(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0012603
(43) 공개일자 2020년02월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A61K 8/29 (2006.01) *A61Q 17/04* (2006.01)
C01G 23/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
A61K 8/29 (2013.01)
A61Q 17/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0088110
(22) 출원일자 2018년07월27일
심사청구일자 2018년07월27일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
이창우
경기도 화성시 동탄대로24가길 7, 109동 304호(영천동, 동탄 파크 푸르지오)
강석현
경기도 수원시 권선구 동수원로82번길 7-19, 302호(곡반정동)
(74) 대리인
특허법인 하나

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **자외선 차단제 및 그 제조방법**

(57) 요 약

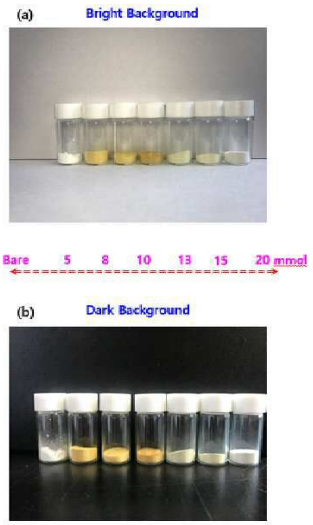
본 발명의 일 실시예는 하기 화학식 1로 표시되는 티타늄 산화물을 유효성분으로 포함하는, 자외선 차단제를 제공한다:

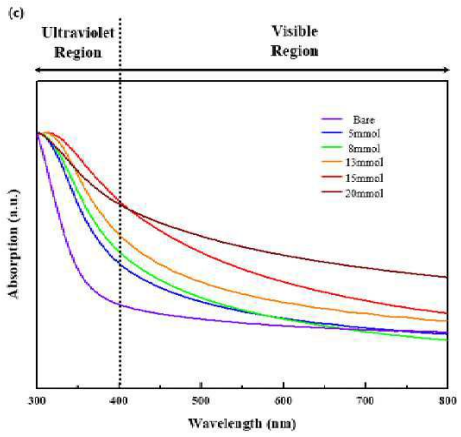
<화학식 1>

TiO_{2-x}

상기 식에서, 0<x<1이다.

대 표 도 - 도3





(52) CPC특허분류
C01G 23/04 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 티타늄 산화물을 유효성분으로 포함하는, 자외선 차단제:

<화학식 1>

TiO_{2-x}

상기 식에서, 0<x<1이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 티타늄 산화물 중 적어도 일부는 황색, 적색, 아이보리색 또는 청색 입자인, 자외선 차단제.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 자외선 차단제는 유기 자외선 차단제를 유효성분으로 더 포함하는, 자외선 차단제.

청구항 4

(a) 티타늄 전구체를 용매에 용해시킨 후 아연 분말을 첨가하여 전구체 용액을 제조하는 단계;

(b) 상기 전구체 용액을 열처리하는 단계; 및

(c) 열처리된 상기 전구체 용액에 산을 첨가하여 아연 분말을 제거하여 하기 화학식 1로 표시되는 티타늄 산화물을 수득하는 단계;를 포함하는, 자외선 차단제의 제조방법:

<화학식 1>

TiO_{2-x}

상기 식에서, 0<x<1이다.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 전구체 용액에서 티타늄 및 아연의 몰 비는 각각 1~10 : 1~20인, 자외선 차단제의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 (b) 단계의 열처리는 100~300℃에서 1~10시간 동안 수행되는, 자외선 차단제의 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 티타늄 전구체는 3가 티타늄 화합물인, 자외선 차단제의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 3가 티타늄 화합물은 $TiCl_3$, $TiBr_3$, $Ti(OH)Cl_2$, $Ti_2(SO_4)_3$, $Ti(OAc)_3$, Ti(3+) 옥실레이트, $Ti(NO_3)_3$, Ti(3+) 락테이트 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나인, 자외선 차단제의 제조방법.

청구항 9

제4항에 있어서,

상기 용매는 알코올인, 자외선 차단제의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 알코올은 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-부탄올, 아밀알콜, 사이클로헥산올 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나인, 자외선 차단제의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 자외선 차단제 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 무기 차단제의 일종인 이산화티타늄에 산소원자 공백(oxygen vacancy)을 부여하여 변색시킴으로써, 백탁 현상이 개선된 자외선 차단제에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 옥시벤존은 자외선 차단 효과가 우수하고, 변색방지제 역할을 하여 자외선 차단제로 널리 사용되었다. 그러나, 옥시벤존은 벤젠 계열의 화합물로서 장기간 피부에 노출 시 염증을 발생시킬 수 있고, 호흡기, 소화기 장애 및 불임을 유발할 수 있다는 단점이 있다.

