



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년02월03일
(11) 등록번호 10-2357623
(24) 등록일자 2022년01월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09C 1/36 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C09C 1/3661 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0064419

(22) 출원일자 2020년05월28일

심사청구일자 2020년05월28일

(65) 공개번호 10-2021-0148490

(43) 공개일자 2021년12월08일

(56) 선행기술조사문헌

KR102070002291 A

KR102049467 B1

KR1020130089433 A

WO2019121473 A1

(73) 특허권자

한국세라믹기술원

경상남도 진주시 소호로 101 (충무공동, 부속건물 세라믹소재종합지원센터)

(72) 발명자

노동규

경상남도 진주시 모덕로 286, 202호(하대동)

문혜원

경상남도 창원시 의창구 북면 감계로 221 104-1201

제현모

경상남도 진주시 상대로119번길 18-10, 204호 (하대동, 하대성화빌)

(74) 대리인

나승택

전체 청구항 수 : 총 14 항

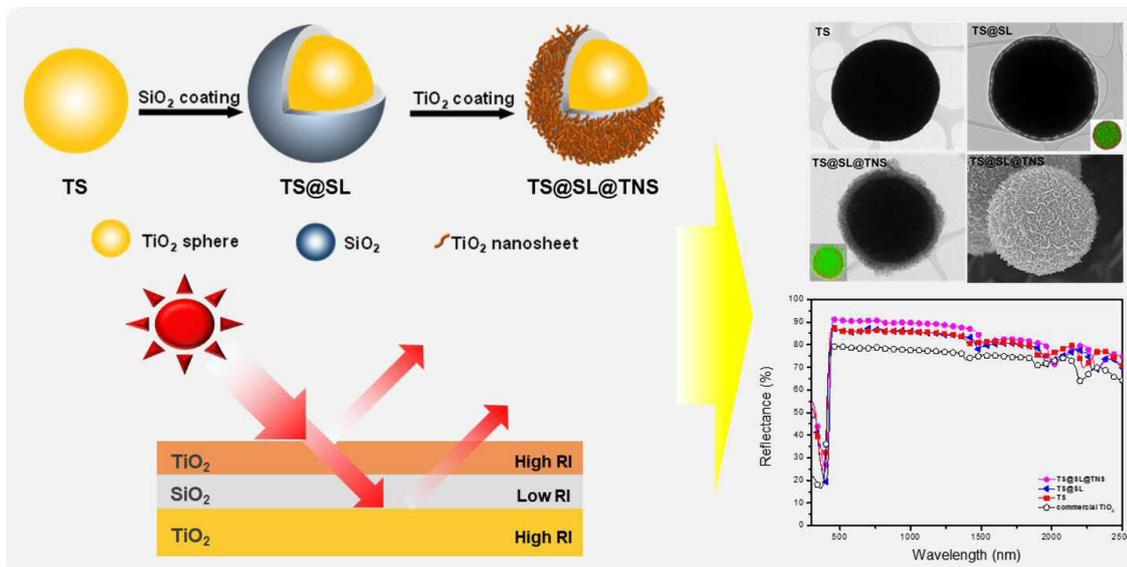
심사관 : 이상원

(54) 발명의 명칭 다중 코팅 구조를 갖는 고반사 입자 및 그의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 구상의 TiO₂ 코어, 상기 TiO₂ 코어의 표면 상에 코팅된 SiO₂ 쉘 및 상기 SiO₂ 쉘의 표면 상에 코팅된 TiO₂ 나노시트 코팅층을 포함함으로써 높은 반사율을 가지는 다중 코팅 고반사 입자 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

| | |
|-------------|--|
| 과제고유번호 | 1425132151 |
| 과제번호 | S2718097 |
| 부처명 | 중소벤처기업부 |
| 과제관리(전문)기관명 | 중소기업기술정보진흥원 |
| 연구사업명 | 산학연 신사업 R&D바우처 |
| 연구과제명 | Alumina와 초미립 TiO ₂ 합성 및 국산화를 통한 신규 다기능성 자외선 차단 복합분체 |
| 개발 | |
| 기여율 | 1/1 |
| 과제수행기관명 | 케이랜드 |
| 연구기간 | 2019.06.01 ~ 2020.05.31 |

명세서

청구범위

청구항 1

다음을 포함하는, 다중 코팅 고반사 입자:

구상의 TiO_2 코어;

상기 TiO_2 코어의 표면 상에 코팅된 SiO_2 셸; 및

상기 SiO_2 셸의 표면 상에 수직으로 성장한 나노시트 형태의 TiO_2 가 코팅되어 형성된 TiO_2 코팅층.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 TiO_2 코어는 루타일 결정상을 갖는 다중 코팅 고반사 입자.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 다중 코팅 고반사 입자는 태양광 반사율이 80% 이상인 다중 코팅 고반사 입자.

