는(irradiated) 현탁액(0.5 mL)에의 탐침을 적절한 시간에 취하였다. 액체 크로마토그래피(HPLC)로 분석하기 전, 필터 408(다공성 0.45 μm)를 수반하는 밀리포어 주사기 어댑터(Millipore syringe adapter)(직경 13 mm)를 통한 여과를 행하여 고체 광촉매(용해된 분자종의 흡수 부분을 함께 수반하는)를 제거하였다.

자외선/가시광선/근적외선 확산 반사율(reflectance) (UV/가시/근IR)

UV/가시/근IR 확산 반사율 스펙트럼을 적분구(integrating sphere)를 장착한 퍼킨-엘머 광도계 람다 19(Perkin-Elmer Spectrophotometer Lambda 19)를 이용하여 2500 내지 250 nm에서 측정하였다. 분말 및 그의 35% 수성 현탁액을 1 cm 분광 셀에 넣고, BaSO₄ 판을 표준으로 그에 대해 스캔하였다. 정량적 평가를 위하여, 측정된 반사율 값 대 파장을 쿠벨카-몽크 유닛(Kubelka-Munk unit) 대 파수(wavenumber) 좌표로 변환하였다. 슈스터-쿠벨카-몽크(Schuster-Kubelka-Munk) 이론은 흡수(K) 대 산란(S) 비율 계수를 $K/S = (1 - R_{\infty})^2 / 2 R_{\infty}$ 로 나타내며, 여기서 R_{∞} 는 시료 및 표준(BaSO₄)으로부터 반사된 총 광도의 비로서 측정되는 반사율이다. 액체 크로마토그래피 실험은 L-6200 인텔리전트 펌프, L-3000 포토 다이오드 어레이 검출기 및 D-2500 크로마토-적분기를 수반하는 머크(Merck) 기기상에서 수행하였다. 이동상으로 메탄올/물(2:3; v/v)을, LiChrosphere 100 RP-18(5 μm)로 채워진 머크 컬럼 LiChroCART 125-4을 사용하고, 주입 루프는 20 μm 이며, 유속은 1 mL 분⁻¹이고, 검출 파장 280 nm를 적용하였다.

전기화학적 시험

상응하는 표면 개질된 물질로부터 제조된 순수 TiO₂ 필름 전극을 1M LiN(CF₃SO₂)₂ 전해질 용액 중의 순환전압전류법으로 시험하였다. Li⁺ 함유 용액 중의 암(dark)전기화학이 나노결정성 아나타제로부터의 전극의 구조 및 형태(morphology)를 분석하는 데 유용한 도구이며, 전기화학적으로 감응성인 물질의 자취량을 결정할 수 있다. 전기화학적 측정은 GPES-4 소프트웨어로 제어되는 오토랩 (Autolab) Pgstat-20(에코케미(Ecochemie))를 사용하여 단일구획 셀 내에서 수행하였다. 기준전극 및 보조전극으로 Li 금속을 사용하였으므로, 전위는 Li/Li⁺ (1M) 기준전극에 대한 것이다. 모든 순환전압전류법 실험에서, 제1전위 훑기(potential sweep)의 방향은 (1) 평형 전위 (2) 하부 꼭지점 전위 (3) 상부 꼭지점 전위였다. LiN(CF₃SO₂)₂(플루오라드 HQ 115, 3M사 제조)는 130℃/1 mPa에서 건조하였다. 에틸렌 카르보네이트(EC) 및 1,2-디메톡시에탄(DME)를 4A 분자체(유니온 카바이드(Union Carbide)사) 상에서 건조하였다. 전해질 용액, 1M LiN(CF₃SO₂)₂ + EC/DME (질량비 1/1)은 칼-피셔(Karl Fischer) 적정(메트로움(Metrohm) 684 쿨로미터(coulometer))에 의해 결정된 바, 10 내지 15 ppm H₂O를 함유하였다. 모든 작동은 글로브 박스 내에서 행하였다.

태양전지 및 광전기화학적 측정

표면 처리된 아나타제로부터 제조된 감광성 전극을 태양전지 내로 조립하였다. 시험 셀은 반사 Pt 보조 전극을 수반하는 박층 샌드위치형 태양전지이다. 후자의 것은 진공 스퍼터링에 의해 SnO₂(F) 도전성 유리상에 침착된, 2 μm 두께의 Pt 거울이다. 보조 전극을 도전성 유리 시트에 의해 지지되는, 염료 코팅된 TiO₂ 필름의 상부에 직접 놓았다. 두 전극 모두 함께 단단히 단속하였다. 전해질의 박층을 모세관 힘으로 전극간 공간 내로 끌어당겼다. 모든 시험에서는 동일한 전해질인 감마-3을 사용하였다. 전해질 감마-3은 γ -부티로락톤 매질 중의 I⁻/I₃⁻ 산화환원 쌍(redox couple)에 기반한 것이다.

염료 코팅된 TiO₂ 필름을 도전성 유리 지지체를 통해 조명하였다. 광원은 시험 셀 표면에 1000 W/m²의 광력을 부여하기 위해 집중되는 450 W 제논 램프이다. 램프의 스펙트럼 출력은 쇼트(Schott) KG-5 태양광 필터의 도움을 받아 350 내지

750 nm의 파장 영역 중에서 조화시켰다. 이는 모의 태양광과 실제 태양광 사이의 부조화를 2% 미만까지 감소시켰다. 상이한 강도를 중립 철망 감쇄기(neutral wire mesh attenuator)를 사용하여 조절하였다. 기본 셀 특성을 10% 태양과 동등한 것, 50% 태양과 동등한 것 및 100% 태양과 동등한 것 등 3개의 상이한 광도에서 측정하였다. 인가 전위 및 셀 전류를 키슬리 모델 2400 디지털 소스 미터 (Keithley model 2400 digital source meter)를 사용하여 측정하였다. 이들 조건 하에서의 전류-전위 특성을, 셀을 외부에서 바이어스 시키고, 생성된 광전류를 측정하여 결정하였다. 태양에너지 변환 효율 η 는 다음과 같이 정의된다.

