



등록특허 10-2298817



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년09월08일

(11) 등록번호 10-2298817

(24) 등록일자 2021년09월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01G 23/053 (2006.01) *B01J 21/06* (2006.01)
B01J 23/48 (2006.01) *B01J 23/56* (2006.01)
B01J 23/70 (2006.01) *B01J 37/00* (2006.01)
C01G 23/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C01G 23/0532 (2013.01)
B01J 21/063 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-7010765

(22) 출원일자(국제) 2014년09월22일
심사청구일자 2019년09월20일

(85) 번역문제출일자 2016년04월22일

(65) 공개번호 10-2016-0062086

(43) 공개일자 2016년06월01일

(86) 국제출원번호 PCT/GB2014/052878

(87) 국제공개번호 WO 2015/040426

국제공개일자 2015년03월26일

(30) 우선권주장

1316874.5 2013년09월23일 영국(GB)

1415175.7 2014년08월27일 영국(GB)

(56) 선행기술조사문현

EP01657219 A2

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 42 항

심사관 : 강민구

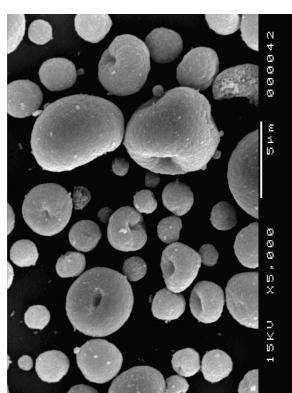
(54) 발명의 명칭 티타니아 입자 및 이의 제조방법

(57) 요약

본원 발명은 목적하는 모폴로지를 갖는 티타니아 입자의 제조방법을 제공한다. 상기 방법은 티타니아 콜을 제공한 후에 상기 티타니아 콜이 건조된 티타니아 입자를 제공하게 한다. 상기 방법은 상기 건조된 티타니아 입자의 모폴로지가 하기 기준들 중 하나 이상의 적용에 의해 제어됨을 특징으로 한다:

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



- (a) 상기 티타니아 콜이 설페이트 공정에서 침전 단계를 사용하여 얻어진 TiO₂ 함유 슬러리로부터 생성됨(여기서, 상기 침전 동안 형성되는 미셀의 크기가 제어됨),
- (b) 상기 티타니아 콜이 TiO₂ 함유 슬러리로부터 생성되고, 상기 티타니아 콜이 응집되는 정도에 영향을 미치기 위해 상기 슬러리의 pH가 제어됨;
- (c) 상기 티타니아 콜이 TiO₂ 함유 슬러리로부터 생성되고, 상기 티타니아 콜이 응집되는 정도에 영향을 미치기 위해 상기 티타니아의 등전점이 조절됨;
- (d) 상기 티타니아 콜이 열의 적용에 의해 건조되고, 상기 건조 단계 동안 사용되는 온도가 제어됨.

(52) CPC특허분류

B01J 23/48 (2013.01)
B01J 23/56 (2013.01)
B01J 23/70 (2013.01)
B01J 37/0045 (2013.01)
C01G 23/053 (2013.01)
C01G 23/08 (2013.01)
C01P 2004/61 (2013.01)
C01P 2006/12 (2013.01)
C01P 2006/21 (2013.01)

(72) 발명자

워터스 대런 제이.

영국 요크셔 티에스12 2유와이 브로턴 비치 그로브
23

롭 존

영국 더럼 티에스18 5이취 스톡턴-온-티즈 우드사
이드 그로브 17

(56) 선행기술조사문헌

US03018186 A1
US20020005145 A1
WO2009029856 A1
WO2011033286 A1

명세서

청구범위

청구항 1

목적하는 모폴로지(morphology)를 갖는 티타니아 입자의 제조방법으로서,

상기 제조방법은,

티타니아 콜을 제공하는 단계;

그리고 이어서

상기 티타니아 콜을 건조시켜 건조된 티타니아 입자를 제공하는 단계를 포함하고,

상기 제조방법은,

상기 건조된 티타니아 입자의 모폴로지가 하기 기준들(criteria) 중 하나 이상의 적용에 의해 제어됨을 특징으로 하는, 목적하는 모폴로지를 갖는 티타니아 입자의 제조방법:

- (a) 상기 티타니아 콜이 설페이트 공정에서 침전 단계를 사용하여 얻어진 TiO_2 함유 슬러리로부터 생성되고, 상기 침전 동안 형성되는 미셀(micelle)의 크기가 제어됨,
- (b) 상기 티타니아 콜이 TiO_2 함유 슬러리로부터 생성되고, 상기 티타니아 콜이 응집되는 정도에 영향을 미치기 위해 상기 슬러리의 pH가 제어됨;
- (c) 상기 티타니아 콜이 TiO_2 함유 슬러리로부터 생성되고, 상기 티타니아 콜이 응집되는 정도에 영향을 미치기 위해 상기 티타니아의 등전점이 조절됨;
- (d) 상기 티타니아 콜이 열의 적용에 의해 건조되고, 상기 건조 단계 동안 사용되는 온도가 제어됨.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 건조된 티타니아 입자의 기공 크기가 하기 기준들 중 하나 이상의 적용에 의해 제어되는, 목적하는 모폴로지를 갖는 티타니아 입자의 제조방법:

- (A-i) 상기 티타니아 콜이 설페이트 공정에서 침전 단계를 사용하여 얻어진 TiO_2 함유 슬러리로부터 생성되고, 상기 침전 동안 생성되는 미셀의 크기가 제어됨;
- (A-ii) 상기 티타니아 콜이 TiO_2 함유 슬러리로부터 생성되고, 상기 티타니아 콜이 응집되는 정도에 영향을 미치기 위해 상기 슬러리의 pH가 제어됨;
- (A-iii) 상기 티타니아 콜이 TiO_2 함유 슬러리로부터 생성되고, 상기 티타니아 콜이 응집되는 정도에 영향을 미치기 위해 상기 티타니아의 등전점이 조절됨.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 건조된 티타니아 입자의 형상이 하기 기준들 중 하나 이상의 적용에 의해 제어되는, 목적하는 모폴로지를 갖는 티타니아 입자의 제조방법:

- (B-i) 상기 티타니아 콜이 TiO_2 함유 슬러리로부터 생성되고, 상기 티타니아 콜이 응집되는 정도에 영향을 미치기 위해 상기 슬러리의 pH가 제어됨;
- (B-ii) 상기 티타니아 콜이 열의 적용에 의해 건조되고, 상기 건조 단계 동안 사용되는 온도가 제어됨.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 기준들 (a) 내지 (d) 중 두 개 이상이 적용되는, 목적하는 모폴로지를 갖는

티타니아 입자의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 기준들 (a) 내지 (d) 중 세 개 이상이 적용되는, 목적하는 모폴로지를 갖는 티타니아 입자의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 기준들 (a) 내지 (d) 네 개 모두가 적용되는, 목적하는 모폴로지를 갖는 티타니아 입자의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 티타니아 콜의 건조 전에, 설페이트 공정에서 침전 단계에 의해 티타니아 콜을 제조하는 동안 제어되는 핵 형성(controlled nucleation)이 사용되며, 생성되는 건조된 티타니아 입자의 모폴로지를 제어하기 위해, 상기 침전 동안 형성되는 미셀의 크기가 제어되는, 목적하는 모폴로지를 갖는 티타니아 입자의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 침전을 제어하여, 생성되는 건조된 티타니아 입자의 기공 크기 및/또는 비표면적을 제어하는, 목적하는 모폴로지를 갖는 티타니아 입자의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 티타니아 콜의 건조 전에, 티타니아 슬러리로부터 티타니아 콜을 제조하는 동안 제어되는 응집(controlled flocculation)이 사용되며, 생성되는 건조된 티타니아 입자의 모폴로지를 제어하기 위해, 상기 티타니아 콜이 응집되는 정도가 상기 슬러리의 pH를 조절함에 의해 제어되는, 목적하는 모폴로지를 갖는 티타니아 입자의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 응집을 제어하여, 생성되는 건조된 티타니아 입자의 기공 크기 및/또는 비표면적 및/또는 입자 형상을 제어하는, 목적하는 모폴로지를 갖는 티타니아 입자의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 티타니아 콜의 건조 전에, 티타니아 콜의 형성 동안 또는 형성 후 제어되는 응집이 사용되며, 생성되는 건조된 티타니아 입자의 모폴로지를 제어하기 위해, 상기 티타니아 콜이 응집되는 정도가 상기 티타니아의 등전점의 조절에 의해 제어되는, 목적하는 모폴로지를 갖는 티타니아 입자의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 응집을 제어하여, 생성되는 건조된 티타니아 입자의 기공 크기 및/또는 비표면적을 제어하는, 목적하는 모폴로지를 갖는 티타니아 입자의 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 티타니아 콜로부터의 건조된 티타니아 입자의 제조 동안 제어되는 건조가 사용되며, 생성되는 건조된 티타니아 입자의 모폴로지를 제어하기 위해, 상기 건조 단계 동안 사용되는 온도가 제어되는, 목적하는 모폴로지를 갖는 티타니아 입자의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 온도를 제어하여, 생성되는 건조된 티타니아 입자의 입자 형상을 제어하는, 목적하는 모폴로지를 갖는 티타니아 입자의 제조방법.

청구항 15

제1항, 제2항, 및 제7항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티타니아 입자의 제조 동안, 하나 이상의 활성 촉매 성분들이 혼입되는, 목적하는 모폴로지를 갖는 티타니아 입자의 제조방법.

청구항 16

제1항, 제2항, 및 제7항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 티타니아 입자의 제조 동안, 하나 이상의 열 안정제 성분들이 혼입되는, 목적하는 모폴로지를 갖는 티타니아 입자의 제조방법.

청구항 17

티타니아 입자의 제조방법으로서,

상기 제조방법은,

티타니아 콜을 제공하는 단계;

그리고 이어서

상기 티타니아 콜을 분무 건조시켜 건조된 티타니아 입자를 제공하는 단계를 포함하고,

상기 제조방법은,

상기 건조된 티타니아 입자의 모폴로지가 하기 옵션들에 의해 제어됨을 특징으로 하는, 티타니아 입자의 제조방법:

(i) 상기 티타니아 콜이 TiO_2 함유 슬러리로부터 생성되고, 상기 티타니아 콜이 응집되는 정도를 감소시키기 위해, 해교제(peptising agent)를 첨가함에 의해, 상기 슬러리의 pH가 상기 티타니아의 등전점으로부터 3 pH 단위 이상으로 되도록 제어됨; 또는

(ii) 상기 티타니아 콜이 TiO_2 함유 슬러리로부터 생성되고, 상기 티타니아 콜이 응집되는 정도를 감소시키기 위해, 분산제를 첨가함에 의해, 상기 등전점이 상기 슬러리의 pH로부터 3 pH 단위 이상으로 되도록 조절됨.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 옵션(i)에서, 상기 티타니아 콜이 응집되는 정도를 감소시키기 위해, 해교제를 첨가함에 의해, 상기 슬러리의 pH가 1 내지 3의 범위 또는 1 내지 1.5의 범위로 제어되는, 티타니아 입자의 제조방법.

청구항 19

제17항 또는 제18항에 있어서, 상기 옵션(i)에서, 상기 슬러리의 pH가, 해교제로서, 일양성자성 산 또는 염화수소산을 첨가함에 의해 제어되는, 티타니아 입자의 제조방법.

청구항 20

제17항에 있어서, 상기 옵션(ii)에서, 상기 티타니아의 등전점이, 상기 티타니아 콜이 응집되는 정도를 감소시키기 위해, 분산제를 첨가함에 의해, 상기 슬러리의 pH로부터 4 pH 단위 이상 또는 4 내지 6 pH 단위로 되도록 조절되는, 티타니아 입자의 제조방법.

청구항 21

제17항 또는 제20항에 있어서, 상기 옵션(ii)에서, 상기 티타니아의 등전점이, α -하이드록시 카복실산 또는 시트르산의 첨가에 의해 조절되는, 티타니아 입자의 제조방법.

청구항 22

제17항, 제18항, 및 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 건조된 티타니아 입자의 모폴로지가 50 내지 150°C 범위로 되도록 제어되는, 상기 분무 건조 단계 동안 사용되는 온도에 의해 추가로 제어되는, 티타니아 입자의 제조방법.

청구항 23

제17항, 제18항, 및 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 건조된 티타니아 입자의 모폴로지가, 설페이트 공정

에서 침전 단계를 사용하여 얻어진 TiO_2 함유 슬러리로부터 생성된 상기 티타니아 콜에 의해 추가로 제어되고, 상기 침전 동안 형성되는 미셀의 크기가 20 내지 50nm 범위로 제어되는, 티타니아 입자의 제조방법.

청구항 24

제23항에 있어서, 상기 침전 동안 형성되는 미셀의 크기가, (a) 6 내지 8wt% 범위의 핵 형성 수준을 사용하는 메클렌버그 침전(Mecklenburg precipitation); 또는 (b) 50:50 내지 75:25 범위의 드롭 비(drop ratio)를 사용하는 블루멘펠드 침전(Blumenfeld precipitation)을 사용함에 의해 제어되는, 티타니아 입자의 제조방법.

청구항 25

제17항, 제18항, 및 제20항 중 어느 한 항의 방법에 의해 얻어질 수 있는 입자 형태의 티타니아로서, 상기 입자들 각각은 연속적 외부 볼록 표면(continuous exterior convex surface)을 갖고, 상기 입자들은 레이저 회절을 사용하여 측정된 $30\mu m$ 이하의 직경을 가지며, $50m^2/g$ 이상의 BET 비표면적을 갖고, 상기 입자들은 다공성인, 입자 형태의 티타니아.

청구항 26

제25항에 있어서, 상기 입자들은 각각, 구형(spherical) 형상 또는 환상면(toroidal) 형상인, 입자 형태의 티타니아.

청구항 27

제25항에 있어서, 상기 입자들은 레이저 회절을 사용하여 측정된 $20\mu m$ 이하의 직경을 갖는, 입자 형태의 티타니아.

청구항 28

제27항에 있어서, 상기 입자들은, 레이저 회절을 사용하여 측정된, 2 내지 $20\mu m$ 의 직경을 갖는, 입자 형태의 티타니아.

청구항 29

제25항에 있어서, 상기 입자들은 $80m^2/g$ 이상의 BET 비표면적을 갖는, 입자 형태의 티타니아.

청구항 30

제29항에 있어서, 상기 입자들은 80 내지 $320m^2/g$ 의 BET 비표면적을 갖는, 입자 형태의 티타니아.

청구항 31

제25항에 있어서, 촉매 또는 촉매 지지체로서 사용되는, 입자 형태의 티타니아.

청구항 32

제31항에 있어서, 상기 입자들이, 방출 촉매 작용(emissions catalysis); 산업적 화학 반응에 대한 촉매 작용; 및 광촉매 작용으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적용 분야에서 촉매 또는 촉매 지지체로서 사용되는, 입자 형태의 티타니아.

청구항 33

제32항에 있어서, 상기 입자들이, 질소계 가스의 선택적 촉매 환원; 클라우스 공정(Claus process)에 의한 석유 산업에서의 가스의 탈황화; 및 광촉매에 의한 세정, 정제 또는 살균으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적용 분야에서 촉매 또는 촉매 지지체로서 사용되는, 입자 형태의 티타니아.

청구항 34

제33항에 있어서, 상기 입자들이 질소계 가스의 선택적 촉매 환원에서의 촉매 지지체로서 사용되는, 입자 형태의 티타니아.

청구항 35

촉매 생성물의 제조방법으로서,

하기 단계들:

- 제25항에 기재된 건조된 티타니아 입자를 제공하는 단계;
 - 상기 입자들을 활성 촉매 물질과 혼합하는 단계;
 - 상기 혼합물을 압출 다이를 통해 가압하에 압출하여 촉매 생성물을 생성시키는 단계
- 를 포함하는, 촉매 생성물의 제조방법.

청구항 36

제35항에 있어서, 상기 활성 촉매 물질이, 루테늄, 로듐, 팔라듐, 이리듐, 백금, 오스뮴, 철, 코발트, 니켈, 구리, 은, 바나듐, 텅스텐, 크롬 및 몰리브덴, 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 활성 촉매인, 촉매 생성물의 제조방법.

청구항 37

제36항에 있어서, 상기 활성 촉매 물질이 백금, 팔라듐, 바나듐 및 텅스텐으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 활성 촉매인, 촉매 생성물의 제조방법.

청구항 38

제35항에 있어서, 상기 방법이 또한, 상기 압출 단계 전에, 상기 입자들을 다른 캐리어 또는 지지체 재료 및/또는 결합제 물질과 혼합하는 단계를 포함하는, 촉매 생성물의 제조방법.

청구항 39

제35항에 있어서, 하나 이상의 열 안정제 성분들, 또는 실리카, 세리아 또는 란타나가 상기 촉매 생성물에 포함되는, 촉매 생성물의 제조방법.

청구항 40

제35항에 있어서, 상기 티타니아 입자가 실리카로 코팅되는, 촉매 생성물의 제조방법.

청구항 41

촉매 생성물의 제조방법으로서, 하기 단계들:

- 제17항, 제18항, 및 제20항 중 어느 한 항에 기재된 방법을 수행하여 건조된 티타니아 입자를 제공하는 단계;
 - 상기 입자들을 활성 촉매 물질과 혼합하는 단계;
 - 상기 혼합물을 압출 다이를 통해 가압 하에 압출하여 촉매 생성물을 생성시키는 단계
- 를 포함하고,

상기 티타니아 입자들 각각은 연속적 외부 볼록 표면을 갖고, 상기 입자들은 레이저 회절을 사용하여 측정된 30 μm 이하의 직경을 가지며, $50\text{m}^2/\text{g}$ 이상의 BET 비표면적을 갖고, 상기 입자들은 다공성인, 촉매 생성물의 제조방법.

청구항 42

티타니아 및 촉매 물질을 포함하는 촉매 생성물로서, 상기 촉매 생성물은 제35항의 방법에 의해 얻어질 수 있는, 티타니아 및 촉매 물질을 포함하는 촉매 생성물.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본원 발명은, 일반적으로, 티타니아 입자 및 이의 제조방법 및 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 이산화티탄(티타니아)은 잘 알려져 있으며, 화장품, 개인 보호 제품, 플라스틱, 표면 코팅, 자가 세정 표면, 약물 전달 및 의료 장치, 촉매 캐리어 물질로서의 그리고 태양광 발전 적용 분야에서의 적용을 포함하는 각종 적용 용도를 갖는다.

[0003] 원료 이산화티탄을 제조하기 위한 두 가지의 주요 공정들: 설페이트 공정 및 클로라이드 공정이 있다.

[0004] 상기 설페이트 공정은 농축 황산 속에서의 티탄철(ilmenite) 또는 티타니아 슬랙(slag)의 분해에 기반한다. 철을 황산철로서 제거한 후, 상기 용액을 가열하고 물로 희석시킨다. 상기 티탄을 가수분해시켜, 옥시황산티탄 침전물을 형성시키고, 이것을 추가로 처리하여, TiO_2 안료를 생성시킨다.

[0005] 상기 클로라이드 공정은, $TiCl_4$ 를 형성한 후에 $TiCl_4$ 의 기상 산화를 수행하는, 티탄 함유 광석 또는 중간 생성물의 탄염화에 기반한다.

[0006] 이산화티탄은 이산화티탄 함유 슬러리의 pH 조절에 의해 이산화티탄 함유 슬러리로부터 응집 및/또는 침전되어 석출될 수 있다.

[0007] 공지된 방법에 의해 얻어진 이산화티탄에 대한 가공 공정은 건조, 밀링, 여과, 세척, 및 패키징 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0008] 다수의 적용 분야는, 유효성(efficacy)을 증가시키기 위해, 상기 티타니아가큰 비표면적(예를 들면, $200m^2/g$ 초과)을 가질 것을 요구한다. 특히 이것은, 이러한 보다 큰 표면적이 증가된 가스 대 고체 접촉비(gas to solid contact ratio) 또는 증가된 액체 대 고체 접촉비를 초래한다는 사실에 기인한다. 이러한 큰 비표면적은, 티타니아의 나노 입자(즉 100nm 미만의 직경을 갖는 입자)를 사용함에 의해 성취될 수 있으며, 이것이 현재의 통상의 접근법이다.

[0009] 그러나, 나노 물질의 사용은 몇몇 분야들로부터 관심을 받으면서 우려되고 있다. 일반적으로, 나노 물질의 환경적 보건 및 안전성에 대한 연관성과 관련하여 많은 논쟁이 발생되어 왔다.

[0010] 표면적/다공도가 특정 범위 내로 되도록 제어되는 것이 바람직할 수 있는 적용 분야가 있을 수도 있으며; 가장 큰 가능한 비표면적이 항상 요구되는 것은 아니다.

[0011] 티타니아 물질의 목적하는 최종 용도에 적합한 입자 형상을 갖는 티타니아 물질에 대한 요구가 또한 있다. 의도하는 용도에 따라, 입자들의 형상이 상이한 것이 보다 적절할 수 있다.

[0012] 따라서, 티타니아 입자를 제조할 때 모폴로지(morphology)(즉 형태 및 구조)의 제어를 가능하게 하는 방법에 대한 분명한 필요성이 있음이 본원 발명의 발명자들에 의해 확인되었다. 상기 모폴로지는 특히, 상기 티타니아 입자의 기공 크기(이것은 다시 상기 입자의 비표면적에 영향을 줌) 및/또는 상기 티타니아 입자의 형상(예를 들면, 상기 입자가 구형(spherical) 형상인지 또는 다른 형상 예를 들면 환상면(즉, 도넛형 형상)으로 존재하는지, 그리고 상기 입자가 "솜털" 형상인지 또는 매끄러운 표면을 갖는지의 관점에서의 형상)과 특히 관련될 수 있다.

[0013] 이와 관련하여, 목적하는 적용 분야에 적합한 다공도 및/또는 형상을 갖는 입자들이 제조될 수 있게 하기 위해, 티타니아 입자 제조시에 다공도(및 따라서 비표면적)를 제어할 수 있는 것 및/또는 티타니아 입자 제조시에 입자 형상을 제어할 수 있는 것이 특히 바람직하다.

