



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년07월26일
(11) 등록번호 10-1290400
(24) 등록일자 2013년07월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 23/047 (2006.01) B01J 2/00 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01) B01J 19/18 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0008301
(22) 출원일자 2012년01월27일
심사청구일자 2012년01월27일
(56) 선행기술조사문헌
KR101110273 B1
KR100991754 B1
JP2007527833 A
KR100633382 B1

(73) 특허권자
군산대학교산학협력단
전라북도 군산시 대학로 558 (미룡동,
군산대학교)
(72) 발명자
장명철
전라북도 군산시 미룡동 베네스타 APT 106동 110
5호
(74) 대리인
김중혁

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 장기완

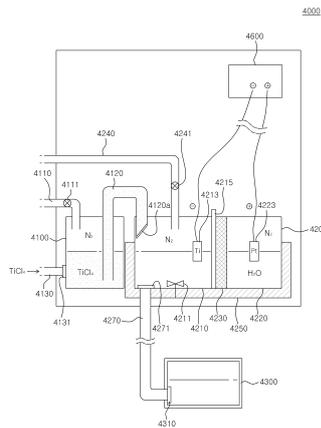
(54) 발명의 명칭 **아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 장치**

(57) 요약

본 발명은 아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 장치에 관한 것이다. 본 발명에 따른 아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 장치는 제1 용기, 제2 용기, 건조 수단을 포함한다. $TiCl_4$ 용액이 물이 수용된 제2 용기의 제1 영역으로 이동하여 $TiOCl_2$ 수용액을 만들고, $TiOCl_2$ 수용액이 제2 영역의 물과 이온 교환을 하여 TiO_2 페이스트를 생성한다. 건조 수단은 생성된 TiO_2 페이스트를 건조하여 아나타제 이산화티타늄의 나노 분말이 되도록 한다.

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 생산할 수 있다.

대표도 - 도4



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

제1 유입관과 배출관을 구비하고, 내부에 $TiCl_4$ 용액이 수용되는 제1 용기; 및
 물이 수용되고, 이온 경계막을 경계로 하여 제1 영역과 제2 영역으로 나뉘는 제2 용기;를 포함하고,
 상기 제1 영역에는 제2 유입관과 Ti 전극이 구비되며, 상기 제2 영역에는 Pt 전극이 구비되는 것을 특징으로 하는 아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 장치.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 제1 용기와 상기 제2 용기의 내부는 질소 분위기인 것을 특징으로 하는 아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 장치.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어,
 상기 제2 용기는 하부가 냉각부에 수용되는 것을 특징으로 하는 아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 장치.

청구항 4

제3항에 있어서,
 상기 제2 용기의 상기 제1 영역에는 교반기가 설치된 것을 특징으로 하는 아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 장치.

청구항 5

제3항에 있어서,
 상기 제1 용기에 수용된 상기 $TiCl_4$ 용액은 상기 제1 유입관을 통해 질소가 유입됨에 따라 상기 배출관을 통해 상기 제2 용기의 상기 제1 영역으로 이동하는 것을 특징으로 하는 아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 장치.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 장치에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 제1 용기에 수용된 $TiCl_4$ 용액을 제2 용기의 제1 영역으로 이동시켜 물과 반응시킴으로써 $TiOCl_2$ 수용액을 만들고, $TiOCl_2$ 수용액이 제2 용기의 제2 영역의 물과 이온 교환을 하여 TiO_2 페이스트를 생성하며, 생성된 TiO_2 페이스트를 건조시켜 아나타제 이산화티타늄의 나노 분말을 제조하는 아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 장치에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 태양전지는 시계나 탁상계산기 등에 사용되는 것으로, 태양광선의 조사(照射)에 의한 에너지를 직접 전기에너지로 바꾸는 반도체 장치이다. 태양전지는 광전 효과에 의해 전기를 얻으며, 일반적으로 많이 사용하는 화학전지와는 원리가 다른 '물리전지'라 할 수 있다. 이러한 태양전지는 최근 차세대 친환경 에너지로서 특히 주목받고 있다.

[0003] 태양전지는 일반적으로 실리콘 반도체를 사용하고 있으나, 실리콘 반도체는 변환 효율이 낮고 적층형 구조가 어려워, 전기 변환 효율이 높고 적층형 태양전지로서의 이용도 가능한 화합물 태양전지, 즉 연료감응형 태양전지

(Dye-Sensitized Solar Cell)가 각광받고 있다.

[0004] 염료감응형 태양전지(Dye-Sensitized Solar Cell)는 산화환원 전해질로 구성되어 있으며, 표면에 화학적으로 흡착된 염료 분자가 태양빛을 받아 전자를 뱉으로써 전기를 생산한다. 염료감응형 태양전지는 표면에 염료분자가 화학적으로 흡착된 나노 입자 반도체 산화물 전극에 태양빛이 흡수되면 염료분자는 전자를 내놓게 되는데 이 전자가 여러 경로를 통하여 투명 전도성 기관으로 전달되어 최종적으로 전류를 생성한다. 염료감응형 태양전지는 나노 크기의 염료분자를 사용하며 일반적으로 이산화티타늄(TiO_2)을 많이 사용한다.

[0005] 이산화티타늄(TiO_2)의 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.