$$\text{화학식 1} \\ \eta = J_{pmax} \cdot U_{pmax} / P_L$$

J_{pmax} 는 광전류밀도(A/m²(투영 전극면적)로 표시)이고, U_{pmax} 는 셀 전압이며, P_L 은 광도(W/m²로 표시)이다. P_L 은 입사 광력이고, 윈도우의 전면에서 결정되며, 윈도우, 전해질 용액 및 전극에서의 흡수 및 반사 손실을 보정하지 않은 것이다. J_{pmax} 및 U_{pmax} 의 실제 값은 그의 곱 $J_{pmax} \cdot U_{pmax}$ (셀 출력)가 최대일 때 셀의 전류-전위 특성으로부터 결정된다. 상기와 같이 정의되는 최대 출력에 대한, 최대 전류밀도(단락(short circuit) 전류밀도, J_{sc})과 최대 셀 전압(개회로 전압, U_{oc})의 곱의 비는 셀의 필 계수(fill factor)인 f 를 제공한다.

$$\text{화학식 2} \\ f = J_{pmax} \cdot U_{pmax} / J_{sc} \cdot U_{oc}$$

유사한 데이터-획득 루틴을 단색광을 이용한 입사 광자-대-전류 전환 효율(IPCE, incident photon-to-current conversion efficiency)의 측정에 사용하였다. 300 W 제논 램프의 광을 고처리 단색광분광계를 통해 태양전지에 집중시켜 시험하였다.

대체로, 모든 물질은 우연한 실험 오차를 피하고 측정의 재현성을 점검하기 위해 여러 차례의 광전기화학적 시험을 거쳤다. 각 개별 제작 시행에서는 성질(층 두께, 질량, 다공성 등)이 동일한 10개의 전극을 제공하였다. 한 배치로부터의 이들 전극에 대한 일련의 병렬적 측정에서의 표준 2차 오류(quadratic error)는 7% 이하였다.

광전기화학적 시험을 완료한 뒤, 태양전지를 해체하고, 광전극을 아세토니트릴로 주의깊게 세척하고 공기 중에서 건조시켰다. 상기 전극을 (1) 알파-스텝 프로파일로미터(alpha-step profilometer)를 이용한 층 두께 점검 (2) 흡수된 염료 N-719의 양 측정의 두 추가 시험을 거쳤다. 흡수된 N-719는 다음과 같이 결정하였다.

감광성 전극을 인산염 완충 용액(pH 7) 3.00 mL 내에 담그고 용액을 약 5분간 교반하여 N-719의 완충용액 내로의 탈착을 완료하였다. 생성되는 N-719 용액을 1.00 cm 수정 광학 셀(헬마(Hellma)) 내에서 분광학적으로 분석하였다. N-719의 농도를 하기 소멸 계수(M⁻¹cm⁻¹로 표시)를 사용하여 계산하였다.

53 000 (λ = 308 nm); 12 700 (λ = 372 nm); 13 600 (λ = 500 nm)

소멸 계수는 N-719의 깨끗한 표준 10⁻⁵ M 용액을 사용하여 결정하였다. 용액을 순수 고체 N-719 1.55 mg을 인산염 완충 용액 125 mL에 용해하여 제조하였다. (시험 및 N-719의 참조 용액이 일련의 각 분광학적 측정 전에 바로 제조되는 것을 추천한다. 그 이유는 광학 밀도는 장기 보존시 안정적이지 않기 때문이다. N-719의 10⁻⁵ M 용액을 상온에서 27일간 보관한 후, 28%의 감소가 발견되었다.)

염료의 표면 차폐성 Γ_d 를 각 물질에 제공되는 BET 표면적을 사용하여 결정하였다. 별법으로, 표면 차폐성은 N-719 1 분자당 상대 영역으로 표시되었다(A_M). Γ_d 와 A_M 값 모두 두 간략화를 가정한다. (1) N₂ 분자(BET 측정에서)에 의해 "노출"되는 표면적은 N-719 분자에 의해 "노출"되는 표면적과 동일하나, 후자가 더 넓어 N-719 분자는 매우 좁은 공극을 뚫지 못하는 것으로 간주된다. (2) 분말 전구체의 BET 면적은 전극의 물리적 면적과 동일하며, 즉 나노분말의 소결에 의해 유발되는 표면적의 손실은 무시된다. 후자의 보정은 특히 작은 나노결정에서 고려되어야 하는데, 만일 47 내지 404 m²/g를 갖는 나노결정성 TiO₂ 분말이 전극층 내로 소결되는 경우 약 15 내지 37%의 표면적 손실이 있다는 것이 알려졌다. 명백하게, 상기 근사치는 Γ_d 의 낮은 추정치이며 A_M 의 높은 추정치이다.

분석 결과

도 7은 상이한 표면 처리된 물질들간의 광촉매작용적 반응의 대비를 나타낸다. 아나타제 코어는 모든 시료에서 동일하나, 표면은 상이한 화합물들로 처리되었다. 시료 S1은 인산티타늄 또는 피로인산티타늄의 박층으로 코팅된 TiO_2 아나타제이다. 이 물질은 다른 시료에 상응하는 표면 개질의 기초 역할을 하였다. 시료 S2는 표면 개질하지 않은 티타늄 수화물이다. 시료 S3, S4 및 S5는 SnO_2 , BaSO_4 및 BaTiO_3 로 각각 표면 개질한 TiO_2 시료들이다. S6은 참조용 순수 나노-아나타제 표준이다.

기재 표면상에 몇 나노미터인 박막으로 존재하는 물질의 화학식을 결정하는 것은 어렵다. XRD를 사용하여 가능한 상분리를 결정하였으나, 이것이 입자 표면상의 초박층의 화학 조성을 식별하기에 좋은 분석 방법은 아니다. 이들 물질의 몇몇 화학 조성을 순환전압전류법으로 전기화학적으로 분석하여 결정하였다.

도 8a 및 8b는 나노아나타제 기재가 리튬 티타네이트로 표면 개질되기 전과 후의 나노아나타제 기재 물질의 전압전류 그래프를 나타낸다. 그래프상에 화합물 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 에 상응하는 명확한 전기화학적 감응이 있다.