청구항 4

다음의 단계들을 포함하는, 다중 코팅 고반사 입자의 제조 방법:

- 1) 구상의 TiO_2 입자를 제조하는 제1 단계;
- 2) 상기 구상의 TiO_2 의 표면 상에 SiO_2 를 1차 코팅하여, TiO_2 코어- SiO_2 셸 입자를 얻는 제2 단계; 및
- 3) 상기 SiO_2 셸의 표면 상에, 수직으로 성장한 나노시트 형태의 TiO_2 를 코팅하는 제3 단계.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 제1 단계에서, 구상의 TiO_2 입자의 제조는, $TiOCl_2$ 수용액을 50~90°C에서 10~20시간 반응시키는 것을 포함하는 다중 코팅 고반사 입자의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 $TiOCl_2$ 수용액은 5~9중량%의 농도인, 다중 코팅 고반사 입자의 제조 방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 제2 단계에서 상기 1차 코팅은, 폴리머 용액에 구상의 TiO_2 입자를 분산하여 얻은 TiO_2 분산액에 Si 전구체 화합물을 첨가하여 반응시키는 것을 포함하는 다중 코팅 고반사 입자의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 폴리머 용액에 있어서, 폴리머는 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리(4-비닐피롤리돈)(P4VP), 폴리(2-비닐피롤리돈)(P2VP), 및 폴리바이닐알코올(PVA)로부터 선택되는 다중 코팅 고반사 입자의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 Si 전구체 화합물은 알콕시실란인 다중 코팅 고반사 입자의 제조 방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 반응은, 40~60℃에서 2~5시간 수행되는 다중 코팅 고반사 입자의 제조 방법.

청구항 11

제4항에 있어서,

상기 제3 단계에서, 상기 나노시트 형태의 TiO₂의 코팅은, 상기 제2 단계에서 수득된 TiO₂ 코어-SiO₂ 셸 입자의 분산액에 Ti 전구체 화합물을 첨가 후, 수열반응을 통해 상기 TiO₂ 코어-SiO₂ 셸 입자의 표면에 나노시트 형태의 TiO₂를 수직으로 성장시킴과 동시에 코팅하고, 소결하는 것을 포함하는 다중 코팅 고반사 입자의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 Ti 전구체 화합물은 티타늄 부톡사이드(TBT), 티타늄 이소프로폭사이드(TTIP), 및 사염화티타늄(TiCl₄)으로부터 선택되는 다중 코팅 고반사 입자의 제조 방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 Ti 전구체 화합물의 첨가 시, 디에틸렌트리아민을 더 첨가하는 다중 코팅 고반사 입자의 제조 방법.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 수열반응은 150~250℃에서 10~25시간 수행되고, 상기 소결은 600~1000℃에서 30분~2시간 수행되는 다중 코팅 고반사 입자의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다중 코팅 구조를 가지는 고반사 입자 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 이산화티타늄/실리카 코어-셸 입자에 이산화티타늄 나노시트를 코팅한 다중 코팅 구조를 가짐으로써 고반사율을 달성할 수 있는 고반사 입자 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 티타늄 산화물은 높은 굴절률로 인해 태양광의 반사율이 높은 특성을 가지고 있다. 이러한 이유로 높은 반사율이 필요한 태양전지, 촉매, 센서 등의 분야에서 널리 사용되고 있으며, 보다 높은 반사율을 달성하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다.

[0003] 예컨대, 한국 공개특허공보 제10-2020-0025501호에는, 구형의 제어된 형태와 입경을 갖는 이산화티타늄 입자를

포함함으로써 높은 적외선 반사율 및 차폐 효과를 가지는 고반사 소재를 개시하고 있다.

- [0004] 일본 등록특허공보 제6163097호는, 이산화티타늄 입자 표면을 알콕시실란으로 처리한 코어-셸형 실리카/이산화티타늄 입자를 포함함으로써 입자의 분산성을 높이고, 분리/침강이 어렵도록 하며, 얇은 막 두께로도 높은 광산란능을 달성할 수 있는 광산란성 도료 조성물을 개시하고 있다.
- [0005] 또한, 한국 등록특허공보 제1444028호에는, 표면적과 광산란 특성을 향상시키기 위하여, 실리카/이산화티타늄/실리카의 코어-셸-셸 구조를 가지는 나노입자의 제조방법을 개시하고 있다.
- [0006] 그러나, 상기 특허 문헌들에 개시된 기술들은 여전히 반사 특성을 더욱 향상시킬 여지가 있고, 따라서 더 효율적인 방법으로 더욱 높은 반사율을 갖는 고반사 소재를 제조할 것이 요구되고 있다.

