

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5707646号
(P5707646)

(45) 発行日 平成27年4月30日(2015.4.30)

(24) 登録日 平成27年3月13日(2015.3.13)

(51) Int. Cl. F I
C O I G 23/053 (2006.01) C O I G 23/053

請求項の数 21 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2013-512540 (P2013-512540)	(73) 特許権者	512304010
(86) (22) 出願日	平成23年5月26日 (2011. 5. 26)		インダストリーユニヴァーシティ コオペ
(65) 公表番号	特表2013-530121 (P2013-530121A)		レーション ファウンデーション ソガン
(43) 公表日	平成25年7月25日 (2013. 7. 25)		ユニヴァーシティ
(86) 国際出願番号	PCT/KR2011/003854		大韓民国、1 2 1 - 7 4 2 ソウル マボ
(87) 国際公開番号	W02011/149277		ーグ、シンスードン 1 ソガン ユニヴ
(87) 国際公開日	平成23年12月1日 (2011. 12. 1)	(74) 代理人	110000877
審査請求日	平成24年12月6日 (2012. 12. 6)		龍華国際特許業務法人
(31) 優先権主張番号	10-2010-0049040	(72) 発明者	ユン、ギョン ビョン
(32) 優先日	平成22年5月26日 (2010. 5. 26)		大韓民国、1 2 1 - 7 4 2 ソウル マボ
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		ーグ、シンスードン 1 ソガン ユニヴ
			ァーシティ インダストリーユニヴァーシ
			ティ コオペレーション ファウンデシ
			ョン ソガン ユニヴァーシティ内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二酸化チタン粒子の新規製造方法及びこれによる二酸化チタン粒子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

チタン - 含有前駆体及びアルコールを含有する第 1 溶液を室温以下の温度に冷却させるステップ、

構造指向剤、アルコール及び水を含有する第 2 溶液を室温以下の温度に冷却させるステップ、及び、

前記冷却した第 1 溶液及び第 2 溶液を室温以下の反応温度で混合して反応させることで、二酸化チタン粒子を形成するステップ

を含む二酸化チタン粒子の製造方法であって、

前記室温以下の温度で混合して反応させる温度が減少することによって形成される二酸化チタン粒子のサイズが増加するものである、

二酸化チタン粒子の製造方法。

【請求項 2】

形成される前記二酸化チタン粒子が均一なサイズを有する、請求項 1 に記載の二酸化チタン粒子の製造方法。

【請求項 3】

形成される前記二酸化チタン粒子の形状が球形である、請求項 1 または 2 に記載の二酸化チタン粒子の製造方法。

【請求項 4】

形成される前記二酸化チタン粒子がメソ孔 (mesopore) を有する、請求項 1 か

ら 3 の何れか 1 項に記載の二酸化チタン粒子の製造方法。

【請求項 5】

前記メソ孔 (mesopore) のサイズは 1 nm ~ 100 nm である、請求項 4 に記載の二酸化チタン粒子の製造方法。

【請求項 6】

形成される前記二酸化チタン粒子のサイズは 100 nm 以上である、請求項 1 から 5 の何れか 1 項に記載の二酸化チタン粒子の製造方法。

【請求項 7】

形成される前記二酸化チタン粒子のサイズは 1 μm 以上である、請求項 1 から 5 の何れか 1 項に記載の二酸化チタン粒子の製造方法。

10

【請求項 8】

形成される前記二酸化チタン粒子のサイズは、前記第 1 溶液の冷却温度、前記第 2 溶液の冷却温度及び前記反応温度のうち一つ以上によって調節される、請求項 1 から 7 の何れか 1 項に記載の二酸化チタン粒子の製造方法。

【請求項 9】

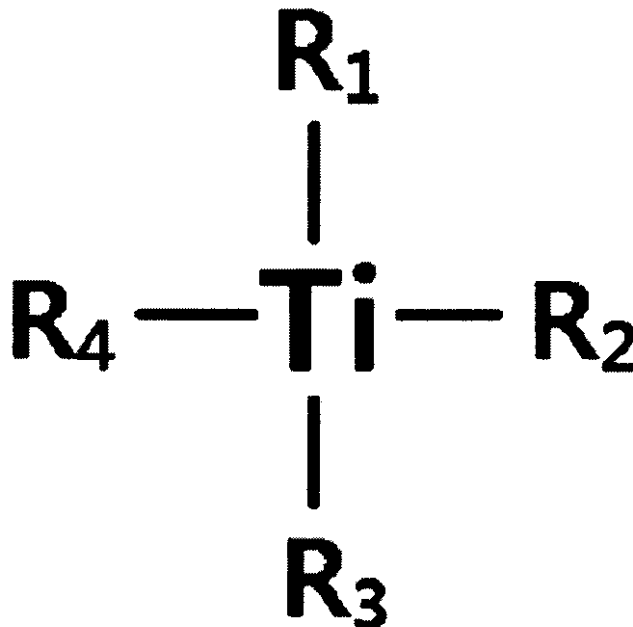
形成される前記二酸化チタン粒子のサイズは、前記チタン - 含有前駆体と前記アルコールとの割合によって調節される、請求項 1 から 8 の何れか 1 項に記載の二酸化チタン粒子の製造方法。

【請求項 10】

前記チタン - 含有前駆体は、チタン酸化物、チタニウム塩、または下記化学式 1 で表示されるチタン化合物を含む、請求項 1 から 9 の何れか 1 項に記載の二酸化チタン粒子の製造方法。

20

【化 1】



30

40

前記化学式 1 において、 $R_1 \sim R_4$ は、互いに独立してそれぞれ水素、-OH、ハロ基、 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル基またはアルコキシ基、アラルキル基またはアリール基を示し、 $R_1 \sim R_4$ は、一つ以上の酸素、窒素、硫黄、または金属原子を含むことができる。

【請求項 11】

前記チタン - 含有前駆体は、チタン酸化物、チタンのアルコキシド (alkoxide)、チタニウム塩、及びこれらの組合からなる群から選択されるものを含む、請求項 10 に記載の二酸化チタン粒子の製造方法。

【請求項 12】

前記アルコールは炭素数 1 ~ 6 を有する、請求項 1 から 11 の何れか 1 項に記載の二酸化

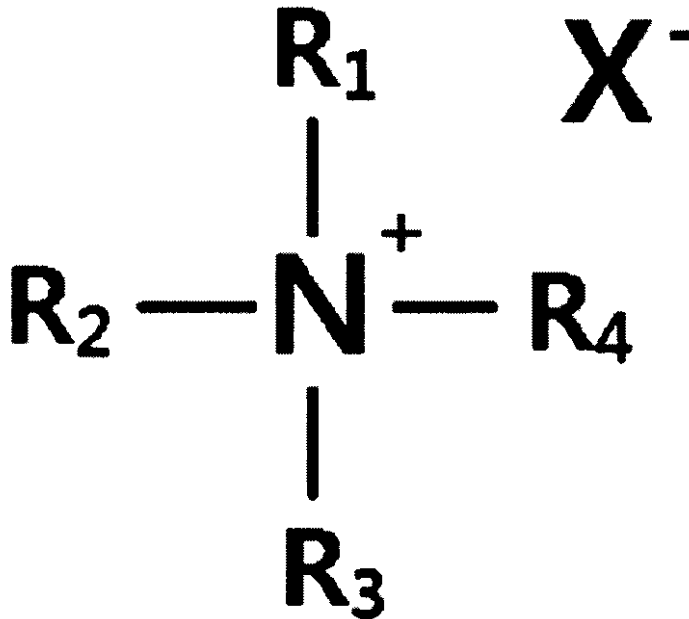
50

化チタン粒子の製造方法。

【請求項 1 3】

前記構造指向剤は、アルキルアミン、アルカノールアミン、アルコキシアミン、下記化学式 2 で表示されるアンモニウム塩、及びこれらの組合からなる群から選択されるものを含む、請求項 1 から 1 2 の何れか 1 項に記載の二酸化チタン粒子の製造方法。

