



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0100580
(43) 공개일자 2018년09월11일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 23/04 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C01G 23/04 (2013.01)
B01J 2219/0898 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2018-7020662</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2016년12월16일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2018년07월18일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2016/087608</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2017/119269
국제공개일자 2017년07월13일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2016-002500 2016년01월08일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
넛신 엔지니어링 가부시카가이샤
일본국 도쿄도 주오구 니혼바시 고야미초 14-1</p> <p>(72) 발명자
기노시타 아키히로
일본국 사이타마켄 후지미노시 쓰루가오까 5초메 3반 1고 가부시카가이샤 넛신 세이훈 그룹 혼샤 내</p> <p>스에야스 시오리
일본국 사이타마켄 후지미노시 쓰루가오까 5초메 3반 1고 가부시카가이샤 넛신 세이훈 그룹 혼샤 내</p> <p>(74) 대리인
강일우</p> |
|---|---|

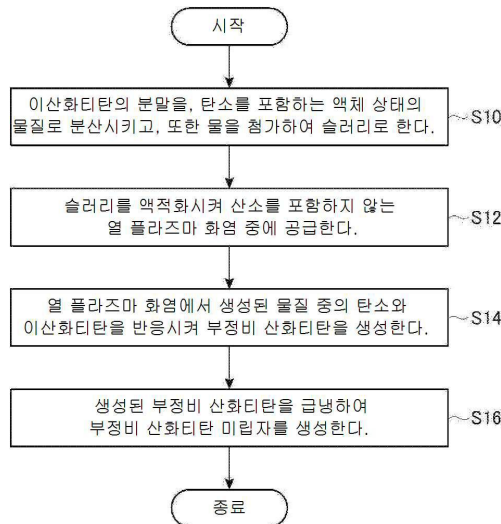
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 부정비 산화티탄 미립자의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은, 부정비 산화티탄(TiO_x) 미립자, 특히 이산화티탄(TiO₂)을, 탄소원을 포함하는 액체 상태의 물질에 분산시키고, 또한 물을 첨가하여 슬러리로 하고, 슬러리를 액적화시켜서 산소를 포함하지 않는 열 플라즈마 화염 중에 공급하고, 열 플라즈마 화염에서 생성된 물질 중의 탄소와 이산화티탄을 반응시켜 부정비 산화티탄을 생성하고, 생성된 부정비 산화티탄을 급냉하여 부정비 산화티탄 미립자를 생성함으로써, 고순도로 나노 사이즈의 부정비 산화티탄 미립자를 제조할 수 있고, 부정비 산화티탄 미립자의 산화 환원 정도를 조절할 수 있는 부정비 산화티탄 미립자의 제조 방법을 제공한다.

대표도 - 도5



명세서

청구범위

청구항 1

이산화티탄을 포함하는 산화티탄을 이용하여 부정비 산화티탄 미립자를 제조하는 방법으로서,
 상기 이산화티탄의 분말을, 탄소원을 포함하는 액체 상태의 물질에 분산시키고, 또한 물을 첨가하여 슬러리로 하고,
 상기 슬러리를 액적화(液滴化)시켜서 산소를 포함하지 않는 열 플라즈마 화염 중에 공급하고,
 상기 열 플라즈마 화염에서 상기 물질로부터 생성된 탄소와 상기 이산화티탄을 반응시켜 부정비 산화티탄을 생성하고,
 생성된 상기 부정비 산화티탄을 급냉하여 부정비 산화티탄 미립자를 생성하는 것을 특징으로 하는 부정비 산화티탄 미립자의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
 상기 이산화티탄의 분말의 양은, 상기 이산화티탄의 분말과 상기 탄소원을 포함하는 액체 상태의 물질의 총량에 대해서 10~65 질량%이며,
 상기 탄소원을 포함하는 액체 상태의 물질의 양은, 상기 이산화티탄의 분말과 상기 탄소원을 포함하는 액체 상태의 물질의 총량에 대해서 90~35 질량%이며,
 상기 물의 양은, 상기 이산화티탄의 분말과 상기 탄소원을 포함하는 액체 상태의 물질의 총량에 대해서 5~40 질량%인 부정비 산화티탄 미립자의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
 상기 물의 첨가량을 조정하여, 제조되는 부정비 산화티탄 미립자의 산화·환원 정도를 조정하는 부정비 산화티탄 미립자의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 탄소원을 포함하는 액체 상태의 물질은, 알코올, 케톤, 케로신, 옥탄 또는 가솔린인 부정비 산화티탄 미립자의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 열 플라즈마 화염은, 수소, 헬륨 및 아르곤의 적어도 하나의 가스로부터 유래되는 것인 부정비 산화티탄 미립자의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은, 부정비(不定比) 산화티탄(TiO_x : $1 < x < 2$) 미립자의 제조 방법에 관한 것으로서, 특히 이산화티탄(TiO_2)을 원료로 이용하고, 열 플라즈마를 이용하여 나노 사이즈의 부정비 산화티탄 미립자를 제조하는 제조 방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 현재, 산화물 미립자, 질화물 미립자, 및 탄화물 미립자 등의 미립자는, 반도체 기판, 프린트 기판, 각종 전기 절연 부품 등의 전기 절연 재료, 절삭 공구, 디스크, 베어링 등의 고정밀도 고정밀도의 기계 공작 재료, 입계(粒界) 콘덴서, 습도 센서 등의 기능성 재료, 및 정밀 소결 성형 재료 등의 소결체의 제조, 엔진 밸브 등의 고온 내마모성이 요구되는 재료 등의 용사(溶射) 부품 제조, 또한 연료 전지의 전극, 전해질 재료 및 각종 촉매 등의 제조의 분야에 이용되고 있다.
- [0003] 최근, 상술의 미립자 중에서, 환원형 티탄 산화물이 주목되고 있다. 환원형 티탄 산화물은, TiO_2 (이산화티탄)와 다른 것이며, Ti_nO_{2n-1} 의 마그넨리(Magneli)상으로 칭해지는 $n = 4 \sim \infty$ 의 아화학량론(亞量論) 산화물상, Ti_3O_5 상, Ti_2O_3 상, 또는 TiO 상 등의 부정비 산화티탄을 지칭한다.
- [0004] 환원형 티탄 산화물은 TiO_2 에 비해 가시광(visible light)의 흡수의 점뿐만 아니라, 전자 전도성도 우수하기 때문에, 전극 및 도전성 필러로서의 응용도 충분히 기대되고 있다.
- [0005] 본 출원인은, 이러한 부정비 산화티탄 등의 부정비 산화물의 나노 사이즈의 미립자를, 열 플라즈마를 이용하여 단시간에 그리고 높은 순도로 제조할 수 있는 부정비 산화물 입자의 제조 방법을 특허문헌 1에 제안하고 있다.
- [0006] 특허문헌 1에서는, 예를 들어 부정비 산화티탄 미립자를 제조할 때에는, 이산화티탄(TiO_2) 등의 티탄 산화물 분말과, 티탄 금속 분말, 수소화티탄 등의 산소 이외의 원소의 티탄 화합물의 분말, 및 부정비 산화티탄 분말 중 적어도 하나의 분말을, 각각 또는 미리 혼합한 상태로, 열 플라즈마 화염 중에 공급하고 있다.
- [0007] 특허문헌 1에서는, 원료로서 티탄 산화물 분말과, 티탄 금속 분말, 산소를 포함하지 않는 티탄 화합물 분말 및 부정비 산화티탄 분말의 적어도 하나와의 적어도 2종류의 분말을 이용하고, 금속 원소로서 부정비 산화티탄 미립자를 구성하는 티탄 이외의 금속 원소를 이용하지 않기 때문에, 높은 순도의 부정비 산화티탄 미립자를 얻을 수 있다고 되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2014-144884호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 그런데, 특허문헌 1에 명시된 기술에서는, 금속 원소로서 티탄 이외의 금속 원소를 이용하지 않기 때문에, 높은 순도의 부정비 산화티탄 미립자를 얻을 수 있지만, 원료로서 티탄 산화물 분말과 티탄 금속 분말, 및/또는 다른 티탄 화합물 분말과의 적어도 2종류의 분말을 준비할 필요가 있다고 하는 문제가 있었다.
- [0010] 또한, 특허문헌 1에 명시된 기술에서는, 이와 같이 적어도 2종류의 티탄 함유 분말을 이용하므로, 적어도 2종류의 분말의 조합으로, 부정비 산화티탄 미립자의 산화·환원의 정도가 정해져 버리고, 자유롭게 조절을 할 수 없다고 하는 문제가 있었다.
- [0011] 이때문에, 특허문헌 1에 명시된 기술에서는, 복수상(相)의 부정비 산화티탄 미립자, 즉 혼정(混晶)의 미립자가 생성되고, 균일한 단상(單相)의 부정비 산화티탄 미립자를 얻는 것은 어렵다고 하는 문제가 있었다.
- [0012] 본 발명의 목적은, 상기 종래 기술의 문제점을 해소하고, 산화티탄 분말, 특히 이산화티탄(TiO_2) 분말을 원료로 이용하고, 열 플라즈마를 이용하여 고순도로 나노 사이즈의 부정비 산화티탄 미립자(TiO_x)를 제조할 수 있고, 제조되는 부정비 산화티탄 미립자의 산화 환원 정도를 조절할 수 있는 부정비 산화티탄 미립자의 제조 방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은, 이산화티탄을 이용하여 부정비 산화티탄 미립자를 제조하는 방법으로, 이산화티탄의 분말을, 탄소원을 포함하는 액체 상태의 물질에 분산시키고, 또한 물을 첨가하여 슬러리로 하고, 슬러리를 액적화(液滴化)시켜서 산소를 포함하지 않는 열 플라즈마 화염 중에 공급하고, 열 플라즈마 화염에서 생성된 물질 중의 탄소, 즉 물질로부터 생성된 탄소와 이산화티탄을 반응시켜 부정비 산화티탄을 생성하고, 생성된 부정비 산화티탄을 급냉하여 부정비 산화티탄 미립자를 생성하는 부정비 산화티탄 미립자의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0014] 여기서, 이산화티탄의 분말의 양은 이산화티탄의 분말과 탄소원을 포함하는 액체 상태의 물질의 총량에 대해서 10~65 질량%이며, 탄소원을 포함하는 액체 상태의 물질의 양은 이산화티탄의 분말과 탄소원을 포함하는 액체 상태의 물질의 총량에 대해서 90~35 질량%이며, 물의 양은 이산화티탄의 분말과 탄소원을 포함하는 액체 상태의 물질의 총량에 대해서 5~40 질량%인 것이 바람직하다.
- [0015] 또한, 물의 첨가량을 조정하여, 제조되는 부정비 산화티탄 미립자의 산화·환원 정도를 조정하는 것이 바람직하다.
- [0016] 또한, 탄소원을 포함하는 액체 상태의 물질은, 알코올, 케톤, 케로신, 옥탄 또는 가솔린인 것이 바람직하다.
- [0017] 또한, 열 플라즈마 화염은, 수소, 헬륨 및 아르곤의 적어도 하나의 가스로부터 유래되는 것인 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명에 의하면, 산화티탄 분말, 특히 이산화티탄(TiO_2) 분말을 원료로 이용하고, 열 플라즈마를 이용하여, 탄소원을 포함하는 액체 상태의 물질로부터 생성된 탄소를 환원제로서 기능시킴으로써, 고순도로 나노 사이즈의 부정비 산화티탄 미립자(TiO_x)를 제조할 수 있다.
- [0019] 또한, 본 발명에 의하면, 열 플라즈마를 이용함으로써, 원료인 산화티탄 분말에 나노 사이즈의 입자를 이용하는 경우 없이, 또한 제조에 수 일(日)을 요하지도 않고, 나노 사이즈의 부정비 산화티탄 미립자를 얻을 수 있다. 또한, 본 발명에 의하면, 순도가 높은 200 nm 미만의 나노 사이즈의 부정비 산화티탄 미립자를 얻을 수 있다.
- [0020] 또한, 본 발명에 있어서는, 원료에 나노 사이즈의 입자를 이용하는 일이 없기 때문에, 생산성이 저하되는 일도 없다.
- [0021] 또한, 본 발명에 의하면, 부정비 산화티탄 미립자를 제조할 때, 산화티탄 분말과 탄소원을 포함하는 액체 상태의 물질을 슬러리화할 때에 첨가하는 물의 양을 조정함으로써, 제조되는 부정비 산화티탄 미립자의 산화 환원 정도를 용이하게 조절할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 본 발명의 실시형태에 관한 부정비 산화티탄 미립자의 제조 방법을 실시하기 위한 미립자 제조 장치의 전체 구성을 나타내는 모식도이다.
 도 2는 도 1 중의 플라즈마 토치 부근을 확대하여 나타내는 단면도이다.
 도 3은 도 1 중의 챔버의 천판(天板) 및 이 천판에 구비된 기체 사출구(射出口) 부근을 확대하여 나타내는 단면도이다.
 도 4는 도 1 중의 사이클론을 확대하여 나타내는 단면도이다.
 도 5는 본 발명의 실시형태의 부정비 산화티탄 미립자의 제조 방법을 나타내는 플로우차트이다.
 도 6은 사출되는 기체의 각도를 나타내는 설명도이며, (a)는 챔버의 천판의 중심축을 통과하는 수직 방향의 단면도이며, (b)는 천판을 하방에서 본 하면도이다.
 도 7은 본 발명의 실시예의 부정비 산화티탄 미립자의 X선 회절법에 의한 결정 구조의 해석 결과를 나타내는 그래프이다.
 도 8은 4종의 부정비 산화티탄의 각 결정상의 레퍼런스를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 이하에, 첨부도의 도면에 나타내는 적합한 실시형태에 기초하여, 본 발명의 부정비 산화티탄 미립자의 제조 방법

