



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년07월16일  
(11) 등록번호 10-1419908  
(24) 등록일자 2014년07월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C01G 23/04 (2006.01) C01G 23/02 (2006.01)  
B82B 1/00 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2013-0063035  
(22) 출원일자 2013년05월31일  
심사청구일자 2013년05월31일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020110099131 A\*  
JP10324505 A  
KR101341134 B1  
ELECTROCHIMICA ACTA, Vol.62, pp.408-415  
(2012)  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
충남대학교산학협력단  
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)  
(72) 발명자  
이영석  
대전광역시 유성구 문화원로46번길 4, 401호  
김예슬  
경상북도 경주시 황성로 66 청우아파트 301동  
1307호  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
이동희

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 장기완

(54) 발명의 명칭 고결정성 이불소산화티탄 및 그 제조방법

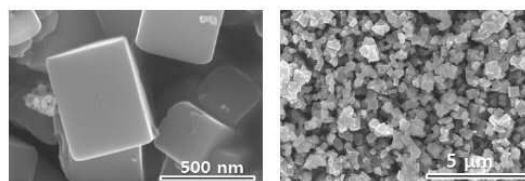
(57) 요약

고결정성 이불소산화티탄 및 그 제조방법이 개시된다.

본 발명에 의한 고결정성 이불소산화티탄의 제조방법은, (1) 알코올과 이산화티탄 전구체를 혼합하여 이산화티탄 전구체 용액을 제조하는 제1단계; (2) 상기 제1단계를 통하여 얻어진 용액에 산을 가하여 pH를 조절하는 제2단계; (3) 상기 제2단계를 통하여 얻어진 혼합물 용액을 겔화시키는 제3단계; 및 (4) 상기 제3단계를 통하여 얻어진 물질을 반응기에 안착시키고, 상기 반응기에 삼불화질소를 주입하여 상기 물질과 반응시킴으로서 이불소산화티탄을 제조하는 제4단계를 포함하여 이루어진다.

본 발명에 의한 경우, 단순한 공정에 의하면서도 나노크기의 균일한 형태를 갖는 고결정성 이불소산화티탄을 얻을 수 있게 된다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

**조세호**

대전광역시 유성구 문화원로 106 유성캠퍼스타워  
611호

**정민정**

대전 유성구 유성대로821번길 24-10, 305호 (장대  
동, 마당빌라)

**김진훈**

대전 유성구 궁동로18번길 63, 404호 (궁동)

**김민일**

경북 구미시 구미중앙로3길 12-15, (원평동)

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

- (1) 알코올과 이산화티탄 전구체를 혼합하여 이산화티탄 전구체 용액을 제조하는 제1단계;
- (2) 상기 제1단계를 통하여 얻어진 용액에 산을 가하여 pH를 조절하는 제2단계;
- (3) 상기 제2단계를 통하여 얻어진 혼합물 용액을 겔화시키는 제3단계; 및
- (4) 상기 제3단계를 통하여 얻어진 물질을 반응기에 안착시키고, 상기 반응기에 삼불화질소를 주입하여 상기 물질과 반응시킴으로서 이불소산화티탄을 제조하는 제4단계를 포함하여 이루어지는 고결정성 이불소산화티탄의 제조방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1단계에서 혼합되는 알코올과 이산화티탄 전구체의 혼합비율은, 상기 알코올 100 중량부를 기준으로 상기 이산화티탄 전구체 5 내지 50 중량부인 것을 특징으로 하는 고결정성 이불소산화티탄의 제조방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제2단계에서 산을 가하여 조절한 후의 pH는 5보다 작은 것을 특징으로 하는 고결정성 이불소산화티탄의 제조방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제3단계의 겔화시키는 과정은 30 내지 100℃의 온도범위에서 1 내지 30시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 고결정성 이불소산화티탄의 제조방법.

### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제4단계에서 이루어지는 반응은, 500 내지 800℃의 온도범위에서 1 내지 10시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 고결정성 이불소산화티탄의 제조방법.

### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제4단계에서 이루어지는 반응은, 반응기 내 삼불화질소의 압력이 0.1 내지 1 bar의 범위에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 고결정성 이불소산화티탄의 제조방법.