【化 2】



10

20

前記化学式 2 において、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は、それぞれ互いに独立して水素、ハロ基、 $\text{C}_{1 \sim 22}$ のアルキル基またはアルコキシ基、アラルキル基またはアリール基を示し、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は、一つ以上の酸素、窒素、硫黄または金属原子を含むことができ、 X^- は対アニオンを示す。

【請求項 1 4】

前記アルキルアミンは、第 1 級アルキルアミン、第 2 級アルキルアミンまたは第 3 級アルキルアミンを含み、前記アルカノールアミンは、第 1 級アルカノールアミン、第 2 級アルカノールアミンまたは第 3 級アルカノールアミンを含み、前記アルコキシアミンは、第 1 級アルコキシアミン、第 2 級アルコキシアミンまたは第 3 級アルコキシアミンを含み、前記アルキルアミン、前記アルカノールアミン及び前記アルコキシアミンのそれぞれに含まれたアルキル基、またはアルキレン基は、炭素数 1 ~ 20 を有する線状または分枝状アルキル基またはアルキレン基である、請求項 1 3 に記載の二酸化チタン粒子の製造方法。

30

【請求項 1 5】

前記室温以下の温度で反応させた前記第 1 溶液及び前記第 2 溶液の混合溶液を室温に回復させた後、濾過して二酸化チタン粒子を取得することをさらに含む、請求項 1 から 1 4 の何れか 1 項に記載の二酸化チタン粒子の製造方法。

40

【請求項 1 6】

前記取得された二酸化チタン粒子を水熱反応させるか、または焼成 (calcination) することで結晶化することをさらに含む、請求項 1 5 に記載の二酸化チタン粒子の製造方法。

【請求項 1 7】

請求項 1 ~ 請求項 1 6 のうちいずれか一項の製造方法によって製造されて、均一なサイズを有し、メソ孔 (mesopore) を有する二酸化チタン粒子。

【請求項 1 8】

前記二酸化チタン粒子の形状が球形である、請求項 1 7 に記載の二酸化チタン粒子。

【請求項 1 9】

50

前記二酸化チタン粒子のサイズは100nm以上である、請求項17に記載の二酸化チタン粒子。

【請求項20】

前記二酸化チタン粒子のサイズは1μm以上である、請求項17に記載の二酸化チタン粒子。

【請求項21】

前記メソ孔(mesopore)のサイズは1nm~100nmである、請求項17に記載の二酸化チタン粒子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本願は、二酸化チタン粒子の新規製造方法及び前記方法によって製造される二酸化チタン粒子に関し、具体的に、均一なサイズを有する二酸化チタン粒子を製造することができ、さらに二酸化チタン粒子のサイズを容易に調節することができる二酸化チタン粒子の新規製造方法、及び前記方法によって製造される均一なサイズを有する二酸化チタン粒子に関する。

【背景技術】

【0002】

二酸化チタン(TiO_2)または二酸化チタン粒子は、電磁氣的、触媒的、電気化学的、光化学的特性によって顔料以外に触媒、光触媒、ガスセンサー、光電導体、太陽電池、化粧品、被覆材などの幅広い分野に応用が可能であり、これに対する多くの研究が進行されてきた。

20

【0003】

例えば、二酸化チタンは、酸素に対する適当な結合強度を有し、酸抵抗性に優れており、酸化還元触媒または担体として使用される。また、二酸化チタン自体が高いUV遮断性質を有するので、化粧品の原料またはプラスチックの表面コーティング剤として使用される。また、二酸化チタンの高い屈折インデックスを利用して光反射を防止する反射防止コーティング剤を製造することができる。また、二酸化チタンは、抗菌剤、汚染防止剤及び超親水性コーティング剤の製造に使用されることができる。

【0004】

30

また、二酸化チタンは、高いバンドギャップ(band gap)を有しており、光触媒、または光エネルギーを電気エネルギーに切り替えることができる光電子転換物質として使用されることができる。また、例えば、固体電解質、水素貯蔵物質及びリチウム電池のような2次電池の水素イオン伝導性物質として使用されることができる。

【0005】

二酸化チタンは、アナターゼ型(Anatase)、ルチル型(Rutile)、ブルックサイト型(Brookite)などの3種の結晶構造が知られており、前記アナターゼ型の結晶が光触媒活性に最も優れていると報告されている。また、粒子のサイズが小さく、凝集状態が容易に制御され、かつ非表面積が広いほど光触媒活性に優れている。

【0006】

40

従って、より単純な工程で均一なサイズを有する二酸化チタン粒子を大量に製造することができ、さらに二酸化チタン粒子のサイズを容易に調節することができれば、光触媒を含む多くの応用分野に経済的な波及効果が生じると見込まれる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本願は、均一なサイズを有する二酸化チタン粒子を大量に製造することができ、さらに二酸化チタン粒子のサイズを容易に調節することができる二酸化チタン粒子の新規製造方法、及び前記方法で製造される均一なサイズを有する二酸化チタン粒子を提供する。

【0008】

50

しかし、本願が解決しようとする課題は、以上で言及した課題に限らず、言及されなかった他の課題は、下記の記載から当業者に明確に理解されることができよう。

【課題を解決するための手段】

【0009】

前記のような目的を達成するために、本願の一態様は、チタン - 含有前駆体及びアルコールを含有する第1溶液を室温以下の温度に冷却させるステップ、構造指向剤、アルコール及び水を含有する第2溶液を室温以下の温度に冷却させるステップ、及び、前記冷却した第1溶液及び第2溶液を室温以下の温度で混合して反応させることで、二酸化チタン粒子を形成するステップを含む、二酸化チタン粒子の製造方法を提供する。

【0010】

本願の他の態様は、前記製造方法によって製造されて、均一なサイズを有する二酸化チタン粒子を提供する。

【発明の効果】

【0011】

本願によると、二酸化チタン粒子の製造時に前記粒子の形状、サイズ及びサイズの分布などが均一に調節されることができる。これにより、顔料以外に触媒、光触媒、ガスセンサー、光電導体、太陽電池、化粧品、被覆材などの多様な分野で必要な用途に応じて所望する粒子の形状、サイズ及びサイズの分布などを有する二酸化チタン粒子を容易に製造することができる。また、本願による二酸化チタン粒子の製造工程は、室温以下で短時間で行われることができるので、従来の高温水熱反応によって二酸化チタン粒子を製造する方法に比べて、製造工程がさらに簡単になり、工程の費用を節減することができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1は、本願の実施形態による二酸化チタン粒子の製造方法を示すフローチャートである。