[0003] 옥시벤존의 단점을 해결하기 위한 대체제로 사용되는 이산화티타늄은 태양광에 존재하는 자외선을 물리적으로 차단하는 역할을 하는데, 흰색 계통인 이산화티타늄의 특성 상 백탁 현상(white cast)이 발생하는 문제점이 있다.

[0004] 백탁 현상이란, 자외선 차단제를 얼굴 등의 피부에 적용하였을 때, 사용자의 피부 색과 융화되지 않는 부자연스러운 백색 막이 형성되는 현상을 의미한다. 이는 자외선 차단제에 포함된 이산화티타늄 또는 이산화아연 등의 성분이 피부에 흡수되지 않고, 외부에 막을 형성하여 빛을 산란시키기 때문에 발생한다. 이러한 백탁 현상이 과도하지 않으면 피부의 잡티를 은폐하고, 피부 색이 보다 밝아보이는 화장 효과를 나타낼 수 있다. 따라서, 백탁 현상을 제어하기 위한 기술이 다수 개발되었다.

[0005] 예를 들어, 화학적 차단제를 혼합하여 이산화티타늄과 같은 물리적 차단제의 함량을 감소시키는 기술이 개발된 바 있으나, 전술한 바와 같이 옥시벤존 등의 화학적 차단제는 인체에 해로운 단점이 있다.

[0006] 물리적 차단제가 응집되면 백탁 현상이 과도해진다는 점에 착안하여, 상기 차단제의 분산성을 개선하여 가시광선의 산란을 감소시킴으로써 백탁 현상을 제어하는 기술은 사용자의 피부에 대한 의존성이 크고, 충분한 자외선 차단 효과를 위해 상기 차단제의 함량을 높이면 효과가 감소하는 단점이 있다.

[0007] 이산화티타늄을 변색시켜 사용자의 피부 색에 따라 달리 적용할 수 있는 자외선 차단제를 제조하는 기술이 제안된 바 있으나, 종래 기술은 500℃ 및 20bar 이상의 고온, 고압 조건을 필요로 하고, 합성에 24시간 이상의 긴 시간이 소요되어 합성 효율이 매우 낮은 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 백탁 현상을 개선한 자외선 차단제를 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 친환경 물질을 첨가하여 유효성분을 변색시킴으로써 사용자의 피부 색에 따라 달리 적용

할 수 있는 자외선 차단제의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 또 다른 목적은 온화한 조건에서 빠른 속도로 용이하게 유효성분을 변색시킬 수 있는 자외선 차단제의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 측면은 하기 화학식 1로 표시되는 티타늄 산화물을 유효성분으로 포함하는, 자외선 차단제를 제공한다:

[0012] <화학식 1>

[0013] TiO_{2-x}

[0014] 상기 식에서, 0<x<1이다.

[0015] 일 실시예에 있어서, 상기 티타늄 산화물 중 적어도 일부는 황색, 적색, 아이보리색 또는 청색 입자일 수 있다.

[0016] 일 실시예에 있어서, 상기 자외선 차단제는 유기 자외선 차단제를 유효성분으로 더 포함할 수 있다.

[0017] 본 발명의 다른 일 측면은 (a) 티타늄 전구체를 용매에 용해시킨 후 아연 분말을 첨가하여 전구체 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 전구체 용액을 열처리하는 단계; 및 (c) 열처리된 상기 전구체 용액에 산을 첨가하여 아연 분말을 제거하여 하기 화학식 1로 표시되는 티타늄 산화물을 수득하는 단계;를 포함하는, 자외선 차단제의 제조방법을 제공한다:

[0018] <화학식 1>

[0019] TiO_{2-x}

[0020] 상기 식에서, 0<x<1이다.

[0021] 일 실시예에 있어서, 상기 전구체 용액에서 티타늄 및 아연의 몰 비는 각각 1~10 : 1~20일 수 있다.

[0022] 일 실시예에 있어서, 상기 (b) 단계의 열처리는 100~300℃에서 1~10시간 동안 수행될 수 있다.

[0023] 일 실시예에 있어서, 상기 티타늄 전구체는 3가 티타늄 화합물일 수 있다.

[0024] 일 실시예에 있어서, 상기 3가 티타늄 화합물은 $TiCl_3$, $TiBr_3$, $Ti(OH)Cl_2$, $Ti_2(SO_4)_3$, $Ti(OAc)_3$, Ti(3+) 옥실레이트, $Ti(NO_3)_3$, Ti(3+) 락테이트 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

[0025] 일 실시예에 있어서, 상기 용매는 알코올일 수 있다.

[0026] 일 실시예에 있어서, 상기 알코올은 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-부탄올, 아밀알콜, 사이클로헥산올 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

발명의 효과

[0027] 본 발명의 일 측면에 따르면, 백탁 현상이 개선된 자외선 차단제를 제공할 수 있다.