도 9a 내지 9e는 유의적인 전기화학적 감응을 나타내지 않는 화합물을 사용한 표면 개질을 나타낸다.

도 10a 내지 10d는 4개의 표면 처리된 물질의 입사 광자 대 전류 전환 효율 측정치를 나타낸다. 이들 물질 각각의 그래펠 셀 구성 중의 성능은 매우 다양하며, 이는 생성물의 전체 성질에 있어서의 개질된 표면의 영향을 강조하는 것이다.

하기 실시예는 도시를 위한 의도이나, 본 발명 또는 청구범위를 제한하려는 의도는 아니다.

실시예

기재 물질 제조의 실시예

방법 1

120 g/l의 Ti 및 400 g/l의 Cl을 함유하는 용액을 염산 용액에 염화티타늄을 주입하여 제조하였다. 이 용액에 인산/티타늄 중량비가 0.04가 되도록 하는 양으로 인산을 첨가하였다. 용액을 스프레이 건조기에 2.25 리터/분의 속도로 분무화 디스크를 통해 공급하였다. 천연 가스의 연소로부터 공급되어 공기와 550℃로 희석된 가스를 또한 디스크 주위에 주입하였다. 출구 온도는 250℃이고, 총 가스 유속은 약 800 scfm이었다. 반응기의 폐가스(off gas)는 백 필터(bag filter)로 보내어 TiO_2 생성물을 수집하도록 하였다. 수집된 생성물을 800℃에서 8시간 동안 추가로 하소시키고, 그 후 습식 제분법(wet milling)에 의해 분산시켰다. 제분 공정에 의해 생성된 슬러리를 표면 개질을 위한 아나타제 기재 물질로 사용하였다. 도 6a는 생성물의 주사전자현미경 사진을 나타낸다.

방법 2

Al_2O_3 분말을 인산티타늄 및 HCl용액과 혼합하여 스프레이 건조하였다. 스프레이 건조기의 유동 및 온도 조건은 방법 1의 것과 동일하였다. 스프레이 건조 단계의 생성물을 900℃에서 하소시키고 미세화하였다. 광촉매작용 활성을 상기 기술된 방법으로 결정하였고, 낮은 것으로 나타났다.

방법 3

ZrO_2 분말을 인산티타늄 및 HCl 용액과 혼합하여, 방법 1에 기술된 것과 동일 조건하에서 스프레이 건조하였다. 스프레이 건조 단계의 생성물을 900℃에서 하소시키고 습식 제분법으로 분산시켰다. 이 기재 물질의 광촉매작용 활성은 0에 가까웠다.

실시예 2

실시에 1의 방법 1에서 제조된 나노아나타제 슬러리 생성물을 수산화리튬의 농축 용액과 혼합하고, 물로 철저히 세척한 뒤 150℃에서 건조하였다.

도 8a 및 8b에 도시되듯이, 이 과정에 의해 수득된 새로운 표면의 조성은 순환전압전류법으로 결정되었으며, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 인 것으로 나타났다. 이 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 로 표면 개질된 시료를 상기 기술된 그래펠 셀 구성 중에서 광화학적으로 분석하였다. 아나타제 코어의 반도체적 성질을 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 코팅으로 차폐하였다. 에너지 전환은 도 10b에 도시되듯이 매우 낮았으며, 이는 주로 아나타제 표면상의 비-전도성 리튬 티타네이트층을 통한 전자 전달 때문이다.

실시에 3

실시에 1의 방법 1에서 제조된 나노아나타제 슬러리 생성물을 수산화칼슘 농축 용액과 혼합하고, 물로 철저히 세척한 뒤 150℃에서 건조하고 500℃에서 하소시켰다.

이 과정에 의해 수득된 새로운 표면의 정확한 화학적 조성은 알지 못한다. 대략 화학식 K_2TiO_3 의 칼륨 티타네이트의 딱딱한 껍질이 형성된 것으로 가정된다. 칼륨 표면 개질 시료를 그래펠 셀 구성 중에서 광화학적으로 분석하였다. 도 10c는 나노아나타제의 반도체적 성질이 K_2TiO_3 층에 의해 완전히 차폐됨을 나타낸다.

실시에 4

실시에 1의 방법 1에서 제조된 나노아나타제 생성물을 KOH 중에서 여과하고, 탈이온수로 세척하고, HCl에 침지한 뒤 pH 4 내지 5가 될 때까지 다시 탈이온수로 세척하였다. 그 결과는 150℃에서 건조된 젤라틴성 코팅이었다. 4-CP의 분해 속도는 미처리된 아나타제 TiO_2 에서 관찰된 속도와 비교하여 약 2배만큼 감소하였다(도 7 참조).

실시에 5

실시에 4의 생성물을 추가로 500℃에서 2시간 동안 하소시켰다. 4-CP의 분해 속도는 실시에 4와 비교할 때 증가하였다. 이 표면 처리를 수반한 나노아나타제는 그래펠 셀의 성능을 유의할 만큼 개선시켰다(도 10a 참조). 이 생성물의 전기화학적 작용을 도 9b에 나타내었다(시료 SL28로 명명됨).

실시에 6

실시에 1의 방법 1에 의해 제조된 나노형 아나타제를 KOH 중에서 여과하고, 탈이온수로 세척하고 HCl 용액에 침지한 뒤 pH가 1 내지 2가 될 때까지 다시 탈이온수로 세척하였다. 이렇게 처리한 생성물은 티타늄 수화물로 만들어진 겔형 표면을 갖는다. 이 생성물을 추가로 염화주석으로 도핑하고, 스프레이 건조하고, 800℃에서 하소시켜, 나노형 아나타제로 만들어진 코어의 표면에 SnO_2 의 껍질을 형성하도록 하였다(도 6b 참조).

4-CP의 분해 속도는 이전 실시에와 비교할 때 증가하였으며(도 7의 시료 S3을 시료 S2와 비교), 이 표면 처리는 도 10d에 도시되듯이 그래펠 셀 중에서의 개선된 성능을 나타내었다. 아마도 딱딱한 껍질인 표면 개질로서 존재하는 SnO_2 는 순환전

압전류 그래프에 추가 피크를 만들지 않았다. 그러므로, 이 코팅은 Li^+ 이온이 아나타제 코어의 내외로 이동하는 데 있어 실질적으로 투과성인 것으로 보인다.

