

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2011-0129581 (43) 공개일자 2011년12월02일
(51) Int. Cl. <i>C01G 23/053</i> (2006.01) <i>C01B 37/00</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2010-0049040 (22) 출원일자 2010년05월26일 심사청구일자 2010년05월26일	(71) 출원인 서강대학교산학협력단 서울 마포구 신수동 1-1 서강대학교 (72) 발명자 윤경병 서울특별시 종로구 평창동 345-123번지 김현성 경기도 안양시 만안구 석수동 우방아파트 101동 1304호 홍면표 서울특별시 마포구 신수동 89-61번지 403호 (74) 대리인 특허법인엠에이피에스	

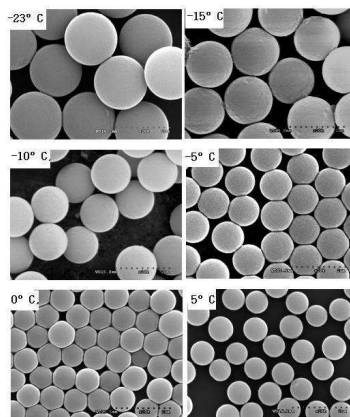
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 이산화티타늄 입자의 신규 제조방법 및 이에 의한 이산화티타늄 입자

(57) 요약

본원은 이산화티타늄 입자의 신규 제조방법 및 상기 방법에 의해 제조되는 이산화티타늄 입자에 관한 것으로서, 구체적으로, 실온 이하의 온도에서의 반응에 의하여 균일한 입자 크기를 가지는 이산화티타늄 입자를 제조할 수 있으며 또한 이산화티타늄 입자의 크기를 용이하게 조절할 수 있는 이산화티타늄 입자의 신규 제조방법 및 상기 방법에 의해 제조되는 균일한 크기를 가지는 이산화티타늄 입자에 관한 것이다.

대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2009-0093879

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기술개발사업-기초원천기술개발사업

연구과제명 인공광합성 구현과 실용화를 위한 기초과학 확보 및 원천기술 개발

기여율 1/1

주관기관 서강대학교산학협력단

연구기간 2009.09.30 ~ 2019.09.30

특허청구의 범위

청구항 1

하기를 포함하는, 이산화티타늄 입자의 제조방법:

티타늄-함유 전구체 및 알코올을 함유하는 제 1 용액을 실온 이하의 온도로 냉각시키는 단계;

구조 지향제, 알코올 및 물을 함유하는 제 2 용액을 실온 이하의 온도로 냉각시키는 단계; 및

상기 냉각된 제 1 용액 및 제 2 용액을 실온 이하의 온도에서 혼합하여 반응시킴으로써 이산화티타늄 입자를 형성하는 단계.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 형성되는 이산화티타늄 입자가 균일한 크기를 가지는 것인, 이산화티타늄 입자의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 형성되는 이산화티타늄 입자의 형태가 구형인, 이산화티타늄 입자의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 형성되는 이산화티타늄 입자가 메조기공(mesopore)을 가지는 것인, 이산화티타늄 입자의 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 메조기공(mesopore)의 크기가 1 nm 내지 100 nm인, 이산화티타늄 입자의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 형성되는 이산화티타늄 입자의 크기는 100 nm 이상인, 이산화티타늄 입자의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 형성되는 이산화티타늄 입자의 크기는 1 μ m 이상인, 이산화티타늄 입자의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 형성되는 이산화티타늄 입자의 크기는, 상기 제 1 용액의 냉각 온도, 상기 제 2 용액의 냉각 온도 및 상기 반응 온도 중 하나 이상에 의하여 조절되는 것인, 이산화티타늄 입자의 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

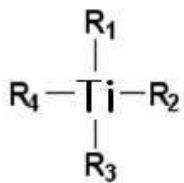
상기 형성되는 이산화티타늄 입자의 크기는 상기 티타늄-함유 전구체와 상기 알코올의 비율에 의하여 조절되는 것인, 이산화티타늄 입자의 제조방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 티타늄-함유 전구체는 티타늄 산화물, 티타늄염, 또는 하기 화학식 1로 표시되는 티타늄 화합물을 포함하는 것인, 이산화티타늄 입자의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에 있어서, R₁ 내지 R₄는 서로 독립적으로 각각 수소, -OH, 할로젠족 원소, C₁ 내지 C₂₂의 알킬기 또는 알콕시기, 아르알킬 또는 아릴기를 나타내고, R₁ 내지 R₄는 하나 이상의 산소, 질소, 황 또는 금속원자를 포함할 수 있음.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 티타늄-함유 전구체는 티타늄 산화물, 티타늄의 알콕사이드(alkoxide), 티타늄염 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인, 이산화티타늄 입자의 제조방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

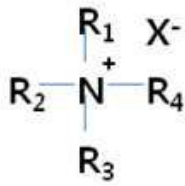
상기 알코올은 탄소수 1 내지 6을 가지는 것인, 이산화티타늄 입자의 제조방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 구조 지향제는 알킬아민, 알칸올아민, 알콕시아민, 하기 화학식 2로 표시되는 암모늄염, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 이산화티타늄 입자의 제조방법:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, R_1 내지 R_4 는 각각 서로 독립적으로 수소, 할로겐족 원소, C_1 내지 C_{22} 의 알킬기 또는 알콕시기, 아르알킬 또는 아릴기를 나타내고, R_1 내지 R_4 는 하나 이상의 산소, 질소, 황 또는 금속원자를 포함할 수 있으며;

X^- 는 짝음이온을 나타냄.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 알킬아민은 1차 알킬아민, 2차 알킬아민 또는 3차 알킬아민을 포함하며, 상기 알칸올아민은 1차 알칸올아민, 2차 알칸올아민 또는 3차 알칸올아민을 포함하며, 상기 알콕시아민은 1차 알콕시아민, 2차 알콕시아민 또는 3차 알콕시아민을 포함하며, 상기 알킬아민, 상기 알칸올아민 및 상기 알콕시아민 각각에 포함된 알킬 또는 알킬렌은 탄소수 1 내지 20을 가지는 선형 또는 분지형 알킬 또는 알킬렌인, 이산화티타늄 입자의 제조방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

상기 실온 이하의 온도에서 반응시킨 상기 제 1 용액 및 상기 제 2 용액의 혼합 용액을 실온으로 회복시킨 후 여과하여 이산화티타늄 입자를 수득하는 것을 추가 포함하는, 이산화티타늄 입자의 제조방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 수득된 이산화티타늄 입자를 수열반응시키거나 또는 소성(calcination)함으로써 결정화하는 것을 추가 포함하는, 이산화티타늄 입자의 제조방법.

