(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년08월19일
(11) 등록번호 10-0912601
(24) 등록일자 2009년08월11일

(51) Int. Cl.
B01J 21/06 (2006.01) *C01G 23/047* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-0052390
(22) 출원일자 2008년06월04일
심사청구일자 2008년06월04일
(56) 선행기술조사문헌
KR100769481 B1
KR1020010085139 A

(73) 특허권자
계명대학교 산학협력단
대구 달서구 신당동 1000번지
(72) 발명자
윤태관
대구 달성군 화원읍 명곡리 미래빌 409동 804호
변홍복
대구광역시 남구 대명2동 2014-298
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
최종혁

전체 청구항 수 : 총 2 항 심사관 : 변종진

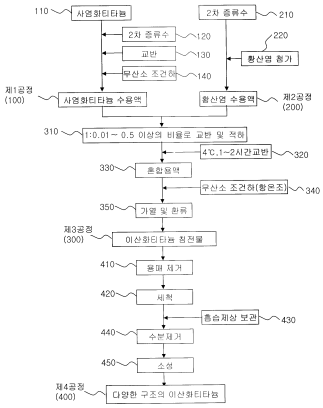
(54) 황산염과 염소 비율에 의해 결정구조가 변환되는이산화티타늄 광촉매의 합성방법

(57) 요 약

본 발명은 100℃ 이하의 온도에서 열처리하여 이산화티타늄 광촉매를 합성하되, 출발물질인 사염화티타늄에 황산염을 첨가하여 염소(Cl^-)와 황산염(SO_4^{2-})의 몰비를 조절하여 적절한 반응조건 하에서 다양한 이산화티타늄의 결정구조로 용이하게 변환될 수 있도록 한 이산화티타늄 광촉매의 합성방법에 관한 것이다.

본 발명은 출발물질인 사염화티타늄과 증류수를 혼합하여 0.2~3.0M 농도를 갖는 사염화티타늄 수용액을 합성하는 제1공정; 황산염과 2차 증류수를 혼합하여 0.1~1.0M 농도를 갖는 황산염 수용액을 합성하는 제2공정; 상기 사염화티타늄 수용액에 황산염 수용액을 1 : 0.01~0.5의 부피비율로 혼합되게 적하시키면서 교반하되, 4℃의 온도에서 1~2시간 동안 교반시킨 후, 상기 사염화티타늄 수용액과 황산염 수용액의 혼합용액을 아르곤 및 질소가스 내의 항온조에서 50~100℃의 온도로 가열하면서 12~36 시간 동안 환류시켜 이산화티타늄 침전물을 합성하는 제3공정; 상기 제3공정을 통해 획득된 이산화티타늄 침전물에서 용매제거 및 세척 후 수분을 제거하고, 잔존하는 반응 부생성물 및 미반응 유기물을 제거한 후, 400℃ 이하의 온도를 유지한 채 2~5 시간 동안 소성시켜 이산화티타늄 광촉매를 합성하는 제4공정;으로 이루어지는 황산염과 염소 비율에 의해 결정구조가 변환되는 이산화티타늄 광촉매의 합성방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

조무성

대구광역시 동구 신서동 540 영조아름다운나날 202동 402호

배재영

대구광역시 달서구 용산동 롯데캐슬그랜드 107동 2503호

서승혁

대구광역시 수성구 황금1동 캐슬골드파크4단지 1419동 401호

특허청구의 범위

청구항 1

출발물질인 사염화티타늄과 증류수를 혼합하여 0.2~3.0M 농도를 갖는 사염화티타늄 수용액을 합성하는 제1공정;

황산염과 2차 증류수를 혼합하여 0.1~1.0M 농도를 갖는 황산염 수용액을 합성하는 제2공정;

상기 사염화티타늄 수용액에 황산염 수용액을 1 : 0.01~0.5의 부피비율로 혼합되게 적하시키면서 교반하되, 4℃의 온도에서 1~2시간 동안 교반시킨 후, 상기 사염화티타늄 수용액과 황산염 수용액의 혼합용액을 아르곤 및 질소가스 내의 항온조에서 50~100℃의 온도로 가열하면서 12~36 시간 동안 환류시켜 이산화티타늄 침전물을 합성하는 제3공정;