실시에 7

실시에 1의 방법 1에 의해 제조된 나노형 아나타제 슬러리 생성물을 고온의 산화바륨 농축 용액과 혼합하고, 철저히 세척하고, 150℃에서 건조한 뒤, 800℃에서 하소시켰다. 이 과정에 의해 수득된 새로운 표면의 정확한 화학적 조성은 알지 못한다. 대략 화학식 BaTiO_3 의 바륨 티타네이트의 딱딱한 껍질이 형성된 것으로 가정된다. 이 시료의 존재 하에서의 4-CP의 반응 속도 상수가 도 7에서 시료 S5로 주어진다. 4-CP의 소멸은 미처리된 아나타제 TiO_2 의 참조 시료에서보다 더 느렸다. 도 11a와 11b를 비교하면, 4-CP의 광분해 중 생성된 중간 생성물의 양이 바륨 티타네이트층의 경우에서 나노아나타제 기재 물질의 경우에서보다 훨씬 작음을 알 수 있을 것이다.

실시예 8

방법 1에 의해 제조된 생성물을 KOH 중에서 여과하고, 탈이온수로 세척하고, HCl 중에 침지한 뒤 pH가 4 내지 5가 될 때까지 탈이온수로 세척하였다. 그 결과는 실시예 4 및 6에서 기술된 티타늄 수화물의 젤라틴성 코팅이다. 이 코팅을 추가로 콜로이드성 백금으로 포화시키고 서서히 건조하였다.

실시예 9

실시예 4에서 기술된 대로 제조된 젤라틴성 표면을 수반하는 세척된 나노아나타제를 어두운 곳에서 아스코르브산으로 추가 포화시킨 뒤 서서히 건조하였다. 건조된 생성물이 일광에 노출된 뒤에는 갈색으로 변하였으며, 이는 유기 화합물이 아나타제 표면상에서 광-산화되었기 때문이다.

실시예 10

실시예 4에서 기술된 대로 제조된 젤라틴성 표면을 수반하는 세척된 나노아나타제를 추가로 KH_2PO_4 수용액 중에서 슬러리화하고 스프레이 건조하였다. 생성된 스프레이 건조기 방출물을 500°C 에서 5시간 동안 하소시켰다. 생성물의 주사전자현미경 사진은 약 10%의 KH_2PO_4 가 아나타제 표면상의 박층으로서 존재함을 나타내었다. 층 두께는 0.5 nm 미만으로 추정되었다.

현재 본 발명의 바람직한 실시태양인 것으로 여겨지는 것들이 기재되어 있으나, 당업자는 본 발명의 취지를 벗어나지 않은 채 변경 및 변형이 이루어질 수 있음을 이해할 것이다. 그러므로, 그러한 모든 변경 및 변형은 본 발명의 진정한 범위 내인 것으로 의도될 것이다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 방법의 일실시태양의 일반적인 개요를 나타낸다.

도 2는 개략화한 본 발명의 방법의 일부를 나타내며, 여기서는 강염기가 아나타제 이산화티타늄상의 피로인산티타늄층과 반응하여 티타네이트를 형성한다.

도 3은 개략화한 본 발명의 방법의 일부를 나타내며, 여기서는 HCl이 도 2에 나타난 단계에서 형성된 티타네이트와 반응한다.

도 4는 개략화한 본 발명의 방법의 일부를 나타내며, 여기서는 도 3에 상응하는 입자상의 코팅이 추가로 도핑 단계를 거친다.

도 5a는 개략화한 본 발명의 방법의 일부를 나타내며, 여기서는 도 4에 상응하는 입자가 추가로 건조 및 하소 단계를 거친다. 도 5b는 산화지르코늄층으로 표면 개질된 나노아나타제 입자의 최종 생성물의 주사전자현미경 사진(scanning electron micrograph)이다.

도 6a 내지 6d는 기재 물질 및 그의 표면 개질에 관한 주사전자현미경 사진이다. 도 6a는 20 nm 나노아나타제 기재이다. 도 6b는 SnO_2 -개질 표면을 수반하는 20 nm 나노아나타제 기재이다. 도 6c는 40 nm 나노아나타제 기재이다. 도 6d는 온도로 표면 개질한 후의 40 nm 나노아나타제 기재이다.

도 7은 본 발명의 방법에 따라 제조된 상이한 표면-처리된 물질이 광촉매작용 활성을 통해 유기물질을 분해하는 데 사용되는 경우의 속도 상수이다.

도 8은 순환전압전류 그래프(cyclic voltamogram)를 나타낸다. 도 8a는 표면 개질 전의 20 nm 나노아나타제 기재의 순환전압전류 그래프를 나타낸다. 도 8b는 유의미한 전기화학적 감응을 나타내는 리튬 티타네이트 표면 개질 후의 20 nm 나노아나타제 기재의 순환전압전류 그래프를 나타낸다.

도 9는 표면 개질 후의 20 nm 나노아나타제 기재의 순환전압전류 그래프를 나타내는데, 이는 주목할 만한 전기화학적 감응을 보이지 않는다. 도 9a는 SnO_2 표면 개질을 수반하는 20 nm 나노아나타제 기재를 나타낸다. 도 9b는 아나타제 표면 개질을 수반하는 20 nm 나노아나타제 기재를 나타낸다. 도 9c는 Al_2O_3 표면 개질을 수반하는 20 nm 나노아나타제 기재를 나타낸다. 도 9d는 Y_2O_3 표면 개질을 수반하는 20 nm 나노아나타제 기재를 나타낸다. 도 9e는 칼륨 티타네이트 표면 개질을 수반하는 20 nm 나노아나타제 기재를 나타낸다.