【図2a】本願の一実施例において、多様な反応温度で製造された二酸化チタン粒子の走査電子顕微鏡 (SEM) 写真である。

【図2b】本願の一実施例において、多様な反応温度で製造された二酸化チタン粒子の走査電子顕微鏡 (SEM) 写真である。

【図2c】本願の一実施例において、多様な反応温度で製造された二酸化チタン粒子の走査電子顕微鏡 (SEM) 写真である。

【図2d】本願の一実施例において、多様な反応温度で製造された二酸化チタン粒子の走査電子顕微鏡 (SEM) 写真である。

【図2e】本願の一実施例において、多様な反応温度で製造された二酸化チタン粒子の走査電子顕微鏡 (SEM) 写真である。

【図2f】本願の一実施例において、多様な反応温度で製造された二酸化チタン粒子の走査電子顕微鏡 (SEM) 写真である。

【図3】図3は、本願の一実施例において、多様な反応温度で製造された二酸化チタン粒子のサイズの変化を示すグラフである。

【図4】図4は、本願の一実施例において、多様な反応温度及び二酸化チタン粒子の製造時に使用されたチタン - 含有前駆体とアルコールとの多様な割合の条件下で製造された二酸化チタン粒子の走査電子顕微鏡 (SEM) 写真である。

【図5a】本願の一実施例において、二酸化チタン粒子の製造時に使用されたチタン - 含有前駆体と水との多様な割合の条件下で製造された二酸化チタン粒子の走査電子顕微鏡 (SEM) 写真である。

【図5b】本願の一実施例において、二酸化チタン粒子の製造時に使用されたチタン - 含有前駆体と水との多様な割合の条件下で製造された二酸化チタン粒子の走査電子顕微鏡 (SEM) 写真である。

【図5c】本願の一実施例において、二酸化チタン粒子の製造時に使用されたチタン - 含有前駆体と水との多様な割合の条件下で製造された二酸化チタン粒子の走査電子顕微鏡 (

10

20

30

40

50

SEM) 写真である。

【図5d】本願の一実施例において、二酸化チタン粒子の製造時に使用されたチタン - 含有前駆体と水との多様な割合の条件下で製造された二酸化チタン粒子の走査電子顕微鏡 (SEM) 写真である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、添付した図面を参照して、本願が属する技術分野で通常の知識を持った者が容易に実施することができるように、本願の実施形態及び実施例を詳しく説明する。

【0014】

しかし、本願は、様々な異なる形態で具現されることができ、ここで説明する実施形態及び実施例に限らない。そして、図面で本願を明確に説明するために、説明と関係ない部分は省略し、明細書全体を通じて類似した部分に対しては、類似した図面符号を付けた。

【0015】

本明細書の全体において、ある部分がある構成要素を『含む』とすると、これは、特に反対する記載がない限り、他の構成要素を除外するのではなく、他の構成要素をさらに含むことができることを意味する。本明細書の全体において、『～のステップ』または『～するステップ』は、『～のためのステップ』を意味しない。

【0016】

本明細書で使用される程度の用語『約』、『実質的に』などは、言及された意味に固有の製造及び物質許容誤差が提示される時、その数値でまたはその数値に近接した意味として使用され、本願の理解を助けるために、正確であるか絶対的な数値が言及された開示内容を非良心的な侵害者が不当に利用することを防止するために使用される。

【0017】

本願の一態様は、チタン - 含有前駆体及びアルコールを含有する第1溶液を室温以下の温度に冷却させるステップ、構造指向剤、アルコール及び水を含有する第2溶液を室温以下の温度に冷却させるステップ、及び、前記冷却した第1溶液及び第2溶液を室温以下の温度で混合して反応させることで、二酸化チタン粒子を形成するステップを含む二酸化チタン粒子の製造方法を提供することである。

【0018】

図1は、本願の実施形態において、前記二酸化チタン粒子の製造方法を行うことを示すフローチャートである。図1に示すように、まず、ステップ(S100)でチタン - 含有前駆体及びアルコールを混合して第1溶液を準備し、室温以下の温度に冷却する。実施形態において、前記温度は、室温以下の範囲、または20以下、または10以下、または5以下、または0以下、または-5以下、または-10以下であることができるが、これに制限されない。例えば、前記温度は、室温～-30、または室温～-25、または室温～-20、または20～-30、または20～-25、または20～-20、または10～-30、または10～-25、または10°～-20、または5～-30、または5～-25、または5～-20、または0～-30、または0～-25、または0～-20、または-5～-30、または-5～-25、または-5～-20であることができるが、これに制限されない。実施形態において、前記第1溶液は、室温以下の温度に設定されたバス(bath)内に入れて冷却させることができる。例えば、前記バスは、エタノールバスであることができるが、これに制限されない。

【0019】

前記チタン - 含有前駆体は、当業界に公知されたものを当業者が適宜選択して使用することができる。実施形態において、前記チタン - 含有前駆体は、チタン酸化物、チタニウム塩、または下記化学式1で表示されるチタン化合物を含むことができるが、これに制限されない。

【0020】

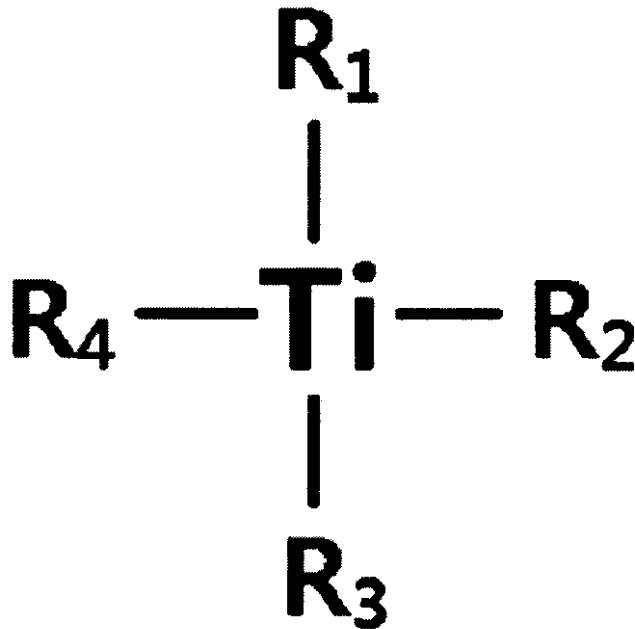
10

20

30

40

【化1】



10

【0021】

前記化学式1において、 $R_1 \sim R_4$ は、互いに独立してそれぞれ水素、 $-OH$ 、ハロ基、 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル基またはアルコキシ基、アラルキル基、またはアリール基を示し、 $R_1 \sim R_4$ は、一つ以上の酸素、窒素、硫黄、または金属原子を含むことができる。

