(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0027837
(43) 공개일자 2018년03월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 23/08 (2006.01) *B01J 21/06* (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01) *C01B 35/02* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01G 23/08 (2013.01)
B01J 21/063 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0114995
(22) 출원일자 2016년09월07일
심사청구일자 2016년09월07일

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
윤경병
서울특별시 종로구 평창3길 26-6 (평창동)
카말, 무하마드 호세인
서울특별시 마포구 백범로 35 포스코 프란치스코관 406
우메, 살민 악딸
서울특별시 마포구 백범로 35 포스코 프란치스코관 406
(74) 대리인
손민

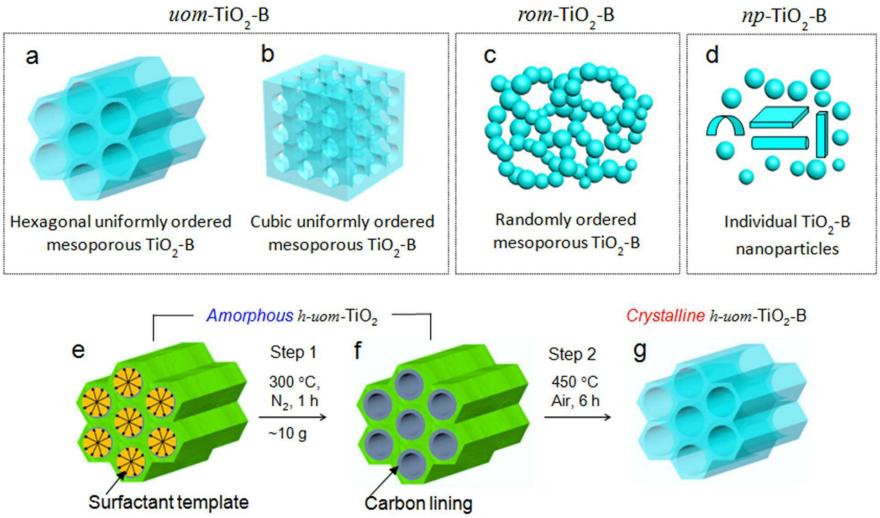
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **균일하게 구조규칙적인 메조동공 TiO2-B 합성 방법 및 이의 광화학적 광촉매 물성**

(57) 요 약

본 발명은 구조규칙적인 메조동공(ordered mesoporous)을 갖는 것이 특징인 TiO_2-B 결정; 구조규칙적인 6방정계 채널들이 형성되어 있으면서 골격(framework)은 결정형 또는 무정형인 것이 특징인 TiO_2-B 구조물; 구조규칙적인 메조동공(ordered mesoporous)을 갖는 결정형 또는 무정형 TiO_2-B 구조물을 제조하는 방법; 및 상기 의 용도에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 35/004 (2013.01)
C01B 35/023 (2013.01)
C01P 2002/02 (2013.01)
C01P 2002/50 (2013.01)
C01P 2004/40 (2013.01)
C01P 2004/42 (2013.01)
C01P 2006/16 (2013.01)
C01P 2006/40 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 201433025
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 (재)한국연구재단
연구사업명 기후변화대응기술개발
연구과제명 나노 입자 조직화, 고성능 분자 분리막 개발 및 디바이스 제작
기 여 율 1/1
주관기관 서강대학교
연구기간 2014.09.30 ~ 2015.09.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

구조규칙적인 메조동공(ordered mesoporous)을 갖는 것이 특징인 TiO_2-B 결정.

청구항 2

제1항에 있어서, 6방정계로 구조규칙적인 메조동공을 갖는 것이 특징인 TiO_2-B 결정.

청구항 3

제1항에 있어서, TiO_2-B은 양이온을 층간삽입할 수 있는 것인 TiO_2-B 결정.

청구항 4

구조규칙적인 6방정계 채널들이 형성되어 있으면서 골격(framework)은 결정형 또는 무정형인 것이 특징인 TiO_2-B 구조물.

청구항 5

제4항에 있어서, 6방정계 채널 내에는 계면활성제 또는 탄화된 탄소가 충진되어 있는 것이 특징인 TiO_2-B 구조물.

청구항 6

제4항에 있어서, 6방정계 채널은 채널크기가 하나의 모드로 된 것이고 골격은 결정형인 것이 특징인, TiO_2-B 구조물.

청구항 7

제4항에 있어서, 6방정계 채널은 채널크기가 두 개의 모드로 된 것이고 골격은 무정형인 것이 특징인, TiO_2-B 구조물.

청구항 8

구조규칙적인 메조동공(ordered mesoporous)을 갖는 결정형 또는 무정형 TiO_2-B 구조물을 제조하는 방법으로서,

Ti 공급원, 메조동공-유도제(mesopore-directing agent), 산 촉매 및 용매를 함유하는 전구체 용액을 준비하는 A 단계;

전구체 용액으로부터 용매를 증발시키는 단계로서, 메조동공-유도제 및 가수분해된 Ti 공급원이 자가 조립을 겪으면서 메조동공-유도제에 의해 티타늄산화물에 구조규칙적인 메조동공이 형성되고, 상기 구조규칙적인 메조동

공에 메조동공-유도제가 충진 및 응집된 티타늄산화물 구조물을 형성하는 B 단계;

상기 구조규칙적인 메조동공에 충진된 메조동공-유도제를 탄화시키는 C 단계; 및

구조규칙적인 메조동공에 채워진 탄화된 응집체들을 제거하는 D 단계를 포함하는, TiO_2-B 구조물의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, TiO_2-B 구조물은 구조규칙적인 6방정계 채널들이 형성되어 있는 것이 특징인, TiO_2-B 구조물의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 전구체 용액 내 메조동공-유도제의 농도 범위는 0.01몰 내지 1몰인 것이 특징인 TiO_2-B 구조물의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서, 메조동공-유도제는 계면활성제인 것이 특징인 TiO_2-B 구조물의 제조방법.

청구항 12

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된, 구조규칙적인 메조동공(ordered mesoporous)을 갖는 TiO_2-B 결정 또는 제4항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된, 구조규칙적인 6방정계 채널들이 형성되어 있으면서 골격(framework)은 결정형 또는 무정형인 TiO_2-B 구조물을 함유한 것이 특징인 전극활성 촉매.

청구항 13

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된, 구조규칙적인 메조동공(ordered mesoporous)을 갖는 TiO_2-B 결정 또는 제4항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된, 구조규칙적인 6방정계 채널들이 형성되어 있으면서 골격(framework)은 결정형 또는 무정형인 TiO_2-B 구조물을 함유한 것이 특징인 광촉매.

청구항 14

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된, 구조규칙적인 메조동공(ordered mesoporous)을 갖는 TiO_2-B 결정 또는 제4항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된, 구조규칙적인 6방정계 채널들이 형성되어 있으면서 골격(framework)은 결정형 또는 무정형인 TiO_2-B 구조물을 함유하는 광촉매 존재하에 물로부터 수소를 제조하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 구조규칙적인 메조동공(ordered mesoporous)을 갖는 것이 특징인 TiO_2-B 결정; 구조규칙적인 6방정계 채널들이 형성되어 있으면서 골격(framework)은 결정형 또는 무정형인 것이 특징인 TiO_2-B 구조물; 구조규칙적

인 메조동공(ordered mesoporous)을 갖는 결정형 또는 무정형 TiO_2-B 구조물을 제조하는 방법; 및 이의 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 다공성 금속 산화물은 에너지 분야의 전극재료로서 사용되어 왔다. 일반적으로 전극재료는 전자 전도성과 이온 전도성이 모두 양호해야 하는데, 일반적인 전극 재료의 경우 이온 전도도가 전자 전도도보다 낮은 특성을 나타낸다. 그러나, 다공성 전극 재료의 경우 입자 내부까지 이온전달이 가능하여 실질적으로 이온 이동 경로를 감소시키는 효과가 있다. 동일한 효과를 나타내는 것으로 나노 재료를 사용하여 다공성 전극 재료와 유사한 효과를 거둘 수 있으나, 입자간 접촉 저항이 높고 전극 제조에 어려움이 있어 그 적용이 어려운 문제점이 있다.

[0004] 한편, TiO_2 는 산업적으로나 학문적으로 가장 널리 사용되는 가장 중요한 금속 산화물 중 하나이다. TiO_2는 네가지 상(phase)이 알려져 있는데, 저온에서 안정한 브루카이트 (brookite) 상, 아나타제 (anatase) 상, 고온에서 안정한 루타일 (rutile) 상이 존재하며 리튬이온 밧데리 물질로서 각광을 받는 TiO_2(B)가 있다. 루타일 상의 결정구조는 아나타제 상의 결정구조에 비해 반응물의 흡착능력이 작으며, 빛에 의해 생성된 전자와 정공의 재결합 속도가 느리기 때문에 아나타제의 결정구조보다 광촉매의 활성이 우수하지 못하다는 단점이 있다.

[0005] 11개의 상이한 상들(phases) 중, TiO2-B는 작은 양이온들을 용이하게 층간삽입할 수 있는 결정성 공간(crystalline voids)을 가지고 있다는 점에서 독특하다. 따라서, TiO2 내 Ti(IV) 가 쉽게 Ti(III)로 환원될 수 있다는 사실과 연결되어, TiO2-B는 가능성 있는 전기 에너지 저장 물질로서 최근 큰 주목을 받고 있다. 또한, 이로인해 TiO2-B는 염료감응 태양전지(dye sensitized solar cells), 수퍼캐패시터(supercapacitors), 및 smart window applications 용 전극 물질로 사용될 수 있다. 또한, 이의 구조적 개방성(structural openness) 때문에, 다른 상들에 비해, 수소 생산 및 염료 분해를 위한 광촉매 활성이 높다. 이러한 측면에서, 지난 25년간 TiO_2-B 를 다양한 형태로 합성하는 방법들을 개발하는데 많은 노력들이 있었다.

