(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0093527
(43) 공개일자 2015년08월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C01G 23/047* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0014420
(22) 출원일자 2014년02월07일
심사청구일자 없음

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

전체 청구항 수 : 총 9 항

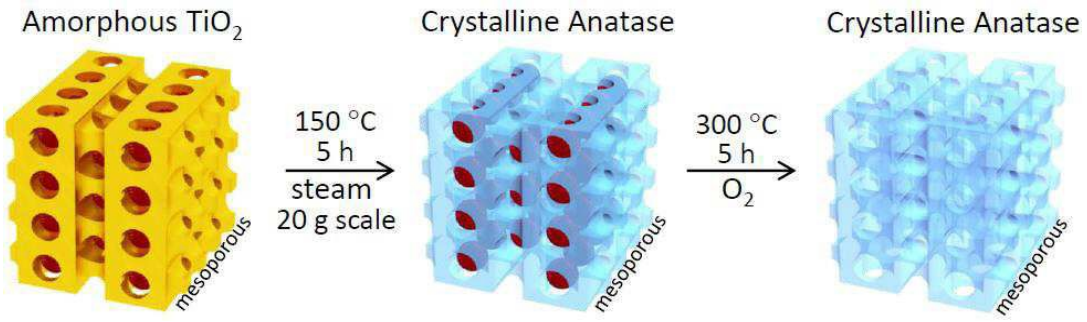
(54) 발명의 명칭 **스팀 처리에 의한 금속 산화물의 저온 결정화 및 상호결합 방법**

## (57) 요 약

본 발명은 메조동공 금속산화물 결정 입자들이 상호연결된 구조물을 제조하는 방법에 관한 것으로, 금속산화물 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 금속 공급원이 자가 조

(뒷면에 계속)

*대 표 도* - 도2



립을 겪으면서 메조동공-유도제에 의해 금속산화물에 메조동공이 형성되고, 상기 메조동공에 메조동공-유도제가 충진 및 응집된 금속산화물 구조물을 형성하는 B 단계; 상기 메조동공에 충진된 메조동공-유도제를 탄화시키는 C 단계; C 단계의 탄화 온도 보다 낮은 온도에서 스팀 처리하여,메조동공 구조를 유지하면서 금속산화물 나노입자들이 융합된 다결정 형태(polycrystallineform)로 상호연결(interconnection)시키는 D 단계; 및 메조동공 내 탄화된 응집체들을 제거하는 E 단계를 포함한다.

본 발명에 따른, 스팀 처리에 의한 금속 산화물의 저온 결정화 및 상호결합 방법은 고도로 정렬된 결정성 금속산화물 구조물을 형성할 수 있으며, 재현가능성이 크므로, 생산 규모를 늘릴 수 있다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2009-0093886
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 재단법인 한국연구재단
연구사업명 기후변화대응기술개발사업
연구과제명 나노 입자 조직화, 고성능 분자 분리막 개발 및 디바이스 제작
기 여 율 1/2
주관기관 서강대학교산학협력단
연구기간 2009.09.30 ~ 2019.09.29이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2012R1A2A3A01009806
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 재단법인 한국연구재단
연구사업명 도약연구지원사업
연구과제명 마이크로 결정의 조직화 및 응용
기 여 율 1/2
주관기관 서강대학교산학협력단
연구기간 2013.05.01 ~ 2014.04.30

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

금속산화물 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 금속 공급원이 자가 조립을 겪으면서 메조동공-유도제에 의해 금속산화물에 메조동공이 형성되고, 상기 메조동공에 메조동공-유도제가 충진 및 응집된 금속산화물 구조물을 형성하는 B 단계;

상기 메조동공에 충진된 메조동공-유도제를 탄화시키는 C 단계;

C 단계의 탄화 온도 보다 낮은 온도에서 스팀 처리하여, 메조동공 구조를 유지하면서 금속산화물 나노입자들이 융합된 다결정 형태(polycrystallineform)로 상호연결(interconnection)시키는 D 단계; 및

메조동공 내 탄화된 응집체들을 제거하는 E 단계를 포함하는, 메조동공 금속산화물 결정 입자들이 상호연결된 구조물을 제조하는 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 금속 산화물은 $TiO_2$이고, 메조동공 금속산화물 결정 입자들은 아나타제(anatase)인 것이 특징인 제조방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 전구체 용액 내 메조동공-유도제의 농도 범위는 0.01몰 내지 1몰인 것이 특징인 제조방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 메조동공-유도제는 계면활성제인 것이 특징인 제조방법.

### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 제조된 것으로, 메조동공 금속산화물 결정 입자들이 상호연결된 구조물.

### 청구항 6

결정성 금속 산화물 입자들이 상호결합(interconnection)되어 있는 금속 산화물 구조물을 제조 방법에 있어서,

무정형 금속 산화물에 스팀을 처리하여, 상기 금속 산화물을 결정화 및 동시에 금속 산화물 결정입자들을 상호결합(interconnection)시키는 단계를 포함하는 것이 특징인 금속 산화물 구조물의 제조 방법.

### 청구항 7

제6항에 있어서, 스팀 처리는 산 촉매하에 수행되는 것이 특징인 방법.

### 청구항 8

제6항에 있어서, 스팀 처리시 온도는 40 ~ 400℃인 것이 특징인 방법.

### 청구항 9

제6항에 의해서, 상기 금속 산화물 구조물은 메조동공인 것이 특징인 방법.

## 발명의 설명

### 기 술 분 야

[0001] 본 발명은 스팀 처리에 의해 저온에서 금속 산화물을 결정화 및 상호결합(interconnection)하는 방법에 관한 것이다.