20

【0022】

実施形態において、前記チタン - 含有前駆体は、チタン酸化物、チタンのアルコキシド (alkoxide)、チタニウム塩、及びこれらの組合からなる群から選択されるものを含むことができるが、これに制限されない。前記チタンのアルコキシドの非制限的例として、チタンテトラメトキシド、チタンテトラエトキシド、チタンテトラプロポキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラブトキシド、 $((CH_3)_2CHO)_2Ti(C_5H_7O_2)_2$ (Diisopropoxytitanium bis(acetylacetonate))、 $Ti(C_5H_7O_2)_4$ (titanium tetraacetylacetonate)、TDMAT [tetraakis(dimethylamino)titanium]、またはTDEAT [tetraakis(diethylamino)titanium]などが挙げられるが、これに制限されない。前記チタニウム塩の非制限的例として、チタンのハロゲン化物 (TiX_4 ; $X = F, Cl, Br, I$ などのハロゲン族元素)、チタンの水酸化物 (hydroxide)、窒酸チタン、硫酸チタン、硫酸チタニル ($TiOSO_4$) などが挙げられるが、これに制限されない。

30

【0023】

前記チタン - 含有前駆体は、必要な場合に精製して使用することができ、例えば、真空蒸留方法などによって精製した後に使用することができるが、これに制限されない。例えば、前記アルコールは、必要な場合に分子体と混合して蒸留精製することで酸素と水とを除去した後に使用することができるが、これに制限されない。例えば、上記したように精製された前記チタン - 含有前駆体と前記アルコールとは、使用前までアルゴンのような不活性気体下で保管し、使用時に不活性気体の雰囲気下で前記チタン - 含有前駆体と前記アルコールとを混合して前記第1溶液を準備することができるが、これに制限されない。

40

【0024】

実施形態において、前記アルコールは、炭素数1~6を有することができるが、これに制限されない。前記アルコールの非制限的例として、メタノール、エタノール、 n -プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、 n -ブチルアルコール、イソブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、ペンチルアルコール及びその異性体、ヘキシルアルコール及びその異性体などが挙げられる。

50

【 0 0 2 5 】

実施形態において、前記第 1 溶液のうち、前記アルコールの重量に対して前記チタン - 含有前駆体の含量は、1 重量%以上であることができるが、これに制限されない。実施形態において、前記第 1 溶液のうち、前記チタン - 含有前駆体と前記アルコールとの使用量の割合を調節することで、製造される二酸化チタン粒子のサイズを調節することができる。例えば、二酸化チタン粒子製造のための反応温度が同一である場合、前記チタン - 含有前駆体対前記アルコールの割合（体積比）を 1 0 : 1 ~ 1 : 1 0 の範囲に変化させ、前記アルコールの含量を増加させることによって、前記形成される二酸化チタン粒子のサイズを増加させることができる。

【 0 0 2 6 】

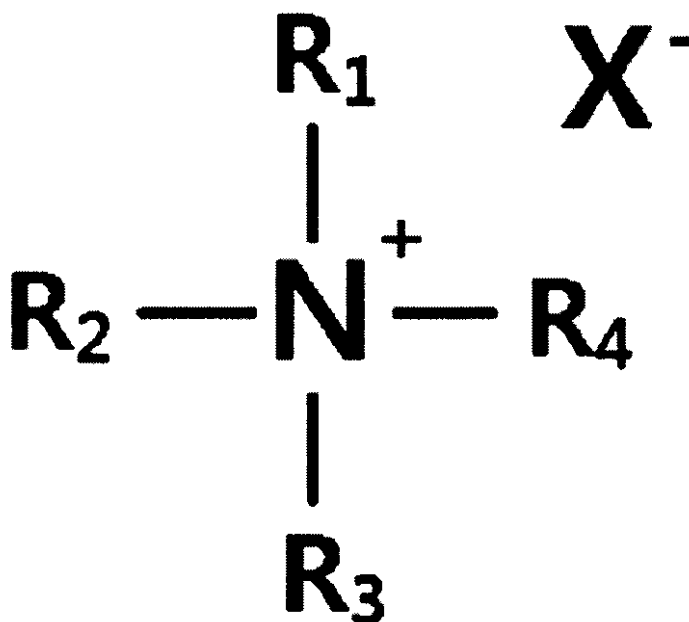
次に、ステップ（S 2 0 0）で、構造指向剤、アルコール及び水を混合して第 2 溶液を準備し、室温以下の温度に冷却する。実施形態において、前記温度は、室温以下の範囲、または 2 0 以下、または 1 0 以下、または 5 以下、または 0 以下、または - 5 以下、または - 1 0 以下であることができるが、これに制限されない。例えば、前記温度は、室温 ~ - 3 0、または室温 ~ - 2 5、または室温 ~ - 2 0、または 2 0 ~ - 3 0、または 2 0 ~ - 2 5、または 2 0 ~ - 2 0、または 1 0 ~ - 3 0、または 1 0 ~ - 2 5、または 1 0 ~ - 2 0、または 5 ~ - 3 0、または 5 ~ - 2 5、または 5 ~ - 2 0、または 0 ~ - 3 0、または 0 ~ - 2 5、または 0 ~ - 2 0、または - 5 ~ - 3 0、または - 5 ~ - 2 5、または - 5 ~ - 2 0 であることができるが、これに制限されない。実施形態において、前記第 1 溶液は、室温以下の温度に設定されたバス（b a t h）内に入れて冷却させることができる。例えば、前記バスは、エタノールバスであることができるが、これに制限されない。

【 0 0 2 7 】

前記構造指向剤は、当業界で通常使用されるものであって、特に制限なく使用されることができる。例えば、前記構造指向剤は、有機構造指向剤を使用することができ、一般的に窒素含有有機カチオンを含む化合物を使用することができる。例えば、実施形態において、前記構造指向剤は、アルキルアミン、アルカノールアミン、アルコキシアミン、下記化学式 2 で表示されるアンモニウム塩、及びこれらの組合からなる群から選択されるものを含むことができるが、これに制限されない。

【 0 0 2 8 】

【化 2】



【 0 0 2 9 】

10

20

30

40

50

前記化学式 2 において、 $R_1 \sim R_4$ は、互いに独立してそれぞれ水素、ハロ基、 $C_{1 \sim 2}$ のアルキル基またはアルコキシ基、アラルキル基、またはアリール基を示し、 $R_1 \sim R_4$ は、一つ以上の酸素、窒素、硫黄または金属原子を含むことができ、 X^- は対アニオンを示す。

【0030】

前記 X^- 対アニオンの非制限的例として、ハロゲン化物アニオン、水酸化物アニオン、硫酸塩アニオン、酢酸アニオン、またはカルボン酸アニオンを含むことができるが、これに制限されない。

【0031】

実施形態において、前記アルキルアミンは、第 1 級アルキルアミン、第 2 級アルキルアミン、または第 3 級アルキルアミンを含むことができ、前記アルキルアミンに含まれたアルキル基は、炭素数 1 ~ 20 または 1 ~ 12 を有する線状または分枝状アルキル基であることができるが、これに制限されない。他の実施形態において、前記アルカノールアミン及び前記アルコシアミンに含まれたアルキル基またはアルキレン基は、炭素数 1 ~ 20 または 1 ~ 12 を有する線状または分枝状アルキル基またはアルキレン基であることができるが、これに制限されない。

