



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년06월28일
(11) 등록번호 10-1280153
(24) 등록일자 2013년06월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 23/047 (2006.01) B01J 19/18 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0000706

(22) 출원일자 2012년01월03일

심사청구일자 2012년01월03일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020100083730 A

JP20111219346 A

KR100545568 B1

JP05139746 A

전체 청구항 수 : 총 6 항

(73) 특허권자

군산대학교산학협력단

전라북도 군산시 대학로 558 (미룡동,
군산대학교)

(72) 발명자

장명철

전라북도 군산시 미룡동 베네스타 APT 106동 110
5호

(74) 대리인

김종혁

심사관 : 장기완

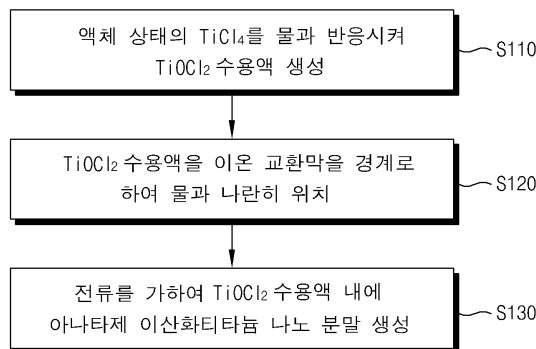
(54) 발명의 명칭 **아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따라 아나타제 이산화티타늄 나노 분말을 제조하기 위해서는 액체 상태의 사염화티타늄($TiCl_4$)을 물과 반응시켜 생성한다. 이 후 생성된 $TiOCl_2$ 수용액을 이온 교환막을 경계로 하여 물과 나란히 위치시키고 전류를 가하여 $TiOCl_2$ 수용액 내에 아나타제 이산화티타늄 나노 분말을 생성한다.

본 발명은 10nm이하 크기의 단일 입자로 이루어진 아나타제 이산화티타늄 나노 분말을 간단한 공정을 통해 짧은 시간에 제조할 수 있어, 제조 비용을 절감할 수 있으며 대량 생산에 적합하다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 10B10415110
부처명 교육과학기술부
연구사업명 기초연구 유형 II
연구과제명 3DOM 구조체 제조 및 원리 연구
주관기관 군산대학교산학협력단
연구기간 2010.09.01 ~ 2013.08.31

특허청구의 범위

청구항 1

액체 상태의 사염화티타늄($TiCl_4$)을 물과 반응시켜 $TiOCl_2$ 수용액을 생성하는 단계; 및

상기 $TiOCl_2$ 수용액을 이온 교환막을 경계로 하여 물과 나란히 위치시키고 전류를 가하여 상기 $TiOCl_2$ 수용액 내에 아나타제 이산화티타늄 나노 분말을 생성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 액체 상태의 사염화티타늄($TiCl_4$)을 물과 반응시켜 $TiOCl_2$ 수용액을 생성하는 단계는,

질소 분위기에서 실시되는 것을 특징으로 하는 아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 액체 상태의 사염화티타늄($TiCl_4$)을 물과 반응시켜 $TiOCl_2$ 수용액을 생성하는 단계는,

상기 물에 상기 액체 상태의 사염화티타늄($TiCl_4$)을 투입하여 반응시키며, 상기 물을 교반하는 것을 특징으로 하는 아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 아나타제 이산화티타늄 나노 분말을 생성하는 단계는,

상기 $TiOCl_2$ 수용액에 Ti 전극을 사용하고 상기 물에 Pt 전극을 사용하는 것을 특징으로 하는 아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 아나타제 이산화티타늄 나노 분말을 생성하는 단계는,

상기 $TiOCl_2$ 수용액의 색이 파란색에서 검은색으로 변하면 전류의 공급을 차단하는 것을 특징으로 하는 아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 액체 상태의 사염화티타늄($TiCl_4$)을 물과 반응시켜 $TiOCl_2$ 수용액을 생성하는 단계는,

상기 액체 상태의 사염화티타늄($TiCl_4$)을 과산화수소(H_2O_2)와 반응시켜 peroxo titanic acid를 만들고 여기에 증류수를 첨가하여 교반하여 $TiOCl_2$ 수용액을 생성하는 하는 것을 특징으로 하는 아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 액체 상태의 사염화 티타늄($TiCl_4$)을 물과 반응시켜 생성한 $TiOCl_2$ 수용액을 이온 교환막을 경계로 하여 물과 나란히 위치시키고 전류를 가하여 $TiOCl_2$ 수용액 내에 아나타제 이산화티타늄 나노 분말을 생성하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 이산화티타늄(TiO_2)은 결정구조에 따라 루틸(rutile), 아나타제(anatase), 브루카이트(brookite)로 구분된다. 아나타제와 브루카이트는 준안정상으로 알려져 광촉매 등과 같은 용도로 사용되며, 루틸상은 안정한 상으로 안료, 유전체 재료 등과 같은 다양한 분야에서 널리 사용되고 있다.

