



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년12월05일  
(11) 등록번호 10-0871923  
(24) 등록일자 2008년11월27일

(51) Int. Cl.

*B01J 21/06* (2006.01)    *B01J 31/38* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0052867

(22) 출원일자 2007년05월30일

심사청구일자 2007년05월30일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020070019883 A

US20030027896 A1

KR1020050079649 A

(73) 특허권자

계명대학교 산학협력단

대구 달서구 신당동 1000번지

한국이엔에쓰 주식회사

대구광역시 달서구 호림동 3-13

(72) 발명자

김지호

대구 북구 침산2동 화성1차아파트 102동 103호

이명진

대구 수성구 만촌3동 854-39

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인명문

전체 청구항 수 : 총 12 항

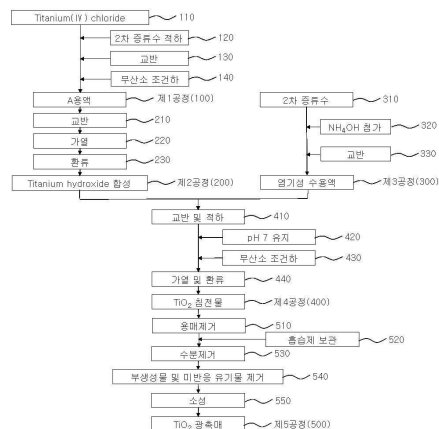
심사관 : 이대원

(54) 알콕시실레인으로 담지된 이산화티타늄 광촉매 및 이의합성방법

(57) 요약

본 발명은 알콕시실레인으로 담지된 이산화티타늄 광촉매와, 이산화티타늄 광촉매와 알콕시실레인의 반응을 통하여 알콕시실레인의 수소 위치에 이산화티타늄을 반응시켜 알콕시실레인으로 담지된 이산화티타늄 화합물을 합성하는 방법을 제공하는바, 이는 수계 또는 알코올계 용액에서의 분산성이 향상되면서 광촉매 고유의 촉매 활성은 최대한 유지됨으로써 기재에 도포를 위한 조액시 조액안정성이 우수하고 광촉매 고유의 활성을 발휘하여 물이나 공기 등을 정화하는 데 있어서 효과적으로 작용할 수 있다.

## 대표도 - 도1



(72) 발명자

**윤태관**

대구 달성군 화원읍 명곡리 명곡미래빌 4단지 409  
동 804호

**윤승범**

대구 서구 평리4동 1227-9

**정인경**

대구 달서구 이곡동 대백무지개 아파트 105동 901  
호

**정재원**

대구 수성구 범물동 1372 우방청아타운 105-1106

**박영태**

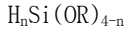
대구 달서구 월성동 364 보성아파트 101-1203

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

다음 화학식 1로 표시되는 알콕시실레인으로 담지된 이산화티타늄 광촉매.

#### 화학식 1



상기 식에서, R은 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, n은 1 내지 3의 정수이다.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 알콕시실레인은 Si를 기준으로 전체 원소량의 5% 이하만큼의 함량으로 담지된 것임을 특징으로 하는 이산화티타늄 광촉매.

### 청구항 3

제 1 항에 있어서, 알콕시실레인은 Si를 기준으로 전체 원소량의 1% 이하만큼의 함량으로 담지된 것임을 특징으로 하는 이산화티타늄 광촉매.

### 청구항 4

제 1 항에 있어서, 화학식 1로 표시되는 알콕시실레인은 트리메톡시실레인, 트리에톡시실레인, 및 트리이소프로폭시실레인 중에서 선택된 것임을 특징으로 하는 이산화티타늄 광촉매.

### 청구항 5

제 1 항에 있어서, 이산화티타늄은 아나타제형과 루타일형이 혼재된 것임을 특징으로 하는 이산화티타늄 광촉매.

### 청구항 6

광촉매인 모 이산화티타늄 분말로부터 현탁액을 제조하는 공정;

현탁액에 알콕시실레인을 적하하고 50~80℃의 온도로 6~10시간 동안 환류시켜 알콕시실레인이 담지된 이산화티타늄 광촉매를 포함한 현탁액을 제조하는 공정; 및

알콕시실레인이 담지된 이산화티타늄 광촉매를 포함한 현탁액에서 용매와 수분을 제거하고, 잔존하는 반응 부생성물 및 미반응 유기물을 제거하여 알콕시실레인으로 담지된 이산화티타늄 광촉매를 수득하는 공정을 포함하는 알콕시실레인으로 담지된 이산화티타늄 광촉매의 합성방법.

### 청구항 7

제 6 항에 있어서, 광촉매인 모 이산화티타늄 분말은 다음의 (a) 내지 (e) 공정을 포함하는 방법으로 얻어진 것을 특징으로 하는 알콕시실레인으로 담지된 이산화티타늄 광촉매의 합성방법;

(a) 출발물질인 티타늄(IV) 클로라이드와 증류수를 혼합하여 티타늄 전구체 용액을 제조하는 공정,

(b) 티타늄 전구체 용액을 교반하면서 90~95℃의 온도로 가열하면서 1 내지 3시간동안 환류시켜 티타늄 하이드록사이드를 합성하는 공정,

(c) 별도로, 염기성 화합물과 2차 증류수를 혼합 및 교반하여 염기성 수용액을 제조하는 공정,

(d) 상기 염기성 수용액에 상기 티타늄 하이드록사이드를 적하하여 pH 6 내지 7로 유지하면서 90~95℃의 온도로 가열하면서 1 내지 3시간 동안 환류시켜 이산화티타늄 침전물을 획득하는 공정; 및

(e) 이산화티타늄 침전물에서 용매와 수분을 제거하고, 잔존하는 반응 부생성물 및 미반응 유기물을 제거한 후, 400℃ 이하의 온도를 유지하면서 3 내지 6시간 동안 소성하여 이산화티타늄 광촉매를 합성하는 공정.

### 청구항 8

제 7 항에 있어서, (a) 공정에서 티타늄(IV) 클로라이드:증류수의 물비가 23~500 되도록 혼합하는 것을 특징으로 하는 알콕시실레인이 담지된 이산화티타늄 광촉매의 합성방법.

#### 청구항 9

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서, (a) 공정은 아르곤(Ar) 또는 질소(N<sub>2</sub>) 분위기 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 알콕시실레인이 담지된 이산화티타늄 광촉매의 합성방법.

#### 청구항 10

제 7 항에 있어서, 염기성 수용액은 pH 11~13인 것을 특징으로 하는 알콕시실레인이 담지된 이산화티타늄 광촉매의 합성방법.

#### 청구항 11

제 6 항에 있어서, 알콕시실레인이 담지된 이산화티타늄 광촉매를 포함한 현탁액을 제조하는 공정에서 알콕시실레인과 이산화티타늄을 1:4 내지 1:50무게비로 교반혼합하는 것을 특징으로 하는 알콕시실레인이 담지된 이산화티타늄 광촉매의 합성방법.

