

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0110475 (43) 공개일자 2014년09월17일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C01G 23/047 (2006.01) B82B 1/00 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)	(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)	
(21) 출원번호 10-2013-0024868	(72) 발명자 박수진 대전 유성구 대덕대로 617, 102동 301호 (도룡동, 로텐하우스아파트)	
(22) 출원일자 2013년03월08일 심사청구일자 2013년03월08일	이슬이 인천 계양구 계산시장길 7-12, A-402 (계산동, 행복아파트) 이동수 충북 청주시 상당구 충청대로 149, 5동 606호 (울량동, 럭키아파트)	
	(74) 대리인 이은철	

전체 청구항 수 : 총 5 항

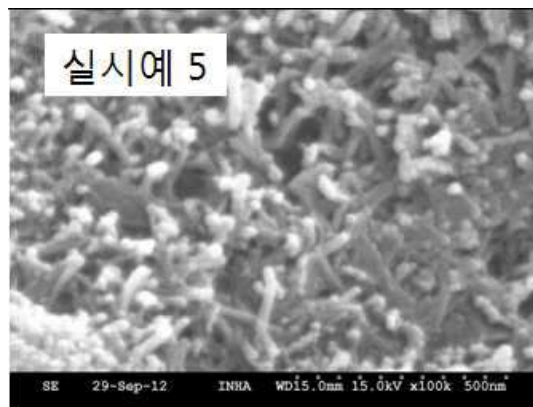
(54) 발명의 명칭 이산화티타늄 나노튜브의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 이산화티타늄 나노튜브의 제조방법에 관한 것이다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 이산화티타늄의 비표면적과 기공부피를 크게 증가시킴으로써 이산화티타늄 나노튜브의 광촉매 특성이 향상되는 효과가 있으며, 기존의 이산화티타늄에 비해 향상된 광촉매 특성으로 인해 대기 및 수질정화, 탈취, 항균을 위한 친환경 소재 등 여러 분야에서 응용이 가능하고 부가가치를 창출할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012000550006

부처명 환경부

연구사업명 토양·지하수오염방지기술개발사업

연구과제명 메조스핀지 광전극 기반 지하수내 난분해성 유기오염원 고도산화처리기술

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2013.04.01 ~ 2014.03.31

특허청구의 범위

청구항 1

- (1) 이산화티타늄 분말을 알칼리 용액에 용해시키는 제1단계;
- (2) 100 내지 450 ℃에서 이산화티타늄 나노튜브를 1 내지 10 시간 동안 수열합성하는 제2단계;
- (3) 산 용액으로 세척하고 수세하여 pH를 6 내지 7로 조절하는 제3단계;
- (4) 70 내지 90 ℃에서 20 내지 28 시간 동안 건조시키는 제4단계; 를 포함하는 이산화티타늄 나노튜브의 제조 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 제1단계에서 알칼리 용액은 NaOH, KOH, LiOH, Na₂CO₃, K₂CO₃ 및 Li₂CO₃를 포함하는 군에서 선택된 1종 이상을 혼합한 것으로 농도가 3 내지 10 M인 것을 특징으로 하는 이산화티타늄 나노튜브의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 제3단계에서 산 용액은 HCl, HNO₃, H₂SO₄ 및 H₃PO₄를 포함하는 군에서 선택된 1종 이상을 혼합한 것으로 농도가 0.1 내지 10 M인 것을 특징으로 하는 이산화티타늄 나노튜브의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 이산화티타늄 나노튜브.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 이산화티타늄 나노튜브는 비표면적이 100 내지 500 m²/g, 기공부피가 0.2 내지 1.5 cm³/g, 메틸렌블루 제거율이 50 내지 99 %인 것을 특징으로 하는 이산화티타늄 나노튜브.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 이산화티타늄 나노튜브의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 환경규제의 강화와 고유가의 장기화 추세로 친환경 소재와 신에너지 소재에 대한 관심이 집중되고 있다.