청구항 17

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항의 제조방법에 의하여 제조되어 균일한 크기를 가지는 이산화티타늄 입자.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

상기 이산화티타늄 입자가 구형의 모양을 가지는 것인, 이산화티타늄 입자.

청구항 19

제 17 항에 있어서,

상기 이산화티타늄 입자의 크기는 100 nm 이상인, 이산화티타늄 입자.

청구항 20

제 17 항에 있어서,

상기 이산화티타늄 입자의 크기는 1 μm 이상인, 이산화티타늄 입자.

청구항 21

제 17 항에 있어서,

상기 이산화티타늄 입자는 메조기공(mesopore)을 가지는 것인, 이산화티타늄 입자.

청구항 22

제 21 항에 있어서,

상기 메조기공(mesopore)의 크기가 1 nm 내지 100 nm인, 이산화티타늄 입자.

명 세 서

기술 분야

[0001] 본원은 이산화티타늄 입자의 신규 제조방법 및 상기 방법에 의해 제조되는 이산화티타늄 입자에 관한 것으로서, 구체적으로, 균일한 크기를 가지는 이산화티타늄 입자를 제조할 수 있으며 또한 이산화티타늄 입자의 크기를 용이하게 조절할 수 있는 이산화티타늄 입자의 신규 제조방법 및 상기 방법에 의해 제조되는 균일한 크기를 가지는 이산화티타늄 입자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 이산화티타늄(TiO_2) 또는 이산화티타늄 입자는 전자기적, 촉매적, 전기화학적, 광화학적 특성으로 인해 안료 외에 촉매, 광촉매, 가스 센서, 광전도체, 태양전지, 화장품, 피복재 등 폭넓은 분야에 응용이 가능하며 이에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다.

[0003] 예를 들어, 이산화티타늄은 산소에 대한 적당한 결합 강도를 지니고 산 저항성이 우수하여 산화 환원 촉매 또는 담체로서 사용된다. 또한 이산화티타늄 자체가 높은 UV 차단 성질을 지니고 따라서 화장품 물질 또는 플라스틱 표면 코팅제에 사용된다. 더욱이 높은 굴절 인덱스에 의해 이산화티타늄은 광반사를 방지하는 반사방지 코팅 물질에 사용된다. 또한 이산화티타늄은 항균제, 오염방지제 및 초친수성 코팅에 부가적으로 적용된다.

[0004] 또한, 이산화티타늄은 높은 밴드갭(bandgap)을 지니고 있어 최근 광촉매 또는 소위 광 에너지를 전기 에너지로 전환할 수 있는 광전자 전환 물질로서 적당하게 사용된다. 이의 사용은, 예를 들어, 고휘 전해질, 수소 저장 물질 및 리튬 배터리와 같은 2차 전지의 수소이온 전도성 물질로 적용되었다.

[0005] 이산화티타늄은 아나타제형(Anatase), 루틸형(Rutile), 부르크아이트형(Brookite) 등의 3가지 결정구조가 알려져 있으며 상기 아나타제형 결정이 광촉매 활성이 가장 뛰어난 것으로 보고되어 있다. 또한 입자의 크기가 작고 응집 상태가 잘 제어되어 비표면적이 넓을수록 광촉매 활성이 뛰어나다.

[0006] 따라서, 보다 단순한 공정으로 균일한 크기를 가지는 이산화티타늄 입자를 대량으로 제조할 수 있고 또한 이산화티타늄 입자의 크기를 용이하게 조절할 수 있다면, 광촉매를 비롯한 여러 응용분야에 경제적인 파급효과가 있을 것으로 전망된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본원은, 균일한 크기를 가지는 이산화티타늄 입자를 대량으로 제조할 수 있고 또한 이산화티타늄 입자의 크기를 용이하게 조절할 수 있는 이산화티타늄 입자의 신규 제조방법 및 상기 방법으로 제조되는 균일한 크기를 가지는 이산화티타늄 입자를 제공하고자 한다.
- [0008] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본원의 일 측면은, 티타늄-함유 전구체 및 알코올을 함유하는 제 1 용액을 실온 이하의 온도로 냉각시키는 단계; 구조 지향제, 알코올 및 물을 함유하는 제 2 용액을 실온 이하의 온도로 냉각시키는 단계; 및 상기 냉각된 제 1 용액 및 제 2 용액을 실온 이하의 온도에서 혼합하여 반응시킴으로써 이산화티타늄 입자를 형성하는 단계:를 포함하는, 이산화티타늄 입자의 제조방법을 제공한다.
- [0010] 본원의 다른 측면은, 상기 제조방법에 의하여 제조되어 균일한 크기를 가지는 이산화티타늄 입자를 제공한다.

발명의 효과

- [0011] 본원에 의하면, 이산화티타늄 입자 제조 시 상기 입자의 형상, 크기 및 크기 분포 등이 균일하게 조절될 수 있다. 이에 따라, 안료 외에 촉매, 광촉매, 가스 센서, 광전도체, 태양전지, 화장품, 피복재 등 다양한 분야에서 필요한 용도에 따라 원하는 입자의 형상, 크기 및 크기 분포 등을 가지는 이산화티타늄 입자를 용이하게 제조할 수 있다. 또한, 본원에 따른 이산화티타늄 입자의 제조 공정이 실온 이하에서 단시간 동안 수행될 수 있어 종래 고온 수열 반응에 의하여 이산화티타늄 입자를 제조하는 방법들에 비하여 제조 공정이 더욱 간단해지고 공정 비용이 절감될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0012] 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 이산화티타늄 입자의 제조방법을 나타내는 순서도이고,
- 도 2는 본원의 일 실시예에 있어서 다양한 반응 온도에서 제조된 이산화티타늄 입자의 전자현미경(SEM) 사진이고,
- 도 3은 본원의 일 실시예에 있어서 다양한 반응 온도에서 제조된 이산화티타늄 입자의 크기 변화를 나타내는 그래프이고,
- 도 4는 본원의 일 실시예에 있어서 이산화티타늄 입자의 제조 시 사용된 티타늄-함유 전구체와 알코올의 비율 변화에 따라 제조된 이산화티타늄 입자의 전자현미경(SEM) 사진이고,
- 도 5는 본원의 일 실시예에 있어서 이산화티타늄 입자의 제조 시 사용된 티타늄-함유 전구체와 물의 비율 변화에 따라 제조된 이산화티타늄 입자의 전자현미경(SEM) 사진이다.