발명의 내용

[0014] 본원 발명은, 제1 국면으로서,

[0015] 목적하는 모폴로지를 갖는 티타니아 입자의 제조방법으로서,

[0016] 상기 제조방법은,

[0017] 티타니아 콜을 제공하는 단계;

[0018] 그리고 이어서

- [0019] 상기 티타니아 콜을 건조시켜 건조된 티타니아 입자를 제공하는 단계를 포함하고,
- [0020] 상기 제조방법은,
- [0021] 상기 건조된 티타니아 입자의 모폴로지가 하기 기준들(criteria) 중 하나 이상의 적용에 의해 제어됨을 특징으로 하는, 목적하는 모폴로지를 갖는 티타니아 입자의 제조방법을 제공한다:
- [0022] (a) 상기 티타니아 콜이 설레이트 공정에서 침전 단계를 사용하여 얻어진 TiO_2 함유 슬러리로부터 생성되고, 상기 침전 동안 형성되는 미셀(micelle)의 크기가 제어됨;
- [0023] (b) 상기 티타니아 콜이 TiO_2 함유 슬러리로부터 생성되고, 상기 티타니아 콜이 응집되는 정도에 영향을 미치기 위해 상기 슬러리의 pH가 제어됨;
- [0024] (c) 상기 티타니아 콜이 TiO_2 함유 슬러리로부터 생성되고, 상기 티타니아 콜이 응집되는 정도에 영향을 미치기 위해 상기 티타니아의 등전점이 조절됨;
- [0025] (d) 상기 티타니아 콜이 열의 적용에 의해 건조되고, 상기 건조 단계 동안 사용되는 온도가 제어됨.
- [0026] 이와 관련하여, 상기 모폴로지는 상기 티타니아 입자의 형태 및 구조를 언급하는 것이다. 상기 모폴로지는 상기 티타니아 입자에서의 기공의 크기(이것은 다시 상기 입자들의 비표면적에 영향을 준다) 및 상기 티타니아 입자의 형상을 포함하지만, 이것들에 한정되지 않는다.
- [0027] 본원 발명은, 하나의 이러한 국면으로서,
- [0028] 목적하는 모폴로지를 갖는 티타니아 입자의 제조방법으로서,
- [0029] 상기 제조방법은,
- [0030] 티타니아 콜을 제공하는 단계;
- [0031] 그리고 이어서
- [0032] 상기 티타니아 콜을 건조시켜 건조된 티타니아 입자를 제공하는 단계를 포함하고,
- [0033] 상기 제조방법은,
- [0034] (A) 상기 건조된 티타니아 입자의 기공 크기가 하기 기준들:
- [0035] (A-i) 상기 티타니아 콜이 설레이트 공정에서 침전 단계를 사용하여 얻어진 TiO_2 함유 슬러리로부터 생성되고, 상기 침전 동안 생성되는 미셀의 크기가 제어됨;
- [0036] (A-ii) 상기 티타니아 콜이 TiO_2 함유 슬러리로부터 생성되고, 상기 티타니아 콜이 응집되는 정도에 영향을 미치기 위해 상기 슬러리의 pH가 제어됨;
- [0037] (A-iii) 상기 티타니아 콜이 TiO_2 함유 슬러리로부터 생성되고, 상기 티타니아 콜이 응집되는 정도에 영향을 미치기 위해 상기 티타니아의 등전점이 조절됨
- [0038] 중 하나 이상의 적용에 의해 제어되고/되거나
- [0039] (B) 상기 건조된 티타니아 입자의 형상이 하기 기준들:
- [0040] (B-i) 상기 티타니아 콜이 TiO_2 함유 슬러리로부터 생성되고, 상기 티타니아 콜이 응집되는 정도에 영향을 미치기 위해 상기 슬러리의 pH가 제어됨;
- [0041] (B-ii) 상기 티타니아 콜이 열의 적용에 의해 건조되고, 상기 건조 단계 동안 사용되는 온도가 제어됨
- [0042] 중 하나 이상의 적용에 의해 제어됨을 특징으로 하는, 목적하는 모폴로지를 갖는 티타니아 입자의 제조방법을 제공한다.
- [0043] 본원 발명은 또한, 제2 국면으로서, 설레이트 공정에서 침전 단계에 의해 티타니아 콜을 제조하는 동안의, 상기 티타니아 콜의 건조 전의 제어되는 핵 형성(controlled nucleation)의 사용(여기서, 생성되는 건조된 티타니아 입자의 모폴로지를 제어하기 위해, 상기 침전 동안 형성되는 미셀의 크기가 제어된다)을 제공한다. 바람직하게

는, 상기 침전은, 생성되는 건조된 티타니아 입자의 기공 크기 및/또는 비표면적을 제어하기 위해, 제어된다.

[0044] 본원 발명은 또한, 제3 국면으로서, 티타니아 슬러리로부터 티타니아 콜을 제조하는 동안의, 상기 티타니아 콜의 건조 전의 제어되는 응집(controlled flocculation)의 사용(여기서, 생성되는 건조된 티타니아 입자의 모풀로지를 제어하기 위해, 상기 티타니아 콜이 응집되는 정도가 상기 슬러리의 pH를 조절함에 의해 제어된다)를 제공한다. 바람직하게는, 상기 응집은, 생성되는 건조된 티타니아 입자의 기공 크기 및/또는 비표면적 및/또는 입자 형상을 제어하기 위해, 제어된다. 상기 pH는 상기 티타니아의 등전점에 더 가깝게, 따라서 더 큰 응집도가 있게 조절될 수 있거나, 또는 상기 pH는 상기 티타니아의 등전점으로부터 멀어지게, 따라서 더 작은 응집도가 있게 조절될 수 있다.

[0045] 본원 발명은 또한, 제4 국면으로서, 티타니아 콜의 형성 동안 또는 형성 후의, 상기 티타니아 콜의 건조 전의 제어되는 응집의 사용(여기서, 생성되는 건조된 티타니아 입자의 모풀로지를 제어하기 위해, 상기 티타니아 콜이 응집되는 정도가 상기 티타니아의 등전점에 의해 조절됨)을 제공한다. 바람직하게는, 상기 응집은, 생성되는 건조된 티타니아 입자의 기공 크기 및/또는 비표면적을 제어하기 위해, 제어된다. 상기 등전점은 상기 슬러리의 pH에 더 가깝게, 따라서 더 큰 응집도가 있게 조절될 수 있거나, 또는 상기 등전점은 상기 슬러리의 pH로부터 멀어지게, 따라서 더 작은 응집도가 있게 조절될 수 있다.

[0046] 본원 발명은 또한, 제5 국면으로서, 티타니아 콜로부터의 건조된 티타니아 입자의 제조 동안의 제어되는 건조의 사용(여기서, 생성되는 건조된 티타니아 입자의 모풀로지를 제어하기 위해, 상기 건조 단계 동안 사용되는 온도가 제어됨)을 제공한다. 바람직하게는, 상기 온도는 생성되는 건조된 티타니아 입자 형상을 제어하기 위해, 제어된다.

[0047] 본원 발명은, 따라서, 목적하는 모풀로지, 예를 들면 목적하는 기공 크기 및/또는 목적하는 입자 형상의 관점에서의 목적하는 모풀로지를 갖는 티타니아의 형성을 가능하게 한다. 본원 발명은 나노, 메조 및 매크로 입자들을 포함하는 입자 크기 범위를 갖는 티타니아에 대해 실시될 수 있다.

[0048] 본원 발명은, 예를 들면, 큰 비표면적을 갖지만, 나노 물질을 사용할 필요성을 피하고자 하는 바람이 있는 적용분야에 사용될 수 있는 티타니아를 제공하기 위해 사용될 수 있다.

[0049] 본원 발명의 제6 국면으로서,

[0050] 티타니아 입자의 제조방법으로서,

[0051] 상기 제조방법은,

[0052] 티타니아 콜을 제공하는 단계;

[0053] 그리고 이어서

[0054] 상기 티타니아 콜을 분무 건조시켜 건조된 티타니아 입자를 제공하는 단계를 포함하고,

[0055] 상기 제조방법은,

[0056] 상기 건조된 티타니아 입자의 모풀로지가 하기 옵션들:

[0057] (i) 상기 티타니아 콜이 TiO_2 함유 슬러리로부터 생성되고, 상기 티타니아 콜이 응집되는 정도를 감소시키기 위해, 해교제(peptising agent)를 첨가함에 의해, 상기 슬러리의 pH가 상기 티타니아의 등전점으로부터 3 pH 단위 이상으로 되도록 제어됨; 또는

[0058] (ii) 상기 티타니아 콜이 TiO_2 함유 슬러리로부터 생성되고, 상기 티타니아 콜이 응집되는 정도를 감소시키기 위해, 분산제를 첨가함에 의해, 상기 등전점이 상기 슬러리의 pH로부터 3 pH 단위 이상으로 되도록 조절됨

[0059] 에 의해 제어됨을 특징으로 하는, 티타니아 입자의 제조방법을 제공한다.

[0060] 이러한 공정은, 해교(peptisation) 동안의 pH를 등전점(통상적으로 약 pH 5 내지 6에 있을 것임)으로부터 멀어지게 제어하거나, 또는 상기 등전점을 상기 슬러리의 pH로부터 멀어지게 조절함에 의해, 상기 티타니아 콜이 충분히 분산(응집되지 않음)될 수 있다는 점에서 유익하다. 이후의 분무 건조 처리는, 매끄러운 곡면을 갖는 외부 표면을 가지며, 크기가 비교적 작고(입자 직경이 $30\mu m$ 이하), 고전단 혼합을 포함한 외력에 대해 저항하여 높은 완전성(integrity)을 갖는 미립자 생성물을 생성시킨다. 상기 입자들은 구형일 수 있거나 또는 환상면형일 수 있지만, 연속적 외부 굴곡(볼록) 표면을 갖는다.

- [0061] 하나의 양태에서, 상기 티타니아 콜이 응집되는 정도를 감소시키기 위해, 해교제를 첨가함에 의해, 상기 슬러리의 pH를, 상기 티타니아의 등전점으로부터 3.5 pH 단위 이상, 또는 4 pH 단위 이상, 예를 들면 4 내지 6 pH 단위로 멀어지게 되도록 조절한다. 상기 슬러리의 pH는, 임의의 적합한 해교제(이의 예들은 하기에 기재함)의 첨가에 의해 조절된다. 하나의 적합한 해교제는 일양성자성 산, 예를 들면 염화수소산이며, 이것은 상기 pH를 더 저하시킬 것이며 이를 상기 등전점으로부터 멀어지게 할 것이다.
- [0062] 하나의 양태에서, 상기 티타니아 콜이 응집되는 정도를 감소시키기 위해, 분산제를 첨가함에 의해, 상기 티타니아의 등전점을, 상기 슬러리의 pH로부터 3.5 pH 단위 이상, 또는 4 pH 단위 이상, 예를 들면 4 내지 6 pH 단위로 멀어지게 되도록 조절한다. 상기 티타니아의 등전점은 임의의 적합한 분산제(이의 예들은 하기에 기재함)의 첨가에 의해 조절된다. 하나의 적합한 분산제는 α -하이드록시 카복실산, 예를 들면 시트르산이다.
- [0063] 하나의 양태에서, 상기 방법은,
- [0064] 티타니아 콜을 제공하는 단계;
- [0065] 그리고 이어서
- [0066] 상기 티타니아 콜을 분무 건조시켜 건조된 티타니아 입자를 제공하는 단계를 포함하고,
- [0067] 상기 방법은, 하기 사항에 의해 상기 건조된 티타니아 입자의 모폴로지가 제어됨을 특징으로 한다:
- [0068] 상기 티타니아 콜이 TiO_2 함유 슬러리로부터 생성되고, 상기 티타니아 콜이 응집되는 정도를 감소시키기 위해, 해교제를 첨가함에 의해, 상기 슬러리의 pH가 1 내지 3의 범위로 제어됨.
- [0069] 이러한 공정은, 해교 동안 상기 pH를 낮게 제어함에 의해, 상기 티타니아 콜이 충분히 분산(응집되지 않음)될 수 있다는 점에서 유익하다. 이후의 분무 건조 처리는, 매끄러운 곡면을 갖는 외부 표면을 가지며, 크기가 비교적 작고(입자 직경이 $30\mu m$ 이하), 고전단 혼합을 포함한 외력에 대해 저항하여 높은 완전성을 갖는 미립자 생성물을 생성시킨다. 상기 입자들은 구형일 수 있거나 또는 환상면형일 수 있지만, 연속적 외부 굴곡(볼록) 표면을 갖는다.
- [0070] 하나의 바람직한 양태에서, 상기 티타니아 콜이 응집되는 정도를 감소/최소화시키기 위해, 해교제를 첨가함에 의해, 상기 슬러리의 pH를 1 내지 2의 범위, 특히 1 내지 1.5의 범위로 제어한다.
- [0071] 임의의 해교제가 사용될 수 있지만, 하나의 양태에서, 상기 슬러리의 pH는, 해교제로서 염화수소산, 또는 다른 일양성자성 산을 첨가하여 제어된다.
- [0072] 상기 제6 국면의 방법에서, 분산제의 첨가/해교제의 첨가 후에, 상기 티타니아 콜을 (예를 들면, MIPA로서 알려진 모노이소프로판을아민을 사용하여) 중화할 수 있다. 과량의 가용성 염은, 예를 들면 횡단류 여과(cross-flow filtration)를 사용하여, 목적하는 전도도에 도달하도록 제거될 수 있으며, 예를 들면 세척이 전도도를 <2ms/cm까지 감소시킬 수 있다.
- [0073] 상기 건조된 티타니아 입자의 모폴로지가, 상기 분무 건조 단계 동안 사용되는 온도에 의해 추가로 제어될 수 있고; 이러한 하나의 양태에서, 분무 건조 온도는 50 내지 150°C 범위, 예를 들면 75 내지 140°C, 또는 100 내지 125°C의 범위로 제어된다. 이것은, 작은 강한 입자들, 바람직하게는 구형인 작은 강한 입자들의 생성을 추가로 보조한다.
- [0074] 분무 건조된 상기 티타니아 콜은, 하나의 양태에서 1 내지 35% wt/wt, 예를 들면 2 내지 25% wt/wt 또는 5 내지 20% wt/wt 또는 10 내지 18% wt/wt의 고체 함량을 가질 수 있다.
- [0075] 상기 건조된 티타니아 입자의 모폴로지가, 설페이트 공정에서 침전 단계(여기서, 상기 침전 동안 형성되는 미셀의 크기가 10 내지 150nm 범위, 예를 들면 15 내지 125nm 범위, 또는 20 내지 100nm 범위로 제어됨)를 사용하여 얻어진 TiO_2 함유 슬러리로부터 생성된 상기 티타니아 콜에 의해, 추가로 제어될 수 있다.
- [0076] 상기 침전 동안 생성되는 미셀의 크기가 20 내지 50nm 범위로 제어되는 것이 적합할 수 있다. 예를 들면, 하나의 양태에서, 미셀은 20 내지 45nm 또는 20 내지 40nm 또는 25 내지 45nm 또는 25 내지 40nm의 크기일 수 있다.
- [0077] 이러한 하나의 양태에서, 침전 동안 생성되는 미셀의 크기는, 메클렌버그 침전(Mecklenburg precipitation)을 사용하여 0.1 내지 15wt% 범위, 예를 들면, 1 내지 15wt%, 또는 5 내지 12wt% 범위의 핵 형성 수준에 의해 제어

될 수 있다.

[0078] 상기 핵 형성 수준은 5 내지 10wt%, 예를 들면 5.5 내지 9wt%가 적합할 수 있고, 특히 6 내지 8wt% 범위가 적합할 수 있다.

[0079] 다른 이러한 양태에서, 침전 동안 생성되는 미셀의 크기는, 블루멘펠드 침전(Blumenfeld precipitation)을 사용하여 50:50 내지 99:1, 예를 들면 50:50 내지 80:20 또는 50:50 내지 78:22 또는 50:50 내지 75:25(예를 들면 60:40 내지 75:25) 또는 80:20 내지 98:2 또는 82:18 내지 98:2(예를 들면 85:15 내지 98:2)의 드롭 비(drop ratio)에 의해 제어된다.

[0080] 상기 드롭 비는 50:50 내지 75:25 또는 50:50 내지 70:30 범위, 예를 들면 55:45 내지 75:25 범위, 예를 들면 60:40 내지 75:25 범위 또는 55:45 내지 70:30 범위이다.

[0081] 따라서, 본원 발명은 또한, 제7 국면으로서, 본원 발명의 상기 제6 국면의 방법에 의해 얻을 수 있는 입자 형태의 티타니아를 제공한다.

[0082] 특히, 이러한 방법에 의해 얻을 수 있는 이들 입자들 각각은 연속적 외부 볼록 표면을 갖고, 상기 입자들은 레이저 회절을 사용하여 측정된 $30\mu\text{m}$ 이하의 직경을 가지며, $50\text{m}^2/\text{g}$ 이상의 BET 비표면적을 갖고, 상기 입자들은 다공성이다.

[0083] 바람직하게는, 상기 입자들은 구형 형상 또는 환상면 형상이다.

[0084] 바람직하게는, 상기 입자들은 레이저 회절을 사용하여 측정된, $20\mu\text{m}$ 이하, 예를 들면 2 내지 $20\mu\text{m}$ 의 직경을 갖는다.

[0085] 바람직하게는, 상기 입자들은 $80\text{m}^2/\text{g}$ 이상, 예를 들면 80 내지 $320\text{m}^2/\text{g}$ 의 BET 비표면적을 갖는다.

[0086] 상기 제7 국면의 상기 입자들은, 이들 입자가 고전단 혼합을 포함한 외력에 대해 저항하여 높은 완전성을 갖는다는 점에서 유익하다. 이러한 높은 완전성은, 하기 실시예들에서 나타나는 바와 같이, 심지어 열처리 후(예를 들면, 500°C 에서 7일 동안 열처리 후)에도 보존된다.

[0087] 따라서, 이들 신규한 입자는 심지어 높은 수준의 외력에 노출된 후에도 이들의 크기 및 형상을 유지하는 능력을 갖는다.

[0088] 이들 신규한 입자들은, 제8 국면으로서, 촉매 또는 촉매 지지체로서 사용될 수 있다. 이들은 특히, 촉매 또는 촉매 지지체가, 외력, 예를 들면 압출 또는 고전단 혼합에 대한 노출을 포함하는 방법에 의해 생성되는 경우의, 촉매 또는 촉매 지지체로서 사용될 수 있다.

[0089] 이와 관련하여, 상기 제7 국면의 상기 다공성 티타니아는 결합제와 혼합되고 압출되어 촉매 또는 촉매 지지체로서 사용하기 위한 고표면적 티타니아 펠렛을 생성시킬 수 있다. 상기 티타니아가 지지체로서 사용될 경우, 상기 티타니아는 임의의 촉매 물질용 지지체일 수 있다. 상기 촉매 물질은, 그러나, 적절하게는, 루테늄, 로듐, 팔라듐, 이리듐, 백금, 오스뮴, 철, 코발트, 니켈, 구리, 은, 바나듐, 텉스텐, 크롬 및 몰리브덴, 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있다.

[0090] 하나의 양태에서, 상기 티타니아는 항상된 열 안정성을 제공하기 위해 실리카 등으로 코팅될 수 있다.

[0091] 하나의 양태에서, 상기 다공성 티타니아 입자들 또는 이들 입자로부터 형성된 압출물에 대해 함침 공정이 실시될 수 있으며, 이에 의해 촉매 촉진제(예를 들면 몰리브덴, 니켈, 코발트, 또는 이들의 혼합물)가 상기 다공성 티타니아의 상기 기공들 내로 함침된다.

[0092] 하나의 양태에서, 열 안정제(예를 들면, 전구체 예를 들면 암모늄 메타텅스테이트 또는 암모늄 파라텅스테이트로부터의 삼산화 텉스텐, 전구체 예를 들면 질산 란탄 육수화물로부터의 산화 란탄, 전구체 예를 들면 질산 세륨 육수화물로부터의 산화 세륨, 또는 전구체 예를 들면 규산으로부터의 실리카)가 혼입된다. 이러한 혼입은 승온에서 높은 BET 표면적을 유지시킴에 의해 촉매 성능을 향상시키는 작용을 할 수 있다.

[0093] 하나의 바람직한 양태에서, 상기 제7 국면의 티타니아 입자들(또는 이들 입자로부터 형성된 압출물)은, 방출 촉매 작용; 산업적 화학 반응에 대한 촉매 작용; 및 광촉매 작용으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적용 분야에서 촉매 또는 촉매 지지체로서 사용된다. 하나의 양태에서, 상기 입자들(또는 이들 입자로부터 형성된 압출물)은, 질소계 가스(결합된 디젤 입자 필터/ 선택적 촉매 환원 유니트에 포함됨)의 선택적 촉매 환원; 클라우스

공정(Claus process)에 의한 석유 산업에서의 가스의 탈황화; 및 광촉매에 의한 세정, 정제 또는 살균으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적용 분야에서 촉매 또는 촉매 지지체로서 사용된다.

[0094] 상기 입자들을 방출 촉매 작용 및 특히 선택적 촉매 환원(SCR)에 사용하는 것이 특히 유익하다. SCR과 관련하여 사용되는 두 개의 주요 제조 공정이 있다: i) 압출된 세라믹 생성물을 제조하는 공정으로서, 상기 압출된 세라믹 생성물은 티타니아, 알루미나 및/또는 제올라이트에 기반하는 캐리어로부터 제조되며, 압출 전에 상기 캐리어 내에 활성 촉매가 혼합되는 공정; 및 ii) 세라믹 또는 금속 생성물을 제조한 후에, 이를 티타니아 및 활성 촉매를 함유하는 슬러리 속에 침지시키고 나서 건조시키는 공정; 이것은 워시코트(washcoat)로서 알려져 있다. 상기 두 경우에서 성기 생성물은 "허니콤(honeycomb)" 형태를 갖는다.

[0095] 압출 공정을 사용하는 SCR 제조 공정에 티타니아 입자가 사용되는 경우, 양호한 강도 성질들 및 강건성(robustness)이 특히 중요할 수 있다.

[0096] 따라서 하나의 양태에서, 상기 제7 국면의 상기 신규한 입자들은, 배기 시스템에 사용하기에 적합한 촉매 생성물을 생성시키기 위해, 압출 다이를 통해 고압하에 압출된다.

[0097] 하나 이상의 활성 촉매들을 압출 전에 상기 캐리어 내에 혼합한다. 활성 촉매들은, 루테늄, 로듐, 팔라듐, 이리듐, 백금, 오스뮴, 철, 코발트, 니켈, 구리, 은, 바나듐, 텉스텐, 크롬 및 몰리브덴, 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 적절히 선택될 수 있다. 방출 촉매 분야에서, 백금, 팔라듐, 텉스텐 및/또는 바나듐이 바람직한 경향이 있다. 하나의 양태에서, 상기 촉매는 백금 및/또는 바나듐이다.