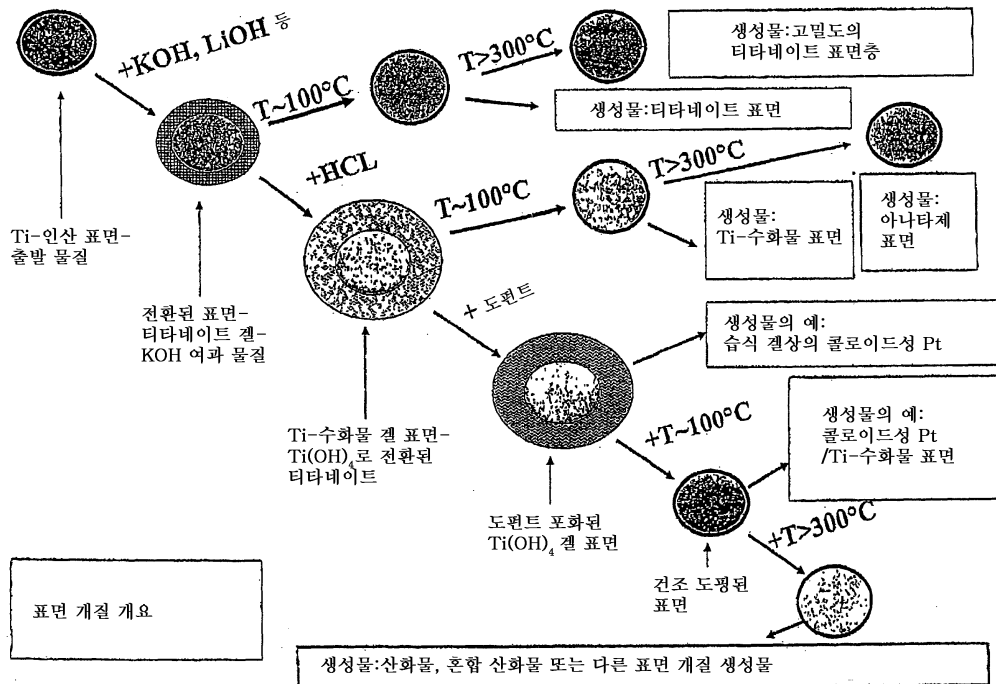
도 10은 그래첼 셀 구성(Graetzel Cell setup)에 사용되는 표면 개질 시료의 광화학적 성능을 나타낸다. 도 10a는 활성화된 아나타제 표면 개질에 관한 것이다. 도 10b는 리튬 티타네이트 표면 개질을 수반하는 20 nm 나노아나타제 기재에 관한 것이다. 도 10c는 칼륨 티타네이트 표면 개질을 수반하는 20 nm 나노아나타제 기재에 관한 것이다. 도 10d는 이산화주석 표면 개질을 수반하는 20 nm 나노아나타제 기재에 관한 것이다.

도 11a는 바륨 티타네이트층으로 개질된 20 nm 나노아나타제상의 4-CP 광분해의 세부 내용을 나타낸다.

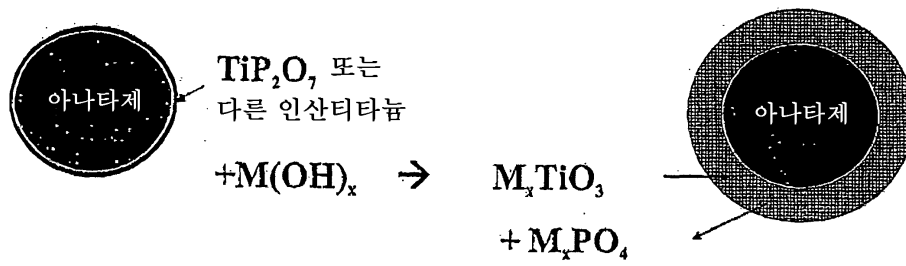
도 11b는 인산염층으로 처리하기 전에 취한, 도 11a에서 나타난 것과 동일한 물질상의 4-CP 광분해의 세부 내용을 나타낸다.

도면

도면1

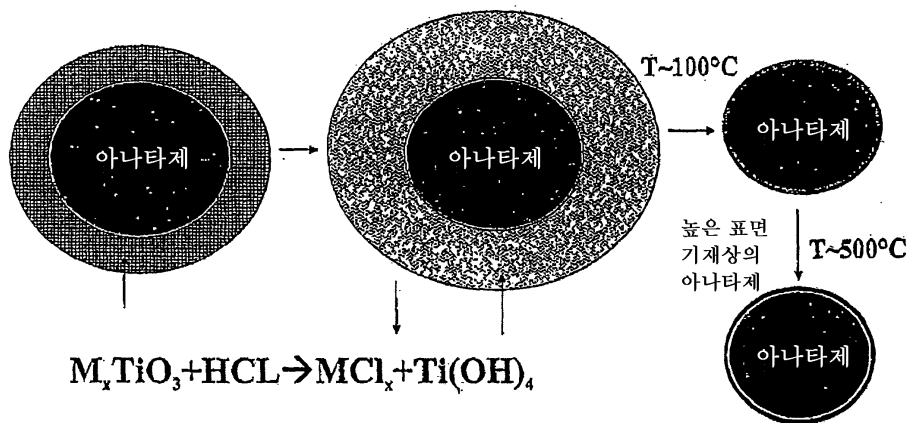


도면2



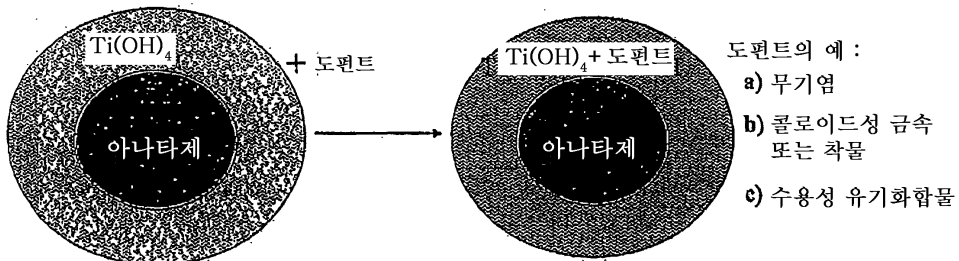
표면 개질 단계 1 - 수성 슬러리 중의 아나타제 나노입자 상에 티타네이트층을 형성하는 단계, M은 알칼리 금속이다.