[0003] 종래의 이산화티타늄의 제조방법은 크게 황산법과 염소법 두 가지가 있다. 황산법은 건조, 분쇄된 타이타늄철석(ilmenite)에 황산을 작용시켜서 용해하고, 용해되지 않은 찌꺼기를 분리하여 황산티타닐 용액을 얻은 후, 이 용액을 가수분해하여 침전물을 얻는다. 가수분해 공정은 황산법에서 가장 중요한 공정으로 이 공정에서 이산화티타늄(TiO_2) 입자의 기본물성이 대체적으로 결정되며, 소성공정을 거친 후 이산화티타늄 분말이 얻어진다. 염소법은 출발물질이 $TiCl_4$ 로서 비점(沸点, boiling point)이 상대적으로 낮기 때문에 증류공정으로 용이하게 정제할 수 있을 뿐 아니라 생성입자가 균일하고 공정의 연속화 및 자동화가 쉬운 장점이 있는 반면 취급물질의 위험성 때문에 기밀성이 유지되는 고가의 장치사용이 요구되고 원료물질이 풍부하지 않은 단점이 있다. 이외에도 이산화티타늄 초미립자를 제조하는 방법으로 Sol-gel법, 기상법, 습식법 및 열가수분해법 등이 사용되고 있으며, 국내에서도 많은 연구가 진행되고 있다.

[0004] 예를 들어, 대한민국 등록특허 제10-0413720호에는 $TiCl_4$ 를 이용하여 용액상태에서 결정성 아나타제상의 이산화티타늄을 제조하고, TiO_2 침전액을 수세방법으로 처리하여 나노크기를 갖고 입도 분포가 좁은 결정성 TiO_2 분말의 제조방법에 관한 것이 기재되어 있다. 구체적으로는 상온에서 불활성 가스를 충전한 반응기에 사염화티타늄($TiCl_4$)을 넣은 후 0.01~90%의 무기산(HCl, HNO_3 등) 용액을 화학양론비 이상으로 첨가하여 무기산이 혼합된 Ti^{4+} 수용액을 제조하는 단계(제 1단계), 상온에서 제 1단계 용액에 아세톤을 첨가하여 0.1~1.4M 농도범위의 Ti^{4+} 수용액을 제조하는 단계(제 2단계), 제 2단계의 희석용액을 15~200℃ 온도에서 방치하여 TiO_2 입자가 생성된 슬러리를 제조하는 단계(제 3단계), 제 3단계에서 생성된 슬러리를 1차 여과하여 알칼리 할라이드 수용액 및 산 수용액으로 수세하여 여과하는 단계(제 4단계), 제 4단계의 슬러리 여과물을 증류수로 희석한 후 알칼리 수용액으로 pH 2~9 범위로 조절하는 단계(제 5단계), 제 5단계의 용액을 증류수와 알코올로 수세한 후 여과하여 건조하는 단계(제 6단계)로 구성된다. 그러나 이러한 제조 방법은 제조 공정이 복잡하며 제조 시간도 오래 걸려 대량 생산에 한계가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 간단한 제조 공정과 짧은 제조 시간으로 10nm이하 크기의 단일 입자로 이루어진 아나타제 이산화티타늄 나노 분말을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0006] 또한 제조시 급격한 반응에 의한 사고를 방지하며, 작업자가 쉽게 제조 공정이 완료되었음을 알 수 있는 아나타제 이산화티타늄 나노 분말을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 위와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 실시예에 따른 아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 방법은 액체 상태의 사염화티타늄($TiCl_4$)을 물과 반응시켜 $TiOCl_2$ 수용액을 생성하는 단계 및 $TiOCl_2$ 수용액을 이온 교환막을 경계로 하여 물과 나란히 위치시키고 전류를 가하여 $TiOCl_2$ 수용액 내에 아나타제 이산화티타늄 나노 분말을 생성하는 단계를 포함한다.

[0008] 본 발명의 실시예에 따른 아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 방법은 액체 상태의 사염화티타늄($TiCl_4$)을 물과 반응시켜 $TiOCl_2$ 수용액을 생성하는 단계를 질소 분위기에서 실시할 수 있다.

[0009] 본 발명의 실시예에 따른 아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 방법에서 액체 상태의 사염화티타늄($TiCl_4$)을 물과 반응시켜 $TiOCl_2$ 수용액을 생성하는 단계는 물에 액체 상태의 사염화티타늄($TiCl_4$)을 투입하여 반응시키며 물을 교반하면서 실시할 수 있다.

[0010] 본 발명의 실시예에 따른 아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 방법에서 아나타제 이산화티타늄 나노 분말을 생성하는 단계는 $TiOCl_2$ 수용액에 Ti 전극을 사용하고 물에 Pt 전극을 사용할 수 있다.

[0011] 본 발명의 실시예에 따른 아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 방법에서 아나타제 이산화티타늄 나노 분말을 생성하는 단계는 $TiOCl_2$ 수용액의 색이 파란색에서 검은색으로 변하면 전류의 공급을 차단할 수 있다.