[0098] 상기 제7 국면의 상기 신규한 입자들은, 압출 전에, 임의의 다른 목적하는 물질(예를 들면, 다른 캐리어 또는 지지체 재료, 또는 결합제 물질)과 혼합될 수 있다. 하나의 양태에서, 상기 입자들은, 압출되어 촉매 생성물을 생성하기 전에, 활성 촉매 물질 뿐만 아니라 균청석 및 결합제와도 혼합될 수 있다.

[0099] 상기 제7 국면의 상기 신규한 입자들의 상기 강도 특성은, 상기 입자들이 외력하에서, 예를 들면 고압하에서 덜 붕괴될 수 있다는 것을 의미한다. 따라서, 상기 입자들은 이들의 형상, 크기 및 다공도 특성을 유지한다. 공지된 다공성 생성물들은, 대조적으로, 가압하에서, 상당한 정도의 붕괴 또는 기공 크기 감소를 나타내는 것으로 밝혀졌다.

[0100] 따라서, 본원 발명의 제9 국면으로서,

[0101] 촉매 생성물의 제조방법으로서,

[0102] 하기 단계들:

[0103] - 상기 제7 국면에 따르는 건조된 티타니아 입자를 제공하는 단계;

[0104] - 상기 입자들을 활성 촉매 물질과 혼합하는 단계;

[0105] - 상기 혼합물을 압출 다이를 통해 가압하에 압출하여 촉매 생성물을 생성시키는 단계

[0106] 를 포함하는, 촉매 생성물의 제조방법을 제공한다.

[0107] 상기 활성 촉매 물질은, 하나 이상의 활성 촉매일 수 있으며, 바람직하게는, 상기 제8 국면과 관련하에 상기에서 논의된 것들로부터 선택된다.

[0108] 하나의 양태에서, 상기 방법은 또한, 상기 입자들을 다른 캐리어 또는 지지체 재료(예를 들면 세라믹, 예를 들면 알루미나 또는 균청석, 또는 제올라이트) 및/또는 결합제 물질과 혼합하는 단계를 포함한다. 이것은, 상기 입자들을 활성 촉매 물질과 혼합하는 단계 전 또는 후에 수행될 수 있지만, 압출 단계 전에 수행되어야만 한다.

[0109] 하나의 양태에서, 상기 제7 국면에 따르는 건조된 티타니아 입자를 제공하는 단계는, 상기 제6 국면의 방법을 수행함에 의해 수행된다.

[0110] 상기 제9 국면의 방법에 의해 제조된 상기 촉매 생성물은 배기 시스템에 사용하기에 특히 적합하다. 상기 생성물 내의 상기 티타니아 입자의 향상된 강건성에 기인하여 상기 촉매 생성물은 향상된 촉매 작용 성질을 가지며, 그 이유는 상기 티타니아 입자들이, 심지어 상기 제조방법에 포함된 압출 공정 후에도 이들의 다공도를 유지하기 때문이다. 당업자들이 인식할 수 있는 바와 같이, 캐리어/지지체에 대한 향상된 다공도는 촉매 생성물의 성질들에 대해 영향력이 있다.

[0111] 따라서, 제10 국면으로서, 티타니아 및 촉매 물질을 포함하고, 상기 제9 국면의 방법에 의해 얻어질 수 있는 촉

매 생성물이 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0112] 본원 발명은, 상기 입자들의 전체적인 형상(예를 들면, 구형 또는 환상면, 매끄러운 외부 표면, 조밀한 또는 속이 비어있는 형상)의 관점 및 기공 크기(이것은 다시 비표면적에 영향을 미침)의 관점 둘다에서의 티타니아 입자의 모풀로지의 제어를 가능하게 한다.
- [0113] 상기 논의한 바와 같이 본원 발명이 임의의 크기의 티타니아 입자에 대해 적용될 수 있지만, 몇몇 분야들에서 나노 물질의 사용을 둘러싼 논쟁이 있으며 또한 큰 비표면적을 갖는 대체용 티타니아 물질에 대한 요구가 있다. 따라서, 몇몇 양태들에서, 상기 티타니아 입자들은 나노입자보다 더 큰 크기를 가질 수 있으며, 예를 들면 상기 티타니아 입자들은 메조 입자들 또는 매크로 입자들일 수 있다. 몇몇 양태들에서, 상기 티타니아 입자들은 0.1 μm 초과의 입자 크기를 가질 수 있다.
- [0114] 본원 발명의 상기 티타니아 입자는 0.15 μm 초과, 예를 들면 0.2 μm 이상, 0.3 μm 이상, 0.4 μm 이상, 0.5 μm 이상, 0.6 μm 이상, 0.7 μm 이상, 0.8 μm 이상, 또는 0.9 μm 이상의 입자 크기를 적절히 가질 수 있다. 몇몇 양태들에서, 상기 입자 크기는 1.0 μm 이상, 예를 들면 1.1 μm 이상, 1.2 μm 이상, 1.3 μm 이상, 1.4 μm 이상, 1.5 μm 이상, 1.6 μm 이상, 1.7 μm 이상, 1.8 μm 이상, 또는 1.9 μm 이상일 수 있다. 상기 입자 크기는 2.0 μm 이상일 수 있다.
- [0115] 몇몇 양태들에서, 상기 티타니아 입자는 0.2 μm 내지 15 μm , 예를 들면 0.5 μm 내지 12 μm , 예를 들면 0.7 μm 내지 10 μm 또는 0.8 μm 내지 8 μm , 예를 들면 1 μm 내지 6 μm 또는 1.5 μm 내지 5 μm 또는 2 μm 내지 4 μm 의 입자 크기를 가질 수 있다.
- [0116] 상기 입자 크기는 (이러한 입자들에 대해 종종 발견되는 대략적 로그 정규화 분포에 적당한) 입자 크기에 대한 기하 중량 평균 값이다.
- [0117] 상기 입자 크기는 또는, 레이저 회절에 의해 결정될 수 있으며, 레이저 회절기, 예를 들면 몰번 인스트루먼츠 리미티드(Malvern Instruments Ltd)가 시판하는 것들, 예를 들면 마스터사이저 머신(MasterSizer machine)을 사용하여 측정될 수 있다.
- [0118] 상기 입자 크기는 또는, X-선 침강에 의해 결정할 수 있으며, X-선 디스크 원심분리기, 예를 들면 브룩헤이번(Brookhaven)이 시판하는 것들, 예를 들면 BI-XDC 머신을 사용하여 측정할 수 있다.
- [0119] 당업자가 알고 있는 바와 같이, 결정 크기는 입자 크기와는 구별된다. 결정 크기는, 상기 미립자 물질을 구성하는, 내부적으로 일관된 격자면들을 갖는 기본적인 결정 단위들의 크기에 관한 것이다. 이산화티탄을 안료로서 제조하는 통상의 제조 공정은 침전 공정 동안 결정자(crystallite)를 발생시키며; 이들이 기본 입자들로 간주되고 일반적으로 100 Å 정도로 허용된다. 상기 침전 공정 동안, 상기 미세결정들은 미셀로 알려진 "라프트(raft)"로 자가-조립(self-assembling)된다. 이들은 렌즈형 형상이고 일반적으로 약 3:1인 종횡비를 가지며, 루틸의 경우 약 350 Å의 주축을 갖고 아나타제의 경우 약 600 Å의 주축을 갖는다. 이산화티탄을 안료로 제조하는 통상의 제조 공정은 이들 결정자의 결정 센터들이 결합하여 더 큰 결정들을 생성하는 열 가공 단계를 도입한다.
- [0120] 예를 들면, 루틸 결정 형태의 통상의 이산화티탄 생성물은 결정 크기가 약 0.17 μm 내지 0.29 μm 이고 입자 크기가 약 0.25 μm 내지 0.40 μm 인 반면, 아나타제 결정 형태의 통상의 이산화티탄 생성물은 결정 크기가 약 0.10 μm 내지 0.25 μm 이고 입자 크기가 약 0.20 μm 내지 0.40 μm 이다. 상기 입자 크기는 따라서, 결정 크기 및 결정들의 불완전한 융합 - 및 생성 동안의 밀링 기법, 예를 들면 건식, 습식 또는 합동적 밀링, 및 결정들의 집합(aggregation)을 초래하는 후속 처리와 같은 인자(factor)들에 의해 영향을 받는다.
- [0121] 이산화티탄의 결정 크기 및 입자 크기는 당업자에게 잘 알려진 방법들에 의해 결정될 수 있다. 예를 들면, 결정 크기는, 문질려 떼어낸 샘플에 대해 생성된 사진의 이미지 분석에 대해 투과 전자 현미경으로 결정한다. 결정 크기에 대한 결과는 라텍스 NANOSPHHERE™ Size Standards(Thermo Scientific이 시판)를 이용한 참조(reference)에 의해 추가로 검증할 수 있다. 상기 논의한 바와 같이, 상기 이산화티탄의 입자 크기를 결정하기 위해 사용될 수 있는 방법은 레이저 회절이다. X-선 침강이 대안으로서 사용될 수 있다.
- [0122] 따라서, 상기 이산화티탄의 입자 크기는 상기 결정 크기보다 더 크거나 상기 결정 크기와 대략 동등할 수 있다.
- [0123] 일반적으로, 이산화티탄을 제조하기 위해, 천연 광석(예를 들면 티탄철 및 미네랄 루틸), 농축 광석(예를 들면 티탄 슬랙 및 고부가가치화 티탄철), 또는 이들의 혼합물이 출발 원료 물질로서 사용될 수 있다. 이들 광석은

임의의 적합한 수단에 의해, 예를 들면 상기 설페이트 공정 또는 상기 클로라이드 공정에 의해 가공되어 요구되는 순도 및 크기의 이산화티탄 결정자 및 미셀을 생성할 수 있다. 이것은 당업계에 공지되어 있으며 통상적인 것이다. 본원 발명의 상기 방법에서 졸 형태로 제공되는 상기 이산화탄소가, 전적으로, 임의의 적합한 기술에 의해 얻어지며, 본원 발명은 어떠한 방법으로도 제한되지 않음이 인식될 수 있을 것이다. 그러나, 상기 설페이트 공정을 사용하는 것이 바람직할 수 있으며, 그 이유는 이것이, 이러한 설페이트 공정에서 메클렌버그 침전, 블루멘펠드 침전 또는 다른 침전 단계에 의한 상기 티타니아 졸의 제조 동안 제어되는 핵 형성의 사용을 허용하기 때문이다.

- [0124] 상기에서 논의된 상기 조건들 중 하나 이상은, 상기 티타니아 입자들의 기공 직경들(즉, 입자들 사이의 팩킹 또는 상기 입자들을 구성하는 상기 미셀들 내의 기공들과 비교되는, 입자들 자체 내의 실제 기공들)의 선택을 위해 제어될 수 있다. 바람직하게는, 본원 발명의 상기 티타니아 입자들은 2nm 초과의 기공 직경들을 가질 수 있다.
- [0125] 하나의 양태에서, 상기 티타니아 입자들은, 2nm 초과 50nm 미만, 예를 들면 3nm 내지 45nm 또는 5nm 내지 40nm 인 기공 직경들을 갖는 메조다공성일 수 있다.
- [0126] 다른 양태들에서, 상기 티타니아 입자들은 50nm 이상, 예를 들면 50nm 내지 1000nm 이하 또는 50nm 내지 500nm 인 기공 직경들을 갖는 매크로다공성일 수 있다.
- [0127] 상기 기공 직경을 4nm 내지 50nm, 예를 들면 5nm 내지 50nm 또는 10nm 내지 50nm, 예를 들면 20nm 내지 45nm 또는 25nm 내지 40nm로 제어하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0128] 기공 직경은, 수은 다공도 분석법(mercury porosimetry)을 사용하여, 예를 들면 Micromeritics AutoPore IV 다공도 측정기를 사용하여 (약 3nm 내지 200 μ m 이하의 기공 직경 범위에 대해) 측정될 수 있고/있거나, 예를 들면 Micromeritics TriStar 3020TM 머신을 사용하여 질소 등온선(nitrogen isotherms)에 의해 (나노미터 범위의 기공 직경에 대하여) 측정될 수 있다.
- [0129] 상기 티타니아 입자의 비표면적을 선택하기 위해, 상기 조건들 중 하나 이상을 제어할 수 있다. 바람직하게는, 본원 발명의 상기 티타니아 입자는 100m²/g 초과의 비표면적을 갖는다.
- [0130] 본원 발명의 상기 티타니아 입자는 125m²/g 초과, 예를 들면 150m²/g 이상 또는 175m²/g 이상의 비표면적을 가질 수 있다. 하나의 양태에서, 본원 발명의 상기 티타니아 입자는 200m²/g 이상, 예를 들면 210m²/g 이상, 또는 220m²/g 이상, 또는 225m²/g 이상의 비표면적을 가질 수 있다.
- [0131] 하나의 양태에서, 본원 발명의 상기 티타니아 입자는 230m²/g 이상, 예를 들면 235m²/g 이상, 또는 245m²/g 이상 또는 250m²/g 이상의 비표면적을 가질 수 있다. 상기 티타니아 입자는 260m²/g 이상, 또는 270m²/g 이상, 또는 275m²/g 이상, 또는 280m²/g 이상, 또는 290m²/g 이상의 비표면적을 가질 수 있다. 본원 발명의 상기 티타니아 입자는 300m²/g 초과의 비표면적을 가질 수 있다.
- [0132] 본원 발명의 상기 티타니아 입자에 대한 상기 비표면적에 대한 특별한 상한은 없지만, 하나의 양태에서 상한은 350m²/g 이하, 또는 400m²/g 이하, 또는 450m²/g 이하, 또는 500m²/g 이하이다. 이것은, 예를 들면, 결정 크기가 약 4nm인 양태에 적용될 수 있다.
- [0133] 상기 비표면적은 문헌[참조: J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309]에 개시된 브루나우어, 에멧 및 텔러 방법(Brunauer, Emmett and Teller method: BET method)을 사용하여 결정될 수 있다.
- [0134] 상기 티타니아 입자의 형상을 제어하기 위해, 상기 논의된 조건들 중 하나 이상이 제어될 수 있다. 본원 발명의 상기 티타니아 입자는 구형 형상을 가질 수 있거나, 또는 상기 형상은 타원체(예를 들면 뾰족한 (긴) 회전타원체 또는 편평한 (납작한) 회전타원체)일 수 있거나, 또는 상기 형상은 환상면형(도넛-형상)일 수 있거나, 또는 상기 형상은 탈지면형 또는 솜털형일 수 있다. 본원 발명의 상기 티타니아 입자는 매끄러운 외부 표면을 가질 수 있거나 또는 상기 외부 표면은 거칠 수 있다. 본원 발명의 상기 티타니아 입자는 조밀할 수 있거나 또는 본원 발명의 상기 티타니아 입자는 속이 비어있을 수 있다.
- [0135] 상기 티타니아 입자를 생성하기 위해 제공되는 방법들은 먼저, 티타니아 졸의 제공을 포함한다. 티타니아 졸은

TiO_2 입자들의 콜로이드성 혼탁액이다. 사용되는 상기 TiO_2 입자들은 아나타제, 루탈 또는 무정형 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0136] 당업자에 의해 잘 이해될 수 있듯이, 졸은 액체 중의 고체 입자들의 콜로이드성 혼탁액이다. 이와 관련하여, 콜로이드는 입자들의 혼탁액이며, 상기 입자 크기가 중력에 의해 영향받지 않기에 충분하도록 작아서 상기 입자들이 표준 조건들 하에서 장기간에 걸쳐, 예를 들면 실온 및 실내 압력에서, 하루 이상, 일주일 이상, 또는 한 달 이상(예를 들면 일년 이상) 혼탁된 상태로 유지된다.

[0137] 상기 이산화티탄 입자들이 제공되는 상기 액체는, 바람직하게는 극성이다. 하나의 양태에서, 상기 액체는 수성이며; 이는 물 또는 수용액일 수 있다. 그러나, 상기 입자들에 대한 다른 극성 캐리어 또한 고려될 수 있으며, 예를 들면 이들은 극성 유기 용매 또는 알콜로부터 선택될 수 있다. 상기 액체 캐리어 또한, 2종 이상의 극성 캐리어들의 혼합물일 수 있으며, 예를 들면 물과 알콜의 혼합물일 수 있다.

[0138] 상기 티타니아 졸 내의 상기 티타니아 입자들은 임의의 적합한 전구체로부터 유도될 수 있다. 하나의 양태에서, 이들 입자들은 설페이트 제조 공정(예를 들면, 메클렌버그 또는 블루멘펠드 침전)으로부터 얻어지는 이산화티탄으로부터 유도된다. 이들은, 하나의 양태에서, 티탄 옥시설페이트 전구체로부터 얻어진 이산화티탄으로부터 유도될 수 있다.

[0139] 하나의 양태에서, 상기 티타니아 졸은 설페이트 공정에서의 침전 단계(예를 들면 메클렌버그 또는 블루멘펠드 침전)에 의해 제조된 TiO_2 로부터 생성된다.

[0140] 침전 후, 상기 얻어진 티타니아 수화물은 여과되고, 세척되어 불순물들이 제거되고, 수성 염기와 접촉하여 대략 중성인 pH를 갖는 혼탁액을 생성한다.

[0141] 이후에, 설페이트 이온들은 여과 및 세척에 의해 중화된 혼탁액으로부터 제거될 수 있다. 여과 후 얻어진 필터 케익은 세척 여액의 SO_4^{2-} 함량이 0.1 g/l (염화 바륨 용액 적정에 의해 측정될 수 있음) 미만으로 될 때까지 세척한다.

[0142] 이후에 상기 필터 케익을 물 속에서 슬러리화하여 티타니아 수화물의 수성 혼탁액을 생성한다. 이것은 이후에 산 pH 조절(예를 들면 강한 일양성자성 산 pH 조절)에 의해 해교되어 나노 티타니아 졸을 제공할 수 있다.

[0143] 하나의 바람직한 양태에서, 제공되는 상기 티타니아 졸은 WO2011/033286에 개시된 공정에 따라 제조되는 농축된 중성 티타니아 졸이다.

[0144] 하나의 양태에서, 제공되는 상기 티타니아 졸은 설페이트 공정(예를 들면 메클렌버그 또는 블루멘펠드 침전을 사용)을 통해 펠프를 제조하여 얻어진다. 상기 펠프는 이후에 (예를 들면 수성 암모니아를 사용하여) 중화된다. 임의로, 상기 물질은 설페이트를 함유하지 않도록 세척된다. 상기 슬러리는 이후에 (예를 들면 염화수소산을 사용하여) 해교된다.

[0145] 임의로, 상기 티타니아의 등전점을 (예를 들면 시트르산을 첨가하여) 저하시킨다. 이후에 상기 슬러리는 (예를 들면 모노이소프로판올아민을 사용하여) 중화될 수 있다.

[0146] 이후에 과량의 가용성 염을, 예를 들면, 횡단류 여과를 사용하고, 이후에 물을 제거하여 상기 티타니아 졸을 농축시킴으로써, 목적하는 전도도까지 제거할 수 있다.

[0147] 본원 발명이, 특정 최종 용도에 접합한 특성을 갖는 미립자 생성물을 얻기 위해, 입자들의 기공 크기를 제어하는 능력 및 입자들의 형상을 제어하는 능력에 기반함이 인식될 수 있을 것이다. 본원 발명에서 제어되는 인자들은 하기에 보다 상세히 개시된다:

설페이트 침전 단계에 의한 티타니아 졸의 제조 동안의 제어되는 핵 형성

[0149] 당업자가 인식할 수 있는 바와 같이, 미셀은 상기 설페이트 공정으로부터 제조된 티타니아의 기본 구조 단위이다. 상기 설페이트 공정 동안, 티탄 및 황산 용액으로부터 결정자들이 침전되어 석출되고; 이들은 직경이 100 Å 정도이다. 이후에, 설페이트 이온들과 물에 의해 함께 결합된 이들 결정자에 의해 상기 미셀들이 생성되고; 통상적으로 수백개의 결정자들로부터 이들 안정한 미셀들이 형성된다. 상기 미셀은 렌즈형 형상이며 주축은 통상적으로 600Å 정도의 크기이다.

[0150] 침전 시에 생성된 상기 미셀의 크기는, 상기 티타니아 졸의 제조 동안 사용된 핵의 수준을 변경시킴에 의해 제

어될 수 있다. 당업자가 이해할 수 있는 바와 같이, 상기 메클렌버그 공정에서 핵 형성은 침전 동안 (결정 성장을 개시하거나 항상시키기 위해, 티타니아 입자 크기를 미세하게 한) 핵에 의한 상기 티타니아 콜의 씨딩 (seeding)을 포함한다. 상기 블루멘펠드 공정에서, 자가 핵 형성이 발생하며, 자가 핵 형성의 정도에 영향을 미치기 위해 상기 조건들이 제어된다. 다른 침전 방법들도 공지되어 있으며 이들 침전 방법 동안 마찬가지로 상기 미셀의 크기가 제어될 수 있다.

[0151] 각각의 미셀이 하나의 핵을 포함하고 미셀의 수는 침전 동안 유지되는 것으로 일반적으로 받아들여지고 있다. 상기 메클렌버그 공정에서, 미셀의 수는 도입되는 핵 형성 자리의 수의 함수이다. 따라서, TiO_2 가 침전될 때, 상기 미셀의 최종적인 크기 역시 핵 형성 자리의 수의 함수이며: 이용할 수 있는 핵 형성 자리가 많을 수록, 최종 미셀이 더 작아진다. 이들 미셀 입자는 이후에, 표준 침전 시에, 더 크고 덜 잘 한정된 입자로 응집될 것이며; 이것은 일반적으로 표준 설레이트 공정 침전에서 $\sim 2\mu m$ 이하 정도이다.

[0152] 상기 블루멘펠드 공정에서, 핵 형성 자리는 즉각적으로 전개되며; 수성 $TiOSO_4$ (" $TiOSO_4$ -함유 액(liquor)"으로 지칭됨)가, 추가되는 $TiOSO_4$ 용액($TiOSO_4$ -함유 액)의 용적에 비해 초기에 용적이 큰 일정 용적의 물("기저 수(foot water)"로 지칭됨) 속에 주의 깊게 제어되는 속도로 혼입된다. 이러한 점에서, 초기에 높은 물 농도가 있으며, 이것은 하기 반응:



[0154] 을 오른쪽 방향으로 유도하여 아나타제의 핵 형성을 촉진시킨다. 수성 $TiOSO_4$ 의 추가 첨가가 계속됨에 따라, 산 농도의 증가에 기인하여 TiO_2 의 가수분해가 정지되고; 이후에는 상기 반응이 왼쪽 방향으로 유도된다. 모든 수성 $TiOSO_4$ 가 혼입된 때에, 상기 침전을 계속하기에 충분한 핵이 존재하게 될 것이다.

