

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2010-0081580 (43) 공개일자 2010년07월15일
(51) Int. Cl. <i>B82B 3/00</i> (2006.01) <i>C01G 23/00</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2009-0000882 (22) 출원일자 2009년01월06일 심사청구일자 2009년01월06일	(71) 출원인 경희대학교 산학협력단 경기도 용인시 기흥구 서천동 1 경희대학교 국제 캠퍼스내 (72) 발명자 김진수 경기도 성남시 분당구 정자동 111 한솔마을 204-1504 정경렬 대전광역시 유성구 반석동 612 반석마을아파트 710-1502 (74) 대리인 특허법인다나	

전체 청구항 수 : 총 12 항

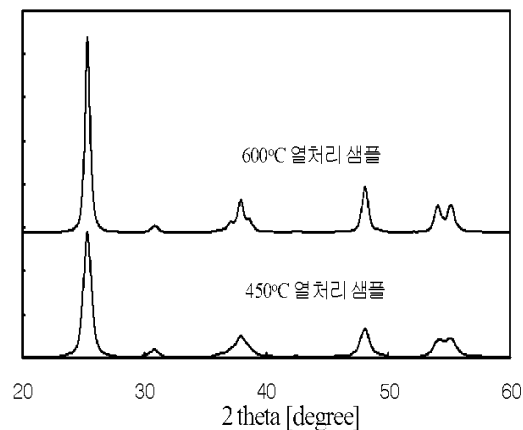
(54) 열적 안정성을 갖는 나노구조의 티타니아 분말 제조방법

(57) 요약

본 발명은 i) 티타니아 입자 및 열가소성 고분자 비드를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; ii) 상기 단계 i)의 혼합물을 분무하여 액적화하는 동시에 건조시켜 입자화하는 분무건조 단계; 및 iii) 상기 단계 ii)의 분무 건조된 입자를 400 내지 500℃로 소성시키는 소성 단계를 포함하는 나노구조의 티타니아 분말 제조방법에 관한 것이다.

본 발명은 나노구조의 티타니아 분말의 열적 안정성 및 공극 구조의 안정성을 갖는 효과가 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

- i) 티타니아 입자 및 열가소성 고분자 비드를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;
- ii) 상기 단계 i)의 혼합물을 분무하여 액적화하는 동시에 건조시켜 입자화하는 분무건조 단계; 및
- iii) 상기 단계 ii)의 분무 건조된 입자를 400 내지 500℃로 소성시키는 소성 단계를 포함하는 나노구조의 티타니아 분말 제조방법.

청구항 2

- 제1항에 있어서,
- 상기 단계 ii)의 분무건조 단계 및 단계 iii)의 소성 단계 사이에 분무건조된 입자를 상온에서 20 내지 30시간 동안 자연건조시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 나노구조의 티타니아 분말 제조방법.

청구항 3

- 상기 단계 iii)의 소성 단계의 후 단계로서 입자를 500 내지 800℃로 소성하는 추가 소성 단계가 더 포함된 것을 특징으로 하는 나노구조의 티타니아 분말 제조방법.

청구항 4

- 제1항에 있어서,
- 상기 티타니아 입자가 졸-겔법 및 수열합성법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 나노구조의 티타니아 분말 제조방법.

청구항 5

- 제4항에 있어서,
- 상기 졸-겔법 및 수열합성법이
- 티타늄 테트라이소프로폭사이드와 무수 에틸알코올의 물비가 1:3내지 1:7이 되도록 혼합하는 혼합용액 제조단계;
- 상기 혼합용액에 증류수와 티타늄 테트라이소프로폭사이드의 물비가 1:150 내지 1:250이 될 때까지 증류수를 서서히 혼합하여 가수분해 및 축합반응시킴으로써 침전물을 제조하는 단계;
- 상기 침전물을 포함하는 용액을 120 내지 240℃에서 12 내지 30시간 동안 수열합성하는 단계; 및
- 수열합성된 물질을 건조시키는 단계를 포함하는 나노구조의 티타니아 분말 제조방법.