[0006] 그러나 이러한 제조 방법은 제조 공정이 복잡하며 제조 시간도 오래 걸려 대량 생산에 한계가 있다. 따라서 아나타제 이산화티타늄 나노 분말을 간단한 공정으로 단시간에 대량 생산할 수 있는 장치의 개발이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 간단한 제조 공정과 짧은 제조 시간으로 10nm이하 크기의 단일 입자로 이루어진 아나타제 이산화티타늄 나노 분말을 제조하는 장치를 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 목적은 제조시 급격한 반응에 의한 사고를 방지하고, 대량 생산이 가능한 아나타제 이산화티타늄 나노 분말을 제조하는 장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 위와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 실시예에 따른 아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 장치는 제1 용기 및 제2 용기를 포함한다. 제1 용기는 제1 유입관과 배출관을 구비하고, 내부에 $TiCl_4$ 용액이 수용된다. 제2 용기는 물이 수용되고, 이온 경계막을 경계로 하여 제1 영역과 제2 영역으로 나뉜다. 제2 용기의 제1 영역에는 제2 유입관과 Ti 전극이 구비되며, 제2 영역에는 Pt 전극이 구비된다.

[0010] 본 발명의 다른 실시예에 따른 아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 장치에서 제1 용기와 제2 용기의 내부는 질소 분위기일 수 있다.

[0011] 본 발명의 다른 실시예에 따른 아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 장치에서 제2 용기는 하부가 냉각부에 수용될 수 있다.

[0012] 본 발명의 실시예에 따른 아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 장치에서 제2 용기의 제1 영역에는 교반기가 설치될 수 있다.

[0013] 본 발명의 다른 실시예에 따른 아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 장치에서 제1 용기에 수용된 $TiCl_4$ 용액은 제1 유입관을 통해 질소가 유입됨에 따라 배출관을 통해 제2 용기의 제1 영역으로 이동할 수 있다.

발명의 효과

[0014] 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.

[0015] 또한 본 발명은 액체 상태의 사염화티타늄($TiCl_4$)을 물과 반응시킬 때 질소분위기에서 실시하고, 제2 용기를 냉

각부에 수용함으로써 급격한 반응에 의한 사고를 예방할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 장치를 개념적으로 나타내는 블록도이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 장치를 나타내는 도면이다.
- 도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 장치를 나타내는 도면이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 장치를 나타내는 도면이다.
- 도 5a와 및 5b는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 아나타제 이산화티타늄 나노 분말의 전자현미경 조직 사진이다.
- 도 6a는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 아나타제 이산화티타늄 나노 분말의 XRD 회절패턴을 나타내는 도면이고, 도 6b는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 아나타제 이산화티타늄 나노 분말을 350℃에서 800℃까지 소성한 분말의 XRD 회절패턴을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 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.
- [0018] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 장치를 개념적으로 나타내는 블록도이다.
- [0019] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 장치(1000)는 제1 용기(1100), 제2 용기(1200), 건조 수단(1300)을 포함한다. 제1 용기(1100)에는 액체 상태의 사염화티타늄(TiCl₄)이 수용된다. 제2 용기(1200)에는 물이 수용되며, 이온 교환막(1230)을 경계로 제1 영역(1210)과 제2 영역(1220)으로 분리된다. 건조 수단(1300)은 제2 용기(1200)에서 생성된 물질을 열풍 등으로 건조시킨다.
- [0020] 제1 용기에 수용된 액체 상태의 사염화티타늄(TiCl₄)은 제2 용기의 제1 영역으로 이동하고, 제1 영역의 물과 가수분해 반응을 하여 TiOCl₂ 수용액을 생성한다. TiOCl₂ 수용액 내에는 Ti⁴⁺, H⁺, OH⁻, Cl⁻가 이온 상태로 존재한다. 이 중 제1 영역(1210)의 Cl⁻이온들은 이온 교환막(1230)을 통해 제2 영역(1220)으로 이동하며, 제1 영역(1210)에서 Cl⁻이온이 제거됨에 따라 제1 영역(1210) 내에는 아나타제 이산화티타늄 분말이 생성된다. 아나타제 이산화티타늄 분말은 TiOCl₂ 수용액 내에 분산된 페이스트 상태이다. 페이스트 상태의 아나타제 이산화티타늄 분말은 건조 장치로 이동되어 열풍 등으로 건조된다.
- [0021] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 장치를 나타내는 도면이며, 도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 장치를 나타내는 도면이다.
- [0022] 도 2에 도시된 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 장치(1000)에서 제1 용기(1100)의 내부에는 액체 상태의 사염화티타늄(TiCl₄)이 수용된다. 사염화티타늄(TiCl₄)은 독성이 강한 화학 물질로 공기 중의 수분과 반응하면 빠르게 분해되어 염화 수소를 생성한다. 따라서 이를 방지하기 위해 제1 용기(1100)의 내부는 질소 가스로 충전된다. 제1 용기(1100)는 화학 물질에 강한 유리 등의 내화학성 용기로 형성되며, 내부가 밀폐되도록 한다.
- [0023] 제1 용기(1100)는 질소가 유입되는 제1 유입관(1110)과 액체 상태의 사염화티타늄(TiCl₄)이 배출되는 배출관(1120)을 구비한다. 제1 유입관(1110)과 배출관(1120)의 내부 역시 질소 분위기로 한다. 제1 유입관(1110)은 일

단이 제1 용기(1100)의 상부에 위치하도록 설치된다. 제1 유입관(1110)은 질소 가스를 주입하기 위해서 내부에 밸브가 설치될 수 있다. 배출관(1120)은 일단이 제1 용기(1100)의 하부에 위치하도록 설치된다. 배출관(1120)의 일단은 사염화티타늄($TiCl_4$) 용액 중에 있게 된다. 제1 용기(1100)에 수용된 액체 상태의 사염화티타늄($TiCl_4$)은 제1 유입관(1110)을 통한 질소 가스 유입에 의해 배출관(1120)을 통해 이동한다. 제1 유입관(1110), 배출관(1120) 등은 우레탄 튜브로 형성될 수 있다. 우레탄 튜브는 에어컨용 배관에 사용되는 것으로 내굴절성 및 내한성이 강하며 가벼운 장점이 있다.