[0155] 두 개의 변수가 핵 형성 자리의 수에 영향을 미치며; 이들은 다음과 같다:

[0156] i) '드롭 비'로 알려진, 상기 기저수에 대한 상기 $TiOSO_4$ -함유 액의 용적비.

[0157] ii) '드롭 시간(drop time)'으로 알려진, 상기 기저수에 대해 상기 $TiOSO_4$ -함유 액의 필요 용적을 완전히 혼입하는데 소요되는 시간.

[0158] 본원 발명에서, 상기 드롭 비의 제어에 의해, 블루멘펠드 침전에서의 미셀을, 메클렌버그 침전(여기서는, 핵 수준이, 추가되는 핵의 용적을 변경시킴에 의해 변경됨)의 미셀 크기 범위와 동일한 미셀 크기 범위로 성장시킬 수 있음을 밝혀냈다.

[0159] 메클렌버그 또는 블루멘펠드 공정이 아닌 다른 공정이 사용되는 경우, 상기 공정은, 핵이 반응계 내(*in situ*)에서 형성되는지 또는 반응계 외(*ex situ*)에서 생성되는지를 밝혀내기 위해 분석되어야 한다. 핵 형성이 반응계 외에서 일어나는 경우, 핵을 보다 큰 양으로 사용하는 것으로부터 보다 작은 기공들이 생성될 것이다. 핵 형성이 반응계 내에서 일어나는 경우, 기공 크기를 감소시키기 위해, 반응 시간을 단축할 수 있거나 희석을 증가시킬 수 있을 것이다.

[0160] 하나의 바람직한 양태에서, 제공되는 상기 나노 티타니아 콜은, 당해 콜에서 상기 침전된 티타니아 미셀이 10 내지 $150nm$ 이상(예를 들면 10 내지 $200nm$), 예를 들면 15 내지 $125nm$, 또는 20 내지 $100nm$ 의 크기가 되도록 제어된 것인 콜이다. 이러한 하나의 양태에서, 제공되는 상기 나노 티타니아 콜은, 당해 콜에서 상기 침전된 티타니아 미셀이 10 내지 $60nm$, 예를 들면 15 내지 $55nm$, 바람직하게는, 20 내지 $50nm$ 의 크기가 되도록 제어된 것인 콜이다. 예를 들면, 이들은 20 내지 $45nm$ 또는 20 내지 $40nm$ 또는 25 내지 $45nm$ 또는 25 내지 $40nm$ 의 크기로 될 수 있다.

[0161] 상기 미셀이 더 클 수록, 생성된 티타니아 입자에서의 기공 크기가 더 크다.

[0162] 미셀 크기는 상기 메클렌버그 공정에서 핵 형성 수준을 제어함에 의해 제어될 수 있다. 이와 관련하여, 핵의 수준이 더 낮을 수록 미셀이 더 크다.

[0163] 하나의 양태에서, 상기 티타니아 콜은 0.1wt% 이상, 예를 들면 0.5wt% 이상의 핵 형성 수준에 의해 제조된다. 하나의 양태에서, 상기 티타니아 콜은 15wt% 이하의 핵 형성 수준에 의해 제조된다. 하나의 양태에서, 상기 티타니아 콜은 1 내지 15wt%의 핵 형성 수준에 의해 제조된다.

- [0164] 핵 형성 수준을 상기 범위의 보다 낮은 상한하한치로, 예를 들면 0.1 내지 5wt%, 또는 0.3 내지 4.5wt%, 또는 0.5 내지 4wt%, 또는 0.7 내지 3.5wt%, 또는 1 내지 3wt%로 제어함에 의해, 더 큰 미셀이 얻어지며 따라서 더 큰 기공 크기(직경)가 얻어진다.
- [0165] 핵 형성 수준을 상기 범위의 보다 높은 상한하한치로, 예를 들면 5 내지 15wt%, 또는 5 내지 12wt%, 또는 5.5 내지 10wt%, 또는 6 내지 8wt%로 제어함에 의해, 더 작은 미셀이 얻어지며 따라서 더 작은 기공 크기(직경)가 얻어진다.
- [0166] 상기한 바와 같이, 미셀 크기는 상기 블루멘펠드 공정에서 상기 드롭 비를 변경시킴에 의해 제어될 수 있다. 증가된 드롭 비는 더 큰 미셀을 제공한다.
- [0167] 하나의 양태에서, 상기 티타니아 졸은 50:50 이상, 예를 들면 60:40 이상의 드롭 비(사용되는 액 대 물의 용적비(ratio of liquor to water))를 사용하여 제조된다. 하나의 양태에서, 상기 티타니아 졸은 99:1 이하의 드롭 비를 사용하여 제조된다. 하나의 양태에서, 상기 티타니아 졸은 50:50 내지 99:1의 드롭 비를 사용하여 제조된다.
- [0168] 하나의 양태에서, 상기 드롭 비는 약 60:40 내지 99:1로 제어된다.
- [0169] 상기 드롭 비를 상기 범위의 보다 낮은 상한하한치로, 예를 들면 50:50 내지 80:20, 또는 50:50 내지 78:22, 또는 50:50 내지 75:25, 또는 60:40 내지 75:25, 또는 70:30 내지 75:25로 제어함에 의해, 더 작은 미셀이 얻어지며 따라서 더 작은 기공 크기(직경)가 얻어진다. 하나의 양태에서, 상기 드롭 비는 약 60:40 내지 80:20으로 제어된다.
- [0170] 상기 드롭 비를 상기 범위의 보다 높은 상한하한치로, 예를 들면 80:20 내지 98:2, 또는 82:18 내지 98:2, 또는 82:18 내지 95:5, 또는 85:15 내지 98:2, 또는 85:15 내지 95:5로 제어함에 의해, 더 큰 미셀이 얻어지며 따라서 더 큰 기공 크기(직경)가 얻어진다. 하나의 양태에서, 상기 드롭 비는 약 80:20 내지 95:5로 제어된다.
- [0171] pH 제어에 의해 제어되는 응집**
- [0172] 상기 티타니아 졸이 TiO_2 함유 슬러리로부터 생성될 때, 상기 슬러리의 pH를, 상기 티타니아 졸이 응집되는 정도에 영향을 미치기 위해 제어할 수 있다.
- [0173] 이러한 특징(feature)을 사용하여, 상기 방법에 사용되는 상기 나노 티타니아 졸을 응집시켜, 건조에 제공되는 상기 티타니아 졸이 목적하는 정도로 응집되게 한다. 여기에서 논의하는 바와 같이, 상기 응집은, 생성되는 건조된 티타니아 입자의 기공 크기 및/또는 비표면적 및/또는 입자 형상을 제어하기 위해, 제어될 수 있다.
- [0174] 상기 pH는, 상기 티타니아의 등전점에 더 가깝게, 따라서 더 큰 응집도가 있게 조절될 수 있거나, 또는 상기 pH는 상기 티타니아의 등전점으로부터 멀어지게, 따라서 더 작은 응집도가 있게 조절될 수 있다.
- [0175] 상기 등전점은 통상적으로 pH 5 내지 6에 있다.
- [0176] 상기 pH 조절은 산(상기 pH를 더 낮추기 위함) 또는 염기(상기 pH를 올리기 위함)를 사용하여 실시될 수 있다.
- [0177] 예를 들면, 강한 일양성자성 산, 예를 들면 pK_a 가 -1.0 이하인 일양성자성 산, 특히 pK_a 가 -1.5 이하인 일양성자성 산이 사용될 수 있으며, 하나의 양태에서 pK_a 가 -1.74 이하인 일양성자성 산이 사용될 수 있다. 사용될 수 있는 산의 예들은 염화수소산, 브롬화수소산 및 질산을 포함한다. 바람직하게는, 염화수소산이 사용된다.
- [0178] 다른 양태에서, 강한 일양성자성 염기, 예를 들면 pK_b 가 1.0 이하인 일양성자성 염기, 특히 pK_b 가 0.5 이하인 일양성자성 염기가 사용될 수 있으며, 하나의 양태에서 pK_b 가 0.3 이하인 일양성자성 염기가 사용될 수 있다. 사용될 수 있는 염기의 예들은 수산화 나트륨 및 수산화 칼륨을 포함한다.
- [0179] 따라서 본원 발명의 제어되는 응집에서, 상기 pH가 상기 등전점에 가까워지게 또는 상기 등전점으로부터 멀어지게 조절되도록 제어되는 방식으로 산 또는 염기가 첨가될 수 있다.
- [0180] 상기 pH가 상기 등전점에 가까워지게 조절될 때, 상기 슬러리는 덜 분산된다(더 응집됨). 이것은 보다 큰 기공 크기들로 향하게 한다. 이것은 또한 거친 외부 표면을 가지며 "솜털" 형태를 나타내는 입자들로 향하게 한다. 따라서 하나의 양태에서, 이러한 특성을 원할 경우, 상기 pH는 4 내지 7의 범위, 바람직하게는, 4.5 내지 6.5의 범위, 예를 들면 5 내지 6의 범위로 적절히 조절될 수 있다.
- [0181] 하나의 양태에서, 보다 큰 기공 크기들을 얻기 위하고/얻기 위하여 거친 외부 표면을 갖고 "솜털" 형태를 나

타내는 입자들을 얻기 위해, 상기 pH는 상기 등전점에 대해 2.5 pH 단위 이내, 바람직하게는, 2 pH 단위 이내, 보다 바람직하게는, 1.5 pH 단위 이내, 가장 바람직하게는, 상기 등전점에 대해 1 pH 단위 이내로 조절된다.

[0182] 상기 pH가 상기 등전점으로부터 멀어지게 조절될 때, 상기 슬러리는 더 분산된다(덜 응집됨). 이것은 보다 작은 기공 크기들로 향하게 한다. 이것은 또한, 매끄러운 외부 표면을 갖고 환상면형 또는 구형인 입자들로 향하게 한다. 따라서, 하나의 양태에서 이러한 특성을 원할 경우, 상기 pH는 0.5 내지 4의 범위, 바람직하게는, 1 내지 3.5의 범위, 또는 1 내지 3의 범위, 예를 들면 1.5 내지 3의 범위로 조절될 수 있다. 또는, 상기 pH는 7 내지 12의 범위, 바람직하게는, 7.5 내지 11.5의 범위, 예를 들면 8 내지 11의 범위로 조절될 수 있다.

[0183] 하나의 양태에서, 보다 작은 기공 크기들을 얻기 위하고/얻기 위하여 매끄러운 외부 표면을 갖고 환상면형 또는 구형인 입자들을 얻기 위해, 상기 pH는 상기 등전점으로부터 3 pH 단위 이상, 바람직하게는, 상기 등전점으로부터 3.5 pH 단위 이상, 보다 바람직하게는, 상기 등전점으로부터 4 pH 단위 이상, 및 가장 바람직하게는, 상기 등전점으로부터 4.5 pH 단위 이상, 예를 들면 5 단위 이상, 또는 5.5 단위 이상으로 조절된다.

[0184] 티타니아 콜의 형성 동안, 상기 슬러리가 해교되는 것으로 알려져 있다. 이것은 산, 특히 강한 일양성자성 산, 예를 들면 pK_a 가 -1.0 이하인 일양성자성 산, 특히 pK_a 가 -1.5 이하인 일양성자성 산을 사용하여 수행되며, 하나의 양태에서 pK_a 가 -1.74 이하인 일양성자성 산을 사용하여 수행된다.

[0185] 해교 동안 사용될 수 있는 산의 예들은 염화수소산, 브롬화수소산 및 질산을 포함한다. 바람직하게는, 염화수소산이 사용된다.

[0186] 따라서 본원 발명의 제어되는 응집의 하나의 양태에서, 이러한 해교 단계는, 상기 pH가 상기 등전점에 가까워지게 또는 상기 등전점으로부터 멀어지게 조절되도록 제어되는 방식으로 수행될 수 있다.

등전점 제어에 의해 제어되는 응집

[0188] 상기 티타니아 콜이 TiO_2 함유 슬러리로부터 생성되는 경우, 상기 티타니아의 등전점을, 상기 티타니아 콜이 응집되는 정도에 영향을 미치기 위해 제어할 수 있다.

[0189] 이러한 특징을 사용하여, 상기 공정에 사용되는 상기 나노 티타니아 콜은, 건조에 제공된 상기 티타니아 콜이 목적으로 응집되도록, 응집된다. 상기 응집은 상기 티타니아 콜의 형성 동안 또는 형성 후에 발생할 수 있다. 그러나, 건조에 제공된 상기 티타니아 콜은 응집되어야만 한다.

[0190] 여기에서 논의하는 바와 같이, 상기 응집은, 생성되는 건조된 티타니아 입자의 기공 크기 및/또는 비표면적 및/또는 입자 형상을 제어하기 위해, 제어될 수 있다.

[0191] 상기 등전점은 상기 슬러리/콜(sol)의 pH에 더 가깝게, 따라서 더 큰 응집도가 있게 조절될 수 있거나, 또는 상기 등전점은 상기 슬러리/콜의 pH로부터 멀어지게, 따라서 더 작은 응집도가 있게 조절될 수 있다.

[0192] 상기 등전점은 통상적으로 pH 5 내지 6에 있다. 그러나, 이러한 등전점은, 예를 들면, 상기 등전점을 상승시키거나 저하시킬 수 있는 분산제의 첨가에 의해 조절될 수 있다.

[0193] 상기 등전점은 콜 형성의 해교 스테이지 전에, 동안에, 또는 후에 조절될 수 있다. 하나의 양태에서, 이러한 조절은 콜 형성의 해교 스테이지에서 수행될 수 있다.

[0194] 상기 등전점이 상기 pH에 가깝게 조절되는 경우, 상기 슬러리는 덜 분산된다(더 응집됨). 이것은 보다 큰 기공 크기들로 향하게 한다. 이것은 또한 거친 외부 표면을 갖고 "솜털" 형태를 나타내는 입자들로 향하게 한다.

[0195] 따라서, 하나의 양태에서, 보다 큰 기공 크기들을 얻기 위하고/얻기 위하여 거친 외부 표면을 갖고 "솜털" 형태를 나타내는 입자들을 얻기 위해, 상기 등전점을, 상기 pH의 3 pH 단위 이내, 바람직하게는, 상기 pH의 2.5 pH 단위 이내, 보다 바람직하게는, 2 pH 단위 이내, 예를 들면 1.5 단위 이내, 가장 바람직하게는, 1 pH 단위 이내로 조절할 수 있다.

[0196] 상기 등전점을 상기 pH로부터 멀어지게 조절하는 경우, 상기 슬러리는 더 분산된다(덜 응집됨). 이것은 보다 작은 기공 크기들로 향하게 한다. 이것은 또한 매끄러운 외부 표면을 갖고 환상면형 또는 구형인 입자들로 향하게 한다.

[0197] 따라서, 보다 작은 기공 크기들을 얻기 위하고/얻기 위하여 매끄러운 외부 표면을 갖고 환상면형 또는 구형을 나타내는 입자들을 얻기 위해, 하나의 양태에서, 상기 등전점을, 상기 pH로부터 3 pH 단위 이상, 바람직하게는, 상기 pH로부터 3.5 pH 단위 이상, 보다 바람직하게는, 상기 pH로부터 4 pH 단위 이상, 가장 바람직하게는, 상기

pH로부터 4.5 pH 단위 이상, 예를 들면 5 단위 이상, 또는 5.5 단위 이상으로 조절할 수 있다.

[0198] 하나의 양태에서, 상기 제어되는 응집은 상기 나노 티타니아 콜을 분산제와 접촉시켜 성취된다.

[0199] 상기 분산제는 수용성 카복실산, 카복실산의 수용성 염, 수용성 폴리카복실산, 폴리카복실산의 수용성 염, 포스페이트 및 실리케이트로부터 선택되는 하나 이상의 분산제 물질을 적절히 포함할 수 있다.

[0200] 하나의 양태에서, 상기 수용성 카복실산은 α -하이드록시 카복실산이다. 상기 α -하이드록시 카복실산은 1개, 2개 또는 3개의 카복실산 그룹을 포함할 수 있다. 사용될 수 있는 상기 α -하이드록시 카복실산은 락트산, 글리콜산, 말산, 타르타르산, 만넬산 및 시트르산이다.

[0201] 다른 양태에서, 상기 수용성 카복실산은 β -하이드록시 카복실산이다.

[0202] 상기 수용성 폴리카복실산은 디카복실산 또는 트리카복실산일 수 있다.

[0203] 일반적으로, 시트르산이 이의 낮은 가격 및 용이한 구입성으로 인해 바람직한 선택일 수 있다.

[0204] 상기 분산제는, 상기 등전점의 목적하는 조절을 성취하고 따라서 더 많거나 더 적은 응집을 초래하기 위한 수준으로 상기 티타니아 콜에 첨가될 수 있다. 더 큰 응집은 응집된 입자들에 대한 더 큰 크기를 초래할 것이다.

[0205] 하나의 양태에서, 상기 분산제는 상기 티타니아 콜에 0.1 내지 15wt%, 예를 들면 0.2 내지 12wt% 또는 0.5 내지 10wt%의 양으로 첨가된다.

[0206] 일반적으로, 상기 슬러리는 중성 등전점에 가까운 pH를 가질 것이며, 따라서 낮은 양의 분산제의 사용은, 상기 등전점과 상기 pH 사이에 밀접성(closeness)이 있도록 보장한다. 이것은 상기 티타니아 입자에 대한 보다 큰 기공 크기들 및 보다 큰 비표면적을 초래한다. 예를 들면, 이러한 분산제의 양은 0.1 내지 5wt%, 예를 들면 0.3 내지 4wt% 또는 0.5 내지 3wt%, 예를 들면 1 내지 2.5wt%일 수 있다.

[0207] 대조적으로, 분산제의 더 높은 양의 사용은, 상기 등전점과 상기 pH 사이에 커다란 차이(gap)가 있도록 보장한다. 이것은 상기 티타니아 입자에 대해 보다 작은 기공 크기들 및 보다 낮은 비표면적을 초래한다. 예를 들면, 이러한 분산제의 양은 6 내지 15wt%, 예를 들면 7 내지 13wt% 또는 8 내지 12wt%, 예를 들면 약 9 내지 10wt%일 수 있다.

티타니아 콜로부터 건조된 티타니아 입자를 제조하는 동안의 제어되는 건조

[0209] 본원 발명의 방법에서, 일단 적합한 응집된 콜이 제공되면, 이후에는 상기 티타니아 콜을 건조 공정하에 둔다.

[0210] 상기 건조 단계 동안 사용되는 온도는, 생성되는 건조된 티타니아 입자의 모폴로지를 제어하기 위해 제어될 수 있다. 바람직하게는, 상기 온도는, 생성되는 건조된 티타니아 입자의 입자 형상을 제어하기 위해 제어된다.

[0211] 보다 높은 건조 온도는 환상면형(도넛 형상) 입자들을 초래하고 보다 낮은 건조 온도는 보다 구형인 형상을 갖는 입자들을 초래한다.

[0212] 하나의 양태에서, 상기 건조 온도는 50 내지 350°C, 예를 들면 75 내지 325°C, 또는 100 내지 300°C이다.

[0213] 보다 낮은 건조 온도의 사용은 보다 구형인 형상을 갖는 입자들을 초래한다. 예를 들면, 상기 건조 온도는 50 내지 150°C, 예를 들면 75 내지 140°C, 또는 100 내지 125°C일 수 있다.

[0214] 보다 높은 건조 온도의 사용은 보다 환상면형인 형상을 갖는 입자들을 초래한다. 예를 들면, 상기 건조 온도는 160 내지 350°C, 예를 들면 200 내지 300°C, 또는 220 내지 280°C일 수 있다.

[0215] 상기 건조 공정은 적절하게는 분무 건조 또는 열 건조일 수 있다. 바람직하게는, 상기 건조 공정은 분무 건조이다.

[0216] 상기 건조된 콜은 하나의 양태에서, 1% 내지 35% wt/wt, 예를 들면 2 내지 25% wt/wt 또는 5 내지 20% wt/wt 또는 10 내지 18% wt/wt의 고체 함량을 가질 수 있다.

[0217] 물론, 본원 발명의 방법을 사용하는 때에, 상기 건조 온도를 사용하여 입자 형상을 제어하지 않기로 결정되는 경우, 임의의 공지된 건조 공정을 사용할 수 있다. 이는 동결 건조, 열 건조 및 분무 건조를 포함한다.

임의의 단계들

[0219] 상기 티타니아 입자들은 세척될 수 있지만, 이것이 필수적인 것은 아니다. 상기 입자들을 세척하는 경우, 상기 세척은 염의 수준을, 따라서 전도도를 저하시키기 위해 수행될 수 있다. 하나의 양태에서, 세척은 2ms/cm

미만의 전도도를 제공하기 위해 수행된다.

[0220] 염 수준이(따라서 전도도가) 저하되면, 반발력이 나타나게 하는 전하 차폐(shielding of charges)가 감소되어 결과적으로 입자들의 자유로운 재구성(reconfiguration) 및 보다 타이트한 팩킹(packing)이 가능해진다. 이것은 보다 높은 표면적이 성취될 수 있음을 의미한다. 또한, 상기 티타니아 콜의 젤화 거동은, 전도도가 저하되는 때에, 감소되는 것으로 나타나며, 상기 티타니아 콜 내의 입자들의 보다 높은 농도가 가능해질 수 있다.

[0221] 다른 양태에서, 그러나, 상기 입자들은 세척되지 않는다.

입의 성분들

[0223] 상기 티타니아의 의도하는 최종 용도에 따라, 상기 티타니아의 제조 동안 다른 성분들도 존재할 수 있다. 이들은, 예를 들면, 상기 티타니아 콜이 건조되기 전에 상기 티타니아 콜에 혼입될 수 있다.

[0224] 하나의 양태에서, 상기 티타니아의 제조 동안, 하나 이상의 활성 촉매 성분들, 예를 들면 텅스텐 또는 바나듐이 포함된다. 이들은 생성물이 촉매 환원 유니트, 예를 들면 자동차 및 고정 설비 적용 분야(automobile and static application)용 SCR(선택적 촉매 환원) 유니트에 적합하게 되도록 한다.

[0225] 다른 양태에서, 상기 티타니아의 제조 동안, 하나 이상의 열 안정제 성분들, 예를 들면 실리카, 세리아 또는 란타나가 포함된다. 이들은, 상기 생성물이 승온이 발생하는 적용 분야에 사용되는 경우에, 큰 비표면적이 유지될 수 있는 것을 보장하는 것을 보조한다.