[0003] 이산화티타늄은 화학적으로 안정하고 활성이 크며 기계적 성질이 양호하여 안료나 고분자 충전제, 화장품 첨가제, 광촉매, 촉매 담체 등 다양한 용도로 사용되고 있고, 광촉매로서 이산화티타늄은 그 활용에 있어서 많은 연

구가 진행되고 있다. 대기 및 수질정화, 탈취, 항균을 위한 친환경 소재로 각광받고 있으며, 광촉매 이산화티타늄은 공장의 폐수처리 및 대기정화와 같은 대규모 공공사업에서부터 방향성 유기물인 악취나 담배연기의 제거 등 개인 생활에 이르기까지 다양하게 응용되고 있다.

[0004] 이와 같은 응용분야에 사용되는 이산화티타늄 분말은 아나타제와 루타일 상을 가지는 분말로서, 태양광을 통해 분말의 표면에 OH 와 O^{2-} 를 생성함으로써 분해 특성을 가지게 된다. 이러한 표면 반응을 광촉매 반응이라 하며 그 효율성을 향상시키기 위한 많은 연구들이 진행되고 있다.

[0005] 비표면적을 크게 하여 광촉매 특성을 향상시키기 위해 이산화티타늄 입자를 여러 가지 모양의 다공성 입자로 변화시켜 비표면적을 크게 하는 방법, 결정성 이산화티타늄 입자를 열처리 과정을 거치지 않고 비교적 낮은 온도에서 합성함으로써 큰 비표면적을 갖는 분말을 제조하는 방법 등이 발표되었고, 특허문헌으로는 대한민국 공개특허 제10-2009-0080776호(이산화티탄 나노튜브의 제조방법, 이산화티탄 나노튜브, 이를 이용한 광전기화학전지 및 상기 광전기화학전지를 이용한 수소 생산방법), 대한민국 등록특허 제10-0471688호(주형 합성법을 이용한 나노구조화된 튜브형의 이산화티타늄 광촉매의 제조방법 및 이에 의해 제조된 이산화티타늄 광촉매의 용도) 등이 있다.

[0006] 그러나, 주형 합성법에 의한 제조방법의 경우, 주형으로 알루미늄이나 맴브레인을 이용하면 주형 합성 후에 그 제거가 쉽지 않고 폴리카보네이트 맴브레인을 이용하면 그 제거가 용이하나 주형으로 사용된 맴브레인이 너무 낮은 온도에서 산화되어 이산화티타늄 층이 단단하게 굳기 전에 맴브레인이 먼저 제거되는 단점이 있다.

[0007] 또한, 상기와 같은 종래기술은 여전히 결정성이 떨어지고 비표면적 또한 크게 향상되지 못한 단점을 가지고 있다. 이산화티타늄 나노튜브는 비표면적이 클 뿐만 아니라, 일방향성 구조를 응용한 신에너지 소재로서 가능성이 높다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은, 이산화티타늄 분말을 기반으로 높은 비표면적과 기공부피를 부여함으로써 향상된 광촉매 특성을 나타내는 이산화티타늄 나노튜브를 제조함에 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (1) 이산화티타늄 분말을 알칼리 용액에 용해시키는 제1단계; (2) 100 내지 450 °C에서 이산화티타늄 나노튜브를 1 내지 10 시간 동안 수열합성하는 제2단계; (3) 산 용액으로 세척하고 수세하여 pH를 6 내지 7로 조절하는 제3단계; (4) 70 내지 90 °C에서 20 내지 28 시간 동안 건조시키는 제4단계; 를 포함하는 이산화티타늄 나노튜브의 제조방법을 제공한다.

[0010] 상기 제1단계에서 알칼리 용액은 NaOH , KOH , LiOH , Na_2CO_3 , K_2CO_3 및 Li_2CO_3 를 포함하는 군에서 선택된 1종 이상을 혼합한 것으로 농도가 3 내지 10 M인 것을 특징으로 한다.

[0011] 상기 제3단계에서 산 용액은 HCl , HNO_3 , H_2SO_4 및 H_3PO_4 를 포함하는 군에서 선택된 1종 이상을 혼합한 것으로 농도가 0.1 내지 10 M인 것을 특징으로 한다.