[0028] 본 발명의 다른 일 측면에 따르면, 유효성분을 변색시켜 사용자의 피부 색에 부합하도록 적용할 수 있는 자외선 차단제의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0029] 본 발명의 또 다른 일 측면에 따르면, 온화한 조건에서 빠른 속도로 용이하게 유효성분을 변색시킬 수 있는 자외선 차단제의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0030] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 티타늄 산화물 입자에 대한 XRD(X-ray diffraction) 분석결과(a), HR-라만 스펙트럼(b), XPS(X-ray photoelectron spectroscopy, X선 광전자 분광법) 분석결과((c), (d))이다.

도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 티타늄 산화물 입자에 대한 FE-TEM, 선택영역 전자회절패턴(selected area electron diffraction, SAED), 에너지분산형 분광분석(energy dispersive spectrometry, EDS)결과이다.

도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 티타늄 산화물 입자를 밝은 배경(a) 및 어두운 배경(b)에서 촬영한 이미지와, UV-vis 분광기(Ultraviolet-visible spectroscopy)로 분석한 결과(c)를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0033] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.

[0034] 본 발명의 일 측면에 따른 자외선 차단제는, 하기 화학식 1로 표시되는 티타늄 산화물을 유효성분으로 포함할 수 있다.

[0035] <화학식 1>

[0036] TiO_{2-x}

[0037] 상기 식에서, 0<x<1일 수 있다.

[0038] 티타늄 산화물은 상온에서 일반적으로 루타일(rutile)형, 아나타제(anatase)형 및 브루카이트(brookite)형의 세 가지 구조를 갖는다. 특히, 천연적으로 존재하거나 상업적으로 제조한 이산화티타늄은 루타일형이 대다수이다. 이는 루타일형이 보다 안정하기 때문으로, 아나타제형 또는 브루카이트형 또한 가열하면 루타일형으로 변환된다.

[0039] 공업적으로 사용되는 이산화티타늄은 대다수가 루타일형 또는 아나타제형이다. 이들은 Ti^{4+} 이온 주위에 6개의 O^{2-} 이온이 결합된 팔면체를 단위 구조로 갖는데, 상기 팔면체의 뒤틀림 및 반복 구조의 차이로 인해 특성의 차이를 보인다.

[0040] 루타일형은 O^{2-} 이온이 불규칙한 사방정계(orthorhombic system) 구조로 배치된 형태로 표현되고, 아나타제형은 대칭성이 부족하여 더욱 불규칙한 구조로 표현된다. Ti^{4+} 이온 간의 거리는 루타일형이 아나타제형에 비하여 가까우나, Ti^{4+} 이온 및 O^{2-} 이온 간의 거리는 아나타제형이 더 가깝다. 루타일형은 각 팔면체가 10개의 다른 팔면체와 접하나, 아나타제형은 8개의 다른 팔면체와 접하고 있다. 전술한 구조 상의 차이로 인해 루타일형 및 아나타제형의 밀도 및 에너지 갭 차이가 발생한다.

[0041] 티타늄 산화물의 다른 특성으로는 높은 굴절율이 있다. 루타일형의 굴절율은 약 2.61 내지 2.90이고, 아나타제형의 굴절율은 약 2.49 내지 2.55로, 얇은 막을 이루었을 때 빛을 반사할 수 있다.

[0042] 또한, 티타늄 산화물은 에너지 갭이 약 3.0eV로, 반도체의 특성을 나타낼 수 있다. 루타일형의 에너지 갭은 3.0eV이고, 아나타제형의 에너지 갭은 3.2eV로써 태양광의 근자외선을 흡수할 수 있고, 이러한 특성을 활용하여 광 촉매 또는 자외선 차단제로 사용할 수 있다.

[0043] 산소원자 공백(oxygen vacancy)이란, 금속 산화물과 같은 세라믹에서 일부 음이온 자리에 공백 영역이 발생한 것으로, 그 결과, 격자(lattice)의 단위 셀(unit cell) 구조가 변화하여 그 물리화학적 특성이 상이해질 수 있다. 이러한 산소원자 공백을 부여함으로써 금속 산화물의 에너지 갭을 변화시켜 전도성, 광 촉매 활성 및 색상 등을 제어할 수 있다.

[0044] 본 발명의 자외선 차단제에 포함되는 상기 화학식 1로 표시되는 티타늄 산화물은, 산소원자 공백을 포함하여 종래의 이산화티타늄에 비해 자외선 차단 효과가 우수하고, 자외선 차단제에 색상을 부여하여 과도한 백탁 현상을

방지할 수 있다.