[0012] 본 발명의 실시예에 따른 아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 방법에서 액체 상태의 사염화티타늄($TiCl_4$)을 물과 반응시켜 $TiOCl_2$ 수용액을 생성하는 단계는 액체 상태의 사염화티타늄($TiCl_4$)을 과산화수소(H_2O_2)와 반응시켜 peroxy titanate를 만들고 여기에 증류수를 첨가하여 교반하여 $TiOCl_2$ 수용액을 생성할 수 있다.

발명의 효과

[0013] 본 발명은 10nm이하 크기의 단일 입자로 이루어진 아나타제 이산화티타늄 나노 분말을 간단한 공정을 통해 짧은 시간에 제조할 수 있다. 따라서 제조 비용을 절감할 수 있으며, 대량 생산에 적합하다.

[0014] 또한 본 발명은 액체 상태의 사염화티타늄($TiCl_4$)을 물과 반응시킬 때 질소 분위기에서 실시함으로써 급격한 반응에 의한 사고를 예방할 수 있으며, $TiOCl_2$ 수용액에 전류를 가하여 $TiOCl_2$ 수용액 내에 아나타제 이산화티타늄 나노 분말을 생성하는 단계에서 $TiOCl_2$ 수용액의 색 변화를 통해 반응이 완료되었음을 알 수 있으므로 작업자가 쉽게 작업의 완료를 판단할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 방법을 나타내는 순서도이다.

도 2는 액체 상태의 사염화티타늄을 물과 반응시키기 위한 가수분해 장치를 개념적으로 나타내는 도면이다.

도 3은 $TiOCl_2$ 수용액을 이온 교환막을 경계로 하여 물과 나란히 위치시키고 전류를 가하기 위한 이온교환 장치를 개념적으로 나타내는 도면이다.

도 4a와 및 4b는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 아나타제 이산화티타늄 나노 분말의 전자현미경 조직 사진이다.

도 5a는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 아나타제 이산화티타늄 나노 분말의 XRD 회절패턴을 나타내는 도면이고, 도 5b는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 아나타제 이산화티타늄 나노 분말을 350℃에서 800℃까지 소성한 분말의 XRD 회절패턴을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예들을 상세히 설명한다. 이 때, 첨부된 도면에서 동일한 구성 요소는 가능한 동일한 부호로 나타내고 있음에 유의한다. 또한, 본 발명의 요지를 흐리게 할 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 상세한 설명은 생략할 것이다. 마찬가지로 이유로 첨부 도면에 있어서 일부 구성요소는 과장되거나 생략되거나 개략적으로 도시되었다.

[0017] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 방법을 나타내는 순서도이고, 도 2는 액체 상태의 사염화티타늄을 물과 반응시키기 위한 가수분해 장치를 개념적으로 나타내는 도면이고, 도 3은 $TiOCl_2$ 수용액을 이온 교환막을 경계로 하여 물과 나란히 위치시키고 전류를 가하기 위한 이온교환 장치를 개념적으로 나타내는 도면이다.

[0018] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 아나타제 이산화티타늄 나노 분말을 제조하기 위해서는 우선 액체 상태의 사염화티타늄($TiCl_4$)을 물과 반응시켜 $TiOCl_2$ 수용액을 생성한다(S110). 이 경우 반응이 빨리 일

어나면 가수분해 과정에서 발열이 되며 폭발이 일어날 수도 있다. 이러한 폭발적인 반응을 방지하기 위해 도 2에 도시된 것과 같은 가수분해 장치(1000)가 사용될 수 있다.

[0019] 가수분해 장치(1000)는 액체 상태의 사염화티타늄($TiCl_4$)이 담겨있는 제1 용기(1100)와 물이 담겨있는 제2 용기(1200)를 구비할 수 있다. 제1 용기(1100)와 제2 용기(1200)는 밀봉되며 내부에는 기체 상태의 질소(N_2)가 충전되어 있다. 질소가 충전됨으로 인해 제1 용기(1100) 내에서 공기 중의 수분과 사염화티타늄($TiCl_4$)이 반응하는 것을 막을 수 있으며, 제2 용기(1200)에서 사염화티타늄($TiCl_4$)과 물이 반응할 때 반응이 안정적으로 이루어지도록 한다. 내부에 질소 가스를 주입하기 위해서 제1 용기(1100)에는 제1 밸브(1110)가 설치되며 제2 용기(1200)에는 제2 밸브(1210)가 설치된다.

[0020] 제1 용기(1100)와 제2 용기(1200)는 연결관(1300)을 통해 서로 연결된다. 연결관(1300)은 일단이 제1 용기(1100)의 내부 저면에 가까이 위치하며, 타단이 제2 용기(1200)의 내부 상면에 가까이 위치한다. 연결관(1300)을 통해 제1 용기에 담긴 사염화티타늄($TiCl_4$)이 제2 용기(1200)로 이동한다.

[0021] 제2 용기(1200)의 내부에는 교반기(1220)가 설치될 수 있으며, 제2 용기(1200)의 외부에는 냉각부(1230)가 설치될 수 있다. 교반기(1220)와 냉각부(1230)는 가수분해 과정에서 발생하는 열을 감소시켜 폭발적인 반응을 방지한다. 냉각부(1230)는 얼음으로 채워질 수 있다.

