(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. [7]
C01G 23/04

(11) 공개번호 특2002-0052957
(43) 공개일자 2002년07월04일

(21) 출원번호 10-2001-0082605
(22) 출원일자 2001년12월21일

(30) 우선권주장 JP-P-2000-00392261 2000년12월25일 일본(JP)

(71) 출원인 스미또모 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
고오사이 아끼오
일본 오사까후 오사까시 쥬오꾸 기따하마 4쪼메 5방 33고

(72) 발명자 사카타니요시아키
일본에히메켄니이하마시익쿠초2-6-521
안도히로유키
일본에히메켄니이하마시익쿠초2-6-332
고이케히로노부
일본에히메켄니이하마시호시고에초11-28

(74) 대리인 이병호

심사청구 : 없음

(54) 수산화티탄, 이로부터 수득할 수 있는 광촉매 및 이를포함하는 피복제

요약

가시광을 조사함으로써 우수한 광촉매 활성을 나타내는, 광촉매 제조에 사용할 수 있는 수산화티탄을 제공한다. 수산화티탄은 원자간 거리 1.4 내지 2.8Å 범위에서 최대 강도(U_1 및 U_2) 및 최소 강도(L_1 및 L_2)를 갖는 (티탄 K 흡수단과 관련된 방사상 구조 함수의) 1차 미분 스펙트럼을 갖는데, 최대 강도는 원자간 거리 1.4 내지 1.7Å 및 2.2 내지 2.5Å에서 최대이고, 최소 강도는 원자간 거리 1.9 내지 2.2Å 및 2.5 내지 2.8Å에서 최소이며, 수학식 1로 계산한 지수(X)는 약 0.06 이상이다.

수학식 1

$$X=(U_2-L_2)/(U_1-L_1)$$

대표도
도 2

색인어
수산화티탄, 광촉매, 피복제, 열수 처리.

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 아나타제형(anatase-type) 산화티탄의 방사상 구조 함수를 도시한 것이다.

도 2 및 도 3은 본 발명에서 수득한 수산화티탄(참조: 실시예 1)의 방사상 구조 함수 및 이의 1차 미분 스펙트럼을 각각 도시한 것이다.

도 4 및 도 5는 본 발명에서 수득한 수산화티탄(참조: 실시예 2)의 방사상 구조 함수 및 이의 1차 미분 스펙트럼을 각각 도시한 것이다.

도 6 및 도 7은 시판중인 수산화티탄(비교실시예 1에서 사용함)의 방사상 구조 함수 및 이의 1차 미분 스펙트럼을 각각 도시한 것이다.

도 8 및 도 9는 시판중인 수산화티탄(비교실시예 2에서 사용함)의 방사상 구조 함수 및 이의 1차 미분 스펙트럼을 각각 도시한 것이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 수산화티탄, 이로부터 수득할 수 있는 광촉매 및 이를 포함하는 피복제에 관한 것이다.

수중의 유기 물질 또는 공기중의 NOx는 광촉매(예: 특정 산화티탄)의 광촉매 활성에 의해 분해되고 제거된다고 연구되어 왔다. 최근에, 연구자들은 일반적인 목적 및 용도에 있어, 광원으로서 가시광을 사용하여 분해하고 제거하는데 주목하고 있으며, 가시광을 조사함으로써 우수한 광촉매 활성을 나타내는 광촉매를 개발하는 것이 바람직하다.

지금까지, 광촉매로서 사용할 수 있는 산화티탄은 수산화티탄을 하소시킴으로써 제조되었으며, 시판중이다. 그러나, 시판중인 수산화티탄을 하소시킴으로써 수득한 광촉매가 가시광 조사에 의해 충분히 높은 광촉매 활성을 나타내지 못한다는 문제가 있다.

본 발명의 목적은 가시광 조사에 의해 충분히 높은 광촉매 활성을 나타내는 이산화티탄을 제조하기 위한 원료로서 적합할 수 있는 수산화티탄을 제공하고, 수산화티탄을 포함하는 피복제를 제공하는 것이다. 본 발명의 기타 목적은 수산화티탄으로부터 수득할 수 있는 광촉매를 제공하고, 광촉매용으로 적합한 산화티탄을 제조하는 간단한 방법을 제공하는 것이다.

