

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2008-0107866 (43) 공개일자 2008년12월11일
(51) Int. Cl. <i>B82B 3/00</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2007-0056191 (22) 출원일자 2007년06월08일 심사청구일자 2007년06월08일	(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천 남구 용현동 253 인하대학교 (72) 발명자 권용구 서울시 동작구 대방동 508 대림e편한세상아파트 104-2002 오주현 경기 용인시 수지구 고기동 208-4 (74) 대리인 김홍균	

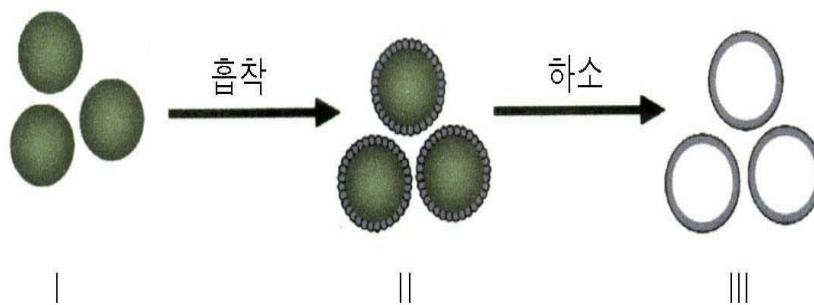
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 폴리메틸메타크릴레이트 나노입자를 이용한 고기능성중공형 타이타니아 나노입자의 제조

(57) 요약

본 발명은 메틸메타크릴레이트를 에멀션중합시켜 제조된 단분산성 폴리메틸메타크릴레이트 나노입자의 표면에 타이타니아 전구체를 침적시킨 후, 고분자 코어를 하소하여 제조되는 중공형 타이타니아 나노입자 및 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

중공형 타이타니아 나노입자의 제조방법에 있어서,

상기 타이타니아가 침적되는 나노입자의 틀이 메틸메타크릴레이트를 에멀션중합시켜 제조된 단분산성 폴리메틸 메타크릴레이트 나노입자인 것을 특징으로 하는 중공형 타이타니아 나노입자의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 단분산성 폴리메틸메타크릴레이트 나노입자는 헥사메틸렌디아민과 반응하여, 나노입자 표면에 아민결합 함유기가 결합되는 것을 특징으로 하는 중공형 타이타니아 나노입자의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 단분산성 폴리메틸메타크릴레이트 나노입자의 크기는

170-200nm인 것을 특징으로 하는 중공형 타이타니아 나노입자의 제조방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <4> 본 발명은 폴리메틸메타크릴레이트(poly methyl methacrylate, 이하 "PMMA"라 함) 나노입자를 이용한 고기능성 타이타니아 나노입자 및 그의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로 양전하를 띠고 있고 있는 PMMA 나노입자에 가아민분해반응(aminolysis)을 통해 아민기를 PMMA 나노입자에 도입시켜 PMMA 나노입자의 표면 전하를 더 향상시켜, 제조되는 중공(中空)형 타이타니아 나노입자 벽의 치밀도 및 균일도를 높일 수 있는 제조방법에 관한 것이다.
- <5> 일반적으로 타이타니아 나노입자는 태양전지, 2차 전지, 광촉매 및 디스플레이 전자산업 등에서 중요하게 이용되고 있다. 태양전지분야에서는 주로 최근 들어 저가형, 고효율로 각광을 받고 있는 염료감응형 태양전지에 타이타니아가 사용되고 있다. 이 염료 감응형 태양전지는 크게 광전극, 대전극, 염료고정물 및 전해질로 구성되어 있다. 염료 감응형 태양전지의 광전극 및 염료고정물로서 사용되는 무기물로서는 타이타니아(TiO_2), ZnO , SnO_2 등이 연구되고 있는데, 이 중 타이타니아가 가장 효율이 높아서 많이 사용되고 있다. 염료고정물용 타이타니아는 수십 나노미터에서 수백 나노미터 정도의 나노입자로서 염료가 타이타니아 표면에 고정화되어서 전자를 받아들이는 역할을 한다.
- <6> 광촉매분야에서는 타이타니아가 빛을 받으면 자외선을 흡수하여 전자와 정공을 발생하는 성질을 이용하고 있다. 타이타니아의 자외선 흡수로 발생한 전자와 정공은 대단히 강한 환원력과 산화력을 가지고 있기 때문에 수중에 녹아 있는 각종 유해한 화학 물질과 약취 물질과 같은 공기 중의 화학 물질 분해/무해화, 오염의 분해 등 다양한 분야의 환경 정화를 할 수 있다.
- <7> 이러한 유용성 때문에 타이타니아 입자의 제조가 활발하게 이루어지고 있고, 사용되고 있는 현실이다. 타이타니아 나노입자의 제조는 크게 사염화티타늄(TiCl_4)의 산화법을 이용하거나 황산티타늄(TiSO_4)의 가수분해와 소성법을 이용하여 제조되고 있고, 타이타늄 알콕시드반응, 타이타늄 히드록시드의 침전법, 타이타늄 시트레이트 전구체의 열분해를 이용해서도 제조하고 있다(M. Vallet-Regi, J. Pena, A. Martinez and J. M. Genezalez-Calbet, J. Mater. Res. 8, 2336, 1993). 최근에는 스프레이 및 에어로졸 방법을 이용하여 타이타니아 입자를 제조한 예가 있고, RF 플라즈마(Y. S. Yoon and I. H. Jung, J. Korean Ind. Eng. Chem. 13, 754, 2002.)를 이용하여 타이타니아 나노입자를 제조한 예도 있다.
- <8> 그런데, 종래의 광촉매재료나 태양전지재료로 사용되는 타이타니아 나노입자는 대부분 입자 내부가 채워져 있는 형태이다. 따라서, 타이타니아 나노입자의 표면적이 작아서 고착화할 수 있는 염료분자의 양이 적어 태양전지로