【0032】

本願の明細書全体において、用語『アルキル』は、特に定義されなければ、単独または『アルコキシ』、『アーリルアルキル』、『アルカノールアミン』及び『アルコシアミン』のような他の用語と共に使用される場合、1 ~ 約 22 個の炭素原子、または 1 ~ 約 20 個の炭素原子、または 1 ~ 約 12 個の炭素原子、または 1 ~ 約 10 個の炭素原子、または 1 ~ 約 6 個の炭素原子を有する線状または分枝状アルキル基を含む。例えば、前記アルキルとしては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*t*-ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、イソヘキシル、ヘプチル、4,4-ジメチルペンチル、オクチル、2,2,4-トリメチルペンチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、及びこれらの異性体などが挙げられるが、これに制限されない。

【0033】

本願の明細書全体において、単独またはまた他の基の一部として用語『アラルキル (aralkyl)』は、前記記載したようなアルキルを通じて結合された芳香族環、即ち、アリール-置換されたアルキル基を含む。非制限的例として、アラルキルは、アリール基が 1 ~ 約 22 個の炭素原子、または 1 ~ 約 20 個の炭素原子、または 1 ~ 約 10 個の炭素原子、または 1 ~ 約 6 個の炭素原子を有する線状または分枝状アルキル基に付着したアリール-置換されたアルキル基である。このようなアラルキルの例としては、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル、フェニルブチル、フェニルペンチル、フェニルヘキシル、ピフェニルメチル、ピフェニルエチル、ピフェニルプロピル、ピフェニルブチル、ピフェニルペンチル、ピフェニルヘキシル、ナフチルなどが含まれることができるが、これに制限されない。

【0034】

本願の明細書全体において、単独またはまた他の基の一部として用語『アリール』は、単環式または二環式芳香族環、例えばフェニル、置換されたフェニルだけでなく、接合された基、例えばナフチル、フェナントレニル、インデニル、テトラヒドロナフチル及びインダニルなどを含む。従って、アリール基は、6 個以上の原子を有する 1 個以上の環を含有し、22 個以下の原子を含有する 5 個以下の環が存在することができ、隣接炭素原子または適合したヘテロ原子の間に二重結合が交代に (共鳴) 存在することができる。アリール基は、任意にハロゲン、例えば F、Br、Cl、または I、アルキル、例えばメチル、エチル、プロピル、アルコキシ、例えばメトキシまたはエトキシ、ヒドロキシ、カルボキシ、カルバモイル、アルキルオキシカルボニル、ニトロ、アルケニルオキシ、トリフルオロメチル、アミノ、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、シアノ、アルキル $S(O)_m$ ($m = 0, 1, 2$)、またはチオールを含めた、しかしこれに限らない 1 個以上の基に置換されることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 5 】

前記化学式 1 及び 2 と関連して、本願の明細書全体において、用語『ハロゲン』または『ハロ』は、塩素、臭素、フッ素、またはヨウ素を意味する。

【 0 0 3 6 】

前記構造指向剤の非制限的例として、8 個以下の炭素原子を含む脂肪族またはシクロ脂肪族アミンが挙げられ、具体的に、プロピルアミン、イソプロピルアミン、イソブチルアミン、*n*-ブチルアミン、ピペリジン、4-メチルピペリジン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-ブチルアミン、シクロペンチルアミンである。ジイソブチルアミン、トリメチルアミン、ジイソプロピルアミン、*sec*-ブチルアミン、2, 5-ジメチルピロリジン、2, 6-ジメチルピペリジンなどが挙げられるが、これに制限されない。

10

【 0 0 3 7 】

実施形態において、ステップ (S 2 0 0) で使用される前記アルコールは、炭素数 1 ~ 6 を有することができるが、これに制限されない。前記アルコールの非制限的例として、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、ペンチルアルコール及びその異性体、ヘキシルアルコール及びその異性体などが挙げられる。

【 0 0 3 8 】

次に、ステップ (S 3 0 0) では、前記室温以下に冷却した第 1 溶液及び第 2 溶液を室温以下の温度で混合して反応させることで、二酸化チタン粒子を形成する。

20

【 0 0 3 9 】

前記形成された二酸化チタン粒子のサイズは均一な分布を有し、前記反応温度によって形成される二酸化チタン粒子のサイズを調節することができる。実施形態において、前記反応温度は、室温以下の範囲、または 20 以下、または 10 以下、または 5 以下、または 0 以下、または - 5 以下、または - 10 以下であることができるが、これに制限されない。例えば、前記温度は、室温 ~ - 30、または室温 ~ - 25、または室温 ~ - 20、または 20 ~ - 30、または 20 ~ - 25、または 20 ~ - 20、または 10 ~ - 30、または 10 ~ - 25、または 10 ~ - 20、または 5 ~ - 30、または 5 ~ - 25、または 5 ~ - 20、または 0 ~ - 30、または 0 ~ - 25、または 0 ~ - 20、または - 5 ~ - 30、または - 5 ~ - 25、または - 5 ~ - 20 であることができるが、これに制限されない。実施形態において、前記第 1 溶液と前記第 2 溶液とは、それぞれ室温以下の温度に設定されたバス (b a t h) 内に保管してそれぞれ冷却させた後、室温以下の温度で混合して攪拌して反応させることができる。

30

【 0 0 4 0 】

実施形態において、前記反応温度が減少することによって、前記形成される二酸化チタン粒子のサイズを増加させることができる。これにより、前記二酸化チタン粒子の形成のための前記反応温度を室温以下の範囲で適切に調節することで、製造される二酸化チタン粒子のサイズを容易に調節することができ、また二酸化チタン粒子の物性制御が容易であり、ナノメートル乃至マイクロメートルサイズの二酸化チタン粒子を容易に製造することができる。

40

【 0 0 4 1 】

実施形態において、前記室温以下の温度で反応させた前記第 1 溶液及び前記第 2 溶液の混合溶液を水熱反応させることがさらに含まれることができるが、これに制限されない。前記水熱反応によって製造される二酸化チタン粒子の結晶性を向上させることができる。前記水熱反応は、当業界で通常使用される反応器及び温度、圧力の条件などを使用して行われることができる。例えば、前記水熱反応は、オートクレーブのような高压反応器を利用して約 50 または約 100 以上の温度で行われることができるが、これに制限されない。

【 0 0 4 2 】

50

実施形態において、本願の実施形態による二酸化チタン粒子の製造方法は、前記室温以下の温度で反応させた前記第1溶液及び前記第2溶液の混合溶液を室温に回復させた後、濾過して二酸化チタン粒子を取得することをさらに含むことができるが、これに制限されない。上記したように濾過された二酸化チタン粒子は、水またはアルコールのような溶媒で洗浄した後、オープンなどを利用するかその他の通常の方法によって乾燥させることができる。

【0043】

実施形態において、前記取得された二酸化チタン粒子を焼成 (calcination) することで、結晶化することをさらに含むことができるが、これに制限されない。例えば、前記焼成の温度は約400以上であることができるが、これに制限されない。