본 발명자들은 광촉매용으로 적합한 산화티탄용 원료에 대한 광대한 연구에 착수하였으며, 이에 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 따라, 본 발명은,

원자간 거리 1.4 내지 2.8Å 범위에서, 2개 이상의 최대 강도(여기서, 2개 이상의 최대 강도는 각각 원자간 거리 1.4 내지 1.7Å 범위 및 원자간 거리 2.2 내지 2.5Å 범위에서 최대이다) 및 2개 이상의 최소 강도(여기서, 2개 이상의 최소 강도는 각각 원자간 거리 1.9 내지 2.2Å 범위 및 원자간 거리 2.5 내지 2.8Å 범위에서 최소이다)를 갖는, 티탄 K 흡수단의 광역 X선 흡수 미세구조 스펙트럼으로부터 수득한 방사상 구조 함수의 1차 미분 스펙트럼(i) 및

수학식 1로 계산한, 지수(X)(ii)가 약 0.06 이상인 수산화티탄.

수학식 1

$$X=(U_2-L_2)/(U_1-L_1)$$

상기식에서,

U_1 및 U_2는 각각 원자간 거리 1.4 내지 1.7Å 및 원자간 거리 2.2 내지 2.5Å에서 1차 미분 스펙트럼의 최대 강도치를 나타내고,

L_1 및 L_2는 각각 원자간 거리 1.9 내지 2.2Å 및 원자간 거리 2.5 내지 2.8Å에서 1차 미분 스펙트럼의 최소 강도치를 나타낸다.

추가로, 본 발명은 상기한 수산화티탄 및 용매를 포함하는 피복제를 제공한다.

또한, 본 발명은 상기한 수산화티탄으로부터 수득할 수 있는 광촉매, 및 수산화티탄을 하소시키거나, 수산화티탄을 용매의 존재하에 열수처리하여 광촉매를 제조하는 방법을 제공한다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 수산화티탄은 화학식 $Ti(OH)_2$, $Ti(OH)_3$, $Ti(OH)_4$ 또는 H_4TiO_4로 나타낼 수 있고, 티탄원자 자체 주변의 특정 미세 구조일 수 있다. 본 발명에 있어서, 수산화티탄의 티탄 K 흡수단의 광역 X선 흡수 미세 구조 스펙트럼은 X선 흡수 미세 구조 분석(이후, "XAFS"로 칭명)에 의해 측정된다. 이어서, 광역 X선 흡수 미세 구조 스펙트럼을 푸리에 변환시켜, 수산화티탄의 방사상 구조 함수를 수득한다. 이어서, 방사상 구조 함수를 미분시켜, 이의 1차 미분 스펙트럼을 수득한다. 이와 같이 수득한 1차 미분 스펙트럼은 수산화티탄의 티탄원자 주변의 미세 구조를 나타내는 지수로서 사용할 수 있다.

본 발명의 수산화티탄은 원자간 거리 1.4 내지 2.8Å 범위에서 2개 이상의 최대 강도 및 2개 이상의 최소 강도를 갖는 1차 미분 스펙트럼을 갖는다. 이들 강도 중에서, 하나 이상의 최대 강도는 원자간 거리 1.4 내지 1.7Å에서 최대이고 하나 이상의 최대 강도는 원자간 거리 2.2 내지 2.5Å에서 최대이고, 하나 이상의 최소 강도는 원자간 거리 1.9 내지 2.2Å에서 최소이고 하나 이상의 최소 강도는 원자간 거리 2.5 내지 2.8Å에서 최소이다.

추가로, 본 발명의 수산화티탄은 수학식 1로 계산한, 약 0.06 이상의 지수(X)를 갖는다.

수학식 1

$$X=(U_2-L_2)/(U_1-L_1)$$

상기식에서,

U_1 및 U_2는 각각 원자간 거리 1.4 내지 1.7Å 및 원자간 거리 2.2 내지 2.5Å에서 1차 미분 스펙트럼의 최대 강도치를 나타내고,

L_1 및 L_2는 각각 원자간 거리 1.9 내지 2.2Å 및 원자간 거리 2.5 내지 2.8Å에서 1차 미분 스펙트럼의 최소 강도치를 나타낸다.

수산화티탄의 지수(X)가 약 0.06 미만인 경우, 수산화티탄이 원자간 거리 1.4 내지 1.7Å 및 원자간 거리 2.2 내지 2.5Å에서 이의 1차 미분 스펙트럼의 최대 강도를 가지며, 원자간 거리 1.9 내지 2.2Å 및 원자간 거리 2.5 내지 2.8Å에서 이의 1차 미분 스펙트럼의 최소 강도를 가질지라도, 수산화티탄을 공기중에서 하소시킴으로써 수득한 산화티탄은 가시광을 조사함으로써 불충분한 광촉매 활성을 나타내는 경향이 있다. 보다 큰 지수(X)를 갖는 수산화티탄이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 수산화티탄의 지수(X)는 약 0.1 이상이다.