#### 청구항 12

제 6 항에 있어서, 알콕시실레인이 담지된 이산화티타늄 광촉매를 포함한 현탁액을 제조하는 공정은 아르곤(Ar) 또는 질소(N<sub>2</sub>) 분위기 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 알콕시실레인이 담지된 이산화티타늄 광촉매의 합성방법.

### 명세서

#### 발명의 상세한 설명

##### 발명의 목적

##### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <9> 본 발명은 광촉매의 광활성을 최대한 유지하면서 친수성을 증가시키고 더 나아가서는 유리 등의 기재에 대한 접착성을 증가시킬 수 있도록 알콕시실레인이 담지된 이산화티타늄 광촉매와 이를 합성하는 방법에 관한 것이다.
- <10> 광촉매(photocatalyst)는 빛(photo)과 촉매(catalyst)의 합성어로, 빛을 이용한 촉매 혹은 광반응을 가속시키는 촉매의 의미로, 빛을 에너지원으로 하여 촉매반응을 진행시키는 물질을 말한다. 이러한 광촉매로는 반응에 직접 참여하여 소모되지 않으면서도 기존의 광반응과는 다른 메커니즘을 제공하여 반응속도를 가속시킬 수 있는 일반적인 촉매로의 기본 조건을 만족시킬 뿐만 아니라 발현하고자 하는 물질에 빛을 조사하였을 때 자외선을 흡수하여 강한 환원력과 산화력을 가질 수 있는 반도체성 금속 산화물이나 황화합물이 주로 이용된다.
- <11> 이산화티타늄은 이러한 광화학 반응을 유발시키는 데 있어서 필수적인 역할을 하는 광촉매 반응에 가장 많이 적용되고 있는 금속산화물이다. 이산화티타늄은 물을 분해해 H<sub>2</sub>를 발생시키거나 공기를 정화시키는 등의 잠재적인 응용성으로 인해 광촉매 물질로 널리 연구되고 있다.
- <12> 최근에, 빛에 의해 유발된 친수성에 바탕을 둔 광화학(photochemistry), 자정(self-cleaning), 흐림방지(antifogging)에 이산화티타늄을 응용한 사례들이 보고되었다. 모든 성질은 유사한 광화학적 경로를 따른다. 즉, 광촉매에 빛을 조사하면 전자, 정공들이 생성되고, 생성된 전하 운반체들은 광촉매의 표면으로 이동하고 흡착한 물질과 화학반응을 일으킨다. 폭넓고 잠재적인 응용분야 이외에도, 이산화티타늄은 낮은 비용, 안정성, 친환경성으로 인해 이상적인 광화학물질 중의 하나로 여겨지고 있다. 따라서, 이렇게 응용성이 높은 이산화티타늄의 반응성을 증가시키는 것이 광촉매의 실질적인 응용에서 가장 흥미로운 것으로 여겨지고 있다.
- <13> 이산화티타늄의 반응성을 증가시키는 방법의 일례로는 자외선영역에서 가시광선영역까지 광흡수 영역을 확대하는 것, 빛에 의해 생성된 전하 운반체의 재결합을 감소시키는 것, 그리고 이산화티타늄의 표면에서 반응물들의 흡착과 연쇄 반응을 증가시키는 것 등을 들 수 있다. 이 중 앞의 두 가지는 매우 효과적인 방법인 것으로 밝혀

졌다. 예를 들어, 이산화티타늄에 질소나 탄소를 도핑하면 광흡수를 증가시킬 수 있고, 백금이나 은과 같은 귀금속을 도핑하면 빛에 의해 생성된 정공과 전자들의 재결합을 줄일 수 있고, 계면 전자 전이를 증가시킬 수 있다. 화학 반응은 오직 촉매의 표면에서만 일어나기 때문에, 표면 변형은 모든 반응물들의 흡착과 반응성에 크게 영향을 미칠 수 있다.

- <14> 최근에, 이산화티타늄 광촉매의 표면을 개질해 광촉매 활성을 증가시키는 것을 목적으로 많은 연구들이 진행되고 있다. 이 중의 하나로 이산화티타늄 광촉매와 폴리하이드로실록산(일명, H-siloxane)을 고체-액체 반응을 통하여 실리콘으로 표면 개질된 이산화티타늄 광촉매를 합성한 일례가 있다. 여기서는 500℃에서 실리콘으로 개질된 이산화티타늄 광촉매를 소성함으로써 실리콘으로 코팅된 이산화티타늄 광촉매를 합성했다. 그러나 이와 같이 폴리하이드로실록산으로 개질된 이산화티타늄 광촉매의 경우 물이나 알코올에 대해 분산성을 나타내지 못하고 또한 모 이산화티타늄 광촉매에 비하여 현저히 떨어지는 광촉매활성을 나타낸다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <15> 본 발명의 한 구현예에서는 수계 또는 알코올계 용액에서의 분산성이 향상된 이산화티타늄 광촉매를 제공하고자 한다.
- <16> 또한 본 발명의 한 구현예에서는 수계 또는 알코올계 용액에서의 분산성이 향상되면서 광촉매 고유의 활성을 유지할 수 있는 이산화티타늄 광촉매를 제공하고자 한다.
- <17> 또한 본 발명의 한 구현예에서는 수계 또는 알코올계 용액에서의 분산성이 향상되면서 광촉매 고유의 활성을 최대한 유지할 수 있는 이산화티타늄 광촉매를 제공하고자 한다.
- <18> 또한 본 발명의 한 구현예에서는 수계 또는 알코올계 용액에서의 분산성이 향상되면서 자외선이나 가시광선에서 광촉매 고유의 활성을 최대한 유지할 수 있는 이산화티타늄 광촉매를 제공하고자 한다.
- <19> 또한 본 발명은 수계 또는 알코올계 용액에서의 분산성이 향상된 이산화티타늄 광촉매의 합성방법을 제공하고자 한다.

### 발명의 구성 및 작용

- <20> 본 발명의 한 구현예에서는 다음 화학식 1로 표시되는 알콕시실레인으로 담지된 이산화티타늄 광촉매를 제공한다.
- <21> 화학식 1
- <22>  $H_nSi(OR)_{4-n}$
- <23> 상기 식에서, R은 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, n은 1 내지 3의 정수이다.
- <24> 본 발명의 한 구현예에 따른 이산화티타늄 광촉매에 있어서, 알콕시실레인은 Si를 기준으로 전체 원소량의 5% 이하만큼의 함량으로 담지된 것일 수 있다.
- <25> 본 발명의 바람직한 한 구현예에 따른 이산화티타늄 광촉매에 있어서, 알콕시실레인은 Si를 기준으로 전체 원소량의 1% 이하만큼의 함량으로 담지된 것일 수 있다.
- <26> 본 발명의 예시적인 한 구현예에 따르면 이산화티타늄 광촉매에 있어서, 화학식 1로 표시되는 알콕시실레인은 트리메톡시실레인, 트리에톡시실레인, 및 트리이소프로폭시실레인에서 선택된 것일 수 있다.
- <27> 본 발명의 한 구현예에 따른 이산화티타늄 광촉매에 있어서, 이산화티타늄은 아나타제형과 루타일형이 혼재된 것일 수 있다.
- <28> 본 발명의 다른 한 구현예에서는 광촉매인 모 이산화티타늄 분말로부터 현탁액을 제조하는 공정; 현탁액에 알콕시실레인을 적하하고 50~80℃의 온도로 6~10시간 동안 환류시켜 알콕시실레인이 담지된 이산화티타늄 광촉매를 포함한 현탁액을 제조하는 공정; 및 알콕시실레인이 담지된 이산화티타늄 광촉매를 포함한 현탁액에서 용매와 수분을 제거하고, 잔존하는 반응 부생성물 및 미반응 유기물을 제거하여 알콕시실레인으로 담지된 이산화티타늄 광촉매를 수득하는 공정을 포함하는 알콕시실레인으로 담지된 이산화티타늄 광촉매의 합성방법을 제공한다.
- <29> 본 발명의 한 구현예에 따른 알콕시실레인으로 담지된 이산화티타늄 광촉매의 합성방법에 있어서, 광촉매인 모 이산화티타늄 분말은 다음의 (a) 내지 (e) 공정을 포함하는 방법으로 얻어진 것일 수 있다; (a) 출발물질인 티

