



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년10월23일
(11) 등록번호 10-0769481
(24) 등록일자 2007년10월17일

(51) Int. Cl.

B01J 21/06(2006.01) C01G 23/053(2006.01)

C01G 23/047(2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0054201

(22) 출원일자 2006년06월16일

심사청구일자 2006년06월16일

(56) 선행기술조사문헌

JP2005319423 A

KR1020020078637 A

KR1020020092583 A

US5011674 B

(73) 특허권자

계명대학교 산학협력단

대구 달서구 신당동 1000번지

김승민

대구 달성군 다사읍 매곡리 강창우방타운 103동 106호

(뒷면에 계속)

(72) 발명자

김승민

대구 달성군 다사읍 매곡리 강창우방타운 103동 106호

윤태관

대구 달성군 화원읍 명곡리 미래빌 409동 804호

(74) 대리인

이동형, 최종혁

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 이종국

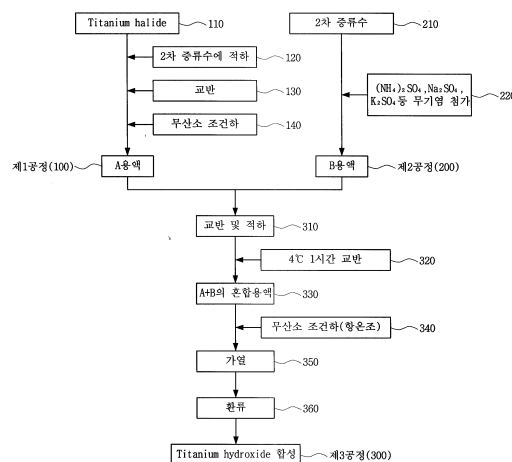
(54) 저온 열처리에 의해 결정구조가 변환되는 이산화티타늄광촉매의 합성방법

(57) 요약

본 발명은 400℃ 이하의 온도에서 열처리하여 이산화티타늄 광촉매를 합성하되, 출발물질인 할로젠화 티타늄, 물 및 황산염의 물비를 조절하여 이산화티타늄의 결정구조를 반응조건에 따라 변환할 수 있도록 한 저온 열처리에 의해 결정구조가 변환되는 이산화티타늄 광촉매의 합성방법에 관한 것이다.

본 발명은 출발물질인 티타늄 할라이드(titanium halide)와 증류수를 혼합하여 A용액을 합성하는 제1공정; 2차 증류수와 황산염을 혼합하여 B용액을 합성하는 제2공정; 상기 A용액에 B용액이 1:0.1~0.9의 부피비율로 혼합되게 적하시키면서 교반하되, 4℃의 온도에서 1 시간 동안 교반시킨 후, 상기 A용액과 B용액의 혼합용액을 아르곤 및 질소가스 내의 항온조에서 80~90℃의 온도로 가열하면서 2 시간 동안 환류시켜 티타늄 하이드록사이드(titanium hydroxide)를 합성하는 제3공정; 염기성 화합물과 2차 증류수를 혼합 및 교반하여 염기성 수용액을 제조하는 제4공정; 상기 제4공정을 통해 제조된 염기성 수용액에 상기 제3공정을 통해 합성된 티타늄 하이드록사이드(titanium hydroxide)를 적하시켜 pH 8로 유지하면서 아르곤 및 질소가스 내의 항온조에서 80~90℃의 온도로 가열하면서 1~2 시간 동안 환류시켜 이산화티타늄 침전물을 획득하는 제5공정; 상기 제5공정을 통해 획득된 이산화티타늄 침전물에서 용매와 수분을 제거하고, 잔존하는 반응 부생성물 및 미반응 유기물을 제거한 후, 400℃ 이하의 온도를 유지한 채 2~5 시간 동안 소성시켜 이산화티타늄 광촉매를 합성하는 제6공정;으로 이루어지는 저온 열처리에 의해 결정구조가 변환되는 이산화티타늄 광촉매의 합성방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(73) 특허권자