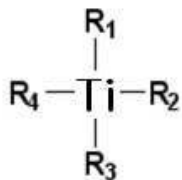
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.
- [0014] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0015] 본 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본 명세서 전체에서, "~의 단계" 또는 "~하는 단계"를 위한 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0016] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가

제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

- [0017] 본원의 일 측면은, 티타늄-함유 전구체 및 알코올을 함유하는 제 1 용액을 실온 이하의 온도로 냉각시키는 단계; 구조 지향제, 알코올 및 물을 함유하는 제 2 용액을 실온 이하의 온도로 냉각시키는 단계; 및 상기 냉각된 제 1 용액 및 제 2 용액을 실온 이하의 온도에서 혼합하여 반응시킴으로써 이산화티타늄 입자를 형성하는 단계:를 포함하는, 이산화티타늄 입자의 제조방법을 제공한다.
- [0018] 도 1은 본원의 일 구현예에 있어서 상기 이산화티타늄 입자의 제조방법을 수행하는 것을 나타내는 순서도이다. 도 1에 도시된 바와 같이, 먼저 단계(S100)에서 티타늄-함유 전구체 및 알코올을 혼합하여 제 1 용액을 준비하고 실온 이하의 온도로 냉각한다. 일 구현예에 있어서, 상기 온도는 실온 이하의 범위, 또는 20℃ 이하, 또는 10℃ 이하, 또는 5℃ 이하, 또는 0℃ 이하, 또는 -5℃ 이하, 또는 -10℃ 이하일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 온도는 실온 내지 -30℃, 또는 실온 내지 -25℃, 또는 실온 내지 -20℃, 또는 20℃ 내지 -30℃, 또는 20℃ 내지 -25℃, 또는 20℃ 내지 -20℃, 또는 10℃ 내지 -30℃, 또는 10℃ 내지 -25℃, 또는 10℃ 내지 -20℃, 또는 5℃ 내지 -30℃, 또는 5℃ 내지 -25℃, 또는 5℃ 내지 -20℃, 또는 0℃ 내지 -30℃, 또는 0℃ 내지 -25℃, 또는 0℃ 내지 -20℃, 또는 -5℃ 내지 -30℃, 또는 -5℃ 내지 -25℃, 또는 -5℃ 내지 -20℃ 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 용액은 실온 이하의 온도로 설정된 베스(bath) 내에 넣어 냉각시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 베스는 에탄올 베스일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0019] 상기 티타늄-함유 전구체는 당업계에 공지된 것을 당업자가 적의 선택하여 사용할 수 있다. 예시적 구현예에 있어서, 상기 티타늄-함유 전구체는 티타늄 산화물, 티타늄염, 또는 하기 화학식 1로 표시되는 티타늄 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

화학식 1



- [0020]
- [0021] 상기 화학식 1에 있어서, R_1 내지 R_4 는 서로 독립적으로 각각 수소, -OH, 할로젠족 원소, C_1 내지 C_{22} 의 알킬기 또는 알콕시기, 아르알킬 또는 아릴기를 나타내고, R_1 내지 R_4 는 하나 이상의 산소, 질소, 황 또는 금속원자를 포함할 수 있음.
- [0022] 일 구현예에 있어서, 상기 티타늄-함유 전구체는 티타늄 산화물, 티타늄의 알콕사이드(alkoxide), 티타늄염 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 티타늄의 알콕사이드의 비제한적 예로서, 티타늄테트라메톡사이드, 티타늄테트라에톡사이드, 티타늄테트라프로폭사이드, 티타늄테트라이소프로폭사이드, 티타늄테트라부톡사이드, $((CH_3)_2CHO)_2Ti(C_5H_7O_2)_2$ (Diisopropoxytitanium bis(acetylacetonate)), $Ti(C_5H_7O_2)_4$ (titanium tetraacetylacetonate), TDMAT[tetrakis(dimethylamino)titanium] 또는 TDEAT[tetrakis(diethylamino) titanium] 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 티타늄염의 비제한적 예로서, 티타늄의 할로젠화물 TiX_4 ($X = F, Cl, Br, I$ 등의 할로젠족 원소), 티타늄의 수산화물(hydroxide), 질산티타늄, 황산티타늄, 타이타닐설페이트($TiOSO_4$) 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0023] 상기 티타늄-함유 전구체는 필요한 경우 정제하여 사용할 수 있으며, 예를 들어, 진공 증류 방법 등에 의하여 정제한 후 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 알코올은 필요한 경우 분자체와 혼합하여 증류 정제함으로써 산소와 물을 제거한 후 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어,

상기한 바와 같이 정제된 상기 티타늄-함유 전구체와 상기 알코올은 사용 전까지 아르곤과 같은 불활성 기체 하에서 보관하여 사용 시 불활성 기체 분위기 상기 티타늄-함유 전구체와 상기 알코올을 혼합하여 상기 제 1 용액을 준비할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

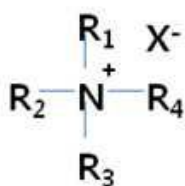
[0024] 예시적 구현예에 있어서, 상기 알코올은 탄소수 1 내지 6을 가지는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 알코올의 비제한적 예로서, 메탄올, 에탄올, n-프로필 알코올, 이소프로필 알코올, n-부틸 알코올, 이소부틸 알코올, sec-부틸 알코올, 펜틸 알코올 및 그의 이성질체, 헥실 알코올 및 그의 이성질체 등을 들 수 있다.

[0025] 예시적 구현예에 있어서, 상기 제 1 용액 중 상기 알코올의 중량에 대하여 상기 티타늄-함유 전구체의 함량은 1 중량% 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 용액 중 상기 티타늄-함유 전구체와 상기 알코올의 사용량의 비율을 조절함으로써 제조되는 이산화티타늄 입자의 크기를 조절할 수 있다. 예를 들어, 이산화티타늄 입자 제조를 위한 반응 온도가 동일한 경우, 상기 티타늄-함유 전구체 대 상기 알코올의 비율(부피비)을 10 : 1 내지 1 : 10 범위로 변화시켜 상기 알코올의 함량을 증가시킴에 따라 상기 형성되는 이산화티타늄 입자의 크기를 증가시킬 수 있다.