### 배 경 기 술

[0002] 1990년대 초, 모빌(Mobil) 과학자들이 MCM-41과 같은 메조다공성 실리카를 발견한 이래, 고 표면적을 갖은 다수의 잘 정렬된 메조다공성의 MCM 족(family members)의 합성이 지금까지 보고되어 왔다. 균일한 다공성과 상호연결된 채널들을 갖은 이러한 다공성 물질들은 놀라운 선택성으로 인하여 촉매 작용, 나노복합체, 화학 센서, 나노-반응기(nano-reactor), 흡착제 및 약물방출조절제로서 응용을 위한 매우 큰 잠재력을 보여 주고 있다. 채널 연결과 세공 네트워크를 조절 개발함으로써, 다양한 다공성 물질이 합성되어 왔고, 선택적 응용에 사용되어왔다. 예를 들어, 선형 알킬 사슬의 계면활성제를 사용하여 제조된 2 차원(2-D) 육방정계(hexagonal) 채널 구조의 MCM-41과 SBA-3와, 플루로닉(Pluronic) P123을 이용하여 제조된 SBA-15는 나노입자, 나노와이어와 나노섬유(nanofiber)의 제조를 위해 이용되었다. CTAB를 사용하여 준비된 MCM-48, SBA-1 및, 블록 공중합체를 사용하여 합성된 SBA-6, SBA-16 또는 FDU 계 물질과 같은 삼차원(3-D) 네트워크 구조의 물질이 촉매 작용에서 성공적으로 적용되었다. StOber 방법의 다수 변형 방법들이 치료용 분자의 제어된 방출과 효율적 촉매 효과에 적절한 계층적 다공성 구조를 제조하는데 사용되어 왔다.

[0003] 또한, 다공성 금속 산화물은 에너지 분야의 전극재료로서 사용되어 왔다. 일반적으로 전극재료는 전자 전도성과 이온전도성이 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 효과를거둘 수 있으나, 입자간 접촉 저항이 높고 전극 제조에 어려움이 있어 그 적용이 어려운 문제점이 있다.

[0004] 다공성 금속 산화물이 전극재료로 적용된 예로서는 대표적으로 $MnO_2$, $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 등이 리튬 이차전지의 양극 소재로 적용되는 경우를 들 수 있으며, 전기화학 커패시터에서 $RuO_2$, NiO 등이 수도커패시턴스(pseudocapcitance) 물질로 적용되고 있다. 그 이외에도 고체 산화물 연료전지, 용융탄산염 연료전지 및 수소화붕소 연료전지의 산화니켈 또는 산화코발트계 음극 소재 및 염료감응형 태양전지의 $TiO_2$ 반도체 전극으로서도 다공성 금속 산화물이 이용되고 있다.

[0005] 이러한 다공성 금속 산화물을 제조하는 방법으로는 소결법, 템플레이트법(Template method) 등이 많이 이용되고 있다.

[0006] 소결법은 다공성 산화물 제조시 가장 많이 사용되는 방법으로 대부분의 경우 분말 형태로 제조가 곤란하고, 가압 성형 등을 통하여야 특정 모양으로 제조가 가능하다.

[0007] 템플레이트법은 50nm 이하의 메조기공(mesopore)을 가지는 다공성 물질 제조에 많이 사용되는 방법이나, 일반적으로 공정 비용이 높고 대량 생산이 어려운 단점이 있다. 예컨대, 긴 사슬을 가지는 계면활성제를 템플레이트로 사용하여 열처리에 의해 템플레이트 공간을 기공으로 변환시킴으로써 다공성 산화물을 제조하고 있다.

[0008] 한편, 지금까지 연구되어온 산화물은 주로 $TiO_2$, $SnO_2$, ZnO, $Nb_2O_5$ 등이며, 이들 물질 중 지금까지 가장 좋은 효율을 보이는 물질은 $TiO_2$(Titania)로 알려져 있다. $TiO_2$는 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. 루타일상의 결정구조는 아나타제상의 결정구조에 비해 반응물의 흡착능력이 작으며, 빛에 의해 생성된 전자와 정공의 재결합 속도가 느리기 때문에 아나타제의 결정구조보다 광촉매의 활성이 우수하지 못하다는 단점이 있다.

[0009] 전술한 바와 같이, 아나타제는 가장 중요한 결정성 금속산화물 중 하나이며, 촉매, 촉매지지체 등 다양한 용도

로 산업계에 널리 사용되고 있다.높은 상 순도(high phase purity) 및 높은 표면적과 함께, 고도로 정렬된 결정성 메조동공 형태(thehighly ordered crystalline mesoporous form)로 제조될 때 그 유용성은 최고이다. 따라서, 이러한 형태로 제조하기 위한 방법을 개발하기 위해 부단한 노력이 있어왔다(하기 표 1).

[0010] [표 1]

| Year | SDA[1] | Ti Source | Method[2] | CTN T[3] (°C) | SA[4] ($m^2g^{-1}$) | Crystallinity | Phase | Scale (g) | Ref. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1998 | P123 | $TiCl_4$ | EISA | - | 203 | Poor | A | 1.0 | 1 |
| 2004 | PHB-b-PEO | $TiCl_4$ | EISA | 450 | - | Good | A | - | 2 |
| 2004 | P123 | $Ti(O^iPr)_4$ | EISA | 700 | 35 | Poor | A | 1.0 | 3 |
| 2008 | PI-b-PEO | $TiCl_4$ ,$Ti(O^iPr)_4$ | EISA + CBN | 700 | 89 | Poor | A | 1.0 | 4 |
| 2009 | KIT-6 | $Ti(O^iPr)_4$,$Ti(O^nBu)_4$ | Casting | 300 | 90 | Poor | A+R | 1.0 | 5 |
| 2010 | KIT-6 | $Ti(O^iPr)_4$ | Casting | 340 | 151 | Poor | A+R | 1.0 | 6 |
| 2010 | P123 | $Ti(O^iPr)_4$ | EISA + CBN | 650 | 180 | Good | A | 1.0 | 7 |
| 2011 | PS-b-PEO | $Ti(O^iPr)_4$ | EISA + CBN | 600 | 95 | Good | A | 0.5 | 8 |
| 2011 | P123 | $Ti(O^nBu)_4$ | EISA + CBN | 700 | 122 | Good | A | 1.2 | 9 |
| 2014 | P123 | $Ti(O^iPr)_4$ | EISA + CBN + Steam | 150 | 151 | Very good | A | 12.0 | 본 발명 |