윤태관

대구 달성군 화원읍 명곡리 미래빌 409동 804호

정재원

대구 수성구 범물동 1372번지 우방청아아파트 102
동 1002호

홍대일

경북 군위군 부계면 대울리 900번지

특허청구의 범위

청구항 1

출발물질인 티타늄 할라이드(titanium halide)와 증류수를 혼합하여 A용액을 합성하는 제1공정; 2차 증류수와 황산염을 혼합하여 B용액을 합성하는 제2공정; 상기 A용액에 B용액이 1:0~0.9의 부피비율로 혼합되게 적하시키면서 교반하되, 4℃의 온도에서 1 시간 동안 교반시킨 후, 상기 A용액과 B용액의 혼합용액을 아르곤 및 질소가스 내의 항온조에서 80~90℃의 온도로 가열하면서 2 시간 동안 환류시켜 티타늄 하이드록사이드(titanium hydroxide)를 합성하는 제3공정; 염기성 화합물과 2차 증류수를 혼합 및 교반하여 염기성 수용액을 제조하는 제4공정; 상기 제4공정을 통해 제조된 염기성 수용액에 상기 제3공정을 통해 합성된 티타늄 하이드록사이드(titanium hydroxide)를 적하시켜 pH 8로 유지하면서 아르곤 및 질소가스 내의 항온조에서 80~90℃의 온도로 가열하면서 1~2 시간 동안 환류시켜 이산화티타늄 침전물을 획득하는 제5공정; 상기 제5공정을 통해 획득된 이산화티타늄 침전물에서 용매와 수분을 제거하고, 잔존하는 반응 부생성물 및 미반응 유기물을 제거한 후, 400℃ 이하의 온도를 유지한 채 2~5 시간 동안 소성시켜 이산화티타늄 광촉매를 합성하는 제6공정;으로 이루어짐을 특징으로 하는 저온 열처리에 의해 결정구조가 변환되는 이산화티타늄 광촉매의 합성방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1공정에 의해 합성되는 A용액은 출발물질인 티타늄 할라이드(titanium halide) 0.2~3 M을 4℃의 증류수와 혼합 및 교반하여 생성하되, 티타늄 할라이드(titanium halide) 대 물의 몰비가 1:500 이상일 경우는 아나타제(anatase) 구조의 이산화티타늄이 합성되고, 티타늄 할라이드(titanium halide) 대 물의 몰비가 1:23~500 일 경우는 아나타제 및 루타일(anatase and rutile) 혼합구조의 이산화티타늄이 합성되며, 티타늄 할라이드(titanium halide) 대 물의 몰비가 1:23 이하일 경우는 루타일(rutile) 구조의 이산화티타늄이 합성되는 것을 특징으로 하는 저온 열처리에 의해 결정구조가 변환되는 이산화티타늄 광촉매의 합성방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제2공정에 의해 합성되는 B용액은 2차 증류수에 황산염을 혼합하여 농도가 0~1.0 M의 황산염 수용액을 생성하되, 티타늄 할라이드(titanium halide) 대 황산염의 몰비가 1:1.5 이상일 경우에는 A용액의 티타늄 할라이드(titanium halide)대 물의 몰비에 의한 영향이 무시되어 순수한 아나타제(anatase) 구조의 이산화티타늄이 합성되고, 1:1.5 미만일 경우에는 황산염에 의한 영향이 무시되어 A용액의 티타늄 할라이드(titanium halide)대 물의 몰비에 따라 아나타제(anatase) 구조와 아나타제 및 루타일(anatase and rutile)의 혼합구조와 루타일(rutile) 구조의 이산화티타늄이 합성되는 것을 특징으로 하는 저온 열처리에 의해 결정구조가 변환되는 이산화티타늄 광촉매의 합성방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제4공정에 의해 합성되는 염기성 수용액은 NaOH, KOH 및 NH₄OH와 같은 염기성 화합물과 2차 증류수를 혼합 및 교반하되, 선택적으로 하나 또는 중복되게 혼합하여 pH 13~14인 염기성 수용액을 제조하여 제3공정을 통해 합성된 티타늄 하이드록사이드(titanium hydroxide)에 적하시켜 pH 8로 유지하는 것을 특징으로 하는 저온 열처리에 의해 결정구조가 변환되는 이산화티타늄 광촉매의 합성방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 저온 열처리에 의해 결정구조가 변환되는 이산화티타늄 광촉매의 합성방법에 관한 것으로, 보다 상세

하계는 400℃ 이하의 온도에서 열처리하여 이산화티타늄 광촉매를 합성하되, 출발물질인 할로젠화 티타늄, 물 및 황산염의 물비를 조절하여 이산화티타늄의 결정구조를 반응조건에 따라 변환할 수 있도록 한 저온 열처리에 의해 결정구조가 변환되는 이산화티타늄 광촉매의 합성방법에 관한 것이다.

- <12> 일반적으로 광촉매(Photocatalyst)는 빛(Photo)과 촉매(catalyst)의 합성어로, 빛을 이용한 촉매 혹은 광반응을 가속시키는 촉매의 의미로, 빛을 에너지원으로 하여 촉매반응을 진행시키는 물질을 말하는데, 이러한 광촉매로는 반응에 직접 참여하여 소모되지 않으면서도 기존의 광반응과는 다른 메커니즘을 제공하여 반응속도를 가속시킬 수 있는 일반적인 촉매로의 기본 조건을 만족함은 물론 발현하고자 하는 물질에 빛을 조사하였을 때 자외선을 흡수하여 강한 환원력과 산화력을 가질 수 있는 반도체성 금속 산화물이나 황화합물이 주로 이용된다.
- <13> 이러한 광화학 반응을 유발시키는 필수적인 역할을 하는 광촉매 반응에 가장 많이 적용되고 있는 금속산화물이 이산화티타늄인데, 상기 이산화티타늄의 광촉매 반응 메커니즘에 대해 살펴보면, 일반적인 금속산화물과 달리 이산화티타늄과 같은 반도체 물질들은 에너지적으로 서로 겹쳐지지 않는 두 개의 준위(band)를 지니고 있는 것으로 특징지어 지는데, 이산화티타늄 광촉매 표면에 빛을 조사하게 되면, 이산화티타늄 기저준위(valence band)에 있는 전자가 들뜬준위(excited band)로 전이(transition)하게 되고, 기저준위에는 전자가 비어 있는 정공(positive hole)을 생성하게 된다.
- <14> 이 때, 전자가 전이되는데 필요한 광에너지는 두 에너지 준위차에 해당되며, 이산화티타늄의 결정구조에 따라 아나타제(anatase) 구조는 3.2 eV이고, 루타일(rutile) 구조는 3.0 eV에 해당하고, 루타일(rutile) 구조의 이산화티타늄은 고온 열처리에 의해 제조됨으로 비표면적이 작고 입자크기가 큼으로 표면에서 반응을 일으키는 광촉매 소재로 적합하지 않은 반면에 아나타제(anatase) 구조의 이산화티타늄의 경우 비표면적이 넓고 이로 인해 표면 광반응을 일으킬 수 있는 활성자리가 루타일(rutile) 구조에 비해 우수함으로 현재 대부분의 광촉매용 이산화티타늄은 아나타제(anatase) 구조가 사용되고 있으며, 이 경우 400 nm 이하의 자외선을 조사시켜줘야 광반응을 개시할 수 있다.
- <15> 상기 이산화티타늄은 광촉매로서 가장 널리 활용되고 있지만 근래에는 초친수성 매개체로서의 응용도 활발히 진행되고 있는데, 상기 이산화티타늄이 빛을 받지 않은 상태에서는 표면이 소수성 특성을 가지지만 400 nm 이하의 자외선이 조사되면 기저상태의 전자가 들뜬상태로 전이하게 됨으로 분극이 일어나게 되고, 이 전자 분극에 의해 이산화티타늄 표면은 소수성에서 친수성으로 전환되는데, 이러한 특성을 사용하여 습기가 많은 화장실 등의 거울, 자동차 백미러 및 기타 유리제품의 김서림방지제로써 상용화가 가능하다.
- <16> 상기 이산화티타늄은 내화학적, 내식성 등 물리화화적인 물성이 뛰어나므로 광촉매로 응용되기 전부터 페인트의 백색 안료로 활용되고 있으며, 페인트 안료로 사용되는 경우 내화학적 및 백색도가 좋아야 하기 때문에 일반적으로 이산화티타늄 결정구조 중 가장 안전한 루타일(rutile) 구조의 이산화티타늄을 사용하는데, 상기 이산화티타늄의 또 다른 대량 소비처로는 화장품의 원료로 사용되어 지고 있으며, 여성용 파운데이션 역시 백색도가 좋은 루타일(rutile) 구조의 이산화티타늄을 원재료로 사용하며, 자외선 차단제의 경우에도 자외선 흡수가 빠르고 색도가 뛰어난 루타일(rutile)구조의 이산화티타늄이 사용되고 있다.
- <17> 상기 이산화티타늄의 경우 적용분야에 따라 요구되는 결정구조가 달라지게 되는데, 광촉매용 및 초친수성 제품으로 이산화티타늄을 적용하기 위해서는 일반적으로 아나타제(anatase) 구조 및 아나타제/루타일(anatase/rutile)의 혼합구조를 사용하고, 이산화티타늄의 내화학적, 내식성, 물리화화적인 물성 및 UV 차단제로의 제품 적용은 루타일(rutile) 구조의 이산화티타늄을 사용하게 되는데, 이는 이산화티타늄의 아나타제(anatase) 구조 및 루타일(rutile) 구조간의 물리적인 특성 차이에 기인한다.
- <18> 종래의 이산화티타늄은 루틸광, 일메나이트, 염화 티타늄 및 티타늄 알콕사이드 등을 출발물질로 하여 산성에서 가수분해를 통해 이산화티타늄 침전물을 합성하고, 이를 400℃에서 1000℃ 사이의 온도에서 소성하여 순수한 이산화티타늄을 합성한다.
- <19> 하지만 졸겔법 및 가수분해법에 의한 이산화티타늄 합성법의 경우 순수한 루타일(rutile) 구조의 이산화티타늄을 제조하기 위해서는 700℃ 이상에서 열처리해야만 하는데, 이러한 고온 열처리공정은 열처리 온도가 높아짐에 따른 생산단가가 상승하게 되고, 인접한 입자들간의 상호 뭉침에 따라 비표면적 감소에 의한 촉매 활성 저하 등과 같은 여러 문제점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <20> 본 발명은 상기의 종래 문제점을 해결하기 위해 안출한 것으로, 출발물질인 할로젠화 티타늄, 물, 황산염의 농