[0226] 다른 양태에서, 하나 이상의 주형제(template agent), 예를 들면 폴리스티렌 라텍스 나노 구(polystyrene latex nano sphere: PSL)가 사용될 수 있다. PSL 또는 임의의 다른 주형제는 건조 전에 상기 티타니아 콜과 혼합될 수 있다. 이후에, 생성된 입자들은, 매우 다공성인 입자들을 형성하기 위해 상기 주형제를 제거하기 위해서 추가로 열처리될 수 있다. 주형제들은 당업자에게 공지되어 있으며 주형제의 사용은, 예를 들면, 문헌[참조: Nandiyanto et al, Chemical Engineering Journal 152 (2009) 293-296]에 논의되어 있다.

[0227] 하나 이상의 주형제를 사용함에 의해, 본원 발명에 의해 얻어진 생성물에 더 높은 수준의 내부 기공들을 제공할 수 있다.

용도

[0229] 본원 발명은, 하기에 추가로 개시하는 바와 같이, 다수의 적용 분야에서 사용하기에 적합한 티타니아 입자를 제조하기 위해 사용될 수 있다. 의도하는 용도에 따라, 당업자는 상기 티타니아의 목적하는 모폴로지 특성을, 예를 들면 기공 크기 및/또는 입자 형상의 관점에서, 선별할 수 있으며, 이어서 당업자는 상기 목적하는 특성을 얻기 위해 상기에 개시한 제조방법을 제어할 수 있다.

[0230] 상기 입자들의 하나의 바람직한 용도는, 촉매 생성물의 제조에서의 용도이며, 예를 들면 상기 입자들은 촉매 지지체로서 사용될 수 있지만, 하기에서 논의하는 바와 같은 다른 적합한 최종 용도들 또한 고려된다.

방출 촉매

[0232] 최종 용도를, 상기 티타니아를 촉매 지지체로서, 예를 들면 방출 촉매와 관련한 촉매 지지체로서 제공하는 것을 포함하는 것으로 예상할 경우, 상기 티타니아 입자는, 큰 기공 크기, 따라서 높은 표면적을 생성시키는 방식으로 제조될 수 있다.

[0233] 상기 티타니아 입자는, 대기에 방출되기 전에 유해 가스를 감소시키거나 제거시키기 위해 사용되는 촉매용 캐리어로서 사용될 수 있다. 사용예들은 모바일 로드 시스템(mobile road system)(예를 들면 차량, 모터사이클 및 트럭)에서의 적용 분야; 모바일 비도로 적용 분야(mobile non-road application)(예를 들면 철도 및 해상) 및 정지 설비 적용 분야(예를 들면 발전소 및 폐기물 소각로)를 포함한다.

[0234] 상기 티타니아 입자 상에 제공될 수 있는 촉매들은 루테늄, 로듐, 팔라듐, 이리듐, 백금, 오스뮴, 철, 코발트, 니켈, 구리, 은, 바나듐, 텅스텐, 크롬 및 몰리브덴을 포함한다. 이를 분야에서, 백금, 팔라듐 및 바나듐이 바람직한 경향이 있다. 이를 촉매는 질소 산화물, 일산화탄소 및 황 산화물을 텔 유해한 물질들로 전환시킬 수 있다. 텅스텐도, 특히 선택적 촉매 환원에서, 사용된다.

[0235] 질소계 가스의 선택적 촉매 환원(SCR)은 암모니아의 존재하에 가능하다. 이를 질소계 가스는 일산화질소(NO), 이산화질소(NO_2) 및 아산화질소(N_2O)를 포함하고; 이들은 환경적으로 유해한 영향을 끼치며, 예를 들면 지표면 부근의 오존(ground level ozone), 산성 비 및 지구 온난화의 발생의 원인이 된다. 이들은 또한, 의학적 이슈,

예를 들면 호흡기 문제를 초래하고/초래하거나 악화시킨다.

[0236] 이들 가스의 제거는 방출 가스들을 암모니아와 함께 촉매, 예를 들면 백금 또는 바나듐 위로 통과시킴에 의해 성취될 수 있다.

[0237] 높은 효율을 성취하기 위해, 촉매의 단위 면적에 대한 상기 가스의 최대 접촉이 가능하게 하는 큰 표면적이 요구된다. 티타니아, 알루미나 및 제올라이트는 이러한 큰 표면적을 제공할 수 있는 통상의 촉매 캐리어들이다.

[0238] 두 개의 주요 제조 공정이 있다: i) 압출 전에 티타니아, 알루미나 또는 제올라이트로 제조된 세라믹 허니콤 캐리어 속에 혼합된 활성 촉매들을 갖는, 상기 티타니아, 알루미나 또는 제올라이트로 제조된 세라믹 허니콤을 압출하는 공정 및 ii) 세라믹 또는 금속 허니콤을 티타니아 및 활성 촉매들을 함유하는 슬러리 속에 침지시킨 후에 건조시키는 공정; 이것은 워시코트로서 알려져 있음.

[0239] 하나의 양태에서, 다공성 티타니아 촉매는 지지체 상에 존재한다. 지지체 재료의 예들은 유리, 세라믹, 금속, 플라스틱, 시멘트, 콘크리트, 아스팔트, 텍스타일 및 종이를 포함한다. 상기 지지체는 다공성이거나 비다공성이 될 수 있다. 다공성 지지체들의 예들은 섬유들의 매트, 제올라이트, 또는 다공성 필름을 포함한다. 상기 용어 "지지체 상에"는, 상기 다공성 티타니아 촉매가 상기 지지체의 표면의 적어도 일부 상에 제공됨을 의미한다. 상기 지지체가 다공성인 경우, 상기 용어 "지지체 상에"는 추가로, 다공성 티타니아 촉매가 상기 지지체의 기공들 중 일부 또는 상기 기공들 전부 내에 존재하는 가능성을 포함한다.

[0240] 하나의 양태에서, 상기 티타니아 입자는 선택적 촉매 환원 유니트를 위한 캐리어 또는 워시코트로서 사용될 수 있다. 이러한 양태에서, 큰 기공 크기를 갖는 티타니아 입자를 제조하는 것이 바람직할 것이며, 그래야 상기 다공성 티타니아가 큰 표면적을 부여할 것이기 때문이다.

[0241] 이러한 하나의 양태에서, 상기 티타니아 입자는 환상면형 형상을 가지도록 제조될 수 있으며, 그 이유는 이러한 형상이, 자동차 및 고정 설비 적용 분야용 선택적 촉매 환원(SCR) 유니트와 같은 적용 분야에 사용되는 경우에, 상기 입자에 향상된 투과도를 제공할 수 있기 때문이다.

[0242] 다른 양태에서, 상기 입자들을 제조할 때, 상기 티타니아 콜이 분무 건조 전에 활성 촉매와 혼합될 수 있다. 이러한 양태에서, 큰 기공 크기를 갖는 티타니아 입자를 제조하는 것이 바람직할 것이며, 그래야 상기 다공성 티타니아가 큰 표면적을 부여할 것이기 때문이다. 이것은 촉매 활성을 갖는 큰 표면적 다공성 물질을 생성시킬 것이다. 이러한 활성 촉매들은 루테늄, 로듐, 팔라듐, 이리듐, 백금, 오스뮴, 철, 코발트, 니켈, 구리, 은, 텅스텐, 바나듐, 크롬 및 몰리브덴을 포함한다.

[0243] 또 다른 양태에서, 큰 기공 크기를 갖는 티타니아 입자들이 제조되며, 그래야 상기 다공성 티타니아가 큰 표면적을 제공할 것이기 때문이다. 상기 티타니아 콜은 분무 건조 전에, 승온에 노출되는 경우에 큰 표면적을 유지하는 것을 돋는 화합물들과 혼합된다. 이와 관련하여, 세라믹 압출을 위해 사용되거나 워시코트로서 사용되는 티타니아가, 촉매가 작동하는 승온의 결과로서 표면적이 감소되기 쉽다는 것이 알려져 있다. 특정 화합물을 사용함으로써, 이러한 영향이 완화될 수 있다. 이들 화합물은, 전구체 예를 들면 암모늄 메타텅스테이트 또는 암모늄 파라텅스테이트로부터의 텅스텐(vi) 산화물, 전구체 예를 들면 질산 란탄 육수화물로부터의 산화 란탄, 전구체 예를 들면 질산 세륨 육수화물로부터의 산화 세륨 및 전구체 예를 들면 규산으로부터의 실리카를 포함한다. 하나 이상의 이러한 화합물들이 사용될 수 있다. 이러한 화합물들은 분무 건조 전에 상기 티타니아 콜에 첨가할 수 있다. 이들은 분무 건조 직전에 혼입될 수 있거나, 또는 상기 설플레이트 공정 부분들 동안에 첨가될 수 있다. 예를 들면, 암모늄 메타텅스테이트는 상기 설플레이트 공정의 상기 침전 단계로 혼입될 수 있다.

[0244] 다른 양태는 디젤 입자 필터(diesel particle filter: DPF)/SCR 결합 유니트의 제조시에 다공성 티타니아를 사용하는 것이다. 유효성을 유지하면서 유니트 크기를 감소시키기 위한 노력으로서, 제조업자들은 방출 제어 시스템 내에서 이들 두 개의 유니트를 결합시키는 것을 시도하고 있다. 그러나, 통상의 티타니아를 필터로 사용함에 의해서는, 구조물의 열등한 다공도에 기인하여 증가된 배압(back pressure)이 뒤따를 것이다. 다공성 티타니아의 사용은, 배압은 감소시키지만 양호한 가스 대 고체 접촉비를 유지시키는 필터를 통한 가스 유동이 가능하게 할 수 있을 것이다.

[0245] 본원 발명의 하나의 양태에서, 상기 티타니아 입자는 환상면형 형상을 갖도록 제조될 수 있으며, 그 이유는 이러한 형상이, 가스 유동(DPF)에 대한 향상된 투과도 및 선택적 촉매 환원(SCR)을 위한 향상된 비표면적을 제공하기 때문이다.

[0246] 또한, 상기 티타니아는 향상된 열 안정성을 제공하기 위해 실리카 등으로 코팅될 수 있다.

[0247] 화학적 촉매 작용

[0248] 상기 티타니아 입자는 큰 기공 크기, 따라서 높은 표면적을 생성시키는 방식으로 제조될 수 있다. 이것은, 최종 용도를, 상기 티타니아를 촉매 지지체로서, 예를 들면 화학적 촉매와 관련한 촉매 지지체로서 제공하는 것을 포함하는 것으로 예상할 경우에, 유익할 수 있다.

[0249] 예들은, 상기 다공성 티타니아 비드들이 카보닐 스플레이드 및 이황화 탄소가 황화 수소 및 이산화탄소로 가수분해되는 것을 촉진하는 촉매로서 작용하는, 클라우스 공정에 의한 석유 산업에서의 가스의 탈황화를 포함한다. 티타니아는 알루미나계 촉매들에 비해 향상된 전환률을 제공하는 것으로 알려져 있다. 하나의 양태에서, 상기 다공성 티타니아는 향상된 가스 대 고체 접촉을 부여할 것이며 따라서 화학적 촉매 작용 공정, 예를 들면 클라우스 공정을 향상시킬 것이다.

[0250] 다른 양태에서, 상기 다공성 티타니아는 결합제와 혼합되고 압출되어 화학적 촉매 또는 화학적 촉매 지지체로서 사용하기 위한 고표면적 티타니아 펠렛을 생성시킬 수 있다.

[0251] 또다른 양태에서, 상기 다공성 티타니아 비드 또는 압출물에 함침 공정을 실시할 수 있으며, 이에 의해 촉매 촉진제, 예를 들면 몰리브덴, 니켈, 코발트 등 또는 이들의 혼합물이, 상기 다공성 티타니아의 기공들 내로 함침될 수 있다.

[0252] 다른 양태에서, 열 안정제(예를 들면 암모늄 메타팅스테이트 또는 암모늄 파라팅스테이트, 전구체 예를 들면 질산 란탄 육수화물로부터의 산화 란탄, 전구체 예를 들면 질산 세륨 육수화물로부터의 산화 세륨 및 전구체 예를 들면 규산으로부터의 실리카)의 첨가는, 승온에서의 높은 BET 표면적을 유지시킴에 의해 촉매 성능을 향상시키기 위해 사용될 수 있다.

[0253] 광촉매 작용의 양태 - 자가 세정, 항균, 공기 정화

[0254] 상기 티타니아 입자는 큰 기공 크기, 따라서 높은 표면적을 생성시키는 방식으로 제조될 수 있다. 이것은, 촉매의 최종 용도를, 예를 들면 광촉매 작용과 관련되는 것으로 예상하는 경우에 유익할 수 있다.

[0255] TiO_2 는 효율적이고 무해한 광촉매인 것으로 잘 알려져 있다. TiO_2 결정을 타격하는, TiO_2 의 밴드 갭(아나타제상의 경우는 3.2eV) 이상의 에너지를 갖는 광자들은 전자에 에너지를 부여하고, 이 전자는 다시 가전자대(valence band)로부터 비어 있는 전도대(unoccupied conduction band) 내로 점프한다. 이것은 전도대 내의 전자쌍들 및 가전자대 내의 포지티브 전자 홀을 초래한다. 이후에, 이들은 다시 각각, O_2^- 와 반응하여 O_2^- 의 하이드록실 라디칼을 생성하고 H_2O 와 반응하여 하이드록실 라디칼 OH를 생성한다. 이들 라디칼은 매우 반응성이고 유기 물질을 분해시킨다.

[0256] 하나의 양태에서, 큰 표면적을 갖는 다공성 티타니아가 제공될 수 있으며, 이것이 표면에서의 더 많은 전자쌍들 및 홀들을 생성시키고 따라서 보다 광촉매 활성적일 것이기 때문이다. 이것은, 예를 들어 외부 코팅, 콘크리트, 타일, 압출된 세라믹 패시아(fascia), 플라스틱, 텍스타일 등과 같은 물질 내로 혼입될 때, 자가 세정 목적을 위해 사용될 수 있다.

[0257] 다른 양태에서, 다공성이지만 나노 크기는 아닌(예를 들면 1마이크론 이상의 입자 크기를 갖는) 티타니아 물질이 제공될 수 있으며, 이것은 보다 낮은 광산란도/보다 낮은 굴절률을 생성시킬 수 있어서, 상기 다공성 티타니아가 안료성 티타니아에 비해 보다 낮은 착색력(tinting strength)을 가지면서 착색 시스템에서 자가 세정을 위해 사용되는 것이 가능하게 할 수 있다.

[0258] 다른 양태에서, 상기 티타니아 입자의 생성 동안, 도핑제가 첨가될 수 있다. 이것은 상기 다공성 티타니아에서의 촉매 작용 유효성의 추가의 향상을 초래한다. 또한, 특정 도핑제들은, 광의 상이한 파장들에서의 상기 촉매의 밴드 갭을 변화시킬 수 있어서 상기 촉매의 응답성을 변화시킬 수 있다. 도핑제의 예들은, i) 귀금속: 금, 니켈, 질소, 팔라듐, 백금, 로듐, 은, 주석 및 바나듐, ii) 양이온성 금속: 알루미늄, 세륨, 크롬, 코발트, 구리, 에르븀, 유로퓸, 가돌리늄, 철, 란탄, 망간, 몰리브덴, 네오디뮴, 니켈, 오스뮴, 프라세오디뮴, 레늄, 루테늄, 사마륨, 바나듐 및 아연 및 iii) 음이온성 비금속: 탄소, 불소, 질소, 인 및 황을 포함한다.

[0259] 하나의 양태에서, 상기 다공성 티타니아 촉매는 반응물 플루이드(reactant fluid)와 혼합되고 가시광으로 조사되어, 상기 반응물 플루이드의 하나 이상의 성분들의 화학 반응을 제공할 수 있다. 이후에, 상기 다공성 티타니아 촉매는 상기 플루이드로부터 회수되어 상기 반응물 플루이드의 다른 부분에 사용하기 위해 재순환될 수

있다. 상기 다공성 티타니아 촉매는 일반적인 금속 촉매들, 예를 들면 코발트, 니켈, 구리, 금, 이리듐, 란탄, 니켈, 오스뮴, 백금, 팔라듐, 로듐, 루테늄, 은, 스트론튬, 이트륨, 지르코늄 및 주석 대신에 사용될 수 있다.

[0260] 다른 양태에서, 상기 다공성 티타니아 촉매는 지지체 상에 존재하며, 상기 반응물 플루이드는 상기 지지체 및 상기 조성물과 접촉하면서 유동할 수 있고, 광으로 조사될 때, 상기 반응물 플루이드의 하나 이상의 성분들의 화학 반응을 제공할 수 있다. 이러한 구성에서, 상기 다공성 티타니아 촉매는, 일정한 플루이드 스트림에 노출될 수 있으며, 상기 반응이 수행된 후, 상기 플루이드로부터 상기 다공성 티타니아 촉매를 분리할 것을 필요로 하지 않는다. 예를 들면, 다공성 티타니아 촉매는 지지체, 예를 들면 자동차 배기 시스템에 적용될 수 있으며, 여기서, 상기 배기 시스템에는 가시광 또는 UV광 공급원, 예를 들면 광섬유 광원 또는 LED 광원이 장착되어 있다. 자동차 엔진의 조작 동안의 상기 다공성 티타니아 촉매에 대한 광조사는, 엔진에서 발생하는 유기물들 및 다른 오염물들의, 환경적으로 허용되는 물질로의 분해를 제공할 수 있다.

[0261] 다른 양태에서, 상기 다공성 티타니아 촉매는 다양한 환경 공해물들 또는 오염물들, 예를 들면 먼지, 그리스(grease) 및 다른 유기 및 무기 공해물들 및 오염물들과 접촉하는 표면 상에 존재할 수 있다. 상기 다공성 티타니아 촉매, 임의로는 상기 다공성 티타니아 촉매를 포함하는 제형 형태의 상기 다공성 티타니아 촉매를 상기 표면에 도포하고, 상기 공해물들 또는 오염물들이 상기 표면과 접촉하고 있는 동안, 상기 표면에 UV/가시광을 조사한다. UV/가시광에의 노출시, 상기 표면이 "자가 세정"되며, 그 이유는 상기 표면이 상기 공해물들 또는 오염물들을 분해시키거나 불활성화시키기 때문이다. 예를 들면, 자가 세정 유리는, 상기 유리의 한면 또는 양면 상에 도포된 상기 다공성 티타니아 촉매의 투명 또는 반투명 코팅을 가질 수 있다. 이후에, 상기 유리와 접촉하는 공해물들은, 상기 유리가 UV/가시광에 노출될 때 분해될 수 있다.

[0262] 다른 양태에서, 상기 다공성 티타니아 촉매는, 미생물(예를 들면 박테리아 및 진균) 및/또는 바이러스에 노출되는 표면 상에 존재할 수 있다. UV/가시광에 노출될 때, 이러한 표면은 "살균 표면"으로 될 수 있으며, 그 이유는 상기 표면이 상기 표면 상에 존재하는 미생물 및/또는 바이러스를 사멸시키거나 불활성화시키기 때문이다. 예를 들면, 주거 환경, 상업적 환경 또는 병원 환경에 있는 표면들은 상기 표면에 도포된 상기 다공성 티타니아 촉매의 코팅을 가질 수 있다. 이후에, 상기 표면과 접촉하는 미생물 및/또는 바이러스는, 상기 표면이 UV/가시광에 노출될 때 사멸되거나 불활성화될 수 있다. 살균 표면으로 될 수 있는 표면들의 예들은 주방용 조리대, 바닥(flooring), 벽, 손잡이(handle), 스憔치, 등근 손잡이(knob), 키패드, 전화기, 침대 프레임 및 의료 기기 표면을 포함한다.

[0263] 상기 다공성 티타니아 촉매는 또한, 상기 표면의 일시적 살균을 제공하기 위해 표면에 도포될 수 있다. 예를 들면, 상기 다공성 티타니아 촉매는 세정 조성물 내에 혼입될 수 있다. 상기 세정 조성물은 액체, 포움 또는 로션 형태일 수 있다. 상기 세정 조성물을 표면에 도포한 후, 상기 표면을 UV/가시광에 노출시키면, 상기 표면에 존재하는 미생물 또는 바이러스의 파괴 또는 불활성화를 초래할 수 있다. 이러한 세정 조성물들은 피부에 사용하기 위한 살균용 개인 보호 제품을 제공하기 위해 제형화될 수 있다.

[0264] 다른 양태에서, 상기 다공성 티타니아 촉매는 중합체 복합재, 직물 및 부직포 재료를 포함하는 복합재에 사용될 수 있다. 예를 들면, 상기 다공성 티타니아 촉매는 텍스타일 직물 내에 섬유와 함께 혼입될 수 있다. 이들 직물은 UV/가시광에 노출될 때 상기 직물과 접촉하고 있는 공해물들의 분해를 제공하여 자가 세정 및/또는 자가 살균 직물을 초래할 수 있다.

[0265] 상기 다공성 티타니아 촉매는 또한, 공기 정화 및/또는 정수를 위해 사용될 수 있다. 예를 들면, 상기 다공성 티타니아 촉매는 오염된 공기 또는 물과 혼합되어 UV/가시광으로 조사될 수 있다. 상기 공기 또는 물 중의 공해물들은, 상기 공기 또는 물로부터 보다 쉽게 분리되는 휘발성 물질로 분해될 수 있다. 예를 들면, 유기 물질 및 할로겐화 물질을 함유하는 공해물들은 이산화탄소 및 할로겐 이온으로 분해될 수 있고, 이후에 이들은 상기 공기 또는 물로부터 분리될 수 있다. 공기 정화의 경우에, 개별적 또는 집합적 NO 및 NO₂, 및 VOC와 같은 공해물들의 분해는 보다 깨끗한 공기 및 공기 중의 악취 제거를 초래할 수도 있다.

약물 방출

[0267] 하나님의 양태에서, 티타니아 입자는 본원 발명의 양태에 따라, 속이 비어 있도록, 또는 크기가 큰 기공들에 의해 다공성이도록, 또는 매우 거친 표면을 갖는 구형이도록 제조될 수 있다. 이들 티타니아 입자는 약물 전달 시스템의 캐리어로서 사용될 수 있으며, 이에 의해 상기 활성 성분이 상기 속이 비어 있는 입자 내로 또는 상기 매우 다공성인 입자 내로 함침된다.

[0268] 저밀도, 다공성 입자들은, 양호한 폐 분산성을 일으키는 이들의 공기역학적 형상으로 인해 폐 약물 전달에 이상

적이다.

