



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0080556
(43) 공개일자 2018년07월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 35/00 (2006.01) *B01J 21/06* (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) *B01J 37/16* (2006.01)
C02F 1/30 (2006.01) *C23C 14/08* (2006.01)
C23C 14/14 (2006.01) *C23C 14/35* (2006.01)
 (52) CPC특허분류
B01J 35/004 (2013.01)
B01J 21/063 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2017-0001387
 (22) 출원일자 2017년01월04일
 심사청구일자 2017년01월04일

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
 울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
 (72) 발명자
김용수
 울산광역시 남구 문수로335번길 54, 101동 1205호(옥동, 옥동현대아파트)
윤종원
 울산광역시 남구 남중로94번길 25, 401호(삼산동, 칼라하우스)
 (74) 대리인
특허법인다나

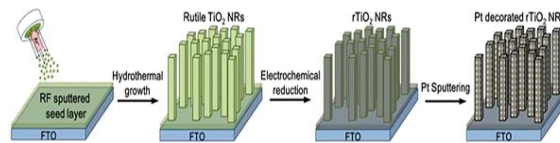
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **높은 가시광 활성을 갖는 복합체 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 높은 가시광 활성을 갖는 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로 상기 복합체는 기재 상에 형성된 이산화티타늄 나노로드가 전해환원법(electrochemical reduction)을 통해 환원되어 낮은 밴드갭을 가지므로 광흡수 특성이 향상되며, 복합체 제조 시 고주파 마그네트론 스퍼터링(RF magnetron sputtering)방법으로 시드층(seed layer)을 도입함으로써 전해환원법 수행 도중에 이산화티타늄 나노로드가 손상되거나 기재로부터 박리되는 현상을 방지하여 내구성이 향상되고, 나아가, 상기 환원된 이산화티타늄 나노로드 표면에 백금(Pt)박막을 증착함으로써 광학 활성이 더욱 향상되는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

- B01J 37/0215* (2013.01)
- B01J 37/16* (2013.01)
- C01G 23/08* (2013.01)
- C02F 1/30* (2013.01)
- C23C 14/08* (2013.01)
- C23C 14/14* (2013.01)
- C23C 14/35* (2013.01)
- C01P 2004/16* (2013.01)
- C02F 2305/10* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2016-0524
부처명	교육부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	산학협력선도대학육성사업
연구과제명	초음파 스피코터 및 이를 이용한 스피코팅 기술
기 여 율	1/1
주관기관	울산대학교 산학협력단
연구기간	2016.07.01 ~ 2016.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

투명기재; 및

상기 투명기재 상에 위치하고, 루틸형 이산화티타늄 나노로드가 일방향으로 정렬된 구조의 광 활성층을 포함하며,

상기 이산화티타늄 나노로드는 전체 산소(O)의 몰 비율에 대하여 20 내지 30 %의 산소 결함(V_O)을 갖는 것을 특징으로 하는 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

이산화티타늄에 대한 X선 회절 측정 시,

2θ 로 나타내는 $30.5 \pm 0.5^\circ$ 및 $32 \pm 0.5^\circ$ 범위에 존재하는 피크를 포함하는 복합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

복합체의 밴드갭은 2.0 내지 3.0 eV인 것을 특징으로 하는 복합체.

청구항 4

제1항에 있어서,

광 활성층 상에 백금(Pt) 박막을 더 포함하는 복합체.

청구항 5

투명기재 상에 이산화티타늄 시드층을 증착시키는 단계;

수열 반응을 수행하여 증착된 이산화티타늄 시드층 상에 이산화티타늄 나노로드를 성장시키는 단계; 및

성장된 이산화티타늄 나노로드의 전해환원을 수행하여 이산화티타늄 나노로드를 환원시키는 단계를 포함하는 복합체의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

이산화티타늄 나노로드를 환원시키는 단계 이후에, 환원된 이산화티타늄 나노로드 상에 백금(Pt)을 증착시키는 단계를 더 포함하는 복합체의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

시드층을 증착시키는 단계는 RF 마그네트론 스퍼터링에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 복합체의 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

전해환원은 -4 내지 -2V의 전압 조건 하에서 1 내지 30분 동안 수행되는 복합체의 제조방법.

청구항 9

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 복합체를 포함하는 광촉매.

청구항 10

제9항에 따른 광촉매를 이용하여 수중에 존재하는 유기 화합물을 광분해하는 단계를 포함하는 수처리 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

유기 화합물을 광분해하는 단계는, 상기 광촉매와 유기 화합물을 접촉시키는 단계를 포함하는 수처리 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

유기 화합물을 접촉시키는 단계 이후에,

유기 화합물이 흡착된 광촉매에 광 조사하는 단계를 더 포함하는 수처리 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

광 조사는 AM 1.5G의 조도 및 100 mW/cm²의 광을 조사하는 것을 특징으로 하는 수처리 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 높은 가시광 활성을 갖는 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] n-헥산, 부틸아세테이트, 톨루엔 등의 유기 화합물은 고휘발성 물질로서, 용매, 세정제 등으로서 공업적으로 널리 사용되고 있으며, 살충제, 살균제, 제초제 등의 유기 농약으로서 농업 분야에서도 사용되고 있다. 그러나, 이들 유기 화합물은 사람에게 대한 독성, 발암성을 나타내고 동식물에 대한 생육 장애, 기형 유발 등을 나타내는 성분을 포함하고 있다. 이에, 현재 상기 유기 화합물의 제조, 사용, 폐기가 엄격히 규제되고 있는 실정이나, 방향족 유기 화합물을 처리하기 위한 종래 기술들은 높은 비용이 요구되고, 효율이 낮아 실제로 유기 화합물을 처리하는데 한계가 있다.