도 및 기타 반응조건을 조절하여 400℃ 이하의 온도에서 열처리하여 아나타제(anatase) 구조, 아나타제(anatase) 및 루타일(rutile)의 혼합구조 및 루타일(rutile) 구조를 가지는 이산화티타늄 광촉매를 합성할 수 있도록 하여 이산화티타늄의 제조단가를 낮추고, 광활성, 백색도 및 자외선 차단 기능이 향상되게 하는 이산화티타늄 광촉매를 제공하는데 목적이 있다.

<21> 상기의 목적을 달성하기 위하여 출발물질인 티타늄 할라이드(titanium halide)와 증류수를 혼합하여 A용액을 합성하는 제1공정; 2차 증류수와 황산염을 혼합하여 B용액을 합성하는 제2공정; 상기 A용액에 B용액이 1:0.1~0.9의 부피비율로 혼합되게 적하시키면서 교반하되, 4℃의 온도에서 1 시간 동안 교반시킨 후, 상기 A용액과 B용액의 혼합용액을 아르곤 및 질소가스 내의 항온조에서 80~90℃의 온도로 가열하면서 2 시간 동안 환류시켜 티타늄 하이드록사이드(titanium hydroxide)를 합성하는 제3공정; 염기성 화합물과 2차 증류수를 혼합 및 교반하여 염기성 수용액을 제조하는 제4공정; 상기 제4공정을 통해 제조된 염기성 수용액에 상기 제3공정을 통해 합성된 티타늄 하이드록사이드(titanium hydroxide)를 적하시켜 pH 8로 유지하면서 아르곤 및 질소가스 내의 항온조에서 80~90℃의 온도로 가열하면서 1~2 시간 동안 환류시켜 이산화티타늄 침전물을 획득하는 제5공정; 상기 제5공정을 통해 획득된 이산화티타늄 침전물에서 용매와 수분을 제거하고, 잔존하는 반응 부생성물 및 미반응 유기물을 제거한 후, 400℃ 이하의 온도를 유지한 채 2~5 시간 동안 소성시켜 이산화티타늄 광촉매를 합성하는 제6공정;으로 이루어지는 저온 열처리에 의해 결정구조가 변환되는 이산화티타늄 광촉매의 합성방법을 구현하고자 한 것이다.

발명의 구성 및 작용

<22> 본 발명은 티타늄 할라이드(titanium halide)를 출발물질로 하여 수용액 상태에서 가수분해반응에 의해 화학식 1과 같이 티타늄 하이드록사이드(titanium hydroxide)를 제조하고,

화학식 1

<23> $TiX_4 + 4H_2O \rightarrow Ti(OH)_4 + 4HX$ (X = F, Cl, Br)

<24> 다음은 화학식 2에 의해 상기에서 제조된 티타늄 하이드록사이드(titanium hydroxide)의 축합반응에 의해 이산화티탄 수화물이 만들어지고,

화학식 2

<25> $Ti(OH)_4 \rightarrow TiO_2(\text{hydrous}) + 2H_2O$

<26> 다음은 유기물 및 수분을 제거하기 위한 단계로서, 400℃ 이하의 온도에서 열처리하여 화학식 3에 의해 아나타제(anatase) 구조, 루타일(rutile) 구조 혹은 루타일 및 아나타제(rutile and anatase) 혼합구조의 이산화티타늄을 합성한다.