을 상세하게 설명한다.

- [0024] 본 발명에 있어서, 부정비 산화티탄은, 일반적으로는, 부정비 화합물인 티탄 산화물이다. 부정비 화합물은, 정비(定比) 조성으로부터의 어긋남(부정비성)을 나타내는 화합물이다. 또한, 부정비 산화티탄은 아산화(亞酸化) 티탄이라고도 한다.
- [0025] 따라서 본 발명에서는, 부정비 산화티탄 미립자로서, 산소가 정비 조성(TiO_2)보다 적은 $TiO_x(1 < x < 2)$ 입자를 들 수 있다. 원료로서는, 이산화티탄(TiO_2)의 분말을 이용할 수 있다.
- [0026] 여기서, 이산화티탄(TiO_2)은 내식성이 우수하며, 또한 절연성을 갖는다. 한편, 부정비 산화티탄($TiO_x(1 < x < 2)$)은 내식성이 우수하고, 또한 도전성을 가지며, 게다가 가시광을 흡수한다. 이와 같이, 본 발명에서는, 이산화티탄과는 성질이 다른 부정비 산화티탄의 미립자가 얻어진다.
- [0027] 본 발명에서는, 이산화티탄의 분말만을 이용하고 있고, 부정비 산화티탄 미립자를 구성하는 티탄 이외의 금속 원소를 이용하지 않기 때문에, 높은 순도의 부정비 산화티탄 미립자를 얻을 수 있다.
- [0028] 열 플라즈마 화염을 이용한 열 플라즈마법에서는, 일반적으로 열 플라즈마 화염에 공급하는 원료 분말의 입경(粒徑)이 100 μm 정도라도, 입경이 200 nm 미만의 나노 사이즈의 입자가 얻어지는 것이 알려져 있다. 이때문에, 본 발명에서도, 원료 분말로서 100 μm 정도의 입경의 이산화티탄의 분말을 이용해도, 입경이 200 nm 미만의 부정비 산화티탄 미립자가 얻어진다. 또한, 본 발명의 부정비 산화티탄 미립자는 입경이 200 nm 미만이지만, 부정비 산화티탄 미립자의 입경은 5~100 nm인 것이 보다 바람직하다.
- [0029] 이와 같이, 본 발명에서는, 원료인 이산화티탄의 분말에 대해서, 원료로서 나노 사이즈의 입자를 이용하지 않아도, 나노 사이즈의 부정비 산화티탄 미립자가 얻어지기 때문에, 취급이 어려운 나노 사이즈의 입자를 이용하여 생산성이 저하되는 일도 없다.
- [0030] 원료인 이산화티탄의 분말의 입경은 1~100 μm 인 것이 바람직하다. 이산화티탄의 분말은, 그 입경이 1 μm 미만에서는 취급이 어려워진다. 한편, 이산화티탄의 분말은, 그 입경이 100 μm 를 초과하면 열 플라즈마 처리시에 증발되지 않는 양이 많아진다.
- [0031] 여기서, 본 발명에 있어서, 입경이란, 비표면적 측정으로부터 환산하여 구한 값이다.
- [0032] 또한, 부정비 산화티탄 미립자의 입자 사이즈를 나노 사이즈화함으로써 발현하는 특성으로서, 수지 또는 유리 등에 분산시켰을 경우에 투과성이 향상된다. 이외에, 나노 사이즈화로 발현하는 특성으로서, 열전도율의 저하, 및 비표면적의 증가 등이 있다.
- [0033] 또한, 입경이 200 nm 미만의 부정비 산화티탄 미립자의 용도로서는, 예를 들어 열선 차폐 재료, 열전 소자, 및 촉매 및 담지재(擔持材)가 예시된다.
- [0034] 본 발명에서는, 이산화티탄의 분말이 탄소원을 포함하는 액체 상태의 물질에 분산되고, 또한 물이 첨가된 슬러리를 액적화시켜서 산소를 포함하지 않는 열 플라즈마 화염 중에 공급했을 때, 열 플라즈마 화염에서 액체 상태의 물질로부터 생성된 탄소가, 이산화티탄의 분말에 대해서 환원제로서 작용하고, 열 플라즈마 화염에 의해, 이산화티탄의 분말이 일부 환원되고, 부정비의 산화물이 된다. 열 플라즈마 화염에는 산소가 포함되지 않기 때문에, 생성된 탄소는 이산화티탄의 분말의 산소와 결합함으로써, 정비의 산화물인 이산화티탄으로부터 산소를 뺏겨서 부정비의 산화물이 된다. 이와 같이 하여, 이산화티탄의 분말로부터, 부정비 산화티탄 미립자가 생성되게 된다.
- [0035] 또한, 본 발명에 있어서 이용되는 이산화티탄의 분말은, 주요한 성분으로서 이산화티탄의 분말을 포함하고, 부정비 산화티탄 미립자를 제조할 수 있으면, 이산화티탄 이외의 산화티탄의 분말을 포함하는 것이라도 좋다.
- [0036] 여기서, 본 발명에 이용되는 열 플라즈마 화염은, 산소를 포함하지 않는 열 플라즈마 화염이지만, 부정비 산화티탄 미립자의 제조에 있어서, 열 플라즈마 화염에서 탄소원을 포함하는 액체 상태의 물질로부터 생성된 탄소가, 이산화티탄을 환원하여 부정비 산화티탄 미립자를 제조 가능한 만큼의 양이 확보된다면, 열 플라즈마 화염은 산소를 포함하는 것이라도 좋다. 또한, 열 플라즈마 화염은 산소를 전혀 포함하지 않는 것이 바람직한 것은 물론이다. 여기서, 열 플라즈마 화염이 산소를 포함한다는 것은, 플라즈마 가스에 산소 가스나 공기 등의 산소를 포함하는 가스를 일부 또는 전부에 이용한 열 플라즈마 화염이며, 한편, 열 플라즈마 화염이 산소를 포함하지 않는다는 것은, 플라즈마 가스에 산소 가스나 공기 등의 산소를 포함하는 가스를 일부 또는 전부에 이용

하지 않는 열 플라즈마 화염이다.

- [0037] 이하에, 본 발명에 관한 부정비 산화티탄 미립자의 제조 방법에 대해서 설명한다.
- [0038] 도 1은 본 발명의 실시형태에 관한 부정비 산화티탄 미립자의 제조 방법을 실시하기 위한 미립자 제조 장치의 전체 구성을 나타내는 모식도이다. 도 2는 도 1 중에 나타난 플라즈마 토치 부근의 부분 확대도이다. 도 3은 도 1 중에 나타난 챔버의 천판, 및 이 천판에 구비된 2종류의 기체 사출구 부근을 확대하여 나타내는 단면도이다. 또한, 도 4는 사이클론을 확대하여 나타내는 단면도이다.
- [0039] 도 1에 나타내는 미립자 제조 장치(10)는, 열 플라즈마를 발생시키는 플라즈마 토치(12)와, 이산화티탄(TiO₂)의 분말을, 후술하는 바와 같이, 슬러리 상태로 하여 플라즈마 토치(12) 내에 공급하는 재료 공급 장치(14)와, 부정비 산화티탄(TiO_x(1<x<2))의 미립자(1차 미립자)(15)를 생성시키기 위한 냉각조(冷却槽)로서의 기능을 갖는 챔버(16)와, 생성된 1차 미립자(15)로부터 임의로 규정된 입경 이상의 입경을 갖는 거친 입자를 제거하는 사이클론(19)과, 사이클론(19)에 의해 분급(分級)된 소망의 입경을 갖는 부정비 산화티탄(TiO_x) 미립자(2차 미립자)(18)를 회수하는 회수부(20)를 갖는다.
- [0040] 본 실시형태에 있어서는, 이산화티탄의 분말(이하, 이산화티탄 원료라고도 한다)을, 탄소원을 포함하는 액체 상태의 물질[이하, 탄소 함유 분산매(分散媒), 또는 간단히 분산매라고도 한다]에 분산시키고, 또한 물을 더하여 슬러리 상태로 한 슬러리를 이용하여, 미립자 제조 장치(10)에 의해 나노 사이즈의 부정비 산화티탄 미립자가 제조된다.
- [0041] 도 2에 나타내는 플라즈마 토치(12)는, 석영관(石英管)(12a)과, 그 외측을 둘러싸는 고주파 발진용 코일(12b)로 구성되어 있다. 플라즈마 토치(12)의 상부에는, 후술하는 바와 같이, 슬러리(26)의 공급관(14a)이 그 중앙부에 설치되어 있고, 플라즈마 가스 공급구(12c)가 그 주변부(동일 원주 상)에 형성되어 있다.
- [0042] 플라즈마 가스는, 플라즈마 가스 공급원(22)으로부터 플라즈마 가스 공급구(12c)(도 2 참조)로 이송된다.
- [0043] 본 실시형태에 있어서는, 후술하는 열 플라즈마 화염(24) 중에서, 탄소 함유 분산매를 연소시키는 경우 없이 분해하여 탄소를 발생시키기 때문에, 플라즈마 가스에는 산소를 포함하지 않는 것을 이용하는 것이 바람직하다. 이 플라즈마 가스로서는, 예를 들어 수소 가스(H₂), 헬륨 가스(He), 아르곤 가스(Ar) 등을 들 수 있다. 플라즈마 가스는, 단체(單體)로 한정되는 것은 아니며, 수소와 아르곤, 헬륨과 아르곤, 또는 수소와 헬륨과 아르곤과 같이, 이들 플라즈마 가스를 조합하여 사용해도 좋다.
- [0044] 플라즈마 가스 공급원(22)에는, 예를 들어 수소, 및 아르곤의 2종류의 플라즈마 가스가 준비된다. 플라즈마 가스 공급원(22)은, 예를 들어 수소, 및 아르곤을 내부에 각각 저장하는 고압 가스 볼베(22a, 22b)와, 고압 가스 볼베(22a, 22b)를 플라즈마 토치(12)에 접속하는 가스 배관(22c)을 갖는다.
- [0045] 플라즈마 가스는, 플라즈마 가스 공급원(22)의 고압 가스 볼베(22a, 22b)로부터, 가스 배관(22c), 및 도 2에 나타내는 링 형상의 플라즈마 가스 공급구(12c)를 통하여, 화살표(P)로 나타내는 바와 같이 플라즈마 토치(12) 내에 이송된다. 그리고 고주파 발진용 코일(12b)에 고주파 전압이 인가되어서, 예를 들어 수소와 아르곤과의 2종류의 플라즈마 가스로부터 산소를 포함하지 않는 열 플라즈마 화염(24)이 발생한다.
- [0046] 수소, 및 아르곤의 2종류의 플라즈마 가스를 이용하는 경우, 열 플라즈마 화염(24)의 플라즈마 가스에 있어서의 수소, 및 아르곤의 비율은, 아르곤의 양에 대해서, 수소의 양을 0~20 vol%로 하는 것이 바람직하다.
- [0047] 또한, 이 경우, 플라즈마 가스의 공급량에 대해서는, 아르곤은 10~300 리터/min로 하는 것이 바람직하다.
- [0048] 또한, 플라즈마 가스 공급원(22)으로부터, 플라즈마 가스로서 아르곤, 헬륨, 및 수소를 공급하고, 플라즈마 토치(12) 내에 열 플라즈마 화염(24)을 발생시키는 경우에는, 열 플라즈마 화염(24)의 플라즈마 가스에 있어서의 수소, 헬륨, 아르곤의 비율은, 헬륨 및 아르곤의 총량에 대해서, 수소의 양을 0~20 vol%로 하는 것이 바람직하다.
- [0049] 또한, 이 경우, 플라즈마 가스의 공급량에 대해서는, 아르곤은 10~300 리터/min로 하고, 헬륨은 5~30 리터/min로 하는 것이 바람직하다.
- [0050] 또한, 본 발명에서는, 플라즈마 가스로서 헬륨, 및 수소의 2종류를 이용해도 좋고, 이 경우에는, 헬륨의 총량에 대해서 수소의 양을 0~20 vol%로 하는 것이 좋다.
- [0051] 또한, 석영관(12a)의 외측은, 동심원 형상으로 형성된 관(도시되어 있지 않음)으로 둘러싸여 있고, 이 관과 석