[0045] 상기 티타늄 산화물 중 적어도 일부는 황색, 적색, 아이보리색 또는 청색 입자일 수 있다. 백색 입자만으로 이루어진 종래의 이산화티타늄과 달리, 황색, 적색, 아이보리색 또는 청색 입자를 더 포함하여 상기 자외선 차단제에 다양한 색상을 부여할 수 있다. 특히, 상기 백색, 황색, 적색, 아이보리색 및 청색의 입자를 미리 정해진 비율로 적절히 조합하여 사용자의 피부 색에 맞는 자외선 차단제를 제공할 수 있고, 상기 자외선 차단제는 사용자의 피부의 잡티를 은폐하고, 피부 톤을 보정하는 미용 효과를 가질 수 있다.

[0046] 상기 자외선 차단제는 상기 티타늄 산화물 외에도, 유기 자외선 차단제, 알코올, 오일, 정제수, 점증제 및 유화제 등의 첨가제를 더 포함할 수 있다. 무기 자외선 차단제인 상기 티타늄 산화물 외에도 유기 자외선 차단제를 유효성분으로 더 포함함으로써, 백탁 현상의 정도를 제어할 수 있다. 또한, 각종 첨가제로 상기 티타늄 산화물의 분산성을 향상시켜 백탁 현상의 정도를 제어하고, 자외선 차단제의 저장안정성을 향상시킬 수 있다.

[0047] 상기 유기 자외선 차단제는, 예를 들어, 파라아미노안식향산, 파라아미노안식향산글리세릴, 옥시벤존, 옥티노세이트, 옥시메톡시신나메이트, 에틸헥실메톡시신나메이트, 옥토크릴렌, 아보벤존, 부틸메톡시디벤조일메탄 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0048] 본 발명의 다른 일 측면에 따른 자외선 차단제의 제조방법은, (a) 티타늄 전구체를 용매에 용해시킨 후 아연 분말을 첨가하여 전구체 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 전구체 용액을 열처리하는 단계; 및 (c) 열처리된 상기 전구체 용액에 산을 첨가하여 아연 분말을 제거하여 하기 화학식 1로 표시되는 티타늄 산화물을 수득하는 단계;를 포함할 수 있다:

[0049] <화학식 1>

[0050] TiO_{2-x}

[0051] 상기 식에서, 0<x<1일 수 있다. x가 0 이하이면 종래의 이산화티타늄과 동일하고, 1 이상이면 상기 티타늄 산화물의 자외선 차단 효과가 저하될 수 있다.

[0052] 상기 (a) 및 (b) 단계에서는, 티타늄 전구체를 용매에 용해시킨 후 아연 분말을 첨가하여 전구체 용액을 제조하고, 상기 전구체 용액을 100~300℃, 바람직하게는, 150~250℃에서 1~10시간 동안 열처리하여 산소원자 공백을 포함하는 티타늄 산화물을 제조할 수 있다.

[0053] 상기 전구체 용액에서 티타늄 및 아연의 몰 비는 각각 1~10 : 1~20일 수 있다. 상기 몰 비를 제어함으로써 제조된 티타늄 산화물 입자의 색상을 조절할 수 있다.

[0054] 상기 티타늄 전구체는 3가 티타늄 화합물, 즉, 3가 티타늄(Ti^{3+})을 함유하는 임의의 화합물일 수 있고, 상기 3가 티타늄 화합물은 용매에 용해되어 Ti^{3+} 이온을 용액에 방출할 수 있는 임의의 화합물일 수 있다.

[0055] 상기 3가 티타늄 화합물은, 예를 들어, $TiCl_3$, $TiBr_3$, $Ti(OH)Cl_2$, $Ti_2(SO_4)_3$, $Ti(OAc)_3$, Ti(3+) 옥실레이트, $Ti(NO_3)_3$, Ti(3+) 락테이트 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는, $TiCl_3$ 또는 $TiBr_3$일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0056] 상기 용매는 알코올일 수 있고, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-부탄올, 아밀알콜, 사이클로헥산올 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있으며, 바람직하게는, 이소프로판올일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0057] 종래 용매열합성에 의해 임의의 티타늄 전구체로부터 합성된 아나타제형 티타늄 산화물, 예를 들어, 이산화티타늄은 밴드갭이 높아 백색 입자만으로 구성되어 자외선 차단제 사용자의 피부 색과 융화되지 않는 백탁 현상이 발생하는 문제가 있다. 이에 대해, 상기 (a) 단계에서 상기 티타늄 전구체와 함께 사용된 아연 분말은 후속되는 상기 (b) 단계에서 합성된 이산화티타늄에 산소원자 공백을 부여하여 이산화티타늄의 구조 중 일부 또는 전부를 루타일형으로 전환함으로써 색상이 변화된 티타늄 산화물을 제공할 수 있다.

[0058] 일반적으로, 3가 티타늄 화합물에서 방출된 Ti^{3+}는 용매열합성 시 4가 티타늄(Ti^{4+})으로 전환, 즉, 산화되어 아나타제형 이산화티타늄이 생성되며, 여기서 하기 식에 따른 Ti^{3+}의 표준환원전위는 -0.56V이다.