[0011] [1]Structure Directing Agent: P123 = $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ (Pluronic P-123) ; PHB-b-PEO = $[H(CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)\text{-}CH_2)_{66}(OCH_2CH_2)_{86}H]$ also called "Kraton Liquid Exxon"; PI-b-PEO = poly(isoprene-block-ethylene oxide) ; KIT-6 = a mesoporous carbon ; PS-b-PEO = polystyrene-block-poly(ethylene oxide).[2] EISA = evaporation induced self-assembly; CBN = carbonization.[3] CRZN T = crystallization temperature; [4]SA = surface area.

[0012] 비록 지난 15년간 몇몇 성공사례가 있었지만, 일반적으로 채용되는 합성 공정은 여전히 재현성 및 생산규모 확대 가능성(scalability)이 결여되었다. 상기 재료의 중요성 및 상기 재료의 대량화에 대한 최근 광범위한 요구를 고려해 볼 때, 전술한 두가지 문제점은 되도록 빨리 해결되어야 한다.

## *발명의 내용*

### *해결하려는 과제*

[0013] 본 발명은 생산 규모를 늘릴 수 있는 재현가능한 공정을 통해 금속 산화물 구조물을 제조하는 새로운 개념의 접근법을 제공하는 것이다.

### *과제의 해결 수단*

[0014] 본 발명의 제1양태는, 금속산화물 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 금속 공급원이 자가 조립을 겪으면서 메조동공-유도제에 의해 금속산화물에 메조동공이 형성되고, 상기 메조동공에 메조동공-유도제가 충진 및 응집된 금속산화물 구조물을 형성하는 B 단계; 상기 메조동공에 충진된 메조동공-유도제를 탄화시키는 C 단계; C 단계의 탄화 온도 보다 낮은 온도에서 스팀 처리하여, 메조동공 구조를 유지하면서 금속산화물 나노입자들이 융합된 다결정 형태(polycrystallineform)로 상호연결(interconnection)시키는 D 단계; 및 메조동공 내 탄화된 응집체들을 제거하는 E 단계를 포함하는, 메조동공 금속산화물 결정 입자들이 상호연결된 구조물을 제조하는 방법을 제공한다.

[0015] 이때, 금속 산화물은 $TiO_2$이고, 메조동공 금속산화물 결정 입자들은 아나타제(anatase)일 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명의 제2양태는, 본 발명의 제2양태에 따는 방법에 의해 제조된 것으로, 메조동공 금속산화물 결정 입자들이 상호연결된 구조물을 제공한다.

[0017] 본 발명의 제3양태는, 결정성 금속 산화물 입자들이 상호결합(interconnection)되어 있는 금속 산화물 구조물을 제조 방법에 있어서, 무정형 금속 산화물에 스팀을 처리하여, 상기 금속 산화물을 결정화 및 동시에 금속 산화물 결정입자들을 상호결합(interconnection)시키는 단계를 포함하는 것이 특징인 금속 산화물 구조물의 제조 방법을 제공한다.

[0018] 이하, 본 발명을 자세히 설명한다.

[0019] 종래 고도로 정렬된 결정성 메조동공 형태(thehighly ordered crystalline mesoporous form)의 아나타제를 제조하기 위해 하기와 같은 단계들이 수행되었다.

[0020] 제1단계는 티타늄 공급원, 적절한 메조동공-유도제(mesopore-directing agent) (MPDA, 표 1 참조), 산 촉매 및 용매로서 알코올을 혼합하여 적절한 전구체 용액을 준비하는 단계이다. 제2단계는 24시간 동안 25 ~ 40 ℃의 온도에서 전구체 용액으로부터 천천히 용매를 증발시키는 단계이다. 제2단계는 '증발에 의해 유도되는 자가 조립'(evaporation-induced self-assembly, EISA)으로 지칭되어 왔다. EISA 단계 동안, MPDA 및 가수분해된 Ti 공급원은 자가 조립을 겪으면서 메조동공의 무정형 $TiO_2$가 되고, 메조동공에 충진된 MPDA는 응집된다. 제2단계는 매우 재현가능하고 매우 잘 수행된다. 제3단계는 메조동공에 충진된 MPDA 응집체들이 기계적으로 더 단단한 탄소 응집체들로 되는 탄화(CBN) 단계와, 무정형 $TiO_2$가 결정구조의 아나타제 나노입자들로의 결정화 단계와, 메조동공 구조를 유지하면서 나노입자들이 융합된 다결정 형태(polycrystallineform)로 상호연결(interconnection)되는 단계가 혼재되어 있다. 따라서, 제3단계는 탄화/결정화/상호연결 단계로 지칭될 수 있다. 제3단계는 적용되는 온도 범위가 600~700 ℃이었고, 비활성 분위기에서 수행되었다. 제4단계는 탄소 응집체들을 제거하는 단계(C-removal) 이다. 제4단계는 통상 대기중 450℃에서 수행된다. C-removal 단계 이후, 메조동공 구조는 자주 붕괴(disintegration)되어 개별적인 아나타제 나노결정들 또는 매우 작은 도메인들을 갖는 메조동공 아나타제로 된다. 그러나, 본 발명자들은 이러한 붕괴 문제가 제3단계로부터 야기되는 것을 발견하였다.