[0006] 그러나, 균일하게 구조규칙적인 메조동공 형태(uniformly ordered mesoporous form, 도 1a, 1b)를 제조하는 방법은 개발되지 않았다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] TiO_2-B는 나노입자가 아닌, 구조규칙적인 메조동공 구조를 가진다면, 전기 에너지 저장 물질로서 그리고 광촉매로서 이의 성능은 훨씬 더 높을 수 있다.

[0009] 따라서, 본 발명의 목적은, 바람직하게는 균일하게, 구조규칙적인 메조동공 TiO_2-B (uniformly ordered mesoporous TiO_2-B, *uom*-TiO_2-B)을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 제1양태는 구조규칙적인 메조동공(ordered mesoporous)을 갖는 것이 특징인 TiO_2-B 결정을 제공한다.

[0012] 본 발명의 제2양태는 구조규칙적인 6방정계 채널들이 형성되어 있으면서 골격(framework)은 결정형 또는 무정형인 것이 특징인 TiO_2-B 구조물을 제공한다.

[0013] 본 발명의 제3양태는 구조규칙적인 메조동공(ordered mesoporous)을 갖는 결정형 또는 무정형 TiO_2-B 구조물을 제조하는 방법으로서, Ti 공급원, 메조동공-유도제(mesopore-directing agent), 산 촉매 및 용매를 함유하는 전구체 용액을 준비하는 A 단계; 전구체 용액으로부터 용매를 증발시키는 단계로서, 메조동공-유도제 및 가수분해된 Ti 공급원이 자가 조립을 겪으면서 메조동공-유도제에 의해 티타늄산화물에 구조규칙적인 메조동공이 형성되고, 상기 구조규칙적인 메조동공에 메조동공-유도제가 충진 및 응집된 티타늄산화물 구조물을 형성하는 B 단계;

상기 구조규칙적인 메조동공에 충진된 메조동공-유도제를 탄화시키는 C 단계; 및 구조규칙적인 메조동공에 채워진 탄화된 응집체들을 제거하는 D 단계를 포함하는, TiO_2-B 구조물의 제조방법을 제공한다.

[0014] 본 발명의 제4양태는 제1양태에 따라 구조규칙적인 메조동공(ordered mesoporous)을 갖는 TiO_2-B 결정 또는 제2양태에 따라 구조규칙적인 6방정계 채널들이 형성되어 있으면서 골격(framework)은 결정형 또는 무정형인 TiO_2-B 구조물을 함유한 것이 특징인 전극활성 촉매를 제공한다.

[0015] 본 발명의 제5양태는 제1양태에 따라 구조규칙적인 메조동공(ordered mesoporous)을 갖는 TiO_2-B 결정 또는 제2양태에 따라 구조규칙적인 6방정계 채널들이 형성되어 있으면서 골격(framework)은 결정형 또는 무정형인 TiO_2-B 구조물을 함유한 것이 특징인 광촉매를 제공한다.

[0016] 본 발명의 제6양태는 제1양태에 따라 구조규칙적인 메조동공(ordered mesoporous)을 갖는 TiO_2-B 결정 또는 제2양태에 따라 구조규칙적인 6방정계 채널들이 형성되어 있으면서 골격(framework)은 결정형 또는 무정형인 TiO_2-B 구조물을 함유하는 광촉매 존재하에 물로부터 수소를 제조하는 방법을 제공한다.

[0018] 이하, 본 발명을 자세히 설명한다.

[0019] 본 발명자들은 처음으로 6방정계로 구조규칙적인 *uom*-TiO_2-B (*h-uom*-TiO_2-B)을, 특히 높은 순도 및 큰 스케일(> 10 g)로, 합성하였으며, *h-uom*-TiO_2-B는 메탄올 함유 물(methanolic water)로부터 수소를 제조할 때, 4-클로로페놀 (4-CP) 및 메틸렌 블루(MB)를 분해할 때, 광촉매 역할 수행하는 동안 훨씬 높은 성능을 발휘하고, *h-uom*-TiO_2-B의 밴드 갭 에너지는, 이의 나노입자들과 비교시, 0.36 eV정도 감소한다는 것을 발견하였다. 본 발명은 이에 기초한 것이다.

[0020] 최근까지, 4가지 TiO_2 상들 중 오직 아나타제만이 *uom*-아나타제의 형태로 제조되었으며, 이의 물리화학적 물성이 규명되었다. 이러한 측면에서, 본 발명은 *h-uom*-TiO_2-B 합성 및 이의 물리화학적 물성 규명을 처음으로 제시한다는 점에서 중요하다.

[0021] 본 발명에 따른 TiO_2-B 결정은 6방정계와 같이 구조규칙적인 메조동공(ordered mesoporous)을 갖는 것이 특징이다.

[0022] 또한, 본 발명은 구조규칙적인 6방정계 채널들이 형성되어 있으면서 골격(framework)은 결정형 또는 무정형인 TiO_2-B 구조물을 제공한다. 이때, 6방정계 채널 내에는 계면활성제 또는 탄화된 탄소가 충진 또는 제거되어 있을 수 있다. 또한, 메조동공을 형성하는 골격의 두께는 3 ~ 500 nm 나노스케일일 수 있다.

[0023] 한편, 하기와 같은 이유에서, 본 발명에 따라 균일하게 구조규칙적인 메조동공 형태(uniformly ordered mesoporous form, *uom*-TiO_2-B, 도 1a, 1b)는 전기 에너지 저장 물질 및/또는 광촉매와 같은 적용면에서 무작위적인 구조의 메조동공을 갖는 형태들(randomly ordered mesoporous forms, *rom*-TiO_2-B, 도 1c) 및 개별적인 나노입자들 (individual nanoparticle forms, *np*-TiO_2-B, 도 1d) 보다 훨씬 더 좋은 성능을 발휘할 수 있다: 첫째, *uom*-TiO_2-B 안에서 이온들 및 분자들의 확산 속도는, TiO_2 재료를 관통하는 채널 크기의 균일성으로 인해, 균일하다(균일한 확산 속도). 둘째, 채널 크기 변동으로 인해 이온들 및 분자들의 확산 속도들이 감소하기 때문에, *uom*-TiO_2-B 안에 삽입된 이온들 및 분자들의 확산 속도는 *rom*-TiO_2-B 보다 빠르다(더 빠른 확산 속도). 셋째, 모든 입구 사이트들(entrance sites)로부터 채널의 완전한 개방성(openness)으로 인해, *rom*-TiO_2-B와 달리, *uom*-TiO_2-B 내 모든 사이트들은 삽입되는 이온들 및 분자들에게 허용될 수 있다(완전한 사이트 허용능력). 넷째, TiO_2-B 벽들의 3차원 결정성 상호연결로 인해, *rom*-TiO_2-B 에서 보다 *uom*-TiO_2-B 에서, TiO_2-B의 벽 또는 골격을 따라 캐리어 이동 속도가 더 빠르다(골격에 따라 더 빠른 캐리어 이동). 다섯째, 재료 내에서 벽 또는 골격의 두께가 일정하기 때문에, TiO_2-B 벽 또는 골격의 광학 및 전기적 물성은 *uom*-TiO_2-B 내에서 일정하다(일정한 광학 및 전기적 물성). 여섯째, 균일하게 정렬된 메조동공 아나타제에서 관찰된 바와 같이, *uom*-TiO_2-B의 흡수 시작점(absorption onset)은 *np*-TiO_2-B 보다 적색편이(red-shift)되며, 이는 광원으로 태양을 사용하는 다

양한 광촉매 적용시 *uom*-TiO_2-B의 광촉매 활성을 강화시키는데 도움이 된다(낮은 밴드 갭).

[0024] 본 발명에 따라 구조규칙적인 메조동공(ordered mesoporous)을 갖는 TiO_2-B 은 증착-유도성 자가 조립(evaporation-induced self-assembly, EISA), 그리고 소프트 및 하드 템플레이트 법을 결합한 조립(combined assembly of soft and hard (CASH) template methods)을 채용하여 제조될 수 있다.

[0025] 따라서, 본 발명의 제3양태에 따라 구조규칙적인 메조동공(ordered mesoporous)을 갖는 결정형 또는 무정형 TiO_2-B 구조물을 제조하는 방법은,

[0026] Ti 공급원, 메조동공-유도제(mesopore-directing agent), 산 촉매 및 용매를 함유하는 전구체 용액을 준비하는 A 단계;

[0027] 전구체 용액으로부터 용매를 증발시키는 단계로서, 메조동공-유도제 및 가수분해된 Ti 공급원이 자가 조립을 겪으면서 메조동공-유도제에 의해 티타늄산화물에 구조규칙적인 메조동공이 형성되고, 상기 구조규칙적인 메조동공에 메조동공-유도제가 충진 및 응집된 티타늄산화물 구조물을 형성하는 B 단계;

[0028] 상기 구조규칙적인 메조동공에 충진된 메조동공-유도제를 탄화시키는 C 단계; 및

[0029] 구조규칙적인 메조동공에 채워진 탄화된 응집체들을 제거하는 D 단계를 포함한다.

[0030] A 단계에서 Ti 공급원은 Ti의 산화물, 염화물, 아세트화물, 지방산염, 포스폰산 염, 티올레이트, 및 알콕사이드로 이루어진 군에서 선택될 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 예컨대, Ti 공급원의 비제한적인 예로는 티타늄-(n)부톡시드, 티타늄-(n)에톡시드, 티타늄-(n)이소프로폭시드, 티타늄-(n)프로폭시드, 티타늄테트라이소프로폭사이드 및 $TiCl_4$ 등이 있다.