[0022] 본 실시예에 따른 가수분해 장치(1000)를 이용하여 액체 상태의 사염화티타늄($TiCl_4$)을 물과 반응시켜 $TiOCl_2$ 수용액을 생성하려면, 제1 용기(1100)에 질소 가스를 주입한다. 질소 가스가 주입되면 압력에 의해 제1 용기(1100)에 담긴 액체 상태의 사염화티타늄($TiCl_4$)이 연결관(1300)을 통해 제2 용기(1200)로 이동한다. 따라서 질소 가스의 주입 속도를 조절하여 사염화티타늄($TiCl_4$)이 제2 용기(1200)로 이동하는 속도를 조절할 수 있다. 이 경우 사염화티타늄($TiCl_4$)이 빠른 속도로 제2 용기(1200)로 이동하면 제2 용기(1200)에서 발열 반응이 빨리 일어나 폭발의 위험이 있으므로, 질소 가스를 천천히 주입하여 제2 용기(1200)에서 반응이 천천히 일어나도록 하는 것이 바람직하다.

[0023] 사염화티타늄($TiCl_4$)이 제2 용기(1200)로 유입되면, 교반기(1220) 및 냉각부(1230)에 의해 반응에 따른 열이 식는다. 따라서 폭발적인 반응이 일어나는 것을 방지할 수 있다 다른 실시예에서는 제2 용기(1200)에 물과 얼음을 섞어서 투입하여 반응에 따른 열을 식혀줄 수도 있다.

[0024] $TiOCl_2$ 수용액이 생성되면, 생성된 $TiOCl_2$ 수용액을 이온 교환막을 경계로 하여 물과 나란히 위치시킨다(S120). 이 후 $TiOCl_2$ 수용액과 물에 전류를 가하여 $TiOCl_2$ 수용액 내에 아나타제 이산화티타늄 나노 분말을 생성한다(S130). 이 경우 도 3에 도시된 바와 같은 이온교환 장치(2000)가 사용될 수 있다.

[0025] 이온교환 장치(2000)는 이온 교환막(2200)에 의해 제1 영역(2100a)과 제2 영역(2100b)으로 구분되는 수용 용기(2100)와 수용 용기(2100)에 담긴 용액에 전류가 가하기 위한 전극(2300a, 2300b)을 포함한다. 수용 용기(2100)의 제1 영역(2100a)에는 $TiOCl_2$ 수용액을 넣고 제2 영역(2100b)에는 물을 넣는다. 본 실시예에서 이온 교환막(ion exchange membrane, 2200)은 음이온 교환막으로, Cl^- 이온이 통과하여 이동한다.

[0026] 전류를 가하기 위한 전극으로는 Ti-Pt 전극(2300a, 2300b)이 사용될 수 있다. 즉, 제1 영역(2100a)의 $TiOCl_2$ 수용액에는 Ti 전극(2300a)을 사용하여 (-) 전압을 가해주고, 제2 영역(2100b)의 물에는 Pt 전극(2300b)을 사용하여 (+) 전압을 가해준다. 전류를 가하면 Cl^- 이온이 제1 영역(2100a)의 $TiOCl_2$ 수용액으로부터 이온 교환막(2200)을 통과하여 제2 영역(2100b)의 물로 이동한다. 따라서 제2 영역(2100b)의 물은 점점 HCl로 변하고, 제1 영역(2100a)의 $TiOCl_2$ 수용액 내에는 흰색의 아나타제 이산화티타늄 나노 분말이 생성된다.

[0027] 제1 영역(2100a)의 $TiOCl_2$ 수용액의 색은 전류를 가하기 전에는 파란색이다. 전류를 가하여 Cl^- 이온이 제2 영역(2100b)으로 이동함에 따라 $TiOCl_2$ 수용액의 색이 파란색에서 진한 자주색으로 변하고, 최종적으로는 검은색으로 변한다. $TiOCl_2$ 수용액의 색이 검은색으로 변하면 제조 공정 완료된 것으로 작업자는 전류의 공급을

차단한다. 이와 같이 $TiOCl_2$ 수용액의 색의 변화에 따라 공정의 진행 상황을 알 수 있으므로 작업자가 쉽게 제조 공정의 진행 상황에 따른 조치를 취할 수 있다.

[0028] 공정이 완료되면, 생성된 TiO_2 페이스트를 질소, 수소, 산소 등의 분위기 하에서 350 내지 500℃로 열처리하여 건조시킴으로써 10nm이하 크기의 단일 입자로 이루어진 아나타제 이산화티타늄 나노 분말을 얻을 수 있다.

[0029] 이와 같은 공정으로 생성된 아나타제 이산화티타늄 나노 분말은 염료감응 태양전지의 핵심 재료로 사용이 가능하며, 인공치아나 인공뼈 등과 같은 생체 구조물의 재료로도 사용이 가능하다.