[0021] 또한, 본 발명자들을 실험을 통해, 탄화 공정은 350 ℃로 충분하고, 600~700 ℃는 불필요하게 높다는 것을 확인하였다. 나아가, 무정형 $TiO_2$를 아나타제로 결정화시키는 측면에서 볼 때, 600~700 ℃ 역시 너무 높고, 아나타제는 ~550℃에서 루타일로 상 전이되기 시작하기 때문에 바람직하지 못하였다. 반면, 아나타제의 용융점(1,835 ℃ for bulk) 측면에서 볼 때, 상기 온도는 너무 낮아서, 형성된 아나타제 나노결정들을 일체형의 메조동공 아나타제(integrated mesoporous anatase)로 상호연결 또는 소결을 유도할 수 없다. 따라서, 탄화/결정화/상호연결 단계 동안 적용되는 온도 600~700 ℃는 각 공정에 대해 지나치게 높음/ 지나치게 높음/ 지나치게 낮음이므로, 상기 이는 탄화/결정화/상호연결 단계에 새로운 개념의 접근법이 필요하다.

[0022] 따라서, 상기 문제점을 해결하기 위해, 본 발명자들은 탄화단계를 독립적으로 350 ℃에서 수행하고 결정화/상호연결 단계들을 스팀의 조력하에 150 ℃에서 동시에 수행한 결과, 높은 재현성으로 대규모 스케일(10~20 g)로 상기 방법을 수행할 수 있다는 것을 발견하였으며, 본 발명은 이에 기초한 것이다.

[0023] 통상 이러한 상호연결 단계는 600 ~ 700℃에서의 아닐링을 통해서는 어려웠다. 본 발명자들은 저온 탄화가 탄화된 메조동공 $TiO_2$에 잔여 산의 존재를 유도하고, 스팀 존재하 잔여-산 촉매활성에 의해 무정형 $TiO_2$ 가 아나타제로 결정화되는 것이 성공적인 저온 결정화/상호연결과 관련이 있다고 유추한다.

[0024] 또한, 본 발명에 따른 간단(straightforward)하고 온화한 단계들을 수행함으로써, 본 발명자들은 높은 결정성을 갖는 메조동공 아나타제를 12g 스케일로 별도의 문제점 없이 수득할 수 있었다(실시예 1). 또한 본 발명자들은 4배(~50 g scale)로 공정 스케일을 키울 수 있다는 것을 확인하였다. 이는 본 발명에 따른 방법이 재현성이 있으며 스케일을 키울 수 있다는 것(scalability)을 보여주는 것이다. 도 2는 본 발명에 따른 신규 공정의 일례를 도식적으로 표시한 것이다.

[0025] 요컨대, 본 발명은 결정성 금속 산화물 입자들이 상호결합(interconnection)되어 있는 금속 산화물 구조물 제조시, 무정형 금속 산화물에 스팀 처리하여, 상기 금속 산화물을 결정화 및 동시에 금속 산화물 결정입자들을 상호결합(interconnection)시키는 것이 특징이다. 바람직하게는 스팀 처리는 산 촉매하에 수행되는 것이 좋다.

[0026] 이를 응용하여, 본 발명에 따라 메조동공 금속산화물결정 입자들이 상호연결된 구조물을 제조하는 방법은

[0027] 금속산화물 공급원, 메조동공-유도제(mesopore-directing agent), 산 촉매 및 용매를 함유하는 전구체 용액을 준비하는 A 단계;

[0028] 전구체 용액으로부터 용매를 증발시키는 단계로서, 메조동공-유도제 및 가수분해된 금속 공급원이 자가 조립을 겪으면서 메조동공-유도제에 의해 금속산화물에 메조동공이 형성되고, 상기 메조동공에 메조동공-유도제가 충진 및 응집된 금속산화물 구조물을 형성하는 B 단계;

[0029] 상기 메조동공에 충진된 메조동공-유도제를 탄화시키는 C 단계;

[0030] C 단계의 탄화 온도 보다 낮은 온도에서 스팀 처리하여, 메조동공 구조를 유지하면서 금속산화물 나노입자들이 융합된 다결정 형태(polycrystallineform)로 상호연결(interconnection)시키는 D 단계; 및

[0031] 메조동공 내 탄화된 응집체들을 제거하는 E 단계를 포함한다.

[0032] 본 발명에 따른 금속 산화물 중 금속으로는 원소 주기율표 II족, III족, IV족 금속이 될 수 있으며, 상기 금속 산화물의 비제한적인 예로는, 산화 루테늄($RuO_2$), 산화 니켈(NiO), 산화 철($Fe_2O_3$), 산화 망간($MnO_2$), 산화 코발트($Co_3O_4$), 산화 주석($SnO_2$), 산화 이리듐($IrO_2$), 산화 알루미늄($Al_2O_3$), 산화 구리(CuO), 산화 아연(ZnO), 산화 인듐($In_2O_3$), 산화 리튬($Li_2O$), 산화 팔라듐(PdO), 산화 은($Ag_2O$), 산화 망간(MgO), 산화 크로뮴($CrO_3$), 산화 티타늄($TiO_2$), 산화백금($PtO_2$) 또는 산화 금($Au_2O_3$) 등이 있다.

[0033] **<금속산화물 공급원, 메조동공-유도제(mesopore-directing agent), 산 촉매 및 용매를 함유하는 전구체 용액을 준비하는 A 단계>**

[0034] 금속산화물 공급원은 해당 금속을 포함하는 화합물로서 당업계에 알려진 금속 전구체 화합물을 사용할 수 있다. 예를 들어, 원소 주기율표 II족, III족, IV족 금속, 금속염, 금속 산화물, 금속 염화물, 금속 아세트화물, 트리메틸실릴기가 결합되거나 결합되지 않은 V족 및 VI족 원소, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것일 수 있다. 비제한적인 예로는, 티타늄, 아연, 카드뮴, 수은, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 규소, 망간, 게르마늄 및 주석으로부터 1종 이상 선택된 금속의 산화물, 염화물, 아세트화물, 지방산염, 포스폰산 염, 티올레이트, 및 알콕사이드로 이루어진 군에서 선택될 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0035] 예컨대, Ti 공급원의 비제한적인 예로는 티타늄-(n)부톡시드, 티타늄-(n)에톡시드, 티타늄-(n)이소프로폭시드, 티타늄-(n)프로폭시드, 티타늄테트라이소프로폭사이드 및 $TiCl_4$ 등이 있다. Si 공급원의 비제한적인 예로는 테트라메틸오르토실리케이트, 테트라에틸오르토실리케이트, 테트라프로필오르토실리케이트, 테트라부틸오르토실리케이트 또는 이들의 혼합물이 있다.