[0024] 한편, 제2 용기(1200)는 제1 영역(1210), 제2 영역(1220), 이온 교환막(1230)을 구비하며, 이온 교환막(1230)을 경계로 제1 영역(1210), 제2 영역(1220)으로 분리된다. 제2 용기(1200)의 내부에는 물이 수용된다. 제1 영역(1210)은 배출관(1120), 제2 유입관(1240), Ti 전극(1213)을 구비한다. 배출관(1120)은 제1 용기(1100)와 제2 용기(1200)를 연결한다. 배출관(1120)은 일단이 제1 용기(1100)의 하부에 위치하며, 타단이 제2 용기(1200)의 제1 영역(1210)의 상부에 위치한다. 제1 용기(1100)에서 제1 유입관(1110)으로 질소가 유입되면 배출관(1120)을 통해 액체 상태의 사염화티타늄($TiCl_4$)이 제2 용기(1200)의 제1 영역(1210)으로 이동하고, 제1 영역(1210)에 수용된 물과 가수 분해 반응을 한다.

[0025] 제2 용기(1200) 역시 사염화티타늄($TiCl_4$)이 공기 중의 수분과 반응하지 않도록 질소 분위기로 한다. 제2 용기(1200)에 질소를 충전하기 위해서 제1 영역(1210)의 상부에 질소가 유입되는 제2 유입관(1240)이 구비된다. 제2 유입관(1240)을 통하여 질소가 유입됨으로써 제2 용기(1200) 내 공기 중의 수분과 사염화티타늄($TiCl_4$)이 반응하는 것을 막을 수 있으며, 사염화티타늄($TiCl_4$)과 물이 반응할 때 반응이 안정적으로 이루어지도록 한다. 제2 유입관(1240)으로 질소 가스를 주입하기 위해서 제2 유입관(1240)에 밸브가 설치될 수 있다. 제2 유입관(1240) 역시 우레탄 튜브로 형성되는 것이 바람직하다.

[0026] 제2 용기(1200)의 제1 영역(1210)으로 이동한 액체 상태의 사염화티타늄($TiCl_4$)은 물과 반응하여 $TiOCl_2$ 수용액을 생성한다. 사염화티타늄($TiCl_4$)과 물의 가수분해반응은 발열 반응으로 많은 양의 열이 발생한다. 따라서 사염화티타늄($TiCl_4$)이 빠른 속도로 제1 영역(1210)으로 이동하면 제1 영역(1210)에서 발열 반응이 빨리 일어나 폭발의 위험이 있다. 이 때문에 질소 가스의 주입 속도를 느리게 조절하여 제1 영역(1210)에서 반응이 천천히 일어나도록 한다. 제1 유입관(1110)에서 유입되는 질소 가스의 속도를 조절함으로써, 사염화티타늄($TiCl_4$)의 이동 속도를 조절할 수 있다. 사염화티타늄($TiCl_4$)이 $TiOCl_2$ 로 가수분해하는 과정을 관찰하면서 반응열이 많이 발생하는 경우 속도를 더욱 느리게 조절할 수 있다.

[0027] 본 발명의 다른 실시예에 따른 아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 장치(1000)는 도 3에 도시된 바와 같이, 제1 영역(1210) 내에서 폭발적인 반응이 일어나는 것을 방지하기 위해서 냉각부(1250)를 더 구비할 수 있다. 냉각부(1250)는 제2 용기(1200)를 수용할 수 있도록 오목한 형태이며, 열전도율이 좋은 구리 등의 금속으로 형성될 수 있다. 냉각부(1250)의 내부에는 냉매가 수용된다. 냉매가 제2 용기(1200)의 반응열을 냉각부(1250)로 전달하여 제2 용기(1200)의 온도를 낮춰줌으로써 사염화티타늄($TiCl_4$)의 가수분해 반응이 안정적으로 일어나게 한다. 본 실시예에서 냉각부(1250)는 금속으로 형성되지만 이에 한정하지 않으며, 냉각부(1250)는 얼음 등이 채워진 오목한 형태의 용기일 수도 있다.

[0028] 본 발명의 다른 실시예에 따른 아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 장치(1000)는 냉각부(1250) 외에 교반기(1211)를 더 구비할 수 있다. 교반기(1211)는 제1 영역(1210)에서 사염화티타늄($TiCl_4$)과 물을 잘 혼합하여 용기 내부의 온도가 국소적으로 급격하게 올라가는 것을 방지한다.

[0029] 다른 실시예에서는 제2 용기(1200)에 수용되는 물의 상태를 고체와 액체의 혼합상으로 할 수도 있다. 제1 영역(1210)을 얼음으로만 채우면 반응열에 의해 제2 용기(1200) 내부의 온도가 급격하게 올라가는 것을 더 효과적으로 방지할 수 있다.