타늄(IV) 클로라이드와 증류수를 혼합하여 티타늄 전구체 용액을 제조하는 공정, (b) 티타늄 전구체 용액을 교반하면서 90~95℃의 온도로 가열하면서 1 내지 3시간동안 환류시켜 티타늄 하이드록사이드를 합성하는 공정, (c) 별도로, 염기성 화합물과 2차 증류수를 혼합 및 교반하여 염기성 수용액을 제조하는 공정, (d) 상기 염기성 수용액에 상기 티타늄 하이드록사이드를 적하하여 pH 6 내지 7로 유지하면서 90~95℃의 온도로 가열하면서 1 내지 3시간 동안 환류시켜 이산화티타늄 침전물을 획득하는 공정; 및 (e) 이산화티타늄 침전물에서 용매와 수분을 제거하고, 잔존하는 반응 부생성물 및 미반응 유기물을 제거한 후, 400℃ 이하의 온도를 유지하면서 3 내지 6시간 동안 소성하여 이산화티타늄 광촉매를 합성하는 공정.

<30> 바람직한 한 구현예에 따른 알콕시실레인이 담지된 이산화티타늄 광촉매를 제조하는 공정에 있어서, 모 이산화티타늄 광촉매를 합성하는 데 있어서 티타늄(IV) 클로라이드:증류수의 물비가 23~500 되도록 혼합할 수 있다.

<31> 또한 (a) 공정은 아르곤(Ar) 또는 질소(N<sub>2</sub>) 분위기 하에서 수행될 수 있다. 또한 염기성 수용액은 pH 11~13일 수 있다.

<32> 본 발명의 한 구현예에 따른 합성방법에 있어서, 알콕시실레인이 담지된 이산화티타늄 현탁액을 제조하는 공정에 있어서 알콕시실레인과 이산화티타늄은 무게비로 1:4~1:50으로 교반혼합할 수 있다.

<33> 본 발명의 한 구현예에 따른 합성방법에 있어서, 알콕시실레인이 담지된 이산화티타늄 광촉매를 포함한 현탁액을 제조하는 공정은 아르곤(Ar) 또는 질소(N<sub>2</sub>) 분위기 하에서 수행될 수 있다.

<34> 이와 같은 본 발명을 도면을 참조하여 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

<35> 본 발명은 이산화티타늄 광촉매의 분산성 향상을 위해 표면을 개질하여 얻어진 광촉매를 제공하는 바, 본 발명에서 개질된 광촉매를 제공함에 있어서 주안을 둔 것은 광촉매의 표면을 개질함에 있어서는 1) 광촉매와 담체의 접착성이 향상될 것, 2) 담체상에 담지됨으로써 광촉매 활성이 저하되지 않을 것, 3) 담지된 광촉매의 친수성이 좋을 것, 4) 일반적인 생활환경에서 접착력이 떨어질 것과 같은 특성 등을 만족하는 것이다.

<36> 이러한 점에서 본 발명의 한 구현예에서는 알콕시실레인으로 담지된 이산화티타늄 광촉매를 제공하는바, 여기서 알콕시실레인은 적어도 하나의 Si-H 결합이 존재하는 것일 수 있다. 구체적으로는 다음 화학식 1로 표현되는 알콕시실레인일 수 있다.

<37> 화학식 1

<38> 
$$H_nSi(OR)_{4-n}$$

<39> 상기 식에서, R은 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, n은 1 내지 3의 정수이다.

<40> 알콕시실레인으로 상기 화학식 1로 표현되는 적어도 하나의 Si-H 결합이 존재하는 알콕시실레인으로 광촉매 이산화티타늄을 개질한 것은, 이산화티타늄 표면에 통상 잔류하는 -OH 결합과 알콕시실란의 Si-H의 수소원자와의 반응을 통해 (TiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si(OR)<sub>4-n</sub> 결합이 이루어져 광촉매와 담체의 결합력이 강하게 유지될 수 있기 때문이다.

<41> 또한 이와 같이 알콕시실레인으로 담지된 이산화티타늄 광촉매는 그 표면에 알콕시실레인이 존재하게 되고, 알콕시실레인은 가교결합체로서 작용함에 따라 유리 등 실리콘을 포함하는 기재에 대한 부착성이 향상될 수 있다.

<42> 그리고 무기재인 이산화티타늄 광촉매에 비하여 그 표면이 유기물로 개질됨에 따라서 물이나 알코올계 용액에서의 분산성이 향상되어 광촉매를 기재에 도포하기 위한 조액시 조액안정성이 향상될 수 있다.

<43> 본 발명의 바람직한 한 구현예에 따르면 담지되는 알콕시실레인의 함량은 개질되기 이전의 모(母) 이산화티타늄의 광촉매 활성을 유지할 수 있기 위해 조절될 수 있는데, 그 일례로는 Si를 기준으로 전체 원소량의 5% 이하만큼의 함량으로 알콕시실레인이 담지되는 것이다. 이때 알콕시실레인으로 담지된 이산화티타늄 광촉매의 원소분석에는 통상 X-선 형광분석법(X-ray fluorescence)를 이용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

<44> 알콕시실레인의 담지량이 Si를 기준으로 전체 원소량의 5% 이하의 함량으로 담지될 경우 모 이산화티타늄의 광촉매 활성이 나타나면서 물이나 알코올 용액에 대한 분산성은 향상될 수 있다.

<45> 보다 좋기로는 알콕시실레인의 담지량이 Si를 기준으로 전체 원소량의 1% 이하의 함량으로 담지되는 것이, 모 이산화티타늄 광촉매의 활성을 최대한 유지하는 데 있어서 유리하다.

<46> 상기 화학식 1로 표시되는 알콕시실레인은 구체 화합물에 한정이 있는 것은 아니나, 담지후 친수성과 광촉매성

을 고려하여 트리메톡시실레인, 트리에톡시실레인, 또는 트리이소프로폭시실레인 등일 수 있다.