도면3



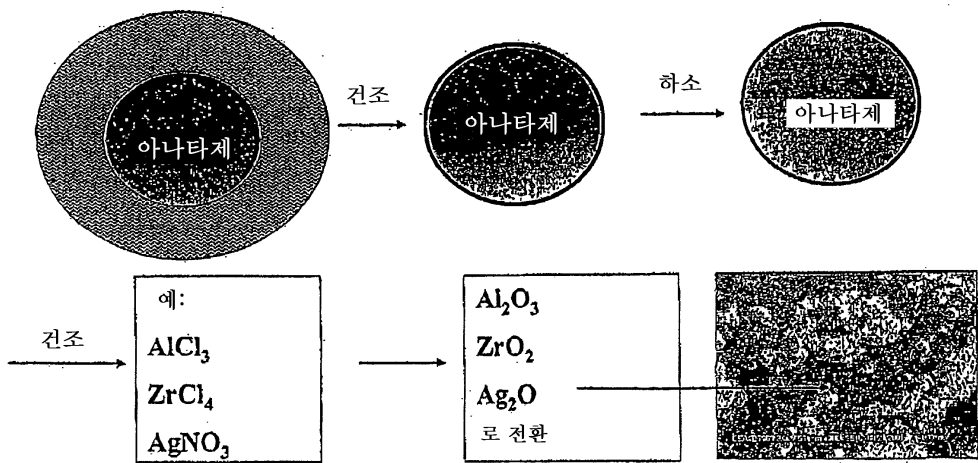
표면 개질 단계 2 : 알칼리 금속 티타네이트층을 Ti-수화물 겔층으로 전환시키고 그 후 하소시키는 단계