청구항 6

- 제1항에 있어서,
- 상기 열가소성 고분자가 폴리스티렌(PS), 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리아미드(PA), PVC, ABS, PET 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 나노구조의 티타니아 분말 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 열가소성 고분자 비드의 크기가 20 내지 400nm인 것을 특징으로 하는 나노구조의 티타니아 분말 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 단계 i) 티타니아 입자 및 열가소성 고분자 비드 혼합물 중 열가소성 고분자 비드가 30 내지 40 중량부로 포함된 것을 특징으로 하는 나노구조의 티타니아 분말 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 단계 ii)의 분무가 2상 노즐에 의해 분무되는 것을 포함하는 나노구조의 티타니아 분말 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 단계 ii)의 건조가 분무되어 액적화된 입자를 150 내지 250℃의 건조공기로 건조하는 것을 포함하는 나노구조의 티타니아 분말 제조방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 나노구조의 티타니아 분말이 바이모달 공극을 갖는 것을 특징으로 하는 나노구조의 티타니아 분말 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 바이모달 공극이 중공극 및 거대공극을 포함하는 것을 특징으로 하는 나노구조의 티타니아 분말 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 나노구조의 티타니아 분말의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 열적 안정성이 뛰어나고, 중공극 및 거대공극으로 이루어진 바이모달 공극을 갖는 높은 비표면적의 다공성 티타니아 분말을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

나노입자는 벌크재료(bulk material)와 다른 전기적, 자기적, 광학적 및 기계적 물성을 나타내므로,

백색안료, 광촉매, 흡착제, 배터리 전극 등에 폭넓게 사용되고 있다.