선행기술문헌

- [0007] (특허문헌 1) 한국 공개특허공보 제10-2020-0025501호
- [0008] (특허문헌 2) 일본 등록특허공보 제6163097호
- [0009] (특허문헌 3) 한국 등록특허공보 제1444028호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명은 굴절율 차이가 큰 TiO₂와 SiO₂로 다중 코팅 구조를 형성함으로써 높은 반사율을 구현할 수 있는 고반사 입자를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0011] 또한, 본 발명은 상기한 고반사 입자를 효율적으로 제조할 수 있는 고반사 입자의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 다중 코팅 구조의 고반사 입자는:
- [0013] 구상의 TiO₂ 코어;
- [0014] 상기 TiO₂ 코어의 표면 상에 코팅된 SiO₂ 셸; 및
- [0015] 상기 SiO₂ 셸의 표면 상에 수직으로 성장한 나노시트 형태의 TiO₂가 코팅되어 형성된 TiO₂ 코팅층을 포함할 수 있다.
- [0016] 상기 TiO₂ 코어는 루타일 결정상을 가질 수 있다.
- [0017] 상기 다중 코팅 구조의 고반사 입자는 태양광 반사율이 80% 이상일 수 있다.
- [0018] 본 발명에 따른 다중 코팅 구조의 고반사 입자의 제조 방법은:
- [0019] 1) 구상의 TiO₂ 입자를 제조하는 제1 단계;
- [0020] 2) 상기 구상의 TiO₂의 표면 상에 SiO₂를 1차 코팅하여, TiO₂ 코어/SiO₂ 셸 입자를 얻는 제2 단계; 및
- [0021] 3) 상기 SiO₂ 셸의 표면 상에, 수직으로 성장한 나노시트 형태의 TiO₂를 코팅하는 제3 단계;를 포함할 수 있다.
- [0022] 상기 제1 단계에서, 구상의 TiO₂ 입자의 제조는, TiOCl₂ 수용액을 50~90℃에서 10~20시간 반응시키는 것을 포함할 수 있다.
- [0023] 상기 TiOCl₂ 수용액은 5~9중량%의 농도일 수 있다.
- [0024] 상기 제2 단계에서 상기 1차 코팅은, 폴리머 용액에 구상의 TiO₂ 입자를 분산하여 얻은 TiO₂ 분산액에 Si 전구체 화합물을 첨가하여 반응시키는 것을 포함할 수 있다.

- [0025] 상기 폴리머 용액에 있어서, 폴리머는 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리(4-비닐피롤리돈)(P4VP), 폴리(2-비닐피롤리돈)(P2VP), 및 폴리바이닐알코올(PVA)로부터 선택될 수 있다.
- [0026] 상기 Si 전구체 화합물은 알콕시실란일 수 있다.
- [0027] 상기 반응은, 40~60℃에서 2~5시간 수행될 수 있다.
- [0028] 상기 제3 단계에서, 상기 나노시트 형태의 TiO₂의 코팅은, 상기 제2 단계에서 수득된 TiO₂ 코어-SiO₂ 셸 입자의 분산액에 Ti 전구체 화합물을 첨가하여 수열반응을 통해 상기 TiO₂ 코어-SiO₂ 셸 입자의 표면에 나노시트 형태의 TiO₂를 수직으로 성장시킴과 동시에 코팅하고, 소결하는 것을 포함할 수 있다.
- [0029] 상기 Ti 전구체 화합물은 티타늄 부톡사이드(TBT), 티타늄 이소프로폭사이드(TTIP), 및 사염화티타늄(TiCl₄)으로부터 선택될 수 있다.
- [0030] 상기 Ti 전구체 화합물의 첨가 시, 디에틸렌트리아민을 더 첨가할 수 있다.
- [0031] 상기 수열반응은 180~250℃에서 15~30시간 수행되고, 상기 소결은 600~1000℃에서 20분~1시간 수행될 수 있다.