서의 효율을 저하시킨다. 마찬가지로, 입자 내부가 채워져 있는 타이타니아 나노입자는 표면적이 작아서 광촉매로서의 효율도 저하시키고 있다.

<9> 이러한 문제점 때문에, 대한민국 특허공개번호 10-2005-0042763호에는 타이타니아 입자의 표면적을 더 크게 하기 위하여 중공형 타이타니아 입자를 제조한 예가 있고, 폴리스티렌 나노입자를 사용하여 중공형 타이타니아 입자를 제조한 예도 있다.

<10> 그러나 종래의 중공형 타이타니아 나노입자는 전하가 없는 고분자 입자를 사용하고, 타이타니아 전구체를 고분자 나노입자에 코팅할 때 2,2-아조비스(2-메틸프로피온아미딘)디히드로클로라이드를 사용하여 전하를 유도하였기 때문에 전하의 세기가 크지 않아서 제조된 중공형의 타이타니아 나노 입자의 벽의 균일도 및 치밀도가 떨어진다라는 문제점이 있었다.

<11> 이러한 문제점을 극복하기 위하여, 본 발명자는 대한민국 특허 제616362호에서 스티렌 단량체를 타이타니아 나노 입자의 틀로 사용하였다. 하지만 본 발명자는 벽의 균일도 및 치밀도가 더 향상된 타이타니아 나노 입자를 제조하기 위하여 연구한 결과, 스티렌을 사용하는 경우에 비하여 PMMA 나노입자를 가아민분해반응시키면 입자의 표면 전하 증가로 더 치밀하고 균일한 나노입자를 얻을 수 있다는 것을 알아내고 본 발명을 완성하였다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<12> 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 전하를 띠고 있는 PMMA 나노입자에 아민결합을 가진 기를 결합시켜 표면 전하를 더 높인 PMMA 나노입자를 틀로 사용하여 벽의 균일도 및 치밀도가 높고, 또 내부가 비어 있는 고기능성 중공형 타이타니아 입자 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

<13> 본 발명의 다른 목적은 중공형인 타이타니아 나노입자를 제조하여 유체 내에서의 입자 이동 속도를 빠르게 하여 태양전지, 2차 전지, 광촉매 및 전자영동 디스플레이(electrophoretic display)분야에 이용될 수 있는 중공형 타이타니아 나노입자를 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 예를 들면, 전자종이(e-paper) 디스플레이 산업 및 칼라 e-paper 디스플레이 산업에 사용시 효과가 월등하게 개선될 수 있는 중공형 타이타니아 나노입자를 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

<14> 상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 중공형 타이타니아 나노입자는 전하를 띠고 있는 단분산성 PMMA 나노입자를 제조하는 단계; 상기 PMMA 나노입자를 가아민분해반응시키는 단계; 상기 가아민분해반응으로 아민기가 도입된 PMMA 나노입자를 틀로 이용하여 타이타니아 전구체를 표면에 침적시켜 유기-무기 나노입자를 제조하는 단계; 및 상기 유기-무기 나노입자를 하소하여 고분자 코어를 제거하는 단계를 포함하는 방법에 의하여 제조할 수 있다.