[0031] 구조 유도제는 특정 결정구조(crystalline structure)의 주형(template) 역할을 하는 물질로서, 구조 유도제의 charge distribution, size 및 geometric shape가 구조 유도 특성(structure directing properties)를 제공한다.

[0032] 메조동공-유도제는 구조 유도제의 일종으로, 중성, 음이온성, 양이온성 계면활성제일 수 있다. 예를 들어, 알킬아민계 또는 암모늄알킬 할라이드계 계면활성제를 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 알킬아민계 또는 암모늄 알킬 할라이드계 계면활성제에 있어서 알킬기는 4~24개의 탄소를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬기일 수 있다. 구체적으로, 상기 암모늄 알킬 할라이드계 계면활성제로서 트리알킬암모늄 알킬 할라이드, 예를 들어, 트리(C1~6알킬)암모늄 C10~30알킬브로마이드를 사용할 수 있으며, 예를 들어, CTAB(세틸 트리메틸암모늄 브로마이드)을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0033] 본 실시예에서는 $HO(CH_2CH_2O)_{20}(CH_2CH(CH_3)O)_{70}(CH_2CH_2O)_{20}H$ (Pluronic P123)를 사용하였으며, Pluronic P123은 중성 계면활성제의 일종이다.

[0034] 전구체 용액 내 메조동공-유도제의 비제한적인 농도 범위는 0.01몰 내지 1몰이며, 0.1몰~0.5몰이 바람직하다.

[0035] 산 촉매는 무기산 또는 유기산 일 수 있으며, 무기산의 비제한적인 예로는 염산, 황산, 인산, 질산, 할로겐화실란, 이의 혼합물이 있으며, 유기산의 비제한적인 예로는 초산, 클로로초산, 쿠엔산, 안식향산, 디메틸말론산(dimethylmalonic acid), 포름산, 프로피온산, 글루타르산(glutaric acid), 글리콜산(glycollic acid), 마레인산, 마론산, 톨루엔술폰산, 옥살산(oxalic acid)), 등이 있다. 산 촉매는 염산, 황산, 인산, 또는 이의 혼합물인 것이 바람직하다.

[0036] 산 촉매는 금속산화물 전구체의 급격한 가수분해 및 축중합 반응 속도를 제어하는 역할을 한다. 또한, 산 촉매의 수소이온(H^+)으로 인한 금속 함유 입자의 응집을 막음으로써 분산성과 점도를 제어할 수 있다.

[0037] 본 발명은 A 단계에서 사용되는 산 촉매 종류 및 혼합비율을 조절하면, 메조동공-유도제에 의해 티타늄산화물에 구조규칙적인 메조동공을 형성시킬 수 있다는 것을 처음으로 발견하였다. 따라서, 메조동공-유도제에 의해 티타늄산화물에 구조규칙적인 메조동공을 형성시킬 수 있는 한, 산 촉매 종류 및 혼합비율은 한정되지 않는다. 산 촉매로 황산과 염산의 혼합물을 사용하는 경우 황산 : 염산= 1 : 0.1 ~ 10 에서 메조동공-유도제에 의해 티타늄산화물에 구조규칙적인 메조동공을 형성시킬 수 있다.

[0038] 용매로는 물 또는 친수성 유기용매가 있다. 친수성 유기용매의 비제한적인 예로는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올(IPA), n-부탄올, 이소부탄올 등의 저급 지방족 알코올류, 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 초산

에틸렌글리콜모노에틸에테르 등의 에틸렌글리콜 유도체, 디에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르 등의 디에틸렌글리콜 유도체, 및 디아세톤알코올 등이 포함된다. 또한, 이들로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다. 더욱이 이들의 친수성 유기용매와 병용하여, 톨루엔, 퀴실렌, 헥산, 헵탄초산에틸, 초산부틸, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 메틸에틸케토옥심 등의 1종 또는 2종 이상의 것을 사용할 수 있다.

[0039] B단계는 전구체 용액으로부터 천천히 용매를 증발시키는 단계로서, 증발에 의해 유도되는 자가 조립(evaporation-induced self-assembly, EISA)이다. EISA 단계 동안, 메조동공-유도제 및 가수분해된 Ti 공급원은 자가 조립을 겪으면서 메조동공-유도제에 의해 무정형 TiO2에 메조동공이 형성되고, 메조동공에 충진된 메조동공-유도제는 응집된다.

[0040] 졸-겔 합성법에 의해서 Ti 산화물 전구체는 낮은 pH에서 천천히 가수분해 반응 및 축중합 반응이 일어난다. 상기 무기물은 숙성 과정을 거친 후 열처리를 통하여 메조동공-유도제 및 잔존물들을 제거하고 결정도를 향상시킬 수 있다.

[0041] B단계의 온도는 사용되는 용매에 따라 상이하나, 25 ~ 40 ℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0042] 반응시간은 0.5시간에서 20일까지 다양하게 변화할 수 있다. 반응시간은 바람직하게는 2시간-15일, 보다 바람직하게는 20 내지 50 시간이다.

[0043] 모든 용매가 증발되었을 때, 추가로 남아있는 고형물을 건조시킬 수 있다.

[0044] C단계는 메조동공에 충진된 메조동공-유도제 응집체들이 기계적으로 더 단단한 탄소 응집체들로 되는 탄화(CBN)되는 단계이다. 탄화는 질소분위기에서 하는 것이 바람직하다.

[0045] 탄화시 열처리 온도는 사용되는 메조동공-유도제에 따라 상이하며, 메조동공-유도체를 탄화시킬 수 있는 한 탄화온도는 특별히 제한되지 않는다.

[0046] C단계의 온도는 200 ~ 700℃일 수 있다.

[0047] 구조규칙적인 메조동공에 채워진 탄화된 응집체들을 제거하는 D 단계는 통상 대기중 또는 산소 존재하에 수행될 수 있으며, 탄화된 메조동공-유도체를 제거할 수 있는 한 반응온도는 특별히 제한되지 않는다.

[0048] 열처리에 의해, 메조동공 내 탄화된 응집체들을 제거하는 경우, Ti 산화물의 결정화도가 더욱 향상될 수 있을 뿐만아니라, Ti 산화물은 소성(calcinations)되어, 더욱 안정된 구조로 될 수 있다.

[0049] 본 발명에 따라 6방정계와 같이 구조규칙적인 메조동공을 갖는 TiO_2-B은 하기와 같은 비제한적인 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0050] 계면활성제인 Pluronic P123 (10 g)가 용해된 에탄올 용액(300 g)에 농축된 황산: 염산 = 1:3인 혼합물(20.5 g)을 첨가하였다. 티타늄 이소프로폭사이드(TIPO, 36 g)를 상기 용액에 첨가하고, 이어서 10시간 동안 격렬히 교반하였다. 형성된 젤은 페트리 접시에 옮겼다. 페트리 접시는 습도 조절된 오븐(50-60%, 40 ℃)에 1~2일간 정치하여, 용매가 천천히 증발되도록 하였으며, 수득된 건조 분말을 12시간 동안 100 ℃ 건조 오븐에 두어 더 건조시켰다(실시예 1 참조). 이러한 EISA 단계 이후, 채널이 P123로 충진된 무정형 6방정계 *uom*-TiO_2 (*h-uom*-TiO_2)(도 1e)을 수득하였다. 무정형 *h-uom*-TiO_2의 small angle X-ray (SAX) 회절 패턴은 2Θ = 0.68 (d = 12.9 nm)에서 회절 피크를 나타내었으며(도 2a), 이는 메조동공의 존재를 뒷받침하는 것이다. 그러나, wide angle X-ray (WAX) 회절 패턴은 2Θ = ~26, ~48, 및 60 에 중심이 있는 특징없는 넓은 피크들(도 2b) 을 나타냈으며, 이는 형성되는 무정형 *h-uom*-TiO_2이 무정형이라는 것을 확인시켜준다. 무정형 *uom*-TiO_2의 투과 전자 현미경 (TEM) 이미지들(도 2c,d)은 채널들이 6방정계로 구조규칙적이고 골격은 무정형이라는 것을 보여준다.

[0051] 계면활성제가 채워진 무정형 *h-uom*-TiO_2을 N_2 흐름 하에 1시간 동안 300 ℃ 에서 소성하여 P123 계면활성제를 탄화시켰다. 이러한 탄화 단계 이후, 채널 벽들을 채우고 있는 무정형 탄소(C)로 인해, 흰색 무정형 *h-uom*-TiO_2가 검은색으로 변했다. C-충진된(C-lined) 무정형 *h-uom*-TiO_2 의 SAX 회절 패턴은 2Θ = 0.76 (d = 11.6 nm) 에서 회절 피크 존재를 보여주는데(도 2e), 이는 무정형의 존재를 의미한다. WAX 회절 패턴은 2Θ = ~26에서의 넓은 약한 피크들과 함께 2Θ = 25.1, 37.5, 48.2, 54.5, 및 63.0° 에서 약한 회절들을 보여주었다. 2Θ = 25.1, 37.5, 54.5, 및 63.0° 에서의 회절들은 결정형 TiO_2-B 의 (110), (401), (020), (113) 및 (313) 평면들에 대응하기 때문에, 탄화 프로세스 동안 계면활성제로 충진된 무정형 h-*uom*-TiO_2 에 있는 TiO_2 벽의 작은 분획