[0030] [실시에 1]

[0031] 사염화티타늄($TiCl_4$, Jun sei 99.9%) 시약병을 글로브 박스(globe box)로 옮겨 승화현상이 일어나지 않도록 질소 분위기 하에서 뚜껑을 열고 고무캡(rubber cap)으로 단단하게 실링을 한다. 동시에 글로브 박스로 옮겨둔 반응용기에도 마개를 씌우고 주사기나 커놀라(Canula)주사기를 이용하여 반응용기로 사염화티타늄을 18.99g 옮긴다. 무게는 글로브 박스 안에 있는 저울을 이용하여 정밀하게 측정한다. 이들 용기를 글로브 박스에서 꺼내 가수분해반응을 위해 챔버 내로 옮긴다.

[0032] 가수분해반응을 위해서는 도 2와 같은 장치를 이용하는데 반응용기는 모두 열음으로 채우고 반응관도 모두 에어킨용 배관에 사용되는 우레탄튜브로 씌운다. 반응용기를 담아두는 열음용기는 소금물로 하여 영도 이하의 낮은 온도가 유지 되게 한다. 아울러 반응용기는 사염화티타늄의 승화를 막기 위해 진공 질소가스 분위기로 유지한다. 이는 슈랭크 라인(Schlenk Line)을 이용하여 진공 및 질소충전에 의한 분압을 유지하는 장치로, 사염화티타늄 용액의 수첨가에 의한 가수분해반응 중 폭발적인 발열반응을 가능한 낮게 유지하는 역할을 하기 때문에 매우 중요하다. 이 분압조절이 적절치 않으면 사염화티타늄 가스가 폭발적으로 발생하여 마개(rubber cap)가 글라스반응기 중에서 튀어나가고 가스가 분출할 수 있다. 따라서 첨가하는 증류수 양과 발열반응에 의한 가열, 가스발생에 의한 압력증가를 잘 관찰하면서 서서히 반응을 마치게 한다. 사염화티타늄 용액이 $TiOCl_2$ 수용액으로 점차 바뀌어갈수록 용기 내의 열발생도 적어지고 점차 색상이 무색에서 분홍색을 거쳐 붉은색 등으로 변하면서 반응이 끝나게 된다. 사염화티타늄 가스의 승화에 의한 발생이 적어지면 반응용기에 막아둔 고무마개(rubber cap)에 걸리는 압력도 줄어 육안으로 반응정도를 알 수 있다. 이렇게 하여 만들어진 $TiOCl_2$ 수용액을 전해투석반응조로 옮겨 직류전원(최대전원 50Vx5A)을 걸어 $TiOCl_2$ 수용액 중의 염소성분을 제거해 나간다. 전해투석 반응개시 후 10분 정도가 지나면서 옅은 황색의 가수분해 용액이 검정 내지 진한 자주색으로 변화하기 시작하였다. 두 시간 정도 지나니 전체적으로 수용액이 검정색에 가까워졌다. 이는 아나타제 결정이 형성되고 있음을 보여주는 것이다. 10시간이 지나 가해지는 전류가 50V에 1.5A이다가 12시간 정도 되면서 0.32A 정도까지 낮아지고 점차 진한 검정색의 페이스트가 형성되기 시작하였다. 이때의 전류는 0.01A정도로 탈염소이온반응이 마감되는 신호치인 0.01A에 근접하고 있다. 이후 색상이 검정블루페이스트 중에서 흰색 페이스트의 부분적 응집침전체가 보이기 시작하였다. 14시간 반응 시점에 달하면서 전류치는 전해투석반응 임계치인 0.01A이하로 내려가기 시작하였다. 5시간 탈염소반응을 더 진행시킨 후 반응을 멈추고 페이스트를 비이커로 옮겨 스테러로 교반시킨 후 유리필터(glass filter)를 이용한 진공여과기로 여과시켜 아나타제분말의 습식페이스트를 얻었다. 이를 건조하여 XRD, SEM 등을 측정하였고, 다른 한편 상변태를 확인하기 위하여 분위기 관상로에 보트에 담아둔 건조분말을 옮겨 350-800℃ 온도 범위에서 결정상을 확인하고 전자현미경 사진을 얻었다.

[0033] [실시에 2]

[0034] 실시예 1에서 사염화티타늄($TiCl_4$, 99.9%) 원료를 질소 분위기로 충전시킨 시약병에서 커놀라 주사기를 이용하여 오구플라스크로 옮겨담는다. 오구플라스크는 상기 원료 이동 전에 고무캡을 이용하여 진공-질소충전을 3회 반복하여 충분한 질소 분위기로 안정되게 유지한 상태로 둔다. 과산화수소(H_2O_2) 100mL를 주사기로 첨가하면서 10분간 교반하면 동시에 발열반응이 시작한다. 이상의 반응이 안정되게 되면 다음에 증류수(DI water)를 조금씩 첨가한다. 이 수산화반응(Peroxo reaction)에 따라 색상이 진한 적색으로 바뀌어 가서 peroxy titanate oxide [$Ti-O-Cl_2$] 화합물이 형성해간다. 과산화수소를 넣지 않고 바로 증류수를 넣은 실시예 1의 경우 노랑색(yellow)으로부터 점차 반응에 따라 자주색(violet)으로 변한다. 가수분해반응이 끝난 줄을 실시예 1에서처럼 전해투석기로 옮겨 탈염반응을 거치면 아나타제 나노분말이 형성된다. 여기서 과산화수소를 넣음으로써 증류수에 의해 가수분