상기 제3공정을 통해 획득된 이산화티타늄 침전물에서 용매제거 및 세척 후 수분을 제거하고, 잔존하는 반응 부생성물 및 미반응 유기물을 제거한 후, 400℃ 이하의 온도를 유지한 채 2~5 시간 동안 소성시켜 이산화티타늄 광촉매를 합성하는 제4공정;으로 이루어짐을 특징으로 하는 황산염과 염소 비율에 의해 결정구조가 변환되는 이산화티타늄 광촉매의 합성방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제3공정을 통해 합성되는 이산화티타늄 침전물에서,

염소(Cl^-) 대 황산염(SO_4^{2-})의 몰비가 1 : 0.01 이하인 경우에는 상기 황산염 이온에 의한 영향이 무시되어 순수한 루타일(rutile) 결정구조의 이산화티타늄이 합성되고,

염소(Cl^-) 대 황산염(SO_4^{2-})의 몰비가 1 : 0.01 초과~1.0 미만인 경우에는 상기 황산염 이온에 의한 영향이 무시되지 않아 용액 속에 존재하는 염소 이온과 경쟁하게 되어 아나타제/루타일(anatase/rutile) 결정구조의 이산화티타늄이 합성되고,

염소(Cl^-) 대 황산염(SO_4^{2-})의 몰비가 1 : 1.0 이상인 경우에는 상기 염소 이온에 의한 영향이 무시되어 순수한 아나타제(anatase) 결정구조의 이산화티타늄이 합성되는 것을 특징으로 하는 황산염과 염소 비율에 의해 결정구조가 변환되는 이산화티타늄 광촉매의 합성방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

<1> 본 발명은 황산염과 염소 비율에 의해 결정구조가 변환되는 이산화티타늄 광촉매의 합성방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 100℃ 이하의 온도에서 열처리하여 이산화티타늄 광촉매를 합성하되, 출발물질인 사염화티타늄에 황산염을 첨가하여 염소(Cl^-)와 황산염(SO_4^{2-})의 몰비를 조절하여 적절한 반응조건 하에서 다양한 이산화티타늄의 결정구조로 용이하게 변환될 수 있도록 한 이산화티타늄 광촉매의 합성방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 일반적으로 광촉매(Photocatalyst)는 빛(Photo)과 촉매(catalyst)의 합성어로, 빛을 이용한 촉매 혹은 광반응을 가속시키는 촉매의 의미로, 빛을 에너지원으로 하여 촉매반응을 진행시키는 물질을 말하는데, 이러한 광촉매로는 반응에 직접 참여하여 소모되지 않으면서도 기존의 광반응과는 다른 매커니즘을 제공하여 반응속도를 가속시킬 수 있는 일반적인 촉매로의 기본 조건을 만족함은 물론 발현하고자 하는 물질에 빛을 조사하였을 때 자외선을 흡수하여 강한 환원력과 산화력을 가질 수 있는 반도체성 금속 산화물이나 황화합물이 주로 이용된다.

<3> 이러한 광화학 반응을 유발시키는 필수적인 역할을 하는 광촉매 반응에 가장 많이 적용되고 있는 금속산화물이

이산화티타늄인데, 상기 이산화티타늄의 광촉매반응 메카니즘에 대해 살펴보면, 일반적인 금속산화물과 달리 이산화티타늄과 같은 반도체 물질들은 에너지적으로 서로 겹쳐지지 않는 두 개의 준위(band)를 지니고 있는 것으로 특징지어 지는데, 이산화티타늄 광촉매 표면에 빛을 조사하게 되면, 이산화티타늄 기저준위(valence band)에 있는 전자가 들뜬준위(excitde band)로 전이(transition)하게 되고, 기저준위에는 전자가 비어 있는 정공(positive hole)을 생성하게 된다.

<4> 이 때, 전자가 전이되는데 필요한 광에너지는 두 에너지 준위차에 해당되며, 이산화티타늄의 결정구조에 따라 아나타제(anatase)구조는 3.2eV이고, 루타일(rutile)구조는 3.0eV에 해당하고, 루타일(rutile)구조의 이산화티타늄은 고온 열처리에 의해 제조됨으로 인해 비표면적이 작고 입자크기가 큼으로 표면에서 반응을 일으키는 광촉매 소재로 적합하지 않은 반면에 아나타제(anatase)구조의 이산화티타늄의 경우 비표면적이 넓고 이로 인해 표면 광반응을 일으킬 수 있는 활성자리가 루타일(rutile)구조에 비해 우수함으로 현재 대부분의 광촉매용 이산화티타늄은 아나타제(anatase)구조가 사용되고 있으며, 이 경우 400nm 이하의 자외선을 조사시켜줘야 광반응을 개시할 수 있다.