본 발명의 수산화티탄은 바람직하게는 원자간 거리 1.5 내지 2.2Å 범위에서 방사상 구조 함수의 최대 푸리에 변환치를 갖는데, 최대치는 아나타제 구조를 갖는 산화티탄의 방사상 구조 함수의 최대 푸리에-변환치를 기준으로 하여, 약 40% 이하이며, 수산화티탄의 방사상 구조 함수는 수산화티탄의 티탄 K 흡수단의 광역 X선 흡수 미세 구조 스펙트럼(XAFS를 사용하여 수득함)의 푸리에-변환에 의해 수득된다.

또한, 본 발명의 수산화티탄은, 수산화티탄을 약 400℃하의 공기중에서 하소시킨 후에 수득한 티탄 화합물의 중량을 기준으로 하여, 황원자로 환산하여 약 0.02 내지 약 30중량%의 양, 보다 바람직하게는 약 0.1 내지 약 30중량%의 양으로 황 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.

티탄원자 주변에 상기한 바와 같은 미세 구조를 갖는 본 발명의 수산화티탄은, 예를 들면, 95℃ 이하에서 증발기를 사용하여 황산옥시티탄 수용액을 농축시켜, $TiOSO_4$로 환산하여 농도 약 50중량% 이상의 황화옥시티탄 고체를 수득하는 단계 및 염기[예: 암모니아의 수용액(암모니아수)]를 냉각하에 수득한 황화옥시티탄 고체에 가하여, 혼합물중에 발생한 수산화티탄을 수득하는 단계를 포함하는 방법을 사용하여 수득할 수 있다. 이와 같이 수득한 수산화티탄은 혼합물로부터 분리한 다음, 경우에 따라, 세척하고 건조시킨다. 원심분리, 경사분리법, 여과 등을 사용하여 분리시킬 수 있다. 공기 건조기, 매질 유동화 건조기, 정지 건조기 등을 사용하여 건조시킬 수 있다. 또는, 수산화티탄 자체를 함유하는 혼합물은 불순물을 제거한 후에 이온 교환 막 또는 이온 교환 수지를 사용하여 수산화티탄 슬러리로서 분리하지 않고 사용할 수 있다.

본 발명의 수산화티탄은 성형 가공시킬 수 있다. 이렇게 성형된 수산화티탄의 형상의 예로는 특정 형상, 섬유형, 박층형 등이 포함된다. 또는, 특정 표면 형상을 갖는 수산화티탄을 제공하기 위해, 슬러리를 수득하기 위한 용매(예: 물, 알콜 및 과산화수소)에 수산화티탄을 분산시키고, 슬러리를 판(예: 금속 판)의 불균일한 표면으로 도포시킨 다음, 슬러리를 건조시키는 방법으로 성형 가공시킬 수 있다. 성형된 수산화티탄을 하소시킴으로써, 소정의 형상을 갖는 산화티탄을 용이하게 수득할 수 있다. 예를 들면, 섬유형 수산화티탄을 하소시키는 경우, 섬유형 산화티탄이 용이하게 제공된다. 박층형 수산화티탄을 하소시키는 경우, 박층형 산화티탄이 용이하게 제공된다.

본 발명의 피복제는 상기한 바와 같이 티탄 원자 둘레에 미세 구조를 갖는 수산화티탄 및 용매를 포함한다.

피복제중의 용매는 특별히 제한되지 않는다. 용매로서 거의 잔류하지 않거나 수산화티탄을 하소시킨 후에 수득한 생성된 산화티탄상에 용매의 하소된 형태로 잔류하는 용매가 바람직하다. 용매의 예로는 물; 산(예: 염산, 질산, 황산 및 옥살산); 과산화수소; 염기(예: 암모니아, 수산화나트륨 및 수산화칼륨); 알콜; 및 케톤이 포함된다.

본 발명의 피복제는, 피복제를 하소시킨 후에 수득한 산화티탄의 광촉매 활성을 손상시키지 않는 한, 수산화티탄 이외의 무기 화합물(예: 실리카, 알루미나, 지르코니아, 마그네시아, 산화아연, 산화철, 산화텅스텐, 산화니오븀, 산화티탄, 과산화티탄, 제올라이트, 분자체 및 인산칼슘); 분산제; 빌더; 중합체 수지; 및/또는 본 발명의 것과는 다른 수산화티탄을 함유할 수 있다.

피복제는 상기한 용매중에 수산화티탄 (및, 경우에 따라, 상기한 화합물)을 분산시켜 슬러리 또는 용액을 형성하는 단계를 포함하는 방법으로 생성될 수 있다.

산화티탄을 포함하는 슬러리 및 용매를 하소시켜 성형된 산화티탄, 즉 성형된 광촉매를 수득할 수 있다.