- <47> 한편 모(母) 이산화티타늄은 전구체의 한정이나 구조의 한정, 그리고 그 합성방법에 있어서의 한정이 있는 것은 아니며, 알려져 있는 광촉매로 유용한 이산화티타늄 중에서 적의 선택하여 적용할 수 있다.
- <48> 그런데 적외선 뿐만 아니라 가시광에서 모두 광촉매 활성을 나타낼 수 있는 것이라면 더 유리할 수 있는데, 이러한 측면에서 아나타제형과 루타일형이 혼재된 것, 특히 루타일형이 대부분을 차지하면서 일부 아나타제형이 혼재된 이산화티타늄 광촉매를 모 이산화티타늄 광촉매로 적용할 수 있다.
- <49> 본 발명의 구현예에 따른 알콕시실레인으로 담지된 이산화티타늄 광촉매를 제조하기 위한 방법에는 그 한정이 있는 것은 아니나, 그 일례로는 광촉매인 모 이산화티타늄 분말로부터 현탁액을 제조한 다음, 여기에 알콕시실레인을 적하하고 반응시켜 알콕시실레인으로 담지된 이산화티타늄 광촉매를 포함하는 현탁액을 제조한 후, 최종적으로 용매와 수분, 반응 부생성물 및 미반응 유기물을 제거하면 알콕시실레인으로 담지된 이산화티타늄 광촉매를 얻을 수 있다.
- <50> 이때 광촉매인 모 이산화티타늄 분말은 어떠한 알려진 방법에 따라 얻어진 것을 적용할 수도 있고, 아나타제형이 혼재된 모 이산화티타늄 분말을 제조하기 위해 제조공정을 조절할 수도 있다.
- <51> 이하에서는 아나타제형이 혼재된 모 이산화티타늄 분말을 제조하는 공정을 구체 설명하여 광촉매인 모 이산화티타늄 분말의 합성과정을 살피고, 이로부터 얻어진 광촉매인 모 이산화티타늄 분말로부터 본 발명에 따른 알콕시실레인으로 담지된 이산화티타늄 광촉매를 합성하는 방법을 도면을 참조하여 상세히 설명하나, 첨부된 도면은 본 발명에 대한 하나의 실례를 구체적으로 설명하는 예시일 뿐이며, 본 발명의 범위가 도면 또는 상기 도면을 참조한 설명에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.
- <52> 도 1은 광촉매인 모 이산화티타늄의 합성공정의 일례를 나타낸 흐름도이고, 도 2는 본 발명에 따른 알콕시실레인으로 담지된 이산화티타늄 광촉매의 합성공정의 일례를 나타낸 흐름도이고, 도 3은 도 1의 공정에 따라 얻어진 광촉매인 모 이산화티타늄과, 본 발명에 따른 알콕시실레인으로 담지된 이산화티타늄 광촉매의 결정구조를 XRD로 스펙트럼으로 분석한 그래프이고, 도 4는 본 발명에 따라 얻어진 알콕시실레인으로 담지된 이산화티타늄 광촉매를 고체상태에서 <sup>29</sup>Si-NMR로 분석한 스펙트럼을 나타낸 것이고, 도5는 광촉매인 모 이산화티타늄과 본 발명에 따라 얻어진 알콕시실레인으로 담지된 이산화티타늄 광촉매를 고체상태에서 UV-Vis로 측정한 값을 그래프로 나타낸 것이고, 도 6은 광촉매인 모 이산화티타늄의 물 또는 알코올 용액 내에서의 분산도를 측정한 사진이고, 도 7은 본 발명에 따른 알콕시실레인으로 담지된 이산화티타늄의 물 또는 알코올 용액 내에서의 분산도를 측정한 사진이고, 도 8은 광촉매인 모 이산화티타늄과 본 발명에 따라 얻어진 알콕시실레인으로 담지된 이산화티타늄 광촉매를 가시광선 하에서의 50mg/L 농도의 congo red의 분해율을 반응시간에 따라 UV-Vis Spectrometer로 분석한 그래프를 도시한 것이다.
- <53> 먼저 도 1에는 본 발명에서 개질에 적용한 광촉매인 모 이산화티타늄을 제조하는 공정의 일례를 도시한 것으로, 여기에는 제1공정 내지 제5공정에 관해 기재되어 있다.
- <54> [제 1 공정: 티타늄 전구체 용액의 준비 공정]
- <55> 제1공정은 출발물질, 즉 티타늄 전구체 화합물, 일례로서 티타늄(IV) 클로라이드와 증류수를 혼합하여 0.1~0.3M 정도의 티타늄(IV) 클로라이드를 함유한 티타늄 전구체 용액을 준비하는 공정이다(100).
- <56> 도 1에 도시된 바와 같이 출발물질의 일례인 티타늄(IV) 클로라이드 0.05~0.1mol 정도를 3 내지 5℃ 온도의 증류수에 적하시키는데(120), 이 때 증류수에 티타늄(IV) 클로라이드가 균일하게 용해될 수 있도록 자석 젓개를 사용하여 30분 이상 교반시키는 것이 유리할 수 있다(130).
- <57> 이때 티타늄(IV) 클로라이드와 교반되는 물은 2차 증류수를 사용하되, 티타늄(IV) 클로라이드:물의 물비가 500 이상일 경우에는 아나타제( anatase) 구조의 이산화티타늄이 합성되고, 티타늄(IV) 클로라이드:물의 물비가 23~500 일 경우는 아나타제(anatase) 및 루타일(rutile) 혼합구조의 이산화티타늄이 합성되며, 티타늄(IV) 클로라이드: 물의 물비가 23 이하일 경우는 루타일 구조의 이산화티타늄이 합성된다. 특히 아나타제 및 루타일 혼합구조의 이산화티타늄이 자외선이나 가시광선에서 광촉매 활성을 나타내므로 이를 고려하여 티타늄(IV) 클로라이드:물의 물비를 조절하는 것이 유리할 수 있다.
- <58> 상기 출발물질로 사용되는 티타늄(IV) 클로라이드는 산소와 반응성이 아주 풍부하여 공기 중에서 산소와 격렬하게 반응하고, 대기 중 잔존하는 수분을 흡수하여 가수분해를 일으킬 정도로 대기 중에는 항상 불안정한 상태

로 존재하게 된다.