<5> 상기 이산화티타늄은 광촉매로서 가장 널리 활용되고 있지만 근래에는 초친수성 매개체로서의 응용도 활발히 진행되고 있는데, 상기 이산화티타늄이 빛을 받지 않은 상태에서는 표면이 소수성 특성을 가지지만 400nm 이하의 자외선을 조사되면 기저상태의 전자가 들뜬 상태로 전이하게 됨으로 분극이 일어나게 되고, 이 전자 분극에 의해 이산화티타늄 표면은 소수성에서 친수성으로 전환되는데, 이러한 특성을 사용하여 습기가 많은 화장실 등의 거울, 자동차 백미러 및 기타 유리제품의 김서림방지제로써 상용화가 가능하다.

<6> 상기 이산화티타늄은 내화학성, 내식성 등 물리화학적인 물성이 뛰어남으로 광촉매로 응용되기 전부터 페인트의 백색 안료로 활용되고 있으며, 페인트 안료로 사용되는 경우 내화학성 및 백색도가 좋아야 하기 때문에 일반적으로 이산화티타늄 결정구조 중 가장 안전한 루타일(rutile)구조의 이산화티타늄을 사용하는데, 상기 이산화티타늄의 또 다른 대량 소비처로는 화장품의 원료로 사용되어 지고 있으며, 여성용 파운데이션 역시 백색도가 좋은 루타일(rutile) 구조의 이산화티타늄을 원재료로 사용하며, 자외선 차단제의 경우에도 자외선 흡수가 빠르고 색도가 뛰어난 루타일(rutile)구조의 이산화티타늄이 사용되고 있다.

<7> 상기 이산화티타늄의 경우 적용분야에 따라 요구되는 결정구조가 달라지게 되는데, 광촉매용 및 초친수성 제품으로 이산화티타늄을 적용하기 위해서는 일반적으로 아나타제(anatase)구조 및 아나타제/루타일(anatase/rutile)의 혼합구조를 사용하고, 이산화티타늄의 내화학성, 내식성, 물리화학적인 물성 및 UV 차단제로의 제품 적용은 루타일(rutile)구조의 이산화티타늄을 사용하게 되는데, 이는 이산화티타늄의 아나타제(anatase)구조 및 루타일(rutile)구조간의 물리적인 특성 차이에 기인한다.

<8> 종래의 이산화티타늄은 루틸광, 일메나이트, 염화티타늄 및 티타늄 알콕사이드 등을 출발물질로 하여 산성에서 가수분해를 통해 이산화티타늄 침전물을 합성하고, 이를 400℃에서 1000℃ 사이의 온도에서 소성하여 순수한 이산화티타늄을 합성한다.

<9> 하지만 종래의 졸겔법 또는 가수분해법에 의한 이산화티타늄 합성법의 경우 순수한 루타일(rutile)구조의 이산화티타늄을 제조하기 위해서는 아나타제(anatase)구조의 이산화티타늄에 700℃ 이상의 온도에서 열처리를 하게 되는데, 이러한 고온 열처리공정에 의해 인접한 입자들간의 상호 뭉침에 따라 입자크기가 커지게 되고, 이에 따라 그만큼 표면적이 작아져 촉매 활성이 저하되고, 상기 고온 열처리공정은 열처리 온도가 높아짐에 따라 생산단가가 상승하게 되어 경제성이 저하되는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<10> 본 발명은 상기의 종래 문제점을 해결하기 위하여 안출한 것으로, 출발물질로 사염화티타늄을 이용하여 100℃ 이하의 낮은 온도에서 염소(Cl^-)와 황산염(SO_4^{2-})의 몰비를 조절하는 조건을 통해 순수한 아나타제(anatase) 구조, 아나타제/루타일(anatase/rutile) 혼합구조 및 순수한 루타일(rutile) 구조를 가지는 이산화티타늄 광촉매를 용이하게 합성할 수 있도록 하는데 목적이 있다.