[0269] 다른 양태에서, 티타니아 입자는 본원 발명의 양태에 따라, 속이 비어 있도록, 또는 크기가 큰 기공들에 의해 다공성이도록, 또는 매우 거친 표면을 갖는 구형이도록 제조될 수 있으며, 이들 입자들은 활성 성분으로 함침된 후 분해 가능한 코팅으로 코팅되며, 이에 의해, 예를 들면 위장관으로의 전달 후에, 상기 코팅이 분해된다. 전달 유형은 즉시적이고 열민감성인 방출 및 제어 방출을 포함한다.

[0270] 다른 양태는, 자철광, 또는 다른 검출 가능한 물질을 상기 다공성 티타니아 내로 또한 함침시키는 방법으로 큰 기공 크기를 갖는 티타니아 입자를 제조하는 것을 포함한다. 또는, 큰 기공 크기를 갖는 티타니아 입자는 제조된 후에, 상기 티타니아 콜을 자철광 또는 다른 검출 가능한 물질과 함께 분무 건조시킴으로써 자철광(또는 다른 검출 가능한 물질)으로 캡슐화한다. 이런 방식으로 제조된 상기 입자들은 진단 목적, 예를 들면 영상분석용 혈관내 프로브로서 사용하기에 적합하다.

[0271] 다른 양태는, 속이 비어 있는/ 다공성/거친 표면을 갖는 티타니아 내로 활성 물질(들)을 또한 함침시키는 방법으로, 큰 기공 크기를 갖는 티타니아 입자 및/또는 속이 비어 있는 티타니아 입자 및/또는 매우 거친 구형 티타니아 입자를 제조함을 포함한다. 이들 입자들은 능동 표적화 및 수동 표적화 둘 다에 사용되는 약물 전달 시스템으로서 사용될 수 있다.

생분해성 패키징

[0273] 하나의 양태에서, 티타니아 입자들은 본원 발명에 따라, 속이 비어 있도록, 또는 크기가 큰 기공들에 의해 다공성이도록, 또는 매우 거친 표면을 갖는 구형이도록 제조될 수 있다. 이들 티타니아 입자는 소정의 시간 후에 패키징을 생분해시키는 수단으로서 사용될 수 있다.

[0274] 이것은 소정의 시간에 걸쳐 광촉매 작용에 의해 분해될 수 있는 화합물로 상기 입자를 캡슐화함을 포함한다. 이후에, 상기 입자는, 시간이 경과함에 따라, 상기 입자가 혼입된 패키징을 광촉매 작용에 의해 분해하기 시작할 것이다.

전도성 코팅을 위한 Nb 도프(dope)

[0276] 하나의 양태에서, 티타니아 입자들은 본원 발명에 따라, 속이 비어 있도록, 또는 크기가 큰 기공들에 의해 다공성이도록 제조될 수 있다. 이들 티타니아 입자는 나오븀으로 도핑될 수 있다. 따라서, 상기 티타니아의 반도체 성질은, 상기 입자들이 대신 전도체가 되도록, 개질될 수 있다.

[0277] 이와 관련하여, 디스플레이 스크린 또는 유기 발광 다이오드에 사용하기 위한 상기와 같은 도핑된 입자들에 기반한 전도성 코팅을 생성시킬 수 있다. 비교적 큰 입자 크기(나노 크기 초과, 예를 들면 직경이 1 마이크론 이상)를 갖는 다공성 또는 속이 비어 있는 티타니아 입자는, 티타니아의 안료적 성질을 위해 제조된 티타니아에 비해 더 낮은 광 산란도를 나타낸다. 그 결과, 디스플레이 목적으로 사용될 수 있는 투명한 코팅을 생성시킬 수 있다.

[0278] 하나의 양태에서, 본원 발명의 방법에 의해, 제조 공정 동안 나오븀으로 도핑된 다공성 또는 속이 비어 있는 티타니아 입자가 제조된다. 이들은 투명성 및 전도성을 나타내며, 예를 들어 디스플레이 스크린 장비 또는 유기 발광 다이오드와 같은 적용 분야에 사용될 수 있다.

염료 감응형 태양전지(Dye Sensitised Solar Cell: DSSC)

[0280] 하나의 양태에서, 티타니아 입자들은 본원 발명에 따라, 크기가 큰 기공들에 의해 다공성이도록, 그리고 높은 표면적을 갖도록 제조될 수 있다.

[0281] 이러한 큰 표면적 및 매우 다공성인 구조와 조합된 상기 티타니아의 반도체 성질들은, 이들 입자들이 DSSC(염료 감응형 태양전지)에서 반도체 필름으로서 사용될 수 있음을 의미한다.

[0282] 예를 들면, 염료 분자들이 광에 노출됨에 의해 여기될 때 전류가 발생한다. 상기 여기된 염료 분자들은 전자들을 상기 티타니아 물질의 전도대 내로 수송하며, 이것은 상기 전자들을 부하를 갖는 전기 회로에 접속된 집전기로 전도한다. 상기 티타니아의 상기 매우 다공성인 구조는 높은 표면적을 제공하며 따라서 다공성 티타니아 구조물 상에의 염료 분자들의 높은 흡수 수준을 제공하여 증가된 전지 효율을 생성시킨다.

[0283] 추가의 양태에서, 상기 다공성 티타니아 물질은 가요성 DSSC에서 반도체 필름으로서 사용될 수 있다. 접합된 입자들에서의 향상된 1차 입자 접촉에 기인하여 저온 경화가 가능하며, 따라서 상기 입자들을 가로지르는 유효

한 전기 전도도를 생성시킨다. 예를 들면, DSSC는 저온 경화 온도를 필요로 하는 가요성 플라스틱 기판 상에 생성될 수 있다.

[0284] 다른 양태에서, DSSC에 사용하기 위한 감광성 염료(sensitizing dye)가 상기 티타니아의 제조 동안 또는 상기 건조된 티타니아가 얻어진 후에 상기 티타니아의 기공 구조 내로 첨가될 수 있다. 따라서, 상기 물질은 염료를 미리 로딩(pre-loading)시켜 공급될 수 있으며, 따라서 DSSC를 제조할 때의 긴 전극 염색 공정을 제거한다. 이것은 DSSC 생산에 대한 시간 및 복잡성 둘 다를 제거할 수 있으며, 상기 촉매 물질 상에의 염료 흡수를 잠재적으로 증가시킬 수 있고, 따라서 상기 전지의 잠재적 효율을 증가시킬 수 있다.

[0285] 하나의 양태에서, 본원 발명에 따라, 제어된 기공의 크기에 의해 다공성이도록 티타니아 입자들을 제조할 수 있다.

[0286] DSSC 적용 분야에서, 상기 티타니아 입자들이 최종 용도를 위한 특별히 "조율된(tuned)" 그들의 기공 구조를 가질 수 있는 것이 유용할 수 있다. DSSC 적용 분야에서, 상기 TiO_2 는 이의 표면에 흡착된 염료를 가지며, 전해질이 접근할 수 있는 염료가 많을 수록, 그리고 상기 TiO_2 와 접촉하고 있는 염료가 많을 수록, 전자 수송이 더 우수하다. 따라서, 상기 기공 시스템을 조율함(예를 들면 기공들의 수, 기공의 크기의 관점에서)에 의해, 상기 태양 전지의 잠재적 효율이 향상될 수 있다.

UV 보호

[0288] 하나의 양태에서, 티타니아 입자들은 본원 발명에 따라, 크기가 큰 기공들에 의해 다공성이도록, 그리고 높은 표면적을 갖도록 제조될 수 있다. 바람직하게는, 상기 입자들은 나노 크기보다 더 크며, 예를 들면 직경이 1 마이크론 이상이다.

[0289] 이들 입자들이, 에어로겔의 구조화된 다공성 성질과 유사한 매우 높게 구조화된 다공성 성질과 함께, 비교적 큰 입자 크기를 가짐으로 인해, 상기 입자들은 낮은 굴절률을 가질 것이다. 따라서, 상기 입자들은, UV 보호 성질들을 갖는, 코팅과 같은 물질을 제공하기 위해 사용될 수 있다. 상기 물질은 투명할 수 있다.

[0290] 이러한 하나의 양태에서, 상기 다공성 티타니아에는 실리카 코팅을 제공할 수 있으며; 이것은 TiO_2 의 광활성을 차단할 것이며, 따라서 UV 보호를 위한 탁월한 생성물을 만들 수 있을 것이다.

[0291] 이들 입자들은 개인 보호 제품 및 화장품 제형, 예를 들면 선스크린, 모이스처라이저, 컬러 파운데이션, 립 스틱, 립 밤, 식품 보호 제품 및 연고에 사용될 수 있다. 이들 입자들은 또한 코팅 및 석조(masonry) 제형에, 예를 들면 자동차 코팅, 목재 코팅, 벌딩 코팅, 유리 코팅, 바닥, 수영장 표면, 및 시멘트 또는 콘크리트 코팅에 사용될 수 있다.

[0292] 하나의 양태에서 상기 다공성 티타니아 입자는 플라스틱에 사용하기 위한 유효한 UV 보호제를 제공하기 위해 실리카 코팅될 수 있다. 예를 들면, 상기 실리카 코팅된 입자들은 중합체, 예를 들면 플라스틱 콘테이너, 창틀, 벌딩 벽판(siding) 등에 혼입될 수 있으며, UV 광으로부터의 상기 중합체에 대한 보호를 제공할 수 있다. 이것은 UV 광에 노출되는 상기 플라스틱의 보다 큰 내구성 및 수명을 초래할 수 있다.

[0293] 다른 양태에서 상기 입자들은 실리카로 캡슐화될 수 있으며, 예를 들면 안정한 나노 실리카 콜을 건조 전에 상기 TiO_2 콜과 혼합할 수 있다. 이후에, 상기 혼합물을 캡슐화에 유리한 조건들에서 분무 건조시키며; 이것은 실리카로 캡슐화된 티타니아 비드를 생성시킬 것이며, 이는 보다 작은 실리카 나노 입자들이 상기 분무 건조 공정에서의 접적(droplet)의 외부 가장자로 이동하기 때문이다. 이것은 실리카로 완전히 캡슐화된 입자를 제공할 수 있으며, 따라서 UV 보호용 코팅이 요구되는 임의의 상황에 사용될 수 있는 유효한 UV 보호 성질들을 갖는 입자를 제공한다.

[0294] 추가의 양태들에서, 상기 다공성 티타니아 물질은, 금속, 예를 들면 Fe, Cr, Mn, Ce, Ni, Cu, Sn, Al, Pb, Ag, Zr, Zn, Co, Mo 및 W, 또는 비금속, 예를 들면 B, C, N, P, As, S, Se, Te, F, Cl, Br 및 I로 도핑될 수 있다. 이들 원소로의 도핑은 촉매 작용 성질들의 증가 및/또는 촉매 작용 성질들의 감소를 일으킬 수 있으며; 따라서 UV 보호 성질들을 증가시킬 수 있다. 예를 들면, 이산화티탄 격자 내에 전이 금속들을 도핑시키기 위해 공침전이 사용될 수 있으며, 이에 의해 도핑제가 상기 티타니아 셀레이트 액에 첨가되고; 이후에 이것은 침전되어 석출되어 도핑된 티타니아를 생성시킨다. 이후에, 이것은 광촉매 작용을 감소시키기 위한 밴드 갭의 변화에 기인하여 UV 보호를 향상시킬 것이다.

[0295] 추가의 양태에서, 상기 다공성 티타니아에 하소 처리를 할 수 있으며; 이것은 결정 구조를 아나타제 구조로부터

루틸 구조로 전환시킨다. 따라서, 이것은 상기 입자들이 덜 광활성이게 하며, 그 이유는 이산화티탄의 상기 루틸 구조가 상기 아나타제의 광활성보다 광활성이 더 작기 때문이다. 물론, 루틸 티타니아 입자도, 처음부터 졸로 제조될 수 있다. 루틸 티타니아의 사용은, 상기한 바와 같은 UV 보호 적용 분야에서 도움을 줄 수 있다.

[0296] CICP(Complex inorganic coloured pigment: 복합 무기 착색 안료)

하나의 양태에서, 티타니아 입자들은 본원 발명에 따라, 크기가 큰 기공들에 의해 다공성이도록, 그리고 높은 표면적을 갖도록 제조될 수 있다.

이러한 다공성 티타니아 물질은, 이의 매우 다공성인 성질 및 높은 표면적으로 인해 CICP 물질용 기제로서 사용될 수 있다.

예를 들면, 상기 이산화티탄 기체는 하나 이상의 금속 이온들, 예를 들면 안티몬, 크롬, 니켈, 망간, 철, 닉오븀, 주석, 텉스텐, 바나듐, 아연 또는 코발트와 배합될 수 있다. 이후에, 상기 혼합물은 하소되어 착색도가 높은, 고채도(high chroma) 안료를 제공할 수 있다.

[0300] 물 분해(Water Splitting)

하나의 양태에서, 티타니아 입자들은 본원 발명에 따라, 크기가 큰 기공들에 의해 다공성이도록 제조될 수 있다.

이러한 하나의 양태에서, 상기 다공성 티타니아 물질은 물 분해를 통한 수소 및 산소의 생성을 위한 촉매 물질로서 사용될 수 있다.

예를 들면, 상기 촉매 조성물을 함유하는 물은, 상기 물이 UV/가시광으로 조사될 때 광촉매 작용에 의해 수소 및 산소로 분해될 수 있다. 또는 이러한 분해는 4급 산화물을 함유하는 광-애노드를 갖는 광-화학 전지에서 수행될 수 있다. 광-전기화학 전지의 사용은, 이러한 전지가 상기 전지로부터 수소 및 산소의 분리된 수집을 제공할 수 있다는 이점을 갖는다.

[0304] 리튬-이온 배터리

하나의 양태에서, 티타니아 입자들은 본원 발명에 따라, 크기가 큰 기공들에 의해 다공성이도록 제조될 수 있다.

이러한 하나의 양태에서, 상기 다공성 티타니아 물질은, 상기 매우 다공성인 성질 및 집합된 입자에서의 양호한 입자간 접촉에 기인하여, 리튬-이온 배터리에서 전극으로서 사용될 수 있다. 이것은 리튬 이온들의 효율적인 수송 및 유리한 이온교환비를 제공하여, 높은 충전/방전 용량 및 양호한 키네틱 특성을 초래한다. 또한, 통상의 탄소 음극 전극 배터리의 사용에 의한 것보다 안전성 염려가 더 적다.

[0307] 센서

하나의 양태에서, 티타니아 입자들은 본원 발명에 따라, 크기가 큰 기공들에 의해 다공성이도록 제조될 수 있다.

이러한 양태에서, 상기 티타니아의 반도체 및 촉매 작용 성질은 가스들을 감지하기 위해 사용될 수 있다. 따라서, 상기 티타니아 입자들은 센서 재료로서 사용될 수 있다.

감지 과정은 주로, TiO_2 표면과 가스 분자들 사이의 표면 과정이며; 따라서, 상기 다공성 입자들은 상기한 바와 같은 매우 다공성인 구조 및 큰 표면적에 기인하여 탁월한 후보자들임이 입증된다.

이산화티탄은 가스 센서로서 사용될 수 있으며, 그 이유는 이산화티탄의 전기 전도도가 환경의 화학적 조성에 따라 변할 수 있기 때문이다. 상기 티타니아 입자(또는 상기 티타니아 입자 함유 물질)의 전기 저항은, 대조 환경에서의 전기 저항과 비교하여 해당 환경에서 측정될 수 있다. 측정된 전기 저항과 대조 전기 저항의 차이를 환경 중의 가스의 양 및/또는 정체와 상호연관시킬 수 있다.

정체 확인될 수 있고/있거나 측정될 수 있는 가스들의 예들은 수소, 일산화탄소, 황화 수소, 및 물, 아세톤, 에탄올 및 메탄올을 포함한다. 몇몇 이산화티탄 기반 가스 센서들은 저온에서 사용될 수 있는 반면, 다른 이산화티탄 기반 가스 센서들은 승온에 대해 적합하다.

추가의 양태에서 상기 다공성 티타니아는 금속, 예를 들면 Al, Pd, Pt, Nb, Cr, Pt, Ta, K 및 La로 도핑될 수 있으며; 이것은 가스 분석기로서 사용하기 위한 상기 다공성 티타니아 입자의 선택도 및 민감도를 향상시킬 것

이다.

[0314] 연료 전지

하나의 양태에서, 티타니아 입자들은 본원 발명에 따라, 크기가 큰 기공들에 의해 다공성이도록, 그리고 높은 표면적을 갖도록 제조될 수 있다.

이러한 하나의 양태에서, 상기 다공성 티타니아 입자들의 높은 표면적 및 반도체 성질들에 기인하여, 상기 다공성 티타니아 입자들은 연료 전지, 특히 양성자 교환 막 연료 전지(PEMFC)에서의 촉매 지지체로서 사용될 수 있다.

PEMFC는 연료(통상적으로는 수소, 그러나 몇몇 경우에는 유기 화합물, 예를 들면 메탄올)를 사용함에 의해 작동 한다. 상기 연료 전지는 애노드, 캐소드 및 전해질로 구성된다. 상기 애노드는 촉매(통상적으로는 백금)로 구성되며; 이것은 상기 연료를 산화시킨다. 양하전된 입자들은 중합체 전해질 막을 통해 이동하는 반면, 음하전된 전자들은 외부 회로를 통해 캐소드로 흘러가야 하며, 따라서 전기가 발생한다. 상기 캐소드 또한, 양하전된 입자들을 H_2O 로 환원시키기 위해 촉매(통상적으로는 백금)로 구성된다.

상기 백금 촉매들은 통상적으로 다공성 탄소 지지체 상에 지지되며; 그러나 본원 발명의 방법에 의해 제조된 다공성 티타니아 입자들이 이들의 큰 표면적 및 탁월한 전자 수송 성질들에 기인하여 유효한 지지체 매체를 제공 할 수 있다. 이들은 또한 탄소 지지체들에 비해 향상된 안정성을 갖는다.

[0319] 정수(Water Purification)

하나의 양태에서, 티타니아 입자들은, 본원 발명에 따라, 크기가 큰 기공들에 의해 다공성이도록, 그리고 높은 표면적을 갖도록 제조될 수 있다. 바람직하게는, 상기 입자들은 나노 크기보다 더 크며, 예를 들면 직경이 1마이크론 이상이다.

이러한 하나의 양태에서, 상기 매우 다공성인 생성물의 촉매 조성과 조합된, 큰 표면적 및 큰 입자 크기를 갖는 상기 매우 다공성인 생성물은, 상기 다공성 티타니아 입자들이 정수 분야에 사용될 수 있음을 의미한다. 따라서, 상기 티타니아 입자들은 정수 재료로서 사용될 수 있다.

예를 들면, 상기 티타니아 입자들은 오염된 물과 혼합되고 UV/가시광으로 조사될 수 있다. 상기 물 중의 공해 물들은, 상기 물로부터 보다 쉽게 분리되는 휘발성 물질로 분해될 수 있다. 예를 들면, 유기 물질 및 할로겐화 물질을 함유하는 공해물들은 이산화탄소 및 할로겐 이온으로 분해될 수 있고, 이후에 이들은 상기 공기 또는 물로부터 분리될 수 있다.

현재 나노 이산화티탄 입자들을 사용하는 것과 관련하여 문제점들이 발생하고 있으며; 상기 문제는 상기 물로부터 상기 나노 입자를 분리하는 것에 있다. 그러나 본원 발명의 방법에 따라 제조된 상기 다공성 티타니아 입자는 나노 입자 크기보다 더 큰 입자 크기를 가질 수 있고, 따라서, 상기 물로부터 TiO_2 입자들을 여과하는 것은 보다 쉽고 보다 효과적일 수 있다.

그러나, 상기 본원 발명의 입자들은 상기 나노 티타니아의 유리한 성질들, 예를 들면 큰 표면적 및 높은 광촉매 활성을 여전히 나타낸다. 따라서, 상기 본원 발명의 입자들은, 나노 이산화티탄 입자들보다 더 효과적이지 않을 경우라도 동등하게는 효과적이다.

이러한 하나의 양태에서, 상기 다공성 티타니아 입자는 금속, 예를 들면 Fe, Cr, Mn, Ce, Ni, Cu, Sn, Al, Pb, Ag, Zr, Zn, Co, Mo 및 W, 또는 비금속, 예를 들면 B, C, N, P, As, S, Se, Te, F, Cl, Br 및 I로 도핑될 수 있다. 이러한 도핑은 밴드 갭에서의 변화를 초래하며 따라서 광촉매 성질들에서의 향상을 초래하고, 따라서 정수 시스템에서의 상기 다공성 티타니아 입자의 사용에 의한 유효성을 증가시킨다.

이제 본원 발명을 하기 실시예들 및 도면들을 참조하여, 비제한적인 방식으로 추가로 설명할 것이다.

[0327] [도면의 간단한 설명]

[0328] 도 1은 실시예 2에서 얻어진 생성물의 입자들에 대한 주사 전자 현미경(SEM)에 의해 얻은 영상을 도시한다.

[0329] 도 2a는 실시예 3에서 침전 시의 6% 핵 형성을 사용하여 얻어진 생성물의 입자들에 대한 투과 전자 현미경(TEM)을 사용하여 얻은 영상을 도시한다.

[0330] 도 2b 내지 도 2f는 실시예 3에서 각각 6%, 2%, 1%, 0.5% 및 0.1%의 핵 형성 수준에서 세레이트 침전에 의해 생

성된 미셀에 대한 투과 전자 현미경(TEM)을 사용하여 얻은 영상들을 도시한다.

[0331] 도 3a 내지 도 3e는 실시예 4에서 각각 5.5, 4.5, 3.25, 2, 및 1.5의 pH에서 얻어진 생성물의 입자들에 대한 주사 전자 현미경(SEM)에 의해 얻은 영상들을 도시한다.

[0332] 도 4a는 도핑제로서 15% 실리카를 사용하여 제조된 실시예 6에서 얻어진 생성물의 입자들에 대한 주사 전자 현미경(SEM)에 의해 얻은 영상을 도시한다.

[0333] 도 4b는 도핑제로서 10% WO₃를 사용하여 제조된 실시예 6에서 얻어진 생성물의 입자들에 대한 주사 전자 현미경(SEM)에 의해 얻은 영상을 도시한다.

[0334] 도 5a 내지 도 5d는 각각 110°C, 150°C, 200°C, 250°C인 건조기 도입구 온도들에서 1% 고체를 갖는 콜에 대해 실시예 7에서 얻어진 생성물의 입자들에 대한 주사 전자 현미경(SEM)에 의해 얻은 영상을 도시한다.