[0059] <식>

[0060] $Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$

[0061] 이에 대해, 상기 (a) 단계에서 상기 티타늄 전구체와 함께 표준환원전위가 -0.56V 미만인 아연 분말을 사용하여 상기 (b) 단계에서 용매열합성 시 Ti^{3+}의 완전 산화를 방지함으로써 산소원자 공백을 부여할 수 있다. 산소원자 공백이 부여된 이산화티타늄은 그 구조 중 일부 또는 전부가 아나타제형에서 루타일형으로 전환된 것일 수 있다.

[0062] 또한, 산소원자 공백이 부여된 티타늄 산화물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0063] <화학식 1>

[0064] TiO_{2-x}

[0065] 상기 식에서, 0<x<1이다.

[0066] 종래 기술에 따라 티타늄 산화물 입자에 색상을 부여하기 위해 티타늄 산화물 내부의 산소원자를 다른 원자로 치환하거나, 티타늄 산화물을 이루는 격자 구조 내에 다른 원자를 도핑하기 위해서는 약 500℃ 이상의 고온 및 약 20bar 이상의 고압 조건이 필요하고, 합성에 하루 이상의 시간이 소요되어 합성 효율이 매우 낮은 문제가 있다.

[0067] 이에 대해, 상기 (b) 단계에서는, 상기 현탁액을 종래에 비해 온화한 조건(mild condition)하에서, 예를 들어, 100~300℃에서 1~10시간 동안 열처리하는 것만으로도 티타늄 산화물에 산소원자 공백(oxygen vacancy)을 부여할 수 있고, 이에 따라 다른 원자가 치환, 도핑시키는 방법에 비해 간이하게 티타늄 산화물 입자에 색상을 부여할 수 있다.

[0068] 상기 (c) 단계에서는, 상기 현탁액에 산을 첨가하여 상기 아연 분말을 제거할 수 있다. 상기 (a) 단계에서 사용된 아연 분말은 산화 경향이 크기 때문에 산에 용해되어 쉽게 제거될 수 있다. 상기 산은 염산, 황산, 인산, 질산 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는, 염산일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 산은 농축된 형태로 소량 사용될 수 있고, 일정 농도의 수용액으로 희석되어 사용될 수도 있다.

[0069] 상기 (a) 단계에서 상기 현탁액에 첨가된 상기 아연 분말은, 상기 (b) 단계에서 Ti^{3+}의 완전 산화를 저해하는 억제제로 작용한 다음, 상기 (c) 단계에서 모두 제거되므로 최종적으로 얻어진 티타늄 산화물에서 상기 아연 분말은 더 이상 존재하지 않는다.

[0070] 이하, 본 발명의 실시예에 관하여 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이하의 실험 결과는 상기 실시예 중 대표적인 실험 결과만을 기재한 것이며, 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 아래에서 명시적으로 제시하지 않은 본 발명의 여러 구현예의 각각의 효과는 해당 부분에서 구체적으로 기재하도록 한다.

[0071] 이하의 실험 결과는 본 발명의 일 실시예에 의한 아연 분말을 사용한 용매열 합성법으로 제조된 산소결핍 티타늄 산화물을 기존의 제조방법으로 제조한 이산화티타늄과 비교분석한 결과이다.

[0072] 실시예 1

[0073] 티타늄(Ti^{3+})을 3mmol 포함하는 15~20% 농도의 염화티타늄 수용액 2ml 및 이소프로필알코올 60ml를 혼합한 후 아연 분말 5mmol을 첨가하고 30분간 교반하여 전구체 용액을 제조하였다. 상기 전구체 용액을 테프론 코팅된 스테인리스 스틸 오토클레이브에 투입하고 180℃에서 6시간 동안 열처리한 다음 상온으로 냉각시켰다. 냉각된 생성물을 정제수로 3회 세척한 후 4M 농도의 염산 수용액 100ml를 이용하여 첨가된 아연 분말을 제거하였고, 60℃에서 1일간 건조시켜 산소결핍 TiO_{2-x} 입자를 제조하였다.

[0074] 실시예 2

[0075] 첨가한 아연 분말의 함량이 8mmol인 것을 제외하면, 실시예 1과 동일한 방법으로 TiO_{2-x} 입자를 제조하였다.

[0076] 실시예 3

[0077] 첨가한 아연 분말의 함량이 10mmol인 것을 제외하면, 실시예 1과 동일한 방법으로 TiO_{2-x} 입자를 제조하였다.

[0078] 실시예 4

[0079] 첨가한 아연 분말의 함량이 13mmol인 것을 제외하면, 실시예 1과 동일한 방법으로 TiO_{2-x} 입자를 제조하였다.

[0080] 실시예 5

[0081] 첨가한 아연 분말의 함량이 15mmol인 것을 제외하면, 실시예 1과 동일한 방법으로 TiO_{2-x} 입자를 제조하였다.