- [0003] 나노입자 중 티타니아 입자는 일반적으로 아나타제(anatase), 루틸(rutile) 그리고 브룩카이트(brookite)상을 가진다. 이중에서 아나타제 상과 루틸 상이 산업적으로 주로 사용되며 상기 아나타제 상은 루틸 상보다 광활성 등이 높은 것으로 알려져있다.
- [0004] 이러한 티타니아 입자를 제조하는 방법에는 기상법, 액상법 및 고상법 등이 있으며, 상기 기상법은 티타늄 테트라클로라이드 증기를 고열로 산화시켜 티타니아 입자를 제조하는 것으로서, 대표적인 일례로 데구사(degussa) P25 나노입자가 있으며, 이는 평균 온도 1000℃ 이상에서 짧은 시간 동안 처리하여 티타니아 입자를 결정성 아나타제 및 루틸 입자로 제조한다.
- [0005] 특히, 상기 기상법은 수 나노미터 크기로부터 수 마이크로미터 크기까지 응집 없는 입자를 제조하는 것이 가능하다.
- [0006] 한편, 상기 액상법은 $TiO(SO_4)$, $Ti(SO_4)_2$ 또는 $TiCl_4$ 로부터 침전물을 수득하여 티타니아 입자를 제조하는 것으로서, 이는 출발물질로 사용되는 티타늄 염의 카운터 음이온(counter anions)이 침전물에 잔존하여 순도를 저하시키는 문제가 있다. 이에, 전술한 카운터 음이온에 따른 오염을 방지하기 위하여 티타늄 알콕사이드를 티타니아 입자를 제조하기 위한 출발물질로 사용하는 졸-겔법이 이용된다.
- [0007] 특히, 상기 액상법은 제조된 입자가 수나노미터 크기의 입자들이 응집된 형태로 구성되므로 다공성이고 높은 표면적을 갖지만, 실제로 산업현장에서 이용하기 위해서는 응집된 입자를 분쇄하는 공정이 추가적으로 필요하며, 분쇄한 입자의 기공크기는 수 나노미터 정도로서 이 경우 물질전달의 제약이 나노입자의 물성을 감소시키는 요인으로 작용할 수 있다.
- [0008] 한편, 일반적으로 나노입자를 제조함에 있어 그 크기 및 공극 등을 조절하는 것이 매우 까다로운바, 상기 나노입자 고유의 물성을 유지하면서 산업상 이용이 편리한 크기, 기공구조 및 물성을 가지는 나노 구조 분말을 제조하는 것이 절실히 요구된다.
- [0009] 이러한 일례로서, 분무열분해법을 이용한 나노입자의 제조방법이 사용될 수 있는바, 이는 기상법의 일종으로 입자의 크기조절이 용이하고, 균일한 입자분포를 가지면서 응집이 없는 구형의 분말을 제조할 수 있다는 장점이 있다.
- [0010] 그러나 상기 분무열분해법은 티타니아 분말 크기를 서브 마이크로미터에서 수 마이크로미터까지 조절하는 것이 가능하지만, 전구체 용액이 녹아 있는 액상 수용액으로부터 제조된 분말들이 대부분 비다공성으로 치밀한 구조를 가지기 때문에 낮은 표면적을 갖는 분말로 제조되는 문제점이 있다.
- [0011] 반면, 분무건조법(spray-drying)은 용액 또는 슬러리가 피드 용액으로 공급되어 하나의 단계 또는 연속적인 단계를 거쳐 피드 용액 중의 1차 입자를 응집시켜 입자 크기가 증가한 2차 입자를 건조 분말의 형태로 제조하는 공정으로 잘 알려져 있다.
- [0012] 한편, 나노구조 분말의 실질적인 적용에 있어서, 공극은 기체 및 액체와 고체의 화학적 반응 및 물리적 상호작용에 영향을 미치는 중요한 인자 중 하나이다. 미세기공(micropores) 및 중공극(mesopores)은 흡착 또는 촉매반응 과정 중에서 게스트 분자(guest molecules)에 대한 크기 및 형태의 선택성을 제공하는 반면 추가적인 거대공극(macropores)은 물질전달의 저항을 감소시키는 역할을 제공한다.
- [0013] 이러한 일례로서 논문[J. Kim, O. Wilhelm, and S. E.Pratsinis, J. Am. Ceram. Soc., 84(2001) 280 2]에는 졸-겔 침전물을 분무건조시키는 것에 의해 제조된 중공극 및 거대공극으로 이루어진 바이모달 공극 티타니아 그래놀을 제시하고 있다. 여기서, 상기 방법에 의해 제조된 그래놀은 1차 입자가 응집하여 형성한 중공극과 2차 입자가 응집하여 형성한 거대공극에 의한 바이모달 공극 크기 분포를 보인다. 즉, 약 5nm 크기의 1차 입자가 응집하여 약 100nm 크기의 2차 입자들을 형성하고, 상기 2차 입자들이 서로 응집하여 그래놀을 형성하면서 각각 중공극과 거대공극을 형성하는 것이다.
- [0014] 이때, 상기 2차 입자는 가수분해 및 축합반응을 거친 후 1차 입자들의 응집에 의해 불규칙하게 형성되기 때문에 2차 입자 응집에 의해 형성되는 거대공극을 제어하는 것이 용이하지 않다는 문제점이 있고, 상기 졸-겔 침전물은 소성 시 다른 상으로 쉽게 변화되기 때문에 열적으로 안정되지 못하다는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0015] 본 발명에는 해결하고자 하는 과제는 기존의 문제가 되었던 아나타제 티타니아 분말의 낮은 열적인 안정성과 공극 구조의 안정성을 개선시키는데 있다.

[0016] 또한, 본 발명은 티타니아 분말의 공극 구조를 중공공극과 거대공극을 동시에 갖는 즉, 바이모달 공극을 갖는 나노구조의 티타니아 분말을 제공하는 것에 해결하고자 하는 과제가 있다.

과제 해결수단

[0017] 본 발명에서는 열가소성 고분자 비드를 나노 결정성 티타니아 입자와 혼합시켜 분무 건조시킨 뒤 소성 시킴으로써 중공공극과 거대공극으로 이루어진 바이모달 공극을 갖고, 결정상과 기공구조에 있어 열적인 안정성을 갖는 티타니아 분말을 제조하는 방법을 제공하고자 한다. 이를 위해서 본 발명은

[0018] i) 티타니아 입자 및 열가소성 고분자 비드를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;

[0019] ii) 상기 단계 i)의 혼합물을 분무하여 액적화하는 동시에 건조시켜 입자화하는 분무건조 단계; 및

[0020] iii) 상기 단계 ii)의 분무 건조된 입자를 400 내지 500℃로 소성시키는 소성 단계를 포함하는 나노구조의 티타니아 분말 제조방법을 제공한다.