은 이미 TiO_2-B 로 결정화되었다고 결론지을 수 있다. C-충진된 무정형 *h-uom*-TiO_2-B 의 저 배율 TEM 이미지(도 2g)는 6방정계로 구조규칙적인 채널들을 훨씬 더 생생한 대조(contrast)로 보여주고 있으며, 고 배율 TEM 이미지(도 2h)는 TiO_2 벽이 아직도 무정형이라는 것을 보여준다. C-충진된 무정형 *h-uom*-TiO_2을 450 ℃에서 6시간 동안 소성시킨 후, 시료의 SAX 회절 패턴은 2Θ = 0.82 (d = 10.7 nm) 에서 강한 회절 피크를 보여주었으며, 이는 채널들이 소성동안 여전히 잘 보존되어 있다는 것을 의미한다(도 2i). 흥미롭게도, 시료의 WAX 회절 패턴은 2Θ = 14.2, 25.1, 28.5, 33.2, 37.5, 44.0, 48.2, 54.5, 57.5, 62.5, 및 67.5에서 결정형 TiO_2-B의 전형적인 회절 라인들을 보여주는데, 결정형 TiO_2-B의 (001)/(200), (110), (002), (310), (401), (003), (020), (113), (022), (313), (023) 평면들에 대응한다(도 2j). 이러한 결과는 최종 물질이 결정형 *h-uom*-TiO_2-B 라는 것을 보여준다. 저 배율 TEM 이미지(도 2k)는 6방정계로 구조규칙적인 채널들의 생생한 대조를 보여주고, 고 배율 TEM 이미지 (도 21 및 도 9)는 골격도 5nm의 균일한 두께를 갖는 고도로 결정형이라는 것을 보여주었다. 전술한 바와 같이, 도 1j의 회절 라인들은 얇은 골격과 일치되게 상당히 넓으며, (002) 피크 상 Scherrer 식에 기초하여 추정된 골격의 두께는 5.6 nm 이었다. 저 배율 TEM 이미지 (도 2k, 삽입도)의 선택된 영역의 전자 회절은 또한 (001)/(200), (110), (002), (310), 및 (401) 평면들로부터 나온 전자 회절들을 보여준다.

[0052] 제조된 *h-uom*-TiO_2-B 는 장범위로 구조규칙적인(long range ordering) 균일한 메조동공을 가질 뿐만아니라, TiO_2-B 순도가 매우 높다. 사실, 형태들(forms)과 상관없이 고순도의 TiO_2-B 를 생산하는 것은 쉬운 일이 아니었다. 따라서, 기존 문헌들에서 분석한 결과에 따르면, 보고된 TiO_2-B 중 약 70%는 아나타제와 혼합되어 있다. 고순도의 TiO_2-B을 생산하는 공정들은 매우 가치있는 것이다. 사실, 본 발명에 따른 공정에서 초기 젤 내 황산의 첨가량은 *h-uom*-TiO_2-B를 성공적으로 합성하는데 중요한 역할을 한다. 예컨대, 황산이 없거나 50% 미만의 황산을 사용하면 *rom*-아나타제(*rom*-anatase)가 형성된다 (도 11). 50% 이상의 황산을 사용할 때, 오직 소량의 아나타제 나노입자들이 생산된다.

[0053] 결정화 온도 역시 성공적으로 h-*uom*-TiO_2-B 합성하는데 상당한 영향을 준다. 400℃ 보다 500℃에서 결정화할 때 rm-아나타제가 형성되고, 400℃에서 탄소-충진된(lined) houm-TiO_2-B가 형성된다.

[0054] 계면활성제가 충진된 무정형 *h-uom*-TiO_2, C-충진된 무정형 *h-uom*-TiO_2, 및 최종산물인 다결정형 *h-uom*-TiO_2-B 의 흡착-탈착 등온선들은 도 3(좌측도)에 도시되어 있다. 모든 등온선들은 타입 IV N_2 등온선들을 나타내며, 이는 실린더 형태의 메조동공 특성들을 확인하여 주는 것이다. 0.57와 0.75 사이 P/P_o 영역에서의 상대적으로 급격한 모세관 서림(capillary condensation) 단계들은 채널 크기가 일정하다는 것을 보여준다. 특히, 최종 *h-uom*-TiO_2-B의 경우 더좁은 P/P_o 영역에서 발생하는 훨씬 더 급격한 모세관 서림 단계는 채널 크기가 고도로 균일하다는 것을 보여준다. 또한, 최종 *h-uom*-TiO_2-B 에서 전형적인 H1 타입 이력(hystersis) 루프는 균일한 실린더형 채널들이 장범위로 구조규칙적이라는 것을 보여준다. 채널 사이즈는 3 ~ 7 nm 로 다양하다 (도 3, 우측도). 흥미롭게도, 계면활성제가 충진된 무정형 *h-uom*-TiO_2와 C-라인 무정형 *h-uom*-TiO_2는 2개 모드의 채널 시스템들을 가지며, 가장 많은 채널 크기는 3.8 및 4.7 nm인 반면, 최종 결정형 *h-uom*-TiO_2-B 는 하나의 모드로 된 채널 시스템을 가지며 가장 많은 크기는 5.4 nm이다. 또한, 이러한 결과는 무정형 TiO_2 골격이 결정형 TiO_2-B 골격으로 전환할 때 채널 크기가 증가할 뿐만 아니라 균일해진다는 흥미로운 사실을 보여준다. 계면활성제가 충진된 무정형 *h-uom*-TiO_2, C-라인 무정형 *h-uom*-TiO_2 및 결정형 *h-uom*-TiO_2-B 의 표면적은 각각 291, 251 및 233 $m^2 g^{-1}$이다. 따라서, 최종 결정형 *h-uom*-TiO_2-B 의 표면적은 다양한 적용들을 위해 충분히 크다.

[0055] 반도체 나노입자들의 경우, 크기가 증가함에 따라 밴드갭 에너지(E_g) 는 감소한다. 결정형 TiO_2 는 일종의 반도체이기 때문에, 이의 크기- E_g 관계는 반도체의 관계에 따라야 한다. 이러한 관계는 또한, 결정형 TiO_2의 크기를 판단하는 기준으로 사용될 수 있다. 게다가, 결정형 *h-uom*-아나타제의 경우, 전자 흡수 스펙트럼(electronic absorption spectrum)의 시작점(430 nm, 2.88 eV) 은, 아나타제 나노입자들(400 nm, 3.1 eV)과 비교하여, 30 nm (0.22 eV) 만큼 상당히 적색 편이된다. 이러한 현상은 성분인 나노결정들 사이의 결정성 상호 연결에 의해 일어나며, 3차원적으로 확장된 다결정 아나타제를 형성하게 한다. 그 결과, 골격 두께가 겨우 ~5 nm 이지만, *h-uom*-아나타제는 매우 큰 다결정형 아나타제처럼 거동한다. 마찬가지로, TiO_2-B 경우, 비록 골격 두께가 겨우 ~5

nm 이지만, *h-uom*-TiO_2-B 의 전자 흡수 스펙트럼의 시작점(470 nm, 2.64 eV)은 5-7 nm의 TiO_2-B 나노입자들(413 nm, 3.00 eV) 과 비교하여, 57 nm (0.36 eV)정도 적색편이된다(도 4). 그 결과, *h-uom*-TiO_2-B의 전자 흡수 스펙트럼의 시작점은 루타일과 유사해진다. *h-uom*-TiO_2-B 의 원소분석에 따르면, 질소도 탄소도 없으며, 무시할 정도의 소량 황산이 나타나며, 이는 흡수 시작 밴드의 장파장쪽 편이(bathochromic shift) 및 이로 인한 E_g 감소가 이종원소들의 삽입으로부터 발생한 것은 아니라는 것을 의미한다. 이러한 현상은 태양광 또는 가시광선 하에 *h-uom*-TiO_2-B 의 광화학적 적용시 도움이 될 것이다.

[0056] 메탄올 함유 물(methanolic water)로부터 수소를 제조할 때, 4-클로로페놀 (4-CP) 분해 및 메틸렌 블루(MB) 분해할 때, *h-uom*-TiO_2-B, *np*-TiO_2-B, P25 및 아나타제 나노입자들의 표면적 보정된 광화학적 활성들을 비교한 것이 도 5에 도시되어 있다. 이때, 재료들의 본질적인 광촉매 활성들을 비교하기 위해, 표면적 보정된 활성들을 비교하였다. 3가지 경우 모두, 분해될 분자들이 *h-uom*-TiO_2-B의 내부 안으로 들어가야만 하는 사실에도 불구하고, *h-uom*-TiO_2-B는 *np*-TiO_2-B 보다 2배 이상 현저한 활성을 나타내었다. 이러한 결과는 TiO_2-B 나노입자들의 결정성 상호연결이 3차원 다결정형 TiO_2-B로 전환되는 경우 잇점을 증명하는 것이며, 이러한 전환은 또한 광화학적 적용시 전하 분리에 큰 도움이 될 것이다.

[0057] 요컨대, 본 발명은 *uom*-아나타제 합성을 위해 개발된 EISA법 및 CASH법을 결합하여 고순도 및 큰 스케일(> 10 g)로 *h-uom*-TiO_2-B을 성공적으로 최초 합성하였다. 황산의 첨가량이 *h-uom*-TiO_2-B의 성공적인 합성에 중요한 역할을 하였다. 5-nm 두께의 결정형 TiO_2-B 골격이 고도로 확장된 3차원 골격으로 확장되어, 균일한 메조동공 채널들을 가진 큰 다결정형 TiO_2-B 결정들이 형성되는 현상에 의해, *h-uom*-TiO_2-B 의 E_g 은 나노입자들과 비교하여 0.36 eV 만큼 감소한다. 메탄올 함유 물(methanolic water)로부터 수소 제조 시, 4-클로로페놀 (4-CP) 분해 시 및 메틸렌 블루(MB) 분해 시 광촉매 적용 동안, *h-uom*-TiO_2-B는 훨씬 높은 성능을 발휘한다.