- [0003] 한편, 광촉매(photocatalyst)는 밴드갭 에너지 이상의 에너지를 갖는 빛을 받으면 가전자대(valence band)에서 전도대(conduction band)로 전자를 여기시켜서 전도대에는 전자를 형성하고 가전자대에는 정공을 형성하며, 형성된 전자와 정공이 광촉매의 표면으로 확산하여 산화·환원 반응에 참여한다.
- [0004] 광촉매는 "빛이 조사된 것에 의해 그 자신은 변하지 않지만, 화학반응을 촉진시켜 주는 물질"로서, 빛을 에너지원으로 하여 촉매 반응을 진행시키는 물질을 말하는데, 광촉매로는 반도체성 금속 산화물이나 황 화합물이 이용된다. 이러한 광촉매는 기존의 미생물이 제거할 수 없는 다양한 생물학적 난분해성 물질을 분해할 수 있는 것으로 알려져 왔는데, 상기와 같은 광촉매 효과를 나타내는 물질에는 ZnO, WO₃, SnO₂, ZrO₂, TiO₂, CdS 등이 있다.
- [0005] 특히 이산화티타늄(TiO₂) 광촉매는 저렴한 비용, 인체의 무해성, 살균, 각종 유기물의 효과적 분해력, 안정성 및 지속적인 내구성 등과 같은 특성을 이용하여 유기물과 유해성 가스의 산화 제거반응, 난분해성 염색 폐수의 분해 반응 등 다양한 분야에서 응용이 가능하다. 이처럼 이산화티타늄 광촉매는 가격이 저렴하고 빛을 에너지원으로 사용하며 반영구적 사용이 가능하므로 친환경적이면서 경제적이어서 각광을 받고 있다.
- [0006] 이산화티타늄과 같은 반도체성 금속물질을 포함하여 광촉매물질은 일정한 영역의 에너지가 가해지면 전자가 가전자대(Valence Band)에서 전도대(Conduction Band)로 여기 된다. 즉 전도대에는 전자[e⁻, electron]들이 형성되게 되고 가전자대(Valence Band)에는 정공[h⁺, electron hole]이 형성되게 된다. 정공(h⁺)이 물과 반응해서 수산 라디칼 (-OH)을 생성하고, 반대가 되는 환원반응에서는 공기 중 산소의 환원이 일어나 슈퍼옥사이드 음이온(O₂⁻), 2종의 활성산소를 생성한다. 특히 수산라디칼은 높은 산화, 환원전위를 가지고 있기 때문에 NO_x, SO_x, 휘발성 유기화합물(VOCs) 및 각종 악취정화에 탁월한 효과를 지닌 것으로 밝혀지고 있다.
- [0007] 광촉매 반응(photocatalysis)은 태양 에너지를 이용하여 물을 직접 광분해하여 차세대의 대체 에너지원인 수소를 생산하는데 사용될 수 있으며, 휘발성 유기화합물(VOCs), 각종 악취, 폐수, 난분해성 오염물질 및 환경 호르몬의 분해, 세균, 박테리아의 살균 등에 사용될 수 있다. 따라서 상온에서 태양 에너지만을 사용하는 광촉매 기술은 수소 제조 및 환경 정화에 응용되어 환경 문제를 해결할 수 있는 유력한 수단으로 주목을 받고 있다.
- [0008] 그러나, 현재 광촉매로서 폭넓게 사용되고 있는 이산화티타늄의 경우, 특허문헌 1과 같이 전체 태양광의 4% 정도를 포함하는 자외선 영역에서만 광촉매 반응을 일으킬 뿐만 아니라 자외선은 생물에 노출되면 피부암과 같은 질병을 유발시키는 문제가 있다.
- [0009] 또한, 종래에 가시광 영역에서 이산화티타늄의 광촉매 활성을 향상시키기 위한 방법으로는, 수열 합성법으로 성장시킨 이산화티타늄 나노로드를 전해환원공정으로 환원하여 밴드 갭을 감소시키는 방법이 사용되고 있으나, 종래의 졸겔법(sol-gel method)으로 이산화티타늄 시드층을 형성하는 과정을 수행할 경우, 전해환원공정 수행 시에 기재로부터 이산화티타늄 층이 박리되어 내구성이 현저히 저하되는 문제점이 있었다.
- [0010] 따라서, 유기 화합물의 제거에 광촉매 기술을 효과적으로 활용하기 위하여 높은 광학 활성을 나타내며, 제조과정 중 전해환원공정을 통한 이산화티타늄 환원 시에 기재로부터 이산화티타늄 층이 박리되는 현상을 방지하여 내구성이 향상된 광촉매 재료의 개발이 절실히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 미국 공개특허 제2012-0171079호.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명의 목적은, 이산화티타늄의 광학 활성을 향상시키는 동시에, 기재로부터 이산화티타늄이 박리되는 것을 방지하여 내구성이 월등히 향상된 복합체, 상기 복합체의 제조방법 및 상기 복합체를 포함하는 광촉매를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,
- [0014] 투명기재; 및 상기 투명기재 상에 위치하고, 루틸형 이산화티타늄 나노로드가 일방향으로 정렬된 구조의 광 활성층을 포함하며, 상기 이산화티타늄 나노로드는 전체 산소(O)의 몰 비율에 대하여 20 내지 30 %의 산소 결함(V_o)을 갖는 것을 특징으로 하는 복합체를 제공한다.
- [0015] 또한, 본 발명은,
- [0016] 투명기재 상에 이산화티타늄 시드층을 증착시키는 단계; 수열 반응을 수행하여 증착된 이산화티타늄 시드층 상에 이산화티타늄 나노로드를 성장시키는 단계; 및 성장된 이산화티타늄 나노로드의 전해환원을 수행하여 이산화티타늄 나노로드를 환원시키는 단계를 포함하는 복합체의 제조방법을 제공한다.
- [0017] 또한, 본 발명은, 상기 복합체를 포함하는 광촉매를 제공한다.
- [0018] 나아가, 본 발명은, 상기 광촉매를 이용한 수처리 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0019] 본 발명에 따른 복합체는 기재 상에 형성된 이산화티타늄을 전해환원법(electrochemical reduction)을 수행하여 환원시킴으로써 밴드갭을 낮추어 광학 활성을 향상시키며, 고주파 마그네트론 스퍼터링(RF magnetron sputtering)방법으로 기재 상에 시드층(seed layer)을 도입함으로써 내구성이 향상되고, 나아가, 상기 환원된 이산화티타늄 나노로드 표면에 백금(Pt)박막을 증착함으로써 광촉매 특성을 월등히 향상시키는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 본 발명에 따른 복합체의 제조과정을 도시한 공정도이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 복합체의 표면을 주사전자현미경(SEM)으로 분석한 이미지이다.
- 도 3은 이산화티타늄(TiO_2) 나노로드의 전해환원 시 이산화티타늄(TiO_2) 시드층의 형성 방법에 따른 이산화티타늄(TiO_2) 나노로드의 박리여부를 관찰한 이미지이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 복합체의 X선 회절을 도시한 그래프이다.
- 도 5는 본 발명에 따른 복합체의 X선 광전자 분광을 도시한 그래프이다.
- 도 6은 이산화티타늄(TiO_2) 나노로드의 전해환원 시간에 따른 복합체의 산소 결함(V_o) 및 Ti^{3+}/Ti^{4+} 백분율을 도시한 그래프이다.
- 도 7 및 8은 이산화티타늄(TiO_2) 나노로드의 전해환원 시간에 따른 복합체의 밴드갭을 도시한 그래프이다.
- 도 9는 본 발명에 따른 복합체의 시간에 따른 메틸렌블루 농도 변화율을 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.
- [0022] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0023] 본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0024] 또한, 본 발명에서 첨부된 도면은 설명의 편의를 위하여 확대 또는 축소하여 도시된 것으로 이해되어야 한다.
- [0025] 이하, 본 발명에 대하여 도면을 참고하여 상세하게 설명하고, 도면 부호에 관계없이 동일하거나 대응하는 구성 요소는 동일한 참조 번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다.