[0335] 도 6a 내지 도 6d는 각각 110°C, 150°C, 200°C, 250°C인 건조기 도입구 온도들에서 10% 고체를 갖는 콜에 대해 실시예 7에서 얻어진 생성물의 입자들에 대한 주사 전자 현미경(SEM)에 의해 얻은 영상을 도시한다.

[0336] 도 7a 내지 도 7d는 각각 110°C, 150°C, 200°C, 250°C인 건조기 도입구 온도들에서 17% 고체를 갖는 콜에 대해 실시예 7에서 얻어진 생성물의 입자들에 대한 주사 전자 현미경(SEM)에 의해 얻은 영상을 도시한다.

실시예

실시예 1

[0339] WO2011/033286의 방법에 따라 수행된 6% 핵 형성 침전에 의해, 농축된 아나타제 티타니아 콜을 얻었다. 상기 콜의 샘플들을 (a) 105°C 및 (b) 200°C에서 열 건조시켰다.

[0340] 상기 건조된 샘플들 각각의 비표면적을 BET법을 사용하여 측정했다.

샘플	열 건조 샘플	
	105°C	200°C
BET 비표면적 (m ² /g)	280.9	311.2

[0341]

[0342] 보다 높은 건조 온도를 적용하여 반복하면, 상기 입자들은 보다 환상면형인 형상이었고 더 높은 비표면적을 가졌다.

실시예 2

[0344] 깨끗한 스칼리노 루틸(Scarlino rutile) 핵을 사용하여 농축된 티타니아 콜을 제조했다(염을 함유하지 않도록 세척, 0.5ms/cm). 상기 콜은 WO2011/033286에 개시된 방법을 사용하여 생성되었다. 이와 관련하여, 상기 세척된 스칼리노 핵은 pH 1.5까지 해고되었으며, 10% 시트르산이 첨가되었다. MIPA를 첨가하여 상기 pH를 8로 되게 한 후, 상기 입자들을 <2ms/cm까지 세척했다.

[0345] 이후에 상기 농축된 콜을 Lab Plant Super 7 실험실 분무 건조기를 사용하여 110°C에서 17% 분무 건조시켰다.

[0346] 상기 샘플의 비표면적을 BET법을 사용하여 측정했다. 기공 크기 및 기공 체적은 수은 다공도 분석법 및 질소 등온선 둘 다를 사용하여 측정했다.

BET SSA (m^2/g)	87.52
수은 큰 기공 크기 (μm)	1.7018
수은 작은 기공 크기 (nm)	23.1
질소 큰 기공 크기 (nm)	40.65
질소 작은 기공 크기 (nm)	1.4
기공 체적 수은 (cm^3/g)	0.36
기공 체적 질소 (cm^3/g)	0.31

[0347]

[0348] 얻어진 생성물의 입자들을 영상분석하기 위해 주사 전자 현미경(SEM)법을 실시했다. 얻어진 영상은 도 1에 도시되어 있다.

[0349] 보다 높은 건조 온도를 적용하여 상기 실험을 반복하면, 상기 입자들은 보다 환상면형인 형상이 되고 더 높은 비표면적을 갖는다.

[0350] 따라서, 본원 발명은 루틸 물질 및 아나타제에 대해 적용된다.

0351] 실시예 3

[0352] WO2011/033286의 방법에 따라 수행된 침전에 의해 여러 상이한 농축된 티타니아 줄 생성물들을 얻었다. 이들은 침전 시의 상이한 핵 형성 수준들을 사용하여 얻었다. 하나는 1% 핵 형성 침전이었고, 다른 하나는 2% 핵 형성 침전이었으며 또 다른 하나는 6% 핵 형성 침전이었다.

[0353] 각각의 생성물로부터의 샘플들을 LabPlant SD-05 실험실 분무 건조기를 사용하여 분무 건조시켰다.

[0354] 상기 건조된 샘플들 각각의 비표면적을 BET법을 사용하여 측정했다.

[0355] 기공 크기는, Micromeritics AutoPore IV 다공도 측정기를 사용하여, 수은 다공도 분석법을 사용해서 측정되었다.

침전시의 % 핵 형성	1	2	6
BET SSA (m^2/g)	219.8	269.1	314.5
기공 크기 (nm)	9.5	6.7	4.3

[0356]

[0357] 더 낮은 핵 형성 수준을 사용함에 의해, 기공 크기(직경)가 더 커졌음을 볼 수 있다.

[0358] 이것은 본원 발명의 발명자들이 밝혀낸 것, 즉 핵 형성 정도를 제어함에 의해, 따라서 미셀 크기를 제어함에 의해, 생성된 티타니아 입자에서의 기공 크기가 제어될 수 있으며, 더 낮은 핵 형성 수준은 생성된 티타니아 입자들에서의 보다 큰 기공 크기들을 생성시킨다는 것을 확인시켜준다.

[0359] 따라서, 최종 생성물에서의 목적하는 성질들의 세트는 상기 티타니아의 제조 공정에서의 파라메터들의 적합한 제어에 의해 얻을 수 있다.

[0360] 침전 시의 6% 핵 형성을 사용하여 얻어진 생성물의 입자들을 영상분석하기 위해 투과 전자 현미경(TEM)법을 또한 수행했다. 얻어진 영상은 도 2a에 도시한다.

[0361] 이후에, 6%, 2%, 1%, 0.5% 및 0.1%의 핵 형성 수준에서 설레이트 침전에 의해 생성된 미셀을 영상분석하기 위해 투과 전자 현미경(TEM)법을 수행했다. 얻어진 영상들은 도 2b 내지 도 2f에 각각 도시한다.

[0362] 0.1% 이하의 핵 형성 수준에 의해 150nm 이상으로 큰 미셀 크기가 얻어질 수 있음을 알 수 있다. 핵 형성 수준을 증가시킴에 의해, 미셀의 크기가 감소한다. 따라서 미셀 크기의 제어가 발휘될 수 있다. 그 결과, 생성된 티타니아 입자에서의 기공 크기가 제어될 수 있다.

[0363] 상기 논의한 바와 같이, 본원 발명의 발명자들은, 미셀 크기를 제어함에 의해, 생성된 티타니아 입자에서의 기공 크기가 제어될 수 있으며, 더 큰 미셀은 생성된 티타니아 입자에서의 보다 큰 기공 크기들을 초래함을 밝혀

내었다.

[0364] 따라서, 최종 생성물에서의 목적하는 성질들의 세트는 상기 티타니아의 제조 공정에서의 파라메터들의 적합한 제어에 의해 얻을 수 있다.

실시예 4

[0365] WO2011/033286의 방법에 따라 맥클렌버그(Mecklenberg) 침전에 의해 일정 범위의 농축된 슬러리들을 얻었다. 침전 시에 6% 핵 형성 수준을 사용했다. 상기 티타니아 슬러리들을 해교제로 해교하여 다양한 pH 수준들(1.5, 2, 3.25, 4.5 및 5.5)을 성취했다. 염화수소산을 해교제로 사용했다.

[0367] 브룩헤이번 머신(BI-XDC X-선 디스크 원심분리기)에서 X-선 침강법을 사용하여 슬러리의 응집 크기를 측정했다.

해교로부터의 pH	5.5	4.5	3.25	2	1.5
슬러리 중의 응집률의 크기 (nm)	1319	962	957	33	14

[0368]

[0369] 등전점에 가까운 pH(pH 5 내지 6)에서 보다 더 응집되고 상기 슬러리가 덜 분산된다는 것을 알 수 있다.

[0370] 이것은 보다 큰 기공 크기들로 향하게 한다. 이것은 또한, 거친 외부 표면을 갖고 "솜털" 형상을 나타내는 입자들로 향하게 한다. 이것은 주사 전자 현미경의 사용에 의해 도해되었다.

[0371] 이와 관련하여, 얻어진 생성물의 입자들을 영상분석하기 위해, 주사 전자 현미경(SEM)법을 수행했다. 얻어진 영상들은 도 3a 내지 도 3e에 도시되어 있다. 도 3a는 pH 5.5이고, 도 3b는 pH 4.5이고, 도 3c는 pH 3.25이고, 도 3d는 pH 2이고, 도 3e는 pH 1.5이다.

[0372] 상기 등전점에 더 가까운 pH(pH 5 내지 6)에서, 보다 큰 기공 크기들이 얻어지고 상기 입자들이 거친 외부 표면을 가지며 "솜털" 형태를 나타내는 것을 알 수 있다. 상기 pH가 상기 등전점으로부터 멀리 이동하면, 보다 작은 기공 크기들이 얻어지고 상기 입자들이 보다 매끄러운 외부 표면을 가지며 환상면형 또는 구형이다.

실시예 5

[0374] WO2011/033286의 방법에 따라, 맥클렌버그 침전에 의해 일정 범위의 농축된 콜들을 제조했다. 침전 시에 1.8% 핵 형성 수준을 사용했으며, 해교는 pH 1.5로 수행했고 시트르산(분산제)을 첨가했다.

[0375] 상기 콜은 분산제로서 다양한 수준(1%, 2.3%, 3% 및 10%)의 시트르산을 사용하여 제조하였으며, 상이한 응집도들을 갖는 일정 범위의 콜들을 제공했다. 후속적으로, MIPA를 첨가하여 상기 pH를 8이 되게 하였다. 이후에, 상기 입자들을 세척하지 않은 채로 두거나 (<2ms/cm의 전도도를 제공하기 위해) 세척했다. 이후에, 상기 콜을 LabPlant Super 7 실험실 분무 건조기를 사용하여 분무 건조시켰다.

[0376] 이후에, 상기 건조된 샘플들을 BET법에 의해 표면적을 분석하고 수은 다공도 분석법 및 질소 등온선 둘 다에 의해 다공도를 분석했다.

시트르산 수준 (%)	1	2.3	3	10
전도도 (mS/cm^{-1})	20.6	21.1	19.8	20.6
BET SSA (m^2/g)	177.8	179.9	136	75.4
수은 큰 기공 크기 (μm)	2.599	1.9317	2.2885	1.5703
수은 작은 기공 크기 (nm)	14.2	14.2	13.1	11.2
질소 큰 기공 크기 (nm)	39.6	42.5	33.5	26.5
질소 작은 기공 크기 (nm)	0.67	0.67	0.66	0.64

[0377]

시트르산 수준 (%)	1	2.3	3	10
전도도(mS/cm^{-1})	<2	<2	<2	<2
BET SSA (m^2/g)	248.8	254.1	258	239.6
수은 큰 기공 크기 (μm)	1.8142	1.6069	1.59	1.9178
수은 작은 기공 크기 (nm)	14.9	13.2	11.4	8.9
질소 큰 기공 크기 (nm)	33.5	26.7	21.1	14.8
질소 작은 기공 크기 (nm)	0.81	0.54	0.54	0.56

[0378]

[0379] 더 낮은 분산제 양을 사용한 경우에, 상기 등전점이 상기 슬러리의 pH에 더 가까웠다. 이것은 상기 슬러리가 덜 분산되게 했다.

[0380]

상기 결과들로부터, 더 낮은 분산제 양(1% 및 2.3%)의 이러한 사용이, 상기 세척된 생성물 및 세척되지 않은 생성물 둘 다에서 큰 표면적을 초래한다는 것을 알 수 있다. 상기 더 낮은 분산제 양(1% 및 2.3%)의 사용은 또한, 상기 세척된 생성물 및 세척되지 않은 생성물 둘 다에서, 상기 입자들에서 보다 큰 기공 크기들을 초래한다.

[0381]

상기 다공도 결과들은 세 개의 구분되는 기공 크기 구역(pore size region)들을 보여준다:

- $>1\text{um}$ = 입자들 사이의 공동(cavity)

- 5 내지 20nm = 상기 입자들 내의 (상기 미셀들 사이의) 기공들

- $\sim 0.6\text{nm}$ = 미셀들 내의 기공들.

[0385]

상기 입자들의 세척은, 염의 수준을, 따라서 전도도를 감소시킨다. 염 수준(따라서 전도도)가 감소되기 때문에, 입자들 사이의 반발력을 초래하는 전하가 더 적게 존재하며, 따라서 상기 입자들은 보다 밀접하게 함께 팩킹될 수 있다. 또한, 염들에 의해 이전에 충전되어 있었던 공백들을 남긴다. 이것은 보다 높은 표면적이 성취될 수 있음을 의미한다.

[0386]

또한, 상기 졸의 결화 거동은 상기 전도도가 낮아질 때 감소되는 것으로 나타나며, 상기 졸 내의 입자들의 보다 높은 농도가 가능할 수 있다.

[0387]

실시예 6

[0388]

블루멘펠드 공정을 사용하여 드롭 비 70:30 및 드롭 시간 10분으로 일정 범위의 졸들을 제조하여 23nm의 모달(modal) 미셀 크기를 제공했다. 하나의 졸은 WO2011/033286에 개시된 표준 방법으로 제조되었다. 다른 졸은 침전 시에 암모늄 메타텅스테이트 형태의 10% WO_3 로 도핑되었고, 이후에 WO2011/033286에 개시된 방법에 따라 가공되었다. 마지막 다른 졸은 규산 형태로 첨가된 10% 실리카로 제조되었으며; 이것은, 이러한 상기 졸을 WO2011/033286에서와 같이 제조한 후에, 규산 나트륨을 이온교환 컬럼을 통해 통과시켜 규산을 생성시킴으로써, 해교 스테이지 후에 첨가되었다.

[0389]

이후에, 상기 졸들을 Lab Plant Super 7 실험실 분무 건조기를 사용하여 분무 건조시켰다.

[0390]

얻어진 도핑된 생성물들의 입자들을 영상분석하기 위해 주사 전자 현미경(SEM)법을 수행했다. 얻어진 영상들은 도 4a 내지 도 4b에 도시되어 있다. 도 4a는 15% 실리카이고, 도 4b는 10% WO_3 이다.

[0391]

이후에, 상기 분무 건조된 다공성 티타니아 샘플들을 500°C에서 5시간 동안, 1일 동안, 3일 동안 그리고 7일 동안 하소시켰다. 이후에, 상기 하소된 샘플들의 비표면적을 BET법을 통해 측정했다.

변형	500°C에서 하소 후의 BET SSA (m^2/g)				
	대조군	5 시간	1 일	3 일	7 일
표준	301.3	84.8	77.7	70.5	65.3
표준 + 10% WO_3	257.7	113.6	112.5	102.0	100.4
표준 + 15% SiO_2	278.1	265.2	262.8	257.2	255.4

[0392]

[0393] 도핑제의 사용은 향상된 열 안정성을 초래하는 것을 알 수 있다. 특히, SiO_2 도핑제의 사용은, 상기 입자들이 심지어 장기간 동안의 고온 하소 후에도 상기 입자들의 큰 표면적을 유지하기에 충분하게 안정한 생성물을 초래 한다.

[0394]

실시예 7

[0395]

메클렌버그 방법에 의해 침전 시의 6% 핵 형성 수준에 의해 일정 범위의 콜들을 제조했다. 상기 콜들은 상기 표준 방식으로 제조되었으며 상이한 수준들로 희석시키는 것이 고체 함량이 일정 범위(1%, 10%, 17% 및 25% wt/wt % 고체)인 콜들을 제공했다.

[0396]

[0396] 이후에, 상기 콜들을 Lab Plant 실험실 분무 건조기를 통해 건조시켰으며, 입자 크기를 몰번 인스트루먼츠 리미티드의 마스터사이저 머신을 사용하여 레이저 회절법으로 측정했다.

건조기	공급물			
농도 (wt/wt %)	1%	10%	17%	25%
입자 크기 (μm)	3.05	6.75	8.59	10.17
몰번(Malvern)				

[0397]

[0398] 따라서, 상기 분무 건조기 공급물의 고체 함량을 제어함에 의해 입자 크기가 제어될 수 있으며, 더 높은 고체 함량이 더 큰 입자를 초래함을 알 수 있다.

[0399]

[0399] 상기 건조기의 도입구 온도를 변경(110°C , 150°C , 200°C , 250°C)시켜, 1% 고체, 10% 고체 및 17% 고체를 갖는 콜들에 대한 이러한 건조 온도의 효과를 보조한다.

[0400]

[0400] 얻어진 생성물들의 입자들을 영상분석하기 위해, 주사 전자 현미경(SEM)법을 수행했다. 얻어진 영상들은 도 5a 내지 도 5d(1% 고체), 도 6a 내지 도 6d(10% 고체) 및 도 7a 내지 도 7d(17% 고체)에 도시되어 있다.

[0401]

[0401] 각각의 경우에, 영상 a는 110°C 에서의 건조 후이고, 영상 b는 150°C 에서의 건조 후이다. 영상 c는 200°C 에서의 건조 후이고 영상 d는 250°C 에서의 건조 후이다.

[0402]

[0402] 따라서, 입자 형상이 분무 건조기 도입구 온도를 통해 제어될 수 있음을 알 수 있다. 보다 낮은 도입구 온도가 보다 구형인 입자들(이들은 속이 비어 있을 수 있다)을 제공하는 반면, 보다 높은 도입구 온도는 환상면형(도넛 형상) 입자들의 형성을 초래한다.

[0403]

실시예 8

[0404]

[0404] WO2011/033286의 방법에 따라 수행된 침전에 의해 농축된 티타니아 콜을 얻었다.

[0405]

[0405] 사용된 샘플들은 6% 핵 형성된 메클렌버그 침전으로부터의 것들이었으며, 이것들을 pH 1.5까지 해교하고, 10% 시트르산을 첨가하고, MIPA 중화하고, <2ms/cm까지 CFF 세척했다.

[0406]

[0406] 상기 콜을 실험실 스케일 Lab Plant Super 7 분무 건조기를 사용하여 분무 건조시켜, 다공성 구형 입자들을 형성했다. 상기 콜은, 고체 농도가 17% wt/wt였고, 110°C 의 온도에서 분무 건조되었다.

[0407]

[0407] 이후에, 상기 건조된 입자들을 물에 100g/1의 농도로 분산시켰다.

[0408]

[0408] 이후에, 상기 생성된 분산액을 고전단 실버슨(Silverson) 혼합기를 사용하여 30분 동안 밀링시켰다. 입자 크기를 몰번 인스트루먼츠 리미티드의 마스터사이저 레이저 회절기를 사용하여 측정했다. 측정들은 밀링 전(0분)에, 밀링 동안(10분 및 20분에) 그리고 밀링 후(30분에)에 실시했다.

밀링 시간	0 분	10 분	20 분	30 분
d(v, 0.1) μm	2.24	1.99	1.95	1.98
d(v, 0.5) μm	6.55	6.09	5.98	5.79
d(4, 3) μm	8.05	6.89	6.55	6.18
d(v, 0.9) μm	14.64	12.64	11.9	10.81
모달(Modal) 입자 크기 μm	7.99	7.15	7.13	7.02

[0409]

[0410] 상기 데이터들은, 얻어진 상기 입자들이 고전단력 하에서 매우 안정함을 보여준다.

[0411]

이후에, 실험을 반복했지만, 열처리 후에 상기 입자들의 안정성이 여전히 유지되었는지를 평가하기 위해, 분무 건조된 입자들을 밀링 전(0분)에, 밀링 동안(10분 및 20분에) 그리고 밀링 후(30분에)에 실시했다.

[0412]

다시, 상기 입자 크기를, 물번 인스트루먼츠 리미티드의 마스터사이저 레이저 회절기를 사용하여 측정했다. 측정들은 밀링 전(0분)에, 밀링 동안(10분 및 20분에) 그리고 밀링 후(30분에)에 실시했다.

밀링 시간	0 분	10 분	20 분	30 분
d(v, 0.1) μm	2.64	2.96	2.34	2.30
d(v, 0.5) μm	6.64	7.46	6.01	5.78
d(4, 3) μm	8.03	8.85	6.95	6.65
d(v, 0.9) μm	14.70	16.02	11.85	11.32
모달 입자 크기 μm	7.92	9.16	7.05	6.94

[0413]

[0414] 심지어 열처리 후에도 고전단력 하에서 상기 입자들이 매우 안정하게 유지됨을 알 수 있다.

[0415]

고전단 혼합 안정성은, 강건성의 예측 인자(predictor)로서 중요하며, 촉매 설치물 내에서의 압축력과 같은 압축력을 포함하는 기계적 응력에 대한 양호한 내성을 암시할 수 있다. 이러한 강건성은, 예를 들면, 촉매 작용과 관련된 최종 용도에서 중요할 수 있으며, 특히 촉매 생성물의 제조시 압출이 요구되는 최종 용도, 예를 들면, SCR 및 결합된 SCR/DPF에서 중요할 수 있다.

[0416]

실시예 9

[0417]

BS4359: 파트(Part) 2: 1982에 따라 수행한 시험에 의해, 본원 발명에 의해 얻어진 환상면형 입자들 및 본원 발명에 의해 얻어진 구형 입자들과 비교하여, 블레인(Blaine) 데이터를 얻었다.

[0418]

실시예 7로부터 두 개의 샘플을 얻었다.

[0419]

상기 환상면형 샘플은 10% wt/wt 고체 농도에서 분무 건조되고 250°C에서 분무 건조된 것이었다(즉, 도 6d에 도시된 생성물).

[0420]

상기 구형 샘플은 10% wt/wt 고체 농도에서 분무 건조되고 110°C에서 분무 건조된 것이었다(즉, 도 6a에 도시된 생성물).

샘플	환상면형	구형
블레인 다공도	0.720	0.688
블레인 시험 - cm^2/g	21180	19869
SG (피크노미터 : Pycnometer) - g/cm^3	3.08	2.98

[0421]

본원 발명에 의해 얻어진 상기 환상면형 입자들은 본원 발명에 의해 얻어진 상기 구형 입자들에 비해 향상된 다공도를 가짐을 알 수 있다.

[0423]

이것은, 최종 적용 분야를 양호한 투과도를 필요로 하는 것으로 예상하는 경우에, 본원 발명의 방법을, 상기 환상면형 형상 입자들이 얻어지는 것을 보장하는 방식으로 수행할 수 있음을 보여준다. 이것은, 예를 들면, SCR

및 결합된 SCR/DPF와 같은 최종 용도에 있어서 그러하다.

[0424] 실시예 10

[0425] WO2011/033286의 방법에 따라 수행된 침전에 의해, 농축된 티타니아 콜 생성물들을 얻었다. 이것은 블루멘펠드 방법을 통해 다양한 드롭 비들을 사용하여 얻어졌다. 각각은 10분의 드롭 시간을 가졌다.

[0426] 상기 티타니아 콜들의 미셀 크기들을 CPS 디스크 원심분리기 입자 크기 분석기에 의해 측정했다.