도면4



기체상의 겔층의 도핑

도면5a



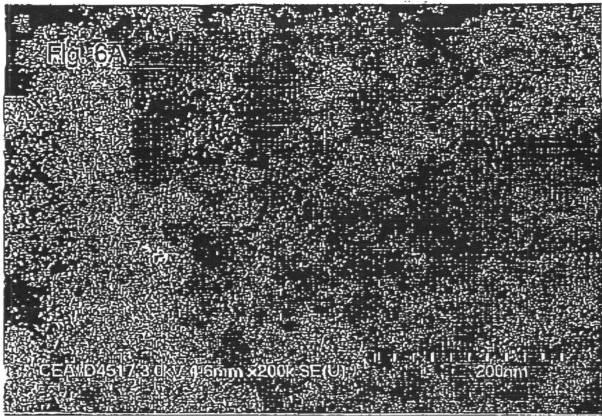
도 5b

도핑된 물질의 건조 단계 및, 하소 단계에서의 도펀트의 전환

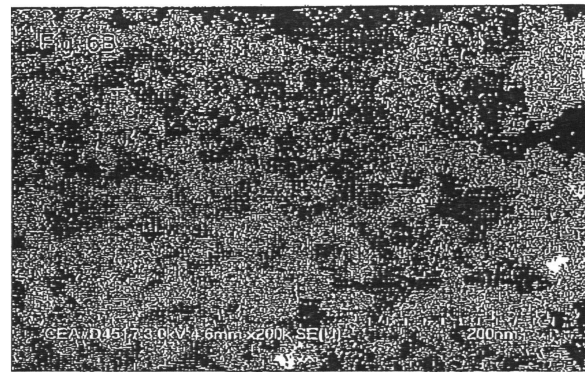
도면5b



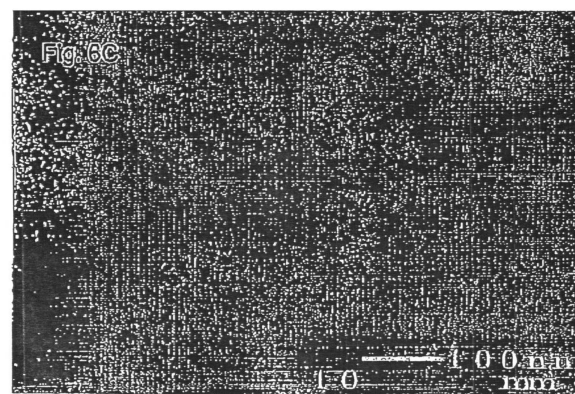
도면6a



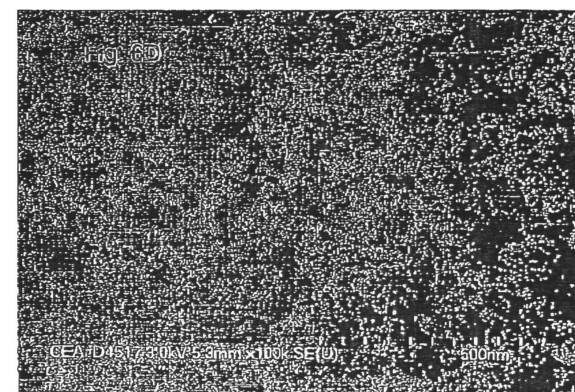
도면6b



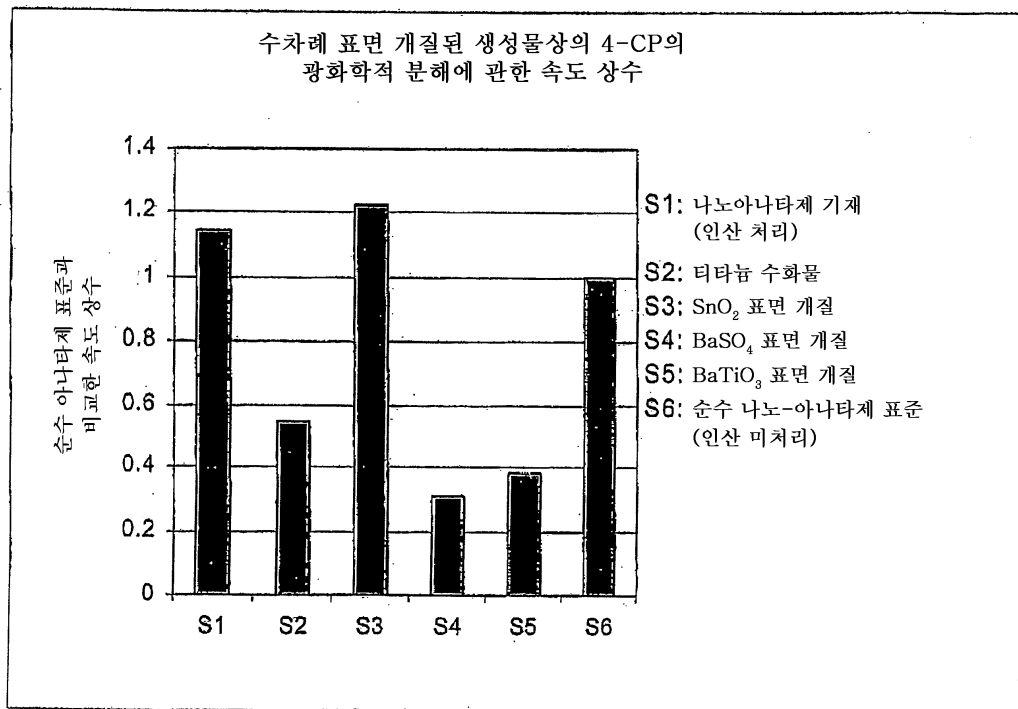
도면6c



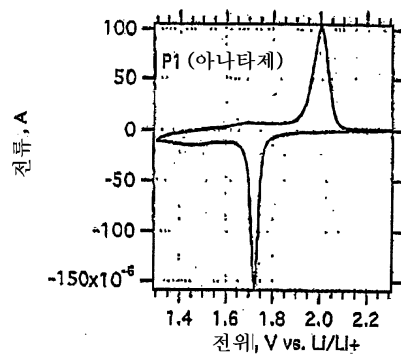
도면6d



도면7

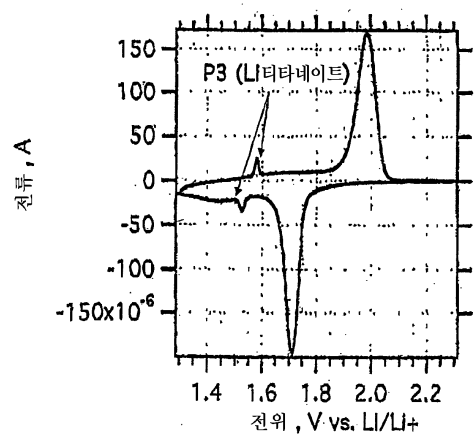


도면8a



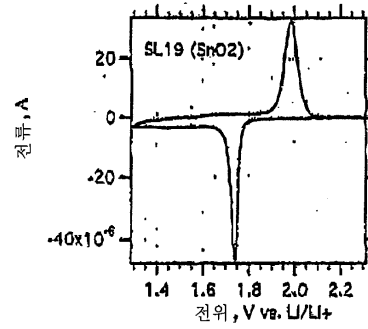
순환 전압 전류법을 이용한 표면 조성의 전기화학적 분석.
유의적인 전기화학적 감응을 수반하는 리튬 티타네이트 표면 개질.

도면8b



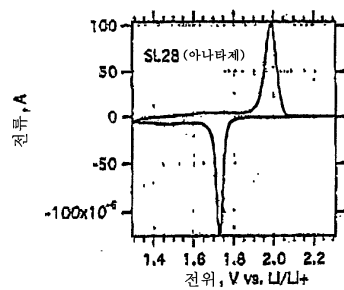
Li-삽입 시험
1M Li(CF₃SO₂)₂ + EC/DME
CV = 0.1 mV/s