- [0026] 이하, 본 발명에 따른 복합체를 상세하게 설명한다.
- [0027] 본 발명에 따른 복합체는, 투명기재; 및 상기 투명기재 상에 위치하고, 루틸형 이산화티타늄 나노로드가 일방향으로 정렬된 구조의 광 활성층을 포함한다.
- [0028] 상기 투명기재는 투광성을 갖는 도전성 기재라면 특별히 제한하지 않으며, 예를 들어 불소 도핑 산화주석(FTO), 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 투명 전도성 산화물(TCO) 중 1종 이상이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 투명기재는 불소 도핑 산화주석(FTO)일 수 있다.
- [0029] 여기서, 상기 이산화티타늄은 전체 결정 중 루틸(rutile) 결정상을 95 중량% 이상, 구체적으로는 96 중량% 이상, 97 중량% 이상, 98 중량% 이상, 또는 99 중량% 이상 포함할 수 있다. 도 2를 통해 루틸(rutile) 결정상을 갖는 이산화티타늄을 확인할 수 있다. 상기 광측매는 루틸(rutile) 결정상이 95 중량% 이상인 이산화티타늄을 포함하므로써 루틸(rutile) 결정상과 상당량의 아나타제(anatase) 결정상을 함께 갖는 이산화티타늄에 비하여 높은 광학활성을 가질 수 있다.
- [0030] 상기 이산화티타늄 나노로드의 평균 길이는 0.5 내지 3 μm , 0.8 내지 2.5 μm , 1 내지 2 μm , 1.3 내지 1.8 μm 혹은 1.5 μm 일 수 있으며, 이산화티타늄 나노로드의 평균 직경은 40 내지 85nm, 45 내지 80nm, 50 내지 75nm, 55 내지 70nm, 60 내지 68nm 혹은 65nm일 수 있다.
- [0031] 상기 이산화티타늄은 전체 산소(O)의 몰 비율에 대하여 20 내지 30 %의 산소 결함(V_0)을 가질 수 있다. 구체적으로 상기 이산화티타늄 격자 내의 티타늄과 산소 원자를 공유하여 격자에 산소 공백을 일으킬 수 있는데, 이산화티타늄(TiO_2) 격자에서 산소 공백은 Ti^{4+} 가 감소하여 Ti^{3+} 가 되는 주요 원인일 수 있다. 즉, 이산화티타늄(TiO_2) 격자 내에 어느 정도의 V^{4+} 의 함유는 격자 내의 Ti^{3+} 형성을 유도한다는 것을 의미할 수 있다. 또한, Ti^{3+} 의 에너지 준위는 Ti^{4+} 보다 낮으므로, Ti^{3+} 가 Ti^{4+} 보다 밴드갭이 낮아질 수 있다. 구체적으로 상기 산소 결함(V_0)은 전체 산소(O)의 몰비율에 대하여 21 내지 27%, 21 내지 23%, 23 내지 26%, 24 내지 26% 혹은 25 내지 28% 일 수 있다. 이산화티타늄의 산소 결함이 상기 범위를 가질 경우 이산화티타늄 나노로드가 환원되었다는 것을 나타낼 수 있다.
- [0032] 하나의 예로서, 도 5 및 6을 살펴보면, 실시예 1 내지 4와 비교예 1의 복합체는 산소(O)의 1s 결합을 나타내는 에너지 범위에서 이산화티타늄(TiO_2)의 Ti-O 결합 및 O-O 결합을 나타내는 529.5 \pm 0.5eV 피크 및 527.8 \pm 0.5eV 피크와 함께 산소 결함(oxygen vacancy, V_0)을 나타내는 531 \pm 0.5eV 피크가 존재하는 것을 확인할 수 있다. 여기서, 산소 결함(V_0)은 전체 산소(O)의 몰비율에 대하여 21 내지 27%이고, 산소 결함(V_0)을 나타내는 피크의 강도는 비교예 1의 복합체와 비교하여 이산화티타늄(TiO_2) 나노로드의 전해환원 공정이 수행된 실시예 1의 복합체가 상대적으로 강하고, 그 강한 정도는 전해환원 공정을 수행한 시간에 증가할수록 커지는 경향을 나타냄을 알 수 있다.
- [0033] 이는 복합체에 포함된 이산화티타늄(TiO_2) 나노로드가 전해환원 공정에 의해 일부 산소(O)가 환원되어 Ti^{3+} 와 산소 결함(V_0)이 증가하고, 일부 환원된 Ti^{3+} 는 이산화티타늄(TiO_2) 나노로드에 자가 도핑(self-doping)된 형태를 갖는 것을 의미할 수 있다.
- [0034] 본 발명에 따른 복합체는, 이산화티타늄에 대한 X선 회절 측정 시, 2θ 로 나타내는 30.5 \pm 0.5 $^\circ$ 및 32 \pm 0.5 $^\circ$ 범위에 존재하는 피크를 포함할 수 있다. 하나의 예로서, 본 발명에 따른 복합체에 대하여 X선 회절을 측정한 결과를 도 4에 나타내었다. 도 4에서 실시예 1의 피크는 전해환원을 수행한 복합체의 피크이고, 비교예 1의 피크는 전해환원을 수행하지 않은 복합체의 피크를 나타낸다. 전해환원을 수행한 복합체인 실시예 1의 피크를 보면 30.64 $^\circ$ 및 31.96 $^\circ$ 에서 피크가 존재하는 것을 확인할 수 있다. 상기 피크 범위를 통해 실시예 1에 따른 복합체의 이산화티타늄이 환원되었다는 것을 알 수 있다.
- [0035] 본 발명에 따른 복합체의 밴드갭은 2.0 내지 3.0 eV일 수 있다. 구체적으로 상기 복합체의 밴드갭은 밴드갭 도출 방법에 따라 다르게 나타날 수 있는데, 하나의 예로서, 페르미 준위(Fermi level) 하에서 도출된 이산화티타늄(TiO_2) 나노로드의 밴드갭의 경우 2.09 내지 2.25 eV일 수 있다. 구체적으로 상기 페르미 준위 하에서 도출된 이산화티타늄(TiO_2) 나노로드의 밴드갭은 2.09 내지 2.2 eV, 2.09 내지 2.15 eV, 2.09 내지 2.12 eV 혹은 2.09

eV일 수 있다. 더욱 구체적으로, 도 7의 (a)에 실시예 1 내지 4와 비교예 1에 따른 복합체의 페르미 준위(Fermi level) 하에서 도출된 이산화티타늄(TiO₂) 나노로드의 밴드갭을 나타내었는데, 이산화티타늄(TiO₂) 나노로드의 전해환원이 수행되지 않은 비교예 1의 복합체는 이산화티타늄(TiO₂) 나노로드의 밴드갭이 2.25eV로 전해환원이 15±0.1 분간 수행된 실시예 3의 복합체와 대비하여 약 0.16eV의 밴드갭 차이를 갖는 것을 볼 수 있다.

[0036] 다른 하나의 예로서, 광자에너지에 따른 쿠벨카 몽크 함수(Kubelka-Munk function)로부터 도출된 밴드갭의 경우 이산화티타늄(TiO₂) 나노로드의 밴드갭이 2.84 내지 2.94eV일 수 있다. 구체적으로 상기 광자에너지에 따른 쿠벨카 몽크 함수(Kubelka-Munk function)로부터 도출된 밴드갭은 2.84 내지 2.94eV, 2.84 내지 2.91eV, 2.84 내지 2.9eV, 2.84 내지 2.88eV, 2.84 내지 2.86eV, 혹은 2.84eV일 수 있다. 더욱 구체적으로 도 7의 (b)에 실시예 1 내지 4와 비교예 1에 따른 복합체의 광자에너지에 따른 쿠벨카 몽크 함수(Kubelka-Munk function)로부터 도출된 밴드갭을 나타내었는데, 이산화티타늄(TiO₂) 나노로드의 전해환원이 수행되지 않은 비교예 1의 복합체는 이산화티타늄(TiO₂) 나노로드의 밴드갭이 3.00eV인데 반해 실시예 1 내지 4의 복합체는 이산화티타늄(TiO₂) 나노로드의 밴드갭이 2.84 내지 2.94eV으로 약 0.16eV의 밴드갭 차이를 갖는 것을 볼 수 있다.

[0037] 본 발명에 따른 복합체는, 광 활성층 상에 백금(Pt) 박막을 더 포함할 수 있다. 상기 Pt 박막은 광생성된 전자-정공이 재결합하는 것을 방지함으로써 광촉매 활성을 향상시킬 수 있다. 상기 Pt 박막은 비정질의 Pt가 광 활성층 상에 균일하게 증착된 형태일 수 있다. 상기 Pt 박막의 평균 두께는 1.5 내지 5nm, 2 내지 4.5nm, 2.5 내지 4nm 혹은 3 내지 3.8nm일 수 있다.

[0038] 이하, 본 발명에 따른 복합체의 제조방법을 상세하게 설명한다.

[0039] 본 발명에 따른 복합체의 제조방법은, 투명기재 상에 이산화티타늄 시드층을 증착시키는 단계; 수열 반응을 수행하여 증착된 이산화티타늄 시드층 상에 이산화티타늄 나노로드를 성장시키는 단계; 및 성장된 이산화티타늄 나노로드의 전해환원을 수행하여 이산화티타늄 나노로드를 환원시키는 단계를 포함한다.