[0427] 각각의 생성물로부터의 샘플들을 LabPlant SD-05 실험실 분무 건조기를 사용하여 분무 건조시켰다. 상기 건조된 샘플들 각각의 비표면적을 BET법을 사용하여 측정했다. 기공 크기를, Micromeritics AutoPore IV 다공도 측정기를 사용하여, 수은 다공도 분석법을 사용해서 측정했다.

[0428] 이들 실험들에서, 드롭 비를 변경시킴으로써, 미셀 크기가 제어될 수 있으며, 이에 의해 기공 크기가 제어될 수 있음을 알 수 있었다. 이와 관련하여, 드롭 비가 70:30으로부터 90:10으로 상승되었을 때, 미셀 크기가 증가되고, 기공 크기가 증가되며, 표면적이 감소했다.

드롭 비	90:10	70:30
미셀 크기 (nm)	56.7	22.1
기공 크기 (nm)	23.4	3.6
SSA (m^2/g)	170.1	295.1

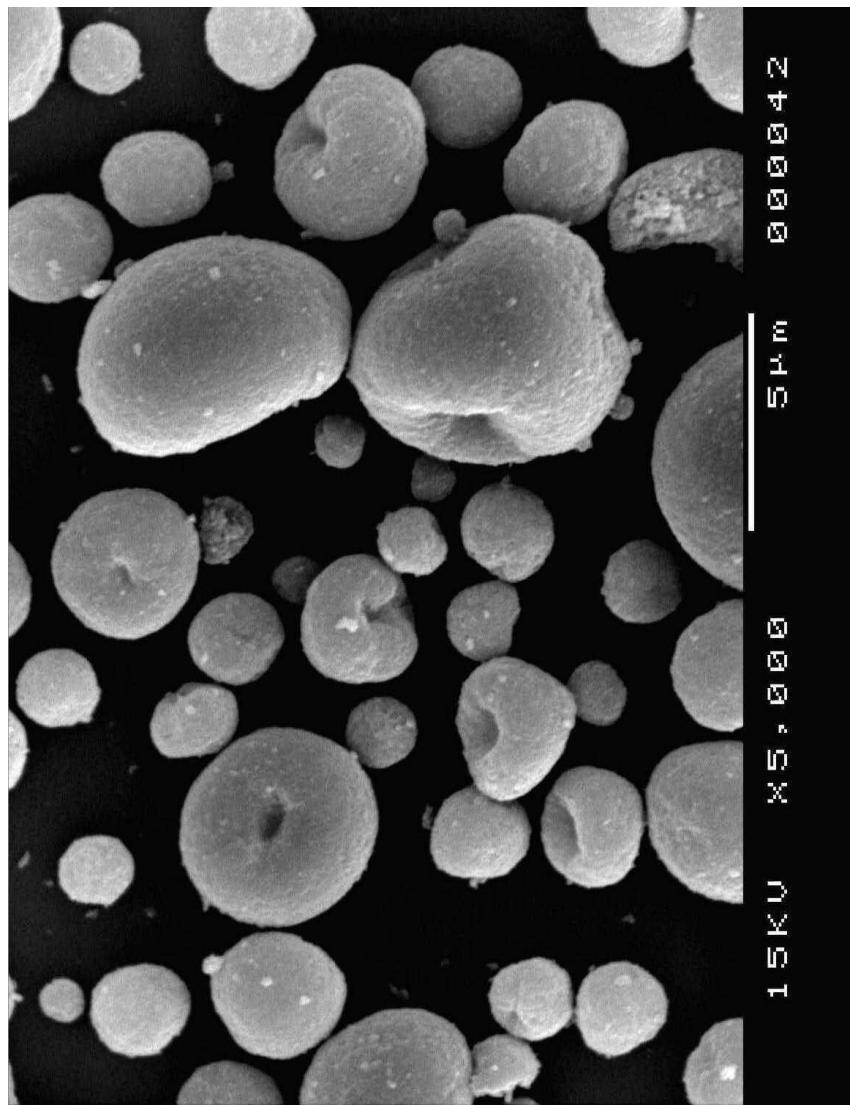
[0429]

[0430] 상기 표에 나타낸 결과들은, 드롭 비를 변경시키는 것이 유의한 효과를 가짐을 분명하게 보여준다: 드롭 비를 90:10으로부터 70:30으로 변경시키면, 미셀 크기가 2.5 초과의 인자로 감소하고, 따라서 상당히 더 작은 기공 크기들을 초래하고, 따라서 더 큰 비표면적 값들을 초래한다.

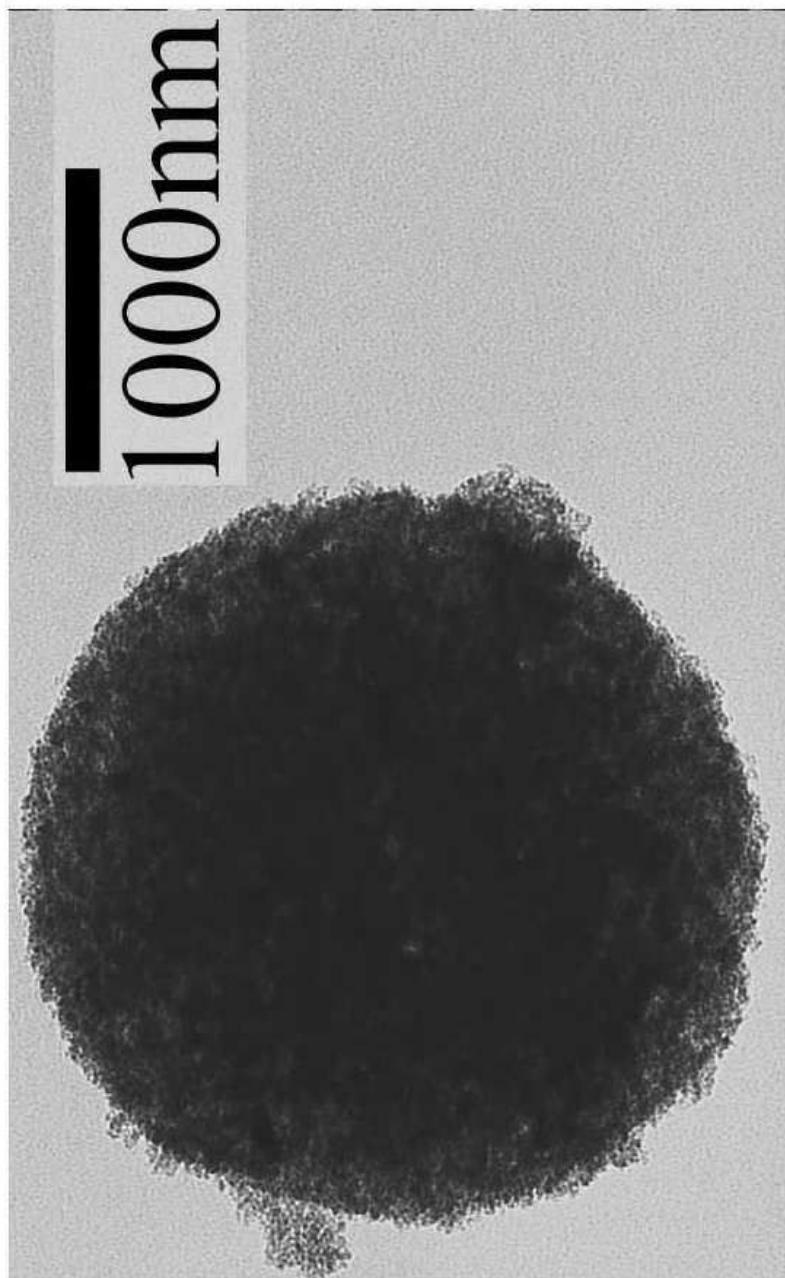
[0431] 따라서, 최종 생성물에서의 목적하는 성질들의 세트는 상기 티타니아의 제조 공정에서의 파라메터들의 적합한 제어에 의해 얻을 수 있다. 예를 들면, 생성물에서의 보다 작은 기공 크기들(및 더 높은 SSA)를 원하는 경우, 보다 낮은 드롭 비를 선택할 수 있다.

도면

도면1

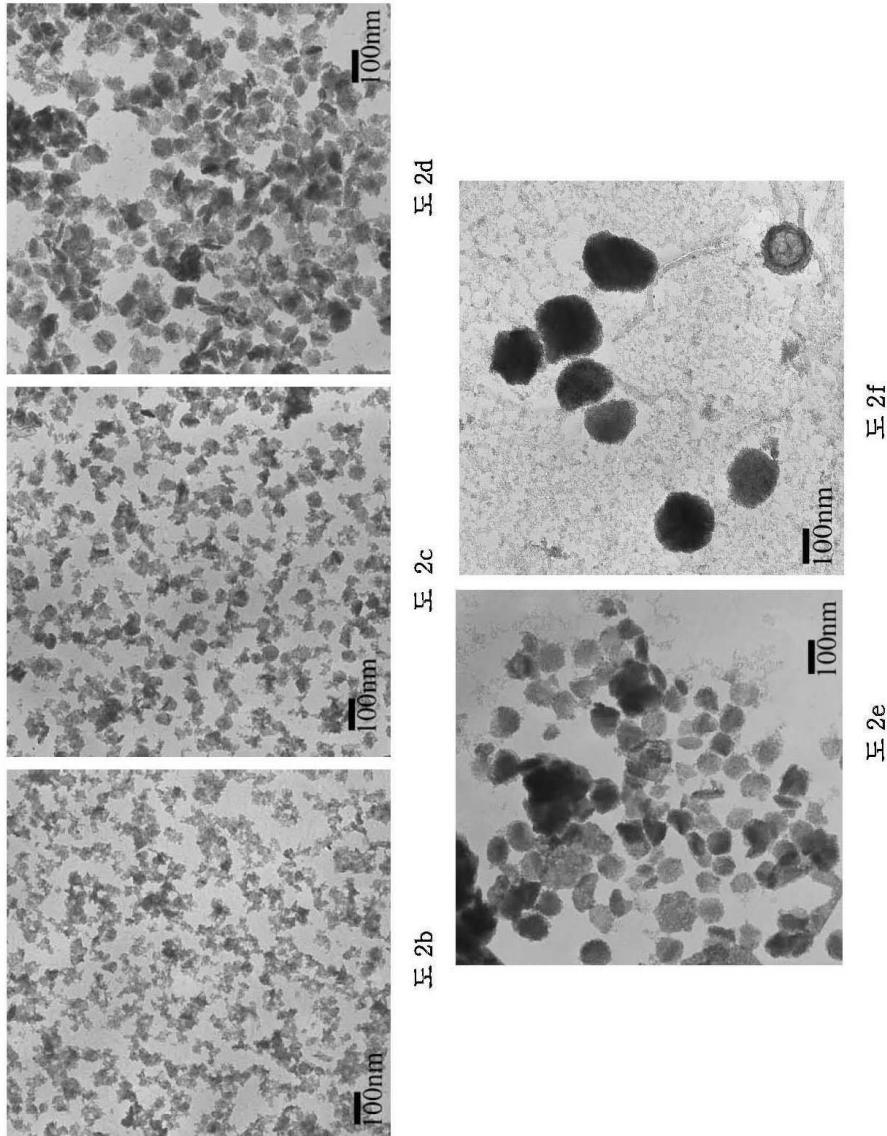


도면2a

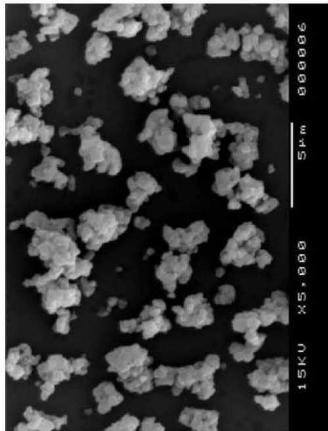


도 2a

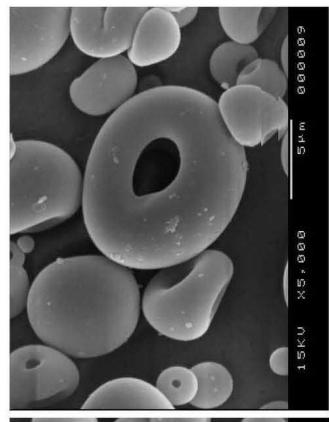
도면2bf



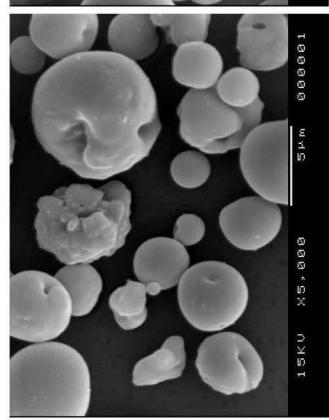
도면3



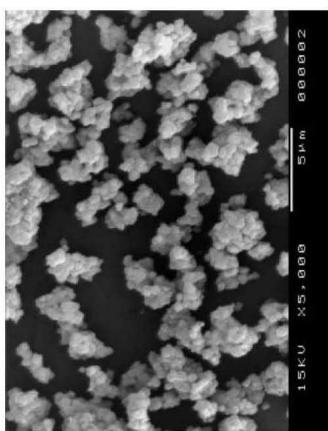
도면3b



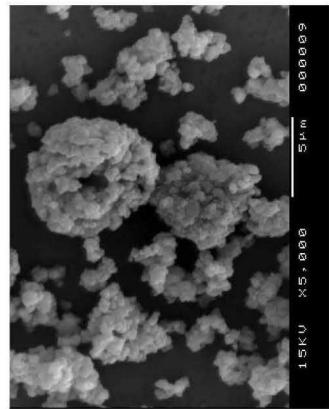
도면3e



도면3d

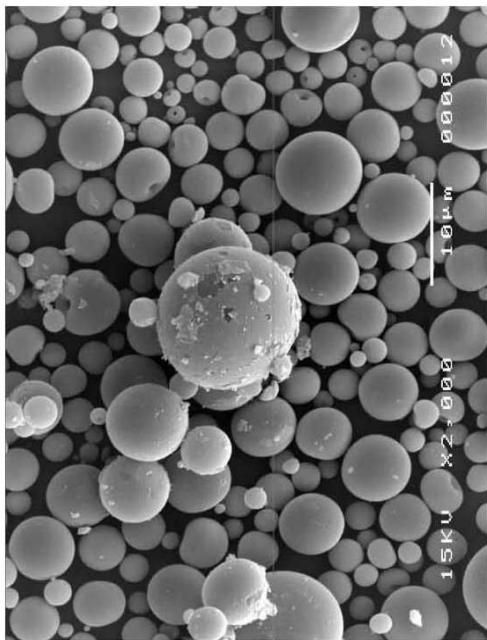


도면3c

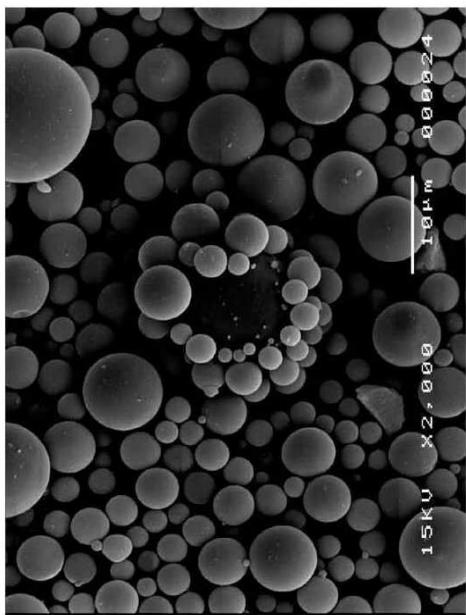


도면3c

도면4

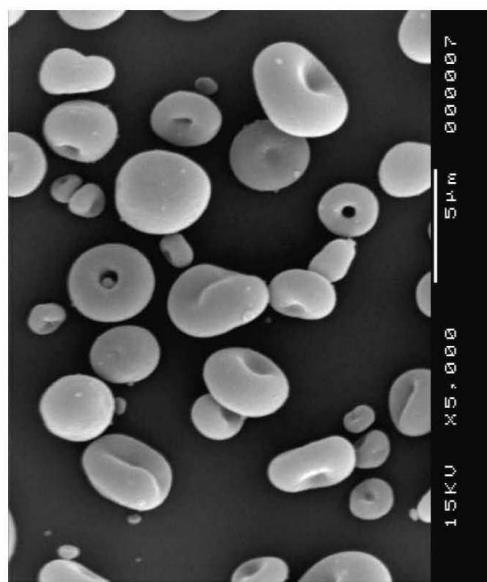


도 4b

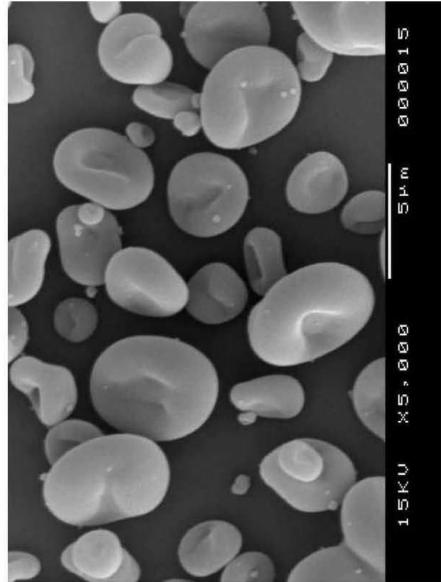


도 4a

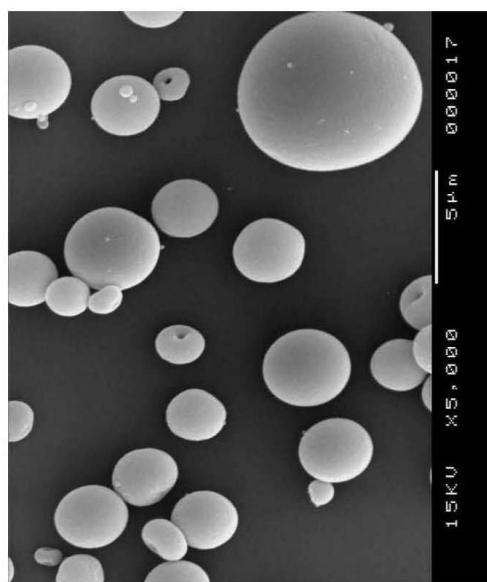
도면5



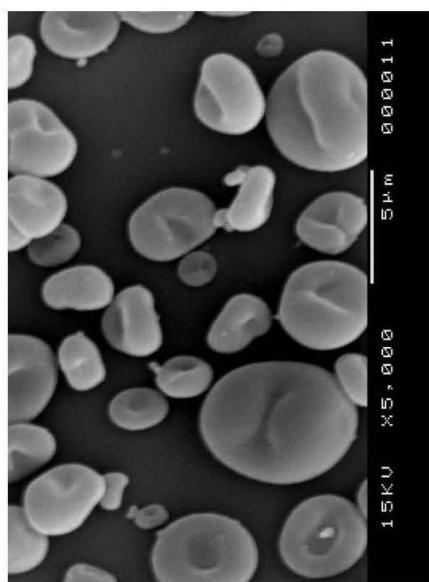
도 5a
도 5c



도 5b
도 5d

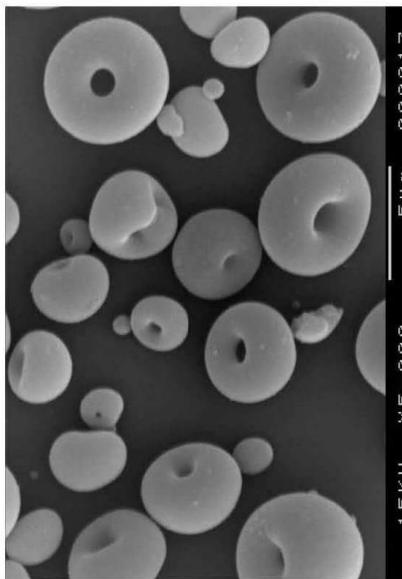


도 5a
도 5c

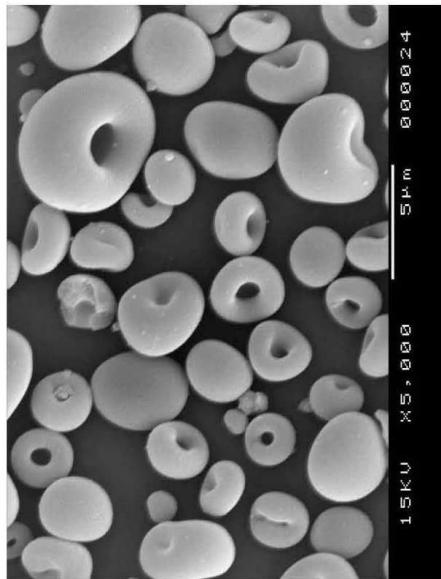


도 5b
도 5d

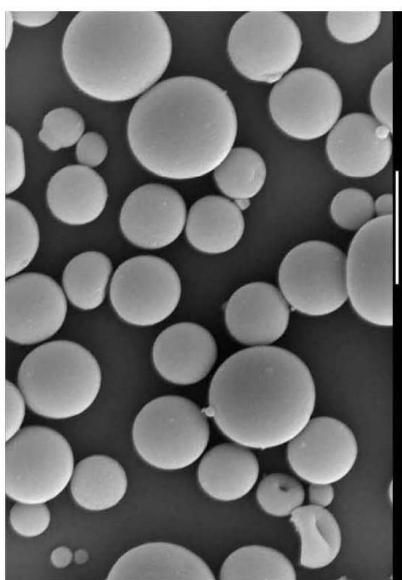
도면6



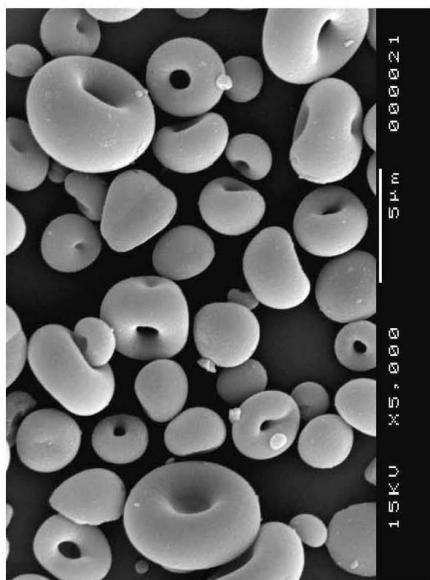
도 6b
도 6d



1.5KV X5,000 0.0024 5μm



도 6a
도 6c



1.5KV X5,000 0.0021 5μm

도면7