발명의 효과

- [0032] 본 발명에 따르면, 가시광선, 적외선, 근적외선을 포함한 모든 파장에서 높은 반사율을 가지는 고반사 입자를 제공할 수 있다.
- [0033] 또한, 본 발명에 따르면 상기 고반사 입자를 효율 좋게 제조할 수 있는 고반사 입자의 제조 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0034] 도 1은 본 발명에 따른 다중 코팅 고반사 입자의 구조와 그 효과를 그림으로 나타낸 개념도이다.
- 도 2는 본 발명의 제조예에 따른 TiO₂ 코어 입자의 SEM 이미지를 나타낸 도면이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 다중 코팅 고반사 입자의 합성 모식도와 각 합성 단계의 결과물에 대한 SEM 이미지를 나타낸 도면이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 다중 코팅 고반사 입자의 TEM 이미지를 나타낸 도면이다.
- 도 5는 본 발명의 제조예 및 실시예의 결과물에 대한 XRD 분석 결과를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 구체예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 구체예들에 한정되는 것이 아니라, 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 발명의 구체예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0036] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않은 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.
- [0037] 본 발명에 따른 고반사 입자는:
- [0038] 구상의 TiO₂ 코어;
- [0039] 상기 TiO₂ 코어의 표면 상에 코팅된 SiO₂ 셸; 및
- [0040] 상기 SiO₂ 셸의 표면 상에 수직으로 성장한 나노시트 형태의 TiO₂가 코팅되어 형성된 TiO₂ 코팅층을 포함할 수 있다.

- [0041] 상기 TiO₂ 코어는 루타일 결정상을 가질 수 있다. 상기 코어의 결정상을 루타일 결정상으로 제어함으로써, 반사율을 높게 제어할 수 있어, 고반사율의 입자를 얻을 수 있다. 루타일 입자의 경우 아나타제 입자보다 굴절률이 높아 태양광 반사에 유리한 특성을 가지고 있으며 또한 광촉매 특성을 가지는 아나타제 입자보다 광안정성이 우수하여 태양광 노출시 소재의 안정성이 우수하다.
- [0042] 본 발명의 반사 입자에 있어서 최외각 코팅층인 상기 TiO₂ 코팅층은 수직으로 성장한 나노시트 형태의 TiO₂가 코팅되어 형성된 것으로, 나노시트 구조의 TiO₂ 코팅층에 의해, 다양한 각도로 입사되는 빛을 보다 효율적으로 반사/산란할 수 있으며, 비표면적의 확대로, 본 발명의 반사 입자는 촉매나 센서로의 적용이 용이하다.
- [0043] 최외각 코팅층으로서 통상의 박막 형태의 TiO₂ 코팅층을 형성한 경우, 빛의 표면 산란 효과를 유도하지 않아 최외각 코팅층으로서 최적화된 구조가 되지 못하고, 또한 나노 시트 형태의 TiO₂ 코팅층을 형성하더라도 나노 시트가 수직으로 성장하지 않고 표면에 평행하게 코팅되어 있는 경우는 박막 형태의 TiO₂ 코팅층과 유사한 구조가 되어 굴절률 차이에 의한 반사 효과는 있으나, 빛을 다각도로 반사/산란하지 못하여 최외각 층으로서의 최적화된 성능을 발휘하지 못하는데 비해, 본 발명에 의하면, 최외각 코팅층으로서, 수직으로 성장한 나노시트 형태의 TiO₂의 코팅층을 형성함으로써, 굴절률 차이에 의한 반사 효과와 함께 표면에서 수직으로 성장한 나노 시트 구조에 의해 빛을 다각도로 반사/산란하여, 반사 효과를 더욱 증진시킬 수 있다.
- [0044] 본 발명에 따른 고반사 입자는, 평균 입자 크기가 0.5~1.5 μm 일 수 있다.
- [0045] 본 발명에 따른 고반사 입자는, 고굴절 소재인 TiO₂를 코어로 하고, 이 코어 상에 저굴절 소재인 SiO₂ 셸을 형성하고, 다시 고굴절 소재인 TiO₂ 코팅함으로써, 상이한 굴절률을 가지는 고굴절 소재와 저굴절 소재가 교대로 형성된 물질층들을 통과하는 태양광이 각 층간의 굴절률 차이에 의해 반사되게 되어, 반사율을 극대화할 수 있다.
- [0046] 본 발명에 따른 다중 코팅 구조의 고반사 입자는 태양광 반사율이 80% 이상일 수 있는데, 특히 가시광선 반사율이 90% 이상, 근적외선 반사율이 85% 이상일 수 있다.
- [0047] 본 발명에 따른 다중 코팅 고반사 입자의 제조 방법은:
- [0048] 1) 구상의 TiO₂ 입자를 제조하는 제1 단계;
- [0049] 2) 상기 구상의 TiO₂의 표면 상에 SiO₂를 1차 코팅하여, TiO₂ 코어/SiO₂ 셸 입자를 얻는 제2 단계; 및
- [0050] 3) 상기 SiO₂ 셸의 표면 상에, 수직으로 성장한 나노시트 형태의 TiO₂를 코팅하는 제3 단계;를 포함할 수 있다.
- [0051] 본 발명의 바람직한 일 구체예에 있어서, 상기 제1 단계에서, 구상의 TiO₂ 입자의 제조는, TiOCl₂ 수용액을 50~90℃, 바람직하게는 60~80℃에서 5~20시간, 바람직하게는 10~15시간 반응시키는 것을 포함할 수 있다. 상기 반응 온도의 범위를 벗어날 경우, 제어된 형태의 구형의 입자가 형성되지 않거나 입자들이 뭉치게 되며, 상기 반응시간 미만이면 구형의 입자가 잘 형성되지 않고, 상기 반응시간을 초과할 경우 입자 모양에 더 이상의 큰 변화가 관찰되지 않으므로 불필요한 에너지의 낭비가 될 수 있어 바람직하지 않다.
- [0052] 상기 TiOCl₂ 수용액은 5~9중량%의 농도일 수 있다. 상기 TiOCl₂ 수용액의 농도가 5중량%보다 낮으면 구형 입자 형태를 이루지 못하고, 9중량%보다 높으면 입자간 뭉침 현상에 의해 형태 제어에 실패하게 되므로 바람직하지 않다.
- [0053] 본 발명의 바람직한 일 구체예에 있어서, 상기 제2 단계에서 상기 1차 코팅은, 폴리머 용액에 구상의 TiO₂를 분산하여 얻은 TiO₂ 분산액에 Si 전구체 화합물을 첨가하여 반응시키는 것을 포함할 수 있다.
- [0054] 상기 폴리머 용액은, 폴리머를 유기 용매, 증류수, 또는 유기 용매와 증류수의 혼합 용매에 용해시킨 용액으로서, 상기 폴리머로는 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리(4-비닐피롤리돈)(P4VP), 폴리(2-비닐피롤리돈)(P2VP), 폴리바이닐알코올(PVA) 등을 들 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0055] 상기 유기 용매로는 알코올을 사용할 수 있고, 그 중 에탄올이 바람직하다.
- [0056] 상기 Si 전구체 화합물로는 테트라에톡시실란(TEOS), 테트라메틸 오르토실리케이트, 메틸트라이메톡시실란, 트라이에톡시옥틸실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 트라이 메톡시실릴프로필 메타크릴레