영관(12a)의 사이에 냉각수를 순환시켜 석영관(12a)을 수냉하고, 플라즈마 토치(12) 내에서 발생한 열 플라즈마 화염(24)에 의해 석영관(12a)이 너무 고온으로 되는 것을 방지하고 있다.

- [0052] 도 1에 나타내는 바와 같이, 재료 공급 장치(14)는, 플라즈마 토치(12)의 상부에 접속되고, 이산화탄 원료를 탄소 함유 분산매에 혼합하고, 또한 물을 더하여 조제된 슬러리(26)를 재료 공급 장치(14)로부터 플라즈마 토치(12) 내에 균일하게 공급한다.
- [0053] 본 발명에 있어서는, 이산화탄 원료를 탄소 함유 분산매에 혼합하여 얻어진 슬러리에 물을 더하여 조정된 슬러리(26)를 이용함으로써, 이산화탄 원료와 탄소 함유 분산매와의 슬러리를 이용하는 경우에 비해, 제조되는 부정비 산화티탄 미립자의 산화 환원의 정도를 변경할 수 있고, 제조된 부정비 산화티탄 미립자의 시트 저항을 저하시킬 수 있다.
- [0054] 또한, 본 발명에 있어서는, 슬러리(26)를 제작할 때의 물의 양을 조정함으로써, 첨가되는 물의 양에 대응하여, 제조되는 부정비 산화티탄 미립자의 산화 환원의 정도를 조정할 수 있고, 제조된 부정비 산화티탄 미립자의 시트 저항을 변화시킬 수 있다.
- [0055] 재료 공급 장치(14)는, 슬러리(26)를 액적화하여 플라즈마 토치(12)의 내부에 공급하는 공급관(14a)과, 슬러리(26)를 넣는 용기(14b)와, 용기(14b) 중의 슬러리(26)를 교반하는 교반기(14c)와, 공급관(14a)을 통하여 슬러리(26)에 고압을 가하여 플라즈마 토치(12) 내에 공급하기 위한 펌프(14d)와, 슬러리(26)를 플라즈마 토치(12) 내에 분무하기 위한 분무 가스를 공급하는 분무 가스 공급원(고압 가스 분배)(14e)과, 용기(14b)를, 펌프(14d)를 통하여 공급관(14a)에 접속하는 슬러리 배관(14f)과, 분무 가스 공급원(고압 가스 분배)(14e)을 공급관(14a) 근방에 있어서 슬러리 배관(14f)에 접속하는 가스 배관(14g)을 갖는다.
- [0056] 여기서, 용기(14b)에 넣어지는 슬러리(26)는, 이하와 같이 하여 제작된다.
- [0057] 예를 들어, 도시하지 않은 원료 탱크 등으로부터 소정량의 이산화티탄 원료를, 용기(14b) 내에 넣고, 교반기(14c)로 교반하면서, 탄소 함유 분산매를 도시하지 않은 탱크 등에서 조금씩 소정량 혼입하여, 이산화티탄 원료와 탄소 함유 분산매를 슬러리화하고, 이 이산화티탄 원료와 탄소 함유 분산매로 이루어지는 슬러리에, 물(예를 들어, 수도물, 도시하지 않은 탱크 내의 저류수)을 조금씩 소정량 더하여, 소망의 상태의 슬러리(26)를 제작한다.
- [0058] 또는, 소정량의 탄소 함유 분산매를 도시하지 않은 탱크 등으로부터 용기(14b) 내에 넣고, 교반기(14c)로 교반하면서, 도시하지 않은 원료 탱크 등으로부터 이산화티탄 원료를 조금씩 소정량 혼입하여, 이산화티탄 원료와 탄소 함유 분산매를 슬러리화하고, 이 이산화티탄 원료와 탄소 함유 분산매로 이루어지는 슬러리에, 물(예를 들어, 수도물, 도시하지 않은 탱크 내의 저류수)을 조금씩 소정량 더하여, 소망의 상태의 슬러리(26)를 제작해도 좋다.
- [0059] 여기서, 재료 공급 장치(14)에서는, 밀어내기 압력이 가해진 고압 분무 가스가, 분무 가스 공급원(14e)으로부터 슬러리(26)와 함께, 도 2 중에 화살표(G)로 나타내는 바와 같이 공급관(14a)을 통하여 플라즈마 토치(12) 내의 열 플라즈마 화염(24) 중으로 공급된다. 공급관(14a)은, 슬러리(26)를 플라즈마 토치(12) 내의 열 플라즈마 화염(24) 중에 분무하고, 액적화하기 위한 2류체(二流體) 노즐 기구를 가지고 있고, 이에 의해 슬러리(26)를 플라즈마 토치(12) 내의 열 플라즈마 화염(24) 중에 분무한다. 즉, 슬러리(26)를 액적화시킬 수 있다. 분무 가스에는, 예를 들어 아르곤, 헬륨, 수소 등이 단독으로 또는 적절히 조합하여 이용된다.
- [0060] 이와 같이, 2류체 노즐 기구는, 슬러리(26)에 고압을 가하고, 기체인 분무 가스에 의해 슬러리(26)를 액적화하여 분무할 수 있으므로, 슬러리(26)를 액적화시키기 위한 하나의 방법으로서 이용된다. 예를 들어, 2류체 노즐 기구의 노즐에 내경 1 mm의 것을 이용한 경우, 공급 압력을 0.2~0.3 MPa로 하여 매분 20밀리리터로 슬러리(26)를 흘리고, 매분 10~20리터로 분무 가스를 분무하면, 약 5~10 μm 정도의 슬러리(26)의 액적이 얻어진다.
- [0061] 또한, 본 실시형태에서는, 2류체 노즐 기구를 이용했지만, 1류체 노즐 기구를 이용해도 좋다. 여기서, 공급관(14a)에 있어서, 슬러리(26)를 액적화할 수 있으면, 분무 가스는 반드시 공급하지 않아도 된다.
- [0062] 또한 다른 방법으로서, 예를 들어 회전하고 있는 원판 상에 슬러리를 일정 속도로 낙하시켜 원심력에 의해 액적화하는 방법, 슬러리의 표면에 높은 전압을 인가하여 액적화하는 방법 등을 생각할 수 있다.
- [0063] 한편, 도 1에 나타내는 바와 같이, 챔버(16)가 플라즈마 토치(12)의 하방에 인접하여 설치되어 있다. 플라즈마 토치(12) 내의 열 플라즈마 화염(24) 중에 분무된 슬러리(26) 중의 분산매가 열 플라즈마 화염(24)에 의해서 연소되는 경우 없이 분해되어서 발생한 탄소에 의해, 이산화티탄 원료가 일부 환원되어서 부정비 산화티탄이

되고, 그 직후에, 이 부정비 산화티탄이 챔버(16) 내에서 급냉되어, 1차 미립자(부정비 산화티탄 미립자)(15)가 생성된다. 이와 같이, 챔버(16)는 냉각조로서의 기능을 갖는다.