[0012] 또한, 본 발명은 상기와 같은 방법으로 제조된 이산화티타늄 나노튜브를 제공한다.

[0013] 상기 제조된 이산화티타늄 나노튜브는 비표면적이 100 내지 500 m^2/g , 기공부피가 0.2 내지 1.5 cm^3/g , 메틸렌 블루 제거율이 50 내지 99 %인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0014] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 이산화티타늄의 비표면적과 기공부피를 크게 증가시킴으로써 이산화티타늄 나노튜브의 광촉매 특성이 향상되고, 산 용액의 종류와 농도를 조절함으로써 이방성, 재현성, 균일성이 우수한 효과가 있다.

[0015] 또한, 기존의 이산화티타늄에 비해 향상된 광촉매 특성으로 인해 대기 및 수질정화, 탈취, 항균을 위한 친환경 소재 등 여러 분야에서 응용이 가능하고 부가가치를 창출할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 본 발명에 따른 이산화티타늄 나노튜브의 SEM 사진이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 이산화티타늄 나노튜브의 메틸렌블루 분해 정도를 나타내는 UV 스펙트럼 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0018] 본 발명은 (1) 이산화티타늄 분말을 알칼리 용액에 용해시키는 제1단계; (2) 100 내지 450 °C에서 이산화티타늄 나노튜브를 1 내지 10 시간 동안 수열합성하는 제2단계; (3) 산 용액으로 세척하고 수세하여 pH를 6 내지 7로 조절하는 제3단계; (4) 70 내지 90 °C에서 20 내지 28 시간 동안 건조시키는 제4단계; 를 포함하는 이산화티타늄 나노튜브의 제조방법을 제공한다.
- [0019] 상기 제1단계에서 이산화티타늄 분말은 알칼리 용액에 7 내지 14 %(w/v), 바람직하게는 9 내지 12 %(w/v)로 용해시키는 것이 최적의 효과를 나타낸다. 상기 범위를 벗어날 경우 이산화티타늄 나노튜브의 합성 효율이 낮아지는 문제가 있으므로 이산화티타늄 분말을 알칼리 용액에 7 내지 14 %(w/v)로 용해시켜야 한다.
- [0020] 상기 제1단계에서 알칼리 용액은 NaOH, KOH, LiOH, Na₂CO₃, K₂CO₃ 및 Li₂CO₃를 포함하는 군에서 선택된 1종 이상을 혼합한 것이 바람직하며, NaOH 또는 KOH 수용액인 것이 최적의 효과를 나타낸다.
- [0021] 또한, 알칼리 용액의 농도는 3 내지 10 M인 것이 바람직하며, 4 내지 6 M인 것이 최적의 효과를 나타낸다. 알칼리 용액의 농도가 3 M미만이거나 10 M을 초과할 경우 이산화티타늄 나노튜브의 합성 효율이 떨어지며, 이산화티타늄은 알칼리와 화학적 반응을 하지 않으므로 알칼리 상태에서 수열합성을 함으로써 안정적인 이산화티타늄 나노튜브의 합성이 가능하다.
- [0022] 상기 제2단계에서 수열합성은 120 내지 210 °C에서 1 내지 10 시간 동안 하는 것이 바람직하다. 100 °C 미만의 온도에서 수열합성을 하는 경우 원활한 이산화티타늄 나노튜브의 합성이 어려우며, 450 °C를 초과하는 온도에서 수열합성을 하는 경우 이산화티타늄 나노튜브의 형상이 변할 수 있으므로 100 내지 450 °C, 바람직하게는 120 내지 210 °C에서 수열합성을 하여야 한다. 또한, 수열합성하는 시간이 상기 범위를 벗어날 경우 이산화티타늄 나노튜브의 합성 효율과 형상에 부정적인 영향을 미칠 우려가 있다.
- [0023] 상기 제3단계에서 산 용액은 HCl, HNO₃, H₂SO₄ 및 H₃PO₄를 포함하는 군에서 선택된 1종 이상을 혼합한 것이 바람직하며, 농도는 0.1 내지 10 M, 바람직하게는 2 내지 3 M인 것이 최적의 효과를 나타낸다.
- [0024] 산 용액으로 세척하고 수세하여 pH를 6 내지 7로 조절하여야 우수한 광촉매 효과를 얻을 수 있으며, 산 처리하여 Na⁺, K⁺ 이온과 같은 알칼리 성분을 제거하고 건조시켜야 이산화티타늄 나노튜브의 광촉매 특성에 있어 효율을 높일 수 있다.
- [0025] 또한, 본 발명은 상기와 같은 방법으로 제조된 이산화티타늄 나노튜브를 제공한다.
- [0026] 상기 제조된 이산화티타늄 나노튜브는 비표면적이 100 내지 500 m²/g, 기공부피가 0.2 내지 1.5 cm³/g, 메틸렌블루 제거율이 50 내지 99 %인 것을 특징으로 하며, 상기 이산화티타늄 나노튜브는 대기 또는 수질의 정화 처리에 이용될 수 있다.
- [0027] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.
- [0028] **실시예 1.**
- [0029] 이산화티타늄 분말(P25, Degussa AG, Germany)을 출발물질로 하여 알칼리 처리와 수열합성법을 통해 이산화티타늄 나노튜브를 합성하였다.
- [0030] P25 5 g을 5 M NaOH 수용액 50 ml에 첨가하여 3 시간 동안 교반한 후, Teflon 용기에 넣고 오토클레이브 내에서 120 °C에서 5 시간 동안 수열합성하였다.
- [0031] 이렇게 얻은 물질을 3 M HCl : H₃PO₄ (9:1) 용액을 이용하여 알칼리 성분을 제거하기 위해 pH 7 이하의 약산성이

