

금속 산화물 나노 입자의 합성
Generalized synthesis of nanoparticles of metal oxides
(W₁₈O₄₉, Mn₃O₄, TiO₂)

서정욱, 천진우
연세대학교 화학과

1. 서 론

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. 특히, 금속 산화물 중 타이타늄, 텅스텐, 망간 산화물에 대한 연구가 여러 분야로의 응용 가능성 때문에 가장 활발히 이루어지고 있다. 타이타늄과 텅스텐 산화물 나노입자의 경우 광촉매와 센서[3,4,5] 및 에너지 저장[6]과 관련된 연구가 이루어져왔다. 텅스텐 산화물은 sulfidization 반응을 통하여 층상 구조를 갖는 황 화합물로 변형이 가능하기 때문에[7] 최근에 많은 관심을 일으키고 있다. 망간 산화물 나노입자의 경우 전극 재료[8], 촉매[9] 및 연 자석 재료[10]로 주로 이용되고 있다. 망간 산화물은 bulk에서는 antiferromagnetic한 성질을 가지지만 나노 크기에서는 ferromagnetic 성질을 가지는 것으로 보고[11]되었지만 입자의 크기 및 모양에 따른 물리적 성질에 관한 체계적인 연구는 이루어지지 않았다. 1-D 나노 구조물은 금속 산화물 나노입자의 전기적 특성 및 광학적 특성에 나노입자의 크기와 dimension이 어떤 효과를 미치는 지 관찰할 수 있는 기본적인 구조이다. 1-D 나노 입자의 합성법은 solvothermal methods, template-direct syntheses, sonochemistry, thermal decomposition 등 여러 가지 방법이 알려져 있다.[12,13,14]

본 연구는 콜로이드 용액에서 highly oriented direction을 가지는 비등방성 금속 산화물 나노입자의 합성법 개발 및 일반화시키고자 진행되었다. 이렇게 합성된 금속 산화물은 유기 용매에 분산성이 매우 좋은 것으로 나타났으며 XRD, TEM, HRTEM 및 HREM을 이용하여 구조 분석 결과 결정성 매우 뛰어나며 비등방적으로 산화물이 성장하였음을 확인하였다.

2. 실험 방법

금속 산화물 나노입자를 합성하기 위하여 적합한 금속 선구물질을 디자인 하였다.

본 실험에서는 가장 간단한 MX_2 ($X=Cl, Br, I$) 형태의 할로젠화 금속을 선구물질로 사용하였다. 이러한 금속 선구물질을 Schlenk technique를 이용하여 산소가 없는 비활성 분위기에서 유기산 및 유기아민이 혼합되어있는 플라스크에 넣어주고 높은 온도로 가열한다. 일정 시간이 경과한 후 반응물에 톨루엔을 첨가하여 반응을 정지시키고 상온으로 냉각한 후 nonsolvent인 아세톤을 소량 첨가한다. 아세톤을 첨가하면 금속 나노입자가 침전되고 원심분리기를 이용하여 침전된 나노입자만 회수 할 수 있다. 첨가되는 아세톤 양을 조절하여 균일한 길이와 두께를 가지는 타이타늄 및 텅스텐 금속 산화물 나노입자를 회수할 수 있고 망간 산화물의 경우 size selection을 하지 않아도 균일한 크기와 모양을 가진 나노입자를 얻을 수 있다.

3. 결과 및 고찰

$W_{18}O_{49}$ 합성

텅스텐 산화물 nanorods를 그림 1과 같이 합성하였다. 금속 산화물의 length는 28 ± 3 nm, diameter는 4 ± 1 nm로 균일한 길이와 두께를 가지고 있음을 TEM 분석 결과 보여주고 있으며 금속 산화물의 구조를 XRD 분석을 통하여 확인하였다. HRTEM 분석 결과 텅스텐 산화물 nanorods들이 $\langle 010 \rangle$ 방향으로 highly oriented되었음을 확인할 수 있다. Capping molecule인 유기산과 유기아민이 $\langle 010 \rangle$ 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.

TiO_2 합성

타이타늄 산화물도 rod 모양으로 형성되었으며(그림 2) 3차원적으로 self-assembled된 구조도 관찰되었다. XRD 분석 결과 tetragonal anatase 구조를 가지는 것으로(그림 3) 나타났다. 이러한 nanorods들은 $\langle 101 \rangle$ 과 $\langle 001 \rangle$ 방향으로 결정 성장이 경쟁적으로 일어났음을 HRTEM 분석 결과 확인할 수 있다.

Mn_3O_4 합성

망간 산화물 나노입자는 rice 형태의 모양을 가지고 있으며 균일한 두께와 길이를 가지는 것으로 TEM 분석 결과 (그림 4)나타났다. 망간 산화물의 결정 구조는 tetragonal 구조를 가지고 있는 것을 XRD 분석 결과 (그림 5)확인하였다.

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] Sharma, R.K.; Bhatnagar, M.C.; Sharma, G.L. *Sens. Actuators B: Chem.* **1998**, *46*, 3, 194.
- [5] Solis, J.L.; Saukko, S.; Kish, L.; Granqvist, C.G; Lantto, V. *Thin Solid Films* **2001**, *124*, 1186.
- [6] O' Regan, B.; Gratzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737
- [7] Rothschild, A.; Sloan, J.; Tenne, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5169.
- [8] Armstrong, A.R.; Bruce, P.G. *Nature* **1996**, *381*, 499.
- [9] Hegedus, L.; Beckman, J.W.; Pan, W.H.; Solor, J.P. *Eur. Pat. Appl.* 345,695, **1989**
- [10] Chugai Electric Industrial Co. Ltd., *Japan Pat. Appl.* 82,209,833,**1982**
- [11] Lee, G.H.; Huh, S.H.; Jeong, J.W.; Choi, B.J.; Kim, S.K.; Ri, H.C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12094.
- [12] Wang, X.; Li, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2880.
- [13] Patzke, G.R.; Krumeich, F.; Nesper, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2446.
- [14] Zhu, Y.; Li, H.; Koltypin, Y.; Hacoheh, Y.R.; Gedanken, A. *Chem. Commun.* **2001**, 2616.