[0040] 상기 시드층을 증착시키는 단계는 RF 마그네트론 스퍼터링에 의해 수행될 수 있다. 상기 RF 마그네트론 스퍼터링 방법은 고주파 스퍼터링 방법을 의미할 수 있다. 구체적으로 상기 RF 마그네트론 스퍼터링은 20±2℃, 5.6 X 10⁻³ torr 압력 하에서 200±10W의 가속 전력으로 2.5±0.1분 동안 수행될 수 있다. RF 마그네트론 스퍼터링에 의해 기재상에 이산화티타늄 시드층을 증착시킬 경우, 이산화티타늄 시드층은 투명기재와의 밀착력이 우수하여 이산화티타늄 나노로드의 전해환원을 수행하여도 높은 내구성을 구현할 수 있다. 하나의 예로서, RF 마그네트론 스퍼터링으로 이산화티타늄 시드층을 형성한 시편과 종래의 졸겔법으로 이산화티타늄 시드층을 형성한 시편에 대한 내구성을 평가한 결과, RF 마그네트론 스퍼터링으로 이산화티타늄 시드층이 형성된 시편은 전해환원에 의해 환원된 이산화티타늄 나노로드가 FTO 기재 상에 잘 밀착되어 전체 면적(가로 3cm X 세로 3cm) 중 박리된 면적이 5% 미만으로 나타났으나, 졸겔법으로 이산화티타늄 시드층이 형성된 시편은 이산화티타늄 나노로드의 전해환원 중 대부분이 박리되어 전체 면적 중 약 20% 미만만이 FTO 기재 상에 존재하는 것으로 나타났다(실험예 1 참조). 이러한 결과는, 기재 상에 이산화티타늄 시드층 형성시 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 수행할 경우 복합체의 내구성을 월등히 향상시킬 수 있음을 나타낸다.

[0041] 상기 전해환원은 -4 내지 -2V의 전압 조건 하에서 1 내지 30분 동안 수행될 수 있다. 구체적으로 전해환원은 상기 이산화티타늄 나노로드를 성장시키는 단계를 거쳐 이산화티타늄 나노로드가 성장된 투명기재를 작업전극으로 하고, 백금 와이어(Pt wire)를 상대전극으로 하여 이산화티타늄 나노로드가 성장한 투명기재의 전해환원을 수행할 수 있다. 이때, 양 전극의 전위차는 -1 내지 -5V 혹은 -3±0.1V일 수 있으며, 전해액으로 0.1M의 NaOH 수용액을 사용할 수 있다. 상기 상대전극과 전해액은 특별히 제한하지 않으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적으로 사용되는 것으로 변경하여 사용할 수 있다.

[0042] 또한, 상기 전해환원의 수행 시간은 구체적으로 4 내지 30분, 5 내지 25분, 10 내지 23분 혹은 10 내지 20분일 수 있다.

[0043] 본 발명에 따른 전해환원을 수행하여 이산화티타늄 나노로드를 환원시킬 경우, 복합체에 포함된 이산화티타늄(TiO₂) 나노로드가 전해환원 공정에 의해 일부 산소(O)가 환원되어 Ti³⁺와 산소 결함(V_O)이 증가하고, 일부 환원된 Ti³⁺는 이산화티타늄(TiO₂) 나노로드에 자가 도핑(self-doping)된 형태를 가질 수 있다. 하나의 예로서, X선 광전자 분광 측정 결과인 도 5 및 도 6을 보면, 실시예 1 내지 4와 비교예 1의 복합체는 산소(O)의 1s 결함을

나타내는 에너지 범위에서 이산화티타늄(TiO₂)의 Ti-O 결합 및 O-O 결합을 나타내는 529.5±0.5eV 피크 및 527.8±0.5eV 피크와 함께 산소 결함(oxygen vacancy, V_O)을 나타내는 531±0.5eV 피크가 존재하는 것을 확인할 수 있다. 여기서, 산소 결함(V_O)은 전체 산소(O)의 몰비율에 대하여 21 내지 27%이고, 산소 결함(V_O)을 나타내는 피크의 강도는 비교예 1의 복합체와 비교하여 이산화티타늄(TiO₂) 나노로드의 전해환원 공정이 수행된 실시예 1의 복합체가 상대적으로 강하고, 그 강한 정도는 전해환원 공정을 수행한 시간이 증가할수록 커지는 경향을 나타냄을 알 수 있다.

[0044] 하나의 예로서, 이산화티타늄(TiO₂) 나노로드의 전해환원이 수행된 복합체는 전해환원이 수행되지 않은 복합체에 비해 낮은 밴드갭을 나타낼 수 있다. 구체적으로, 전해환원을 수행한 복합체와 전해환원을 수행하지 않은 복합체의 밴드갭을 측정하였는데, 페르미 준위(Fermi level) 하에서 도출된 이산화티타늄(TiO₂) 나노로드의 밴드갭의 경우 이산화티타늄(TiO₂) 나노로드의 전해환원이 수행되지 않은 비교예 1의 복합체는 이산화티타늄(TiO₂) 나노로드의 밴드갭이 2.25eV로 전해환원이 15±0.1 분간 수행된 실시예 3의 복합체와 대비하여 약 0.16eV의 밴드갭 차이를 갖는 것을 볼 수 있으며(도 7의 (a)), 쿠벨카-몽크 함수(Kubelka-Munk function)로부터 도출된 밴드갭의 경우, 비교예 1의 복합체는 이산화티타늄(TiO₂) 나노로드의 밴드갭이 3.00eV인데 반해 실시예 1 내지 4의 복합체는 이산화티타늄(TiO₂) 나노로드의 밴드갭이 2.84 내지 2.94eV으로 약 0.16eV의 밴드갭 차이를 갖는 것을 볼 수 있다(도 7의 (b)). 이러한 결과를 통해, 이산화티타늄(TiO₂) 나노로드의 전해환원을 수행할 경우 밴드갭의 조절이 가능하고, 전해환원에 의해 밴드갭이 낮아진 복합체는 전해환원이 수행되지 않은 복합체와 대비하여 광학활성이 우수함을 알 수 있다.

[0045] 다른 하나의 예로서, 이산화티타늄(TiO₂) 나노로드의 전해환원이 수행된 복합체는 전해환원이 수행되지 않은 복합체에 비해 향상된 광학 활성을 나타낼 수 있다. 구체적으로 메틸렌 블루(methylene blue, MB)의 광분해 효율을 평가한 결과인 도 9의 (a)를 보면, 이산화티타늄(TiO₂) 나노로드의 전해환원이 수행된 실시예 3의 복합체는 전해환원이 수행되지 않은 비교예 1의 복합체와 대비하여 수중에 존재하는 메틸렌 블루의 광분해 효율이 약 1.48배 높은 것을 볼 수 있다. 이러한 결과를 통해 이산화티타늄 나노로드의 전해환원을 수행할 경우 광학 활성을 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.

[0046] 본 발명에 따른 복합체의 제조방법은, 상기 이산화티타늄 나노로드를 환원시키는 단계 이후에 환원된 이산화티타늄 나노로드 상에 백금을 증착시키는 단계를 포함할 수 있다. 상기 백금을 증착시키는 단계에서 백금의 증착은 구체적으로 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 백금(Pt)을 증착할 수 있다. 하나의 예로서, 상기 백금의 증착은 20±2℃, 5.6 X 10⁻³ torr 압력 하에서 30±2W의 가속 전력으로 2.5±0.1분 동안 RF 마그네트론 스퍼터링을 수행할 수 있다.

[0047] 본 발명은 상기 복합체를 포함하는 광촉매를 제공한다.

[0048] 본 발명에 따른 복합체는, 기재 상에 시드층 형성 시 RF 마그네트론 스퍼터링 방법을 수행하여 제조됨으로써 내구성이 월등히 향상된다. 상기 복합체는, 이산화티타늄 나노로드가 전체 산소(O)의 몰 비율에 대하여 20 내지 30 %의 산소 결함(V_O)을 갖는 환원된 이산화티타늄으로 제공됨으로써 낮은 밴드갭을 나타낼 수 있으며, 이러한 복합체를 포함하는 광촉매는 우수한 광학 활화 활성을 구현할 수 있다.