해반응이 일어난 수산화티타늄화합물에 과산화수소수 첨가에 의한 산소이온의 첨가로 산화반응을 촉진시켜 peroxo titanate oxide[Ti-O-Cl₂] 화합물 형성반응이 촉진된다. 이는 Ti이온이 다원자가이고 산화정도에 따라 그리고 염소이온과의 복체(complex) 형성에 따라 반응속도 및 색상이 달라지며 이러한 반응속도 조절의 한 방법으로 과산화수소수를 첨가했다.

[0035] 도 4a와 및 4b는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 아나타제 이산화티타늄 나노 분말의 전자현미경 조직 사진이다.

[0036] 도 4a 및 도 4b에 도시된 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 아나타제 이산화티타늄 나노 분말은 5-7nm급 미분말로 단분산 분포함을 알 수 있다. 분말이 나노미터급으로 작으면 비표면적이 너무 커서 표면장력에 의한 응집으로 달라붙게 된다. 분말을 응집이 없이 단분산 상태로 유지하기 위해서는 별도의 기술이 적용된다. 즉, 수용액상에서의 분말을 친수성이 아닌 용매(즉, 친유성 액체)에 분산시키는데 분산방법은 초음파 분무 방법 등을 사용한다. 즉, 용기에 친유성용매 중에 나노분말을 보관하며 두껍을 오픈하여 수분이 접촉되면 바로 응집이 일어나는 등 보관 또는 사용기술도 중요하다.

[0037] 도 5a는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 아나타제 이산화티타늄 나노 분말의 XRD 회절패턴을 나타내는 도면이고, 도 5b는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 아나타제 이산화티타늄 나노 분말을 350℃에서 800℃까지 소성한 분말의 XRD 회절패턴을 나타내는 도면이다.

[0038] 도 5a에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 아나타제 이산화티타늄 나노 분말은 아나타제상임을 알 수 있다. TiO₂-1, TiO₂-2는 각각 TiCl₄를 고농도 및 저농도로 수용액으로 하여 만들어진 것으로, 상온에서의 아나타제 분말을 보여주며 결정상은 입도만 다를 뿐 거의 같은 아나타제 결정상임을 보여주고 있다. 한편, PM-TiO₂는 PMMA고분자구를 함께 섞어서 만든 고분자복합체를 적절한 온도로 구워내어 TiO₂만의 소성체를 만든 것으로 아나타제 상임을 보여주고 있다.

[0039] 도 5b에서는 350℃에서 800℃까지 소성한 분말이 450℃까지는 확실하게 아나타제 상임을 보여주며, 550-650℃까지는 루타일상과의 혼합상, 800℃에서는 루타일 상임을 보여준다.

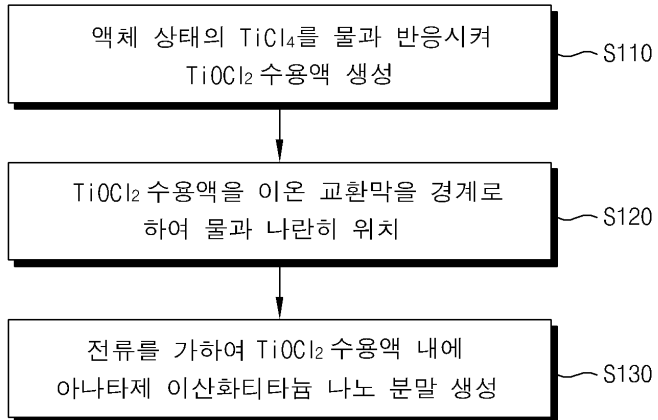
[0040] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시예들은 본 발명이 기술 내용을 쉽게 설명하고 본 발명의 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것일 뿐이며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형예들이 실시 가능하다는 것은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