이트, 트라이메톡시실릴프로필아크릴레이트 등과 같은 알콕시실란 화합물을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니고, 특히, 테트라에톡시실란이 바람직하다.

[0057] 상기 폴리머 용액 중의 폴리머의 농도는 0.1~0.5 g/100ml이고, 상기 TiO₂ 분산액 중의 TiO₂의 농도는 0.1~0.5 g/100ml이며, 상기 Si 전구체 화합물의 첨가량은 상기 TiO₂ 분산액에 대하여 0.1~0.5%(v/v)인 것이, TiO₂의 균질한 코팅을 달성할 수 있는 점에서 바람직하다. 폴리머와 Si 전구체의 농도가 높을 경우 TiO₂ 표면에 코팅되지 않는 SiO₂ 입자가 생성될 수 있으며, 농도가 낮을 경우 TiO₂ 표면에 SiO₂가 충분히 코팅되지 않을 수 있다.

[0058] 상기 제2 단계에서의 상기 반응은, 40~70℃에서 2~5시간, 바람직하게는 40~50℃에서 3~4시간 수행될 수 있는데, 반응 온도 및 반응 시간이 상기 범위 미만이면 코팅이 제대로 형성되지 않거나 코팅 두께가 일정하지 않을 수 있고, 상기 범위를 초과하면 코팅 형성에 더 이상의 영향이 없이 불필요한 에너지 낭비가 될 수 있다.

[0059] 본 발명의 바람직한 일 구체예에 있어서, 상기 제3 단계에서, 상기 나노시트 형태의 TiO₂의 코팅은, 상기 제2 단계에서 수득된 TiO₂ 코어-SiO₂ 셸 입자의 분산액에 Ti 전구체 화합물을 첨가하여, 수열반응을 통해 상기 TiO₂ 코어-SiO₂ 셸 입자의 표면에 나노시트 형태의 TiO₂를 수직으로 성장시킴과 동시에 코팅하고, 소결하는 것을 포함할 수 있다.

[0060] 상기 TiO₂ 코어/SiO₂ 셸 입자의 분산액은 상기 TiO₂ 코어/SiO₂ 셸 입자를 알코올 용매, 바람직하게는 이소프로필 알코올(IPA)에 첨가하고, 예로서 초음파 분산 등을 통해 분산하여 제조될 수 있다. 상기 TiO₂ 코어/SiO₂ 셸 입자의 분산액 중의 상기 TiO₂ 코어/SiO₂ 셸 입자의 농도는 0.1~2 g/100ml일 수 있고, 상기 범위를 벗어날 경우, 나노시트 형태의 TiO₂ 입자의 코팅이 잘 이루어지지 않을 수 있어 바람직하지 않다.