[0049] 일반적으로, 광촉매는 밴드갭 에너지 이상의 에너지를 갖는 광을 받아 광여기 반응을 할 수 있다. 구체적으로, 광여기 반응은 입사광에서 특정 에너지를 갖는 영역의 빛을 받아 가전자대(valence band)에서 전도대(conduction band)로 전자를 여기시켜 전도대에는 전자를 형성하고 가전자대에는 정공을 형성하는 것을 의미할 수 있다. 이때, 형성된 전자와 정공이 광촉매의 표면으로 확산하여 산화·환원 반응에 참여함으로써 유기 화합물을 분해할 수 있다. 그러나, 기존의 광촉매는 가전자대와 전도대 사이의 밴드갭이 크므로 이 사이에서 광여기 반응을 일으키기 위해서는 높은 에너지를 가진 자외선 조사를 하는 경우만이 가능하였다. 본 발명에 따른 광촉매는 밴드갭을 상기 범위로 조절하여 자외선뿐만 아니라 가시광 영역의 태양광에서도 광여기 반응을 수행할 수 있으며, 수처리용 광촉매로 유용하게 활용할 수 있다.

[0050] 본 발명은 상기 광촉매를 이용하여 수중에 존재하는 유기 화합물을 광분해하는 단계를 포함하는 수처리 방법을 제공한다.

[0051] 상기 유기 화합물을 광분해하는 단계는, 상기 광촉매와 유기 화합물을 접촉시키는 단계를 포함할 수 있다. 구체

적으로 상기 유기 화합물을 접촉시키는 단계는 유기 화합물 수용액에 광촉매를 혼합하는 방법이 수행될 수 있다.

[0052] 상기 유기 화합물을 접촉시키는 단계 이후에, 유기 화합물이 흡착된 광촉매에 광 조사하는 단계를 더 포함할 수 있다. 구체적으로 광 조사는 AM 1.5G의 조도 및 100 mW/cm²의 광을 조사할 수 있다.

[0053] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 복합체를 광촉매로 사용할 경우 광분해 효율을 평가하였는데, 구체적으로 15 μM 농도의 메틸렌 블루 수용액(15mL)에 각 복합체를 혼합하고, 혼합된 용액에 제논(Xe) 램프를 이용하여 AM 1.5G의 조도 및 100 mW/cm²의 광량으로 광을 조사하였다. 그 후 광 조사 시간에 따른 용액 내 메틸렌 블루 농도를 측정하여 각 복합체의 광 분해 효율을 도출한 결과 이산화티타늄(TiO₂) 나노로드의 전해환원이 수행된 실시예 3의 복합체는 전해환원이 수행되지 않은 비교예 1의 복합체와 대비하여 수중에 존재하는 메틸렌 블루의 광분해 효율이 약 1.48배 높았으며, 환원된 이산화티타늄(TiO₂) 나노로드 상에 백금(Pt) 박막이 형성된 실시예 5의 복합체는 비교예 1의 복합체와 대비하여 약 24.3배의 현저한 높은 메틸렌 블루 광분해 효율을 나타냄을 확인하였다(도 9의(a) 참조).

[0054] 이러한 결과는 이산화티타늄(TiO₂) 나노로드의 환원과 환원된 이산화티타늄(TiO₂) 나노로드 상에 형성되는 백금 박막이 복합체의 광학 활성을 향상시킴을 나타내며, 본 발명에 따른 광촉매는 월등히 향상된 광학 활성 및 수처리 효과를 구현할 수 있음을 나타낸다.

[0055] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.

[0056] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0057] **실시예 1 내지 4.**

[0058] 먼저, FTO 기재(F: SnO₂, Tec 20, 8Ω/□)를 순수(DI water), 아세톤 및 프로판올을 1:1:1 부피부로 혼합한 용액에 담근 후 30분 간 초음파 처리하였다. 그런 다음, 아르곤 분위기 하에서 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 초음파 처리된 FTO 기재 상에 이산화티타늄(TiO₂) 시드층(seed layer)을 증착하였다. 이때, 상기 증착은 20±2 °C, 5.6X10⁻³ torr 압력 하에서 200±10W의 가속 전력으로 2.5±0.1분 동안 수행되었다. 그 후, 테플론 비커에 순수(DI water, 25mL)와 38중량%의 염산(25 mL)을 포함하는 염산 수용액에 넣고, 티타늄 부톡사이드(0.65mL)를 첨가한 후 30분 동안 혼합하여 혼합액을 제조하고, 앞서 이산화티타늄(TiO₂) 시드층이 증착된 FTO 기제가 테플론 비커의 안쪽 면에 이산화티타늄(TiO₂) 시드층이 위치하도록 FTO 기제를 침지하였다. 그런 다음, 상기 테플론 비커를 밀봉하여 스테인리스 강 오토 클레이브에서 160±2°C 조건으로 10시간 동안 이산화티타늄(TiO₂) 나노로드를 성장시켰다. 성장한 이산화티타늄(TiO₂) 나노로드를 순수와 에탄올로 세척한 다음 450±2°C에서 60분 동안 열처리하였다.

[0059] 열처리된 FTO 기제를 작업전극으로 하고, 백금 와이어(Pt wire)를 상대전극으로 하여 이산화티타늄(TiO₂) 나노로드가 성장한 FTO 기제의 전해환원을 수행하였다. 이때, 양 전극의 전위차는 -3±0.1V였고, 전해액으로 0.1M의 NaOH 수용액을 사용하였으며, 수행시간은 하기 표 1에 나타낸 바와 같다. 전해환원이 수행된 FTO 기제의 표면을 순수(DI water)로 세척하고, 질소(N₂) 분위기에서 건조시켜 FTO 기재 상에 환원된 이산화티타늄(rTiO₂, reductive TiO₂) 나노로드가 성장한 형태의 복합체(rTiO₂ NRs)를 제조하였다. 제조된 복합체의 표면을 주사전자현미경(SEM)으로 분석하였으며, 그 결과는 도 2에 나타내었다.

표 1

[0060]

	전해환원 수행시간
실시예 1	5±0.1 분
실시예 2	10±0.1 분
실시예 3	15±0.1 분
실시예 4	20±0.1 분

[0061] 실시예 5 내지 8.

[0062] 실시예 1 내지 4과 동일한 방법으로 복합체를 제조한 후 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 백금(Pt)을 증착하여 하기 표 2에 나타난 바와 같이 환원된 이산화티타늄(rTiO₂) 나노로드 상에 비정질의 백금 박막이 형성된 복합체 (Pt/rTiO₂ NRs)를 제조하였다. 이때, 상기 증착은 20±2℃, 5.6X10⁻³ torr 압력 하에서 30±2W의 가속 전력으로 2.5±0.1분 동안 수행되었으며, 증착된 백금 박막의 평균 두께는 3±1nm였다.