- [0064] 또한, 본 실시형태의 미립자 제조 장치(10)는, 부정비 산화티탄 미립자(15)를 보다 한층 효율적으로 제조하는 방법의 하나를 실시하기 위해서, 생성된 부정비 산화티탄 미립자(15)를 급냉하기 위한 기체 공급 장치(28)를 구비하고 있다. 이하, 이 기체 공급 장치(28)에 대해서 설명한다.
- [0065] 도 1, 도 3에 나타내는 기체 공급 장치(28)는, 열 플라즈마 화염(24)의 꼬리부[플라즈마 가스 공급구(12c)와 반대측의 열 플라즈마 화염(24)의 단부, 즉 열 플라즈마 화염(24)의 종단부]를 향하여, 소정의 각도로 기체를 사출하는 기체 사출구(28a)와, 챔버(16)의 내벽(내측 벽)(16a)을 따라 상방으로부터 하방을 향하여 기체를 사출하는 기체 사출구(28b)와, 챔버(16) 내에 공급되는 기체에 밀어내기 압력(예를 들어, 고압)을 가하는 콤프레셔(28c)와, 챔버(16) 내에 공급되는 상기 기체의 공급원(고압 가스 봄베)(28d)과, 이들을 접속하는 가스 배관(28e)을 갖는다. 또한, 콤프레셔(28c)는 블로어(blower)라도 좋다.
- [0066] 또한, 기체 사출구(28a)로부터 사출하는 기체는, 이후에 상세히 기술하는 바와 같이, 챔버(16) 내에서 생성되는 1차 미립자(15)를 급냉하는 작용 외에도, 기체 사출구(28b)로부터 사출하는 기체와 함께, 사이클론(19)에 있어서의 1차 미립자(15)의 분급에 기여하는 등의 부가적 작용을 갖는 것이다.
- [0067] 상술의 콤프레셔(28c)와 기체 공급원(28d)은, 가스 배관(28e)을 통하여 챔버(16)의 천판(17)에 접속되어 있다.
- [0068] 또한, 도 3에 나타내는 바와 같이, 기체 사출구(28a)와 기체 사출구(28b)는, 챔버(16)의 천판(17)에 형성되어 있다.
- [0069] 여기서, 천판(17)은, 챔버(16)의 천정을 덮는 판 형상 부재로서, 중앙에 열 플라즈마 화염(24)을 둘러싸는 관통구멍을 구비하고 원추대(円錐台) 형상이며 상측의 일부가 원기둥인 내측부 천판 부품(17a)과, 중앙에 원추대 형상의 관통구멍을 갖는 외측부 천판 부품(17b)과, 내측부 천판 부품(17a)을 내장하는 관통구멍을 구비하고, 이 관통구멍을 따라서 내측부 천판 부품(17a)을 수직으로 이동시키는 이동 기구를 갖는 원환 형상의 상부 외측부 천판 부품(17c)을 갖는다.
- [0070] 천판(17)의 외측부 천판 부품(17b) 및 상부 외측부 천판 부품(17c)에는, 가스 배관(28e)과 연통되고, 가스 배관(28e)을 통하여 보내지는 기체가 통과하기 위한 통기로(通氣路)(17d)가 설치되어 있다. 통기로(17d)는, 챔버(16)의 천판(17)의 중앙 부분에 있어서 내측부 천판 부품(17a)과 외측부 천판 부품(17b)의 사이에 소정 각도 경사져서 형성되고, 플라즈마 토치(12) 내의 열 플라즈마 화염(24)의 꼬리부를 향하여 소정의 각도로 기체를 분사하기 위한 기체 사출구(28a)에 연통되는 동시에, 천판(17)의 가장자리부에 있어서, 즉 외측부 천판 부품(17b)의 가장자리부에 수직 하방을 향하여 형성되고, 챔버(16)의 내벽(16a)을 따라서 기체를 분사하기 위한 기체 사출구(28b)에 연통된다.
- [0071] 여기서, 내측부 천판 부품(17a)과 상부 외측부 천판 부품(17c)이 접하는 부분[내측부 천판 부품(17a)에서는 상부의 원기둥 부분]에는 나사가 형성되어 있고, 내측부 천판 부품(17a)이, 회전함으로써 수직 방향으로 위치를 변경할 수 있고, 내측부 천판 부품(17a)은 외측부 천판 부품(17b)과의 거리를 조절할 수 있다. 또한, 내측부 천판 부품(17a)의 원추대 부분의 구배와, 외측부 천판 부품(17b)이 갖는 관통구멍의 원추대 부분의 구배는 동일하고, 서로가 마주 보는 구조로 되어 있다.
- [0072] 따라서 기체 사출구(28a)는, 내측부 천판 부품(17a)과 외측부 천판 부품(17b)이 형성한 간극, 즉 슬릿 폭이 조절 가능하고, 천판(17)과 동심(同心)인 원주 형상으로 형성된 슬릿이다. 여기서, 기체 사출구(28a)는, 열 플라즈마 화염(24)의 꼬리부를 향하여 기체를 사출할 수 있는 형상이면 좋고, 상술한 바와 같은 슬릿 형상으로 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 원주 상에 다수의 구멍을 배치한 것이라도 좋다.
- [0073] 가스 배관(28e)을 통하여 보내지는 기체는, 상부 외측부 천판 부품(17c)의 내부에 설치된 통기로(17d)를 통과하고, 상술한 내측부 천판 부품(17a)과 외측부 천판 부품(17b)의 사이에 형성되는 슬릿인 기체 사출구(28a)에 보내진다. 기체 사출구(28a)에 보내진 기체는, 도 1 및 도 3 중의 화살표(Q)로 나타내는 방향으로, 열 플라즈마 화염의 꼬리부(종단부)를 향하여, 상술한 바와 같이 소정의 공급량 및 소정의 각도로 사출된다.
- [0074] 또한, 기체 공급 장치(28)의 기체 사출구(28b)는, 천판(17)의 외측부 천판 부품(17b) 내에 형성된 슬릿이며, 가스 배관(28e)을 통하여 보내지고, 상부 외측부 천판 부품(17c)의 내부 및 외측부 천판 부품(17b)에 설치된 통기로(17d)를 통과한 기체를 챔버(16) 내에 사출하기 위한 것으로, 생성된 1차 미립자(15)가 챔버(16)의 내벽(16a)에 부착되는 것을 방지하는 동시에, 1차 미립자(15)를 하류의 사이클론(19)에서 임의의 분급점(分級点)에서

분급할 수 있는 유속을 1차 미립자(15)에 부여할 수 있는 양의 기체를 사출할 수 있는 것이 바람직하다. 이 기체 사출구(28b)로부터는, 챔버(16)의 내벽(16a)을 따라서 상방으로부터 하방을 향하여 기체가 사출된다.

- [0075] 상술한 바와 같이, 또한 도 1, 및 도 3에 나타내는 바와 같이, 기체 공급 장치(28)의 기체 공급원(28d)으로부터 화살표(S)로 나타내는 바와 같이 가스 배관(28e)을 통하여 천판(17) 내에 공급된 기체는, 천판(17)의 외측부 천판 부품(17b) 및 상부 외측부 천판 부품(17c)에 설치된 통기로(17d)를 통하여 기체 사출구(28a, 및 28b)로부터 챔버(16) 내에 사출된다.
- [0076] 이렇게 하여, 재료 공급 장치(14)로부터 플라즈마 토치(12) 내에 사출되어서 액적화된 슬러리(26)는, 열 플라즈마 화염(24) 중에서, 후술하는 바와 같이, 연소되는 경우 없이 이산화티탄 원료가 일부 환원되어서 부정비 산화티탄이 된다. 그리고 이 부정비 산화티탄은, 상기 기체 사출구(28a)로부터 사출되는(화살표(Q) 참조) 기체에 의해 챔버(16) 내에서 급냉되어, 부정비 산화티탄으로 이루어지는 1차 미립자(15)가 생성된다. 이때, 기체 사출구(28b)로부터 사출되는(화살표(R) 참조) 기체에 의해, 1차 미립자(15)가 챔버(16)의 내벽에 부착되는 것이 방지된다.
- [0077] 도 1에 나타내는 바와 같이, 챔버(16)의 측방 하부에는, 생성된 1차 미립자(15)를 소망의 입경으로 분급하기 위한 사이클론(19)이 설치되어 있다. 이 사이클론(19)은, 도 4에 나타내는 바와 같이, 챔버(16)로부터 1차 미립자(15)를 공급하는 입구관(19a)과, 이 입구관(19a)과 접속되고, 사이클론(19)의 상부에 위치하는 원통 형상의 외통(19b)과, 이 외통(19b) 하부로부터 하측을 향하여 연속되고, 또한 직경이 점점 감소하는 원추대부(円錐台部)(19c)와, 이 원추대부(19c) 하측에 접속되고, 상술의 소망의 입경 이상의 입경을 갖는 거친 입자를 회수하는 거친 입자 회수 챔버(19d)와, 이후에 상세히 기술하는 회수부(20)에 접속되고, 외통(19b)에 돌출 형성되는 내관(19e)을 구비하고 있다.
- [0078] 입구관(19a)으로부터, 챔버(16) 내에서 생성된 1차 미립자(15)를 포함하는 기류가, 외통(19b) 내주벽을 따라서 붙어넣어지고, 이에 의해, 이 기류가 도 4 중에 화살표(T)로 나타내는 바와 같이 외통(19b)의 내주벽으로부터 원추대부(19c) 방향을 향하여 흐름으로써, 선회하는 하강류가 형성된다.
- [0079] 그리고 상술의 선회하는 하강류는 원추대부(19c) 내주벽에서 더 가속되고, 그 후 반전되어, 상승류로 되어서 내관(19e)으로부터 계 외로 배출된다. 또한, 기류의 일부는, 거친 입자 회수 챔버(19d)에 유입되기 전에 원추대부(19c)에서 반전되어, 내관(19e)으로부터 계 외로 배출된다. 입자에는, 선회류에 의해 원심력이 부여되고, 원심력과 항력과의 밸런스에 의해, 거친 입자는 벽 방향으로 이동한다. 또한, 기류로부터 분리된 부정비 산화티탄 미립자는 원추대부(19c) 측면을 따라서 하강하고, 거친 입자 회수 챔버(19d)에서 회수된다. 여기서, 충분히 원심력이 부여되지 않는 미립자는, 원추대부(19c) 내주벽에서의 반전 기류와 함께, 계 외로 배출된다.
- [0080] 또한, 내관(19e)을 통하여, 이후에 상세히 기술하는 회수부(20)로부터 부압(負壓)(흡인력)이 발생하도록 되어 있다. 그리고 이 부압(흡인력)에 의해서, 상술의 선회하는 기류로부터 분리된 부정비 산화티탄 미립자가, 도 4 중의 화살표(U)로 나타내는 바와 같이 흡인되고, 내관(19e)을 통하여 회수부(20)에 보내지도록 되어 있다.
- [0081] 도 1에 나타내는 바와 같이, 사이클론(19) 내의 기류의 출구인 내관(19e)의 연장 상에는, 소망의 나노 사이즈의 입경을 갖는 2차 미립자(부정비 산화티탄 미립자)(18)를 회수하는 회수부(20)가 설치되어 있다. 이 회수부(20)는, 회수실(20a)과, 회수실(20a) 내에 설치된 필터(20b)와, 회수실(20a) 내 하방에 설치된 관(20c)을 통하여 접속된 진공 펌프(도시하지 않음)를 구비하고 있다. 사이클론(19)으로부터 보내진 미립자는, 진공 펌프(도시하지 않음)에서 흡인됨으로써, 회수실(20a) 내로 끌어들여지고, 필터(20b)의 표면에서 정지된 상태가 되어 회수된다.
- [0082] 이하, 상술한 바와 같이 구성되는 미립자 제조 장치(10)의 작용을 기술하면서, 이 미립자 제조 장치(10)를 이용하여, 본 발명의 실시형태에 관한 부정비 산화티탄 미립자의 제조 방법에 대해서 도 5를 참조하여 설명한다.
- [0083] 도 5는 본 발명의 실시형태의 부정비 산화티탄 미립자의 제조 방법을 나타내는 플로우차트이다.
- [0084] 여기서, 본 실시형태에 있어서, 이산화티탄 원료(이산화티탄의 분말)는, 부정비 산화티탄 미립자의 원료가 되는 것으로서, 열 플라즈마 화염 중에서 용이하게 증발하도록 그 평균 입경이 50 μm 이하이며, 바람직하게는 평균 입경이 10 μm 이하이다.
- [0085] 본 실시형태에 있어서, 탄소 함유 분산매로서는, 예를 들어 알코올, 케톤, 케로신, 옥탄 또는 가솔린을 들 수 있다.
- [0086] 또한, 알코올로서는, 예를 들어 에탄올, 메탄올, 프로판올, 이소프로필알코올을 들 수 있다.