[0030] 다음으로, 제1 영역(1210)에 수용된 물이 사염화티타늄($TiCl_4$)과 반응하여 $TiOCl_2$ 수용액으로 변환되면, 전류를 가하여 이온 교환을 한다. 전류를 가하기 위하여 제1 영역(1210)에는 Ti 전극(1213)이, 제2 영역(1220)에는 Pt 전극(1223)이 구비된다. 제2 영역(1220)에는 물이 수용되며, 제1 영역(1210)에 생성된 $TiOCl_2$ 수용액과 이온 교

환막(1230)을 경계로 나란히 위치한다. 제1 영역(1210)의 $TiOCl_2$ 수용액에는 Ti 전극(1213)을 사용하여 (-) 전압을 가해주고, 제2 영역(1220)의 물에는 Pt 전극(1223)을 사용하여 (+) 전압을 가해준다.

[0031] 여기서 이온 교환막(ion exchange membrane, 1230)은 음이온 교환막으로, Cl^- 이온이 통과하여 이동한다. 양 전극에 전류를 가하면 Cl^- 이온이 제1 영역(1210)의 $TiOCl_2$ 수용액으로부터 이온 교환막(1230)을 통과하여 제2 영역(1220)으로 이동한다. 따라서 제2 영역(1220)의 물은 점점 HCl로 변하고, 제1 영역(1210)의 $TiOCl_2$ 수용액 내에는 흰색의 아나타제 이산화티타늄 나노 분말이 생성된다. 한편, 전류를 가하여 Cl^- 이온이 제2 영역(1220)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. 본 실시예에서는 전류를 가하기 위한 전극으로 Ti-Pt 전극(1213, 1223)이 사용되었지만, 이에 한정하지는 않는다.

[0032] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 장치를 나타내는 도면이다.

[0033] 본 발명의 실시예에 따른 아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 장치를 이용하여 아나타제 이산화티타늄 나노 분말을 제조하는 과정을 구체적인 실시예와 함께 살펴본다.

[0034] [실시예 1]

[0035] 아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 장치의 제1 용기(4100) 및 제2 용기(4200)에 질소를 주입하여 용기 내부를 질소 분위기로 만든다. 제1 용기(4100)의 제1 유입관(4110) 및 제2 용기(4200)의 제2 유입관(4240)의 밸브(4111, 4241)를 열어 질소가 유입되도록 한다. 다음으로, 제1 용기(4100)에 구비된 밸브(4131)를 열어 제1 용기(4100)에 사염화티타늄($TiCl_4$, Jun sei 99.9%)을 주입한다. 사염화티타늄($TiCl_4$)은 밀폐된 용기에 저장되어 있으며, 에어 실린더 등을 이용하여 필요한 양만큼 제1 용기(4100) 내로 주입되도록 한다. 제1 용기(4100)의 하부에 전자 저울을 내장하여 사염화티타늄($TiCl_4$)의 무게를 정밀하게 측정하여 이중으로 사염화티타늄($TiCl_4$)의 용량을 측정함으로써 정밀도를 더욱 높일 수도 있다. 사염화티타늄($TiCl_4$)의 주입이 종료되면 밸브(4131)를 닫아 사염화티타늄($TiCl_4$)의 주입관을 밀폐한다. 용기는 내화학성이 강한 유리 등으로 형성된다.

[0036] 제2 용기(4200)에 유입관(미도시)을 통해 물을 주입한다. 특히 제1 영역(4210)에는 얼음과 혼합된 상태의 물이 주입되도록 한다. 제2 용기(4200)는 냉각부(4250)에 수용된다. 냉각부(4250)는 냉매에 의해 영도 이하의 낮은 온도가 유지된다. 제2 용기(4200)가 냉각부(4250)에 수용됨으로서 사염화티타늄과 물이 폭발적으로 반응하는 것을 방지할 수 있다. 제1 유입관(4110)에 질소 가스를 유입시켜 제1 용기(4100)에 수용된 사염화티타늄 용액을 제2 용기(4200)로 이동시킨다. 제2 용기(4200)의 상부에 위치한 배출관(4120)의 타단(4120a)은 사염화티타늄 용액이 제2 용기(4200)의 벽을 따라 흘러 내릴 수 있도록 단면이 제2 용기(4200)의 벽측으로 경사질 수 있다. 질소의 유입 속도를 조절함으로써 사염화티타늄의 이동 속도를 조절할 수 있다.

[0037] 제1 용기(4100) 및 제2 용기(4200)의 내부는 사염화티타늄의 승화를 막기 위해 진공 질소가스 분위기로 유지한다. 이는 슈렌크 라인(Schlenk Line)을 이용하여 진공 및 질소충전에 의한 분압을 유지하는데, 사염화티타늄 용액과 물의 가수분해반응 중 폭발적인 발열반응을 가능한 낮게 유지하는 역할을 하기 때문에 매우 중요하다.

[0038] 이 분압조절이 적절치 않으면 사염화티타늄 가스가 폭발적으로 발생하여 용기 내부의 압력이 높아져 가스가 분출할 수 있다. 따라서 사염화티타늄의 이동 속도, 발열반응에 의한 반응열, 가스발생에 의한 압력증가를 잘 관찰하면서 서서히 반응을 마치게 한다. 제2 용기(4200)에서 제1 영역(4210)의 물이 사염화티타늄 용액과 반응하여 $TiOCl_2$ 수용액으로 점차 바뀌어갈수록 용기 내의 열발생도 줄어들면서 반응이 종료하게 된다.