- <59> 따라서 상기의 합성과정은 무산소 조건하에서 수행될 수 있도록 하되, 아르곤(Ar) 또는 질소(N) 가스 분위기 하에서 수행하는 것이 유리할 수 있다(140).
- <60> [제2공정: 티타늄 하이드록사이드 합성공정]
- <61> 제 2 공정은 제 1 공정에서 제조된 티타늄 전구체 용액을 교반하면서 반응시켜 티타늄 하이드록사이드를 합성하기 위한 공정(200)으로, 준비된 티타늄 전구체 용액(100)을 일정한 속도로 교반시키고(210), 무산소 조건인 아르곤 또는 질소가스 분위기의 항온조에서 90~95℃의 온도로 가열하면서(220) 1 내지 3시간 동안 환류시켜(230) 티타늄 하이드록사이드를 합성할 수 있다.
- <62>
- <63> [제 3 공정: 염기성 수용액 제조공정]
- <64> 제 3 공정은 상기 제 1 공정 및 제 2 공정과는 별도로 수행되는 것으로, 염기성 화합물과 증류수를 혼합 및 교반하여 염기성 수용액을 제조하는 공정(300)이다. 염기성 수용액은 제 2 공정에 의해 제조된 티타늄 하이드록사이드를 중화시키기 위한 것으로서, 염기성 수용액은 pH가 11 내지 13, 종기로는 pH 12 이상이 되도록 염기성 화합물을 증류수에 첨가한 후 교반기를 이용하여 20분 동안 강력히 교반하여 제조할 수 있다.
- <65> [제 4 공정: 이산화티타늄 침전물 획득 공정]
- <66> 제 4 공정은 상기 염기성 수용액(300)을 티타늄 하이드록사이드에 적하 및 교반하여 이산화티타늄 침전물을 획득하는 공정으로, 상기 제 3 공정에 의해 제조된 염기성 수용액(300)을 제 2 공정에 의해 제조된 티타늄 하이드록사이드(200)에 교반 및 적하시켜(410) pH 6 내지 7, 종기로는 pH 7로 유지하면서(420) 아르곤 또는 질소가스 분위기인 무산소 조건 하에서(430) 90~95℃로 가열하면서 1 내지 3시간 동안 환류시켜(440) 새하얀 이산화티타늄 침전물을 얻을 수 있다.
- <67> [제 5 공정: 이산화티타늄 광촉매 제조공정]
- <68> 제 5 공정은 상기 이산화티타늄 침전물에서 용매와 수분, 잔존하는 반응 부생성물 및 미반응 유기물을 제거한 후 소성하여 이산화티타늄 광촉매를 얻는 공정(500)으로, 도 1에 도시된 바와 같이 상기 제 4 공정에서 얻어진 이산화티타늄 침전물(400)을 회전식 농축 증발기를 사용하여 60~80℃의 범위 내에서 용매를 제거하고(510), 이산화티타늄을 흡습제가 들어 있는 진공 데시케이터에서 약 하루 동안 보관하여(520) 이산화티타늄에 포함된 수분을 제거한다(530).
- <69> 잔존하는 반응 부생성물 및 미반응 유기물을 제거하고(540), 결정성을 띄게 하기 위해 관형전기로(tube furnace)에서 400℃이하의 온도에서 3 내지 6 시간 동안 소성시켜서(550) 순수한 이산화티타늄 광촉매를 제조한다.
- <70> 이상은 도 1을 참조하여 광촉매인 모 이산화티타늄을 합성하는 공정을 살펴보았다.
- <71> 다음으로는 도 1에 따라 얻어진 광촉매인 모 이산화티타늄 또는 그 외의 광촉매인 모 이산화티타늄으로부터 본 발명에 따른 알콕시실레인으로 담지된 이산화티타늄 광촉매를 얻는 공정을 살펴본다. 편의상 이를 제 6 공정 내지 제 8 공정으로 설명한다.
- <72> [제 6 공정: 순수한 이산화티타늄과 톨루엔의 혼합공정]
- <73> 제 6 공정은 광촉매인 모 이산화티타늄을 현탁액으로 제조하기 위한 공정(600)으로, 여기서 현탁액 제조에 사용되는 용매의 일예로는 톨루엔을 기재하였으나, 톨루엔 외에 옥테인, 및 크실렌 등이 현탁액 제조 용매로 유용할 수 있다.
- <74> 일예로 도 1로 도시한 것과 같이 제 1 공정 내지 제 5 공정을 거쳐 얻어진 순수한 이산화티타늄 광촉매(500)에 알콕시실레인으로 담지시키기 위해서는, 우선 광촉매인 모 이산화티타늄을 일예로 톨루엔에 분산시켜 이의 현탁액을 제조해야 한다. 현탁액으로 제조하는 데 있어서 광촉매인 모 이산화티타늄 분말이 미세한 경우라면 별도의 분쇄 과정이 필요하지 않으나, 상기 도 1로 도시한 공정에 따라 수득된 순수한 이산화티타늄 광촉매의 경우는 분쇄 과정을 거쳐 더욱 가늘게 분쇄하여(610) 분산성을 향상시킬 수도 있다. 이때 현탁을 위해 사용될 수 있는 톨루엔은 미리 소듐과 벤조페논을 이용하여 수분을 제거하여 사용할 수 있으며, 그 농도는 0.1~1.0mol인 것을 사용할 수 있다. 0.1~1.0mol의 톨루엔과 광촉매인 모 이산화티타늄 0.02~0.15mol을 혼합하는 것이 분산성 측면

에서 유리할 수 있다. 이와 같은 톨루엔과 광촉매인 모 이산화티타늄의 혼합액을 일정한 속도로 교반시키며 (630) 순수한 이산화티타늄과 톨루엔의 혼합액을 제조한다.

<75> [제 7 공정: 알콕시실레인으로 담지된 이산화티타늄 현탁액 제조공정]

<76> 제 7 공정은 알콕시실레인을 상기 이산화티타늄 현탁액에 적하 및 교반시키는 공정으로(700), 알콕시실레인을 현탁액(600)에 첨가하되, 아르곤 또는 질소가스 분위기인 무산소 조건 하에서(710) 알콕시실레인과 상기 이산화티타늄의 무게비가 1:1에서 1:50 정도가 되도록 적하시키면서(720) 교반기에 의해 강렬히 교반하며(730) 50~80℃의 온도로 가열하면서(740) 6~10시간 동안 환류시켜(750) 알콕시실레인으로 담지한 이산화티타늄 현탁액을 제조할 수 있다. 이때 알콕시실레인의 적하량에 따라 최종적으로 얻어지는 알콕시실레인으로 담지된 이산화티타늄 광촉매 중의 알콕시실레인의 함량이 달라지게 되는데, 1:1 무게비로 적하시키면 원소분석상 Si를 기준으로 할 때 5% 정도로 알콕시실레인이 담지되며 1:40 정도이면 1% 정도로 알콕시실레인이 담지되는 정도이다. 이때 원소 분석은 XRF를 이용하여 분석될 수 있다.

<77> [제 8 공정: 알콕시실레인으로 담지된 이산화티타늄 광촉매 제조 공정]

<78> 제 8 공정은 알콕시실레인으로 담지된 이산화티타늄 현탁액에서 용매와 수분, 잔존하는 반응 부생성물 및 미반응 유기물을 제거하여 알콕시실레인으로 담지된 이산화티타늄 광촉매를 수득하는 공정으로, 알콕시실레인으로 담지된 이산화티타늄 현탁액(700)을 회전식농축증발기(rotary evaporator) 등을 사용하여 40~80℃ 범위 내에서 용매를 제거하고(810) 분말상태의 알콕시실레인으로 담지된 이산화티타늄에 잔존하는 반응 부생성물 및 미반응 유기물을 제거하고(820) 진공오븐에서 80~100℃ 온도로 하루 동안 건조시켜서(830) 순수하게 알콕시실레인으로 담지된 이산화티타늄 광촉매를 제조할 수 있다.