[0061] 상기 Ti 전구체 화합물로는, 티타늄 부톡사이드(TBT), 티타늄 프로폭사이드, 사염화티타늄(TiCl₄) 등을 들 수 있으나, 이들에 제한되는 것은 아니며, 특히 티타늄 이소프로폭사이드(TTIP)가 바람직하다.

[0062] 상기 Ti 전구체 화합물은, 상기 TiO₂ 코어/SiO₂ 셸 입자의 분산액에 대해 0.1~2 ml/100ml의 양으로 첨가될 수 있는데, 상기 범위를 벗어날 경우, 나노시트 형태의 TiO₂ 입자의 수직 성장 및 코팅이 잘 이루어지지 않을 수 있어 바람직하지 않다.

[0063] 본 발명의 바람직한 일 구체예에 있어서, 상기 제3 단계에서, TiO₂ 코어-SiO₂ 셸 입자의 분산액에 Ti 전구체 화합물을 첨가 시, 디에틸렌트리아민(DETA)을 함께 첨가, 혼합할 수 있다. 상기 DETA는 TiO₂ 코어/SiO₂ 셸 입자 표면에 TiO₂가 나노시트 형태로 수직으로 성장할 수 있게 도와주는 구조 제어 첨가제이다. 상기 DETA의 첨가량은, 나노 시트 형태의 TiO₂의 효율적인 성장 측면에서 상기 TiO₂ 코어/SiO₂ 셸 입자의 분산액에 대해 0.5~3 ml/100ml인 것이 바람직하다.

[0064] 상기 수열반응은 150~250℃에서 10~25시간 수행될 수 있고, 상기 소결은 600~1000℃에서 30분~2시간 수행될 수 있다. 상기 수열반응이 150℃보다 낮은 온도에서 수행되거나 10시간보다 짧은 시간 동안만 수행되면 나노시트가 충분히 성장하지 않으며, 반응 온도가 250℃보다 높거나 반응 시간이 25시간보다 길어지면 나노시트 형태의 입자가 제조되지 않는다. 소결 온도 및 시간이 상기 범위 미만이면 불순물을 완전히 제거할 수 없고, 상기 범위를 초과하면 제조된 입자가 변형되거나 손상될 수 있다.

[0066] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0068] **TiO₂ 입자의 제조**

[0069] **제조예 1 (비교제조예)**

[0070] TiOCl₂ 40wt% 수용액을 물에 3wt% 농도로 희석 후 60℃에서 15시간 반응시켰다. 반응이 진행되면서 초기 투명한 노란색 용액이 TiO₂ 입자가 생성되면서 불투명한 하얀색 분산액으로 변하였다. 제조된 TiO₂ 입자는 원심분리기로 분리 후 물과 에탄올로 수회 세척 후 450℃에서 30분간 소결함으로써 미반응액 및 불순물을 제거하여 아나타제 결정상을 갖는 TiO₂ 입자를 수득하였다.