[0039] 한편, 제1 영역(4210)과 이온 교환막(4230) 사이에 수직 방향으로 슬라이드 이동 가능한 분리막(4215)을 더 구비할 수도 있다. 분리막(4215)은 제1 영역(4210)에서 가수 분해 반응이 종료될 때까지 가수분해에 의한 반응열이 이온 교환막(4230)에 전달되지 않도록 제1 영역(4210)과 이온 교환막(4230)을 분리할 수 있다. 분리막(4215)은 내화학성 재질로 형성되는 것이 바람직하다.

- [0040] 가수 분해 반응이 종료되고 $TiOCl_2$ 수용액이 생성되면 제1 영역(4210)과 이온 교환막(4230) 사이를 분리하는 분리막(4215)을 상방으로 이동시키고 직류전원(최대전원 50Vx5A)을 건다. $TiOCl_2$ 수용액이 수용된 제1 영역(4210)에는 Ti 전극(4213)이, 물이 수용된 제2 영역(4220)에는 Pt 전극(4223)이 구비된다. Ti 전극에는 (-) 전압을 가해주고, Pt 전극(4223)에는 (+) 전압을 가해준다. 전압을 가해주면 시간이 지나면서 $TiOCl_2$ 수용액 중의 Cl^- 이온이 이온 교환막(4230)을 통과하여 제2 영역(4220)으로 이동한다. 이온 교환 반응개시 후 10분 정도가 지나면서 가수분해 용액이 검정 내지 진한 자주색으로 변화하기 시작하며, 두 시간 정도 지나면 전체적으로 수용액이 검정색에 가까워지며 아나타제 결정이 형성된다. 10시간이 지나 가해지는 전류가 50V에 1.5A이다가 12시간 정도되면서 0.32A 정도까지 낮아지고 점차 진한 감청색의 페이스트가 형성되기 시작한다. 이때의 전류는 0.01A 정도로 탈염소이온반응이 마감되는 신호치인 0.01A에 근접하며, 이후 색상이 검정블루페이스트 중에서 흰색 페이스트의 부분적 응집 침전체가 보이기 시작한다. 14시간 반응 시점에 달하면서 전류치는 전해투석반응임계치인 0.01A 이하로 내려가기 시작하고, 5시간 탈염소반응을 더 진행시킨 후 반응을 멈추고 페이스트를 건조 장치로 옮긴다.
- [0041] 아나타제 분말의 페이스트를 건조 장치로 옮기는 과정에서 페이스트를 스테러로 교반시키고 유리필터(glass filter)를 이용한 진공여과기(미도시)로 여과시켜 아나타제 분말의 습식 페이스트 상태를 얻을 수 있다. 건조 장치(4300)에 구비된 밸브(4310)를 열어 페이스트 상태의 아나타제 분말을 건조 장치(4300) 내에 주입시키고, 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.
- [0042] 이와 같은 공정으로 생성된 아나타제 이산화티타늄 나노 분말은 염료감응 태양전지의 핵심 재료로 사용이 가능하며, 인공치아나 인공뼈 등과 같은 생체 구조물의 재료로도 사용이 가능하다.
- [0043] [실시예 2]
- [0044] 아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 장치(4000)의 제1 용기(4100) 및 제2 용기(4200)에 질소를 주입하여 용기 내부를 질소 분위기로 만든다. 제1 용기(4100)에 구비된 밸브(4131)를 열어 제1 용기(4100)에 사염화티타늄($TiCl_4$)을 주입한다.
- [0045] 제2 용기(4200)의 주입관(미도시)을 통해 제1 영역에 과산화수소(H_2O_2)를 주입한다. 제1 유입관(4110)을 통해 질소 가스를 유입하여 제1 용기(4100)에 수용된 사염화티타늄을 제2 용기(4200)로 서서히 이동시키면서 교반한다. 과산화수소(H_2O_2)와 사염화티타늄의 반응이 안정적으로 되면, 증류수를 조금씩 첨가하여 수산 반응을 일으킨다. 수산반응(Peroxo reaction)이 일어남에 따라, 용액의 색상이 진한 적색으로 바뀌어 가서 peroxo titanate oxide[Ti-O-Cl₂] 화합물을 형성해간다. 가수분해반응이 종료되고 $TiOCl_2$ 수용액이 생성되면 분리막(4215)을 상방으로 이동시키고 직류전원(최대전원 50Vx5A)을 건다. $TiOCl_2$ 수용액이 수용된 제1 영역(4210)의 Ti 전극(4213)에는 (-) 전압을 가해주고, 물이 수용된 제2 영역(4220)의 Pt 전극(4223)에는 (+) 전압을 가해준다. 전압을 가해준 후 시간이 지나면서 $TiOCl_2$ 수용액 중의 염소성분이 제거되면서 아나타제 나노 분말이 형성된다. 여기서 과산화수소를 넣음으로써 증류수에 의해 가수분해반응이 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.
- [0046] 도 5a와 및 5b는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 아나타제 이산화티타늄나노 분말의 전자현미경 조직 사진이다.
- [0047] 도 5a 및 도 5b에 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 분무방법 등을 사용한다. 즉, 용기에 친유성용매 중에 나노분말을 보관하며 뚜껑을 오픈하여 수분이 접촉되면 바로 응집

이 일어나는 등 보관 또는 사용기술도 중요하다.