<79> 이하에서는 도 1 내지 도 2를 참조하여 상술한 본 발명의 제조방법의 일예에 따라 얻어진 광촉매인 모 이산화티타늄과, 알콕시실레인으로 담지된 이산화티타늄 광촉매에 대한 구조적 확인, 효과적 확인과 실험예를 나타낸다.

<80> [실험예 1: XRD 측정]

<81> 실험예 1은 상기 제 1 공정 내지 제 8 공정에 의해 합성된 알콕시실레인으로 담지한 이산화티타늄 광촉매의 결정구조를 비교, 확인하기 위한 것으로, 제 1 공정(티타늄(IV)클로라이드: 물의 몰비 1:220인 조건으로 혼합) 내지 제 5 공정에 의해 합성된 이산화티타늄 광촉매와 제 8 공정을 통해 합성된 알콕시실레인으로 담지된 이산화티타늄의 XRD(X-ray diffraction)를 측정한 것이다.

<82> 다음 표 1은 XRD를 측정하기 위한 XRD 데이터의 측정조건을 나타낸 것이고, 도 3은 제 6 공정에서 이산화티타늄:톨루엔의 몰비를 1:3으로 하고, 제 7 공정에서 알콕시실레인(구체적으로는 트리에톡시실레인( $\text{HSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ )과 이산화티타늄의 무게비를 1:40몰비로 하여 합성한 알콕시실레인으로 담지한 이산화티타늄 광촉매의 결정구조를 XRD로 분석한 그래프(스펙트럼)이다.

표 1

<83>

| Parameters     | Value   |
|----------------|---------|
| Start angle    | 20.00   |
| End angle      | 80.00   |
| Step size      | 0.02    |
| Time per step  | 15.25   |
| Used radiation | K-Alpha |

<84> 상기 표 1에 나타난 기본 측정조건에 따라 측정한 결과를 보면 도 3에 도시된 바와 같이 광촉매인 모 이산화티타늄은 아나타제(anatase) 구조와 루타일(rutile) 구조가 혼합된 구조이고 알콕시실레인으로 담지시키더라도 기존의 광촉매의 구조를 계속 유지하는 것을 알 수 있으며, 다양한 농도로 알콕시실레인으로 담지한 이산화티타늄 광촉매를 제조할 수 있게 된다.

<85> 한편 얻어진 알콕시실레인으로 담지된 이산화티타늄 광촉매의 원소를 분석하기 위해 XRF(PW2400, Philips)로 분석한 결과, 표 2에 나타난 것처럼 Si의 양이 1% 정도로 분석되었다.

표 2

| Concentrations of sample 2015TISI |          |           |          |           |          |           |          |           |          |           |
|-----------------------------------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|
|                                   | Compound | Conc. (%) | Compound | Conc. (%) | Compound | Conc. (%) | Compound | Conc. (%) | Compound | Conc. (%) |
| 1                                 | Si       | 1.258     | S        | <<        | Ti       | 98.742    | Ni       | <<        | Li2B4O7  | F2643.5   |
| 2                                 | P        | <<        | Cl       | <<        | Fe       | <<        | Rh       | <<        |          |           |

Normalised to: 100. %

<86>

<87> [실험예 2: 고체상태 <sup>29</sup>Si-NMR 측정]

<88> 실험예 2는 상기 제 1 공정 내지 제 8 공정에 의해 합성된 알콕시실레인으로 담지한 이산화티타늄 광촉매의 구조를 확인하기 위해 고체상태 <sup>29</sup>Si-NMR(Nuclear Magnetic Resonance)을 측정한 것으로, 그 결과를 도 4로 나타내었다. 도 4의 경우도 상기 실험예 1에서 구체 개시된 조성비에 따라 얻어진 알콕시실레인으로 담지한 이산화티타늄 광촉매의 결정구조를 고체상태 <sup>29</sup>Si-NMR로 분석한 그래프(스펙트럼)이다. 도 4의 결과에 따르면 이산화티타늄 광촉매의 표면에 Si가 존재함을 알 수 있는바, 이는 안정적으로 알콕시실레인이 담지되었음을 보여주는 결과이다.

<89> [실험예 3: 고체상태 UV-Vis DR(Diffuse Reflectance) 스펙트럼]

<90> 도 5에는 Si 원소량 1% 되도록 알콕시실레인이 담지된 이산화티타늄 광촉매와, 모 이산화티타늄 광촉매의 고체상태 UV-Vis DR(Diffuse Reflectance) 스펙트럼을 도시한 것으로, 이에 따르면 알콕시실레인으로 담지시킨 후 (TiO<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>)에도 담지 이전의 모 이산화티타늄 광촉매(TiO<sub>2</sub>)흡수 스펙트럼은 유사하게 나타남을 알 수 있다.

<91> [실험예 4: 분산도 실험]

<92> 본 실험은 본 발명에 따라 얻어진 알콕시실레인으로 담지된 이산화티타늄 광촉매의 분산도를 측정하기 위한 것으로, 알콕시실레인으로 담지된 이산화티타늄 광촉매(TiO<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>)를 물 또는 에탄올과 물의 혼합 용액에 분산시킨 결과를 도 6으로 나타내었고, 모 이산화티타늄 광촉매를 물 또는 에탄올과 물의 혼합 용액에 분산시킨 결과를 도 7로 도시하였다.

<93> 도 6은 좌측으로부터 각각 물 단독, 물:에탄올 9:1중량비, 8:2중량비, 6:4중량비 및 5:5중량비의 혼합용액에 분산시킨 결과이다.

<94> 도 7을 살펴보면, 좌측으로부터 각각 물:에탄올 5:5중량비, 6:4중량비, 8:2중량비, 9:1중량비, 맨 우측은 물만으로 분산시킨 결과이다.

<95> 도 6의 결과에 따르면 모 이산화티타늄 광촉매의 경우 분산이 거의 되지 않음을 알 수 있으며 특히 물에서는 분산이 전혀 이루어지지 않았으나, 도 7의 결과에 따르면 알콕시실레인으로 담지한 이산화티타늄 광촉매의 경우 다양한 용액 중에서 분산성이 고르게 나타남을 알 수 있다.

<96> 즉 본 발명에 따른 알콕시실레인으로 담지한 이산화티타늄 광촉매는 물 또는 알코올 용매에 대한 분산성이 우수함을 알 수 있다.

<97> 한편, 도 6 내지 7이 경우 알콕시실레인이 Si 원소 기준으로 1% 담지된 이산화티타늄 광촉매를 대상으로 실시한 것이나, 그 담지량이 증가하는 경우에도 대등한 분산효과를 나타내었고, 또한 담지량이 Si 원소 기준으로 0.5% 정도로 미량인 경우에도 모 이산화티타늄 광촉매에 비하여 향상된 분산성을 보여주었다.

<98> [실험예 5: 광분해 실험]

<99> 도 8은 가시광선(파장 420-630nm)에서, 광촉매인 모 이산화티타늄(TiO<sub>2</sub>)과 알콕시 실레인으로 담지된 이산화티타늄(담지량; Si 기준으로 한 원소량 1%, 3%) 광촉매(TiO<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>)에 의한 congo red의 분해율을 반응 시간에 따라 UV-Vis spectrometer로 분석한 결과를 도시한 그래프이다.