발명의 효과

[0059] 본 발명에서 처음으로 6방정계와 같이 구조규칙적인 메조동공을 갖는 TiO_2-B 결정을 제공하였으며, 특히 높은 순도 및 큰 스케일(> 10 g)로 이들을 합성하였다. 또한, 본 발명에 따라 구조규칙적인 메조동공을 갖는 TiO_2-B 결정은, TiO_2-B 나노입자 대비 밴드 갭 에너지가 현저하게 감소하였으며, TiO_2-B 나노입자보다 광촉매 적용면에서의 우수한 성능을 발휘하였다.

도면의 간단한 설명

[0061] 도 1은 TiO_2-B에 대해 가능한 4개의 형태들(a-d) 및 균일하게 6방정계로 구조규칙적인 메조동공 TiO_2-B의 제조방법을 도시한 모식도이다.

도 2는 계면활성제가 충진된 무정형 *h-uom*-TiO_2-B (a-d), C-라인 무정형 *h-uom*-TiO_2-B(e-h), 및 결정형 *h-uom*-TiO_2-B (i-l)의 SAX 및 WAX 회절 패턴 및 저배율 및 고배율 TEM 이미지이다. 패널 k의 삽입물은 k의 TEM 이미지의 FFT (Fast Fourier Transform)를 보여준다.

도 3은 계면활성제가 충진된 무정형 *h-uom*-TiO_2-B(a, d), C-라인 무정형 *h-uom*-TiO_2-B(b, e), 및 결정형 *h-uom*-TiO_2-B (c, f)의 흡착-탈착 동온선(a-c) 및 기공 크기 분포(d-f)이다.

도 4는 아나타제, 루타일, 대구사 P25, TiO_2-B 나노입자들(*np*-TiO_2-B), 및 *h-uom*-TiO_2-B의 확산 반사 UV-vis 스펙트럼을 비교한 것이다(a: 보정된 강도, b: 380-470 nm 영역임).

도 5는 물 환원시 (a), 4-CP 분해시 (b) 및 MB 분해시 (c), 아나타제, 대구사 P25, *np*-TiO_2-B, 및 *h-uom*-TiO_2-B의 광촉매 활성을 비교한 것이다. (d-f)는 이에 대응하는 각 반응 초기 반응 속도를 비교한 것이다.

도 6은 본 발명을 간단히 표현한 모식도이다.

도 7은 EISA에 의해 수득된 무정형 TiO_2에서 계면활성제-충진된 6방정계 메조동공이 장범위 구조규칙성을 보여주는 TEM 이미지 및 이에 대응하는 FFT (Fast Fourier Transform) 이미지이다.

도 8은 채널 벽들이 무정형 탄소로 채워진 무정형 TiO_2에서 6방정계 메조동공이 장범위 구조규칙성을 보여주는 TEM 이미지 및 이에 대응하는 FFT (Fast Fourier Transform) 이미지이다.

도 9는 두 개의 상이한 배율에서 결정형 TiO_2-B 골격을 보여주는 *h-uom*-TiO_2-B 의 HR-TEM 이미지이다.

도 10은 두 개의 상이한 배율에서 결정형 TiO_2-B 골격을 보여주는 TiO_2-B 나노입자들(대조군)의 HR-TEM 이미지이다.

도 11은 다른 변수들의 변화 없이 H_2SO_4 사용량이 상이한 젤을 사용하여, 도 1에 도시된 공정으로부터 최종 수득된 다양한 TiO_2의 WAX 회절 패턴이다.

도 12는 EISA 법 및 CASH법을 결합하여 균일하게 6방정계로 구조규칙적인 메조동공 TiO_2-B을 제조하는 방법을 도시한 모식도이다.

도 13은 h-*uom*-TiO_2-B 의 라만 스펙트럼(실선) 및 순수한 결정형 TiO_2-B 나노입자(*np*-TiO_2-B)의 라만 스펙트럼(점선)을 나타낸 것이다. 이로부터 라만 밴드가 정확히 일치한다는 것을 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0062] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0063] <재료>

[0064] 티타늄 이소프록사이드 [>98%, $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$, TIP]는 Across에서 구입하였다. 아나타제 나노입자 (<25 nm), Pluronic P123, 메틸렌 블루 (MB), 4-클로로페놀은 알드리치에서 구입하였다. P25는 대구사에서 구입하였다. 반응제들은 추가 정제 없은 받은 대로 사용하였다.

[0066] **실시예 1**

[0067] 도 12에 도시된 바와 같이, 전형적인 합성법으로, Pluronic P123 10 g 을 상온에서 에탄올 300 g 에 용해하였다. 농축된 H_2SO_4 (5.5 g) 및 농축된 HCl (15 g)의 혼합물을 상기 에탄올 용액에 첨가하고 3시간동안 40℃에서 교반하였다. TIP (36 g) 를 상기 산성 에탄올 용액에 첨가하고, 10시간동안 격렬히 교반하였다. 혼합 용액을 페트리 접시에 옮기고, 이어서 습도 (50-60%) 조절된 챔버에서 24-48 시간동안 40 ℃에 정치하여 용매를 증발시켰다. 건조된 필름을 수용하고 있는 페트리 접시를 100℃에서 12시간동안 정치하고 생성물 (계면활성제-충진된 무정형 *uom*-TiO_2)을 추가로 건조시켰다. 계면활성제-충진된 무정형 *uom*-TiO_2를 연속적인 N_2 흐름 하에 300℃에서 1시간동안 하소하여, 채널에 충진된 계면활성제를 탄화시켰다. C-라인 무정형 *uom*-TiO_2를 450 ° C에서 5시간 동안 하소하여 *h-uom*-TiO_2-B을 형성하였다.

[0068] 공지된 공정(Y. Ren, Z. Liu, F. Pourpoint, A. R. Armstrong, C. P. Grey, P. G. Bruce, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, *51*, 2164-2167.및 M. Kobayashi, V. V. Petrykin, M. Kakihana, K. Tomita, M. Yoshimura, *Chem. Mater.* 2007, *19*, 5373-5376)에 따라 TiO_2-B 나노입자들 (5-7 nm, 도 10)을 제조하였다.

[0070] [광촉매 활성 측정]

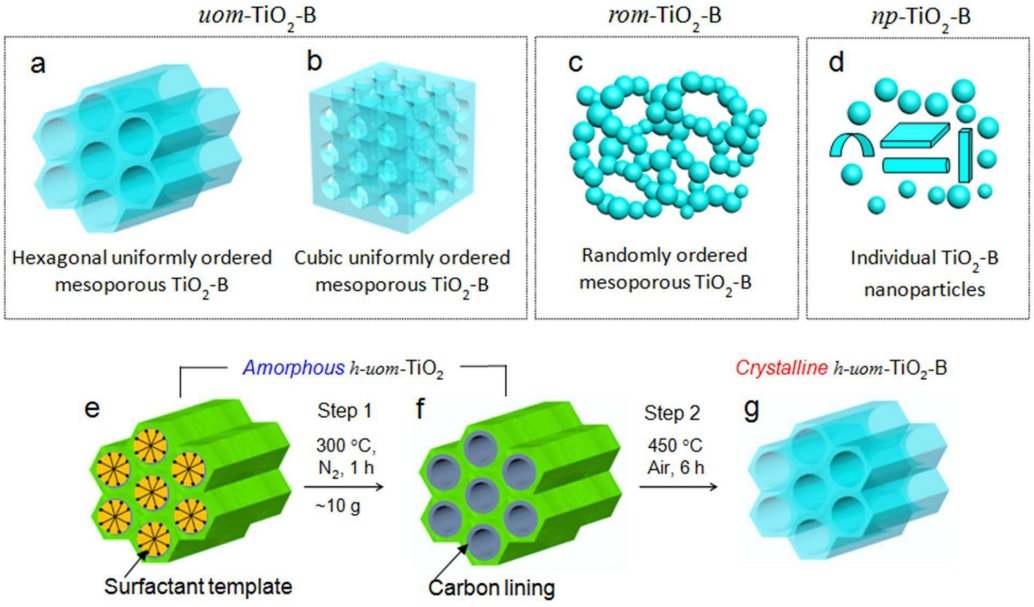
[0071] 화염 이온화 검출기(flame ionization detector, FID), 펄스 방전 검출기(pulsed discharged detector, PDD)가 장착된 온라인 GC 시스템(Young Lin, YL-6000)과 연결하여 기밀 연속 흐름 스테인레스 반응기(air-tight continuous flow stainless reactor)에서, 수소 생성 실험을 수행하였다. 구체적으로, 촉매 시료 0.1 g을 물

20 mL 및 메탄올 4 mL이 담겨진 바이알에 넣었다. 상기 바이알을 상기 반응기에 넣고, 반응기 내 잔여 공기가 사라질 때까지 암조건에서 다양한 시간동안 6 mL/min 유속으로 Ar (99.9999%)을 흘렸다. 이어서, Ar 연속 흐름 하 시료에 표준 AM-1.5 태양 모사 광 (HAL-302 Asahi)을 전력 72 mW cm^{-2} 로 조사하였다. 광세기는 1-sun checker (CS-20, Asahi Spectra Co., Ltd.)을 사용하여 조절하였다. 광조사 면적은 6 cm^2이었다. 생성된 수소 가스는 Carboxen (Supelco) 컬럼이 장착된 온라인 펄스 방전 검출기(pulsed discharge detector, PDD)로 측정하였고, 생성 양은 시간당 단위면적(1 cm^2) 당 나노몰 (nmol), 즉 nmol $cm^{-2}h^{-1}$ 단위로 기록하였다.