- [0087] 상술한 바와 같이, 탄소 함유 분산매는 이산화티탄 원료를 환원하는 것이다. 이때문에, 탄소 함유 분산매는 열 플라즈마 화염(24)에 의해 분해되기 쉬운 것이 바람직하다. 이 때문에, 탄소 함유 분산매는 저급 알코올이 바람직하다.
- [0088] 또한, 물(H₂O)을 슬러리(26)에 추가하고 있다. 이 물은, 탄소 함유 분산매에 의한 이산화티탄 원료의 부정비 산화티탄화를 촉진하는 것이다.
- [0089] 도 5에 나타내는 본 실시형태의 부정비 산화티탄 미립자의 제조 방법에서는, 우선, 단계 S10에 있어서, 이산화티탄 원료 분말을 탄소 함유 분산매 중에 분산시키고, 그리고 물을 추가하여 슬러리를 얻는다. 이 슬러리에 있어서, 이산화티탄 원료와 분산매와의 혼합비, 및 물의 양은 특별히 한정되는 것이 아니며, 이산화티탄 원료로부터 부정비 산화티탄을 생성할 수 있으면 어떠한 혼합비라도 물의 양이라도 좋다.
- [0090] 여기서, 이산화티탄 원료의 양의 바람직한 범위는 이산화티탄 원료와 분산매의 총량에 대해서 10~65 질량%이며, 분산매의 양의 바람직한 범위는 이산화티탄 원료와 분산매의 총량에 대해서 90~35 질량%이며, 물의 양의 바람직한 범위는 이산화티탄 원료와 분산매의 총량에 대해서 5~40 질량%이다.
- [0091] 또한, 본 발명에서는, 이산화티탄 원료와 분산매와의 혼합비는 질량비로, 예를 들어 50:50인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서, 슬러리를 제조하는 데 최적인 물의 첨가량을 변경함으로써, 각종 결정상(TiO_x(1<x<2), 예를 들어 Ti₂O₃, Ti₃O₅, Ti₄O₇ 등)을 제어하기 때문에, 물의 첨가량은 각종 결정상마다 미리 실험 등에 의해서 설정해 두는 것이 바람직하다.
- [0092] 분산매 및 물은 이산화티탄을 환원하는 것이기 때문에, 부정비 산화티탄이 생성되도록, 이 이산화티탄 원료와 분산매와의 질량비, 첨가되는 물의 양은, 적절히 변경하여 슬러리가 조제된다.
- [0093] 또한, 슬러리(26)를 조정할 때, 계면활성제, 고분자, 커플링제로 이루어지는 군(group)으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 첨가해도 좋다. 계면활성제로서는, 예를 들어 비이온성 계면활성제인 소르비탄 지방산 에스테르가 이용된다. 고분자로서는, 예를 들어 폴리아크릴산 암모늄이 이용된다. 커플링제로서는, 예를 들어 실란커플링제 등이 이용된다. 계면활성제, 고분자, 커플링제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 슬러리(26)에 첨가함으로써, 이산화티탄 원료가 분산매, 물에서 응집되는 것을 보다 효과적으로 방지하고, 슬러리(26)를 안정화시킬 수 있다.
- [0094] 상술한 바와 같이 하여 조정된 슬러리(26)는 도 1에 나타내는 재료 공급 장치(14)의 용기(14b) 내에 넣어지고, 교반기(14c)로 교반된다. 이에 의해, 분산매 중의 이산화티탄 원료가 침전하는 것을 방지하고, 분산매 중에서 이산화티탄 원료가 분산된 상태의 슬러리(26)가 유지된다. 또한, 재료 공급 장치(14)에 이산화티탄 원료와 분산매와 물을 공급하여 연속적으로 슬러리(26)를 조제해도 좋다.
- [0095] 다음에, 단계 S12에 있어서, 슬러리(26)를 액적화시켜서 산소를 포함하지 않는 열 플라즈마 화염(24) 중에 공급한다.
- [0096] 재료 공급 장치(14)의 공급관(14a)의 2류체 노즐 기구를 이용하여 슬러리(26)를 액적화시키고, 액적화된 슬러리(26)가 플라즈마 토치(12) 내에 공급됨으로써, 플라즈마 토치(12) 내에 발생하고 있는 열 플라즈마 화염(24) 중에 공급되어서, 분산매를 연소시키는 경우 없이 탄소를 생성한다.
- [0097] 또한, 산소를 포함하지 않는 열 플라즈마 화염(24)은 액적화된 슬러리(26)를 증발시키고, 분산매를 연소시키는 경우 없이 분해, 증발시켜서 탄소를 생성시킨다. 이때, 물도 수소와 산소로 분해된다. 또한, 열 플라즈마 화염(24)은 그 온도와 생성된 탄소에 의해 이산화티탄 원료를 환원하고, 또한 물로부터 발생한 산소에 의해 환원을 제어하여 부정비 산화티탄으로 하는 것이다. 이때문에, 열 플라즈마 화염(24)의 온도는, 슬러리에 포함되는 이산화티탄 원료가 탄소에 의해 환원되는 온도보다 높은 것이 필요하다.
- [0098] 한편, 열 플라즈마 화염(24)의 온도가 높을수록, 용이하게 이산화티탄 원료가 환원되기 때문에 바람직하지만, 특별히 온도는 한정되지 않고, 이산화티탄 원료가 환원되는 온도에 대응하여 적절히 선택해도 좋다. 예를 들어, 열 플라즈마 화염(24)의 온도를 2000℃로 할 수도 있고, 이론상으로는 10000℃ 정도에 도달하는 것이라고 생각된다. 본 발명에서는, 열 플라즈마 화염(24)의 온도를, 예를 들어 4000~10000℃로 하는 것이 바람직하다.
- [0099] 또한, 열 플라즈마 화염(24)을 발생하는 플라즈마 토치(12) 내에 있어서의 압력 분위기는, 대기압 이하인 것이 바람직하다. 여기서, 대기압 이하의 분위기에 대해서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 5 Torr~750 Torr로 할 수 있다.

- [0100] 이렇게 하여, 산소를 포함하지 않는 열 플라즈마 화염(24) 중에서 슬러리(26)가 증발하고, 또한 메탄올 등의 분산매가 연소되는 경우 없이 분해되어서 탄소가 얻어진다. 이 탄소가, 이산화티탄 원료에 비해 많이 생성되도록, 슬러리(26)에 있어서의 분산매의 양이 조정되어 있는 것이 바람직하다.
- [0101] 다음에, 단계 S14에 있어서, 이렇게 하여 열 플라즈마 화염(24)에서 생성된 탄소와 이산화티탄을 반응시켜 부정비 산화티탄을 생성한다.
- [0102] 열 플라즈마 화염(24)에 있어서 발생한 탄소와 이산화티탄 원료가 반응하고, 이산화티탄이 부정비 산화티탄에 환원되고, 또한 물로부터 발생한 산소에 의해 환원을 제어하여 부정비 산화티탄으로 한다.
- [0103] 다음에, 단계 S16에 있어서, 단계 S14에서 생성된 부정비 산화티탄을 급냉하여 부정비 산화티탄 미립자(1차 미립자)(15)를 생성한다.
- [0104] 단계 S14에 있어서 생성된 부정비 산화티탄이, 기체 사출구(28a)를 통하여 화살표(Q)로 나타내는 방향으로 사출되는 기체에 의해서 급냉되어서, 챔버(16) 내에서 급냉됨으로써, 부정비 산화티탄으로 이루어지는 1차 미립자(15)가 얻어진다.
- [0105] 따라서 상기 기체 사출구(28a)로부터 사출되는 기체의 양은, 1차 미립자(15)가 생성되는 과정에 있어서, 부정비 산화티탄 미립자(15)를 급냉하기에 충분한 공급량인 것이 필요하지만, 이와 동시에 기체 사출구(28b)로부터 사출되는 기체의 양, 나아가서는, 후술하는 열 플라즈마 화염(24) 중에 공급하는 기체의 양과 합하여, 1차 미립자(15)를 하류의 사이클론(19)에서 임의의 분급점에서 분급할 수 있는 유속이 얻어지고, 또한 열 플라즈마 화염(24)의 안정을 방해하지 않을 정도의 양인 것이 바람직하다.
- [0106] 또한, 상술의 기체 사출구(28a)로부터 사출되는 기체의 양과 기체 사출구(28b)로부터 사출되는 기체의 양을 합한 사출량은, 열 플라즈마 화염(24) 중에 공급하는 기체의 200%~5000%로 하는 것이 좋다. 여기서, 상술의 열 플라즈마 화염 중에 공급하는 기체란, 열 플라즈마 화염을 형성하는 플라즈마 가스, 플라즈마류를 형성하기 위한 센트럴 가스 및 분무 가스를 합한 것이다.
- [0107] 또한, 열 플라즈마 화염(24)의 안정을 방해하지 않는 한, 상술한 사출되는 기체의 공급 방법이나 공급 위치 등은 특별히 한정되지 않는다. 본 실시형태의 미립자 제조 장치(10)에서는, 천판(17)에 원주 형상의 슬릿을 형성하여 기체를 사출하고 있지만, 열 플라즈마 화염으로부터 사이클론까지의 경로 상에서, 확실히 기체를 공급 가능한 방법이나 위치라면, 다른 방법, 위치라도 상관없다.
- [0108] 최종적으로 챔버(16) 내에서 생성된 부정비 산화티탄으로 이루어지는 1차 미립자(15)는, 사이클론(19)의 입구관(19a)으로부터, 기류와 함께 외통(19b)의 내주벽을 따라서 붙어넣어지고, 이에 의해 이 기류가 도 4 중의 화살표(T)로 나타내는 외통(19b)의 내주벽을 따라 흐르므로써, 선회류를 형성하여 하강한다. 그리고 이 선회류는 원추대부(19c) 내주벽에서 더 가속되고, 그 후 반전되어, 상승류가 되고, 내관(19e)으로부터 계 외로 배출된다. 또한, 기류의 일부는 거친 입자 회수 챔버(19d)에 유입되기 전에 원추대부(19c) 내주벽에서 반전되어, 내관(19e)으로부터 계 외로 배출된다.
- [0109] 부정비 산화티탄으로 이루어지는 1차 미립자(15)에 선회류에 의해 원심력이 부여되고, 원심력과 항력과의 밸런스에 의해, 1차 미립자(15) 중 거친 입자는 벽 방향으로 이동한다. 또한, 1차 미립자(15) 중 기류로부터 분리된 입자는 원추대부(19c) 측면을 따라서 하강하여, 거친 입자 회수 챔버(19d)에서 회수된다. 여기서, 충분히 원심력이 부여되지 않은 미립자는, 원추대부(19c) 내주벽에서의 반전 기류와 함께, 내관(19e)으로부터 부정비 산화티탄 미립자(2차 미립자)(18)로서 계 외로 배출된다. 이때의 사이클론(19) 내로의 기류의 유속은 바람직하게는 10 m/sec 이상이다.
- [0110] 배출된 부정비 산화티탄 미립자(2차 미립자)(18)는, 회수부(20)로부터의 부압(흡인력)에 의해 도 4 중의 화살표(U)로 나타내는 바와 같이 흡인되고, 내관(19e)을 통하여 회수부(20)에 보내지고, 회수부(20)의 필터(20b)로 회수된다. 이때의 사이클론(19) 내의 내압은 대기압 이하인 것이 바람직하다. 또한, 부정비 산화티탄 미립자(2차 미립자)(18)의 입경은, 목적에 따라 나노 사이즈 레벨의 임의의 입경이 규정된다.
- [0111] 이와 같이 하여, 본 실시형태에 있어서는, 나노 사이즈의 부정비 산화티탄 미립자를 얻을 수 있다.
- [0112] 또한, 본 발명의 부정비 산화티탄 미립자의 제조 방법에 있어서는, 사용하는 사이클론의 개수는 하나로 한정되지 않고, 2개 이상이라도 좋다.
- [0113] 본 실시형태의 부정비 산화티탄 미립자의 제조 방법에 의해 제조되는 부정비 산화티탄 미립자는, 그 입도(粒度)

분포 폭이 좁은, 즉 균일한 입경을 가지고, 1 μm 이상의 거친 입자의 혼입이 거의 없고, 구체적으로는 그 비표면적이 10~100 m^2/g 의 나노 사이즈의 부정비 산화티탄 미립자인 것이 바람직하다.