10

【0044】

実施形態において、前記形成される二酸化チタン粒子は、均一なサイズを有することができるが、これに制限されない。例えば、二酸化チタン粒子は、約10nm以上、または約100nm以上、または約1 μ m以上、または約10 μ m以上の範囲で均一な粒子サイズを有することができ、非制限的例として、約10nm~約1 μ m、または約10nm~約10 μ m、または約10nm~約100 μ m、または約100nm~約1 μ m、または約100nm~約10 μ m、または約100nm~約100 μ m、または約1 μ m~約10 μ m、または約1 μ m~約100 μ m、または1 μ m以上、または約10 μ m以上の範囲で均一な粒子サイズを有することができるが、これに制限されない。前記二酸化チタン粒子のサイズ(直径)に対して、幾つかの測定方法によって集団の平均サイズが数値化されることができる。分布の最大値を示すモード(mode)直径、積分度数分布曲線の間値に相当する中間直径及び多様な平均直径(数平均、長さ平均、面積平均、重量平均など)のようなパラメータが頻繁に使用されることができる。本願で、特に言及がなければ、前記粒子の粒径は数平均直径を意味する。また、本願で、特に言及がなければ、数平均直径(Mn)に対する体積平均直径(Mv)の比(Mv/Mn)が二酸化チタン粒子サイズの均一性(サイズが均一な粒子の単分散度)の尺度として使用されることができる。本願による前記二酸化チタン粒子の比(Mv/Mn)は、例えば、約1.0~約2.0であり、または約1.0~約1.8、または約1.0~約1.5、または約1.0~約1.3、または約1.0~約1.1、または約1.0であることができる。

20

【0045】

実施形態において、前記形成される二酸化チタン粒子がメソ孔(mesopore)を有することができるが、これに制限されない。例えば、前記メソ孔のサイズが約1nm~約100nmであることができるが、これに制限されない。このようなメソ孔は、前記構造指向剤の使用に起因したものであり、構造指向剤の種類に応じて前記二酸化チタン粒子内に形成されるメソ孔のサイズ及び/または形態を調節することができる。

30

【0046】

実施形態において、前記形成される二酸化チタン粒子の形態が球形であることができるが、これに制限されない。例えば、前記二酸化チタン粒子が球形のビード状を有することができる。

【0047】

実施形態において、前記形成される二酸化チタン粒子のサイズは、前記二酸化チタン粒子の製造時に使用される前記チタン-含有前駆体と前記水との割合、または前記チタン-含有前駆体と前記構造指向剤との割合によって調節されることができるが、これに制限されない。実施形態において、前記チタン-含有前駆体対前記水の割合(体積比)を約1:1から約1:10の範囲に増加させることによって、前記形成される二酸化チタン粒子のサイズを減少させることができる。

40

【0048】

本願の他の態様は、前記製造方法によって製造されて、均一なサイズを有する二酸化チタン粒子を提供する。前記二酸化チタン粒子のサイズ、形態などは製造時に使用される前記第1溶液及び前記第2溶液の冷却温度及び前記反応温度のそれぞれまたはこれらの全て

50

、または前記チタン - 含有前駆体と前記アルコールとの含量の割合によって調節されることができ、これに関連した内容は、前記二酸化チタン粒子の製造方法に関して記述された内容が全て含まれることができ、便宜上、その重複記載を省略する。

【 0 0 4 9 】

実施形態において、前記形成される二酸化チタン粒子は、均一なサイズを有することができるが、これに制限されない。例えば、二酸化チタン粒子は、約 1 0 n m 以上、または約 1 0 0 n m 以上、または約 1 μ m 以上、または約 1 0 μ m 以上の範囲で均一な粒子サイズを有することができ、非制限的例として、約 1 0 n m ~ 約 1 μ m、または約 1 0 n m ~ 約 1 0 μ m、または約 1 0 n m ~ 約 1 0 0 μ m、または約 1 0 0 n m ~ 約 1 μ m、または約 1 0 0 n m ~ 約 1 0 μ m、または約 1 0 0 n m ~ 約 1 0 0 μ m、または約 1 μ m ~ 約 1 0 μ m、または約 1 μ m ~ 約 1 0 0 μ m、または 1 μ m 以上、または約 1 0 μ m 以上の範囲で均一な粒子サイズを有することができるが、これに制限されない。

10

【 0 0 5 0 】

実施形態において、前記形成される二酸化チタン粒子の形状が球形であり、かつ均一なサイズを有することができるが、これに制限されない。

【 0 0 5 1 】

実施形態において、前記形成される二酸化チタン粒子がメソ孔 (m e s o p o r e) を有することができるが、これに制限されない。例えば、前記メソ孔のサイズが 1 n m ~ 1 0 0 n m であることができるが、これに制限されない。このようなメソ孔は、前記構造指向剤の使用に起因したものであり、構造指向剤の種類に応じて前記二酸化チタン粒子内に形成されるメソ孔のサイズ及び/または形態を調節することができる。

20

【 0 0 5 2 】

本願により、より単純な工程で均一なサイズを有する二酸化チタン粒子を大量に製造することができ、さらに二酸化チタン粒子のサイズを容易に調節することができ、光触媒を含む多くの応用分野に経済的な波及効果が生じると見込まれる。

【 0 0 5 3 】

以下、実施例によって本願に対して具体的に説明するが、本願は、これに制限されない。

【 0 0 5 4 】

[実施例]

30

1 . 二酸化チタン粒子の合成のための T i - 含有前駆体の準備

チタンイソプロポキシド (T I P 、 A c r o s 社を購入) を真空蒸留方法で精製した後、アルゴンの雰囲気下で縫合されたシュリンクボトルに移した。エタノールを乾燥された分子体 (4 A) と混合してアルゴンの雰囲気下で蒸留して酸素と水とを除去した後、縫合されたシュリンクボトルに移した。こうして準備したチタンイソプロポキシド及びエタノールをグローブボックス (g l o v e b o x) に入れ、バイアル内で前記アルゴンの雰囲気のチタンイソプロポキシドとエタノールとを体積比 2 : 3 で混合して第 1 溶液を準備した。

【 0 0 5 5 】

2 . 二酸化チタン粒子の合成

40

(1) 合成温度の変化による二酸化チタン粒子の製造

別の 2 5 m l 容量の丸底フラスコにエタノール (2 0 m l) 、ドデシルアミン (0 . 1 6 g) と水 (0 . 1 6 g) とを入れて混合した。前記丸底フラスコを特定の温度 (室温、5 、 0 、 - 5 、 - 1 0 、 - 1 5 、 - 2 3 でそれぞれ実施) に設定されたエタノールバス (b a t h) に入れ、前記丸底フラスコ内の溶液の温度が特定の温度に下がるまで放置した。前記過程は、アルゴンの雰囲気下で行った。前記グローブボックスから取り出したチタンイソプロポキシド - エタノールの混合溶液が入った前記バイアルも、前記エタノールバスに浸して設定温度と同一にした。前記丸底フラスコ内の溶液の温度がエタノールバスの設定温度と同一になった時、 T I P - エタノール溶液を 1 . 1 m l 取り、前記丸底フラスコに添加した後、 2 0 分間攪拌して反応させた後、常温に移して継続的に攪