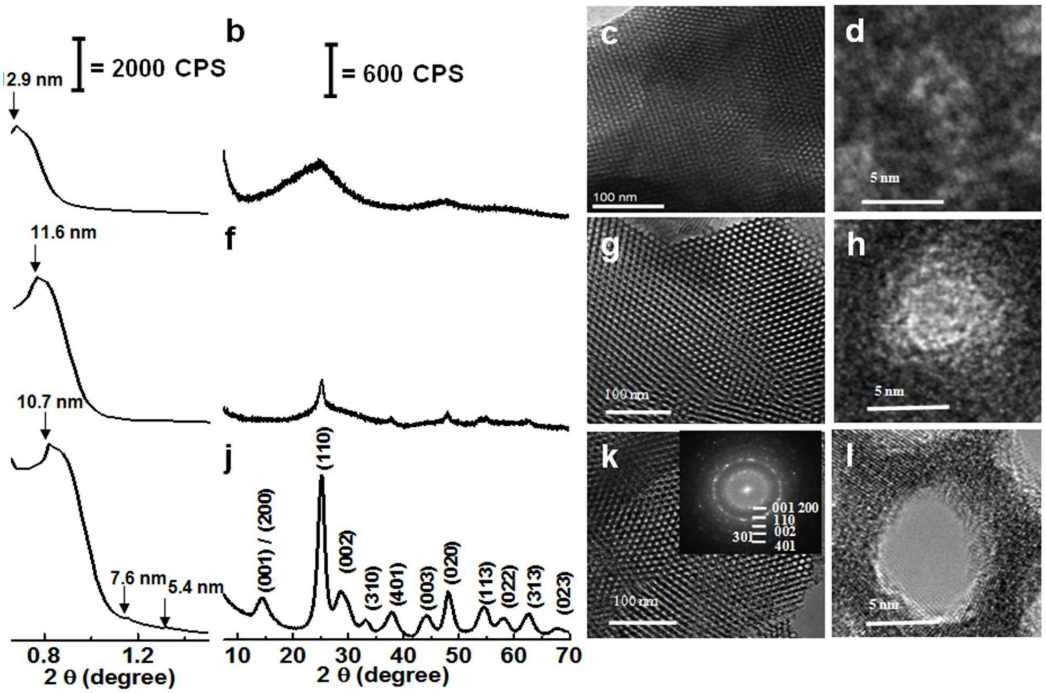
[0072] oriel 200 W arc Hg 램프(Oriel CA-9015)을 사용하여 메틸렌 블루(MB) 및 4-클로로페놀 (4-CP)의 광촉매적 분해를 수행하였다. 각 촉매 (0.05 g)를 MB 용액 50 mL (1 aliquot)에 넣었다(10 ppm, mg/L). 광조사 이전에, 불균일 용액을 암조건에 1시간동안 교반하면서 흡착과 탈착을 평형시켰다. 메틸렌블루 용액의 광 흡수 변화를 660 nm에서 모니터링하고, 4-클로로페놀은 225 nm에서 모니터링하였다.

도면

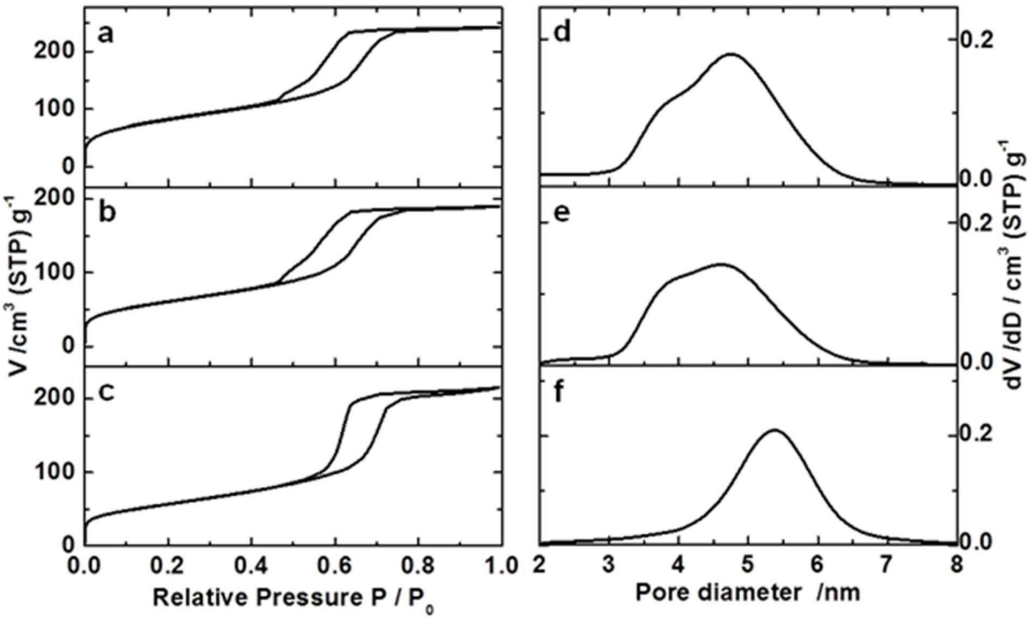
도면1



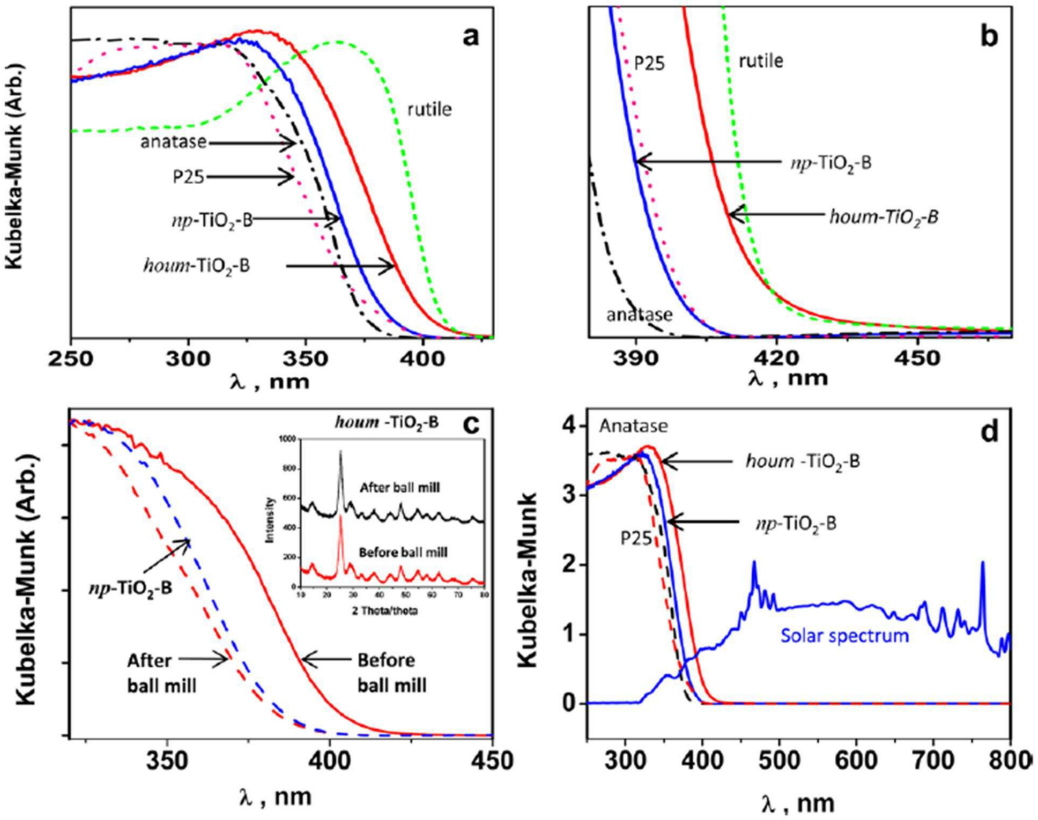
도면2


b
2.9 nm
= 2000 CPS
= 600 CPS
11.6 nm
f
10.7 nm
j
7.6 nm
5.4 nm
(001) / (200)
(110)
(002)
(310)
(401)
(003)
(020)
(113)
(022)
(313)
(023)
0.8
1.2
2 θ (degree)
10
20
30
40
50
60
70
2 θ (degree)
c
100 nm
d
5 nm
g
100 nm
h
5 nm
k
001 200
110
002
401
301
100 nm
l
5 nm