<100> 이때 congo red로는 50mg/L 농도의 것을 사용하여 각각의 광촉매가 얼마나 효과적으로 염색염료를 분해할 수 있는지 분해실험을 수행하였다.

<101> 그 결과 알콕시실레인으로 담지한 이산화티타늄 광촉매( $\text{TiO}_2\text{-Si(OEt)}_3$ )는 모 이산화티타늄 광촉매( $\text{TiO}_2$ )의 광분해 결과에 비하여 다소 광촉매 활성이 떨어지나, 촉매활성은 최대한 유지하고 있음을 알 수 있다.

### 발명의 효과

<102> 이상에서 상세히 살펴본 본 발명에 따르면 광촉매인 모 이산화티타늄에 알콕시실레인이 담지됨에 따라 분산성이 향상됨으로써 플라스틱, 섬유, 종이, 도로 외면, 건축산업에서의 건축 자재 생산, 특히 실내 및 실외 영역에서의 조립식 콘크리트 부재, 콘크리트 포석, 지붕 타일, 세라믹, 유리면, 장식용 타일, 벽지, 직물, 패널 및 천장 및 벽용 클래딩 부재의 생산 및 자동차 산업 등에 적용하기 위하여 광촉매 용액을 조액하는 데 있어서 조액안정성이 우수한 이산화티타늄 광촉매를 제공할 수 있다.

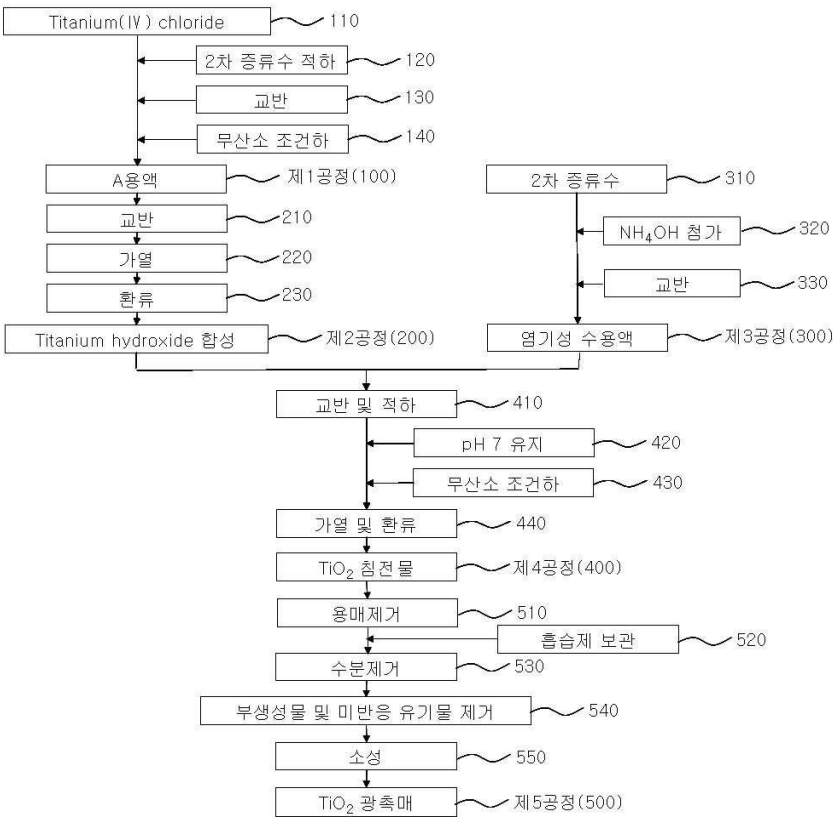
<103> 또한 알콕시실레인의 담지량을 조절함에 따라서 모 이산화티타늄 광촉매의 촉매활성을 최대한 유지할 수 있음에 따라 항균 및 항바이러스 목적의 공기조절 장치, 공기 정화 및 공기 살균 장치, 물 정화에 있어서도 유용한 이산화티타늄 광촉매를 제공할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

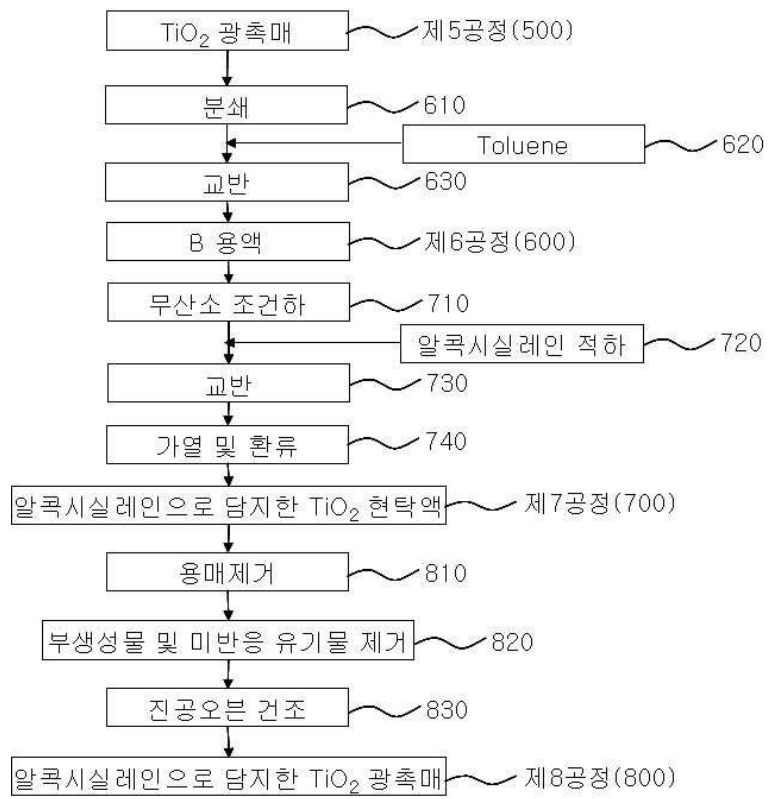
- <1> 도 1은 광촉매인 모(母)이산화티타늄을 합성하는 공정의 일예를 나타낸 흐름도.
- <2> 도 2는 본 발명에 따라 알콕시실레인으로 담지된 이산화티타늄 광촉매를 합성하는 공정을 나타낸 흐름도.
- <3> 도 3은 광촉매인 모 이산화티타늄과, 알콕시실레인으로 담지된 이산화티타늄의 결정구조를 XRD로 분석한 스펙트럼.
- <4> 도 4는 알콕시실레인으로 담지된 이산화티타늄의 고체상태를  $^{29}\text{Si}$ -NMR로 분석한 스펙트럼.
- <5> 도 5는 광촉매인 모 이산화티타늄과, 알콕시실레인으로 담지된 이산화티타늄을 고체상태에서 UV-Vis로 분석한 스펙트럼.
- <6> 도 6은 광촉매인 모 이산화티타늄의 물 또는 알코올 용액에서의 분산도를 실험한 사진.
- <7> 도 7은 알콕시실레인으로 담지된 이산화티타늄의 물 또는 알코올 용액에서의 분산도를 실험한 사진.
- <8> 도 8은 광촉매인 모 이산화티타늄과, 알콕시실레인으로 담지된 이산화티타늄에 대해 가시광선 하에서 50mg/L 농도의 congo red의 분해율을 나타낸 그래프.