[0026] 이어서, 단계(S200)에서, 구조 지향제, 알코올 및 물을 혼합하여 제 2 용액을 준비하여 실온 이하의 온도로 냉각한다. 일 구현예에 있어서, 상기 온도는 실온 이하의 범위, 또는 20℃ 이하, 또는 10℃ 이하, 또는 5℃ 이하, 또는 0℃ 이하, 또는 -5℃ 이하, 또는 -10℃ 이하일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 온도는 실온 내지 -30℃, 또는 실온 내지 -25℃, 또는 실온 내지 -20℃, 또는 20℃ 내지 -30℃, 또는 20℃ 내지 -25℃, 또는 20℃ 내지 -20℃, 또는 10℃ 내지 -30℃, 또는 10℃ 내지 -25℃, 또는 10℃ 내지 -20℃, 또는 5℃ 내지 -30℃, 또는 5℃ 내지 -25℃, 또는 5℃ 내지 -20℃, 또는 0℃ 내지 -30℃, 또는 0℃ 내지 -25℃, 또는 0℃ 내지 -20℃, 또는 -5℃ 내지 -30℃, 또는 -5℃ 내지 -25℃, 또는 -5℃ 내지 -20℃ 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 용액은 실온 이하의 온도로 설정된 배스(bath) 내에 넣어 냉각시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 배스는 에탄올 배스일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0027] 상기 구조 지향제는 당업계에서 통상 사용되는 것으로서 특별히 제한 없이 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 구조 지향제는 유기 구조 지향제를 사용할 수 있으며, 일반적으로 질소 함유 유기 양이온을 포함하는 화합물을 사용할 수 있다. 예를 들어, 예시적 구현예에 있어서, 상기 구조 지향제는 알킬아민, 알칸올아민, 알콕시아민, 하기 화학식 2로 표시되는 암모늄염, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

화학식 2



[0028]

[0029] 상기 화학식 2에서, R₁ 내지 R₄는 서로 독립적으로 각각 수소, 할로젠족 원소, C₁ 내지 C₂₂의 알킬기 또는 알콕시기, 아르알킬 또는 아릴기를 나타내고, R₁ 내지 R₄는 하나 이상의 산소, 질소, 황 또는 금속원자를 포함할 수 있으며;

[0030] X⁻는 짝음이온을 나타냄.

[0031] 상기 X⁻ 짝음이온의 비제한적 예로서, 할라이드 음이온, 수산화 음이온, 설페이트 음이온, 아세테이트 음이온, 또는 카르복실레이트 음이온을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0032] 일 구현예에 있어서, 상기 알킬아민은 1차 알킬아민, 2차 알킬아민 또는 3차 알킬아민을 포함할 수 있으며, 상기 알킬아민에 포함된 알킬기는 탄소수 1 내지 20 또는 1 내지 12를 가지는 선형 또는 분지형 알킬기일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 다른 구현예에 있어서, 상기 알칸올아민 및 상기 알콕시아민에 포함된 알킬기

또는 알킬렌기는 탄소수 1 내지 20 또는 1 내지 12를 가지는 선형 또는 분지형 알킬기 또는 알킬렌기일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0033] 본원 명세서 전체에 있어서, 용어 "알킬"은 달리 정의되지 않는다면 단독으로 또는 "알콕시", "아릴알킬", "알칸올아민" 및 "알콕시아민"과 같은 다른 용어와 함께 사용되는 경우, 1 내지 약 22 개의 탄소 원자, 또는, 1 내지 약 20 개의 탄소 원자, 또는, 1 내지 약 12 개의 탄소 원자 또는, 1 내지 약 10 개의 탄소 원자, 또는 1 내지 약 6 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬기를 포함한다. 예를 들어, 상기 알킬로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, t-부틸, 이소부틸, 펜틸, 헥실, 이소헥실, 헵틸, 4,4-디메틸펜틸, 옥틸, 2,2,4-트리메틸펜틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실 및 이들의 이성질체 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0034] 본원 명세서 전체에 있어서, 단독으로 또는 또 다른 기의 일부분으로서 용어 "아릴알킬(aralkyl)"은 상기 기재된 바와 같은 알킬을 통해 결합된 방향족 고리, 즉, 아릴-치환된 알킬기를 포함한다. 비제한적 예로서, 아릴알킬은 아릴기가 1 내지 약 22 개의 탄소 원자, 또는 1 내지 약 20 개의 탄소 원자, 또는 1 내지 약 10 개의 탄소 원자, 또는 1 내지 약 6 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬기에 부착된 아릴알킬기이다. 이러한 아릴알킬의 예로는 벤질, 페닐에틸, 페닐프로필, 페닐부틸, 페닐펜틸, 페닐헥실, 비페닐메틸, 비페닐에틸, 비페닐프로필, 비페닐부틸, 비페닐펜틸, 비페닐헥실, 나프틸 등이 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0035] 본원 명세서 전체에 있어서, 단독으로 또는 또 다른 기의 일부분으로서 용어 "아릴"은 모노사이클릭 또는 비사이클릭 방향족 고리, 예를 들어 페닐, 치환된 페닐뿐만 아니라, 접합된 기, 예를 들어 나프틸, 페난트레닐, 인데닐, 테트라히드로나프틸 및 인다닐 등을 포함한다. 따라서, 아릴기는 6 개 이상의 원자를 갖는 1 개 이상의 고리를 함유하며, 22 개 이하의 원자를 함유하는 5 개 이하의 고리가 존재할 수 있고, 인접 탄소 원자 또는 적합한 헤테로원자 사이에 이중 결합이 교대로 (공명) 존재할 수 있다. 아릴기는 임의로 할로젠, 예컨대 F, Br, Cl 또는 I, 알킬, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 알콕시, 예컨대 메톡시 또는 에톡시, 히드록시, 카르복시, 카르바모일, 알킬옥시카르보닐, 니트로, 알케닐옥시, 트리플루오로메틸, 아미노, 사이클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 시아노, 알킬 S(O)_m (m=0, 1, 2) 또는 티올을 비롯한, 그러나 이에 한정되지 않는 1 개 이상의 기로 치환될 수 있다.

[0036] 상기 화학식 1 및 2와 관련하여 본원 명세서 전체에 있어서, 용어 "할로젠" 또는 "할로"는 염소, 브롬, 불소 또는 요오드를 의미한다.