과제 해결수단

<11> 상기의 목적을 달성하기 위하여 출발물질인 사염화티타늄과 증류수를 혼합하여 0.2~3.0M 농도를 갖는 사염화티

타늄 수용액을 합성하는 제1공정; 황산염과 2차 증류수를 혼합하여 0.1~1.0M 농도를 갖는 황산염 수용액을 합성하는 제2공정; 상기 사염화티타늄 수용액에 황산염 수용액을 1 : 0.01~0.5의 부피비율로 혼합되게 적하시키면서 교반하되, 4℃의 온도에서 1~2시간 동안 교반시킨 후, 상기 사염화티타늄 수용액과 황산염 수용액의 혼합용액을 아르곤 및 질소가스 내의 항온조에서 50~100℃의 온도로 가열하면서 12~36 시간 동안 환류시켜 이산화티타늄 침전물을 합성하는 제3공정; 상기 제3공정을 통해 획득된 이산화티타늄 침전물에서 용매제거 및 세척 후 수분을 제거하고, 잔존하는 반응 부생성물 및 미반응 유기물을 제거한 후, 400℃ 이하의 온도를 유지한 채 2~5시간 동안 소성시켜 이산화티타늄 광촉매를 합성하는 제4공정;으로 이루어지는 황산염과 염소 비율에 의해 결정구조가 변환되는 이산화티타늄 광촉매의 합성방법을 구현하고자 한 것이다.

<12> 상기 제3공정을 통해 합성되는 이산화티타늄 침전물에서, 염소(Cl^-) 대 황산염(SO_4^{2-})의 몰비가 1 : 0.01 이하인 경우에는 상기 황산염 이온에 의한 영향이 무시되어 순수한 루타일(rutile) 결정구조의 이산화티타늄이 합성되고, 염소(Cl^-) 대 황산염(SO_4^{2-})의 몰비가 1 : 0.01 초과~1.0 미만인 경우에는 상기 황산염 이온에 의한 영향이 무시되지 않아 용액 속에 존재하는 염소 이온과 경쟁하게 되어 아나타제/루타일(anatase/rutile) 결정구조의 이산화티타늄이 합성되고, 염소(Cl^-) 대 황산염(SO_4^{2-})의 몰비가 1 : 1.0 이상인 경우에는 상기 염소 이온에 의한 영향이 무시되어 순수한 아나타제(anatase) 결정구조의 이산화티타늄이 합성되게 하는 방법으로 이루어진다.

효 과

<13> 본 발명은 사염화티타늄을 출발물질로 하여 염소(Cl^-)와 황산염(SO_4^{2-})의 몰비를 조절하는 조건 하에서 100℃ 이하의 저온 열처리하여 순수한 아나타제(anatase) 구조, 아나타제/루타일(anatase/rutile) 혼합구조 및 순수한 루타일(rutile) 구조를 가지는 이산화티타늄 광촉매를 합성할 수 있도록 함으로써, 비교적 제조공정이 단축되고, 낮은 온도에서 이산화티타늄을 합성할 수 있어 열처리 비용에 따른 제조비용이 절감되고, 저온 열처리하여 제조되어 동일 무게대비 비표면적이 상대적으로 크므로 페인트 안료, 화장품, 자외선 차단제, 고무의 물성 증감제 등으로 사용될 수 있어 제품의 효용성을 향상시키는 효과가 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<14> 이하, 도면을 참조하여 본 발명에 적용되는 황산염과 염소 비율에 의해 결정구조가 변환되는 이산화티타늄 광촉매의 합성방법에 대하여 상세히 설명한다.

<15> 도1은 본 발명에 적용되는 이산화티타늄 광촉매의 합성공정을 도시한 흐름도이고, 도2는 본 발명에 적용되는 소성전 이산화티타늄의 다양한 결정구조를 XRD로 분석한 스펙트럼의 예시도이고, 도3은 본 발명에 적용되는 소성후 이산화티타늄의 다양한 결정구조를 XRD로 분석한 스펙트럼의 예시도이다.

<16> 본 발명은 사염화티타늄($TiCl_4$)을 출발물질로 하여 수용액 상태에서 가수분해반응에 의해 화학식 1과 같이 티타늄 하이드록사이드(titanium hydroxide)를 제조하고,

화학식 1

<17> $TiCl_4 + 4H_2O \rightarrow Ti(OH)_4 + 4H^+ + 4Cl^-$

<18> 상기 화학식 1에서 제조된 티타늄 하이드록사이드(titanium hydroxide)의 축합반응에 의해 화학식 2와 같이 이산화티탄 수화물이 만들어지고,

화학식 2

<19> $Ti(OH)_4 \rightarrow TiO_2(hydrous) + 2H_2O$

<20> 다음은 유기물 및 수분을 제거하기 위한 단계로서, 400℃ 이하의 온도에서 열처리하여 화학식 3에 의해 아나타제(anatase) 구조, 아나타제/루타일(anatase/rutile) 혼합구조 또는 루타일(rutile) 구조를 갖는 이산화티타늄을 합성한다.