될 때까지 세척한 후, 수차례 증류수를 이용하여 세척하였다.

[0032] 이후 여과장치로 걸러준 후, 80 °C의 오븐에서 24 시간 동안 건조시켜 이산화티타늄 나노튜브 분말을 제조하였다.

[0033] **실시예 2.**

[0034] 상기 실시예 1.과 동일한 방법으로 제조하되, 수열합성 조건을 5 M KOH + LiOH (9:1)로 하여 오토클레이브 내에서 120 °C에서 3 시간 동안 수열합성을 한 후, 1 M HNO₃로 산 처리하여 이산화티타늄 나노튜브를 제조하였다.

[0035] **실시예 3.**

[0036] 상기 실시예 1.과 동일한 방법으로 제조하되, 수열합성 조건을 5 M NaOH로 하여 오토클레이브 내에서 150 °C에서 5 시간 동안 수열합성을 한 후, 2 M HCl : H₂SO₄ (5:5)로 산 처리하여 이산화티타늄 나노튜브를 제조하였다.

[0037] **실시예 4.**

[0038] 상기 실시예 1.과 동일한 방법으로 제조하되, 수열합성 조건을 5 M KOH로 하여 오토클레이브 내에서 150 °C에서 5 시간 동안 수열합성을 한 후, 5 M H₂SO₄로 산 처리하여 이산화티타늄 나노튜브를 제조하였다.

[0039] **실시예 5.**

[0040] 상기 실시예 1.과 동일한 방법으로 제조하되, 수열합성 조건을 5 M NaOH로 하여 오토클레이브 내에서 180 °C에서 5 시간 동안 수열합성을 한 후, 3 M HCl로 산 처리하여 이산화티타늄 나노튜브를 제조하였다.

[0041] **실시예 6.**

[0042] 상기 실시예 1.과 동일한 방법으로 제조하되, 수열합성 조건을 5 M KOH + LiOH (9:1)로 하여 오토클레이브 내에서 180 °C에서 5 시간 동안 수열합성을 한 후, 5 M HNO₃ : HNO₃ (9:1)로 산 처리하여 이산화티타늄 나노튜브를 제조하였다.

[0043] **실시예 7.**

[0044] 상기 실시예 1.과 동일한 방법으로 제조하되, 수열합성 조건을 5 M NaOH로 하여 오토클레이브 내에서 210 °C에서 5 시간 동안 수열합성을 한 후, 3 M H₂SO₄로 산 처리하여 이산화티타늄 나노튜브를 제조하였다.