본 발명의 광촉매는 상기한 바와 같이 티탄원자 둘레에 미세 구조를 갖는 본 발명의 수산화티탄을 산화티탄으로 전환시킴으로써 제조할 수 있다. 수산화티탄을 하소시키는 방법 또는 수산화티탄을 용매(예: 물, 알콜 및 방향족 화합물)의 존재하에 열수 처리하여 생성된 산화티탄의 슬러리를 수득하는 방법에 의해, 수산화티탄을 산화티탄으로 전환시킬 수 있다.

수산화티탄의 하소시, 수산화티탄이 당해 온도에서 산화티탄으로 전환되는 한, 하소 온도는 제한되지 않는다. 하소 온도는 약 300℃ 내지 약 600℃, 바람직하게는 약 350℃ 내지 약 500℃일 수 있다. 하소 온도가 너무 높은 경우, 하소 후에 수득한 광촉매의 광촉매 활성이 감소하는 경향이 있다. 상기한 바와 같은 성형 공정에 의해 수득할 수 있는 성형된 수산화티탄을 하소시켜, 성형된 산화티탄을 수득할 수 있다.

수산화티탄은 전류 하소 노, 터널형 노 또는 회전형 가마 등을 사용하여 하소시킬 수 있다.

본 발명의 광촉매는, 예를 들면, 광촉매 및 액체 또는 기체성 물질(즉, 광촉매로 처리할 물질)을 가시광 투과성 유리 용기 또는 튜브내에 정치시킨 다음, 광원으로부터 가시광으로 조사하여, 상기 물질을 산화시키거나 환원시키고/시키거나 분해시키는 방법에 의해 사용될 수 있다. 파장이 430nm 이상인 가시광 및/또는 자외선광을 함유하는 광을 조사하는 한, 광원은 특별히 제한되지 않는다. 광원의 예로는 태양광, 형광 램프, 할로겐 램프, 흑광, 크세논 램프, 수은 램프, 나트륨 램프, LED 등이 포함된다. 경우에 따라, 광원은 자외선 차단 필터 및/또는 적외선 차단 필터를 갖출 수 있다.

가시광을 조사하는 시간은 특별히 제한되지는 않으며, 광원으로부터의 광의 강도, 광촉매로 처리된 물질의 종류 및 양에 적합하게 좌우되어 선택될 수 있다.

상기한 바와 같이, 본 발명의 수산화티탄은 가시광의 조사에 의해 우수한 광촉매 활성을 나타내는 광촉매를 제조하는 원료로서 사용할 수 있다. 수산화티탄으로부터 생성된 광촉매는 다양한 유기 물질(예: 카복실산, 알데하이드, 알콜 및 방향족 화합물)을 분해시킬 수 있다. 본 발명의 피복제는 본 발명의 수산화티탄을 수지, 금속, 세라믹 및 유리에 용이하게 도포시킬 수 있을 뿐만 아니라, 도포 후에 하소시킴으로써 광촉매 활성이 높은 물질을 제공할 수 있다. 광촉매를 제조하는 방법에 따라, 가시광을 조사하면서 우수한 광촉매 활성을 나타내는 광촉매(산화티탄)를 용이하게 수득한다.

본 발명의 수산화티탄, 피복제, 광촉매 및 광촉매 각각의 제조방법은 본원에 참조로 완전히 인용된 일본 특허원 제2000-392261호(2000년 12월 25일)에 기재되어 있다.

이와 같이 기재되어 있는 본 발명은 많은 방식으로 변형될 것이다. 이러한 변형은 본 발명의 취지 및 범위내일 것이며, 당해 분야의 숙련가들에게 명백할 이러한 모든 변형은 다음 특허청구 범위의 범주내일 것이다.

실시예

본 발명은 실시예에 의해 보다 상세히 기재되어 있으며, 본 발명은 이 실시예들에 의해 한정되지 않는다.

수산화티탄 등의 방사상 구조 함수, 이의 1차 미분 스펙트럼 및 황 함량은 하기한 방법을 사용하여 수득하고, 광촉매(산화티탄)의 촉매 활성은 다음과 같이 평가된다.

방사상 구조 함수 및 1차 미분 스펙트럼:

샘플(예: 수산화티탄)(1중량부)을 질화붕소(BN)(99중량부)와 혼합한다. 수득한 혼합물(약 80mg)을 500kgf/cm^{2}의 성형압하에 성형시켜, 샘플의 정제를 수득한다. 정제를 사용하여, 샘플의 티탄 K 흡수단의 광역 X선 흡수 미세 구조 스펙트럼은, 광자 공장 KEK-PF의 빔 라인 BL-9A를 적용하고, Ti-K단의 측정 범위(4600 내지 5500eV)에서 투과법으로 모노크로메터 결정 Si(111)을 사용하여 측정한다. 전체 측정 범위를 표 1에 나타낸 조건하에 4개 범위, 즉 4600 내지 4950eV, 4950 내지 5000eV, 5000 내지 5050eV 및 5050 내지 5500eV로 나누어 측정한다.