도면

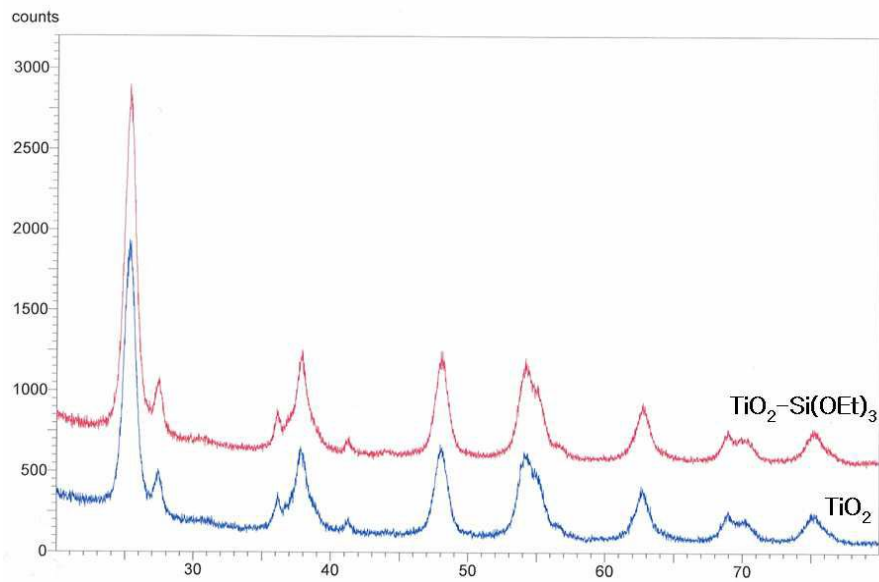
도면1



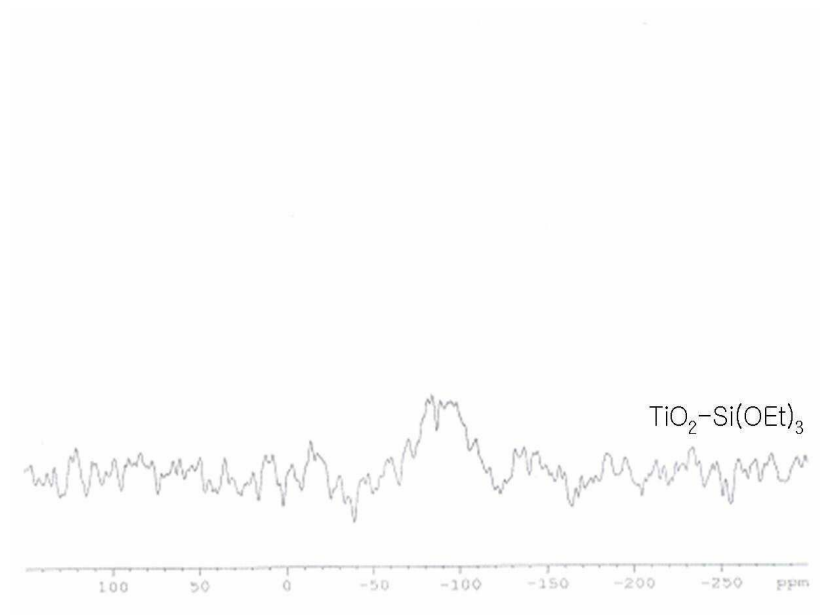
도면2



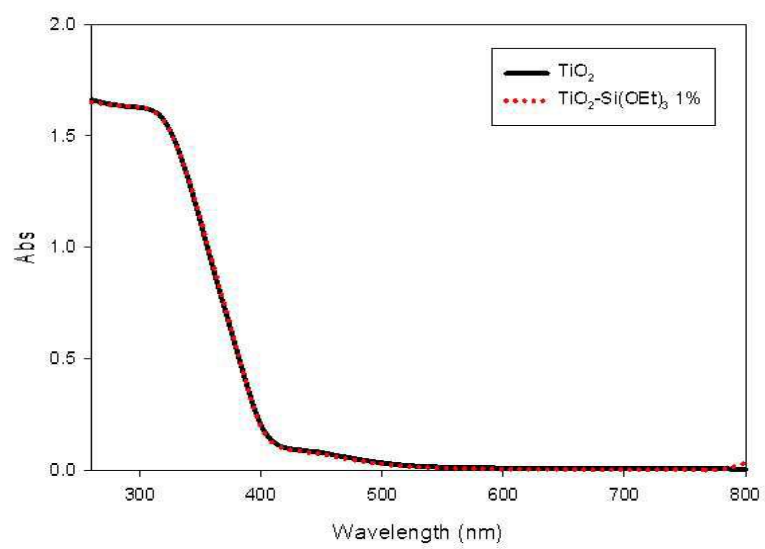
도면3



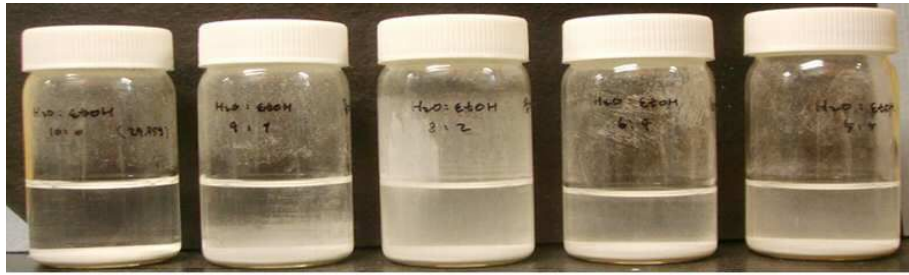
도면4



도면5

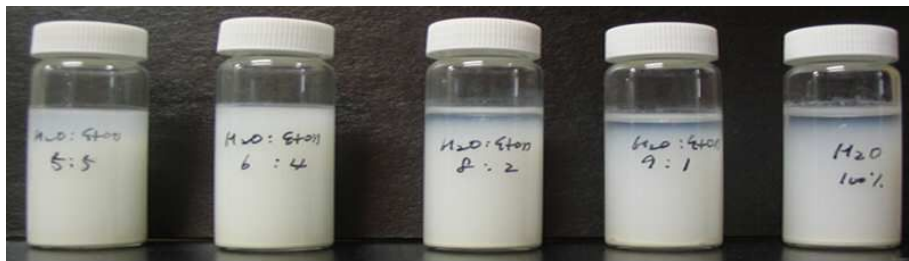


도면6



TiO<sub>2</sub> 분산 후 24시간 (EtOH+H<sub>2</sub>O)

도면7



TiO<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub> 분산 후 24시간 (EtOH+H<sub>2</sub>O)

도면8