- [0114] 또한, 본 실시형태에 있어서는, 이산화티탄 원료 분말의 환원에 이용하는 탄소원에 액체(탄소 함유 분산매)를 이용하고, 그 외에는 물이기 때문에, 이산화티탄 원료를 열 플라즈마 화염에 대해 용이하고 균일하게 공급할 수 있다. 또한, 탄소원이 액체이기 때문에, 그라파이트 등의 고체의 탄소원에 비해 용이하게 분해되고, 이산화티탄 원료를 효율 좋게 탄소와 반응시킬 수 있다. 이에 의해, 이산화티탄 원료의 부정비 산화티탄으로의 반응 효율이 높아지고, 높은 생산성으로 부정비 산화티탄 미립자를 제조할 수 있다.
- [0115] 또한, 본 실시형태의 부정비 산화티탄 미립자의 제조 방법에서는, 가스를 공급하고, 장치 내의 유속을 임의로 제어함으로써, 장치 내에 설치한 사이클론에서 부정비 산화티탄 미립자를 분급 가능하게 하고 있다. 본 실시형태의 부정비 산화티탄 미립자의 제조 방법에서는, 반응 조건을 변경하는 경우 없이, 기체의 유속 또는 사이클론 내경을 변경함으로써, 임의의 분급점에서 거친 입자를 분리할 수 있기 때문에, 입경이 미세하고 균일하며, 품질이 좋은 고순도의 부정비 산화티탄 미립자를 높은 생산성으로 제조하는 것이 가능해진다.
- [0116] 또한, 본 실시형태의 부정비 산화티탄 미립자의 제조 방법에서는, 사이클론 내에서 선회류를 일으키기 때문에 체류 시간이 길어지고, 사이클론 내에서 부정비 산화티탄 미립자가 냉각되기 때문에, 지금까지 냉각 기구로서 이용하고 있던 핀이나 냉각로를 설치할 필요가 없어진다. 이때문에, 핀 내에 퇴적된 미립자 제거를 위해서 장치의 가동을 정지시킬 필요가 없어지고, 장치의 가동 시간을 장기화하는 것이 가능해진다. 또한, 사이클론 전체를 수냉 자켓 구조로 함으로써, 냉각 효과를 보다 한층 높일 수 있다.
- [0117] 상술한 바와 같이, 본 실시형태의 부정비 산화티탄 미립자의 제조 방법을 실시하는 미립자 제조 장치(10)는, 기상(氣相) 상태의 부정비 산화티탄을 포함하는 혼합물을 급냉하는 것을 주된 목적으로 하는 기체 공급 장치(28)를 구비하는 것을 특징으로 하고 있다.
- [0118] 도시된 예의 기체 공급 장치(28)에 있어서는, 기체 공급원(28d)으로부터 가스 배관(28e) 및 천판(17)의 통기로(17d)를 통하여 기체 사출구(28a)에 보내진 기체는, 열 플라즈마 화염(24) 중의 기상 상태의 부정비 산화티탄 함유 혼합물을 급냉하기 위해, 상술한 바와 같이 도 1 및 도 3 중의 화살표(Q)로 나타내는 방향으로, 열 플라즈마 화염의 꼬리부(중단부)를 향해 소정의 공급량 및 소정의 각도로 사출된다.
- [0119] 여기서, 상기 소정의 공급량에 대해서 설명한다. 상술한 바와 같이, 기상 상태의 부정비 산화티탄 함유 혼합물(이하, 단순히 혼합물이라고 한다)을 급냉하는 데 생성한 양은, 예를 들어 기상 상태의 혼합물을 급냉하는 데 필요한 공간을 형성하는 챔버(16) 내에 공급하는 기체의 챔버(16) 내에 있어서의 평균 유속(챔버 내 유속)을, 0.001~60 m/sec 로 하는 것이 바람직하고, 0.5~10 m/sec 로 하는 것이 보다 바람직하다. 이것은 열 플라즈마 화염(24) 중에 분무되어서 증발된 기상 상태의 혼합물을 급냉하여 미립자를 생성시키고, 생성된 미립자끼리의 충돌에 의한 응집을 방지하는 데 충분한 기체의 공급량이다.
- [0120] 또한, 이 공급량은 기상 상태의 혼합물을 급냉하여 응고시키는 데 충분한 양이며, 또한 응고하여 생성된 직후의 부정비 산화티탄 미립자끼리가 충돌함으로써 응집하지 않도록 기상 상태의 혼합물을 희석하는 데 충분한 양일 필요가 있고, 챔버(16)의 형상이나 크기에 의해 그 값을 적절히 정하는 것이 좋다.
- [0121] 다만, 이 공급량은 열 플라즈마 화염의 안정을 방해하지 않도록 제어되는 것이 바람직하다.
- [0122] 다음에, 도 6(a) 및 6(b)를 이용하여, 기체 사출구(28a)가 슬릿 형상인 경우에 있어서의, 상기의 소정의 각도에 대해서 설명한다. 도 6(a)에 챔버(16)의 천판(17)의 중심축을 통과하는 수직 방향의 단면도를, 또한 도 6(b)에 천판(17)을 하방에서 본 도면을 도시하고 있다. 또한, 도 6(b)에는, 도 6(a)에 나타낸 단면에 대해서 수직인 방향이 도시되어 있다. 여기서, 도 6(a) 및 6(b) 중에 나타내는 점(X)은, 통기로(17d)를 통하여 기체 공급원(28d)(도 1 참조)으로부터 보내진 기체가, 기체 사출구(28a)로부터 챔버(16) 내부로 사출되는 사출점이다. 실제로, 기체 사출구(28a)가 원주 형상의 슬릿이기 때문에, 사출 시의 기체는 띠 형상의 기류를 형성하고 있다. 따라서 점(X)은 가상적인 사출점이다.
- [0123] 도 6(a)에 나타내는 바와 같이, 통기로(17d)의 개구부의 도면 중 상하 방향의 중심을 원점으로 하여, 수직 상방을 0° , 지면(紙面)에서 반시계 방향의 정(正)의 방향을 취하여, 화살표(Q)로 나타내는 방향으로 기체 사출구(28a)로부터 사출되는 기체의 각도를 각도 α 로 나타낸다. 이 각도 α 는, 상술한 열 플라즈마 화염(24)의 헤드부로부터 꼬리부(중단부)로의 방향에 대한 각도이다.
- [0124] 또한, 도 6(b)에 나타내는 바와 같이, 상술한 가상적인 사출점(X)을 원점으로 하여, 열 플라즈마 화염(24)의 중

심으로 향하는 방향이 0° , 지면에서 반시계 방향을 정의 방향으로 하여, 열 플라즈마 화염(24)의 헤드부로부터 꼬리부(중단부)로의 방향에 대해 수직인 면방향에 있어서의, 화살표(Q)로 나타내는 방향으로 기체 사출구(28a)로부터 사출되는 기체의 각도를 각도 β 로 나타낸다. 이 각도 β 는, 상술한 열 플라즈마 화염(24)의 헤드부로부터 꼬리부(중단부)로의 방향에 대해 직행(直行)하는 면 내에서, 열 플라즈마 화염(24)의 중심부에 대한 각도이다.

[0125] 상술한 각도 α (통상은 수직 방향의 각도) 및 각도 β (통상은 수평 방향의 각도)를 이용하면, 상술의 소정의 각도, 즉 기체의 챔버(16) 내로의 공급 방향은, 챔버(16) 내에 있어서, 열 플라즈마 화염(24)의 꼬리부(중단부)에 대해서, 각도 α 가 $90^\circ < \alpha < 240^\circ$ (보다 바람직하게는 $100^\circ < \alpha < 180^\circ$ 의 범위, 가장 바람직하게는 $\alpha = 135^\circ$), 각도 β 가 $-90^\circ < \beta < 90^\circ$ (보다 바람직하게는 $-45^\circ < \beta < 45^\circ$ 의 범위, 가장 바람직하게는 $\beta = 0^\circ$)인 것이 좋다.

[0126] 상술한 바와 같이, 열 플라즈마 화염(24)을 향하여 소정의 공급량 및 소정의 각도로 사출된 기체에 의해, 상술의 기상 상태의 혼합물이 급냉되어, 미립자(15)가 생성된다. 상술의 소정의 각도로 챔버(16) 내부에 사출된 기체는, 챔버(16) 내부에 발생하는 난류 등의 영향에 의해 반드시 그 사출된 각도로 열 플라즈마 화염(24)의 꼬리부에 도달하는 것은 아니지만, 기상 상태의 혼합물의 냉각을 효과적으로 행하고, 또한 열 플라즈마 화염(24)을 안정시켜서 효율적으로 미립자 제조 장치(10)를 동작시키기 위해서는, 상술의 각도로 결정하는 것이 바람직하다. 또한, 상술의 각도는, 장치의 치수, 열 플라즈마 화염의 크기 등의 조건을 고려하여, 실험적으로 결정하면 좋다.

[0127] 생성 직후의 미립자끼리가 충돌하고, 응집체가 형성됨으로써 입경의 불균일이 발생하면, 품질 저하의 요인이 된다. 이에 대해, 본 발명의 부정비 산화티탄 미립자의 제조 방법에 있어서는, 기체 사출구(28a)를 통하여 소정의 각도 및 공급량으로 열 플라즈마 화염의 꼬리부(중단부)를 향하여 화살표(Q)로 나타내는 방향으로 사출되는 기체가, 미립자(15)를 희석함으로써, 미립자끼리가 충돌하여 응집되는 것을 방지한다. 즉, 기체 사출구(28a)로부터 사출된 기체가, 상술의 기상 상태의 혼합물을 급냉하고, 또한 생성된 부정비 산화티탄 미립자의 응집을 방지함으로써, 부정비 산화티탄 미립자의 입자 직경의 미세화, 및 부정비 산화티탄 미립자의 입자 직경의 균일화의 양면에 작용하고 있다.

[0128] 그런데, 기체 사출구(28a)로부터 사출되는 기체는, 열 플라즈마 화염(24)의 안정성에 적지 않게 악영향을 준다. 그러나, 장치 전체를 연속적으로 운전하기 위해서는 열 플라즈마 화염을 안정시킬 필요가 있다. 이때문에, 본 실시형태의 미립자 제조 장치(10)에 있어서의 기체 사출구(28a)는, 원주 형상으로 형성된 슬릿으로 되어 있고, 그 슬릿 폭을 조절함으로써 기체의 공급량을 조절할 수 있고, 중심 방향으로 균일한 기체를 사출할 수 있으므로, 열 플라즈마 화염을 안정시키는 데 바람직한 형상을 갖는다고 말할 수 있다. 또한, 이 조절은 사출되는 기체의 공급량을 변경하는 것도 행할 수 있다.

[0129] 이상, 본 발명의 부정비 산화티탄 미립자의 제조 방법에 대해 상세하게 설명했지만, 본 발명은 상기 실시형태에 한정되지 않고, 본 발명의 주된 요지를 일탈하지 않는 범위에서 여러 가지 개량 또는 변경을 해도 좋은 것은 물론이다.