[0082] 실시예 6

[0083] 첨가한 아연 분말의 함량이 20mmol인 것을 제외하면, 실시예 1과 동일한 방법으로 TiO_{2-x} 입자를 제조하였다.

[0084] 비교예

[0085] 티타늄(Ti^{3+})을 3mmol 포함하는 15~20% 농도의 염화티타늄 수용액 2ml 및 이소프로필알코올 60ml를 30분간 교반하여 전구체 용액을 제조하였다. 상기 전구체 용액을 테프론 코팅된 스테인리스 스틸 오토클레이브에 투입하고 180℃에서 6시간 동안 열처리한 다음 상온으로 냉각시켰다. 냉각된 생성물을 3회 세척한 후 60℃에서 1일간 건조시켜 백색의 아나타제형 TiO_2 입자를 제조하였다.

[0086] 실험예 1: 구조 분석

[0087] 도 1은 TiO_{2-x} 및 TiO_2에 대한 XRD(X-ray diffraction) 분석결과(a), HR-라만 스펙트럼(b), XPS(X-ray photoelectron spectroscopy, X선 광전자 분광법) 분석결과((c), (d))를 나타낸다.

[0088] 도 1(a)를 참고하면, TiO_2의 모든 피크는 아나타제형(JCPDS No. 21-1272)에 상응하고, TiO_{2-x}의 모든 피크는 루타일형(JCPDS No. 04-0551)에 상응한다. 열처리(용매열합성) 시 첨가된 아연 분말은 백색의 아나타제형 입자를 청색의 루타일형 입자로 전환시킨다. 아연은 용매열합성 후 염산 용액에 의해 세척, 제거되었기 때문에 아연에 대한 피크는 관찰되지 않았다.

[0089] 도 1(b)를 참고하면, TiO_2 입자의 경우 143cm^{-1}, 396cm^{-1}, 516cm^{-1} 및 640cm^{-1}의 파수에서 4개의 피크가 나타난다. 루타일형 TiO_2 및 TiO_{2-x}의 경우에도 143cm^{-1}, 230cm^{-1}, 440cm^{-1} 및 610cm^{-1}의 파수에서 4개의 피크가 나타나, 양 입자 모두 루타일형 TiO_2의 전형적인 결합을 가짐을 알 수 있다. 다만, TiO_{2-x}의 피크 강도는 루타일형 TiO_2에 비해 낮다.

[0090] Ti^{3+} 및/또는 산소원자 공백은 격자 왜곡(lattice distortion)을 유발하는 것으로 알려져 있으며, 피크 강도의 감소는 산소원자의 제거에 의해 결합이 저해되었음을 의미한다. 따라서, XPS 분석을 통해 TiO_{2-x} 및 TiO_2의 표면산화 상태를 확인할 필요가 있다.

[0091] 도 1(c)를 참고하면, TiO_2 입자의 Ti 2p 피크는 464.91eV 및 459.37eV에서 Ti^{4+}로 관찰되지만, TiO_{2-x} 입자의 Ti 2p 피크는 458eV 및 463.54eV에서 Ti^{4+} 또는 Ti^{3+}로 관찰되어, TiO_{2-x} 입자의 Ti 2p 피크가 TiO_2 입자에 비해 낮은 결합에너지로 이동하였고, 이는 TiO_{2-x} 입자가 TiO_2 입자에 비해 상대적으로 낮은 Ti 산화상태를 가짐을 의미한다.

[0092] 도 1(d)를 참고하면, TiO_{2-x} 입자의 O 1s 피크는 낮은 결합에너지로 이동하고, 약 530eV 부근에서 다소 비대칭적인 형태를 보이는데, 이는 산소원자 공백의 증가에 따른 것이다. 또한, 이러한 비대칭점은 TiO_2 입자의 피크보다 높은 곳에서 관찰되며, 이는 산소원자 공백의 농도가 더 높음을 의미한다.

[0093] 따라서, TiO_{2-x} 입자의 청색은 아연 분말의 존재에 의한 것이 아니라, TiO_{2-x} 입자 중 Ti^{3+} 및/또는 산소원자 공백의 존재에 의한 것이다.

[0094] 실험예 2: 모폴로지 분석

[0095] 도 2는 TiO_{2-x} 입자((a) 내지 (e)) 및 TiO_2 입자((f) 내지 (j))에 대한 FE-TEM, 선택영역 전자회절패턴(selected

area electron diffraction, SAED), 에너지분산형 분광분석(energy dispersive spectrometry, EDS) 결과를 나타낸다.