[0036] 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.

[0037] 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.

[0038] 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.

[0039] 전구체 용액 내 메조동공-유도제의 비제한적인 농도 범위는 0.01몰 내지 1몰이며, 0.1몰~0.5몰이 바람직하다.

[0040] 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.

[0041] 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.

[0042] 용매로 물 또는 물과 그 밖의 액체와의 혼합물을 포함하는 것이 바람직하다. 그와 같은 다른 액체로서는 예를 들어, 친수성 유기용매가 있으며, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올(IPA), n-부탄올, 이소부탄올 등의 저급 지방족 알코올류, 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 초산에틸렌글리콜모노에틸에테르 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.

[0043] **<전구체 용액으로부터 용매를 증발시키는 B단계>**

[0044] 전구체 용액으로부터 용매를 증발시키는 B단계에서, 메조동공-유도제 및 가수분해된 금속 공급원이 자가 조립을 겪으면서 메조동공-유도제에 의해 금속산화물에 메조동공이 형성되고, 상기 메조동공에 메조동공-유도제가 충진 및 응집된 금속산화물 구조물이 형성된다.

[0045] B단계는 메조동공을 갖는 금속산화물 구조물을 형성시키는 기본적인 단계로, 당업계에 널리 알려져 있으며, 매우 재현가능하고 매우 잘 수행된다.

[0046] 졸-겔 합성법에 의해서 금속산화물 전구체를 낮은 pH에서 천천히 가수분해 반응 및 축중합 반응하는 과정에서, 예컨대 메조동공-유도제 양 그리고 반응 시간과 온도를 달리하여, 메조동공-유도제와 무기물의 가교 정도를 달리함으로써 입자의 표면 구조와 기공의 크기 및 표면 특성을 제어할 수 있다. 상기 무기물은 숙성 과정을 거친 후 열처리를 통하여 메조동공-유도제 및 잔존물들을 제거하고 결정도를 향상시킬 수 있다.

[0047] B단계의 온도는 사용되는 용매에 따라 상이하나, 25 ~ 40 ℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0048] 반응시간은 0.5시간에서 20일까지 다양하게 변화할 수 있다. 반응시간은 바람직하게는 2시간-15일, 보다바람직하게는 40 내지 50 시간이다.

[0049] 모든 용매가 증발되었을 때, 추가로 남아있는 고형물을 건조시킬 수 있다.

[0050] **< 상기 메조동공에 충진된 메조동공-유도제를 탄화시키는 C 단계 >**

[0051] 본 발명은 결정화/상호연결 단계들과 독립적으로 탄화단계를 수행하는 것이 특징이다. 따라서, 금속산화물 입자들을 상호연결하기 위해 높은 열처리 온도가 필요없고, 메조동공 유도제를 탄화시키기에 적합할 정도로 낮은 온도에서 열처리가 가능하다. 또한, 저온 탄화로 인해, 산촉매가 잔존할 수 있게 유도할 수 있다.

[0052] 탄화시 열처리 온도는 사용되는 메조동공-유도제에 따라 상이하며, 메조동공-유도체를 탄화시킬 수 있는 한 탄화온도는 특별히 제한되지 않는다.

[0053] **< C 단계의 탄화 온도 보다 낮은 온도에서 스팀 처리하는D 단계>**

[0054] 본 발명은 결정화/상호연결 단계를 탄화단계로부터 분리시킴으로써, 탄화 온도 보다 낮은 온도에서 스팀 처리하는 것이 또다른 특징이다.

[0055] 스팀 처리하면 일반적인 금속산화물의 어닐링 온도 보다 훨씬 낮은 저온에서도 메조동공 구조를 유지하면서 금속산화물 나노입자들이 융합된 다결정 형태로 상호연결시킬 수 있다(실시예 1). 스팀 존재하 산 촉매활성에 의해, 저온에서도 무정형 금속산화물이 결정화될 수 있고, 금속산화물 입자들이 상호연결될 수 있다.

[0056] D 단계는 재현성이 높은 단계이므로, 대규모 스케일로 원하는 금속산화물 구조물을 제조할 수 있다.

[0057] 바람직한 스팀 처리 온도는 40 ~ 400℃, 바람직하게는 80 ~ 150℃이다.

[0058] **<메조동공 내 탄화된 응집체들을 제거하는 E 단계>**

[0059] 통상 대기중 또는 산소 존재하에 수행될 수 있으며, 탄화된 메조동공-유도체를 제거할 수 있는한 반응온도는 특별히 제한되지 않는다.

[0060] 열처리에 의해, 메조동공 내 탄화된 응집체들을 제거하는 E 단계에서, 금속산화물의 결정화도가 더욱 향상될 수 있을 뿐만아니라, 금속산화물은 소성(calcinations)되어, 기공 시스템 재배열 야기되어, 더욱 안정된 구조로 될 수 있다.

## *발명의 효과*

[0061] 본 발명에 따른, 스팀 처리에 의한 금속 산화물의 저온 결정화 및 상호결합 방법은 고도로 정렬된 결정성 금속산화물 구조물을 형성할 수 있으며, 재현가능성이 크므로, 생산 규모를 늘릴 수 있다.