[0130] [실시예]

[0131] 이하, 본 발명에 관한 부정비 산화티탄 미립자의 제조 방법의 실시예에 대해서 구체적으로 설명한다.

[0132] (실시예 1)

[0133] 실시예 1에 있어서, 도 1에 나타내는 미립자 제조 장치(10)를 이용하여, 원료가 되는 이산화티탄의 분말과 탄소 함유 분산매인 알코올과의 질량비(백분율)가 50%:50%가 되도록, 이산화티탄의 분말을 알코올에 분산시켜 슬러리화하고, 또한 물을, 이산화티탄과 알코올과의 총 질량에 대한 물의 질량비가 78.4%:21.6%[알코올과 물의 질량비(알코올/수)가 1.82]가 되도록 첨가하여 수분(水分量)이 조정된 슬러리(26)를 제작했다.

[0134] 또한, 원료로서 이용한 이산화티탄의 분말은 평균 입경이 $4 \mu\text{m}$ 였다. 알코올로서 에탄올을 이용했다.

[0135] 이렇게 하여 얻어진 실시예 1의 슬러리(26)의 원료 혼합비를 표 1에 나타낸다.

[0136] 본 실시예에서는, 도 1에 나타내는 미립자 제조 장치(10)에 있어서, 플라즈마 토치(12)의 고주파 발전용 코일(12b)에는, 약 4MHz, 약 80kVA의 고주파 전압을 인가하고, 플라즈마 가스 공급원(22)으로부터는, 플라즈마 가스로서 아르곤 가스(Ar) 및 수소 가스(H₂)를 공급하여, 플라즈마 토치(12) 내에 열 플라즈마 화염(24)을 발생시켰다.

- [0137] 열 플라즈마 화염(24)의 플라즈마 가스에 있어서의 수소 가스, 및 아르곤 가스의 비율은 아르곤 가스의 양에 대해 수소 가스의 양을 0~20 vol%로서 조정했다.
- [0138] 또한, 플라즈마 가스의 공급량에 대해서는, 아르곤 가스는 10~300 리터/min로서 조정했다.
- [0139] 본 실시예에서 얻어진 슬러리(26)를, 분무 가스인 아르곤 가스와 함께 액적화한 상태에서, 플라즈마 토치(12) 내의 산소를 포함하지 않는 열 플라즈마 화염(24) 중에 공급했다.
- [0140] 이때, 재료 공급 장치(14)의 분무 가스 공급원(14e)으로부터, 분무 가스로서 10 리터/min로 아르곤 가스를 공급했다.
- [0141] 그 후, 열 플라즈마 화염(24) 중에 액적화되어 공급된 슬러리(26) 중의 알코올로부터 연소되는 경우 없이 생성된 탄소와 슬러리(26) 중의 이산화탄 원료를 반응시킴으로써 일부 환원하여 부정비 산화티탄을 생성하고, 생성된 부정비 산화티탄을, 기체 공급 장치(28)로부터 공급되고, 기체 사출구(28a)로부터 사출되는 기체에 의해 챔버(16) 내에서 급냉하여, 부정비 산화티탄으로 이루어지는 1차 미립자(15)를 얻었다.
- [0142] 여기서, 기체 공급 장치(28)에 의해, 챔버(16) 내에 공급되는 기체로는 아르곤 가스를 사용했다. 이때의 챔버(16) 내의 유속은 5 m/sec이며, 공급량은 1 m³/min로 했다.
- [0143] 이렇게 하여 얻어진 부정비 산화티탄의 1차 미립자(15)를 사이클론(19) 내에 유도하고, 거친 입자를 제거하고, 비표면적값 52.8 m²/g의 입경이 구비된 나노 사이즈의 부정비 산화티탄의 2차 미립자인 부정비 산화티탄 미립자(18)를 얻었다.
- [0144] 또한, 사이클론(19) 내의 압력은 50 kPa로 하고, 챔버(16)로부터 사이클론(19)로의 미립자의 공급 속도는 10 m/sec(평균치)로 했다.
- [0145] 다음에, 얻어진 생성물인 실시예 1의 부정비 산화티탄 미립자(18)에 대해서 X선 회절(XRD)을 이용하여 결정 구조를 조사했다. 그 결과를 도 7에 나타낸다. 또한, 4종의 부정비 산화티탄의 각 결정상의 레퍼런스를 도 8에 나타낸다. 또한, 도 8은, ICSD(무기 결정 구조 데이터베이스)의 PDF 번호로 특정되는 4종의 부정비 산화티탄 Ti₄O₇, Ti₃O₅, Ti₂O₃, 및 TiO의 각 결정상의 결정 구조 해석 결과의 피크 위치를 나타낸다.
- [0146] 또한, 실시예 1의 부정비 산화티탄 미립자(18)를 50 MPa 압분(壓粉) 성형품으로 성형하고, 그 시트 저항을 측정했다. 그 결과, 시트 저항은, 0.258×10⁵ Ω/□였다.
- [0147] (실시예 2)
- [0148] 실시예 1과 마찬가지로, 도 1에 나타내는 미립자 제조 장치(10)를 이용하고, 이산화티탄과 알코올과의 총 질량에 대한 물의 질량비가 80%:20%[알코올과 물의 질량비(알코올/수)가 2.00]가 되도록 첨가한 것 외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 수분량이 조정된 실시예 2의 슬러리(26)를 제작했다.
- [0149] 이렇게 하여 얻어진 실시예 2의 슬러리(26)를, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 미립자 제조 장치(10)의 플라즈마 토치(12) 내의 산소를 포함하지 않는 열 플라즈마 화염(24) 중에 공급하고, 챔버(16) 내에서 급냉하여, 부정비 산화티탄으로 이루어지는 1차 미립자(15)를 얻고, 이렇게 하여 얻어진 부정비 산화티탄의 1차 미립자(15)를 사이클론(19) 내로 유도하고, 비표면적값 53.9 m²/g의 입경이 구비된 나노 사이즈의 부정비 산화티탄의 2차 미립자인 실시예 2의 부정비 산화티탄 미립자(18)를 얻었다.
- [0150] 이렇게 하여 얻어진 실시예 2의 부정비 산화티탄 미립자(18)에 대해서, 실시예 1과 마찬가지로 하여, X선 회절(XRD)을 이용하여 결정 구조를 조사했다. 그 결과를 도 7에 나타낸다. 또한, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 실시예 2의 부정비 산화티탄 미립자(18)의 50 MPa 압분 성형품의 시트 저항을 측정한 결과, 시트 저항은, 0.820×10⁴ Ω/□였다.
- [0151] (실시예 3)
- [0152] 실시예 1과 마찬가지로, 도 1에 나타내는 미립자 제조 장치(10)를 이용하고, 이산화티탄과 알코올과의 총 질량에 대한 물의 질량비가 86.4%:13.6%[알코올과 물의 질량비(알코올/수)가 3.17]가 되도록 첨가한 것 외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 수분량이 조정된 실시예 3의 슬러리(26)를 제작했다.
- [0153] 이렇게 하여 얻어진 실시예 3의 슬러리(26)로부터, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 미립자 제조 장치(10)를 이용

하여, 비표면적값 $58.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 입경이 구비된 나노 사이즈의 부정비 산화티탄의 2차 미립자인 실시예 3의 부정비 산화티탄 미립자(18)를 얻었다.

[0154] 이렇게 하여 얻어진 실시예 3의 부정비 산화티탄 미립자(18)의 결정 구조의 측정 결과를 도 7에 나타낸다. 또한, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 실시예 2의 부정비 산화티탄 미립자(18)의 50 MPa 압분 성형품의 시트 저항을 측정한 결과, 시트 저항은, $1.632 \times 10^2 \Omega/\square$ 였다.

[0155] (실시예 4)

[0156] 실시예 1과 마찬가지로, 도 1에 나타내는 미립자 제조 장치(10)를 이용하고, 이산화티탄과 알코올과의 총 질량에 대한 물의 질량비가 87%:13%[알코올과 물의 질량비(알코올/수)가 3.33]가 되도록 첨가한 것 외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 수분량이 조정된 실시예 4의 슬러리(26)를 제작했다.

[0157] 이렇게 하여 얻어진 실시예 4의 슬러리(26)로부터, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 미립자 제조 장치(10)를 이용하여, 비표면적값 $71.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 입경이 구비된 나노 사이즈의 부정비 산화티탄의 2차 미립자인 실시예 4의 부정비 산화티탄 미립자(18)를 얻었다.

[0158] 이렇게 하여 얻어진 실시예 4의 부정비 산화티탄 미립자(18)의 결정 구조의 측정 결과를 도 7에 나타낸다.

[0159] 실시예 1~4에 있어서는, 산화 티탄(TiO_2)이 거의 생성되는 경우 없이 생성된 부정비 산화티탄($\text{TiO}_x(1 < x < 2)$) 미립자가 얻어지고, 도 7에 나타내는 바와 같이, Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , 및 Ti_4O_7 등, 또한 Ti_5O_9 등과의 혼상(混相)이며, 그 비표면적값은 $52.8 \text{ m}^2/\text{g} \sim 71.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

[0160] 또한, 물의 첨가량이 적은 실시예 3에서는 시트 저항이 높고, 물의 첨가량이 실시예 3보다 많은 실시예 2에서는 시트 저항이 낮아지며, 물의 첨가량이 가장 많은 실시예 1에서는 시트 저항이 가장 낮은 것을 알 수 있다. 즉, 물의 첨가량을 많게 하면, 시트 저항을 낮게 할 수 있음을 알 수 있다.

[0161] 이로부터, 본 발명의 실시예에 있어서는, 이산화티탄 원료를 알코올에 혼합하여 얻어진 슬러리에 물을 더해 조정된 슬러리를 이용함으로써, 제조되는 부정비 산화티탄 미립자의 산화 환원의 정도를 변경할 수 있고, 제조된 부정비 산화티탄 미립자의 시트 저항을 저하시킬 수 있음을 알 수 있다.

[0162] 또한, 본 발명의 실시예에 있어서는, 슬러리를 제작할 때의 물의 양을 조정함으로써, 첨가되는 물의 양에 따라, 제조되는 부정비 산화티탄 미립자의 산화 환원의 정도를 조정할 수 있고, 제조된 부정비 산화티탄 미립자의 시트 저항을 변화시킬 수 있음을 알 수 있다.

[0163] 이상으로부터, 본 발명의 효과는 명백하다.