부호의 설명

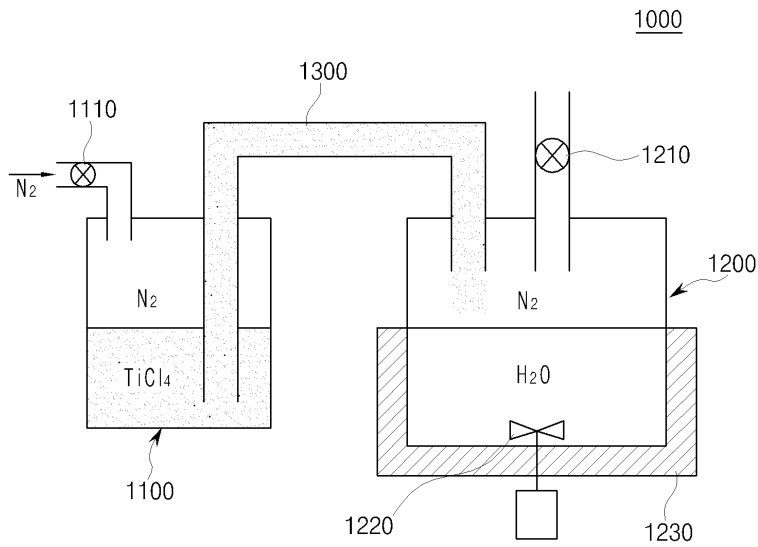
- | | |
|-----------------------|-------------------|
| [0041] 1000 : 가수분해 장치 | 1100 : 제1 용기 |
| 1110 : 제1 밸브 | 1200 : 제2 용기 |
| 1210 : 제2 밸브 | 1220 : 교반기 |
| 1230 : 냉각부 | 1300 : 연결관 |
| 2000 : 이온교환 장치 | 2100 : 수용 용기 |
| 2200 : 이온 교환막 | 2300a, 2300b : 전극 |