화학식 3

<21> $TiO_2(hydrous) \rightarrow TiO_2$

<22> 본 발명은 100℃ 이하의 저온 열처리 하에서 황산염과 염소의 비율을 조절하여 순수 아나타제(anatase) 구조, 아나타제/루타일(anatase/rutile) 혼합구조, 순수 루타일(rutile) 구조와 같이 다양한 결정구조를 가지는 이산화티타늄을 용이하게 합성하는 것을 요지로 하는 것으로, 본 발명의 일실시예에 의해 구현된 황산염과 염소 비율에 의해 결정구조가 변환되는 이산화티타늄 광촉매의 합성공정을 살펴보면, 다음과 같다.

<23> [제1공정(사염화티타늄과 2차 증류수의 혼합공정)]

<24> 제1공정은 출발물질인 사염화티타늄($TiCl_4$)과 증류수를 혼합하여 0.2~3M 농도를 갖는 사염화티타늄 수용액을 제조하는 공정으로, 본 발명에서는 상기 사염화티타늄($TiCl_4$)과 증류수 교반에 의해 준비된 용액을 "A용액"이라 칭한다.

<25> 상기 출발물질인 사염화티타늄($TiCl_4$)을 약 4℃ 온도의 증류수에 적하시키는데, 이 때 증류수에 사염화티타늄($TiCl_4$)이 균일하게 용해될 수 있도록 자석 젓개를 사용하여 1~2 시간 동안 교반시키는 작업을 수행한다.

<26> 상기 사염화티타늄($TiCl_4$)과 교반되는 물은 2차 증류수를 사용하되, 이 경우 사염화티타늄 수용액의 농도가 0.2~3.0M 정도가 되게 하는데, 이 때 상기 사염화티타늄 수용액의 농도가 3.0M 이상이 되면, 반응이 매우 급격하게 진행되게 때문에 이산화티타늄 결정구조 조절이 어려워져 바람직하지 못한 결과를 초래할 수 있다.

<27> 상기 출발물질로 사용되는 사염화티타늄($TiCl_4$)은 공기 중에서 산소와 격렬하게 반응하고, 대기 중 잔존하는 수분을 흡수하여 가수분해를 일으킬 정도로 대기 중에는 항상 불안전한 상태로 존재하게 되기 때문에 상기의 합성과정은 무산소 조건하에서 수행될 수 있도록 하되, 아르곤(Ar) 또는 질소(N) 가스 분위기 하에서 실험을 수행하도록 한다.

<28> [제2공정(황산염 수용액 제조공정)]

<29> 제2공정은 2차 증류수와 황산염(sulfate salt)의 혼합 및 교반을 통해 생성되는 황산염 수용액을 제조하는 공정으로, 이하 본 발명에서는 상기 황산염 수용액을 "B용액"이라 칭한다.

<30> 상기 2차 증류수에 $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4, K_2SO_4와 같은 황산염을 혼합하여 황산염의 농도가 0.1~1.0M인 황산염 수용액을 제조하는데, 상기 황산염의 농도가 1.0M 이상인 경우에는 제3공정의 이산화티타늄 침전물 제조공정에서 반응이 급격하게 진행되기 때문에 주의하는 것이 바람직하다.

<31> [제3공정(이산화티타늄 침전물 제조공정)]

<32> 제3공정은 제1공정을 통해 제조된 A용액과 제2공정을 통해 제조된 B용액을 혼합 및 교반하여 이산화티타늄 침전물을 제조하는 공정으로, 이산화티타늄 침전물을 합성하기 위해서 사염화티타늄($TiCl_4$)과 증류수의 교반에 의해 준비된 A용액에 황산염과 증류수의 교반에 의해 준비된 B용액을 1 : 0.01~0.5의 부피비율로 혼합되게 피펫을 사용하여 적하시키면서 교반하되, 4℃의 온도에서 1~2 시간 동안 A용액과 B용액의 혼합용액을 교반시키고, 상기 A용액과 B용액의 혼합용액을 무산소 조건인 아르곤(Ar) 및 질소(N) 가스 분위기의 항온조에서 50~100℃의 온도로 가열하면서 12~36 시간 동안 환류시켜 이산화티타늄 침전물을 합성한다.