표 2

	이산화티타늄(TiO ₂) 나노로드의 전해환원 수행시간
실시예 5	5±0.1 분
실시예 6	10±0.1 분
실시예 7	15±0.1 분
실시예 8	20±0.1 분

[0064] 비교예 1

[0065] FTO 기재(F: SnO₂, Tec 20, 8Ω/□)를 순수(DI water), 아세톤 및 프로판올을 1:1:1 부피부로 혼합한 용액에 담근 후 30분 간 초음파 처리하였다. 그런 다음, 아르곤 분위기 하에서 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 초음파 처리된 FTO 기재 상에 이산화티타늄(TiO₂) 시드층(seed layer)을 증착하였다. 이때, 상기 증착은 20±2℃, 5.6 X 10⁻³ torr 압력 하에서 200±10W의 가속 전력으로 2.5±0.1분 동안 수행되었다. 그 후, 테플론 비커에 순수 (DI water, 25mL)와 38중량%의 염산(25 mL)을 포함하는 염산 수용액에 넣고, 티타늄 부톡사이드(0.65mL)를 첨가한 후 30분 동안 혼합하여 혼합액을 제조하고, 앞서 이산화티타늄(TiO₂) 시드층이 증착된 FTO 기체가 테플론 비커의 안쪽 면에 이산화티타늄(TiO₂) 시드층이 위치하도록 FTO 기체를 침지하였다. 그런 다음, 상기 테플론 비커를 밀봉하여 스테인리스 강 오토 클레이브에서 160±2℃ 조건으로 10시간 동안 이산화티타늄(TiO₂) 나노로드를 성장시켰다. 성장한 이산화티타늄(TiO₂) 나노로드를 순수와 에탄올로 세척한 다음 450±2℃에서 60분 동안 열처리하여 FTO 기재 상에 이산화티타늄(TiO₂) 나노로드가 형성된 형태의 복합체(TiO₂ NRs)를 제조하였다. 제조된 복합체의 표면을 주사전자현미경(SEM)으로 분석하였으며, 그 결과는 도 2에 나타내었다.

[0066] 비교예 2

[0067] FTO 기재(F: SnO₂, Tec 20, 8Ω/□)를 순수(DI water), 아세톤 및 프로판올을 1:1:1 부피부로 혼합한 용액에 담근 후 30분 간 초음파 처리하였다. 그런 다음, 초음파 처리된 FTO 기재 상에 이산화티타늄(TiO₂) 전구체를 스핀 코팅한 후 3000±50 rpm의 속도로 2분간 2회 스핀코팅하고, 졸겔법을 수행하여 이산화티타늄(TiO₂) 시드층(seed layer)을 형성하였다. 그 후, 테플론 비커에 순수(DI water, 25mL)와 38중량%의 염산(25 mL)을 포함하는 염산 수용액에 넣고, 티타늄 부톡사이드(0.65mL)를 첨가한 후 30분 동안 혼합하여 혼합액을 제조하고, 앞서 이산화티타늄(TiO₂) 시드층이 증착된 FTO 기체가 테플론 비커의 안쪽 면에 이산화티타늄(TiO₂) 시드층이 위치하도록 FTO 기체를 침지하였다. 그런 다음, 상기 테플론 비커를 밀봉하여 스테인리스 강 오토 클레이브에서 160±2℃ 조건으로 10시간 동안 이산화티타늄(TiO₂) 나노로드를 성장시켜 복합체(TiO₂ NRs)를 제조하였다.

[0068] 비교예 3.

[0069] 비교예 2와 동일한 방법으로 복합체를 제조한 후 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 백금(Pt)을 증착하여 이산화티타늄(TiO₂) 나노로드 상에 비정질의 백금 박막이 형성된 복합체(Pt/TiO₂ NRs)를 제조하였다. 이때, 상기 증착은 20±2℃, 5.6 X 10⁻³ torr 압력 하에서 30±2W의 가속 전력으로 2.5±0.1분 동안 수행되었으며, 증착된 백금 박막의 평균 두께는 3±1nm였다.

[0070] 실험예 1

[0071] 본 발명에 따른 복합체 제조 시 이산화티타늄(TiO₂) 시드층의 형성 방법에 따른 시드층의 밀착력을 평가하기 위

하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0072] 먼저, 비교예 1 및 2와 동일한 방법을 수행하여 FTO 기재 상에 이산화티타늄(TiO₂) 나노로드가 형성된 형태의 복합체 시편(가로 2cm X 세로 2cm)을 각각 준비하였다. 그 후, 준비된 시편을 작업전극으로 하고, 백금 와이어(Pt wire)를 상대전극으로 하여 이산화티타늄(TiO₂) 나노로드가 성장한 FTO 기재의 전해환원을 수행하였다. 이때, 양 전극의 전위차는 $-3 \pm 0.1V$ 였고, 전해액으로 0.1M의 NaOH 수용액을 사용하였으며, 수행시간은 30분이었다. 전해환원 수행결과를 육안으로 확인하였으며, 그 결과는 도 3에 나타내었다.

[0073] 도 3을 살펴보면, 비교예 1과 같이 RF 마그네트론 스퍼터링으로 이산화티타늄(TiO₂) 시드층이 형성된 비교예 1의 시편은 전해환원에 의해 환원된 이산화티타늄(TiO₂) 나노로드가 FTO 기재 상에 잘 밀착되어 전체 면적(가로 2cm X 세로 2cm) 중 박리된 면적이 5% 미만인 것을 확인할 수 있다. 그러나, 줄겔법으로 이산화티타늄(TiO₂) 시드층이 형성된 비교예 2의 시편은 이산화티타늄(TiO₂) 나노로드의 전해환원 중 대부분이 박리되어 전체 면적 중 약 20% 미만만이 FTO 기재 상에 존재하는 것을 알 수 있다.

[0074] 이는 종래 일반적인 용액공정으로 형성된 이산화티타늄(TiO₂) 시드층은 투명기재와의 밀착력이 약하여 이산화티타늄(TiO₂) 나노로드의 전해환원을 수행하기 어려우나, RF 마그네트론 스퍼터링으로 형성된 이산화티타늄(TiO₂) 시드층은 투명기재와의 밀착력이 우수하여 이산화티타늄(TiO₂) 나노로드의 전해환원을 수행하여도 높은 내구성을 나타냄을 의미한다.

[0075] **실험예 2**

[0076] 본 발명에 따른 복합체에 포함된 이산화티타늄(TiO₂) 나노로드의 환원 정도를 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0077] 가. X선 회절 측정

[0078] 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 복합체를 대상으로 X선 회절(XRD) 분석을 수행하였다. 이때, 상기 X선 회절은 Rigaku사의 X선 회절 분석기(모델명: D/MAX 2500V/PC)를 이용하였으며, 1.5406Å 파장(Cu Kα radiation, 40 kV, 100 mA)을 주사하고, 2θ에서 20° - 80° 범위, 5° /sec의 주사 속도로 X선 회절 패턴을 얻었다. 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0079] 도 4를 살펴보면, 실시예 1 및 비교예 1의 복합체는 공통적으로 FTO 기재의 결정구조에 대응하는 2θ=26.42±0.5° 피크, 2θ=33.68±0.5° 피크, 2θ=37.68±0.5° 피크, 2θ=51.46±0.5° 피크, 2θ=61.54±0.5° 피크 및 2θ=65.46±0.5° 피크를 나타내는 것으로 확인할 수 있다. 또한, 실시예 1 및 비교예 1의 복합체는 정방정계(tetragonal)의 루틸형 이산화티타늄(TiO₂)을 나타내는 2θ=36.04±0.5° 피크, 2θ=41.22±0.5° 피크, 2θ=54.30±0.5° 피크, 2θ=62.70±0.5° 피크 및 2θ=68.92±0.5° 피크를 공통적으로 나타내는 것을 알 수 있다.

[0080] 그러나, 실시예 1의 복합체는 상기 피크와 더불어 Ti₄O₇의 형태를 갖는 산화티타늄 결정구조를 나타내는 피크, 구체적으로는 Ti₄O₇의 면지수 [2,0,3] 및 [2,2,2]를 나타내는 2θ=30.64±0.5° 피크 및 2θ=31.96±0.5° 피크를 더 나타내는 것을 알 수 있다.

[0081] 이는 실시예 1의 복합체에 포함된 이산화티타늄(TiO₂) 나노로드의 일부가 전해환원되었음을 의미한다.