[0037] 상기 구조 지향제의 비제한적 예로서, 8 개 이하의 탄소 원자를 포함하는 지방족 또는 시클로지방족 아민을 들 수 있으며, 구체적으로, 프로필아민, 이소프로필아민, 이소부틸아민, n-부틸아민, 피페리딘, 4-메틸피페리딘, 시클로펜틸아민, 시클로헥실아민, 1,1,3,3-테트라메틸-부틸아민, 시클로펜틸아민이다. 디이소부틸아민, 트리메틸아민, 디이소프로필아민, sec-부틸아민, 2,5-디메틸피롤리딘, 2,6-디메틸피페리딘이 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0038] 예시적 구현예에 있어서, 단계(S200)에서 사용되는 상기 알코올은 탄소수 1 내지 6을 가지는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 알코올의 비제한적 예로서, 메탄올, 에탄올, n-프로필 알코올, 이소프로필 알코올, n-부틸 알코올, 이소부틸 알코올, sec-부틸 알코올, 펜틸 알코올 및 그의 이성질체, 헥실 알코올 및 그의 이성질체 등을 들 수 있다.

[0039] 이어서, 단계(S300)에서는, 상기 실온 이하로 냉각된 제 1 용액 및 제 2 용액을 실온 이하의 온도에서 혼합하여 반응시킴으로써 이산화티타늄 입자를 형성한다.

[0040] 상기 형성된 이산화티타늄 입자의 크기는 균일한 분포를 가지며, 상기 반응 온도에 따라 형성되는 이산화티타늄 입자의 크기를 조절할 수 있다. 일 구현예에 있어서, 상기 반응 온도는 실온 이하의 범위, 또는 20℃ 이하, 또는 10℃ 이하, 또는 5℃ 이하, 또는 0℃ 이하, 또는 -5℃ 이하, 또는 -10℃ 이하일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 온도는 실온 내지 -30℃, 또는 실온 내지 -25℃, 또는 실온 내지 -20℃, 또는 20℃ 내지 -30℃, 또는 20℃ 내지 -25℃, 또는 20℃ 내지 -20℃, 또는 10℃ 내지 -30℃, 또는 10℃ 내지 -25℃, 또는 10℃ 내지 -20℃, 또는 5℃ 내지 -30℃, 또는 5℃ 내지 -25℃, 또는 5℃ 내지 -20℃, 또는 0℃ 내지 -30℃, 또는 0℃ 내지 -25℃, 또는 0℃ 내지 -20℃, 또는 -5℃ 내지 -30℃, 또는 -5℃ 내지 -25℃, 또는 -5℃ 내지 -20℃ 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 용액과 상기 제 2 용액은 각각 실온 이하의 온도로 설정된 배스(bath) 내에 보관하여 각각 냉각시킨 후 실온 이하의 온도에서 혼합하여 교반하면서 반응시킬 수 있다.

[0041] 일 구현예에 있어서, 상기 반응 온도가 감소함에 따라 상기 형성되는 이산화티타늄 입자의 크기를 증가시킬 수

있다. 이에 따라, 상기 이산화티타늄 입자의 형성을 위한 상기 반응 온도를 실온 이하의 범위에서 적절히 조절함으로써 제조되는 이산화티타늄 입자의 크기를 용이하게 조절할 수 있고, 또한, 이산화티타늄 입자의 물성 제어가 용이하여 나노미터 내지 마이크로미터 크기의 이산화티타늄 입자를 용이하게 제조할 수 있다.

[0042] 예시적 구현예에 있어서, 상기 실온 이하의 온도에서 반응시킨 상기 제 1 용액 및 상기 제 2 용액의 혼합 용액을 수열반응시키는 것이 추가 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 수열반응에 의하여 제조되는 이산화티타늄 입자의 결정성을 향상시킬 수 있다. 상기 수열반응은 당업계에서 통상 사용되는 반응기 및 온도, 압력 조건 등을 사용하여 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 수열 반응은 오토클레이브와 같은 고압 반응기를 이용하여 약 50℃ 또는 약 100℃ 이상의 온도에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0043] 예시적 구현예에 있어서, 본원의 일 구현예에 따른 이산화티타늄 입자의 제조방법은, 상기 실온 이하의 온도에서 반응시킨 상기 제 1 용액 및 상기 제 2 용액의 혼합 용액을 실온으로 회복시킨 후 여과하여 이산화티타늄 입자를 수득하는 것을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기한 바와 같이 여과된 이산화티타늄 입자는 물 또는 알코올과 같은 용매로 세정한 후 오븐 등을 이용하거나 기타 통상의 방법에 따라 건조시킬 수 있다.

[0044] 예시적 구현예에 있어서, 상기 수득된 이산화티타늄 입자를 소성(calcination)함으로써 결정화하는 것을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 소성 온도는 약 400℃ 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0045] 예시적 구현예에 있어서, 상기 형성되는 이산화티타늄 입자는 균일한 크기를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 이산화티타늄 입자는 약 10 nm 이상, 또는 약 100 nm 이상, 또는 1 μ m 이상, 또는 약 10 μ m 이상 이상의 범위에서 균일한 입자 크기를 가지는 것일 수 있으며, 비제한적 예로서, 약 10 nm 내지 약 1 μ m, 또는 약 10 nm 내지 약 10 μ m, 또는 약 10 nm 내지 약 100 μ m, 또는 약 100 nm 내지 약 1 μ m, 또는 약 100 nm 내지 약 10 μ m, 또는 약 100 nm 내지 약 100 μ m, 또는 약 1 μ m 내지 약 10 μ m, 또는 약 1 μ m 내지 약 100 μ m, 또는 1 μ m 이상, 또는 약 10 μ m 이상 범위에서 균일한 입자 크기를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 이산화티타늄 입자의 크기(직경)에 대하여, 몇몇 측정 방법에 의해 집단의 평균 크기가 수치화될 수 있다. 분포의 최대치를 나타내는 모드(mode) 직경, 적분 도수 분포 곡선의 중간값에 상당하는 중간 직경, 및 다양한 평균 직경(수 평균, 길이 평균, 면적 평균, 중량 평균, 등) 등과 같은 파라미터가 자주 사용될 수 있다. 본원에서, 특별한 언급이 없으면, 상기 입자의 입경은 수 평균 직경을 의미한다. 또한, 본원에서, 특별한 언급이 없으면, 수 평균 직경 (Mn) 에 대한 체적 평균 직경 (Mv) 의 비 (Mv/Mn) 가 이산화티타늄 입자 크기의 균일성 (크기가 균일한 입자의 단분산도) 의 척도로서 사용될 수 있다. 본원에 따른 상기 이산화티타늄 입자의 비 (Mv/Mn) 는, 예를 들어, 약 1.0 ~ 2.0 이며, 또는 약 1.0 ~ 1.8, 또는 약 1.0 ~ 1.5, 또는 약 1.0 ~ 1.3, 또는 약 1.0 ~ 1.1, 또는 약 1.0 일 수 있다.