효과

[0021] 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 나노구조의 티타니아 분말은 열적 안정성 및 바이모달 공극 구조의 안정성을 갖는 효과가 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0022] 본 발명은 i) 티타니아 입자 및 열가소성 고분자 비드를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;

[0023] ii) 상기 단계 i)의 혼합물을 분무하여 액적화하는 동시에 건조시켜 입자화하는 분무건조 단계; 및

[0024] iii) 상기 단계 ii)의 분무 건조된 입자를 400 내지 500℃로 소성시키는 소성 단계를 포함하는 나노구조의 티타니아 분말 제조방법을 제공한다.

[0025] 본 발명에 따른 나노구조의 티타니아 분말은 열적 안정성 및 공극 구조의 안정성을 갖는 나노구조의 티타니아 분말, 바람직하게는 바이모달 공극을 갖는 나노구조의 티타니아 분말 또는 이들의 집합체를 의미한다.

[0026] 여기서, 상기 나노구조의 티타니아 분말은 수열합성법(hydrothermal process), 바람직하게는 졸-겔(sol-gel)법 및 수열합성법의 조합에 의해 제조되는 것이 좋은바, 이를 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

[0027] 여기서, 상기 졸-겔법은 본 발명의 나노구조의 티타니아 분말을 제조하기 위한 출발물질인 티타니아 입자를 제조하기 위한 것이고, 상기 수열합성법은 졸-겔법으로 제조된 티타니아 입자의 결정성과 열적 안정성을 향상시키기 위한 것이다.

[0028] 이때, 상기 수열합성법은 그 조건에 따라 제조되는 티타니아 분말, 바람직하게는 나노구조의 티타니아 분말의 중공공극 크기를 조절할 수 있다.

[0029] 상기 졸-겔법과 수열합성법을 이용하여 제조된 결정성 티타니아 입자는 거대기공을 형성하기 위해 템플레이트(template) 역할을 하는 열가소성 고분자, 특정적으로 열가소성 고분자 비드와 혼합하여 분무건조를 위한 혼합물로 제조될 수 있다.

[0030] 이때, 상기 열가소성 고분자 비드의 크기에 따라 제조되는 나노구조의 티타니아 분말의 거대공극 크기가 조절된다.