화학식 3

<27> $TiO_2(\text{hydrous}) \rightarrow TiO_2$

<28> 이하, 도면을 참조하여 본 발명에 적용되는 저온 열처리에 의해 결정구조가 변환되는 이산화티타늄 광촉매의 합성방법에 대하여 상세히 설명한다.

<29> 도1은 본 발명에 적용되는 티타늄 하이드록사이드의 합성공정을 나타낸 흐름도이고, 도2는 본 발명에 적용되는 저온 소성공정에 의해 이산화티타늄 광촉매의 합성공정을 나타낸 흐름도이고, 도3은 본 발명에 적용되는 이산화티타늄의 다양한 결정구조를 XRD로 분석한 스펙트럼이고, 도4는 본 발명에 적용되는 다양한 결정구조의 이산화티타늄 광촉매에 의한 자외선 하에서의 100 mg/L 농도의 congo red의 분해율을 나타낸 그래프이고, 도5는 본 발명에 적용되는 다양한 결정구조의 이산화티타늄 광촉매에 의한 가시광선 하에서의 50 mg/L 농도의 congo red의 분해율을 나타낸 그래프이고, 도6은 본 발명에 적용되는 다양한 결정구조의 이산화티타늄의 band gap 에너지를 확인하기 위해 UV-Vis DR로 분석한 스펙트럼을 도시한 것으로, 함께 설명하기로 한다.

<30> [제1공정(티타늄 할라이드와 2차 증류수의 혼합공정)]

<31> 제1공정은 출발물질인 티타늄 할라이드(titanium halide)와 증류수를 혼합하여 0.2~3 M 정도의 티타늄 할라이드(titanium halide) 용액을 교반시키는 공정으로, 이하, 본 발명에서는 상기 티타늄 할라이드(titanium

halide)와 증류수 교반에 의해 준비된 용액을 'A용액'이라 칭한다(100).

- <32> 도1에 도시된 바와 같이 출발물질인 티타늄 할라이드(titanium halide)(110)를 0.2~3 M을 약 4℃ 온도의 증류수에 적하시키는데(120), 이 때 증류수에 티타늄 할라이드(titanium halide)가 균일하게 용해될 수 있도록 자석젓개를 사용하여 20분 이상 교반시키는 작업을 수행한다(130).
- <33> 상기 티타늄 할라이드(titanium halide)와 교반되는 물은 2차 증류수를 사용하되, 이 경우 티타늄 할라이드(titanium halide) 대 물의 몰비가 1:500 이상일 경우는 아나타제(anatase) 구조의 이산화티타늄이 합성되고, 티타늄 할라이드(titanium halide) 대 물의 몰비가 1:23~500 일 경우는 아나타제 및 루타일(anatase and rutile) 혼합구조의 이산화티타늄이 합성되며, 티타늄 할라이드(titanium halide) 대 물의 몰비가 1:23 이하일 경우는 루타일(rutile) 구조의 이산화티타늄이 합성된다.
- <34> 상기 출발물질로 사용되는 티타늄 할라이드(titanium halide)는 산소와 반응성이 아주 풍부하여 공기 중에서 산소와 격렬하게 반응하고, 대기 중 잔존하는 수분을 흡수하여 가수분해를 일으킬 정도로 대기 중에는 항상 불안정한 상태로 존재하게 되기 때문에 상기의 합성과정은 무산소 조건하에서 수행될 수 있도록 하되, 아르곤(Ar) 또는 질소(N) 가스 분위기 하에서 실험을 수행하도록 한다(140).
- <35> [제2공정(황산염 수용액 제조공정)]
- <36> 제2공정은 2차 증류수와 황산염(sulfate salt)의 혼합 및 교반을 통해 생성되는 황산염 수용액을 제조하는 공정으로, 이하 본 발명에서는 상기 황산염 수용액을 'B용액'이라 칭한다(200).
- <37> 도1에 도시된 바와 같이 2차 증류수(210)에 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_2SO_4 , K_2SO_4 와 같은 황산염을 혼합하여 황산염의 농도가 0.1 M에서 1.0 M인 황산염 수용액을 제조하여(220) 상기 A용액에 반응시키는데, 이 경우 티타늄 할라이드(titanium halide) 대 황산염의 몰비가 1:1.5 이상일 경우는 순수한 아나타제(anatase) 구조의 이산화티타늄이 합성되는데, 상기와 같이 티타늄 할라이드(titanium halide) 대 황산염의 몰비가 1:1.5 이상일 경우에는 이산화티타늄 광촉매 구조를 결정하는 반응에서 황산염에 의한 영향이 지배적이기 때문에 A용액의 티타늄 할라이드(titanium halide) 대 물의 몰비에 의한 영향은 무시되어 결국 순수한 아나타제(anatase) 구조의 이산화티타늄이 합성되는 것이다.
- 또한, 티타늄 할라이드(titanium halide) 대 황산염의 몰비가 1:1.5 미만일 경우는 A용액의 티타늄 할라이드(titanium halide) 대 물의 몰비에 의한 영향이 지배적이기 때문에 황산염에 의한 영향은 무시되어 결국 A용액의 티타늄 할라이드(titanium halide) 대 물의 몰비에 따라 아나타제(anatase) 구조와 아나타제 및 루타일(anatase and rutile)의 혼합구조와 루타일(rutile) 구조의 이산화티타늄이 합성되는 것이다.
- <38> 제2공정에서 제조된 황산염의 농도가 1.0 M 이상인 경우에는 추후 반응이 완결되지 못하고 출발물질인 티타늄 할라이드(titanium halide)가 분해되거나 다른 경로로 반응이 진행됨으로 주의하는 것이 바람직하며, 증류수와 황산염을 혼합하여 얻어진 황산염 용액을 본 발명에서는 임의로 'B용액'이라 한다.
- <39> [제3공정(티타늄 하이드록사이드 제조공정)]
- <40> 제3공정은 제1공정에서 제조된 A용액과 제2공정에서 제조된 B용액을 혼합 및 교반하여 티타늄 하이드록사이드(titanium hydroxide)를 제조하는 공정으로(300), 도1에 도시된 바와 같이 상기 티타늄 하이드록사이드(titanium hydroxide)를 합성하기 위해서 제1공정의 방법인 티타늄 할라이드(titanium halide)와 증류수의 교반에 의해 준비된 A용액(100)에 제2공정을 통해 제조된 2차 증류수와 황산염의 혼합으로 제조된 B용액(200)이 1:0.1~0.9의 부피비율로 혼합되게 피펫을 사용하여 A용액(100)에 적하시키면서 교반하되(310), 4℃의 온도에서 1 시간 동안 A용액과 B용액의 혼합용액을 교반시키고(320), 상기 A용액과 B용액의 혼합용액(330)을 무산소 조건인 아르곤 및 질소가스 분위기의 항온조(340)에서 80~90℃의 온도로 가열하면서(350) 2 시간 동안 환류시켜(360) 티타늄 하이드록사이드(titanium hydroxide)를 합성한다.
- <41> [제4공정(염기성 수용액 제조공정)]
- <42> 제4공정은 NaOH, KOH 및 NH_4OH 와 같은 염기성 화합물(410)과 2차 증류수(420)를 혼합 및 교반하여(430) 염기성 수용액을 제조하는 공정으로(400), 도2에 도시된 바와 같이 상기 제3공정(300)에 의해 제조된 티타늄 하이드록사이드(titanium hydroxide)를 중화시키기 위해 상기의 염기성 수용액을 제조하되, 상기 염기성 수용액은 pH가 13~14 정도가 되게 염기성 화합물을 증류수에 첨가한 후, 교반기를 이용하여 30분 동안 강력히 교반하여 제조한다.