[표 1]

범위	초기 에너지	최종 에너지	단계/eV	시간/초	측정횟수	
1	4600	4950	10.0	1.0	35	
2	4950	5000	0.5	1.0	100	
3	5000	5050	1.0	1.0	50	
4	5050	5500	3.0	2.0	151	

이어서, 광역 X선 흡수 미세 구조 스펙트럼을 분석 소프트웨어[상품명: "REX-1", 리가구 코포레이션(Rigaku Corporation)]를 사용하여 푸리에 변화시켜, 샘플의 방사상 구조 함수를 수득한다. χ0(EXAFS 진동 중심)을 큐빅 스플린 방법(Cubic Spline method)으로 검측하고, k(Å $^{-1}$: 파수 벡터)-중량이 3이며, χ(k) 곡선의 푸리에 변환 범위가 3 내지 11(Å)인 조건하에 푸리에 변환시킨다.

위에서 수득한 방사상 구조 함수는 분석 소프트웨어[상품명: "ONMIC", 니콜레이 캄파니(Nicolay Company)에서 제조함]를 사용하여 미분하여, 샘플의 1차 미분 스펙트럼을 수득한다.

원자간 거리 1.5 내지 2.2Å 범위에서 수산화티탄 샘플의 방사상 구조 함수의 최대 푸리에 변환치는 아나타제 구조를 갖는 시판중인 산화티탄[TiO_2, 와코 퓨어 케미칼 인더스트리즈(Wako Pure Chemical Industries)에서 제조함]과 비교하여 평가한다. 즉, 시판중인 산화티탄의 방사상 구조 함수는 상기한 바와 같이 동일한 방식으로 수득되는데, 이는 도 1에 도시되어 있다. 원자간 거리 1.5 내지 2.2Å 범위에서 산화티탄의 방사상 구조 함수의 최대 푸리에 변환치는 9.5인데, 이는 비교용 기준으로 사용된다.

황 함량:

일본 세라믹 학회에서 규정한 방법 JCRS-104-1993에 따라, 샘플 수산화티탄의 황 함량 S_0(중량%)은 황원자로 환산하여 측정한다. 샘플 수산화티탄(황 함량 S_0를 측정하는데 사용된 바와 같은 동량)은 400℃하의 공기중에서 하소시킨 다음, 하소된 화합물의 중량(W)을 측정한다. 황 함량 S(중량%)는 하기 수학식 2로 계산한다.

수학식 2

$$S = S_0/W$$

산화티탄(또는 광촉매)의 광촉매 활성의 평가:

밀봉형 유리 반응 용기(직경: 8cm, 높이; 10cm, 용적: 약 0.5L)에 평가할 산화티탄 0.3g이 놓여진 직경 5cm의 유리 페트리 디쉬를 배치한다. 산소 20중량%와 질소 80중량%의 혼합 기체로 충전된 반응 용기를 아세트알데하이드 13.4㎛로 밀봉한 다음, 용기의 외부로부터 가시광을 조사시킨다. 500W 크세논 램프[상품명: UXL-500SX, 우시오 인코포레이티드(USHIO INC.)에서 제조함], 파장이 약 430nm 이하인 자외선광을 차단제거하는 자외선 차단 필터[상품명: Y-45, 아사히 테크노 글라스 캄파니, 리미티드(Asahi Techno Glass Co., Ltd.)에서 제조함] 및 파장이 약 830nm 이상인 적외선광을 차단제거하는 적외선 광 차단 필터[우시오 인코포레이티드에서 제조함, 상표명: 수퍼콜드 필터(Supercold Filter)]를 갖춘 500W 크세논 램프[상품명: 옵티칼 모듈렉스 SX-UI500XQ, 우시오 인코포레이티드에서 제조함]를 광원으로 사용하여 조사시킨다. 가시광을 조사하여 용기내의 아세트알데하이드를 분해시키는 경우, 이산화탄소가 발생한다. 발생된 이산화탄소의 농도는 광음향 다중 기체 모니터[유형: 1312, 인노바(INNOVA)에서 제조함]를 사용하여 시간에 따라 측정한다. 이산화탄소의 농도 변화에 의해 계산되는 이산화탄소 발생 속도에 따라, 아세트알데하이드에 대한 산화티탄(광촉매)의 광촉매 활성을 평가한다.