도면9a

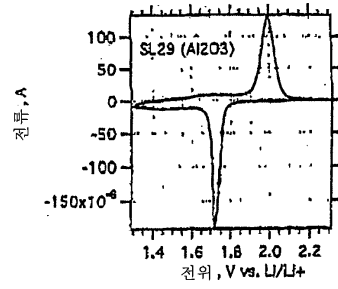


순환 전압 전류법을 이용한
전기화학적 분석. 유의적인
전기화학적 감응을 수반하지
않는 표면 개질

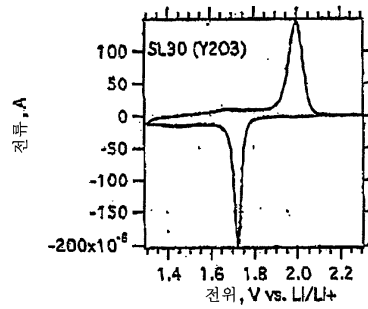
도면9b



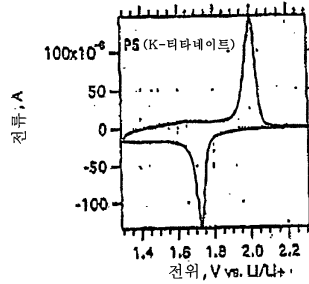
도면9c



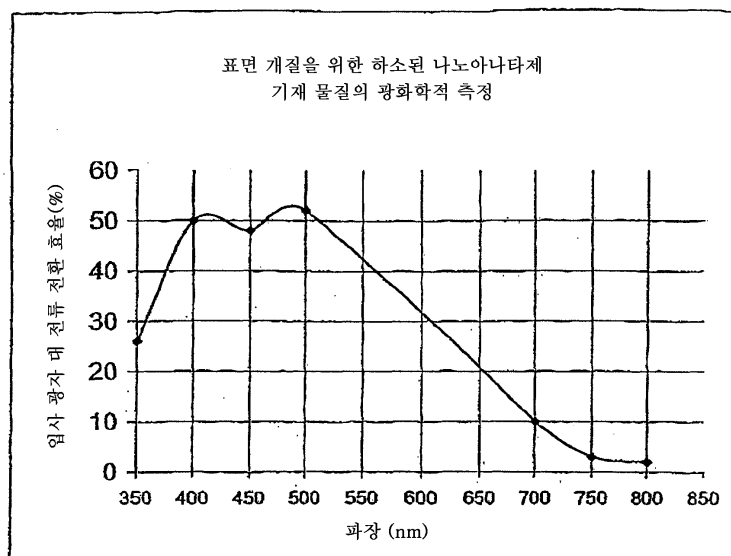
도면9d



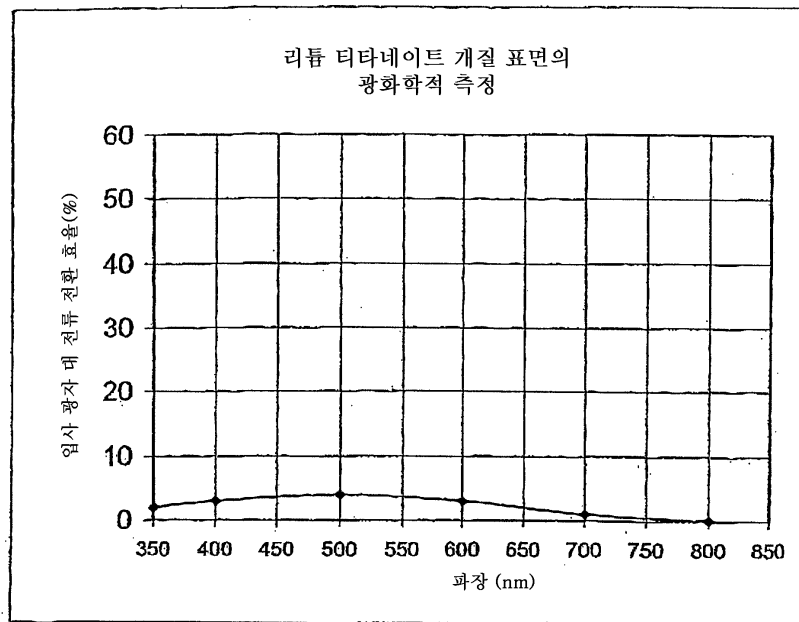
도면9e



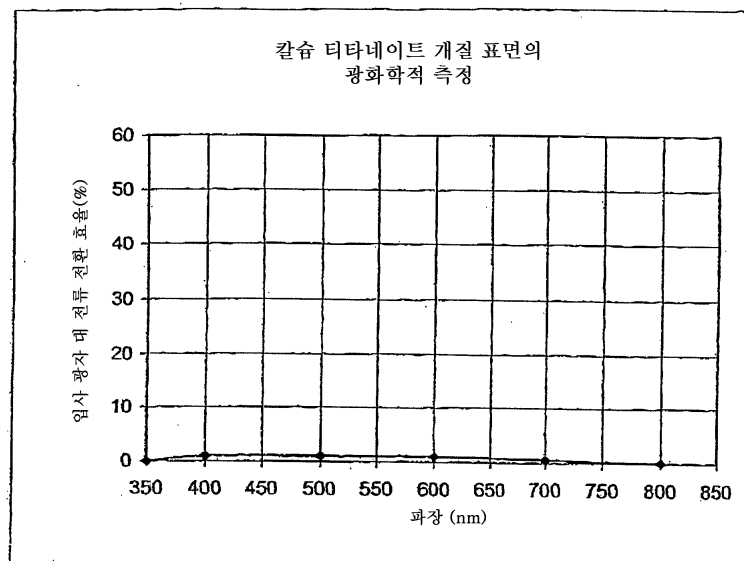
도면10a



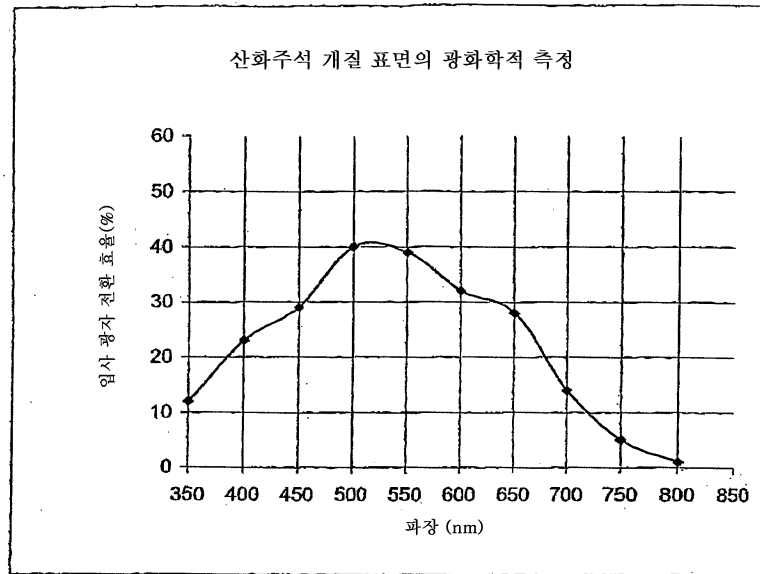
도면10b



도면10c

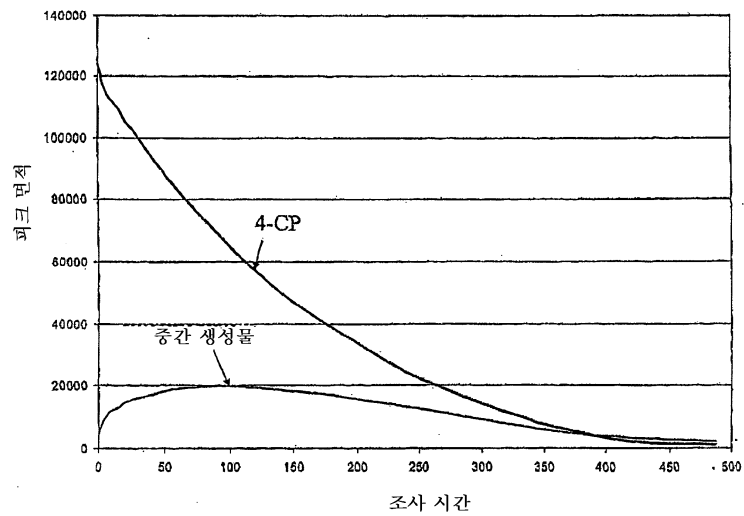


도면10d



도면11a

4-CP의 분해 및 중간 분해 생성물의 형성을 나타내는 바륨 티타네이트 표면층을 수반하는 나노아나타제상의 4-CP의 광분해



도면11b

4-CP의 분해 및 중간 분해 생성물의 형성을 나타내는
나노아나타제 기재 물질상의 4-CP의 광분해