## *도면의 간단한 설명*

[0062] 도 1은, EISA이후(a-e), $N_2$ 하 350℃에서의 CBN이후(f-j), 5시간동안 150℃에서의 스팀처리후(k-o), $O_2$ 흐름하 5시간 동안 300℃에서 소성후의 메조동공 $TiO_2$에 대한 SAX 및 WAX 회절 패턴들 및 다양한 배율에서의 TEM 이미지들이다. SAX의 스케일바의 강도는 (a)에, WAX의 스케일바의 강도는 (b)에 도시되어 있다.

도 2는, 본 발명에 따른 신규 공정의 일례를 도식적으로 표시한 것이다.

도 3은, EISA이후, $N_2$ 하 350℃에서의 CBN이후, 5시간동안 150℃에서의 스팀처리후, $O_2$ 흐름하 5시간 동안 300℃에서 소성후의 메조동공 $TiO_2$에 대한, $N_2$ 흡착 및 탈착 등온선(왼쪽 그래프들) 및 기공 크기 분포(오늘쪽 그래프들) 를 도시한 것이다. 비표면적은 BET법으로 계산하였고, 기공 직경 분포는 BJH법으로 분석하였다. 기공부피는 $N_2$ 흡착 및 탈착 등온선으로부터 측정하였다. 모든 메조동공$TiO_2$ 시료들은 타입 1V의 $N_2$ 흡착 및 탈탁 등온선을 나타내었는데, 이는 메조동공재료들인 균일한 기공 구조를 갖는 것을 의미한다.

도 4a는 UV-vis 스펙트럼이고, 도 4b는 메틸렌블루(MB)의 가시광선(385~740nm) 광분해를 도시한 것이다. 여기서, (a)는 MB 단독, (b)는 MB와 아나타제 나노입자들, (c)는 MB와 메조동공 아나타제에 관한 것이다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0063] 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.

[0064] <재료>

[0065] 티타늄 이소프로폭사이드[>98%, $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$, TIP]를 Acros에서 구입하였다. Pluronic P123, 메틸렌블루(MB) 및 아나타제 나노분말 (<25 nm)을 알드리치에서 구입하였다. 순수 에탄올(absolute ethanol) 및 37 wt% HCl는 Samchun에서 구입하였다.

[0066] <광촉매 실험>

[0067] 메틸렌블루의 광촉매 분해반응은 385~740nm파장을 갖는 300 W 제논 램프(385nm 컷오프 필터 구비)를 사용하여 수행하였다. 실시예 및 비교예에서 제조된 각 촉매(0.1g)를 메틸렌 블루 용액(10mg/L)50 mL에 투여하였다. 조사전, 혼합 용액을 교반하면서 1시간 동안 암실에 두어, 흡착 및 탈착이 평형이 되게 하였다. 메틸렌 블루 용액의 흡수 최대값 변화를 660 nm에서 모니터하였다.

[0068] <기구 사용>

[0069] Cu-$K_a$ 방사선 (200 kV, 40 mA)을 이용하여, 시료들의 Small-angle X-ray (SAX) 및 wide angle X-ray (WAX) 회절패턴을 Rigaku D/MAX-2500/pc 회절계 상에서 기록하였다. $N_2$ 흡착 동온선은 BELSORP-max상에서 77 K에서 측

정하였다. 측정 이전에, 시료들을 진공하 200 ℃에서 12시간동안 탈가스화시켰다. Brunauer-Emmett-Teller (BET)법을 이용하여 표면적을 계산하였다. 기공 크기 분포는 BJH법을 이용하여 산출하였다. TEM이미지들은 200 kV 에서 작동하는 JEOL 2011 현미경에서 기록하였다. 열중량 (TG) 분석은 TA 기구들(Thermal Analysis 2050)을 사용하여 공기 중 25 ~ 500 ℃에서 5 ℃ $min^{-1}$ 가열 속도로 수행하였다. 메틸렌 블루용액의 UV-vis흡수 스펙트럼은Shimadzu UV-3101PC 상에서 기록하였다.

[0070] **실시예 1**

[0071] 전형적인 합성법으로, Pluronic P123 (10g)를 에탄올(300 g)에 녹였다. DDW (3 mL), HCl(37 wt%, 0.1-30 g), 및 $H_2SO_4$(95 wt%, 0.1-20 mL)를 상기 에탄올 용액에 첨가하고, 40℃에서 3시간 동안 교반하였다. 티타늄 이소프로폭사이드(36 g)를 첨가하고, 혼합물을 격렬하게 10시간 동안 교반하였다. 상기 용액을 페트리디쉬로 옮기고, 페트리디쉬를 온도 및 흡도가 40 ℃및 40%로 조절된 챔버에 놓았다. 페트리디쉬 내 용매를 24시간에 걸쳐 증발시켰다. 모든 용매가 증발되었을 때, 남아있는 고형물을 12시간 동안 100℃에서 건조시켰다. $TiO_2$고형물의 내부에 있는 폴리머 응집체들을 350℃에서 3시간동안 $N_2$ 하에서 탄화시켰다. 이를 물0.5 mL을 갖는 오토클레브(autoclave)에 놓고, 150 ℃로 예열된 오븐에 상기 오토클레브를 놓아, 메조동공 내 탄소응집체들을 갖는 메조동공 $TiO_2$을 스팀처리하였다. 탄소응집체를 함유하는 메조동공 아나타제를 산소하 300℃에서 4시간동안 소결하여, 고도의 결정구조를 갖는 메조동공 아나타제를 제조하였다.