[0046] 예시적 구현예에 있어서, 상기 형성되는 이산화티타늄 입자가 메조기공(mesopore)을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 메조기공의 크기가 약 1 nm 내지 약 100 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이러한 메조기공은 상기 구조지향체의 사용에 기인한 것으로서, 구조지향체의 종류에 따라 상기 이산화티타늄 입자 내 형성되는 메조기공의 크기 및/또는 형태를 조절할 수 있다.

[0047] 예시적 구현예에 있어서, 상기 형성되는 이산화티타늄 입자의 형태가 구형인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 이산화티타늄 입자가 구형의 비드 형태를 가지는 것일 수 있다.

[0048] 예시적 구현예에 있어서, 상기 형성되는 이산화티타늄 입자의 크기는, 상기 이산화티타늄 입자 제조 시 사용되는 상기 티타늄-함유 전구체와 상기 물의 비율, 또는 상기 티타늄-함유 전구체와 상기 구조 지향체의 비율에 따라 조절되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 일 구현예에 있어서, 상기 티타늄-함유 전구체 대 상기 물의 비율(부피비)을 약 1 : 1 에서 약 1 : 10 범위로 증가시킴에 따라 상기 형성되는 이산화티타늄 입자의 크기를 감소시킬 수 있다.

[0049] 본원의 다른 측면은, 상기 제조방법에 의하여 제조되어 균일한 크기를 가지는 이산화티타늄 입자를 제공한다. 상기 이산화티타늄 입자의 크기, 형태 등은 제조 시 사용되는 상기 제 1 용액 및 상기 제 2 용액의 냉각 온도 및 상기 반응 온도 각각 또는 이들 모두, 또는 상기 티타늄-함유 전구체와 상기 알코올의 함량 비율에 의하여 조절될 수 있다. 이와 관련된 내용은 상기 이산화티타늄 입자의 제조방법에 관하여 기술된 내용이 모두 포함될 수 있으며, 편의상 그 중복기재를 생략한다.

[0050] 예시적 구현예에 있어서, 상기 형성되는 이산화티타늄 입자는 균일한 크기를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한

되는 것은 아니다. 예를 들어, 이산화티타늄 입자는 약 10 nm 이상, 또는 약 100 nm 이상, 또는 1 μm 이상, 또는 약 10 μm 이상 이상의 범위에서 균일한 입자 크기를 가지는 것일 수 있으며, 비제한적 예로서, 약 10 nm 내지 약 1 μm , 또는 약 10 nm 내지 약 10 μm , 또는 약 10 nm 내지 약 100 μm , 또는 약 100 nm 내지 약 1 μm , 또는 약 100 nm 내지 약 10 μm , 또는 약 100 nm 내지 약 100 μm , 또는 약 1 μm 내지 약 10 μm , 또는 약 1 μm 내지 약 100 μm , 또는 1 μm 이상, 또는 약 10 μm 이상 범위에서 균일한 입자 크기를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0051] 예시적 구현예에 있어서, 상기 형성되는 이산화티타늄 입자는 구형의 모양을 가지는 균일한 크기를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0052] 예시적 구현예에 있어서, 상기 형성되는 이산화티타늄 입자가 메조기공(mesopore)을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 메조기공의 크기가 1 nm 내지 100 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이러한 메조기공은 상기 구조지향제의 사용에 기인한 것으로서, 구조지향제의 종류에 따라 상기 이산화티타늄 입자 내 형성되는 메조기공의 크기 및/또는 형태를 조절할 수 있다.

[0053] 본원에 의하여 보다 단순한 공정으로 균일한 크기를 가지는 이산화티타늄 입자를 대량으로 제조할 수 있고 또한 이산화티타늄 입자의 크기를 용이하게 조절할 수 있어, 광촉매를 비롯한 여러 응용분야에 경제적인 파급효과가 있을 것으로 전망된다.

[0054] 이하, 실시예에 의하여 본원에 대하여 구체적으로 설명하지만, 본원이 이에 제한되는 것은 아니다.

[실시예]

[0056] 1. 이산화티타늄 입자 합성을 위한 Ti-함유 전구체 준비

[0057] 티타늄이소프로폭사이드(TIP, Acros사 구입)를 진공 증류방법으로 정제 후에 아르곤 분위기하에서 봉합된 슈링크 병에 옮겼다. 에탄올을 건조된 분자체(4A)와 혼합하여 아르곤 분위기하에서 증류하여 산소와 물을 제거한 후에 봉합된 슈링크 병에 옮겼다. 이렇게 준비된 티타늄이소프로폭사이드 및 에탄올을 글로브 박스(glove box)에 넣고, 바이알 내에서 상기 아르곤 분위기의 티타늄이소프로폭사이드와 에탄올을 부피비 2:3으로 혼합하여 제 1 용액을 준비하였다.

[0058] 2. 이산화티타늄 입자의 합성

[0059] (1) 합성 온도 변화에 따른 이산화티타늄 입자 제조

[0060] 따른 25 ml 용량의 둥근 플라스크에 에탄올(20 ml), 도데실아민(0.16 g)과 물(0.16 g)을 넣고 혼합하였다. 상기 둥근 플라스크를 특정온도(실온, 5 $^{\circ}\text{C}$, 0 $^{\circ}\text{C}$, -5 $^{\circ}\text{C}$, -10 $^{\circ}\text{C}$, -15 $^{\circ}\text{C}$, -23 $^{\circ}\text{C}$ 에서 각각 실시)로 설정된 에탄올 베스(bath)에 넣고 상기 둥근 플라스크 내 용액의 온도가 특정 온도로 떨어질 때까지 방치하였다. 상기 과정은 아르곤 분위기하에서 수행하였다. 상기 글로브 박스에서 꺼낸 티타늄이소프로폭사이드-에탄올 혼합 용액이 든 상기 바이알도 상기 에탄올 베스에 담가 설정 온도와 동일하게 하였다. 상기 둥근 플라스크 내 용액의 온도가 에탄올 베스의 설정온도와 같아졌을 때 TIP-에탄올 용액을 1.1 ml 취하여 상기 둥근 플라스크에 첨가한 후, 20 분간 교반하여 반응시키고 나서 상온으로 옮기어 계속적으로 교반하며 온도를 상온까지 회복시켰다. 이후 상기 반응된 용액을 여과하여 에탄올로 3 번 세척하고 60 $^{\circ}\text{C}$ 오븐에서 건조하였다. 상기 건조된 이산화티타늄 입자를 분쇄한 후 500 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2 시간 동안 소성(calcine)하여 잔존하는 유기물을 제거하고 동시에 아나타제(Anatase)형 이산화티타늄의 구형 결정 입자로서 균일한 크기를 가지는 입자를 수득하였다 (도 2 및 도 3).