- [0031] 특정적으로, 본 발명에 따른 나노구조의 티타니아 분말 제조방법은 상기 단계 ii)의 분무건조 단계 및 단계 iii)의 소성 단계 사이에 분무건조된 입자를 상온에서 20 내지 30시간, 바람직하게는 약 24시간 동안 자연건조시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0032] 다른 특정 양태로서, 상기 단계 iii)의 소성 단계의 후 단계로서 입자를 500 내지 800℃, 바람직하게는 600℃로 소성하는 추가 소성 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0033] 본 발명에 따른 티타니아 입자는 나노구조의 티타니아 분말을 제조하기 위한 출발물질로서, 이러한 목적을 위하여 당업계에서 통상적으로 사용되는 티타니아 입자라면 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 졸-겔(sol-gel)법을 이용하여 제조된 티타니아 입자를 사용하는 것이 좋다.
- [0034] 여기서, 상기 졸-겔법은 티타니아 입자를 제조하기 위한 당업계의 통상적인 졸-겔법이라면 어떠한 것을 사용하여도 무방하지만, 바람직하게는 티타늄 테트라이소프로폭사이드(tetraisopropoxide, TTIP)의 가수분해 및 축합반응을 포함한다.
- [0035] 이때, 상기 졸-겔법은 티타늄 테트라이소프로폭사이드와 무수 에틸알코올의 몰비가 1:3 내지 1:7, 바람직하게는 약 1:5가 되도록 혼합하는 혼합용액 제조단계;
- [0036] 상기 혼합용액에 증류수와 테트라이소프로폭사이드의 몰비가 1:150 내지 1:250, 바람직하게는 약 1:200이 될 때까지 증류수를 서서히 혼합하여 가수분해 및 축합반응시킴으로써 침전물을 제조하는 단계;
- [0037] 상기 침전물을 포함하는 용액을 120 내지 240℃에서 12 내지 30시간 동안 수열합성(예열숙성)하는 단계; 및
- [0038] 상기 수열합성된 물질을 건조시키는 단계를 포함한다.
- [0039]
- [0040] 본 발명에 따른 열가소성 고분자 비드는 열수작용에 의해 제조되는 티타니아 분말의 표면에 다양한 크기의 공극을 제공하기 위한 것으로서, 이러한 목적을 위한 통상적인 열가소성 고분자 비드라면 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 나노미터, 특히 바람직하게는 20 내지 400nm 크기를 갖는 비드를 사용하는 것이 좋다.
- [0041] 이때, 상기 열가소성 고분자 비드는 상기 티타니아 입자와 함께 혼합되어 혼합용액을 구성하는 바, 이러한 경우 열가소성 고분자 비드의 사용량은 전체 혼합물 중량에 대하여 30 내지 40중량부, 바람직하게는 약 33중량부를 사용하는 것이 좋다.
- [0042] 특히, 상기 열가소성 고분자 비드는 그 크기에 따라 제조되는 나노구조의 티타니아 분말에 형성되는 거대공극 크기를 조절할 수 있다.
- [0043] 또한, 상기 열가소성 고분자는 폴리스티렌(PS), 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리아미드(PA), PVC, ABS, PET 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 폴리스티렌을 사용하는 것이 좋다.
- [0044] 특정적으로, 본 발명에 따른 열가소성 고분자 비드로서 폴리스티렌 비드는 논문[S. Vaudreuil, M. Bousmina, S.Kaliaguine, L.Bonneviot, Adv.Mater.,13 (2001) 1310]에 개시된 무유화제유화(emulsifier-free emulsion) 중합법에 따라 제조된 것을 사용할 수도 있다.
- [0045] 본 발명에 따른 분무건조 단계는 티타니아 입자 및 열가소성 고분자 비드의 혼합물을 분무하여 액적화하는 동시에 이를 건조시켜 입자, 바람직하게는 열가소성 고분자 비드가 혼합된 티타니아 입자를 제조하기 위한 것으로서, 이러한 목적을 위해 당업계에서 통상적으로 사용되는 분무건조 방법이라면 특별히 한정되지 않는다.
- [0046] 여기서, 상기 분무는 티타니아 입자 및 열가소성 고분자 비드를 포함하는 용액을 노즐, 특정적으로 2상 노즐(two phase nozzle)을 이용하여 분무함으로써 액적을 형성하는 것이고, 상기 건조는 노즐에 의해 분무되며 형성된 액적에 건조공기, 바람직하게는 고온의 건조공기, 보다 바람직하게는 150 내지 250℃, 추천하기로는 약 200℃의 건조공기를 제공하여 건조하는 것이다.
- [0047] 본 발명에 따른 소성 단계는 액적화되어 건조된 열가소성 고분자 비드를 포함하는 티타니아 입자에서 고분자 비드를 열분해, 즉 소성시켜 거대공극을 형성하기 위한 것으로서, 상기 소성온도는 400 내지 500℃, 바람직하게는 약 450℃인 것이 좋다. 상기 열처리를 통한 소성 단계는 분당 1℃씩 상승시키며 열처리 하는 것이 좋고, 소성시간은 특별히 한정되는 것은 아니지만 1 내지 3시간, 바람직하게는 약 2시간인 것이 좋다.