- [0071] **제조예 2**
- [0072] TiOCl₂ 40wt% 수용액의 희석 농도를 3wt% 대신 6.5wt%로 한 것을 제외하면 제조예 1과 동일한 방법으로 루타일 결정상을 갖는 구상 TiO₂(TS; TiO₂ sphere)를 제조하였다.
- [0073] **제조예 3 (비교제조예)**
- [0074] TiOCl₂ 40wt% 수용액의 희석 농도를 3wt% 대신 11wt%로 한 것을 제외하면 제조예 1과 동일한 방법으로 아나타제와 루타일 결정상이 혼재된 복합 결정상의 TiO₂ 입자를 제조하였다.
- [0076] **TiO₂/SiO₂ 코어-셸 입자(TS/SL)의 제조**
- [0077] **제조예 4**
- [0078] 제조예 2에서 제조된 구상 TiO₂의 반사율을 개선하기 위해, 다음과 같이 저굴절 SiO₂를 1차 코팅하였다.
- [0079] 50ml의 에탄올과 10ml의 증류수 혼합액에 폴리비닐피롤리돈(PVP) 0.2g을 녹여 PVP 혼합액을 제조한 다음, 제조된 용액에 0.2g의 구상 TiO₂ 입자(제조예 2)를 넣고 잘 분산하여 TiO₂ 분산액 제조하였다. 24시간 동안 상온에서 교반하여 TiO₂ 입자 표면에 PVP가 잘 결합할 수 있도록 하였다. 암모니아수 5ml와 테트라에톡시실란(tetraethylorthosilicate; TEOS) 0.2ml를 넣고, 45℃에서 4시간 동안 반응하여 코팅 반응을 진행하였다. 제조된 TiO₂/SiO₂ 코어-셸 입자는 원심분리기로 분리 후 물과 에탄올을 이용하여 수회 세척 후 건조하였다.
- [0081] **TiO₂/SiO₂/TiO₂ 이중 코팅 고반사 입자(TS/SL/TNS)의 제조**
- [0082] **실시예**
- [0083] 반사율 향상을 위해, 다음과 같이 TiO₂/SiO₂ 입자 표면에 고굴절 TiO₂ 나노시트를 2차 코팅하였다.
- [0084] 20ml의 이소프로필알코올(IPA)에 TiO₂/SiO₂ 입자 0.1g을 넣고 초음파 분산기로 분산시킨 다음, 얻어진 분산액에 0.2ml 디에틸렌트리아민(DETA)과 0.3ml 티타늄 이소프로폭사이드(TTIP)를 넣어 30분간 교반하고, 잘 혼합된 혼합액을 오토클레이브에 넣고 200℃에서 20시간 동안 수열반응을 진행하였다. 반응 후 상온으로 식힌 후 침전물을 원심분리기로 분리한 후, 물과 에탄올을 이용하여 수회 세척 후 건조하고, 700℃에서 30분간 소결하여 미반응액 및 불순물을 제거하였다.
- [0086] **입자 분석 결과**
- [0087] 상기 제조예 1~3에서 제조된 TiO₂ 입자의 SEM 분석 결과를 도 2에 나타내었고, XRD 분석 결과를 도 5에 나타내었다.
- [0088] 도 2 및 도 5에 나타난 바와 같이, TiOCl₂ 40wt% 수용액의 희석 농도가 낮은 경우에는 나노 입자가 제조되다가(제조예 1), 희석 농도가 증가함에 따라 구형 입자로 변화하였으며(제조예 2), 농도가 더욱 증가할 경우 입자들의 뭉침 현상이 발생되면서 구조가 제어되지 않는 양상(제조예 3)을 나타내었다.
- [0089] 추가 실험에 의해, TiOCl₂ 40wt% 수용액의 농도가 약 5wt%에서 9wt% 사이에서 루타일 결정상의 구형 입자로 제어되는 경향을 확인하였으며, 최적의 농도는 6.5±1wt%인 것으로 나타났다. 5wt% 이하의 농도에서는 아나타제 결정상의 나노입자가 제조되며, 9wt% 이상의 농도에서는 다시 아나타제 결정상이 나타나면서 아나타제+루타일 결정상이 되고 입자간 뭉침 현상이 심하게 발생하여 구조 제어가 불가능하였다.
- [0090] 또한, 제조예 2의 구상 TiO₂ 입자와 제조예 4의 TiO₂/SiO₂ 코어-셸 입자 및 실시예의 TiO₂/SiO₂/TiO₂ 나노시트의 이중 코팅 고반사 입자의 SEM, TEM, XRD 분석 결과를 도 3 내지 5에 나타내었다. 모두 구형으로 제어된 입자 형태를 가짐을 알 수 있으며, 제조예 4의 TEM 분석 결과 SiO₂ 코팅 두께는 약 50nm인 것으로 나타났고, TiO₂ 나노시트 코팅은 막대 모양으로 수직 성장한 형태를 가지도록 형성되었음을 확인할 수 있다.
- [0092] **반사율 측정 결과**
- [0093] 상기 제조예 1~4 및 실시예의 입자들에 대해 가시광선 반사율 및 근적외선 반사율을 측정하여, 그 결과를 하기

표 1에 나타내었다.

표 1

| | 반사율 | |
|-----------------------------------|------|------|
| | 가시광선 | 근적외선 |
| 참조 (Commercial TiO ₂) | 78% | 76% |
| 제조예 1 | 81% | 62% |
| 제조예 3 | 77% | 79% |
| 제조예 2 (TS) | 86% | 84% |
| 제조예 4 (TS/SL) | 86% | 84% |
| 실시예 (TS/SL/TNS) | 91% | 87% |