[0072] <고찰>

[0073] 본 발명에서는 Ti 공급원으로 티타늄 이소프록사이드, MPDA로 P123 (Pluronic P123), 산 공급원으로 무기산인 염산과 황산의 혼합물, 용매로 에탄올을 사용하였다. 최종 수득되는 메조동공 아나타제의 중량을 기준으로, 관례대로 사용되는 스케일은 12g이었다. EISA(evaporation-induced self-assembly)는 24시간 동안 40 ℃에서 수행하였다. EISA이후 $TiO_2$의 small angle X-ray (SAX) 회절 패턴 (EISA-$TiO_2$)은 두 개의 회절 피크 $2\theta$ = 0.70 및 0.95°에서 나타났으며(각각 d = 12.6 및 9.3 nm임, 도 1a), 이는 메포동공의 형성을 의미한다. 그러나, wide angle X-ray (WAX) 회절 패턴은 피크가 없어서(도 1b), $TiO_2$ 호스트가 무정형임을 확인해준다. EISA-$TiO_2$의 투과 전자 현미경 (TEM) 이미지(도 1, c-e)를 통해서도 메조동공이나 무정형임을 확인하였다.

[0074] 350 ℃에서 3시간 동안 $N_2$흐름 하에 탄화시킨 이후 메조동공 $TiO_2$(CBN-$TiO_2$로 지칭)은 SAX 회절 피크가 더 높은 각도로 이동하였다($2\theta$ = 0.77°, d = 11.0 nm, 도 1f). 그러나, WAX 회절은 여전히 피크가 나타나지 않았으며, 이는 $TiO_2$호스트가 여전히 무정형이라는 것을 보여준다(도 1k). 이에 대응되는 TEM 이미지도 $TiO_2$ 호스트가 여전히 무정형이라는 것을 확인시켜주었다(도 1, h-J).

[0075] 스팀 처리(150℃ 에서 5시간 동안) 이후, SAX 회절 피크가 더 높은 각도로 더 이동하였다($2\theta$= 0.84°, d = 10.1 nm, 도 1k). 놀랍게도, WAX 회절 패턴에 결정성 아나타제의 특징적인 피크가 나타났다(도 1l). TEM 이미지(도 1, m-o)를 통해서도, 고도로 정렬된 메조동공의 존재 및 높은 배율에서 격자 프린지들(lattice fringes)을 확인할 수 있었다(도 1, n,o). 따라서, 150 ℃에서 짧은 시간(5h) 동안의 스팀 처리는 무정형 $TiO_2$가 순수한 결정성 아나타제 나노결정들로의 변형을 유도할 뿐만 아니라, 이들의 상호연결을 유도하여 안정한 메조동공 아나타제를 형성시켰다.

[0076] 카본-캡슐화한 결정성 메조동공 $TiO_2$를 300 ℃에서 5시간 동안 산소 흐름하에 소성하여, 캡슐화된 탄소 응집체들을 제거한 이후, SAX 회절 패턴은 2개의 피크 d = 11.5 및 9.5 nm 를 나타냈고(도 1p), WAX 회절 피크 강도가 더욱 증가하였는데(도 1q), 이는 아나타제의 결정화도가 더욱 향상된 것을 나타낸다. 이에 해당하는 TEM 이미지들(도 1, r-t)에서도 더욱 생생한 아나타제 격자 프린지들이 나타났다.

[0077] 메조동공$TiO_2$의 $N_2$흡착 및 탈탁 등온선 역시 타입 IV 등온선을 나타내었고, 이는 $TiO_2$종의 메조동공 속성을 확인하여 준다(도 3a). 메조동공 $TiO_2$종의 기공 크기 분포(도 3b) 역시 평균 기공 크기가 5 ~ 6 nm인 것을 보여주었다. 그러나, 흥미롭게도, EISA-$TiO_2$ 및 CBN-$TiO_2$의 기공 크기 형태는 2가지인 반면(EISA-$TiO_2$와 CBN-$TiO_2$는 두

가지 형태이고, 스팀처리된 $TiO_2$는 3가지 형태임), 스팀처리된 $TiO_2$의 기공 크기 형태는 1가지(unimodal)이었는데, 이는 스팀처리에 의해 균일한 형태(shape)와 크기의 잉크병 타입 기공들이 형성된 것을 의미한다. 그러나, C-제거 단계 이후, 메조동공 시스템은 3가지 형태로 되고, 이는 소성(calcinations)이 기공 시스템의 재배열을 야기시켜 더욱 안정된 구조들로 되게 하였다는 것을 의미한다. EISA-$TiO_2$, CBN-$TiO_2$, 스팀처리된 $TiO_2$, 및 소성된 $TiO_2$의 표면적은 각각 291, 216, 163, 및 151 $m^2 g^{-1}$로 높았다. 이에 대응되는 기공 크기는 각각 5.1, 5.4, 5.9, 및 6.5 nm이고, 기공 부피는 각각 0.37, 0.29, 0.25, 및 0.23 $cm^3 g^{-1}$이었다.

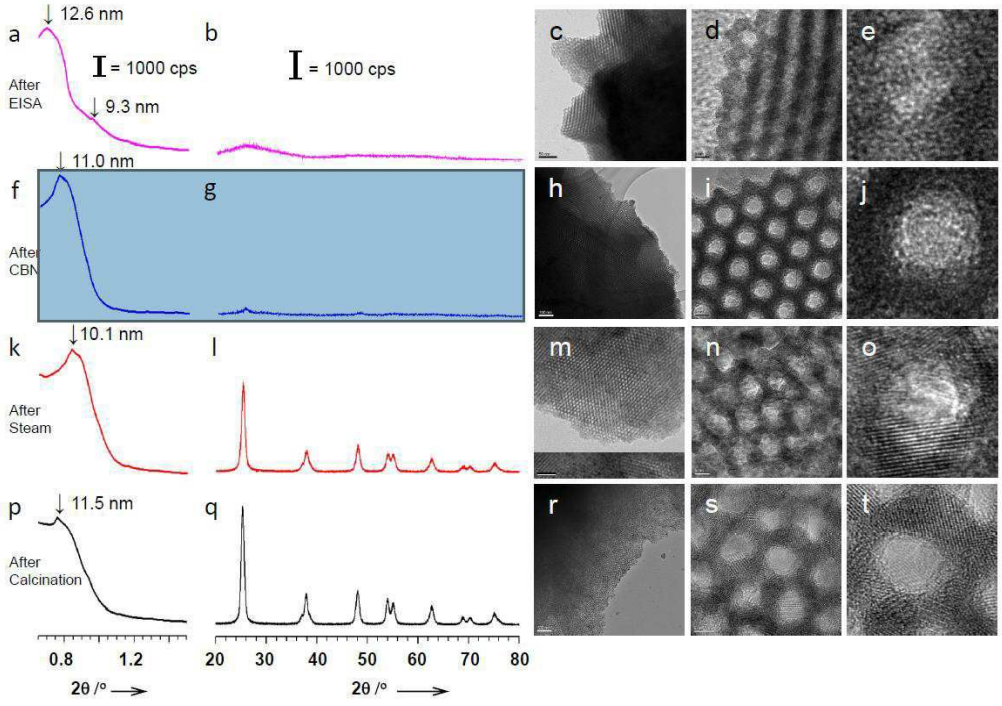
[0078] 소성된 메조동공 아나타제의 UV-vis 스펙트럼을 아나타제 나노입자들(25 nm) 및 루타일 마이크로 입자들과 비교하였다(도 4a). 도 4a의 삽입그림에 따르면 메조동공 아나타제는 430nm까지 연장되는 꼬리흡수부(tail absorption)를 가진 반면 아나타제 나노입자의 경우 오직 400nm까지만 연장되었다.