- [0048] 여기서, 상기 바이모달 공극은 중공극(메조기공) 및 거대공극(매크로기공)을 포함하며, 상기 중공극의 크기는 3 내지 20nm이고, 거대공극의 크기는 20 내지 100nm이다.
- [0049] 한편, 본 발명에 따른 나노구조의 티타니아 분말 제조방법에 있어서, 상기 소성 단계 후 단계로서, 소성된 입자를 500 내지 800℃, 바람직하게는 약 600℃로 열처리, 즉 추가 소성하여 중공극 및 거대공극의 크기를 조절할 수 있다.
- [0050] 이하에서 실시예를 통하여 본 발명을 구체적으로 설명하기로 한다. 그러나 하기의 실시예는 오로지 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 것으로 이들 실시예에 의해 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.
- [0051] <실시예>
- [0052] 티타늄 테트라이소프로폭사이드(titanium tetraisopropoxide [TTIP ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, 97%), 알드리치, 미국]와 무수 에틸알코올 [$(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$, 알드리치, 미국]의 몰비가 1:5가 되도록 TTIP를 무수 에틸알코올에 용해시켜 혼합용액을 제조하였다.
- [0053] 그 다음, 상기 혼합용액을 증류수와 TTIP의 몰비가 1:200이 될 때까지 상온에서 상기 혼합용액에 증류수를 서서히 혼합시켜 가수분해 및 축합반응을 수행하였다.
- [0054] 이때, 상기 혼합용액에 증류수를 첨가하는 동안 흰색의 침전물이 형성되고, 상기 반응시간은 약 1시간이 소요되었다.
- [0055] 그 다음, 상기 침전물이 발생한 용액을 테프론 비이커에 넣고 스테인레스스틸로 제작된 오토클레이브(autoclave)에서 약 185℃의 온도로 24시간 동안 수열합성하였다. 그 다음, 수열합성이 종료된 물질을 건조시켜 나노결정성 티타니아 입자를 제조하였다.
- [0056] 전술한 졸-겔법과 수열합성법에 의해 제조된 나노결정성 티타니아 입자를 증류수에 넣고 초음파 분산하에서 100nm의 직경을 갖는 폴리스티렌 비드와 혼합하였다.
- [0057] 이때, 상기 폴리스티렌 비드의 중량비는 전체 혼합물 중량 기준으로 33중량부가 되도록 하였다.
- [0058] 그 다음, 상기 혼합물을 2상 노즐(two phase nozzle)[SU11, Spraying Systems Co., 미국]로 분무시켜 액적화하며 건조시켰다. 여기서, 상기 분무된 입자의 건조는 약 200℃의 온도로 유지되는 고온 공기에 의하여 건조되었다.
- [0059] 그 다음, 상기 고온 공기에 의해 건조된 입자는 글래스 마이크로파이버 필터[GF/A, Whatman, 미국]를 이용하여 수집한 후 상온에서 약 24시간 동안 건조시켰다.
- [0060] 그 다음, 건조된 입자를 분당 1℃씩 상승시켜 약 450℃에서 약 2시간 동안 열처리하여 나노구조의 티타니아 분말을 제조하였다.
- [0061] 그 다음, 열적 안정성을 확인하기 위하여 소성한 샘플의 일부를 600℃에서 약 2시간 동안 추가 소성시켰다.
- [0062]
- [0063] <비교실시예>
- [0064] 티타늄 테트라이소프로폭사이드(titanium tetraisopropoxide [TTIP ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, 97%), 알드리치, 미국]와 무수 에틸알코올 [$(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$, 알드리치, 미국]의 몰비가 1:5가 되도록 TTIP를 무수 에틸알코올에 용해시켜 혼합용액을 제조하였다.
- [0065] 그 다음, 상기 혼합용액을 증류수와 TTIP의 몰비가 1:200이 될 때까지 상온에서 상기 혼합용액에 증류수를 서서히 혼합시켜 가수분해 및 축합반응을 수행하였다.
- [0066] 이때, 상기 혼합용액에 증류수를 첨가하는 동안 흰색의 침전물이 형성되고, 상기 반응시간은 약 1시간이 소요되었다.

[0067] 그 다음, 상기 침전물을 2상 노즐(two phase nozzle)[SU11, Spraying Systems Co., 미국]로 분무시켜 액적화하며 건조시켰다. 여기서, 상기 분무된 입자의 건조는 약 200℃의 온도로 유지되는 고온 공기에 의하여 건조되었다.

[0068] 그 다음, 상기 고온 공기에 의해 건조된 입자는 글래스 마이크로파이버 필터[GF/A, Whatman, 미국]를 이용하여 수집한 후 상온에서 약 24시간 동안 건조시켰다.

[0069] 그 다음, 건조된 입자를 분당 1℃씩 상승시켜 약 450℃에서 약 2시간 동안 열처리하여 나노구조의 티타니아 분말을 제조하였다. 열적 안정성을 확인하기 위하여 소성한 샘플의 일부를 600℃에서 약 2시간 동안 추가 소성시켰다.

[0070]

[0071] <실험>

[0072] 실시예 및 비교실시예에 따라 제조된 나노구조의 티타니아 분말의 비표면적(specific surface area; SSA), 공극부피, 공극도분포(pore size distribution; PDS)를 77K에서 질소가스 흡탈착(Model ASAP2020, Micromeritics Instrument Corp., Norcross, GA)실험으로 측정하였다.