50

拌して温度を常温まで回復させた。以後、前記反応した溶液を濾過してエタノールで3回洗淨し、60のオープンで乾燥した。前記乾燥した二酸化チタン粒子を粉碎した後、500で2時間焼成(calcine)して残存する有機物を除去し、同時にアナターゼ(Anatase)型の二酸化チタンの球形の結晶粒子であって、均一なサイズを有する粒子を収得した(図2a~図2f及び図3)。

【0056】

(2)チタン-含有前駆体TIP対アルコールの割合の変化による二酸化チタン粒子の製造

前記(1)と同一の方法を使用するが、反応温度を-5、-15、-20にそれぞれ設定し、各反応温度に対して前記チタン-含有前駆体(TIP)対前記アルコール(エタノール)の割合(体積比)を7:3, 5:5, 3:7及び1:9の範囲にそれぞれ変化させ、二酸化チタン粒子を合成してサイズを比較した(図4)。

【0057】

(3)合成温度の変化による二酸化チタン粒子製造

前記(1)と同一の方法を使用するが、前記チタン-含有前駆体(TIP)対前記水の割合(体積比)を2:x(x=1.5, 3, 6, 9)に変化させ、二酸化チタン粒子を合成してサイズを比較した(図5a~図5d)。

【0058】

3.二酸化チタン粒子の分析

上記したように製造された二酸化チタン粒子は、反応温度の変化によって約0.5µm以上の大きくて均一な形態を示した。前記製造された均一なサイズの二酸化チタン粒子は、走査電子顕微鏡(SEM、Scanning Electron Microscope)で観察された(図2a~図2f及び図3)。

【0059】

図2a~図2fのSEM写真及び図3に示したグラフから分かるように、前記反応温度(前記エタノールバスの設定温度)を室温、5、0、-5、-10、-15、-23にそれぞれ減少させた場合、製造される二酸化チタン粒子のサイズは増加した。

【0060】

また、前記二酸化チタン粒子の製造のための反応温度が同一である場合、前記チタン-含有前駆体(TIP)対前記アルコールの割合(体積比)を7:3, 5:5, 3:7及び1:9の範囲にそれぞれ変化させ、前記アルコールの含量を増加させるにつれて前記形成される二酸化チタン粒子のサイズは増加した(図4)。

【0061】

また、図5a~図5dに示すように、前記チタン-含有前駆体(TIP)対前記水の割合(体積比)を2:x[x=1.5(a)、3(b)、6(c)、9(d)]に変化させ、前記水の量を増加させるにつれて前記形成される二酸化チタン粒子のサイズは減少した(図5a~図5d)。

【0062】

本実施例により、前記反応温度を室温以下に調節することで、より単純な工程で均一なサイズを有する二酸化チタン粒子を大量に容易に製造することができ、さらに二酸化チタン粒子のサイズも容易に調節することができることを確認した。また、前記チタン-含有前駆体対前記アルコールの割合及び/または前記チタン-含有前駆体対使用される水の割合などを調節することで、前記製造される二酸化チタン粒子のサイズを容易に調節することができる。

【0063】

前述した本願の説明は例示のためであり、本願が属する技術分野の通常の知識を持った者は、本願の技術的思想や必須の特徴を変更することなく他の具体的な形態に容易に変形が可能であることを理解することができるであろう。従って、以上で記述した実施形態及び実施例は、全ての面で例示的であって、限定的でないとして理解しなければならない。例えば、単一型で説明されている各構成要素は、分散して実施することもでき、同様に、分散

10

20

30

40

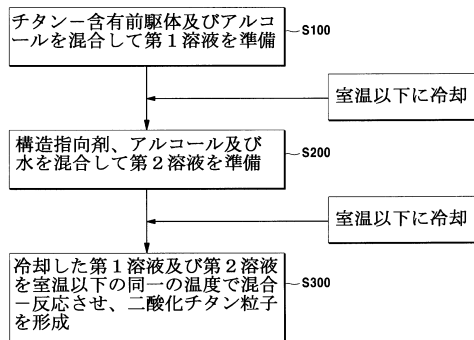
50

したものと説明されている構成要素も結合した形態で実施することができる。

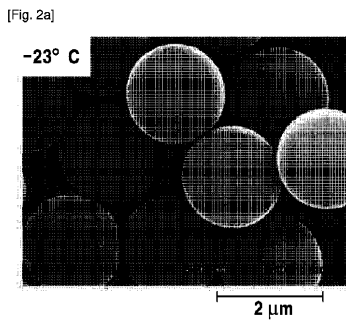
【0064】

本願の範囲は、前記詳細な説明よりは、後述する特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲の意味及び範囲、そしてその均等な概念から導出される全ての変更または変形された形態が本願の範囲に含まれると解釈しなければならない。

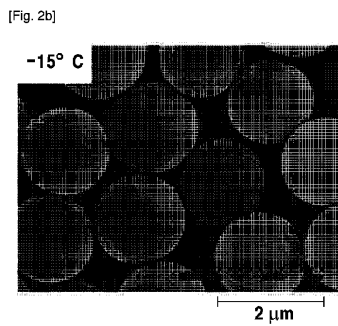
【図1】



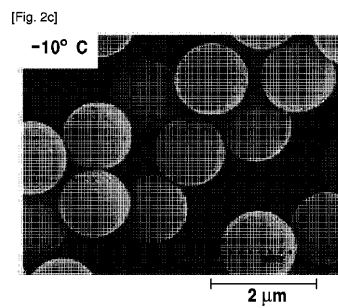
【図2a】



【図2b】

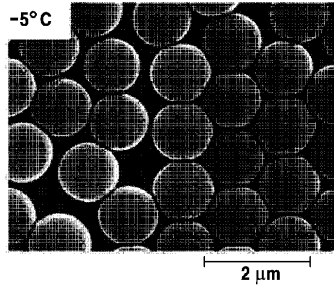


【図2c】



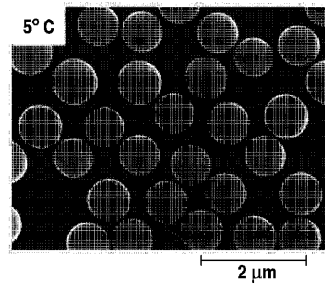
【図 2 d】

[Fig. 2d]



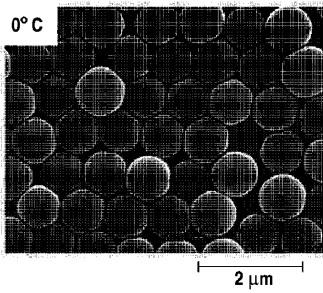
【図 2 f】

[Fig. 2f]

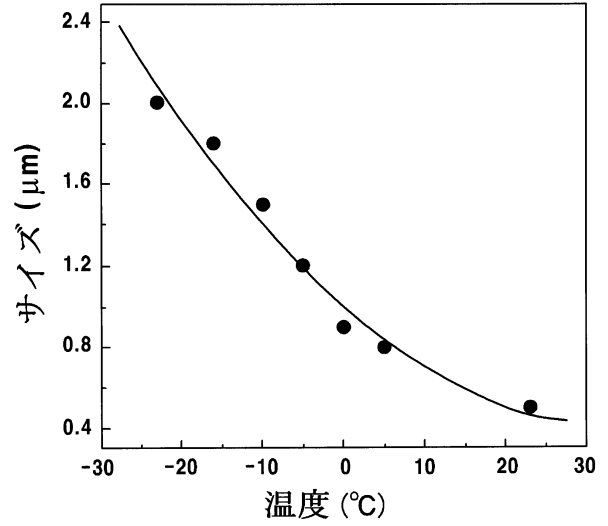


【図 2 e】

[Fig. 2e]