- <43> [제5공정(이산화티타늄 침전물 제조공정)]
- <44> 제5공정은 상기 염기성 수용액(400)을 티타늄 하이드록사이드(titanium hydroxide)에 적하 및 교반시키는 공정으로, 상기 제4공정에 의해 제조된 염기성 수용액(400)을 제3공정에 의해 제조된 티타늄 하이드록사이드(titanium hydroxide)(300)에 교반 및 적하시켜(510) pH를 8로 유지하면서(520) 아르곤 및 질소가스 분위기인 무산소 조건 하에서(530) 80~90℃로 가열하면서 1~2 시간 동안 환류시켜(540) 우유빛의 이산화티타늄 침전물을 얻을 수 있다.
- <45> [제6공정(다양한 구조의 이산화티타늄 광촉매 제조공정)]
- <46> 제6공정은 상기 이산화티타늄 침전물에서 용매와 잔존한 유기물을 제거한 후, 다양한 구조의 이산화티타늄 광촉매를 제조하는 공정으로(600), 도2에 도시된 바와 같이 상기 제5공정에서 얻어진 이산화티타늄 침전물(500)을 회전식 농축 증발기를 사용하여 40~80℃의 범위 내에서 용매를 제거하고(610), 다양한 구조의 이산화티타늄을 흡습제가 들어 있는 진공 데시케이터에서 약 하루 동안 보관하여(620) 이산화티타늄에 포함된 수분을 제거한다(630).
- <47> 잔존하는 반응 부생성물 및 미반응 유기물을 제거하고(640), 결정성을 뛰게하기 위해 관형전기로(tube furnace)에서 400℃로 2~5 시간 동안 소성시켜서(650) 다양한 구조를 가지는 순수한 이산화티타늄 광촉매를 제조한다.
- <48> 아래에서는 본 발명에 적용되는 저온 열처리에 의한 이산화티타늄의 결정구조 및 광활성도를 측정하기 위한 실험예를 살펴보기로 한다.
- <49> [실험예 1(XRD 측정)]
- <50> 실험예 1은 상기 제1공정~제6공정에 의해 합성된 이산화티타늄 광촉매의 반응조건에 따른 결정구조를 확인하기 위해서 이산화티타늄 광촉매의 XRD(X-ray diffraction)을 측정한 것으로, 아래의 표1은 XRD를 측정하기 위한 XRD 데이터의 측정조건을 나타낸 것이고, 도3은 제1공정 및 제2공정에서 티타늄 할라이드(titanium halide) 대물 및 황산염의 물비를 달리하여 합성한 이산화티타늄 광촉매의 결정구조를 XRD로 분석한 그래프(스펙트럼)이다.

표 1

Parameters	Value
Start angle	20.00
End angle	80.00
Step size	0.04
Time per step	0.50
Used radiation	Cu K _α

- <52> 상기 표1에 나타난 기본 측정조건을 가지고 측정한 결과 도3에 도시된 바와 같이 티타늄 할라이드(titanium halide)의 농도를 높일수록 이산화티타늄에서 루타일(rutile) 무게분율이 높게 나타나는 것을 알 수 있으며, 본 발명의 제1공정 및 제2공정에서 티타늄 할라이드(titanium halide) 대물 및 황산염의 물비를 적절히 조절하면 도3에 도시된 바와 같이 400℃ 이하의 저온 열처리 조건 하에서 다양한 구조의 이산화티타늄 광촉매를 제조할 수 있게 된다.
- <53> [실험예 2(광분해 실험)]
- <54> 도4 및 5는 각각 자외선 및 가시광선에서 순수한 아나타제(anatase) 구조의 이산화티타늄, 루타일(rutile) 17%, 51%, 91% 및 100%의 이산화티타늄 광촉매에 의한 congo red의 분해율을 반응 시간에 따라 UV-Vis spectrometer로 분석한 결과를 도시한 그래프로서, 상기 제1공정~제6공정에 의해 합성된 다양한 구조의 이산화티타늄 광촉매에 대한 자외선에서 광활성도를 조사하기 위해 붉은색 염료로 사용되고 있는 congo red 약 100 mg/L을 표준물질로 사용하고, 가시광선에서는 50 mg/L 농도의 congo red를 사용하여 기 제조된 광촉매가 얼마나 효과적으로 염색염료를 분해할 수 있는지 이의 분해실험을 수행한 결과이다.
- <55> 상기 도시된 바와 같이 붉은색 계열의 염색염료인 congo red 100 mg/L의 농도로 제조하여 자외선 광원 아래에서

침전법으로 제조된 다양한 구조의 이산화티타늄을 사용하여 광조사 시킨 후, 이들 광촉매에 의한 congo red 용액의 분해 곡선을 보면 17% 및 51%의 루타일(rutile) 구조가 포함된 이산화티타늄이 상용으로 사용되고 있는 순수한 아나타제(anatase) 구조의 이산화티타늄 광촉매에 비해 각각 21% 및 16%의 촉매 활성이 개선된 것을 알 수 있다.