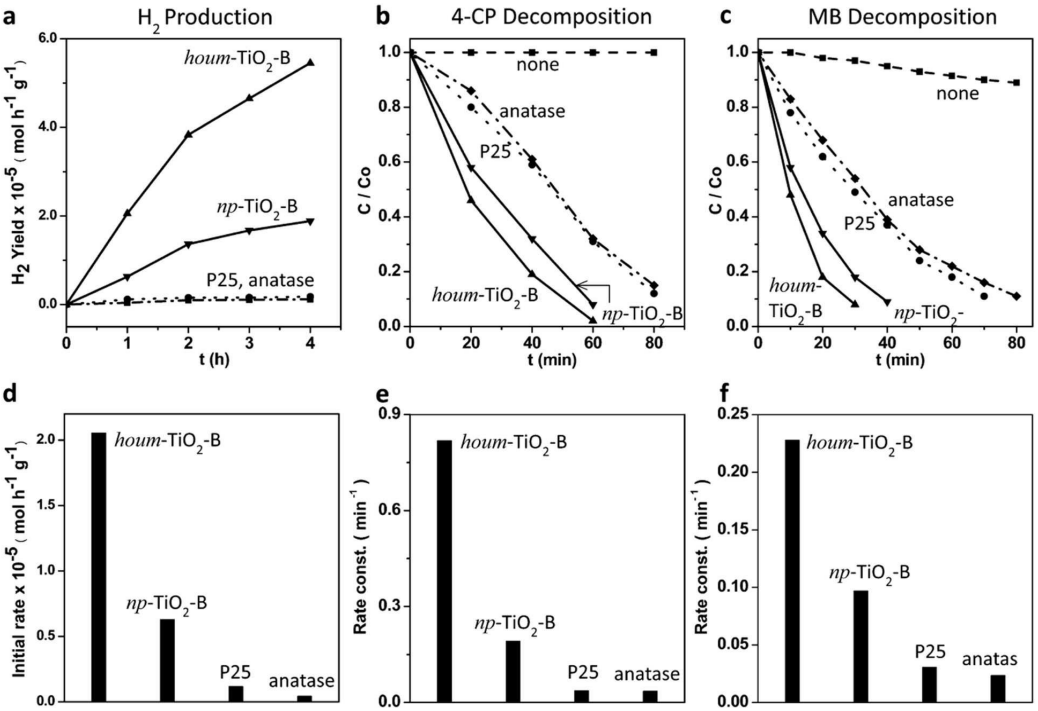
도면3


a
b
c
d
e
f
200
100
0
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Relative Pressure P / P0
V /cm3 (STP) g-1
2
3
4
5
6
7
8
Pore diameter /nm
dV /dD / cm3 (STP) g-1
0.2
0.0

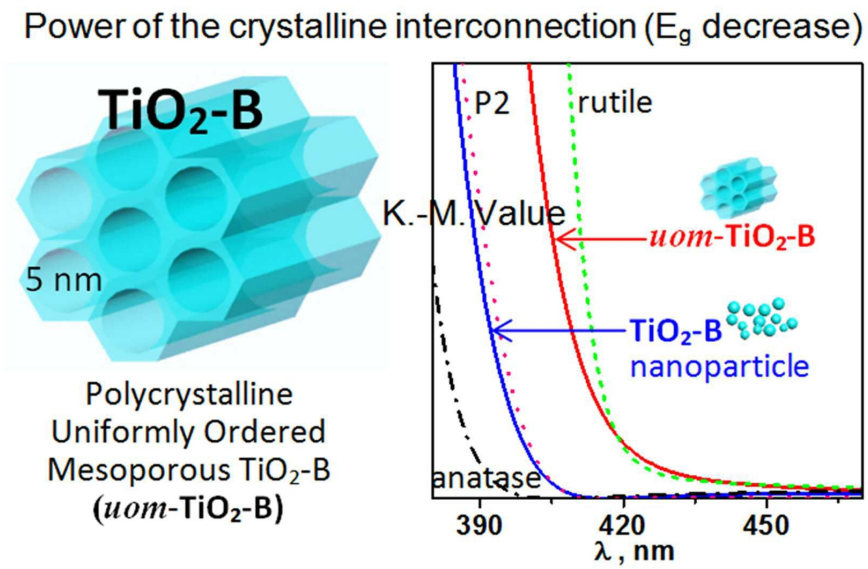
도면4


a
Kubelka-Munk (Arb.)
rutile
anatase
P25
np-TiO2-B
houm-TiO2-B
250
300
350
400
λ , nm
b
P25
rutile
np-TiO2-B
houm-TiO2-B
anatase
390
420
450
λ , nm
c
houm -TiO2-B
After ball mill
Before ball mill
Intensity
2 Theta/theta
np-TiO2-B
After ball mill
Before ball mill
Kubelka-Munk (Arb.)
350
400
450
λ , nm
d
Anatase
houm -TiO2-B
np-TiO2-B
P25
Solar spectrum
Kubelka-Munk
300
400
500
600
700
800
λ , nm

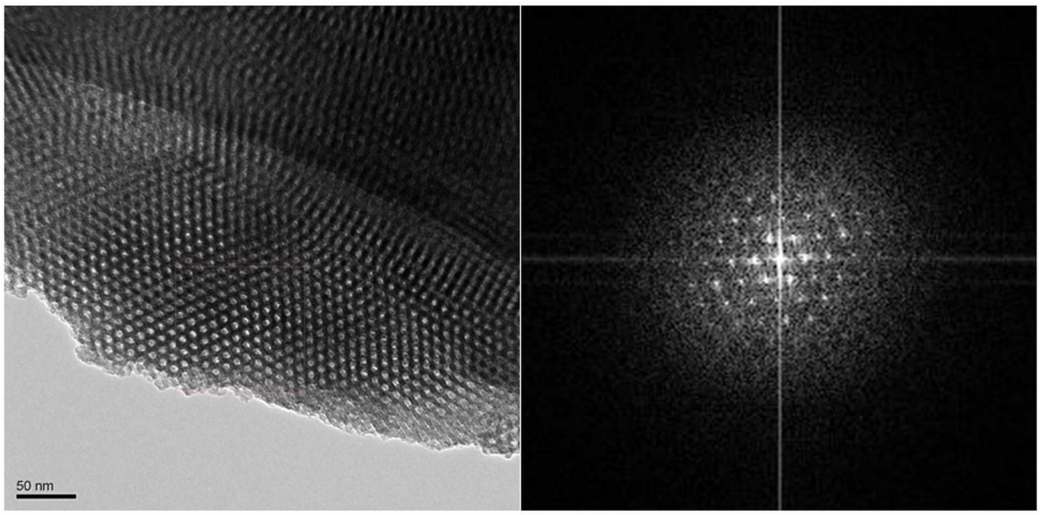
도면5


a
H2 Production
houm-TiO2-B
np-TiO2-B
P25, anatase
H2 Yield x 10-5 (mol h-1 g-1)
t (h)
b
4-CP Decomposition
none
anatase
P25
houm-TiO2-B
np-TiO2-B
C / Co
t (min)
c
MB Decomposition
none
anatase
P25
houm-TiO2-B
np-TiO2-
C / Co
t (min)
d
houm-TiO2-B
np-TiO2-B
P25
anatase
Initial rate x 10-5 (mol h-1 g-1)
e
houm-TiO2-B
np-TiO2-B
P25
anatase
Rate const. (min-1)
f
houm-TiO2-B
np-TiO2-B
P25
anatas
Rate const. (min-1)

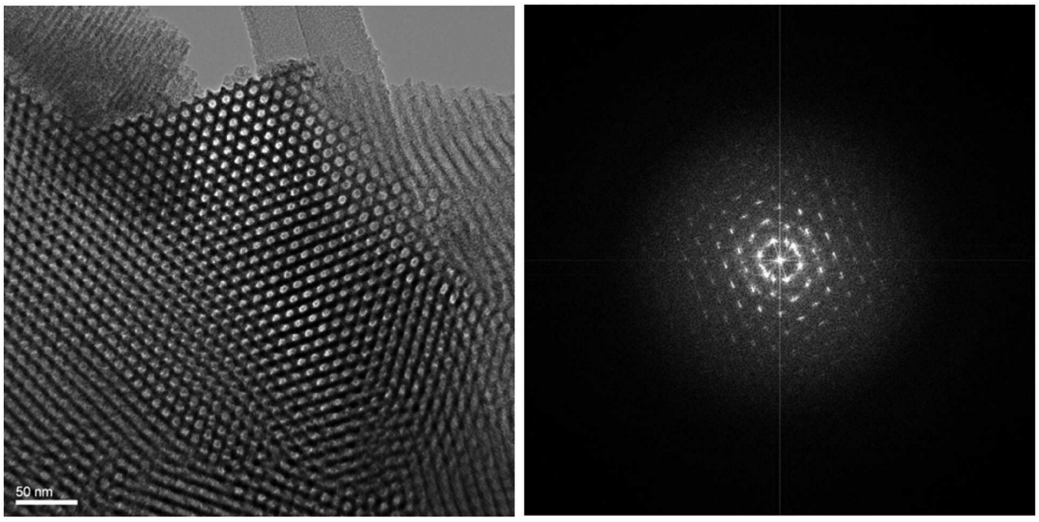
도면6


Power of the crystalline interconnection (E_g decrease)
TiO_2-B
5 nm
Polycrystalline
Uniformly Ordered
Mesoporous TiO_2-B
(*uom*-TiO_2-B)
K.-M. Value
P2
rutile
uom-TiO_2-B
TiO_2-B
nanoparticle
anatase
390
420
450
λ , nm