도면

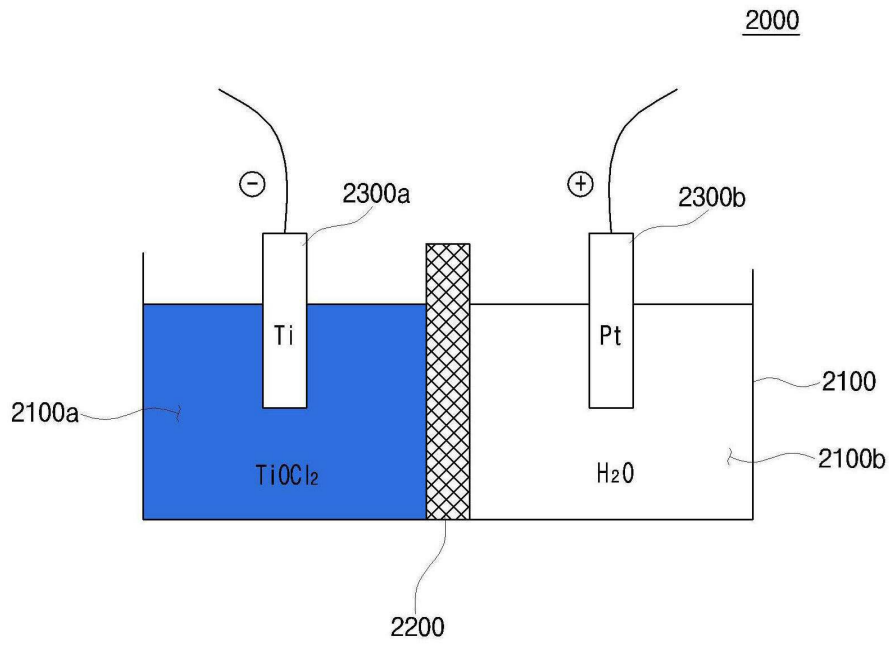
도면1



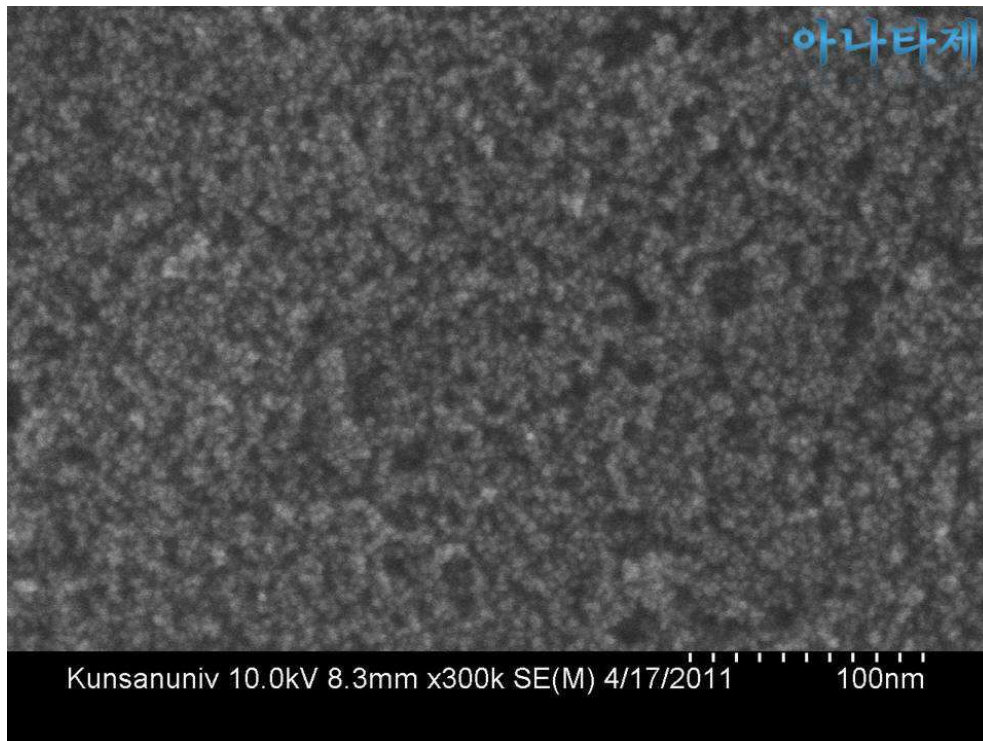
도면2



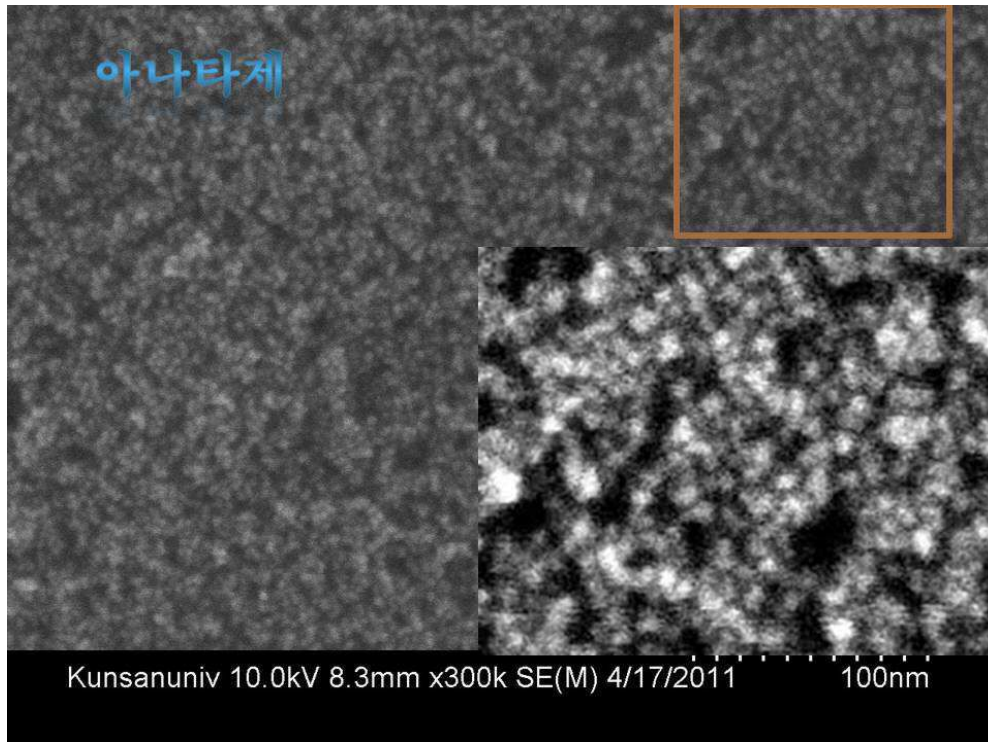
도면3



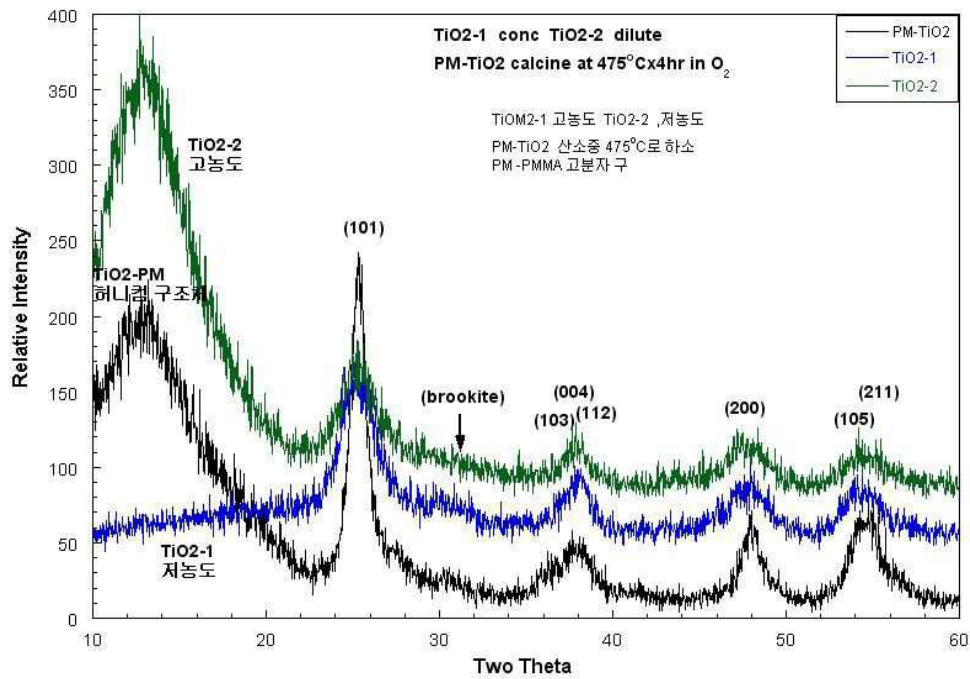
도면4a



도면4b



도면5a



도면5b