- <56> 자외선 필터를 설치하여 가시광선 조사 하에서 상기 제1공정~제6공정에 의해 합성된 다양한 구조의 이산화티타늄 광촉매로 50 mg/L 농도의 congo red의 분해실험은 도5에 도시된 바와 같으며, 자외선을 조사하여 실험한 결과와 유사하게 루타일(rutile) 구조를 일정량 함유한 촉매의 활성이 순수한 아나타제(anatase) 구조 촉매보다 뛰어난 것을 알 수 있다.
- <57> 하지만 가시광선 조사 하에서 50 mg/L 농도의 congo red를 60분 동안 광분해 시키면, 순수한 아나타제(anatase) 구조 촉매에 대한 루타일(rutile) 분율이 17%인 촉매의 상대적 활성 차이는 가시광선 조사 하에서 78%로써 가시광선 광원에 촉매활성이 자외선 광원에서 보다 뛰어난 것을 확인 할 수 있다.
- <58> 이상의 결과에서 알 수 있듯이 루타일(rutile) 구조를 포함하는 TiO_2 가 상용으로 사용되고 있는 아나타제(anatase) 구조의 이산화티타늄 보다 자외선 및 가시광선 광원에서 촉매활성이 훨씬 뛰어난 것을 확인할 수 있으며, 특히 가시광선 광원에서는 아나타제(anatase) 구조 촉매보다 활성이 78% 이상 개선된 것을 확인할 수 있다.
- <59> 도3에 도시된 바와 같이 상기 제1공정~제6공정으로 제조할 때, 세부 반응조건에 의해 이산화티타늄의 결정구조 변환이 가능한데, 이는 제조된 이산화티타늄 활성에 영향을 주게 된다.
- <60> 이와 같이 기존에 상용으로 널리 사용되고 있는 순수한 아나타제(anatase) 구조의 이산화티타늄 보다 루타일(rutile) 구조를 10%~50% 정도 포함하는 이산화티타늄의 광촉매 활성이 뛰어난 것으로 나타나고, 이는 루타일(rutile) 구조를 포함하는 이산화티타늄의 경우 가시광선 영역의 빛을 흡수하여 촉매활성을 나타내기 때문이며, 이는 실험예 3을 통해 상세히 설명한다.
- <61> [실험예 3(이산화티타늄의 UV-Vis DR 스펙트럼)]
- <62> 도6에 도시된 바와 같이 이산화티타늄 광촉매의 결정구조 중 루타일(rutile) 구조가 많아질수록 흡수 스펙트럼이 장파장 영역으로 이동하는 것을 알 수 있으며, 상기 제1공정~제6공정에 의해 제조된 이산화티타늄 광촉매에서 루타일(rutile) 구조 비율이 높아질수록 장파장에서 활성이 높게 나타남을 확인할 수 있으며, 도4 및 도5와 같이 순수한 아나타제(anatase) 구조보다 루타일(rutile) 구조가 섞여 있는 이산화티타늄 광촉매가 활성이 우수한 것을 알 수 있다.

발명의 효과

- <63> 본 발명은 출발물질인 할로젠화 티타늄, 황산염의 농도 및 기타 반응조건을 조절하여 400℃ 이하의 온도에서 순수한 루타일(rutile) 구조 및 루타일/아나타제(rutile/anatase)의 혼합구조를 가지는 이산화티타늄을 합성할 수 있도록 함으로써, 열처리 비용을 절감할 수 있으며, 400℃에서 열처리하여 루타일(rutile)구조의 이산화티타늄을 합성해 비표면적을 최대 30m²/g까지 증가할 수 있어 페인트 안료, 화장품, 자외선 차단제 및 고무의 물성 증감제로 사용할 때 동일 무게대비 비표면적이 커서 소량으로 이산화티타늄의 효용성을 향상시킬 수 있다.
- <64> 또한, 광촉매로 적용할 때 루타일(rutile)이 17%의 비율로 존재하는 이산화티타늄의 광촉매 활성도가 순수한 아나타제(anatase) 구조의 이산화티타늄 보다 자외선 및 가시광선에서 각각 16% 및 78% 정도로 동일한 반응조건에서 유기물 분해 효율이 증가되어 환경정화제, 방오, 살균 및 건축자재 등의 다양한 분야에 적용이 가능하고, 특히 상용의 아나타제(anatase) 구조의 이산화티타늄보다 가시광선에서 촉매활성이 78% 정도 개선되어 태양광에서 고효율을 나타내는 광촉매로 적용이 가능하다는 특징이 있다.