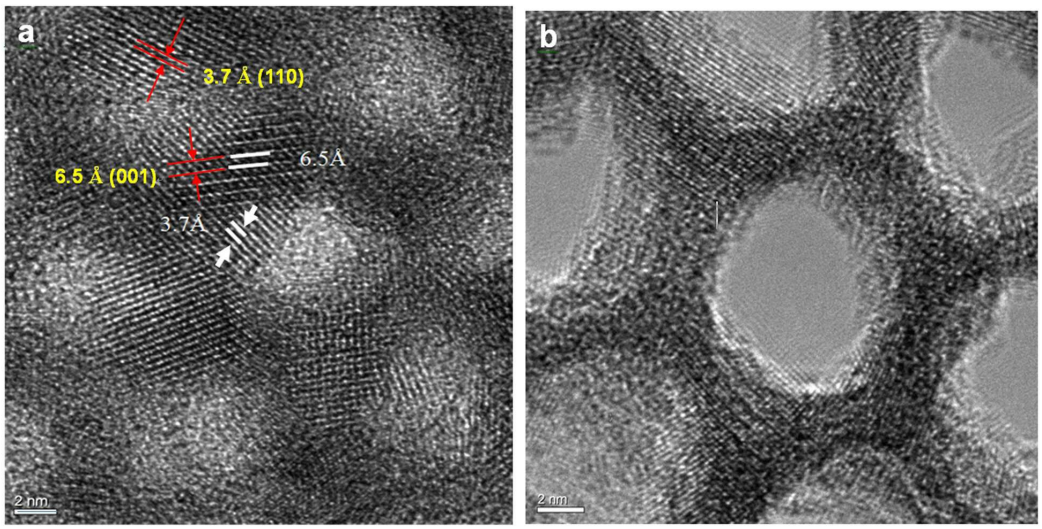
도면7


50 nm

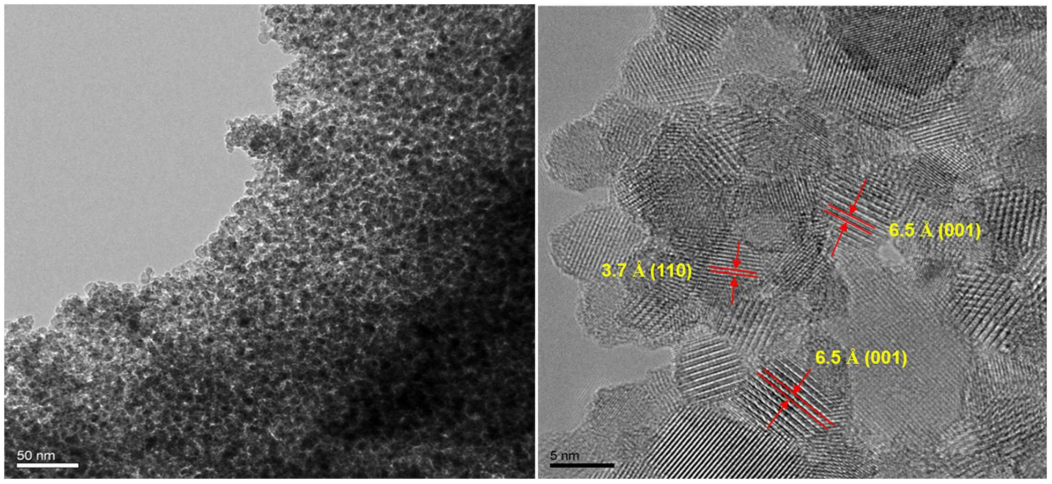
도면8


50 nm

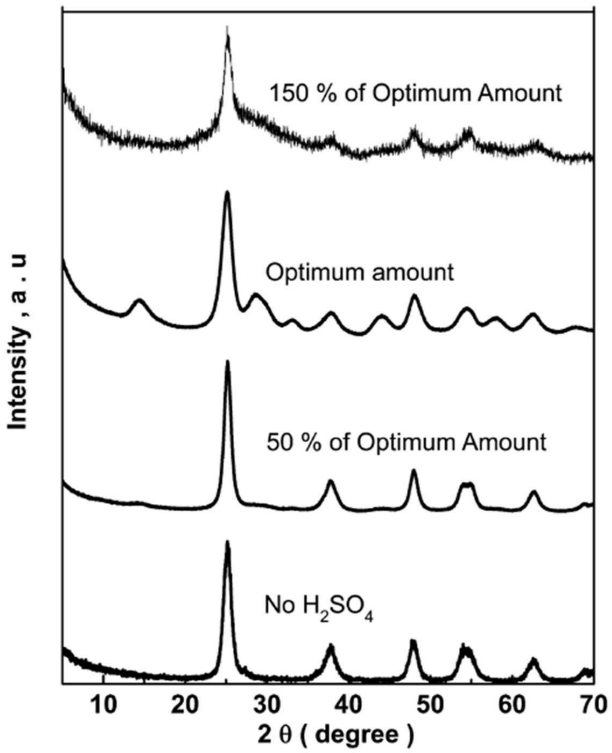
도면9


a
3.7 Å (110)
6.5 Å (001)
6.5Å
3.7Å
2 nm
b
2 nm

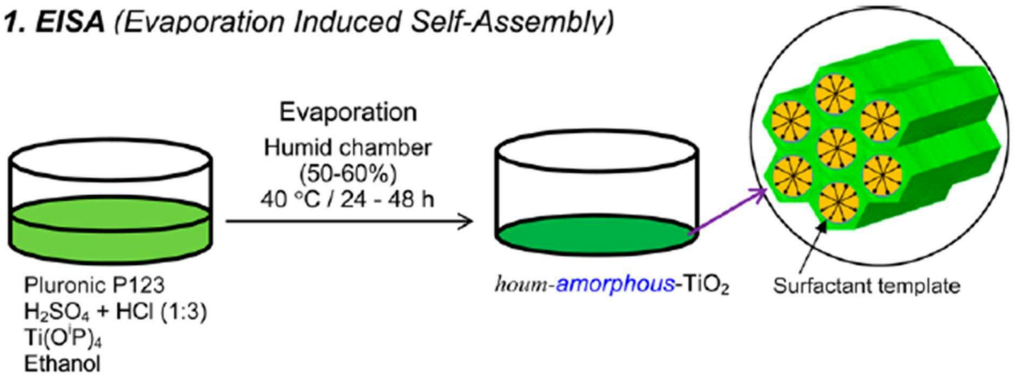
도면10

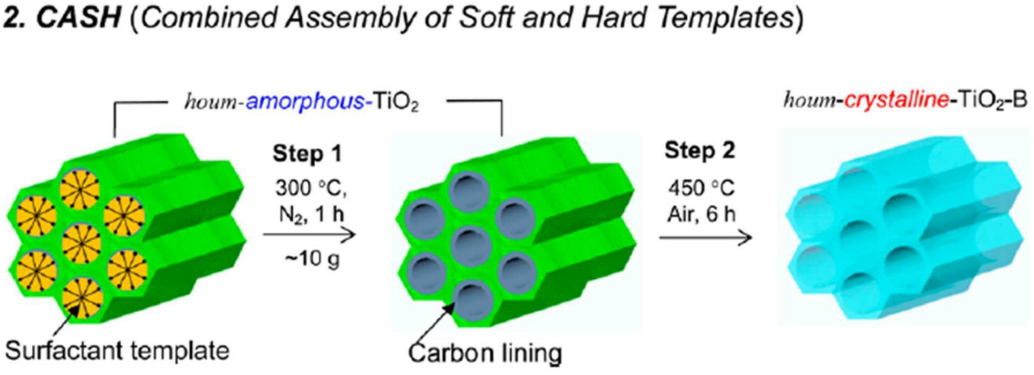

50 nm
3.7 Å (110)
6.5 Å (001)
6.5 Å (001)
5 nm

도면11

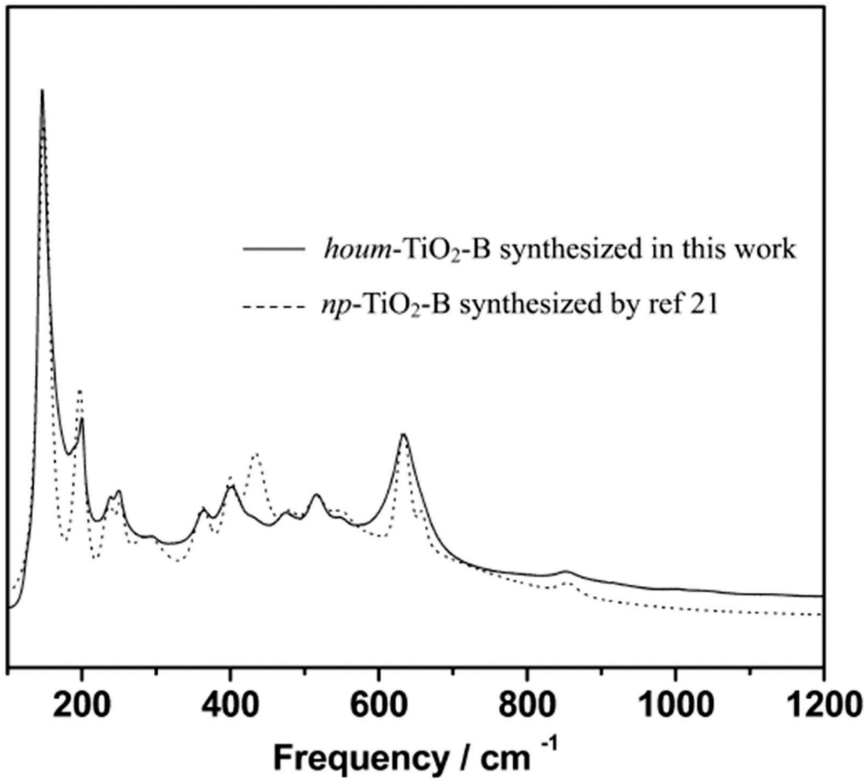

150 % of Optimum Amount
Optimum amount
50 % of Optimum Amount
No H_2SO_4
Intensity , a . u
10
20
30
40
50
60
70
2 θ (degree)

도면12


1. EISA (Evaporation Induced Self-Assembly)
Evaporation
Humid chamber
(50-60%)
40 °C / 24 - 48 h
Pluronic P123
H_2SO_4 + HCl (1:3)
$Ti(O^iP)_4$
Ethanol
houm-amorphous-TiO_2
Surfactant template


2. CASH (Combined Assembly of Soft and Hard Templates)
houm-amorphous-TiO_2
houm-crystalline-TiO_2-B
Step 1
300 °C,
N_2, 1 h
~10 g
Step 2
450 °C
Air, 6 h
Surfactant template
Carbon lining

도면13


houm-TiO2-B synthesized in this work
np-TiO2-B synthesized by ref 21
200
400
600
800
1000
1200
Frequency / cm -1