### 청구항 7

삭제

## 명세서

### 기술분야

- [0001] 본 발명은 고결정성 이불소산화티탄 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 나노 크기의 균일한 형태를 갖는 고결정성 이불소산화티탄 및 그 제조방법에 관한 것이다.

### 배경기술

- [0002] 이산화티탄은 산업적인 응용이 다양한 금속 산화물의 하나로서, 제지, 제약, 광촉매, 태양전지 등의 다양한 분야에서 광범위하게 이용되고 있다.
- [0003] 이산화티탄은 다양한 결정성 형태를 갖는데, 아나타아제, 루타일 및 블루카이트 형태 등이 존재한다. 이산화티탄은 결정구조에 따라 굴절률, 화학반응성 및 전자선 조사에 대한 거동 등과 같은 특성이 다르게 나타난다. 즉, 이산화티탄은 결정상, 형태(morphology) 및 입자의 크기에 따라 화학적, 물리적, 기계적, 전기적, 자기적 및 광학적 특성이 다르게 된다.
- [0004] 이불소산화티탄( $\text{TiOF}_2$ )은 전기화학적 특성, 물리적 특성 및 전자기적 특성이 뛰어나고, 안전성이 우수하기 때문에 다양한 분야에서 응용이 기대되고 있으며, 특히 염료감응형 태양전지, 광전지 등의 분야에 그 응용이 기대되고 있다.
- [0005] 현재 알려진 이불소산화티탄의 제조방법으로는 수열합성법, 침전법 등이 있으나, 상기 방법들은 공정이 복잡하고, 반응시간이 길며, 고결정성의 이불소산화티탄을 얻기가 어렵다는 문제점을 가지고 있다.
- [0006] 따라서 공정이 단순하면서도 나노크기의 균일한 형태를 갖는 고결정성의 이불소산화티탄을 제조하는 기술이 절실히 요구되고 있다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

- [0007] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서 나노크기의 균일한 형태를 갖는 고결정성 이불소산화티탄을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0008] 본 발명의 다른 목적은 단순한 공정에 의하여 나노크기의 균일한 형태를 갖는 고결정성 이불소산화티탄을 제조하는 방법을 제공하는 것이 있다.

#### 과제의 해결 수단

- [0009] 상술한 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 고결정성 이불소산화티탄의 제조방법을 제공하는데, 본 발명의 일례에 의한 고결정성 이불소산화티탄의 제조방법은,
- [0010] (1) 알코올과 이산화티탄 전구체를 혼합하여 이산화티탄 전구체 용액을 제조하는 제1단계;
- [0011] (2) 상기 제1단계를 통하여 얻어진 용액에 산을 가하여 pH를 조절하는 제2단계;
- [0012] (3) 상기 제2단계를 통하여 얻어진 혼합물 용액을 겔화시키는 제3단계; 및
- [0013] (4) 상기 제3단계를 통하여 얻어진 물질을 반응기에 안착시키고, 상기 반응기에 삼불화질소를 주입하여 상기 물질과 반응시킴으로서 이불소산화티탄을 제조하는 제4단계를 포함하여 이루어진다.
- [0014] 상기 제1단계에서 혼합되는 알코올과 이산화티탄 전구체의 혼합비율은, 상기 알코올 100 중량부를 기준으로 상기 이산화티탄 전구체 5 내지 50 중량부인 것이 바람직하다.

- [0015] 상기 제2단계에서 산을 가하여 조절한 후의 pH는 5보다 작은 것이 바람직하다.
- [0016] 상기 제3단계의 겔화시키는 과정은 30 내지 100℃의 온도범위에서 1 내지 30시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0017] 상기 제4단계에서 이루어지는 반응은, 500 내지 800℃의 온도범위에서 1 내지 10시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0018] 상기 제4단계에서 이루어지는 반응은, 반응기 내 삼불화질소( $\text{NF}_3$ )의 압력이 0.1 내지 1 bar의 범위에서 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0019] 또한 본 발명은 상술한 제조방법에 의하여 제조되는 고결정성 이불소산화티탄을 제공한다.

### 발명의 효과

- [0020] 상술한 본 발명에 의할 경우, 단순한 공정에 의하면서도 나노크기의 균일한 형태를 갖는 고결정성 이불소산화티탄을 얻을 수 있게 된다.