[0045] **실시예 8.**

[0046] 상기 실시예 1.과 동일한 방법으로 제조하되, 수열합성 조건을 5 M KOH로 하여 오토클레이브 내에서 210 °C에서 7 시간 동안 수열합성을 한 후, 3 M HNO₃로 산 처리하여 이산화티타늄 나노튜브를 제조하였다.

[0047] **비교예 1.**

[0048] 이산화티타늄 분말(P25, Degussa, Germany)을 출발물질로 하여 알칼리 처리와 수열합성법을 통해 이산화티타늄 나노튜브를 합성하였다.

[0049] P25 5 g을 5 M NaOH 수용액 50 ml에 첨가하여 3 시간 동안 교반한 후, Teflon 용기에 넣고 오토클레이브 내에서 50 °C에서 5 시간 동안 수열합성하였다.

[0050] 이렇게 얻은 물질을 12 M HCl 용액을 이용하여 알칼리 성분을 제거하기 위해 pH 7 이하의 약산성이 될 때까지 세척한 후, 수차례 증류수를 이용하여 세척하였다.

[0051] 이후 여과장치로 걸러준 후, 80 °C의 오븐에서 24 시간 동안 건조시켜 이산화티타늄 나노튜브를 제조하였다.

[0052] **비교예 2.**

[0053] 상기 비교예 1.과 동일한 방법으로 제조하되, 수열합성 조건을 5 M KOH로 하여 오토클레이브 내에서 50 °C에서 5 시간 동안 수열합성을 한 후, 12 M H₃PO₄로 산 처리하여 이산화티타늄 나노튜브를 제조하였다.

[0054] **비교예 3.**

[0055] 상기 비교예 1.과 동일한 방법으로 제조하되, 수열합성 조건을 5 M NaOH로 하여 오토클레이브 내에서 500 °C에

서 5 시간 동안 수열합성을 한 후, 15 M HCl로 산 처리하여 이산화티타늄 나노튜브를 제조하였다.

비교예 4.

상기 비교예 1.과 동일한 방법으로 제조되되, 수열합성 조건을 5 M KOH로 하여 오토클레이브 내에서 500 °C에서 5 시간 동안 수열합성을 한 후, 15 M HNO₃로 산 처리하여 이산화티타늄 나노튜브를 제조하였다.

[표 1] 이산화티타늄 나노튜브의 제조조건

샘플명	출발 물질	출발 물질 양 (g)	수열합성 조건	합성 온도 (°C)	합성 시간 (h)	산 처리 조건 및 농도 (부피비)
실시예 1	P25	5	5 M NaOH	120	5	3 M HCl : H ₃ PO ₄ (9:1)
실시예 2	P25	5	5 M KOH + LiOH (9:1)	120	3	1 M HNO ₃
실시예 3	P25	5	5 M NaOH	150	5	2 M HCl : H ₂ SO ₄ (5:5)
실시예 4	P25	5	5 M KOH	150	5	5 M H ₂ SO ₄
실시예 5	P25	5	5 M NaOH	180	5	3 M HCl
실시예 6	P25	5	5 M KOH + LiOH (9:1)	180	5	5 M HNO ₃ : HNO ₃ (9:1)
실시예 7	P25	5	5 M NaOH	210	5	3 M H ₂ SO ₄
실시예 8	P25	5	5 M KOH	210	7	3 M HNO ₃
비교예 1	P25	5	5 M NaOH	50	5	12 M HCl
비교예 2	P25	5	5 M KOH	50	5	12 M H ₃ PO ₄
비교예 3	P25	5	5 M NaOH	500	5	15 M HCl
비교예 4	P25	5	5 M KOH	500	5	15 M HNO ₃

측정예 1. 이산화티타늄 나노튜브의 표면

본 발명에 따른 이산화티타늄 나노튜브의 표면을 주사전자현미경을 통해 관찰하였다.