<15> 본 발명의 적절한 실시 형태에 따르면, 중공형 타이타니아 나노입자의 제조방법에 있어서, 상기 타이타니아가 침적되는 나노입자의 틀은 메틸메타크릴레이트를 에멀션중합시켜 제조된 단분산성 폴리메틸메타크릴레이트 나노입자가 될 수 있다.

<16> 본 발명의 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 상기 단분산성 폴리메틸메타크릴레이트 나노입자는 헥사메틸렌디아민과 반응하여, 입자 표면에 아민결합 함유기가 결합될 수 있다.

<17> 본 발명의 또 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 상기 단분산성 폴리메틸메타크릴레이트 나노입자의 크기는 170-200nm인 것이 바람직하다.

<18> 이하, 본 발명을 도면을 참조하여 상세하게 설명한다.

<19> 본 발명의 중공형 타이타니아 나노입자는 전하를 띠고 있는 단분산성 PMMA 나노입자를 제조하는 단계; 상기 PMMA 나노입자를 가아민분해반응시키는 단계; 상기 가아민분해반응으로 아민기가 도입된 PMMA 나노입자를 틀로 이용하여 타이타니아 전구체를 표면에 침적시켜 유기-무기 나노입자를 제조하는 단계; 및 상기 유기-무기 나노입자를 하소하여 고분자 코어를 제거하는 단계를 포함하는 방법에 의하여 제조된다. 도 1은 본 발명의 고기능성 중공형 타이타니아 나노입자의 제조방법을 개략적으로 나타낸 도면으로, 도 1중 I은 본원 발명에 따라 제조된 단분산성 고분자 콜로이드 나노입자, 즉 PMMA 나노입자를 나타내고, II는 PMMA 나노입자 주위에 타이타니아 전구체가 침적된 모양을 나타내고, III은 하소하여 고분자 나노코어를 제거한 본원 발명의 중공형 타이타니아 나노입자를 나타낸다.

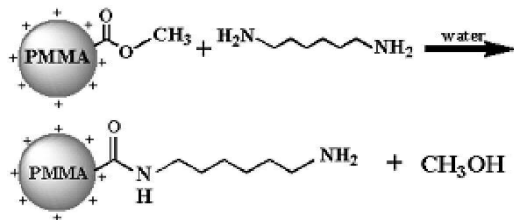
<20> 단분산성 PMMA 나노입자는 이온성 개시제, 단량체, 이온성 단량체 및 가교제를 첨가하여 중합시킨 후, 동결건조시켜서 제조된다. 이때, 중합은 계면활성제를 첨가하지 않은 에멀션중합방법을 이용할 수 있다. 이온성 개시제로서는 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘)디히드로클로라이드(이하 "AIBA"로 약칭한다)를, 단량체로는 메틸 메타크릴레이트(이하 "MMA"로 약칭한다), 이온성 단량체로는 [2-(메타실록시)에틸]트리메틸암모늄클로라이드(이하 "MOTAC"으로 약칭한다), 그리고 가교제로는 에틸렌 글리콜디메타크릴레이트(이하 "EGDMA"로 약칭한다)를 사용하였다.

<21> 이온성 단량체의 첨가량에 따라 단분산성 고분자 콜로이드 나노입자는 30nm 내지 500nm 정도의 서로 다른 크기로 균일하게 제조될 수 있다. 따라서 원하는 입자 크기에 따라 이온성 단량체의 첨가량을 조절한다. 본 발명에서 이온성 단량체인 MOTAC의 첨가량은 특히 한정되는 것은 아니지만, 0.1 내지 1g의 범위로 사용하는 것이 바람직하다.