### 도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예의 XRD 데이터이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예의 SEM 이미지이다.
- 도 3은 본 발명의 비교예의 SEM 이미지이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0023] 먼저, 본 발명은 고결정성 이불소산화티탄의 제조방법을 제공하는데, 본 발명의 일례에 의한 고결정성 이불소산화티탄의 제조방법은,
- [0024] (1) 알코올과 이산화티탄 전구체를 혼합하여 이산화티탄 전구체 용액을 제조하는 제1단계;
- [0025] (2) 상기 제1단계를 통하여 얻어진 용액에 산을 가하여 pH를 조절하는 제2단계;
- [0026] (3) 상기 제2단계를 통하여 얻어진 혼합물 용액을 겔화시키는 제3단계; 및
- [0027] (4) 상기 제3단계를 통하여 얻어진 물질을 반응기에 안착시키고, 상기 반응기에 삼불화질소를 주입하여 상기 물질과 반응시킴으로써 이불소산화티탄을 제조하는 제4단계를 포함하여 이루어진다.
- [0028] 상기 제1단계에서 이산화티탄 전구체와 혼합되는 알코올은 통상의 졸-겔법에서 사용되는 모든 알코올을 사용할 수 있다. 예를 들어, 메틸알코올, 에틸알코올, 이소프로필알코올, 부틸알코올, 벤질알코올, 이소아밀알코올, 이소부틸알코올 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0029] 또한 상기 제1단계에서 알코올과 혼합되는 이산화티탄 전구체는 티타늄을 포함하는 모든 화합물을 사용할 수 있다. 예를 들어, 티타늄 에톡사이드, 티타늄 이소프로폭사이드, 티타늄 프로폭사이드, 티타늄 부톡사이드, 티타늄 테트라에톡사이드, 티타늄 테트라이소프로폭사이드, 티타늄 테트라부톡사이드, 티타늄 클로라이드, 티타늄 다이클로라이드, 티타늄 트리클로라이드, 티타늄 테트라클로라이드, 티타늄 브로마이드, 티타늄 셀파이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0030] 상기 제1단계에서 혼합되는 알코올과 티타늄 전구체의 혼합비율은 알코올 100 중량부를 기준으로 이산화티탄 전구체 5 내지 50 중량부인 것이 바람직하다. 이산화티탄 전구체는 알코올 및 이후의 과정에서 첨가되는 산 용액에 존재하는 관능기와 치환반응을 하는데, 이산화티탄 전구체의 혼합비율이 상기 상한치를 초과할 경우에는 충분한 치환반응이 이루어지지 않아 바람직하지 않고, 혼합비율이 상기 하한치 미만일 경우에는 하한치의 경우와 별반 차이가 없으며, 후속되는 공정에서 투입되는 물질 및 에너지의 낭비를 초래하게 되어 바람직하지 않다.
- [0031] 상기 제2단계를 통하여 첨가되는 산은 pH를 조절하기 위해서 첨가하며, 염산, 질산, 아세트산 등 알려진 어떠한

산을 사용하여도 무방하다. 산 용액을 가하여 최종적으로 조절되는 pH는 5보다 작은 것이 바람직한데, pH가 5를 초과할 경우, 이후의 중합, 겔화 과정에서 응축의 기준인  $H^+$ 가 충분하지 않아, 이불소산화티탄 입자의 직경이 커지게 되어, 입자 직경 조절에 문제가 발생할 우려가 있어 바람직하지 않다.