[0048] 도 6a는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 아나타제 이산화티타늄 나노 분말의 XRD 회절패턴을 나타내는 도면이고, 도 6b는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 아나타제 이산화티타늄 나노 분말을 350℃에서 800℃까지 소성한 분말의 XRD 회절 패턴을 나타내는 도면이다.

[0049] 도 6a에 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.

[0050] 도 6b에서는 350℃에서 800℃까지 소성한 분말이 450℃까지는 확실하게 아나타제 상임을 보여주며, 550-650℃까지는 루타일상과의 혼합상, 800℃에서는 루타일상임을 보여준다.

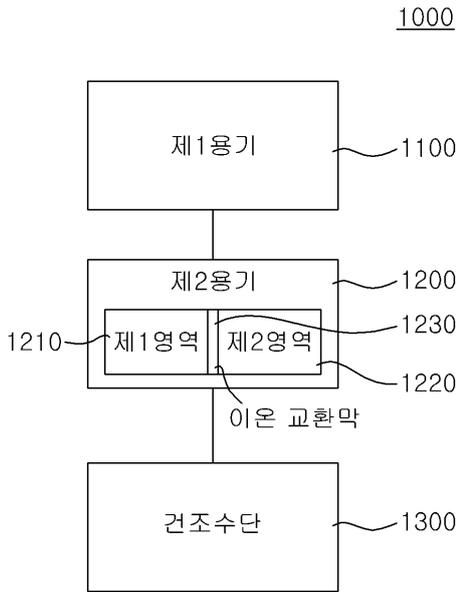
[0051] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시예들은 본 발명이 기술 내용을 쉽게 설명하고 본 발명의 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것일 뿐이며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형예들이 실시 가능하다는 것은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

부호의 설명

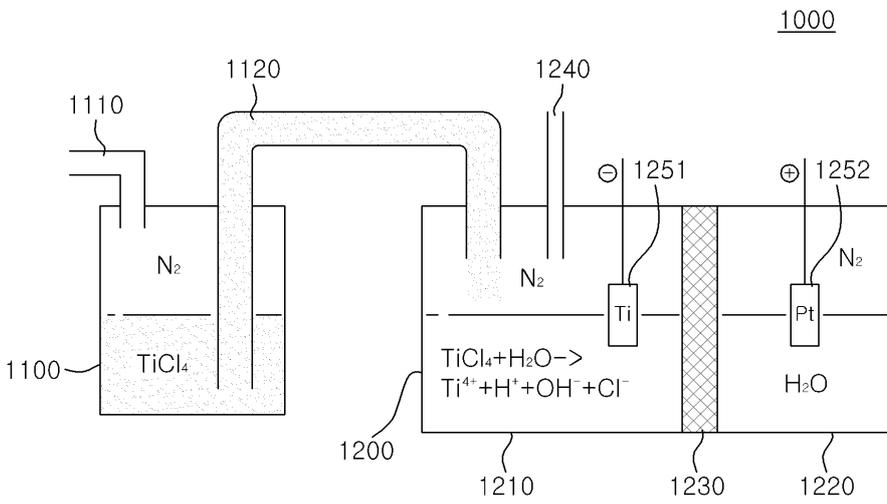
- [0052] 1000, 4000 : 아나타제 이산화티타늄 나노 분말 제조 장치
- | | |
|---------------------|---------------------|
| 1100, 4100 : 제1 용기 | 1110, 4110 : 제1 유입관 |
| 1120, 4120 : 배출관 | 1200, 4200 : 제2 용기 |
| 1210, 4210 : 제1 영역 | 1211, 4211 : 교반기 |
| 1213, 4213 : Ti 전극 | 1220, 4220 : 제2 영역 |
| 1223, 4223 : Pt 전극 | 1230, 4230 : 이온 교환막 |
| 1240, 4240 : 제2 유입관 | 1300, 4300 : 건조 수단 |
| 4215 : 분리막 | |