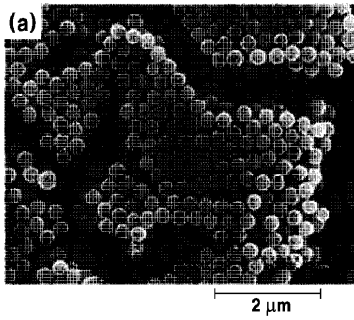


【図 3】



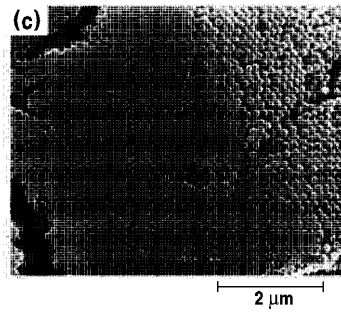
【図 5 a】

[Fig. 5a]



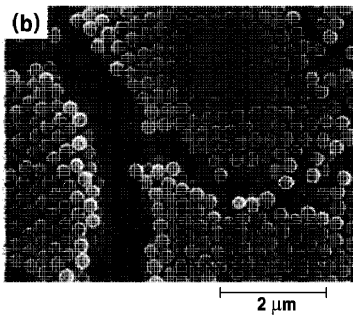
【図 5 c】

[Fig. 5c]



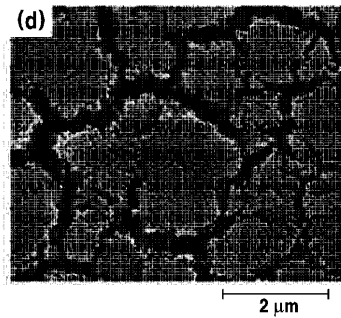
【図 5 b】

[Fig. 5b]

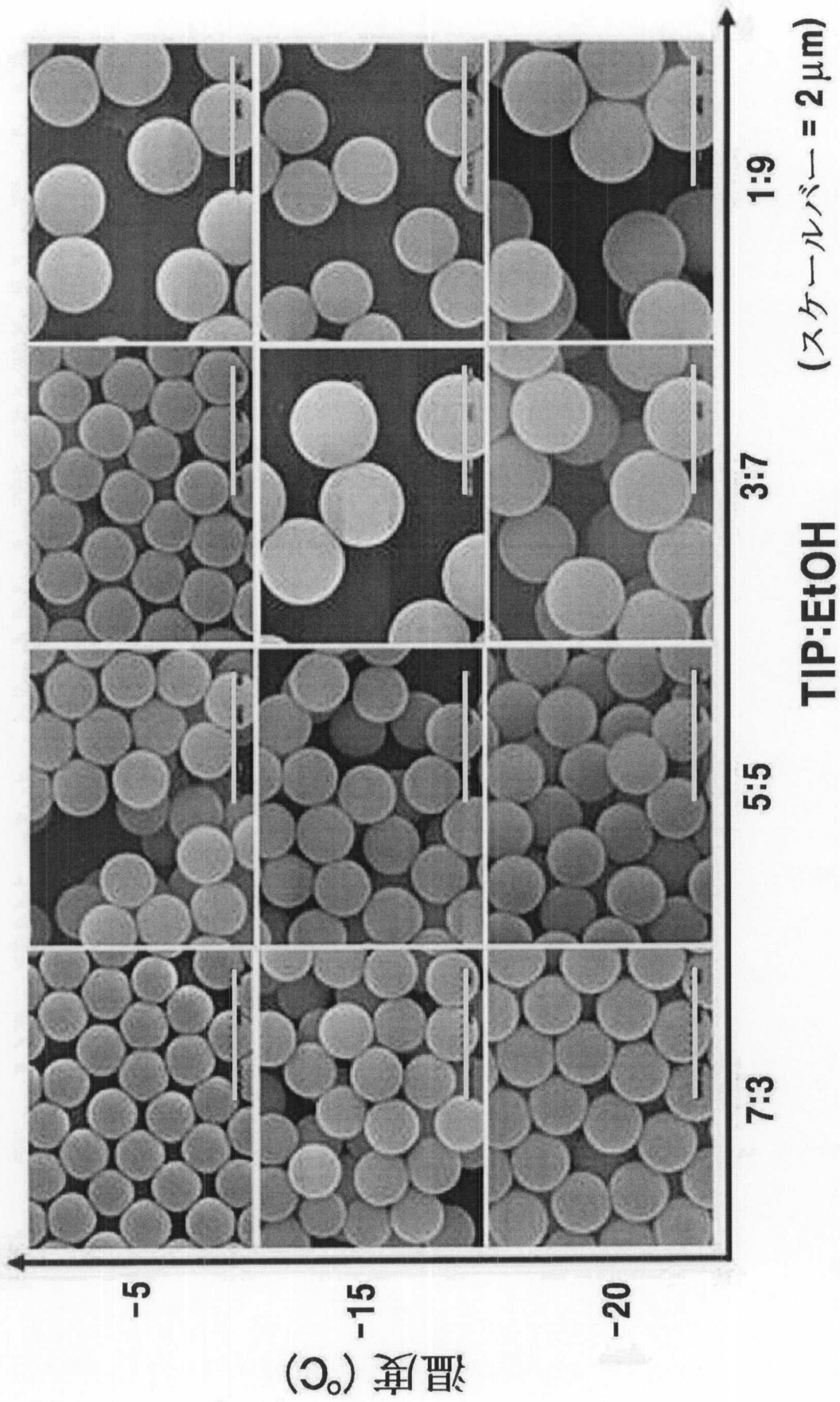


【図 5 d】

[Fig. 5d]



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 キム、ヒョン ソング

大韓民国、121-742 ソウル マポ-グ、シンス-ドン 1 ソガン ユニヴァーシティ
インダストリ-ユニヴァーシティ コオペレーション ファウンデーション ソガン ユニヴァー
シティ内

(72)発明者 ホン、ミョンピョ

大韓民国、121-742 ソウル マポ-グ、シンス-ドン 1 ソガン ユニヴァーシティ
インダストリ-ユニヴァーシティ コオペレーション ファウンデーション ソガン ユニヴァー
シティ内

審査官 壺内 信吾

(56)参考文献 特開平01-275409(JP,A)

特開平11-322338(JP,A)

特開平04-089318(JP,A)

特表平03-503045(JP,A)

PAL, Mou et al., Size-Controlled Synthesis of Spherical TiO₂ Nanoparticles: Morphology, Crystallization, and Phase Transition, J. Phys. Chem. C, 2007年, p.96-102

SMARSLY, Bernd et al., Highly Crystalline Cubic Mesoporous TiO₂ with 10-nm Pore Diameter Made with a New Block Copolymer Template, Chem. Mater., 2004年, p.2948-2952

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01G23/00-23/08

JSTPlus(JDreamIII)

Science Direct