도면의 간단한 설명

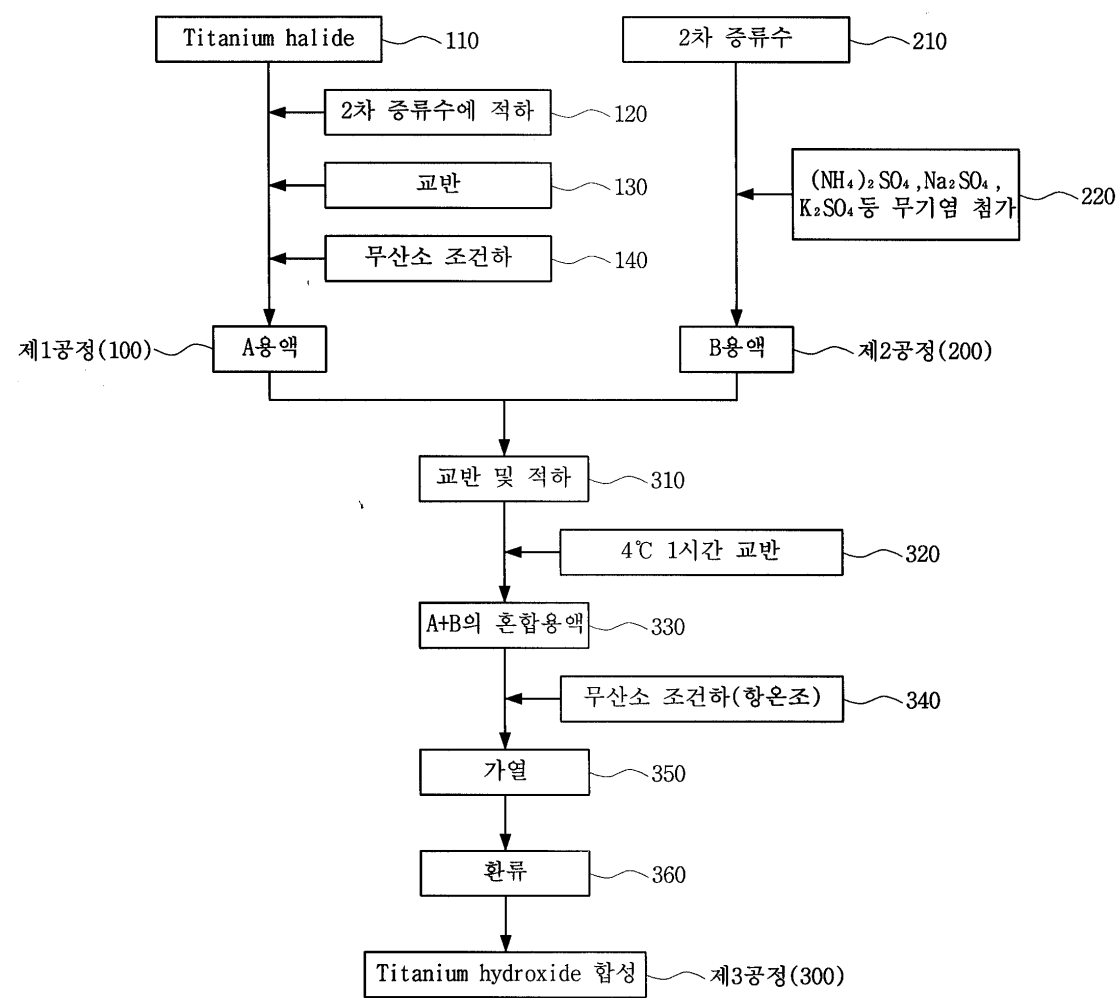
- <1> 도1은 본 발명에 적용되는 티타늄 하이드록사이드의 합성공정을 나타낸 흐름도
- <2> 도2는 본 발명에 적용되는 저온 소성공정에 의해 이산화티타늄 광촉매의 합성공정을 나타낸 흐름도
- <3> 도3은 본 발명에 적용되는 이산화티타늄의 다양한 결정구조를 XRD로 분석한 스펙트럼
- <4> 도4는 본 발명에 적용되는 다양한 결정구조의 이산화티타늄 광촉매에 의한 자외선 하에서의 100 mg/L 농도의

congo red의 분해율을 나타낸 그래프

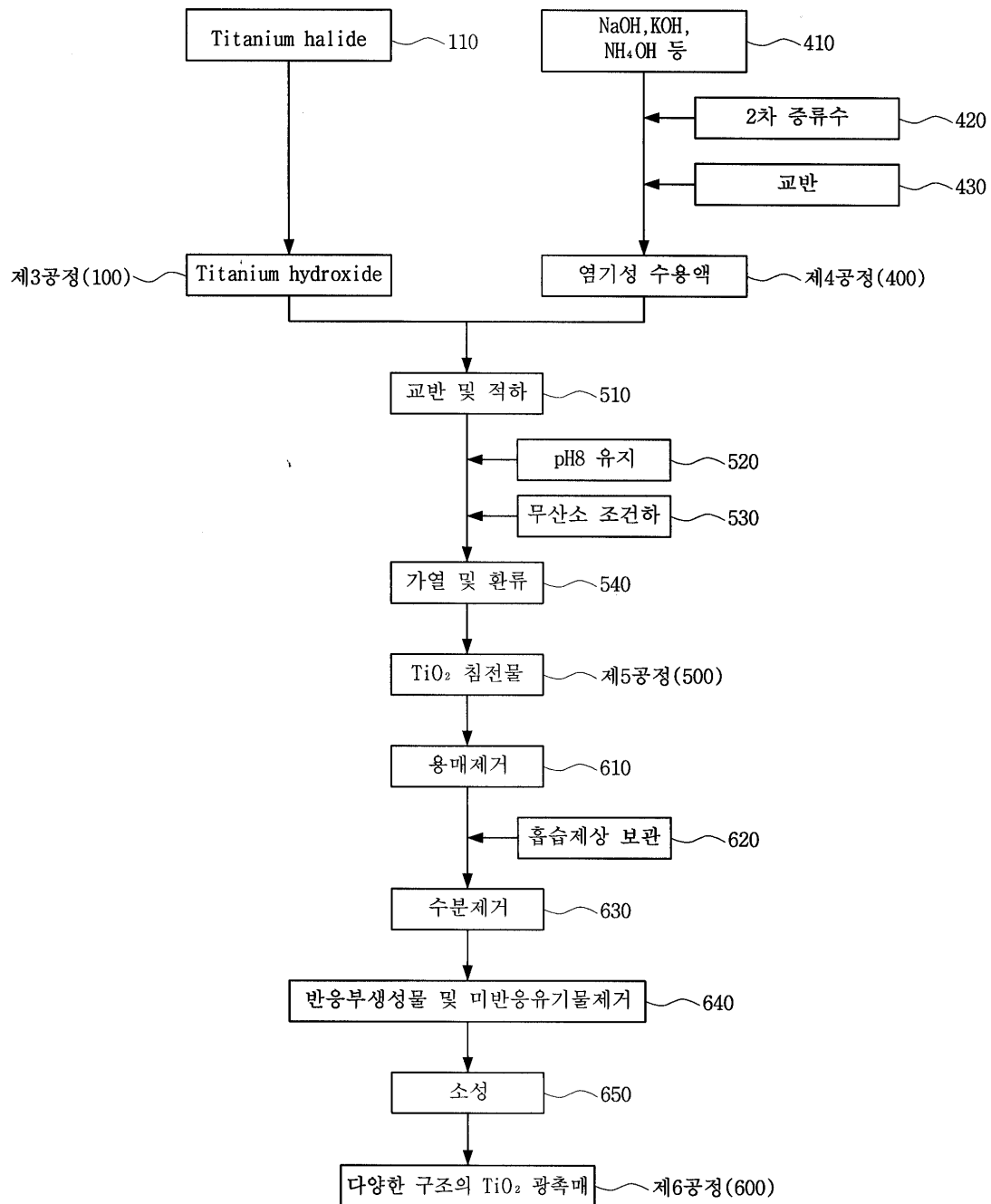
- <5> 도5는 본 발명에 적용되는 다양한 결정구조의 이산화티타늄 광촉매에 의한 가시광선 하에서의 50 mg/L 농도의 congo red의 분해율을 나타낸 그래프
- <6> 도6은 본 발명에 적용되는 다양한 결정구조의 이산화티타늄의 band gap 에너지를 확인하기 위해 UV-Vis DR로 분석한 스펙트럼
- <7> *도면의 주요부분에 대한 부호설명*
- <8> 100. 제1공정 200. 제2공정
- <9> 300. 제3공정 400. 제4공정
- <10> 500. 제5공정 600. 제6공정