도면

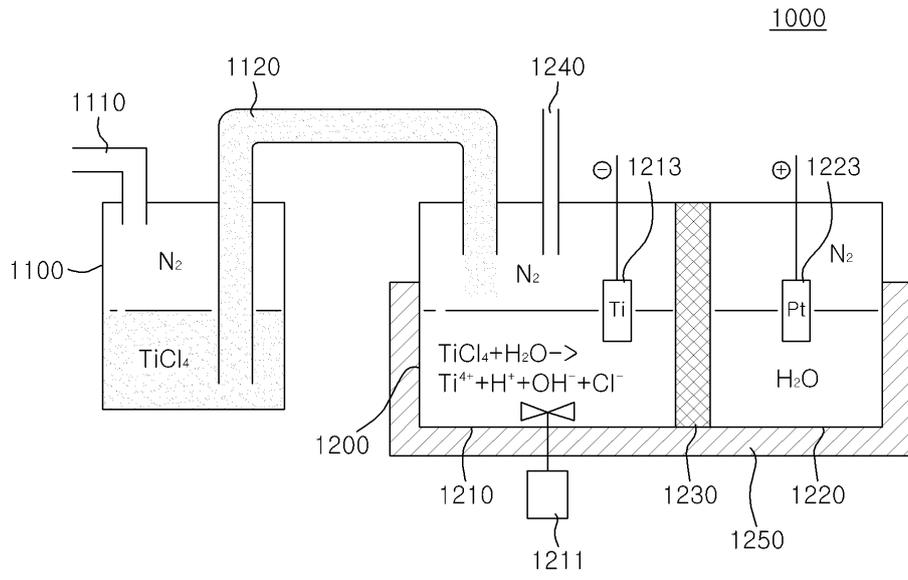
도면1



도면2

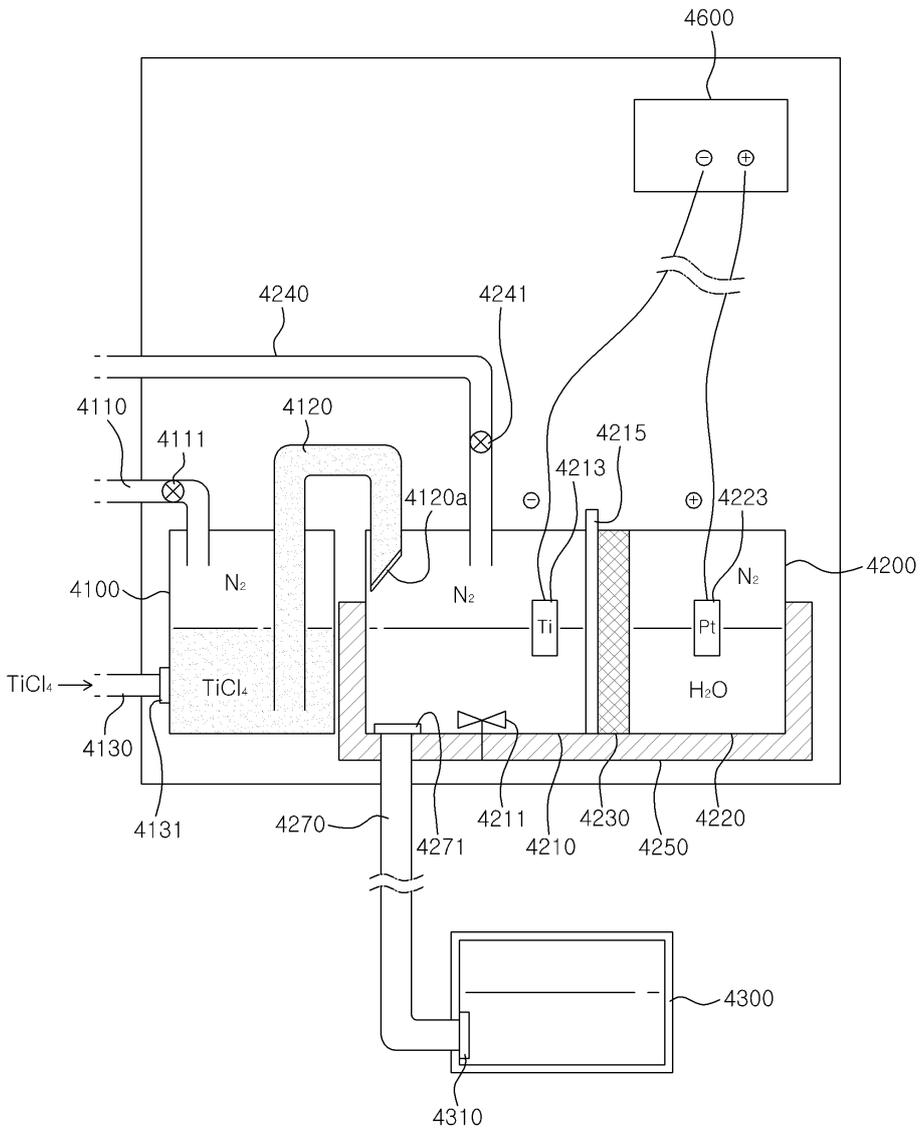


도면3

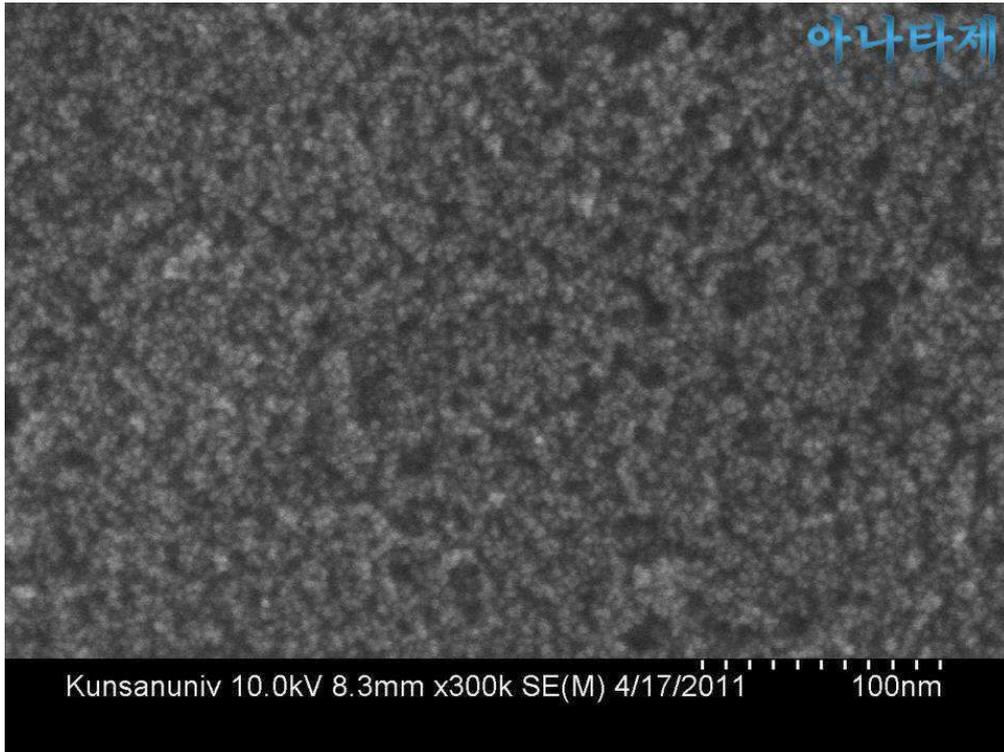