<33> 상기 이산화티타늄은 산성인 조건 하에서 염소(Cl^-) 이온의 함량이 증가되면, 루타일(rutile) 결정구조가 합성되고, 황산염(SO_4^{2-}) 이온의 함량이 증가되면, 입체장애에 의해서 아나타제(anatase) 결정핵을 형성하는 경향이 있기 때문에 아나타제(anatase) 결정구조가 합성된다.

<34> 상기 사염화티타늄($TiCl_4$)과 증류수의 교반에 의해 준비된 A용액과 황산염과 증류수의 교반에 의해 준비된 B용액을 혼합함에 있어, 염소(Cl^-) 대 황산염(SO_4^{2-})의 몰비가 1 : 0.01 이하인 경우에는 염소(Cl^-) 이온에 의한 영향이 상대적으로 황산염(SO_4^{2-}) 이온에 의한 영향보다 크게 작용되기 때문에 상기 황산염(SO_4^{2-}) 이온에 의한 영향은 무시되어 이러한 조건에서는 순수한 루타일(rutile) 결정구조를 갖는 이산화티타늄이 합성된다.

<35> 상기 염소(Cl^-) 대 황산염(SO_4^{2-})의 몰비가 1 : 0.01초과~1.0 미만인 경우에는 황산염(SO_4^{2-}) 이온에 대한 영향

을 더 이상 무시할 수 없기 때문에 용액속에 존재하는 염소(Cl^-) 이온과 경쟁하게 되고, 이에 따라 이러한 조건에서는 아나타제/루타일(anatase/rutile) 혼합구조를 갖는 이산화티타늄이 합성된다.

<36> 상기 염소(Cl^-) 대 황산염(SO_4^{2-})의 몰비가 1 : 1.0 이상인 경우에는 황산염(SO_4^{2-}) 이온에 의한 영향이 상대적으로 염소(Cl^-) 이온에 의한 영향보다 크게 작용되어 염소(Cl^-) 이온에 의한 영향은 무시되기 때문에 이러한 조건에서는 순수한 아나타제(anatase) 결정구조를 갖는 이산화티타늄이 합성된다.

<37> [제4공정(다양한 구조의 이산화티타늄 광촉매 제조공정)]

<38> 제4공정은 상기 이산화티타늄 침전물에서 용매와 잔존한 유기물을 제거한 후, 다양한 결정구조의 이산화티타늄 광촉매를 제조하는 공정으로, 상기 제3공정에서 얻어진 이산화티타늄 침전물을 감압여과기를 사용하여 용매를 제거하고, 잔존하는 불순물을 제거하기 위해 증류수로 여러 번 세척하고, 다양한 결정구조의 이산화티타늄을 흡습제가 들어 있는 진공 데시게이터에서 하루 동안 보관하여 이산화티타늄에 포함된 수분을 제거한다.

<39> 잔존하는 반응 부생성물 및 미반응 유기물을 제거하고, 결정성을 증가시키기 위해 관형전기로(tube furnace)에서 400℃로 2~5 시간 동안 소성시켜서 다양한 결정구조를 가지는 순수한 이산화티타늄 광촉매를 제조한다.

<40> 아래에서는 본 발명에 적용되는 황산염과 염소 비율에 의해 변환되는 이산화티타늄의 결정구조에 대한 실험예를 살펴보기로 한다.

<41> [실험예 (XRD 측정)]

<42> 실험예는 상기 제1공정~제4공정에 의해 합성된 이산화티타늄 광촉매의 반응조건에 따른 결정구조를 확인하기 위해서 이산화티타늄 광촉매의 XRD(X-ray diffraction)을 측정한 것으로, 아래의 표1은 XRD를 측정하기 위한 XRD 데이터의 측정조건을 나타낸 것이고, 도2 및 도3은 제3공정에서 염소(Cl^-)와 황산염(SO_4^{2-})의 몰비를 달리하여 합성한 이산화티타늄 광촉매의 결정구조를 XRD로 분석한 그래프(스펙트럼)이다.

표 1

<43>

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

<44> 상기 표1에 나타난 기본 측정조건을 가지고 측정한 결과, 본 발명의 제3공정에서 염소(Cl^-)와 황산염(SO_4^{2-})의 몰비를 적절히 조절하면 도2 및 도3에 도시된 바와 같이 100℃ 이하의 저온 열처리 조건 하에서 다양한 결정구조의 이산화티타늄 광촉매를 제조할 수 있게 된다.