[0082] 나. X선 광전자 분광 측정

[0083] 실시예 1 내지 4와 비교예 1에서 제조된 복합체를 대상으로 X선 광전자 분광을 측정하였다. 이때, 상기 X선 광전자 분광은 Leybold사의 X선 회절 분석기(모델명: ESCALAB250)로 Al Kα 단색광(1486.6±0.5eV)을 조사하여 측정하였으며, 그 결과는 도 5 및 6에 나타내었다.

[0084] 도 5를 살펴보면, 실시예 1 내지 4와 비교예 1의 복합체는 티타늄(Ti)의 2p^{3/2} 결합을 나타내는 에너지 범위에서 Ti³⁺를 나타내는 456.9±0.5eV 피크와 Ti⁴⁺를 나타내는 458.3±0.5eV 피크가 존재하는 것을 확인할 수 있다. 이때, Ti³⁺를 나타내는 피크의 강도는 비교예 1의 복합체와 비교하여 이산화티타늄(TiO₂) 나노로드의 전해환원 공

정이 수행된 실시예 1의 복합체가 상대적으로 약 $2.2 \pm 0.5\%$ 정도 강한 것을 알 수 있다.

[0085] 또한, 도 5 및 6을 살펴보면, 실시예 1 내지 4와 비교예 1의 복합체는 산소(O)의 1s 결합을 나타내는 에너지 범위에서 이산화티타늄(TiO_2)의 Ti-O 결합 및 O-O 결합을 나타내는 $529.5 \pm 0.5\text{eV}$ 피크 및 $527.8 \pm 0.5\text{eV}$ 피크와 함께 산소 결합(oxygen vacancy, V_o)을 나타내는 $531 \pm 0.5\text{eV}$ 피크가 존재하는 것을 확인할 수 있다. 여기서, 산소 결합(V_o)은 전체 산소(O)의 몰비율에 대하여 21 내지 27%이고, 산소 결합(V_o)을 나타내는 피크의 강도는 비교예 1의 복합체와 비교하여 이산화티타늄(TiO_2) 나노로드의 전해환원 공정이 수행된 실시예 1의 복합체가 상대적으로 강하고, 그 강한 정도는 전해환원 공정을 수행한 시간이 증가할수록 커지는 경향을 나타냄을 알 수 있다.

[0086] 이는 복합체에 포함된 이산화티타늄(TiO_2) 나노로드가 전해환원 공정에 의해 일부 산소(O)가 환원되어 Ti^{3+} 산소 결합(V_o)이 증가하고, 일부 환원된 Ti^{3+} 는 이산화티타늄(TiO_2) 나노로드에 자가 도핑(self-doping)된 형태를 갖는 것을 의미한다.

[0087] **실험예 3**

[0088] 본 발명에 따른 복합체의 광학활성을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0089] 실시예 1 내지 4와 비교예 1에서 제조된 복합체를 대상으로 원자가 결합-X선 광전자 분광(VB-XPS) 분석을 수행하여 복합체에 포함된 이산화티타늄(TiO_2) 나노로드의 원자가 결합 위치를 분석하였다.

[0090] 구체적으로, (a) 각 복합체의 원자가 결합-X선 광전자 분광을 측정하여 페르미 준위(Fermi level) 하에서 복합체에 포함된 이산화티타늄(TiO_2) 나노로드의 원자가 결합 엣지(valence bond edge)를 도출하였다. 또한, (b) 각 복합체의 총 확산투과율을 측정하여 이로부터 광자에너지를 도출하고, 도출된 광자에너지에 따른 쿠벨카 몽크 함수(Kubelka-Munk function)를 도시하여 이산화티타늄(TiO_2) 나노로드의 밴드갭 변화를 도출하였다. 그 결과는 도 7 및 8에 나타내었다.

[0091] 먼저, 도 7의 (a)를 살펴보면, 실시예 1 내지 4와 비교예 1의 복합체는 페르미 준위(Fermi level) 하에서 도출된 이산화티타늄(TiO_2) 나노로드의 밴드갭이 2.09 내지 2.25 eV인 것으로 나타났으며, 그 중 이산화티타늄(TiO_2) 나노로드의 전해환원이 수행되지 않은 비교예 1의 복합체는 이산화티타늄(TiO_2) 나노로드의 밴드갭이 2.25eV로 전해환원이 15 ± 0.1 분간 수행된 실시예 3의 복합체와 대비하여 약 0.16eV의 밴드갭 차이를 갖는 것을 알 수 있다.

[0092] 이산화티타늄(TiO_2) 나노로드의 전해환원 여부에 따른 이러한 밴드갭 경향은 광자에너지에 따른 쿠벨카 몽크 함수(Kubelka-Munk function)로부터 도출된 밴드갭에서도 확인할 수 있다. 구체적으로, 도 7의 (b)를 살펴보면, 비교예 1의 복합체는 이산화티타늄(TiO_2) 나노로드의 밴드갭이 3.00eV인데 반해 실시예 1 내지 4의 복합체는 이산화티타늄(TiO_2) 나노로드의 밴드갭이 2.84 내지 2.94eV으로 약 0.16eV의 밴드갭 차이를 갖는 것을 알 수 있다.

[0093] 나아가, 도 8을 살펴보면, 실시예 1 내지 4의 복합체는 이산화티타늄(TiO_2) 나노로드의 전해환원 수행 시간에 따라 밴드갭이 조절되는 것을 확인할 수 있다.

[0094] 이는 이산화티타늄(TiO_2) 나노로드의 전해환원으로 인해 밴드갭의 조절이 가능하고, 전해환원에 의해 밴드갭이 낮아진 복합체는 전해환원이 수행되지 않은 복합체와 대비하여 광학활성이 우수함을 의미한다.

[0095] **실험예 4**

[0096] 본 발명에 따른 복합체의 광학활성을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0097] 실시예 3 및 실시예 5 내지 8과 비교예 1 및 3에서 제조된 복합체를 대상으로 수중에 존재하는 메틸렌 블루(methylene blue, MB)의 광분해 효율을 평가하였다. 구체적으로 15 μM 농도의 메틸렌 블루 수용액(15mL)에 각 복합체(가로 2cm X 세로 2cm)를 넣고, 혼합된 용액에 제논(Xe) 램프를 이용하여 광 조사하였다. 그 후 광 조사 시간에 따른 용액 내 메틸렌 블루 농도를 측정하여 각 복합체의 광 분해 효율을 도출하였다. 이때, 상기 광 조사는 AM 1.5G의 조도 및 100 mW/cm^2 의 광량 조건 하에서 수행하였으며, 도출된 광 분해 효율은 도 9에 나타내었

다.

[0098] 먼저, 도 9의 (a)를 살펴보면, 이산화티타늄(TiO_2) 나노로드의 전해환원이 수행된 실시예 3의 복합체는 전해환원이 수행되지 않은 비교예 1의 복합체와 대비하여 수중에 존재하는 메틸렌 블루의 광분해 효율이 약 1.48배 높은 것을 알 수 있다.

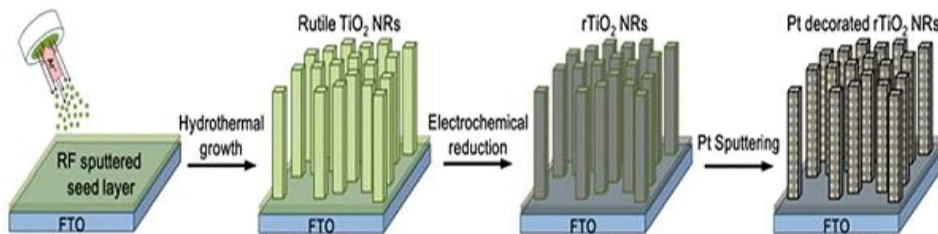
[0099] 또한, 환원된 이산화티타늄(TiO_2) 나노로드 상에 백금(Pt) 박막이 형성된 실시예 5의 복합체는 비교예 1의 복합체와 대비하여 약 24.3배의 현저한 높은 메틸렌 블루 광분해 효율을 갖는 것을 알 수 있다.