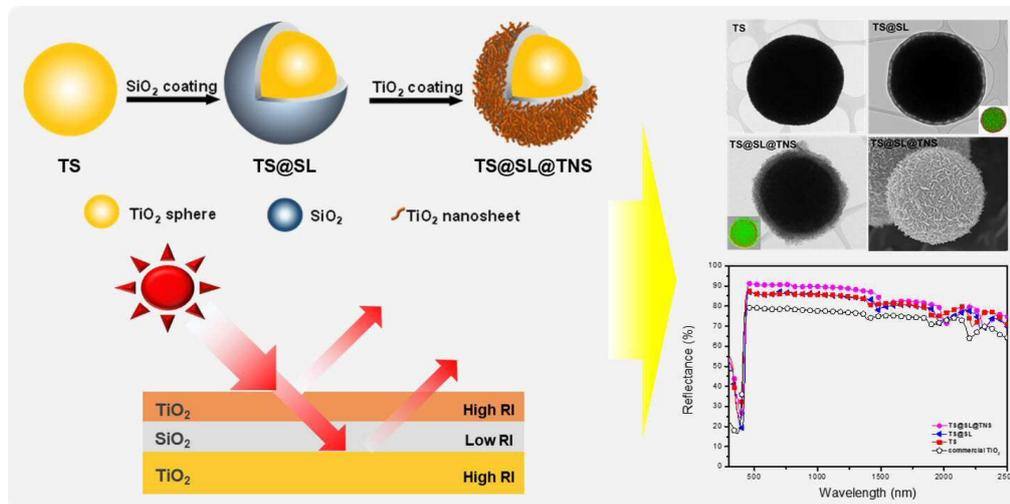
[0095]

[0096]

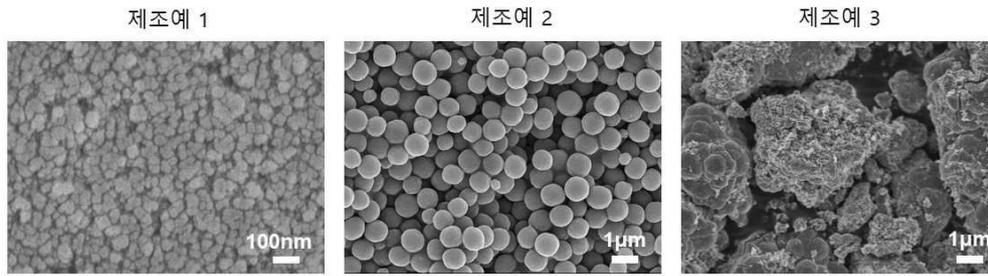
상기 표 1에서와 같이, 반사율 측정 결과, TiO₂ 입자를 구형으로 형성한 제조예 2의 입자가 시판되는 TiO₂ 보다 높은 반사율을 보였고, TiO₂ 나노시트로 2차 코팅을 형성한 실시예의 입자가 가장 높은 반사율을 나타내었다.

도면

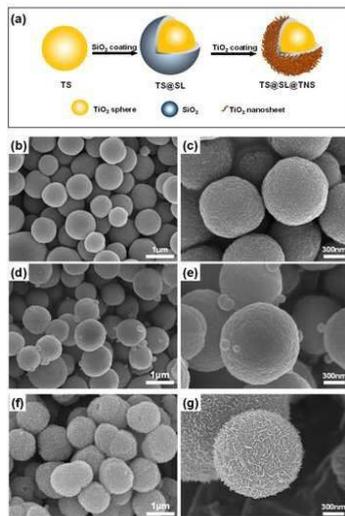
도면1



도면2



도면3



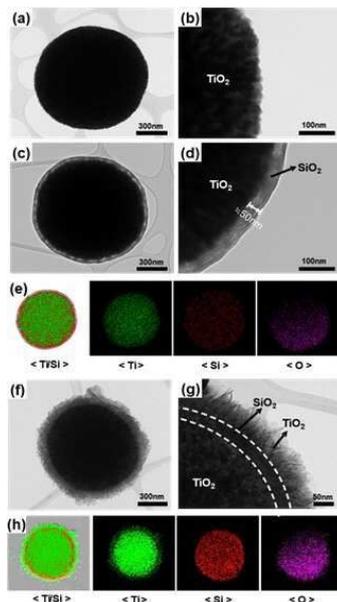
→ TiO₂/SiO₂/TiO₂ (TS/SL/TNS) 합성 모식도
 (TS : 구상 TiO₂, SL : SiO₂ 쉘, TNS : TiO₂ 나노시트)

→ 구상 TiO₂ (TS) : 제조예 2

→ TiO₂/SiO₂ (TS/SL) : 제조예 2의 구상 TiO₂ 입자 표면에 SiO₂ 코팅

→ TiO₂/SiO₂/TiO₂ (TS/SL/TNS): 제조예 2의 구상 TiO₂ 입자/ SiO₂ 코팅/ TiO₂ 나노시트 코팅

도면4



→ 구상 TiO₂ (TS)

→ TiO₂/SiO₂ (TS/SL)

→ TiO₂/SiO₂ (TS/SL): EDX 원소 mapping

→ TiO₂/SiO₂/TiO₂ (TS/SL/TNS)

→ TiO₂/SiO₂/TiO₂ (TS/SL/TNS): EDX 원소 mapping

도면5