<45> 아래의 표2는 도2 및 도3에 도시된 소성전 및 소성후 이산화티타늄의 XRD 측정 결과에 대한 것으로, 염소(Cl^-)와 황산염(SO_4^{2-})의 몰비를 조절하여 합성한 이산화티타늄의 XRD 분석결과로부터 각각의 결정구조 조성을 확인하기 위해 루타일(rutile) 특성 피크와 아나타제(anatase) 특성 피크의 세기를 수치로 정리하여 나타낸 것이다.

표 2

<46>

No.	As-synthesized(소성전)				Calcined(소성후)			
	I_A	I_R	Fraction of ruitle(%)	Fraction of anatase(%)	I_A	I_R	Fraction of ruitle(%)	Fraction of anatase(%)
a	0	1,734	100.0	0.0	0	3,022	100.0	0.0
b	85	1,244	94.8	5.2	340	2,888	91.4	8.6
c	269	1,059	83.1	16.9	663	2,000	79.0	21.0

d	856	598	46.6	53.4	2,695	909	29.7	70.3
e	981	392	33.3	66.7	2,557	502	19.7	80.3
f	1,233	306	23.7	76.3	2,923	359	13.3	86.7
g	1,422	132	10.4	89.6	3,273	108	4.0	96.0
h	1,988	0	0.0	100.0	3,404	0	0.0	100.0
i	2,214	0	0.0	100.0	3,176	0	0.0	100.0

<47> 합성조건에 따른 결정구조의 조성은 아래의 계산식으로부터 구할 수 있다.

<48> [계산식 1]

<49> Fraction of rutile(%) = $\frac{1}{1+0.8(I_A/I_R)} \times 100$

<50> [계산식 2]

<51> Fraction of anatase(%) = 100 - Fraction of rutile

<52> 이산화티타늄은 다양한 결정면을 가지고 있는 세라믹 결정체이고, 상기 계산식 1에서 I_A는 아나타제(anatase) 결정구조 중 101면에서 회절되는 피크의 세기를 나타내며, I_R은 루타일(rutile) 결정구조를 110면에서 회절되는 피크의 세기를 나타내는 것이고, 표2의 결과로부터 본 발명의 제3공정에서 염소(Cl^-)와 황산염(SO_4^{2-})의 몰비를 적절히 조절하면, 다양한 구조의 이산화티타늄을 제조할 수 있으며, 그 조성도 정밀하게 조성할 수 있음을 알 수 있다.