<22> 중합조건은 중합 시간은 10-14시간, 바람직하게는 12시간, 중합 온도는 60-80℃, 바람직하게는 70℃이다.

<23> 상기 중합에 의하여 제조된 PMMA 나노입자를 하기식 1과 같이 헥사메틸렌디아민과 가아민분해반응을 시킨다. 가아민분해반응을 시키면, PMMA 나노입자에 아민결합을 가진 기가 결합되어 도입되고, 제조된 PMMA 나노입자의 표면의 양전하는 더 높아진다. 고분자 입자 표면의 높은 전하는 입자의 균일도 및 치밀도를 높게 하여, 결과적으로 제조되는 중공형 나노입자의 벽의 균일도 및 치밀도를 높게 한다.

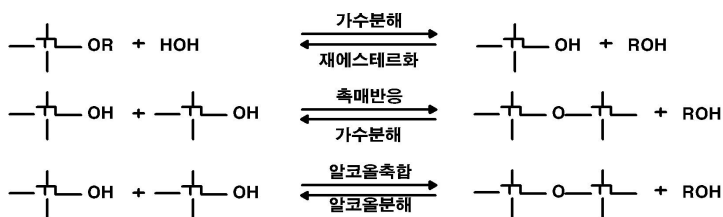
<24> [식 1]



<25>

<26> 다음으로, 제조된 단분산성 고분자 콜로이드 나노입자를 틀로 사용하여, 타이타니아 전구체를 고분자 표면에 침적시켜서 유기-무기 나노입자를 제조한다. 본 발명에서 사용되는 타이타니아 전구체의 구조는 아나타제(anatase)형으로, 타이타늄 부톡시드를 안정화제를 포함한 에탄올 용액에 녹여서 사용한다. 타이타니아 전구체는 하기의 구조식과 같이 가수분해와 축합반응을 통하여 상기 단분산성 고분자 콜로이드 나노입자 표면에 25nm 내지 35nm의 두께로 균일하게 침적된다.

<27> [화학식]



<28>

<29> 상기 타이타니아 입자가 침적된 유기-무기 나노입자를 건조시킨다. 얻어진 유기-무기 나노입자의 코어를 70-90℃의 온도에서 1-3시간 동안 1차 열처리를 한다. 다시 220-260℃의 온도에서 1-3시간 동안 2차 열처리를 한 후, 500 내지 800℃의 온도에서 하소하여 고분자 코어(core)를 제거하여 단분산성 중공형 타이타니아 나노입자를 제조한다. 도 2a 및 도 2b에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 타이타니아 나노입자의 하소 전과 하소 후를 주사현미경으로 촬영한 이미지를 보면, 하소 후의 타이타니아 나노입자의 비표면적이 더 커지고, 입자의 크기가 더 균일해진 것을 알 수 있다.

<30> 본 발명을 실시예를 들어 더 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 이들 실시예로 제한되는 것은 아니다.

<31> 본 발명을 하기 표1에 나타낸 바와 같이 하여 실시하였다.

<32> 표 1

<33>

실시조건	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
MMA(g)	10	10	10	10
EGDMA(g)	1	1	1	1
MOTAC(g)	1	0.2	0.16	0.1
AIBA(g)	0.25	0.25	0.25	0.25
H ₂ O(ml)	100	100	100	100
중합시간(h)	12	11	13	12
온도(℃)	70	70	80	70
PMMA 나노입자크기(nm)	190	140	174	202

<34> 실시 예1

<35> 이온성개시제로서 AIBA 0.25g, 단량체로서 PMMA 10g, 물 100ml, 이온성 단량체로서 [2-(메타실록시)에틸]트리메틸암모늄클로라이드(이하 MOTAC이라 약칭한다) 1g, 및 가교제인 EGDMA 1g을 첨가하여 중합하였다. 중합시 온도는 70℃이고, 교반속도는 700rpm, 중합시간은 12시간으로 하였다. 제조된 고분자 나노입자를 동결건조시켜 고분자 나노입자를 얻었다. 얻어진 입자의 크기는 190nm였다. 얻어진 PMMA 나노입자와 헥사메틸렌디아민을 물 존재하에서 반응시켰다. 아민기가 결합된 고분자 나노입자를 에탄올 용액에 안정화제인 폴리(비닐피롤리돈)과 함께 넣어 교반시켰다. 그 후 에탄올 용액에 타이타늄 부톡시드를 녹여서 타이타늄 전구체를 제조하고, 이것을 상기 고분자 나노입자가 포함된 용액과 혼합하였다. 제조된 유기-무기 나노입자를 건조시키고, 80℃에서 1시간 동안 1차 열처리하고, 240℃에서 2차 열처리하였다. 다시 500-800℃의 온도에서 하소하여 고분자 코어를 제거하여 단분산성 중공형 타이타니아 나노입자를 얻었다.