도면4

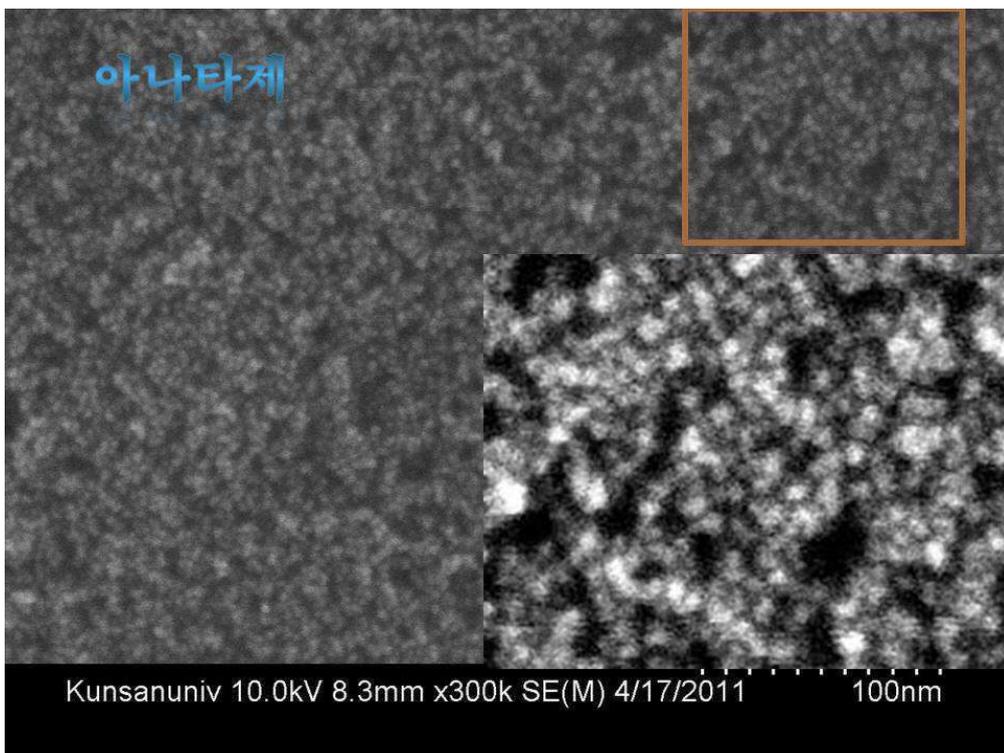
4000



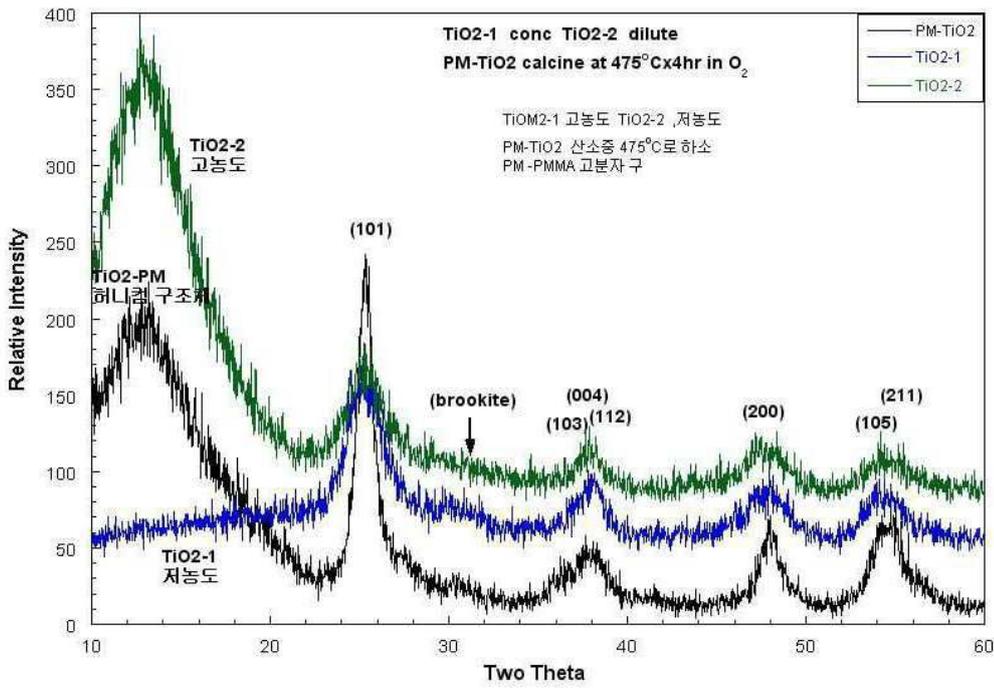
도면5a



도면5b



도면6a



도면6b