[0061] (2) 티타늄-함유 전구체 TIP 대 알코올의 비율 변화에 따른 이산화티타늄 입자 제조

[0062] 상기 (1)과 동일한 방법을 사용하되, 반응온도를 -5 $^{\circ}\text{C}$, -15 $^{\circ}\text{C}$, -20 $^{\circ}\text{C}$ 로 각각 설정하고 각 반응온도에 대하여 상기 티타늄-함유 전구체 TIP 대 상기 알코올(에탄올)의 비율(부피비)을 7 : 3, 5 : 5, 3 : 7, 및 1 : 9 범위로 각각 변화시켜 이산화티타늄 입자를 합성하여 크기를 비교하였다 (도 4).

[0063] (3) 합성 온도 변화에 이산화티타늄 입자 제조

[0064] 상기 (1)과 동일한 방법을 사용하되, 상기 티타늄-함유 전구체 TIP : 상기 물의 부피비를 2 : x (x = 1.5, 3, 6, 9)로 변화시켜 이산화티타늄 입자를 합성하여 크기를 비교하였다 (도 5).

[0065] 3. 이산화티타늄 입자 분석

[0066] 상기한 바와 같이 제조된 이산화티타늄 입자는 반응 온도 변화에 따라 약 0.5 μm 이상의 크고 균일한 형태를 나타내었다. 상기 제조된 균일한 크기의 이산화티타늄 입자는 주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscope)으로 관찰되었다 (도 2 및 도 3).

[0067] 도 2의 SEM 사진 및 도 3에 나타난 그래프에서 볼 수 있는 바와 같이, 상기 반응 온도(상기 에탄올 배스의 설정 온도)를 실온, 5℃, 0℃, -5℃, -10℃, -15℃, -23℃ 로 각각 감소시킨 경우 제조되는 이산화티타늄 입자의 크기는 증가되었다.

[0068] 또한, 상기 이산화티타늄 입자 제조를 위한 반응 온도가 동일한 경우, 상기 티타늄-함유 전구체 TIP 대 상기 알코올의 비율(부피비)을 7 : 3, 5 : 5, 3 : 7, 및 1 : 9 범위로 각각 변화시켜 상기 알코올의 함량을 증가시키에 따라 상기 형성되는 이산화티타늄 입자의 크기는 증가되었다 (도 4).

[0069] 또한, 도 5에 나타난 바와 같이, 상기 티타늄-함유 전구체 TIP : 상기 물의 부피비를 2 : x [x = 1.5(a), 3(b), 6(c), 9(d)]로 변화시켜 상기 물의 양을 증가시키에 따라 상기 형성되는 이산화티타늄 입자의 크기는 감소되었다 (도 5).

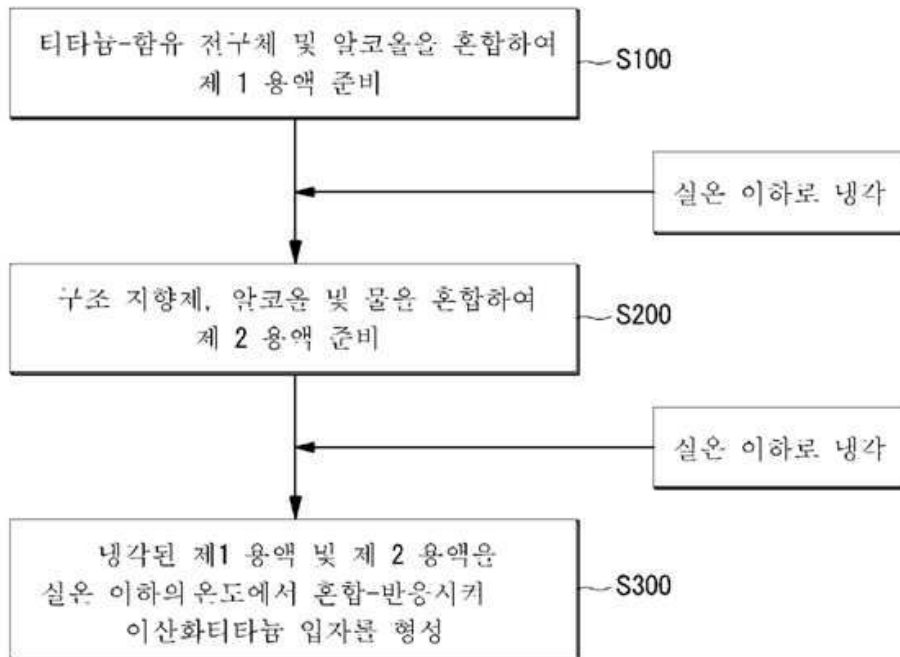
[0070] 본 실시예에 의하여 상기 반응 온도를 실온 이하로 조절함으로써 보다 단순한 공정으로 균일한 크기를 가지는 이산화티타늄 입자를 대량으로 용이하게 제조할 수 있고 또한 이산화티타늄 입자의 크기 또한 용이하게 조절할 수 있음을 확인하였다. 또한, 상기 티타늄-함유 전구체 대 상기 알코올의 비율 및/또는 상기 티타늄-함유 전구체 대 사용되는 물의 비율 등을 조절함으로써 상기 제조되는 이산화티타늄 입자의 크기를 용이하게 조절할 수 있다.