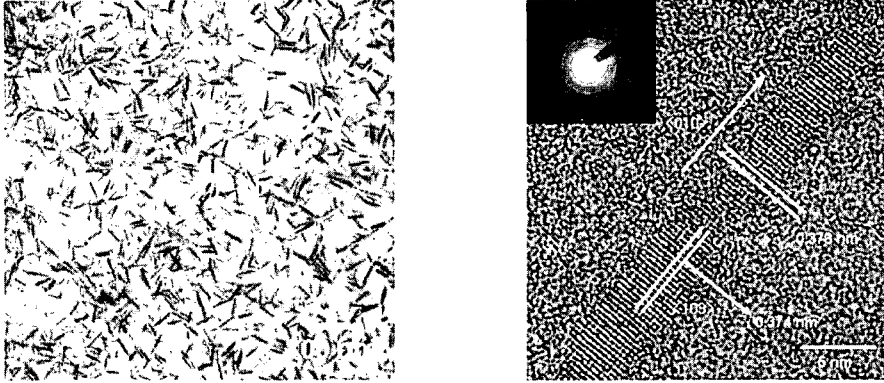


Fig. 1. TEM image of $W_{18}O_{49}$ (left) and (b) HREM image of $W_{18}O_{49}$ (right)

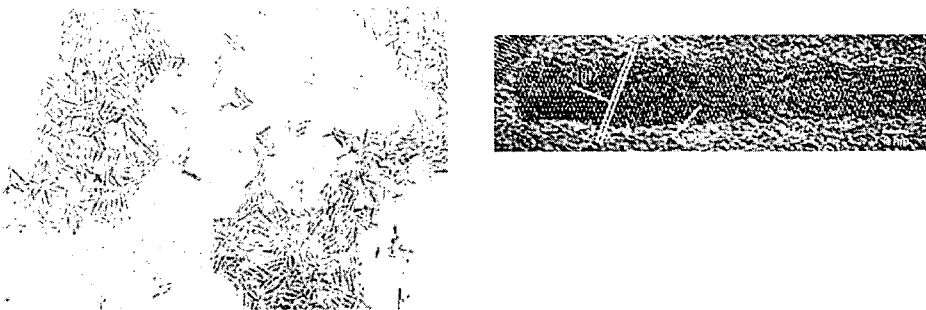


Fig. 2. TEM image of TiO_2 nanorods(left) and HRTEM image of TiO_2 (right)

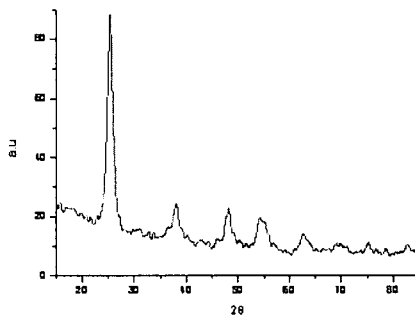


Fig. 3. XRD data of TiO_2

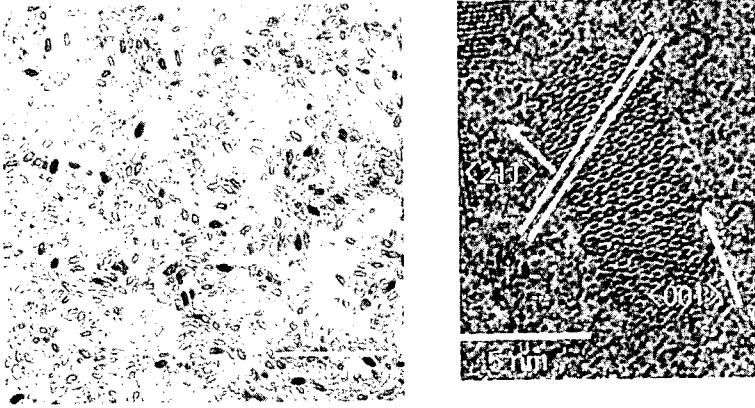


Fig. 4. TEM and HREM image of Mn_3O_4 (right)

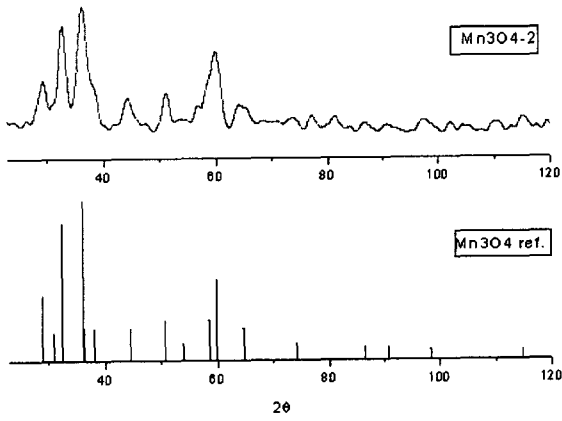


Fig. 5. XRD data of Mn_3O_4