- [0032] 다음으로 제3단계를 통하여 겔화 반응이 이루어진다. 상기 제3단계에서 이루어지는 겔화 반응은 30 내지 100℃의 온도범위에서 1 내지 30시간 동안 이루어지는 것이 바람직한데, 겔화 반응의 온도 및 시간이 상기 하한치 미만일 경우에는 겔화 반응이 진행되지 않을 우려가 있어 바람직하지 않으며, 겔화 반응의 온도 및 시간이 상기 상한치를 초과할 경우에는 겔의 형태를 지나 굳어버릴 우려가 있어 바람직하지 않다.
- [0033] 상기 제3단계를 통하여 겔화 반응이 완료된 물질은 증류수를 이용하여 세척하고, 건조하는 과정을 거칠 수 있으며, 상기 세척 및 건조 과정은 통상의 방법에 의하여 이루어질 수 있으므로 이의 상세한 설명은 생략한다.
- [0034] 상기 세척 및 건조가 완료되면 제4단계를 통하여 반응기에 투입되며, 상기 반응기에 삼불화질소가 공급되면서 반응하여 이불소산화티탄이 제조된다. 이때 상기 반응기는 비어있는 상태 또는 삼불화질소의 공급 이전에 배기를 통하여 진공상태로 만들어 주는 것이 바람직하며, 이는 원치 않는 부반응 등을 최소화 할 수 있기 때문이다.
- [0035] 상기 제4단계에서 이루어지는 반응은 500 내지 800℃의 온도범위에서 1 내지 10시간 동안 이루어지는 것이 바람직한데, 반응온도 및 시간이 상기 하한치 미만일 경우에는, 고결정성 이불소산화티탄의 제조에 필요한 열에너지가 충분하지 못하여 결정성이 부족한 입자가 제조될 우려가 있어 바람직하지 않으며, 반응온도 및 시간이 상기 상한치를 초과할 경우에는 결정성의 형성 측면에서 상한치의 경우와 별다른 차이가 없으며, 과도한 반응으로 원치않은 부반응이 발생할 우려와 더불어 제조되는 이불소산화티탄의 구조가 변형될 우려가 있어 바람직하지 않다.
- [0036] 또한 상기 제4단계에서 이루어지는 반응은, 반응기 내 삼불화질소( $NF_3$ )의 압력이 0.1 내지 1 bar의 범위에서 이루어지는 것이 바람직한데, 삼불화질소의 압력이 상기 하한치 미만일 경우에는 제조되는 이불소산화티탄의 수율이 저하될 우려와 더불어 이불소산화티탄의 결정성이 저하될 우려가 있어 바람직하지 않으며, 삼불화질소의 압력이 상기 상한치를 초과할 경우에는 결정성의 형성 측면에서 상한치의 경우와 별반 다르지 않으며, 오히려 과도한 반응으로 제조되는 이불소산화티탄의 구조가 변형될 우려가 있어 바람직하지 않다. 삼불화질소는 반응기 내의 온도상승에 따라 가스 분해 현상( $2NF_3 \rightarrow N_2 + 3F_2$ )이 발생하며, 따라서 삼불화질소의 압력이 0.1 내지 1 bar가 되도록 하여도 충분히 고압의 효과를 발휘할 수 있게 된다.
- [0037] 상기 제4단계를 통하여 제조된 이불소산화티탄은 최종적으로 냉각의 과정을 거치게 되며, 상기 냉각은 통상의 방법으로 수행될 수 있으므로 이의 상세한 설명은 생략한다.
- [0038] 또한 본 발명은 상술한 제조방법에 의하여 제조되는 고결정성 이불소산화티탄을 제공한다.
- [0039] 이하 실시예 및 시험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0040] 실시예 : 고결정성  $TiOF_2$  입자 제조
- [0041] 메틸알콜 200ml에 티타늄 테트라이소프로폭사이드(Titanium tetra isopropoxide) 50g을 혼합하고 10분간 교반시켜 용액을 제조하였다. 상기 용액에 질산을 가하여 pH를 2로 맞춘 후 교반하였다. 다음으로 60℃의 온도에서 12시간 동안 겔화 반응을 하였으며, 겔화 반응 완료 후에, 수세 및 건조를 시켰다. 반응기를 진공 배기 후, 상기 수세 및 건조를 완료한 시료를 장작하고, 반응기내 삼불화질소 가스의 압력이 0.2bar가 되도록 주입한 후, 600℃에서 2시간 동안 반응시켰다. 반응 완료 후, 40℃/min 속도로 감온하여 상온 이하로 냉각시켜 고결정성을 갖는  $TiOF_2$  입자를 제조하였다.
- [0042] 비교예
- [0043] 구조비교를 위하여 시중에서 판매되는 순수한 이산화티탄(아크로스, 미국, 순도 99%)를 비교예 1로 선정하였다.
- [0044] 또한 반응온도를 100, 200, 400℃로 하는 것을 제외하고는 상기 실시예와 동일한 과정을 거쳐 입자를 제조하였

으며, 이를 비교예 2, 3, 4로 하였다.

[0045] 또한 반응기에 삼불화질소를 주입하는 대신 공기를 주입하는 것을 제외하고는 상기 실시예와 동일한 과정을 거쳐 입자를 제조하였으며 이를 비교예 5로 하였다.

