

1-D, 2-D 금속 산화물 나노 입자의 합성과 그 분석 Synthesis of 1-D, 2-D metal oxide nanocrystals and their analysis

고승진, 서정욱, 천진우
연세대학교 화학과

1. 서론

금속 산화물 나노입자는 크기와 모양에 따라 전기적, 광학적 및 자기적 성질이 변하는 특징이 있는 것으로 알려져 있다[1]. 이러한 성질을 바탕으로 금속 산화물 나노입자는 촉매, 에너지 저장, 센서 및 ferrofluids[2]와 같은 다양한 분야에 응용이 가능할 것으로 기대되어지고 있다. 그 중 전이 금속 산화물에 대한 연구가 여러 분야로의 응용 가능성 때문에 가장 활발히 이루어지고 있다. 전이 금속 산화물 나노 입자의 경우 광촉매와 센서[3] 및 에너지 저장[4]과 전극 재료[5], 촉매[6] 및 연 자석 재료[7]로 주로 응용할 것으로 예상된다.

또한 희토류 원소를 포함하고 있는 나노 입자도 크게 주목 받고 있는데, 이는 이들 원소가 가지고 있는 특이한 4d orbital depending optical and magnetic properties와 이를 이용한 다양한 application때문이다. 그 예로, UV-shielding materials[8]이나 UV-, IR- fluorescence materials[9,10]로 활용 가능성이 있고, 또한 bio-sensing probe[11]로서의 가능성도 짚어볼 수 있다.

본 연구는 콜로이드 용액에서 dimensionality를 가지는 금속 산화물 나노 입자의 합성법 개발 및 일반화를 시키고자 진행되었다. 이렇게 합성된 금속 산화물은 유기 용매에 분산성이 매우 좋은 것으로 나타났으며 TEM, 및 HVEM을 이용하여 구조 분석 결과 결정성 매우 뛰어나며 비등방적으로 산화물이 성장하였음을 확인하였다.

2. 실험 방법

금속 산화물 나노 입자를 합성하기 위하여 여러 금속 선구 물질 중 상업적으로 접근하기 쉬운 물질을 선택한다. 본 실험에서는 프로그램화된 간단한 금속 선구물질을 사용하였다. 이러한 금속 선구물질을 manifold system을 이용한 air-tight한 Ar 분위기에서 유기산 및 유기아민이 혼합되어있는 플라스크에 넣어주고 높은 온도로 가열한다. 일정 시간이 경과한 후 반응물에 톨루엔 등의 유기 solvent를 첨가하여 반응을 정지시키고 상온으로 냉각한 후, nonsolvent를 첨가하여 원심 분리한다. 침전된 나노 입자를 유기 solvent에 재 분산시킨다. 티타늄 및 텅스텐 금속 산화물의 경우, 첨가되는 아세톤 양을 조절하여 길이가 다른 두 종류의 나노 입자를 얻었다.

3. 결과 및 고찰

(1) 전이 금속 산화물 nanorods

텅스텐 산화물 nanorods를 그림 1(a)와 같이 합성하였다. 금속 산화물의 length는 28 ± 3 nm, diameter는 4 ± 1 nm로 균일한 길이와 두께를 가지고 있음을 TEM 분석 결과 보여주고 있으며 HRTEM 분석 결과 텅스텐 산화물 nanorods들이 <010> 방향으로 highly oriented되었음을 확인할 수 있다.(그림 1(b)) Capping molecule인 유기산과 유기아민이 <010>면을 안정화시켜 표면에너지를 줄이고 이 면으로 결정 성장이 일어나 aspect ratio가 7 정도인 nanorods가 형성되었다. 본 연구에서 반응 온도(200, 250, 300, 350도) 및 반응 시간(30분, 1시간, 2시간, 4시간)을 변화시켜도 금속 산화물의 길이와 두께는 크게 변화 없는 것으로 관찰되었다.

티타늄 산화물도 rod 모양으로 형성되었으며(그림 1(c)) 3차원적으로 self-assembled 된 구조도 관찰되었다. HRTEM 분석 결과 티타늄 nanorod는 tetragonal anatase 구조를 가지고 있으며, <101>과 <001> 방향으로 결정 성장이 경쟁적으로 일어났음을 확인할 수 있다.(그림 1(d))

망간 산화물 나노 입자는 rice 형태의 모양을 가지고 있으며 균일한 두께와 길이를 가지는 것으로 TEM 분석 결과(그림 1(e)) 나타났다. 망간 산화물의 결정 구조는 tetragonal 구조를 가지고 있는 것을 HVEM 분석 결과로 확인하였다(그림 1(f)).