[0073] 여기서, 상기 비표면적은 상대압력(relative pressure) 범위 0.05~0.25에서의 흡착 데이터를 이용한 BET(multipoint Brunauer-Emmett-Teller)법으로 측정하였고, 공극도분포는 탈착 등온식으로 계산하였다.

[0074] 또한, 상기 BJH(Barrett-Joyner-Halender)법은 켈빈 방정식(Kelvin equation)으로부터 계산되는 원통형 공극 크기와 함께 데이터 처리에 사용하였다.

[0075] 또한, XRD[Model D5000, Siemens Aktiengesellschaft, Karlsruhe, 독일]를 이용하여 결정도를 확인하였으며, SEM[Model S-900, Hitachi Co., Ltd., 일본]을 이용하여 입자의 형태를 관찰하였다.

[0076]

[0077] 그 결과를 표 1 및 도 1 내지 도 4로 나타냈다.

[0078]

표 1

[0079] 나노구조의 티타니아 분말의 형태 및 나노구조

	소성조건	결정상	공극 형태	SSA[m ² /g]	공극부피[cm ³ /g]
실시예	450℃ 소성	아나타제	바이모달	90.1	0.28
	600℃ 소성	아나타제	바이모달	58.7	0.22
비교예	450℃ 소성	아나타제	바이모달	36.8	0.12
	600℃ 소성	아나타제/루틸	모노모달	24.1	0.10

[0080]

[0081] 표 1 및 도 1 내지 도 3에 나타낸 바와 같이, 실시예에 따라 제조된 나노구조의 티타니아 분말은 450℃의 소성 조건에서 중공극 및 거대공극으로 구성된 바이모달 공극 크기 분포를 갖고, 작은 크기의 공극의 최대 공극크기는 8nm인 것으로 나타났다(도 3). 그러므로 상기 작은 크기의 공극들은 나노결정성 티타니아 1차 입자들 사이의 틈새로부터 형성된 것이고, XRD 패턴에서 주피크의 반가폭을 통해 Scherrer 식으로 계산한 평균 티타니아 결정 크기가 12nm인 것을 고려하면 타당한 값이다.

[0082] 또한, 거대공극들의 최대 공극크기는 70nm인 것으로 나타났으며, 이러한 기공들은 열분해로 인해 분해된 폴리스티렌 비드로부터 형성된 것임을 알 수 있었다.

[0083] 아울러, 600℃에서 소성한 후에도 입자들, 즉 분말은 바이모달 공극 구조를 유지하지만, 도 1의 XRD 패턴에서 나타난 바와 같이 결정 성장으로 인하여 도 3에서 중공극의 기공크기 분포가 오른쪽으로 이동하며 공극 크기 분포가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다.

[0084] 한편, 표 1 및 도 4에 나타낸 바와 같이, 비교실시예에 따라 제조된 티타니아 분말은 450℃의 소성조건에서 실시예와 유사하게 2 내지 5nm의 분자간 공극(interparticle pores) 및 20 내지 100nm의 거대공극으로 이루어

어진 바이모달 공극이 나타났지만, 600℃의 소성조건에서 작은 크기의 공극이 사라지고, 오직 거대공극만이 존재하는 것으로 나타났다.

[0085] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명이 속하는 기술 분야의 당업자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예는 모두 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0086] 도 1은 본 발명의 실시예에 따라 450℃ 및 600℃에서 소성된 나노구조의 티타니아 분말의 XRD 패턴을 나타내는 도,