실시예 1

1L들이 용적 플라스크에 물 214g을 넣고, 옥시황산티탄[소에가와 케미칼 캄파니, 리미티드(SOEKAWA CHEMICAL CO., LTD.)에서 제조함] 120g을 이에 가한 다음, 서로 교반하면서 혼합하여, 용액을 수득한다. 생성된 용액으로부터, 70℃에서 증발기를 사용하여 물을 증발제거시켜, $TiOSO_4$로 환산한 농도가 6.25중량%인 혼합물을 수득한다. 혼합물을 플라스크내에 넣는다. 플라스크내에 25중량% 암모니아수(특급; 와코 퓨어 케미칼 인더스트리즈 리미티드에서 제조함) 907g을 -30℃에서 냉각제로 냉각시키면서 10초에 걸쳐 적가하면, 고체가 침전된다. 여과시킴으로써 혼합물로부터 분리시킨 고체를 물로 세척하고, 70℃에서 건조시켜, 수산화티탄을 수득한다.

수산화티탄의 방사상 구조 함수 및 이의 1차 미분 스펙트럼을 수득하며, 이는 도 2 및 도 3에 각각 도시되어 있다.

최대 또는 최소 강도가 1차 미분 스펙트럼에서 관찰된 원자간 거리; 최대 강도치 및 최소 강도치; 및 지수(X)는 각각 표 2에 나타낸다. 원자간 거리 1.5 내지 2.2Å 범위에서 방사상 구조 함수의 최대 푸리에 변환치는 표 3에 나타낸다. 추가로, 수산화티탄의 황 함량은 표 4에 나타낸다.

위에서 수득한 수산화티탄은 400℃하의 공기중에서 4시간 동안 하소시켜, 미립자 산화티탄을 수득한다. 산화티탄의 광촉매 활성을 평가한다. 그 결과, 이산화탄소의 발생 속도는 산화티탄 1g당 153.58μmol/h이다.

실시예 2

300mL들이 용적 플라스크에 물 60g을 넣고, 황산옥시티탄[소에가와 케미칼 캄파니, 리미티드에서 제조함] 90g을 이에 가한 다음, 서로 교반하면서 혼합하여, 용액을 수득한다. 생성된 용액으로부터, 70℃에서 증발기를 사용하여 물을 증발제거시켜, $TiOSO_4$로 환산한 농도가 59.2중량%인 혼합물을 수득한다. 혼합물을 플라스크내에 넣는다. 플라스크내에 25중량% 암모니아수(특급; 와코 퓨어 케미칼 인더스트리즈 리미티드에서 제조함) 414g을 -30℃에서 냉각제로 냉각시키면서 8초에 걸쳐 적가하면, 고체가 침전된다. 여과시킴으로써 혼합물로부터 분리시킨 고체를 물로 세척하고, 70℃에서 건조시켜, 수산화티탄을 수득한다.

수산화티탄의 방사상 구조 함수 및 이의 1차 미분 스펙트럼을 수득하며, 이는 도 4 및 도 5에 각각 도시되어 있다.

최대 또는 최소 강도가 1차 미분 스펙트럼에서 관찰된 원자간 거리; 최대 강도치 및 최소 강도치; 및 지수(X)는 각각 표 2에 나타낸다. 원자간 거리 1.5 내지 2.2Å 범위에서 방사상 구조 함수의 최대 푸리에 변환치는 표 3에 나타낸다. 추가로, 수산화티탄의 황 함량은 표 4에 나타낸다.

위에서 수득한 수산화티탄은 400℃하의 공기중에서 1시간 동안 하소시켜, 미립자 산화티탄을 수득한다. 산화티탄의 광촉매 활성을 평가한다. 그 결과, 이산화탄소의 발생 속도는 산화티탄 1g당 29.49μmol/h이다.

비교실시예 1

시판중인 수산화티탄[상품명: "α-수산화티탄", 기시다 케미칼 캄파니, 리미티드(Kishida Chemical Co., Ltd)에서 제조함]은 400℃하의 공기중에서 1시간 동안 처리하지 않고 하소시켜, 산화티탄을 수득한다. 산화티탄의 광촉매 활성을 평가한다. 그 결과, 이산화탄소의 발생 속도는 산화티탄 1g당 5.15μmol/h이다.

하소에 사용된 수산화티탄의 방사상 구조 함수 및 이의 1차 미분 스펙트럼을 수득하며, 이는 도 6 및 도 7에 각각 도시되어 있다.

최대 또는 최소 강도가 1차 미분 스펙트럼에서 관찰된 원자간 거리; 최대 강도치 및 최소 강도치; 및 지수(X)는 각각 표 2에 나타낸다. 원자간 거리 1.5 내지 2.2Å 범위에서 방사상 구조 함수의 최대 푸리에 변환치는 표 3에 나타낸다. 추가로, 수산화티탄의 황 함량은 표 4에 나타낸다.