<36> 실시 예2

<37> MOTAC 양을 0.2g으로 하고, 표 1의 중합조건으로 하여 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<38> 실시 예3

<39> MOTAC 양을 0.16g으로 하고, 표 1의 중합조건으로 하여 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<40> 실시 예4

<41> MOTAC 양을 0.1g으로 하고, 표 1의 중합조건으로 하여 실시 예1과 동일하게 실시하였다.

발명의 효과

<42> 본 발명은 PMMA 나노입자에 아민기를 결합시켜 고분자 나노입자 표면 전하의 세기를 높여서 제조된 입자의 치밀도 및 균일도를 향상시킬 수 있다. 표면 전하 세기가 높아진 PMMA 나노입자 틀을 이용하게 되면 타이타니아 입자가 강하게 침적되고, 중공형 타이타니아 입자의 벽의 균일도 및 치밀도를 높게 한다.

<43> 본 발명의 단분산성 중공형 타이타니아 나노입자는 종래의 내부가 채워진 나노입자보다 비표면적이 크고, 입자의 크기가 균일하기 때문에 태양전지, 2차 전지, 광촉매로 사용될 수 있다. 그 효율 또한 종래의 내부가 채워진 나노입자를 사용한 경우보다도 월등하게 된다. 또, 중공형 입자이므로 유체 내에서의 입자의 이동 속도가 기존의 내부가 채워진 타이타니아 입자에 비해 빠르기 때문에, 디스플레이 산업에 적용하였을 경우 응답속도가 월등히 개선될 수 있어, 전자영동 디스플레이(e-paper) 패널에 유용하게 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

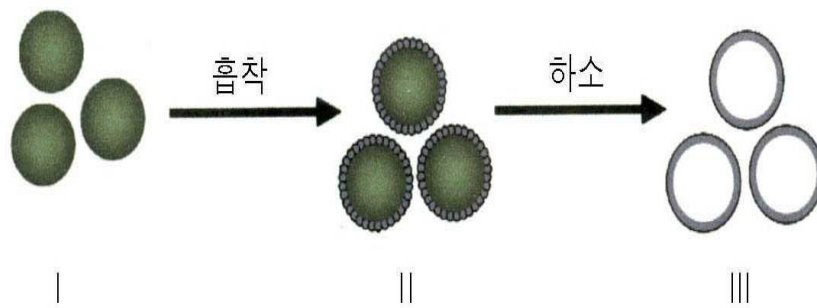
<1> 도 1은 본 발명의 고기능성 중공형 타이타니아 나노입자의 제조방법을 개략적으로 나타낸 도면이다.

<2> 도 2a 및 도 2b는 각각 본 발명의 중공형 타이타니아 나노입자의 하소(calcination) 전과 하소 후의 주사전자현미경(SEM) 촬영 이미지를 나타낸 사진이다.

<3> 도 3a 및 도 3b는 각각 본 발명의 중공형 타이타니아 나노입자의 하소 전과 하소 후의 투과전자현미경(TEM) 촬영 이미지를 나타낸 사진이다.

도면

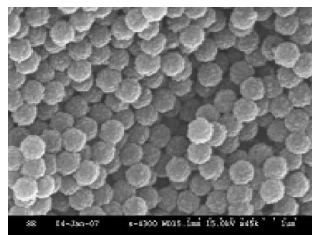
도면1



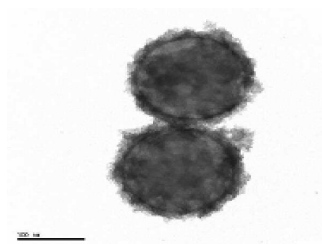
도면2a



도면2b



도면3a



도면3b