도면의 간단한 설명

<53> 도1은 본 발명에 적용되는 이산화티타늄 광촉매의 합성공정을 도시한 흐름도

<54> 도2는 본 발명에 적용되는 소성전 이산화티타늄의 다양한 결정구조를 XRD로 분석한 스펙트럼의 예시도

<55> 도3은 본 발명에 적용되는 소성후 이산화티타늄의 다양한 결정구조를 XRD로 분석한 스펙트럼의 예시도

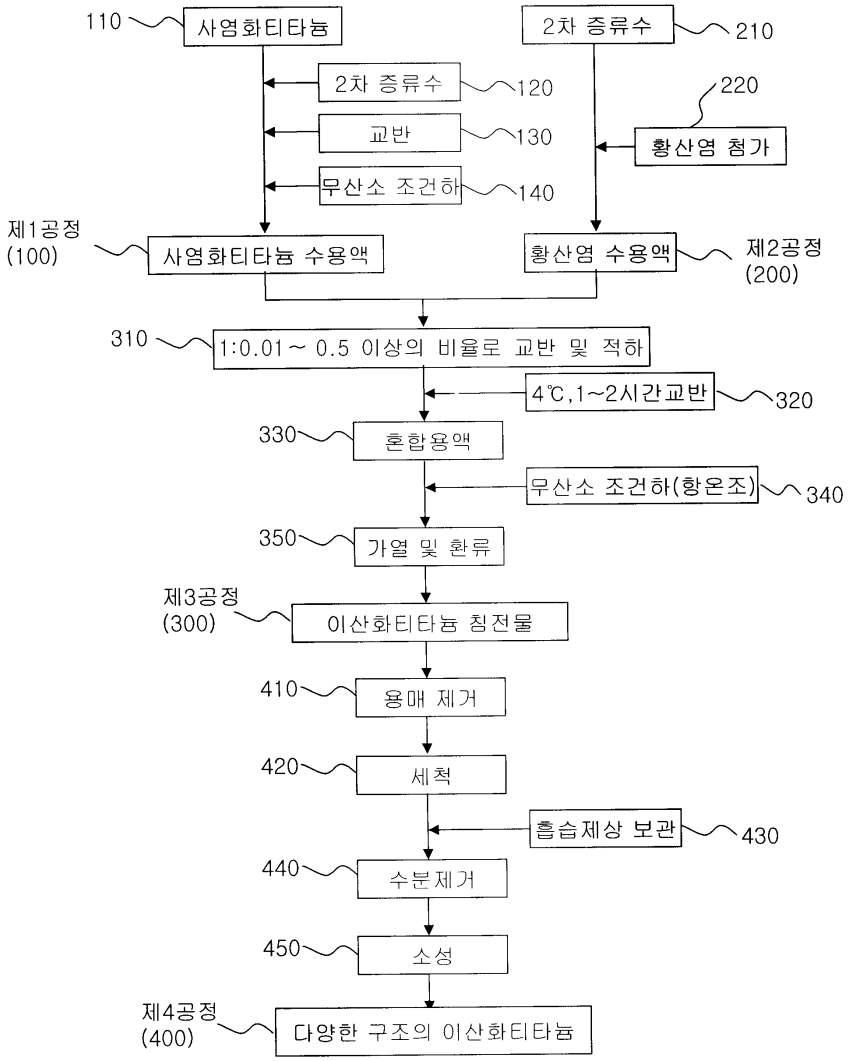
<56> *도면의 주요부분에 대한 부호설명*

<57> 100. 제1공정 200. 제2공정

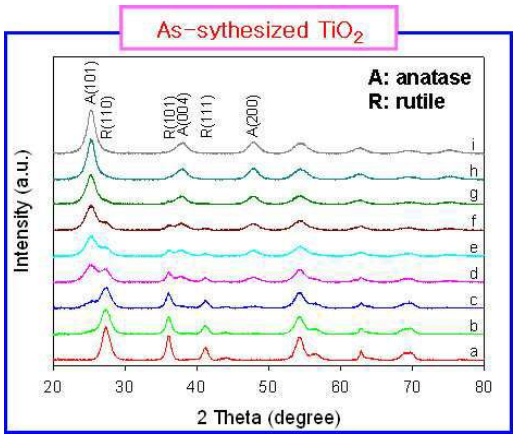
<58> 300. 제3공정 400. 제4공정

도면

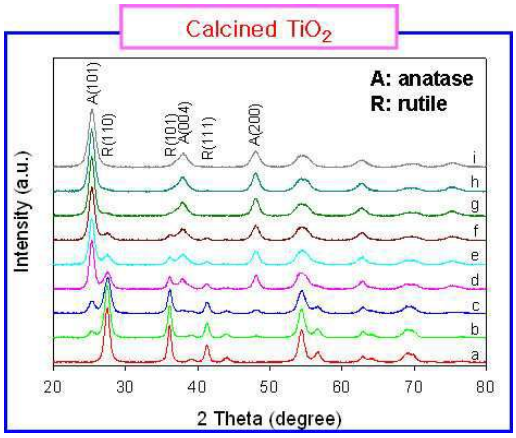
도면1


110
사염화티타늄
2차 증류수
210
2차 증류수
120
220
교반
130
황산염 첨가
무산소 조건하
140
제1공정
(100)
사염화티타늄 수용액
황산염 수용액
제2공정
(200)
310
1:0.01 ~ 0.5 이상의 비율로 교반 및 적하
4℃,1~2시간교반
320
330
혼합용액
무산소 조건하(항온조)
340
350
가열 및 환류
제3공정
(300)
이산화티타늄 침전물
410
용매 제거
420
세척
흡습제상 보관
430
440
수분제거
450
소성
제4공정
(400)
다양한 구조의 이산화티타늄

도면2


As-sythesized TiO2
A: anatase
R: rutile
A(101)
R(110)
R(101)
A(004)
R(111)
A(200)
Intensity (a.u.)
2 Theta (degree)
20
30
40
50
60
70
80
i
h
g
f
e
d
c
b
a

도면3


Calcined TiO2
A: anatase
R: rutile
A(101)
R(110)
R(101)
A(004)
R(111)
A(200)
Intensity (a.u.)
2 Theta (degree)
20
30
40
50
60
70
80
i
h
g
f
e
d
c
b
a