[0046] 결정성 구조 분석

[0047] 상기 실시예 및 비교예에 의하여 제조된 입자의 결정성을 확인하기 위하여 XRD 평가를 실시하였고, 이의 결과를 도 1에 나타내었다. 도 1의 그래프에서 X축은  $2\theta$  값, Y축은 피크의 강도를 의미한다. 대표적인 이불소산화티탄( $\text{TiOF}_2$ ) 피크인 (1 0 0)은  $2\theta$ 가  $23.4^\circ$  에서 나타나는 것을 알 수 있다. 또한 대표적인 아나타아제 피크인 (1 0 1)은  $2\theta$ 가  $25.48^\circ$  에서, 대표적인 루타일 피크인 (1 1 0)은  $2\theta$ 가  $27.58^\circ$  에서 나타나는 것을 알 수 있다.

[0048] 도 1에서 알 수 있듯이 본 발명의 실시예에 의하여 제조된 입자는 대표적인  $\text{TiOF}_2$  피크가 강하게 나타남을 확인할 수 있었다. 반응 가스는 같지만 온도가 다른 비교예 2, 3, 4는  $\text{TiOF}_2$  피크가 나타나지 않고 아나타아제 피크가 나타남을 확인할 수 있었으며, 본 발명의 실시예와 반응 가스가 다른 비교예 5는 루타일 피크가 나타남을 확인할 수 있었다.

[0049] 형태 및 크기 분석

[0050] 본 발명의 실시예 및 비교예에 의하여 제조된 입자의 형태 및 크기를 분석하기 위하여 SEM 이미지를 촬영하여 이를 도 2(실시예) 및 도 3(비교예)에 나타내었다.

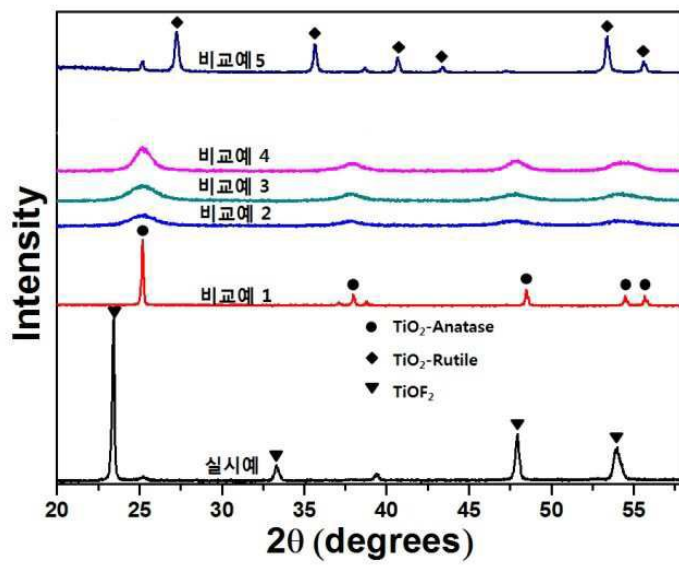
[0051] 도 2에서 알 수 있듯이 본 발명의 실시예에 의하여 제조된 이불소산화티탄은 고결정성을 가지며 500nm 이하의 균일한 크기를 가짐을 확인할 수 있었다.

[0052] 반면 도 3에서 알 수 있듯이 비교예 2, 3, 4, 5는 비교적 표면이 거칠고, 그 형태가 균일하지 못하며, 결정성의 정도가 떨어짐을 확인할 수 있었다.

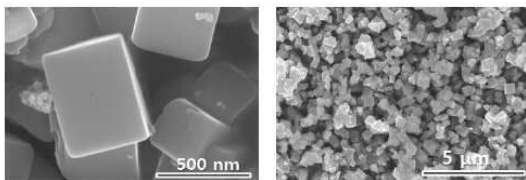
[0053] 앞에서 설명되고 도면에 도시된 본 발명의 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 한정하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 보호범위는 특허청구범위에 기지된 사항에 의해서만 제한되고, 본 발명의 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상을 다양한 형태로 개량 및 변경하는 것이 가능하다. 따라서, 이러한 개량 및 변경은 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것인 한 본 발명의 보호범위에 속하게 될 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