[0100] 나아가, 도 9의 (b)를 살펴보면, 환원된 이산화티타늄(TiO_2) 나노로드 상에 백금(Pt) 박막이 형성된 실시예 5의 복합체는 이산화티타늄(TiO_2) 나노로드의 전해환원 수행 시간이 증가할수록 메틸렌 블루의 광분해 효율이 증가하는 경향을 갖는 것을 알 수 있다.

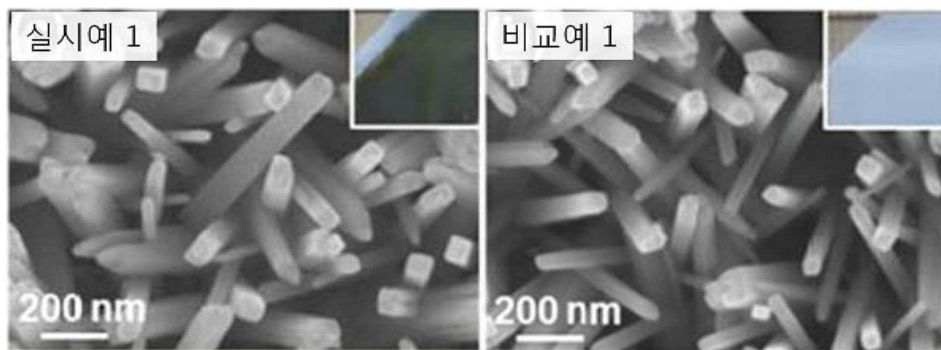
[0101] 이는 이산화티타늄(TiO_2) 나노로드의 환원과 환원된 이산화티타늄(TiO_2) 나노로드 상에 형성되는 백금 박막이 복합체의 광학 활성을 향상시킴을 의미한다.

도면

도면1



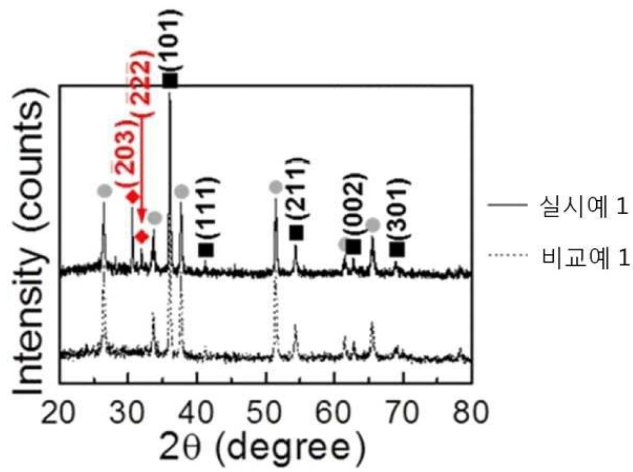
도면2



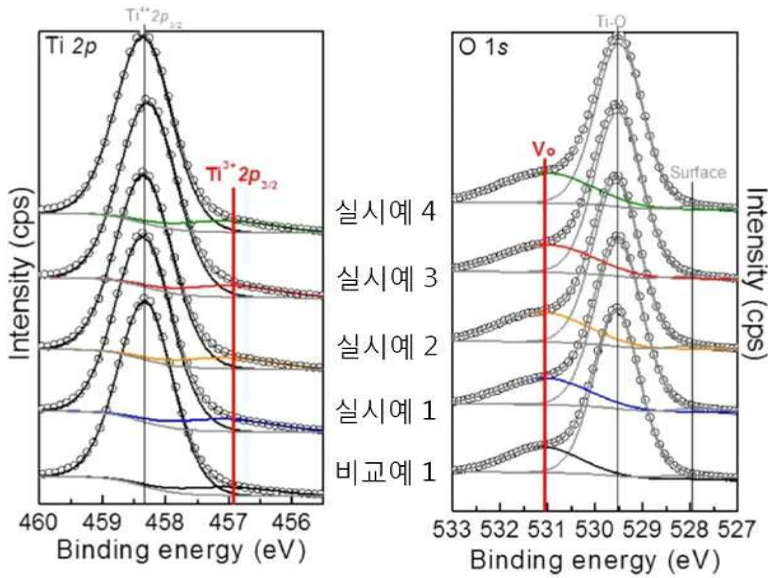
도면3



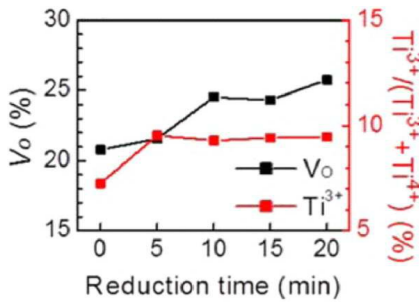
도면4



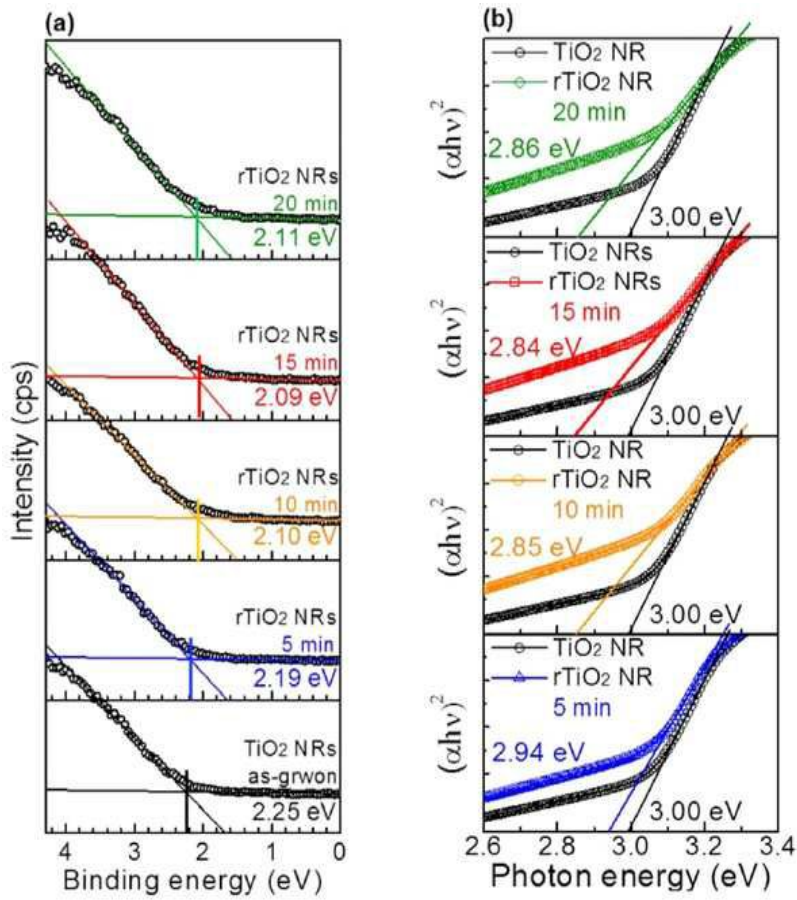
도면5



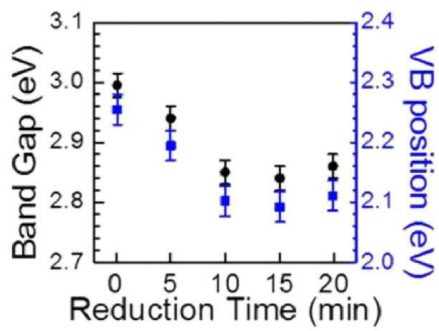
도면6



도면7



도면8



도면9