[0071] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 구현예 및 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

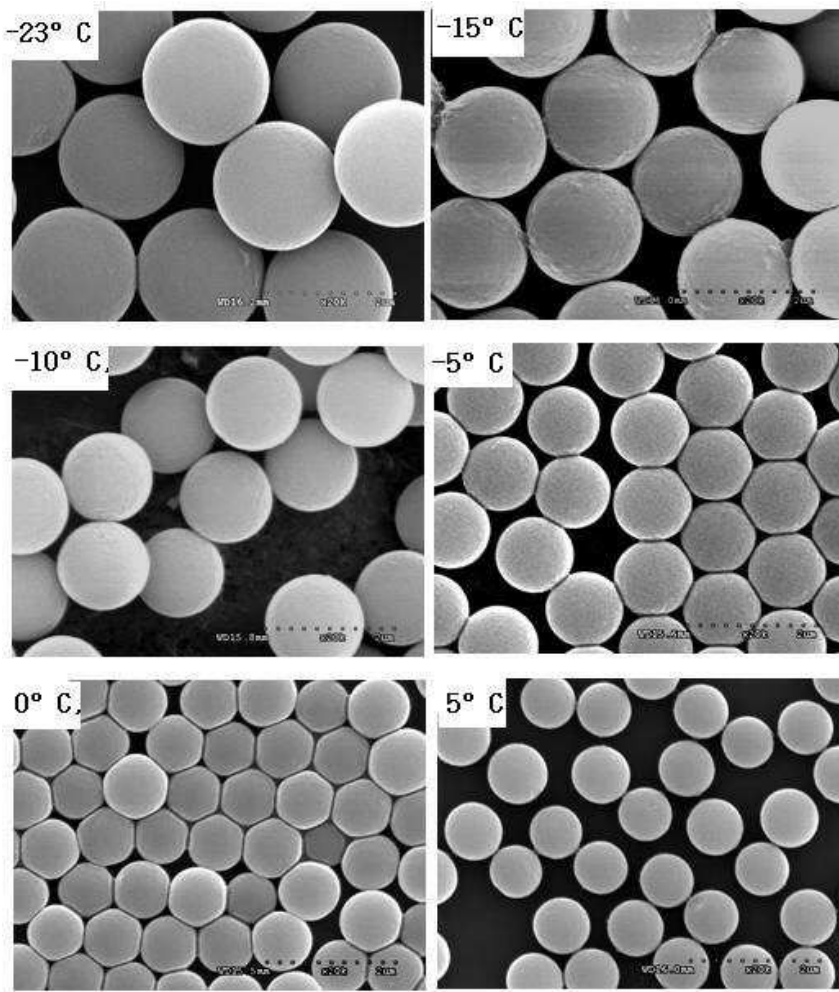
[0072] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

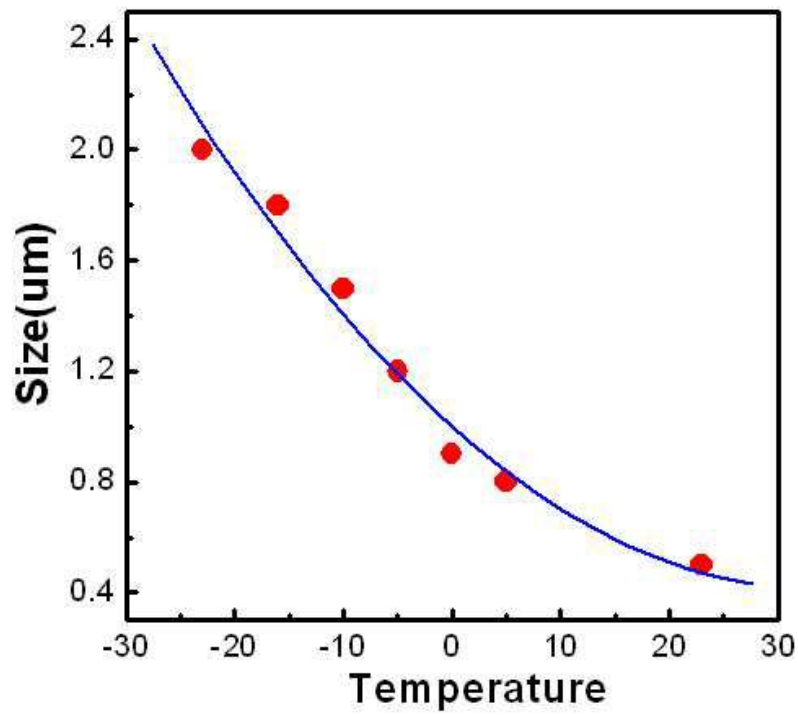
도면1



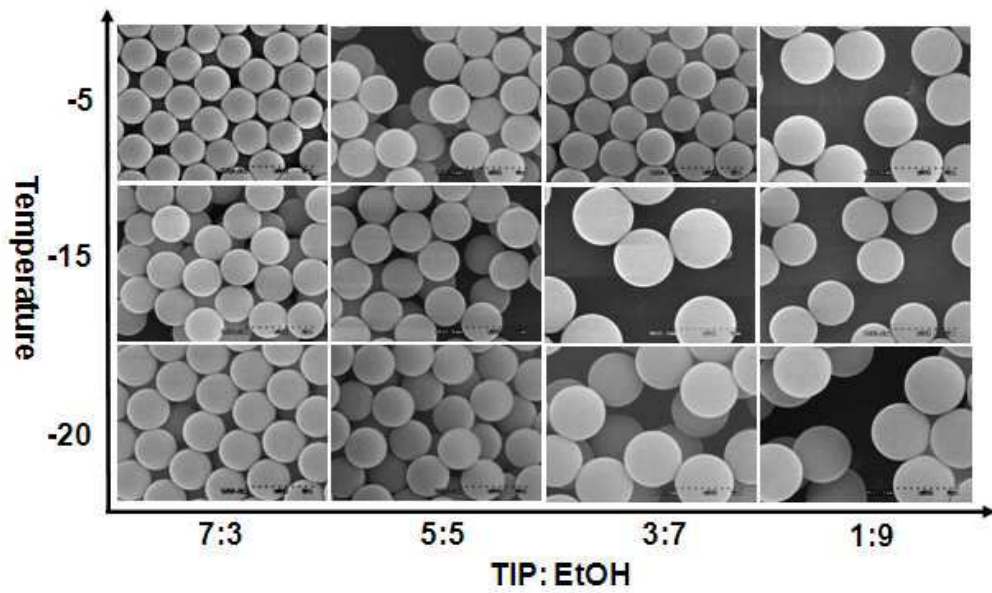
도면2



도면3



도면4



도면5