[0079] 광촉매에 의한 메틸렌블루(MB) 분해 테스트 결과, 메조동공 아나타제 광촉매에 의한 MB 분해가 아나타제 나노입자 광촉매에 의한 것보다 훨씬 빨랐다(도 4b).

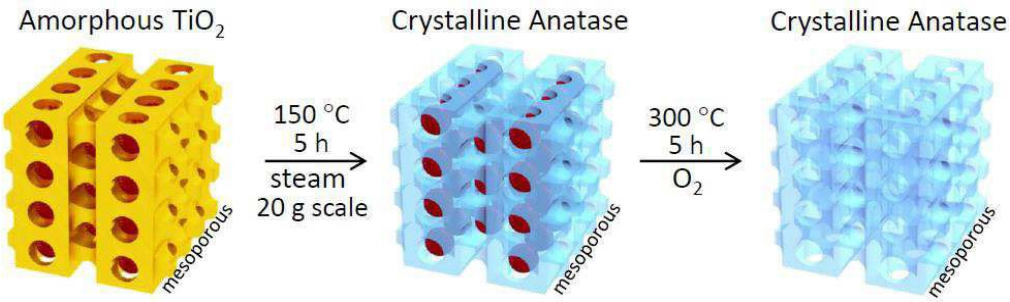
[0080] 본 발명에 따른 방법은 매운 간단하고 저온 단계들만 필요하므로, 메조동공 아나타제의 생산은 매우 재현가능하고, 생산된 메조동공 아나타제의 물리적 특성은 배치(batch)에 상관없이 동일하다. 또한, 24g 스케일까지 2배로 크기를 늘려도 동일한 최종 수율(~100%)을 얻을 수 있었고, 생산된 메조동공의 물리적 특성들은 12g 스케일 배치의 경우와 동일하였다. 따라서, 본 발명에 따른 방법은 스케일을 키울 수 있는 방법이다.

## 도면

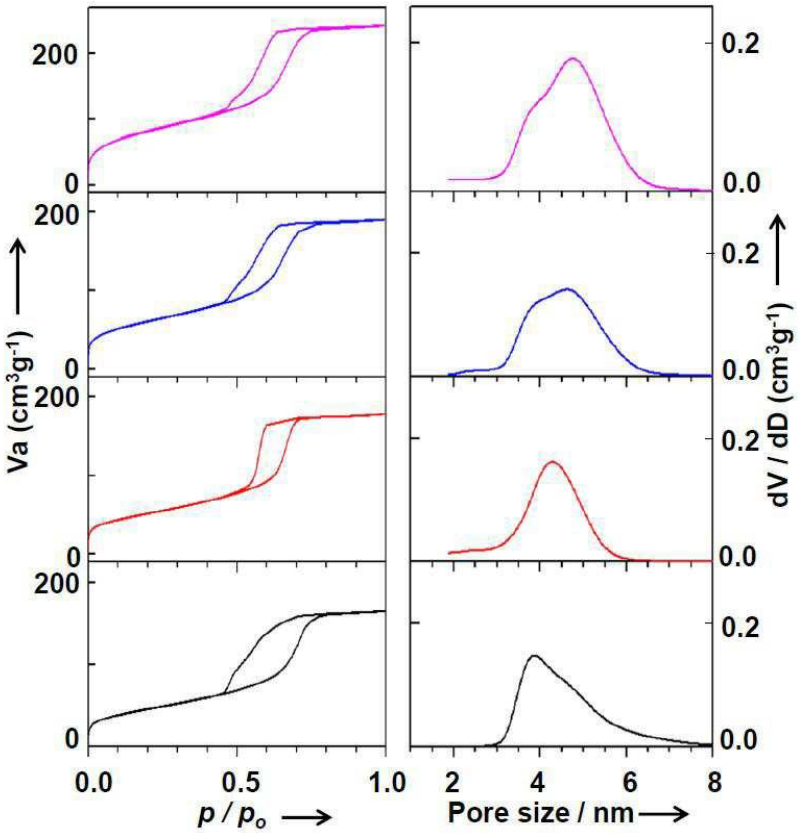
### 도면1



도면2


Amorphous TiO2
150 °C
5 h
steam
20 g scale
Crystalline Anatase
300 °C
5 h
O2
Crystalline Anatase
mesoporous
mesoporous
mesoporous

도면3


Va (cm3g-1)
dV / dD (cm3g-1)
p / po
Pore size / nm
0.0
0.5
1.0
2
4
6
8
200
0
0.2
0.0

도면4