비교실시예 2

시판중인 수산화티탄[상품명: " β-수산화티탄" , 기시다 케미칼 캄파니, 리미티드에서 제조함]은 400℃하의 공기중에서 1시간 동안 처리하지 않고 하소시켜, 산화티탄을 수득한다. 산화티탄의 광촉매 활성을 평가한다. 그 결과, 이산화탄소의 발생 속도는 산화티탄 1g당 1.91μmol/h이다.

하소에 사용된 수산화티탄의 방사상 구조 함수 및 이의 1차 미분 스펙트럼을 수득하며, 이는 도 8 및 도 9에 각각 도시되어 있다.

최대 또는 최소 강도가 1차 미분 스펙트럼에서 관찰된 원자간 거리; 최대 강도치 및 최소 강도치; 및 지수(X)는 각각 표 2에 나타낸다. 원자간 거리 1.5 내지 2.2Å 범위에서 방사상 구조 함수의 최대 푸리에 변환치는 표 3에 나타낸다. 추가로, 수산화티탄의 황 함량은 표 4에 나타낸다.

[표 2]

	실시예 1	실시예 2	비교실시예 1	비교실시예 2
최대 강도가 관찰된 원자간 거리(Å)	1.582.39	1.582.38	1.612.39	1.642.54
최소 강도가 관찰된 원자간 거리(Å)	2.082.69	2.072.66	2.082.58	2.242.76
원자간 거리1.4 내지 1.7 Å 범위에서의 최대 강도치(U_1)	8.11	8.06	8.97	17.34
원자간 거리 2.2 내지 2.5 Å 범위에서의 최대 강도치(U_2)	1.10	-0.02	-1.23	-
원자간 거리 1.9 내지 2.2 Å 범위에서의 최소 강도치(L_1)	-7.42	-6.47	-6.93	-
원자간 거리 2.5 내지 2.8 Å 범위에서의 최소 강도치(L_2)	-2.37	-2.03	-1.97	1.37
지수(X) = [(U_2-L_2)/(U_1-L_1)]	0.22	0.14	0.05	-

[표 3]

	실시예 1	실시예 2	비교실시예 1	비교실시예 2
원자간 거리 1.5 내지 2.2 Å 범위에서 방사상 구조 함수의 최대 푸리에 변환치(A_1)	3.7	3.7	4.0	7.6
최대 푸리에 변환치(A1) 대 아나타제형 산화티탄의 비교치[=A_1/9.5]	39	39	42	80

[표 4]

	실시예 1	실시예 2	비교실시예 1	비교실시예 2
황 함량(S_0)(중량%)	1.3	0.006	0.0032	0.0049
400℃하의 공기중에서 황 함량을 측정하는데 사용한 바와 같은 동량으로 하소시킨 후에 수득한 중량(W)	0.776	0.803	0.739	0.794
황 함량 S[=S_0/W](중량%)	1.7	0.0075	0.0043	0.0062

발명의 효과

본 발명에 의해서는, 가시광 조사에 의해 충분히 높은 광촉매 활성을 나타내는 이산화티탄을 제조하기 위한 원료로서 적합한 수산화티탄 및 이를 포함하는 것으로서, 수지, 금속, 세라믹 및 유리에 용이하게 도포할 수 있는 피복제가 제공된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

원자간 거리 1.4 내지 2.8Å 범위에서, 2개 이상의 최대 강도(여기서, 2개 이상의 최대 강도는 각각 원자간 거리 1.4 내지 1.7Å 범위 및 원자간 거리 2.2 내지 2.5Å 범위에서 최대이다) 및 2개 이상의 최소 강도(여기서, 2개 이상의 최소 강도는 각각 원자간 거리 1.9 내지 2.2Å 범위 및 원자간 거리 2.5 내지 2.8Å 범위에서 최소이다)를 갖는, 티탄 K 흡수단의 광역 X선 흡수 미세구조 스펙트럼으로부터 수득한 방사상 구조 함수의 1차 미분 스펙트럼(i) 및

수학식 1로 계산한, 지수(X)(ii)가 약 0.06 이상인 수산화티탄.