측정예 2. 이산화티타늄 나노튜브의 기공구조 특성

본 발명에 따른 이산화티타늄 나노튜브의 기공구조 특성을 77 K 액체 질소 분위기 하에서 시료 약 0.1 g을 채취하여 질소 기체를 흡착질로 하여 흡착량을 측정하여 관찰하였다.

시료의 전처리에는 200 °C에서 시료내 잔류 압력이 10⁻³ torr 이하가 될 때까지 약 12 시간 동안 탈기시키고, 질소 등온흡착시험 후에는 P/P₀(P: 부분압력; P₀: 포화 증기압)이 약 0.05에서 0.25까지 범위의 흡착량에 대해서 BET 파라미터 변환 후 직선의 기울기를 이용하여 BET 비표면적을 구하였다.

또한, 전체 기공부피는 P/P₀가 0.99인 점에서 흡착된 양을 기초로 하여 구하였다.

측정예 3. 이산화티타늄 나노튜브의 광촉매 특성

본 발명에 따른 이산화티타늄 나노튜브의 광촉매 특성을 UV-Vis를 통해 메틸렌블루의 제거 효과를 측정하여 관찰하였다.

[0067] 각 시료를 10 ppm 메틸렌블루 용액에 투입하여 UV를 조사하여 UV-Vis를 통해 흡수과장을 측정하였다.

[0068]
$$\text{메틸렌블루 제거율}(\%) = \frac{1 - C_a}{C_0} \times 100 \quad \left(\begin{array}{l} C_0: \text{메틸렌블루 초기 농도} \\ C_a: \text{메틸렌블루 나중 농도} \end{array} \right)$$

[0069] 메틸렌블루(Aldrich) 1 ml를 1000 ml 비커에 넣고 증류수로 채워 10 ppm 메틸렌블루 수용액을 제조하였다. 제조한 수용액은 알루미늄 호일로 감싸 빛을 차단시켜 보관하였다.

[0070] 10 ppm 메틸렌블루 수용액을 UV cell에 넣고 UV spectrum을 얻은 후, 알루미늄 호일로 감싼 바이알병에 10 mg 이산화티타늄 나노튜브와 10 ppm 메틸렌블루 50 ml를 넣고 30 분간 교반하여 용액을 UV cell에 넣고 UV spectrum을 얻었다. 이후, 용액이 담겨 있는 바이알병의 알루미늄 호일을 벗긴 다음, 암실에서 UV lamp를 켜고 교반시키며 60 분 동안 UV를 조사하여 반응시켰다. UV 조사 시간 10, 30, 60 분에 용액 2 ml를 취하여 UV cell에 넣고 UV spectrum을 얻었다.

[표 2] 이산화티타늄 나노튜브의 비표면적, 기공부피 및 메틸렌블루 제거율

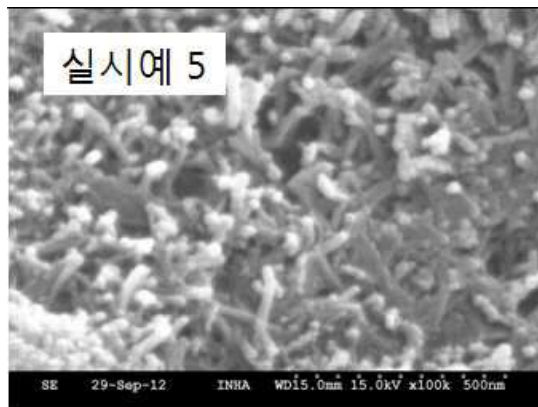
샘플명	비표면적 (m ² g ⁻¹)	기공부피 (cm ³ g ⁻¹)	메틸렌블루 제거율 (%)
실시예 1	355	0.75	56
실시예 2	320	0.55	51
실시예 3	371	1.01	82
실시예 4	350	0.87	75
실시예 5	366	1.19	99
실시예 6	340	1.01	92
실시예 7	337	1.13	73
실시예 8	313	1.08	69
비교예 1	50	0.15	32
비교예 2	47	0.12	28
비교예 3	62	0.21	41
비교예 4	58	0.18	37

[0071]

[0072] 이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시태양일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2