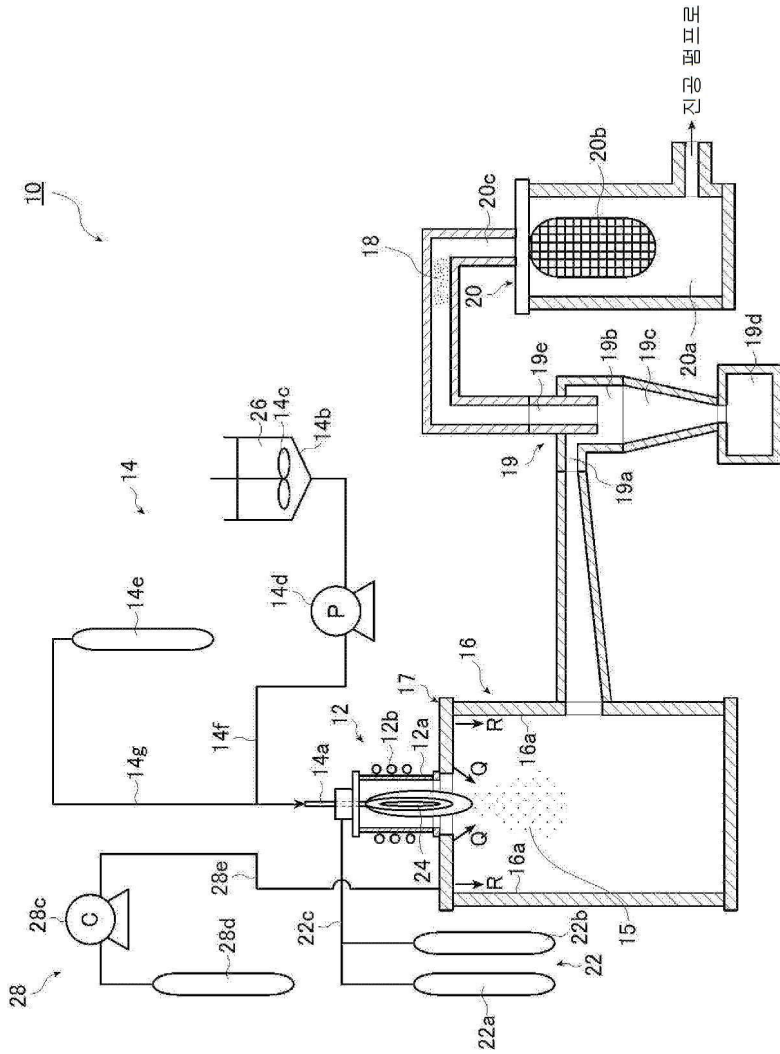
부호의 설명

- [0164] 10: 미립자 제조 장치
- 12: 플라즈마 토치
- 12a: 석영관
- 12b: 고주파 발전용 코일
- 12c: 플라즈마 가스 공급구
- 14: 재료 공급 장치
- 14a: 공급관
- 14b: 용기
- 14c: 교반기
- 14d: 펌프
- 14e: 분무 가스 공급원
- 14f: 슬러리 배관

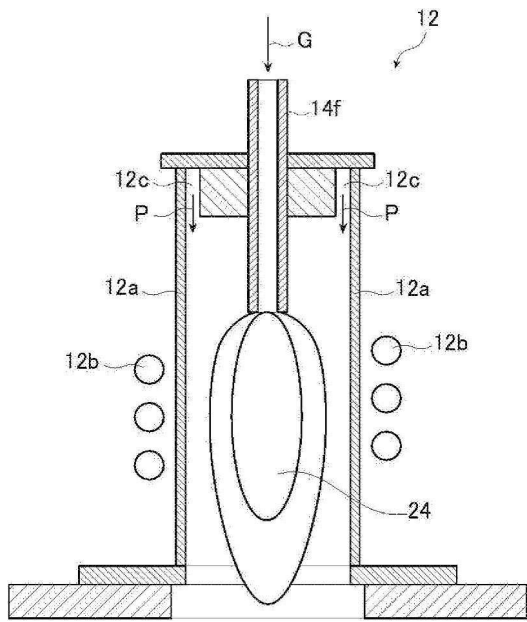
- 14g, 22c, 28e: 가스 배관
- 15: 1차 미립자
- 16: 챔버
- 16a: 내벽(내측벽)
- 17: 천판
- 17a: 내측부 천판 부품
- 17b: 외측부 천판 부품
- 17c: 상부 외측부 천판 부품
- 17d: 통기로
- 18: 미립자(2차 미립자)
- 19: 사이클론
- 19a: 입구관
- 19b: 외통
- 19c: 원추대부
- 19d: 거친 입자 회수 챔버
- 19e: 내관
- 20: 회수부
- 20a: 회수실
- 20b: 필터
- 20c: 관
- 22: 플라즈마 가스 공급원
- 22a, 22b: 고압 가스 봄베
- 24: 열 플라즈마 화염
- 26: 슬러리
- 28: 기체 공급 장치
- 28a: 기체 사출구
- 28b: 기체 사출구
- 28c: 압력
- 28d: 기체 공급원
- 28e: 관

도면

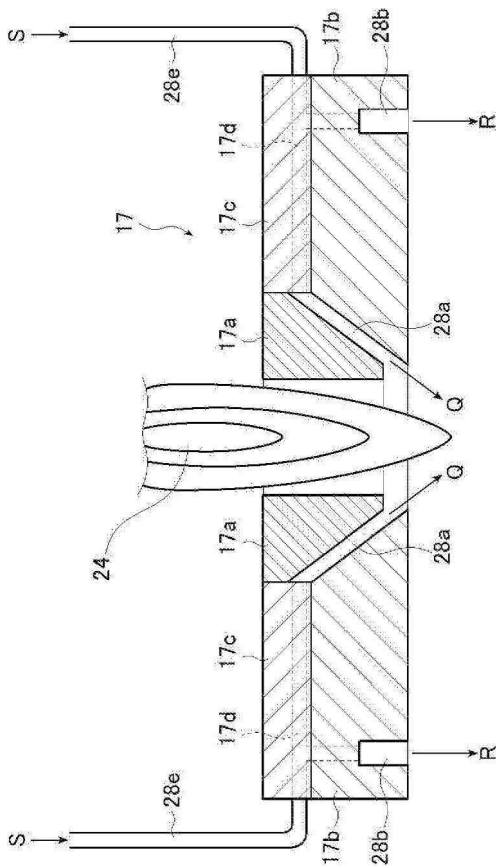
도면1



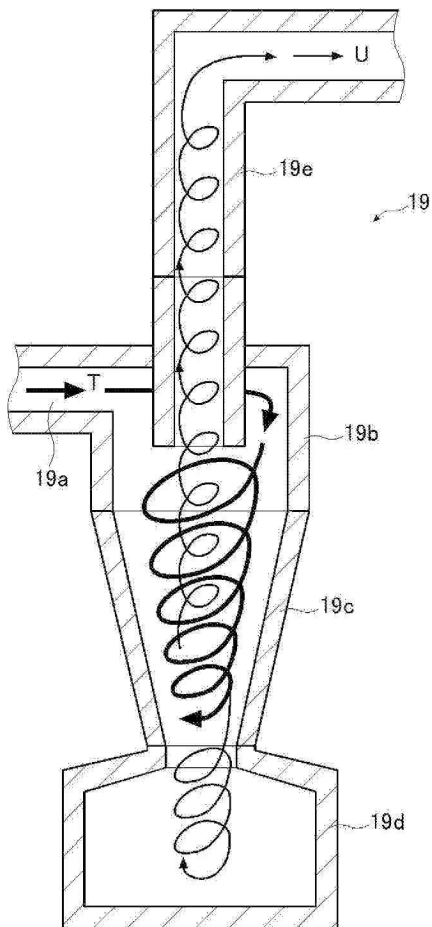
도면2



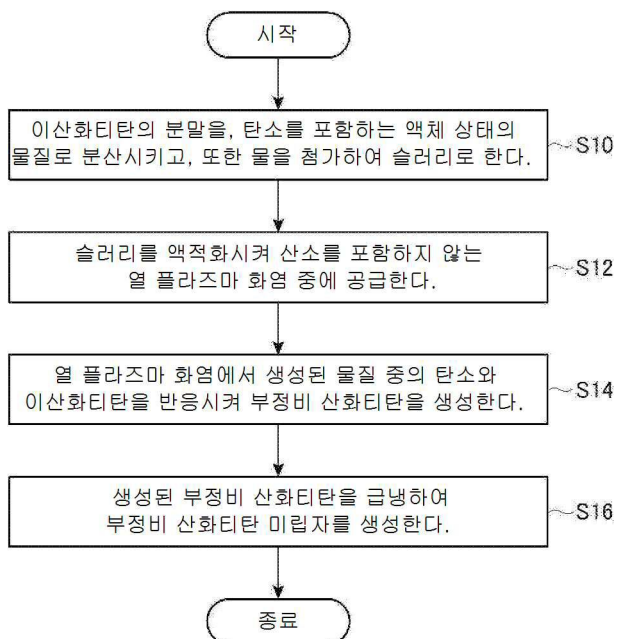
도면3



도면4

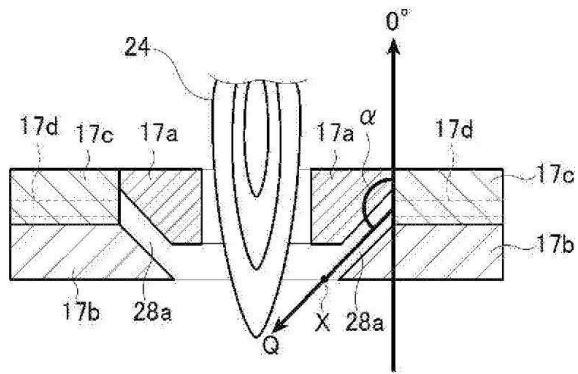


도면5

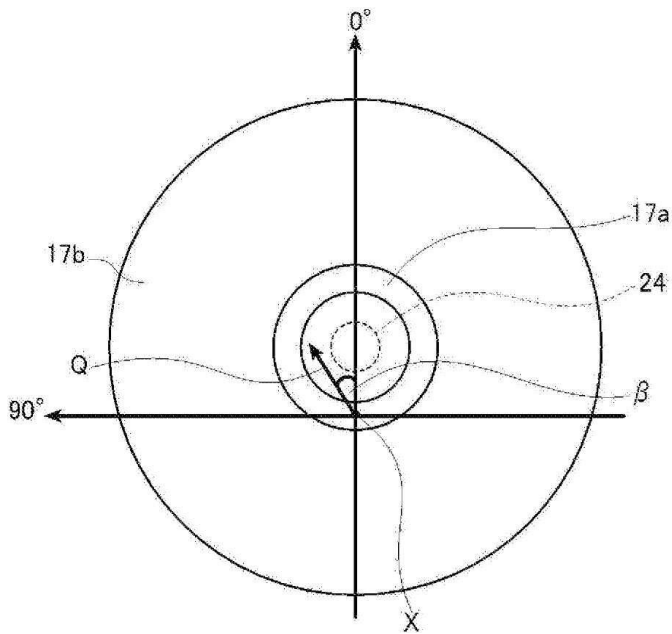


도면6

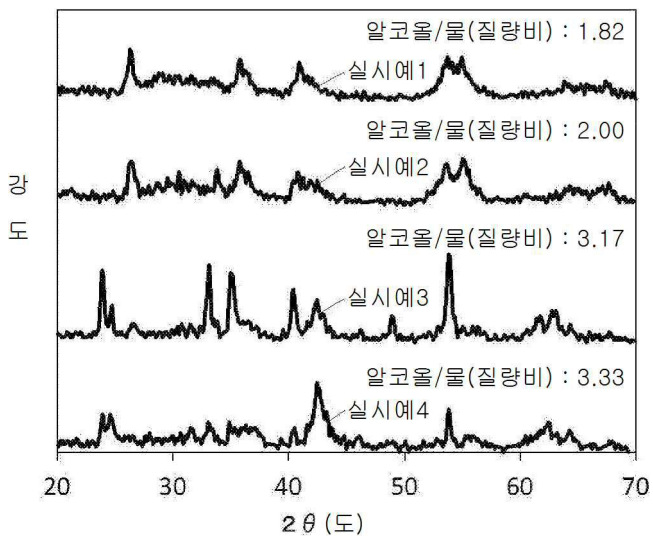
(a)



(b)



도면7



도면8