[0096] 도 2(a) 및 2(f)를 참고하면, TiO_{2-x} 입자 및 TiO_2 입자 모두 약 30nm의 균일한 크기를 가지는 구형이다. 또한, 도 2(b) 내지 2(d), 및 2(g) 내지 2(i)를 참고하면, 양 입자에 Ti 및 O가 존재하고 아연은 존재하지 않으며, TiO_{2-x} 입자에서 O의 피크 강도 및 함량이 TiO_2 입자에 비해 낮게 나타나 TiO_{2-x} 입자에 산소원자 공백이 존재함을 알 수 있다.

[0097] 도 2(e)를 참고하면, 실시예 1에 따라 제조된 TiO_{2-x} 입자의 Ti 및 O 원자의 함량비는 각각 1 : 1.567로, 실시예 1에 따라 제조된 입자는 x가 0.433인 $TiO_{1.567}$임을 확인할 수 있다.

[0098] 도 2(j)를 참고하면, 비교예에 따라 제조된 TiO_2 입자의 Ti 및 O 원자의 함량비는 각각 1 : 2.095로, 비교예에 따라 제조된 입자는 정밀분석 결과 $TiO_{2.095}$임을 확인할 수 있다.

[0099] 따라서, 실시예 1에 따라 제조된 TiO_{2-x} 입자에 산소원자 공백이 존재하고, 이로부터 색상의 변화가 나타남을 알 수 있다.

[0100] 실험예 3: UV-vis 분석

[0101] 도 3은 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예에 따라 제조된 티타늄 산화물 입자를 밝은 배경(a) 및 어두운 배경(b)에서 촬영한 이미지와, 실시예 1, 2, 4 내지 6 및 비교예에 따라 제조된 티타늄 산화물 입자를 UV-vis 분광기(Ultraviolet-visible spectroscopy)로 분석한 결과(c)를 도시한 것이다.

[0102] 도 3의 (a) 및 (b)를 참고하면, 좌측 끝에 위치한 비교예의 TiO_2 입자는 흰색임을 확인할 수 있고, 첨가된 아연 분말의 함량이 5, 8 및 10mmol인 실시예 1, 2 및 3의 TiO_{2-x} 입자를 참고하면, 상기 아연 분말의 함량이 증가할수록 연한 황색 계통의 색상으로부터 황적색 계통의 색상으로 변화함을 확인할 수 있다.

[0103] 첨가된 아연 분말의 함량이 13, 15mmol인 실시예 4 및 5의 TiO_{2-x} 입자는 아이보리색 계통, 20mmol인 실시예 6의 TiO_{2-x} 입자는 청색 계통의 색상을 나타내고, 상기 아연 분말의 함량이 높을수록 청색에 가까운 색상을 나타냄을 확인할 수 있다.

[0104] 따라서, 아연 분말의 첨가량을 변화시켜 황색, 적색, 아이보리색 또는 청색을 띄는 TiO_{2-x} 입자를 제조할 수 있음을 알 수 있다.

[0105] 도 3의 (c)를 참고하면, 실시예1, 2, 4 내지 6에 따라 제조된 TiO_{2-x} 입자는 비교예에 따라 제조된 TiO_2 입자에 비해 자외선 영역에서 더 많은 빛을 흡수할 수 있어 보다 우수한 자외선 차단 효과를 가짐을 확인할 수 있다.

[0106] 또한, 첨가된 아연 분말의 함량이 증가함에 따라 자외선 흡수량 또한 증가하는 추세를 보이나, 상기 아연 분말의 함량이 15mmol를 초과하면 자외선 흡수량이 감소함을 확인할 수 있다.

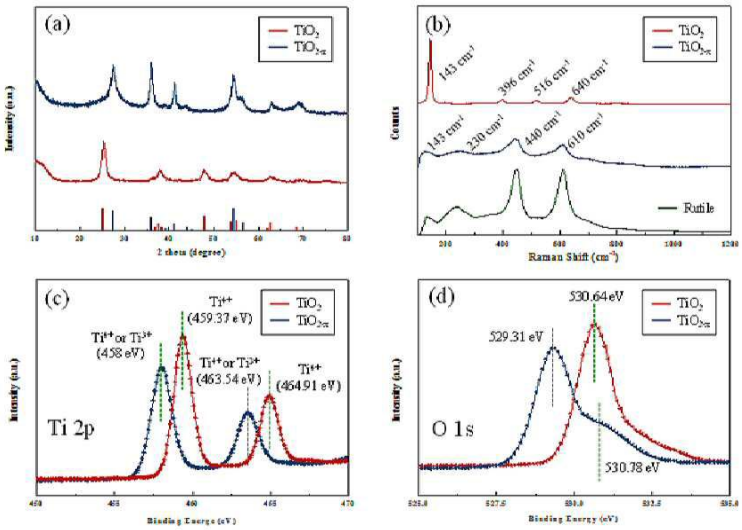
[0107] 상기 결과를 참고하면, 종래의 이산화티타늄을 사용하는 자외선 차단제에 비해 산소원자 공백이 부여된 TiO_{2-x} 입자를 사용한 자외선 차단제의 효율이 보다 우수함을 예상할 수 있다.