수학식 1

$$X=(U_2-L_2)/(U_1-L_1)$$

상기식에서,

U_1 및 U_2는 각각 원자간 거리 1.4 내지 1.7Å 및 원자간 거리 2.2 내지 2.5Å에서 1차 미분 스펙트럼의 최대 강도치를 나타내고,

L_1 및 L_2는 각각 원자간 거리 1.9 내지 2.2Å 및 원자간 거리 2.5 내지 2.8Å에서 1차 미분 스펙트럼의 최소 강도치를 나타낸다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 수산화티탄이 원자간 거리 1.5 내지 2.2Å 범위에서 아나타제 구조를 갖는 산화티탄의 방사상 구조 함수의 최대 푸리에 변환치를 기준으로 하여 약 40% 이하의 방사상 구조 함수의 최대 푸리에 변환치를 갖는 수산화티탄.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 수산화티탄이, 약 400℃하의 공기중에서 수산화티탄을 하소시킨 후에 수득한 티탄 화합물의 중량을 기준으로 하여, 황원자로 환산하여 약 0.02 내지 약 30중량%의 양으로 황 화합물을 함유하는 수산화티탄.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 따르는 수산화티탄 및 용매를 포함하는 피복제.

청구항 5.

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 따르는 수산화티탄을 하소시킴으로써 수득할 수 있는 광촉매.

청구항 6.

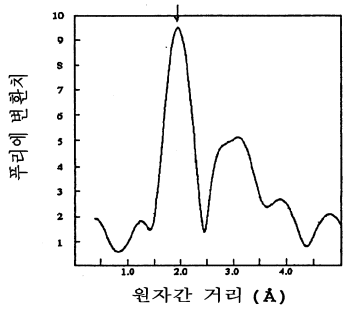
제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 따르는 수산화티탄을 하소시키는 단계를 포함하는 광촉매의 제조방법.

청구항 7.

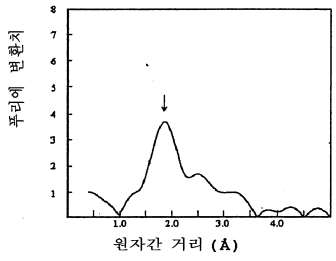
제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 따르는 수산화티탄을 용매의 존재하에 열수처리하는 단계를 포함하는 광촉매의 제조방법.

도면

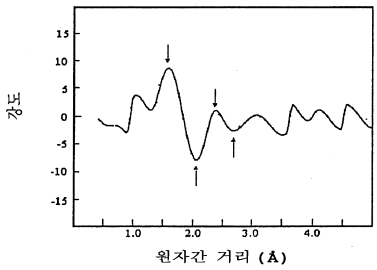
도면 1



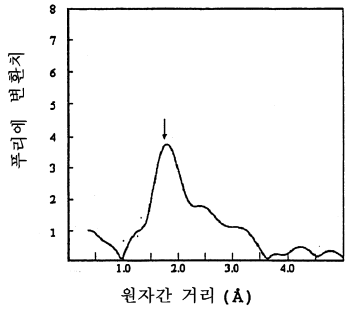
도면 2



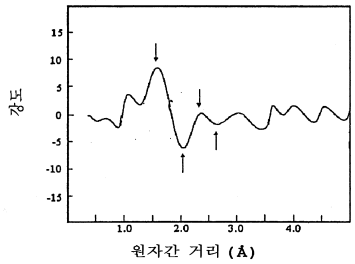
도면 3


강도
15
10
5
0
-5
-10
-15
1.0
2.0
3.0
4.0
원자간 거리 (Å)

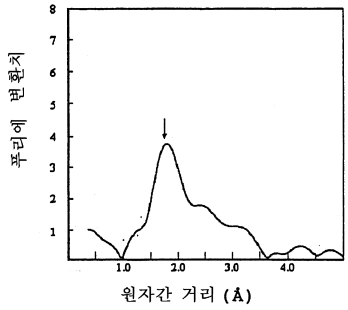
도면 4


푸리에 변환치
8
7
6
5
4
3
2
1
1.0
2.0
3.0
4.0
원자간 거리 (Å)

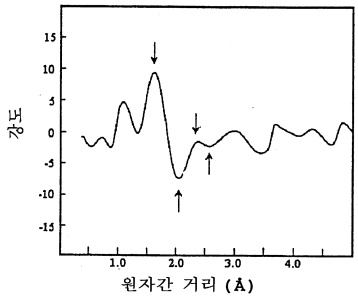
도면 5


강도
15
10
5
0
-5
-10
-15
1.0
2.0
3.0
4.0
원자간 거리 (Å)

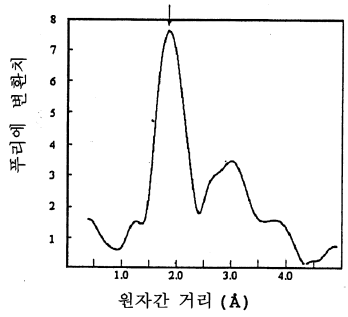
도면 6



도면 7



도면 8



도면 9