[0087] 도 2a는 본 발명의 실시예에 따라 450℃에서 소성된 나노구조의 티타니아 분말의 SEM 사진,

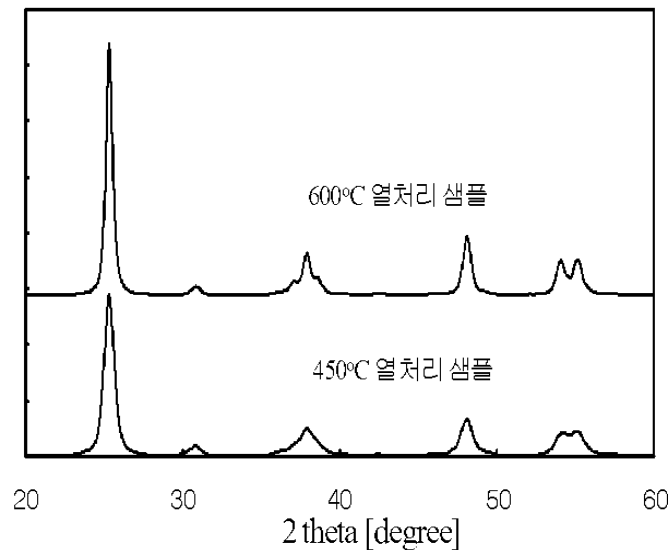
[0088] 도 2b는 본 발명의 실시예에 따라 450℃에서 소성된 나노구조의 티타니아 분말의 바이모달 공극을 나타내는 SEM 사진,

[0089] 도 3은 본 발명의 실시예에 따라 450℃ 및 600℃에서 소성된 나노구조의 티타니아 분말의 기공분포도를 나타내는 도,

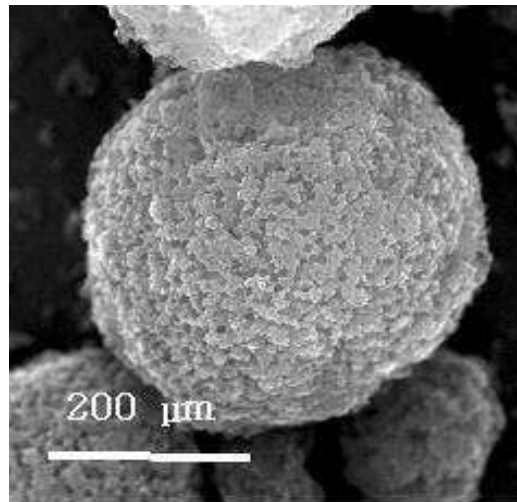
[0090] 도 4는 본 발명의 비교실시예에 따라 450℃ 및 600℃에서 소성된 나노구조의 티타니아 분말의 기공분포도를 나타내는 도이다.

도면

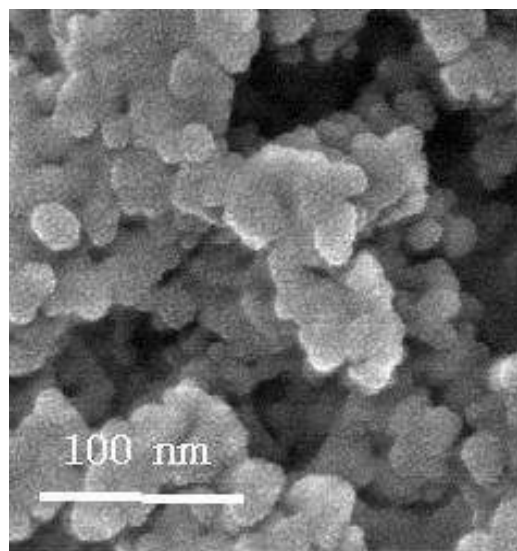
도면1



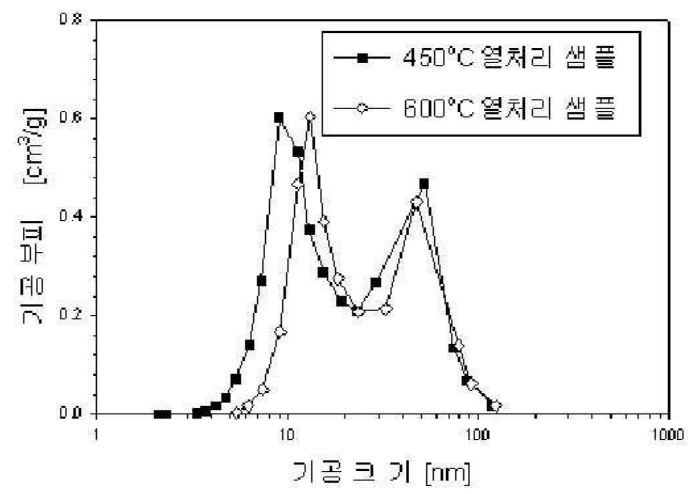
도면2a



도면2b



도면3



도면4