[0108] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

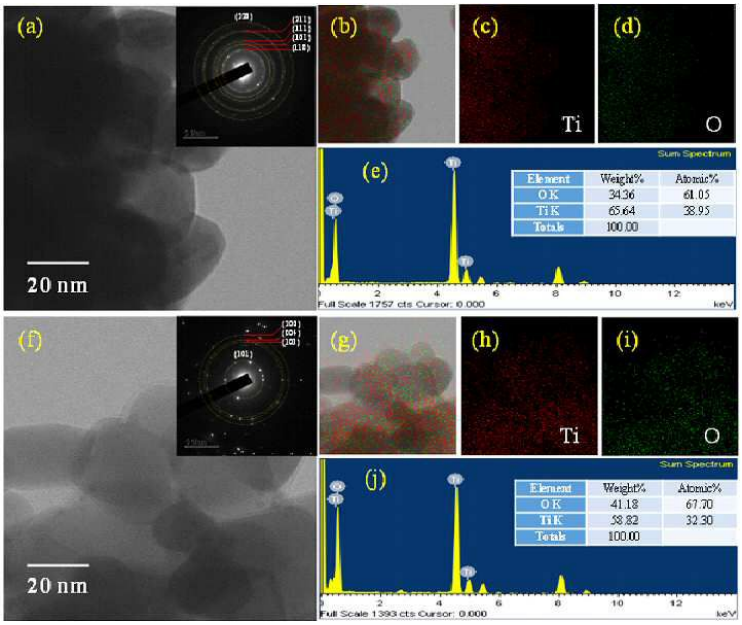
[0109] 본 발명의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

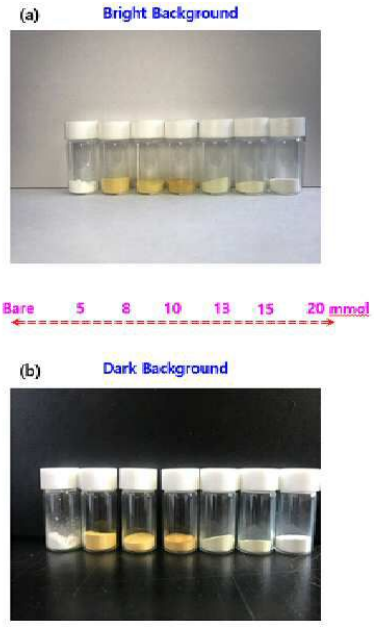
도면1

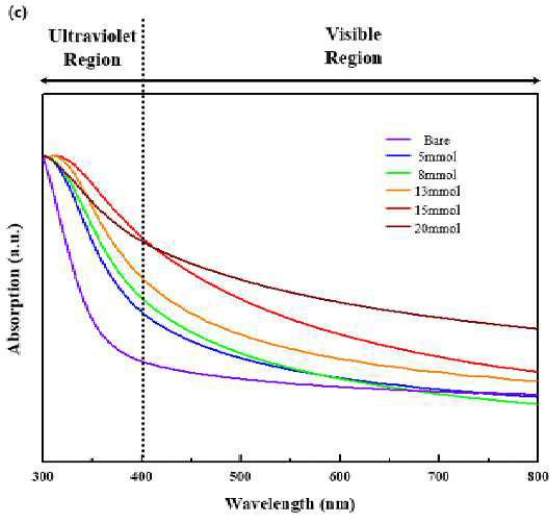

(a)
TiO2
TiO2-x
(b)
143 cm-1
396 cm-1
516 cm-1
640 cm-1
143 cm-1
230 cm-1
440 cm-1
610 cm-1
Rutile
Raman Shift (cm-1)
(c)
Ti3+
(459.37 eV)
Ti4+ or Ti3+
(458 eV)
Ti4+ or Ti3+
(463.54 eV)
Ti4+
(464.91 eV)
Ti 2p
(d)
530.64 eV
529.31 eV
O 1s
530.78 eV

도면2


(a)
20 nm
(b)
(c)
Ti
(d)
O
(e)
Sum Spectrum
Element Weight% Atomic%
O K 34.36 61.05
Ti K 65.64 38.95
Totals 100.00
(f)
20 nm
(g)
(h)
Ti
(i)
O
(j)
Sum Spectrum
Element Weight% Atomic%
O K 41.18 67.70
Ti K 58.82 32.30
Totals 100.00

도면3


(a)
Bright Background
Bare
5
8
10
13
15
20 mmol
(b)
Dark Background


(c)
Ultraviolet Region
Visible Region
Bare
5mmol
8mmol
13mmol
15mmol
20mmol
Absorption (a.u.)
300
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)