(2) 희토류 금속 산화물 nanoplate

희토류 금속 산화물 나노 입자는 2-D square plate형태를 가지고 있다. 사각형 한 변의 길이는 7.6 ± 0.3 nm이고 그 두께는 약 1 nm로 unit cell의 한 축의 길이와 일치한다. 희토류 금속 산화물의 경우, 두께가 너무 얇아서 XRD 분석을 할 수 없었고, 결국 HVEM을 이용하여 결정의 방향성과 3차원 구조를 분석할 수 있었다(그림 2).

References

- [1] Dai, Z.R.; Pan, Z.W.; Wang, Z.L. *Adv. Func. Mater.* 2003, 19, 9.
- [2] a)Zarur, A.J.; Ying, J.Y. *Nature* 2000, 403, 65.; b)S.A. Majetich, Y. Jin, *Science* 1999, 284, 470.
- [3] a)Zhang, Z.; Wang, C.C.; Zakaria, R.; Ying, J.Y. *J. Phys.Chem. B* 1998, 102, 10871. b)Sayama, K.; Mukasa, K.; Abe, R.; Abe, Y.; Arakawa, H. *Chem. Commun.* 2001, 2416.
- [4] O' Regan, B.; Gratzel, M. *Nature* 1991, 353, 737
- [5] Armstrong, A.R.; Bruce, P.G. *Nature* 1996, 381, 499.

- [6] Hegedus, L.; Beckman, J.W.; Pan, W.H.; Solor, J.P. *Eur. Pat. Appl.* 345,695, 1989
- [7] Chugai Electric Industrial Co. Ltd., *Japan Pat. Appl.* 82,209,833,1982
- [8] Sato, T. et al. *Solid State Ionics* 2002, 151, 235.
- [9] Haase, M. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42, 5513.
- [10] Stouwdam, J.W. et al. *Nano Lett.* 2002, 2, 733.
- [11] Roberts, D. et al. *J. Appl. Phys.* 2000, 87, 6208.

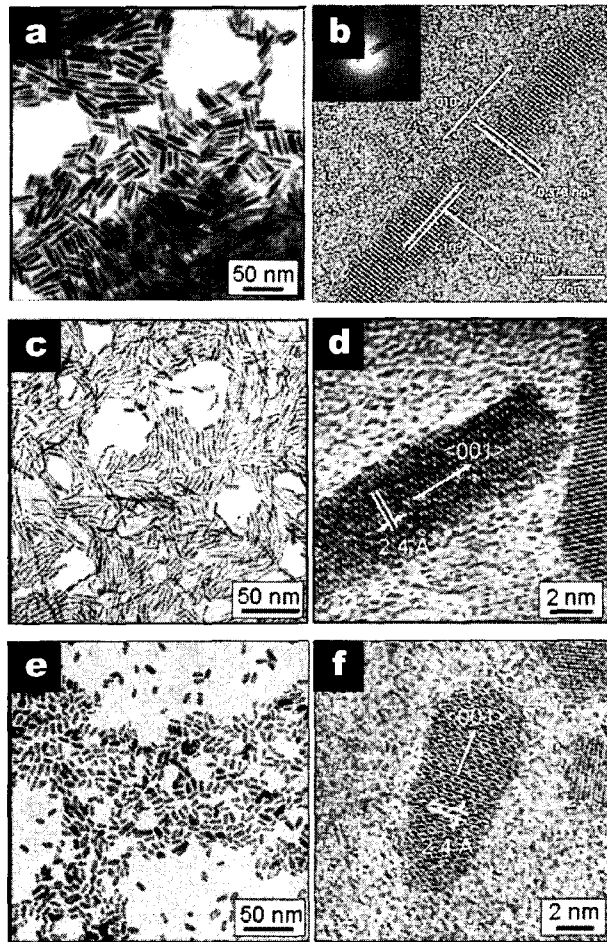


Fig. 1. TEM images and HREM images of (a),(b) $W_{18}O_{49}$, (c),(d) TiO_2 , (e),(f) Mn_3O_4

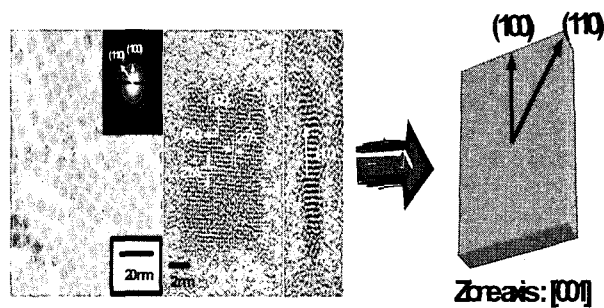


Fig. 2. TEM image and HREM image of Ln_2O_3