도면

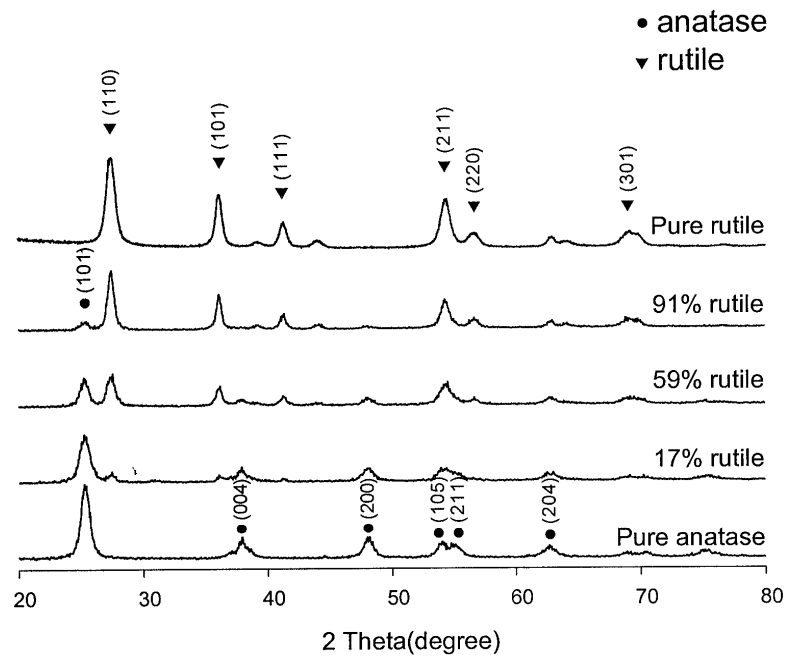
도면1



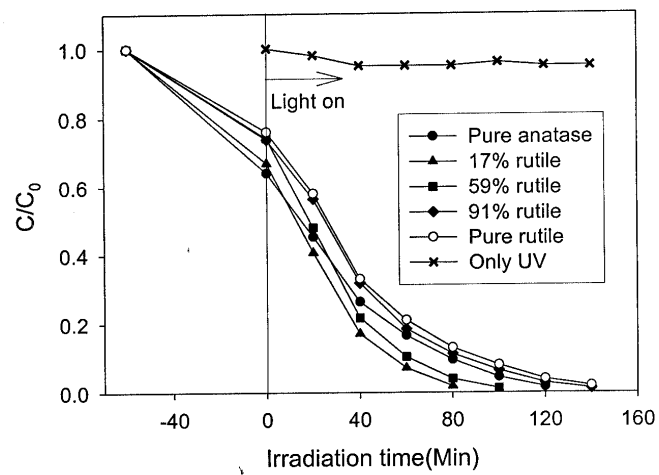
도면2



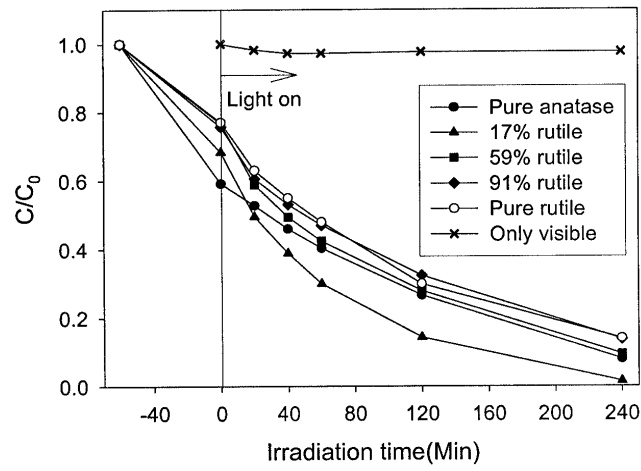
도면3



도면4



도면5



도면6

