(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0044240
(43) 공개일자 2015년04월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 3/00 (2006.01) *B82B 1/00* (2006.01)
C01G 23/047 (2006.01) *H01L 31/042* (2014.01)
(21) 출원번호 10-2013-0123385
(22) 출원일자 2013년10월16일
심사청구일자 2013년10월16일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
권용구
서울특별시 동작구 알마타길 37, 대림e편한세상아파트 104-2002 (대방동)
안행희
전라북도 군산시 미룡로 12 주공아파트1단지 103동 704호
(74) 대리인
김홍균

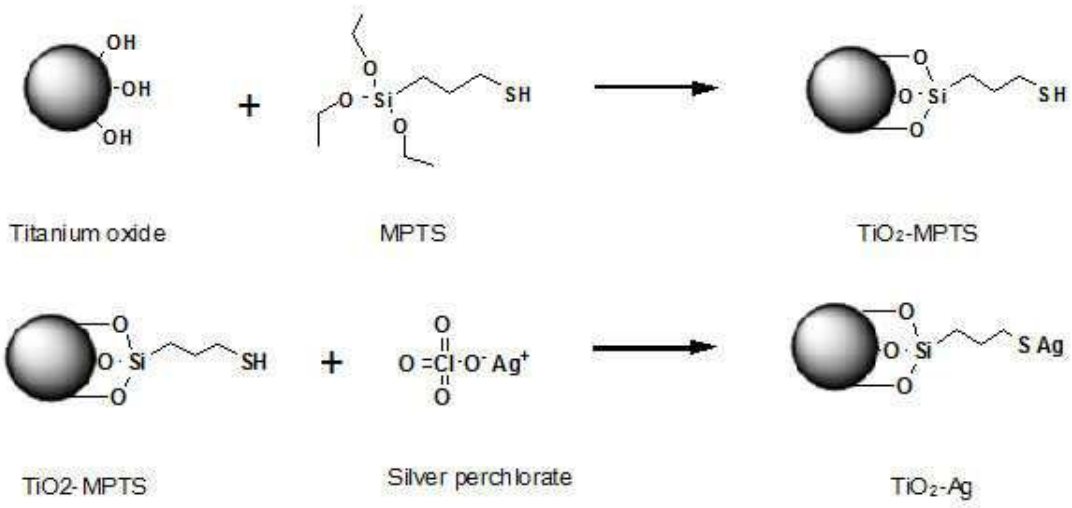
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 **은 나노입자로 표면이 개질된 타이타니아 나노입자의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 은 나노입자로 표면이 개질된 타이타니아 나노입자의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로 타이타니아는 코어가 되며, 타이타니아 표면이 은으로 개질되는 나노입자이다. 은 나노입자로 표면이 개질된 타이타니아 나노입자는 벌크-헤테로 정션 태양전지에 있어서 높은 효율을 나타낼 수 있으며, 항균작용으로 인하여 암을 치료하는 분야에 사용될 수 있는 특성을 가지고 있는 물질이다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2009-0093204
부처명 교육과학기술부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기후변화대응 기초원천기술개발사업
연구과제명 새로운 전자활성물질 개발을 통한 고효율 유기태양전지의 제조
기 여 율 1/1
주관기관 인하대학교 산학협력단
연구기간 2012.09.30 ~ 2013.09.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

은 나노입자로 표면이 개질된 타이타니아 나노입자의 제조방법에 있어서,

제1 반응기에서 아나타제상을 가지는 타이타튬옥사이드 나노입자 분말을 용매에 넣어 용액을 제조하여 분산시키는 단계;

상기 분산시킨 용액에 암모니아와 증류수, 에탄올, (3-메르캅토프로필)트리메톡시실란(MPTS)를 첨가하고 교반하여 타이타니아 표면이 MPTS로 개질된 나노입자를 제조단계;

제2 반응기에서 은퍼클로레이트 용액을 제조하는 단계;

상기 은퍼클로레이트 용액을 타이타니아 표면이 MPTS로 개질된 나노입자가 존재하는 상기 제1반응기에 드랍와이즈 방법으로 혼합하여 교반시키는 단계; 및

원심분리와 건조하는 단계를 포함하는 은 나노입자로 표면이 개질된 타이타니아 나노입자의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서.

상기 용매는 에탄올인 것을 특징으로 하는 타이타니아 나노입자의 제조방법.

청구항 3

제 1항의 방법으로 제조된 은 나노입자로 표면이 개질된 타이타니아 나노입자를 포함하는 벌크-헤테로정션 태양전지.

청구항 4

제 1항의 방법으로 제조된 은 나노입자로 표면이 개질된 타이타니아 나노입자는 항균특성을 가진 것을 특징으로 하는 은 나노입자로 표면이 개질된 타이나니아 나노입자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 은 나노입자로 표면이 개질된 타이타니아 나노입자의 제조 방법에 관한 것으로, 타이타니아 나노입자 표면을 은 나노입자로 개질함으로써 빛의 산란 및 트랩 등을 유도하여 태양전지의 효율을 향상시키 위한 것에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 타이타니아 나노입자는 태양전지, 2차 전지, 광촉매 및 디스플레이 전자산업 등에서 사용되고 있다. 최근에 태양전지 분야에서는 최근 들어 저가형, 고효율 전지로써 각광을 받고 있는 염료 감응형 태양전지와 벌크-헤테로정션(bulk-heterojuntion)태양전지에 타이타니아가 사용되고 있다.

[0003] 염료 감응형 태양전지는 크게 광전극, 대전극, 염료고정물 및 전해질로 구성되어 있다. 염료 감응형 태양전지의 광전극 및 염료 고정물로서 사용되는 무기물로서는 타이타니아(TiO_2), ZnO, SnO_2 등이 연구되고 있는데, 이 중에서 타이타니아가 가장 효율이 높다. 염료 고정물용 타이타니아는 수십 나노미터에서 수백 나노미터 정도의 나노입자로서 염료가 타이타니아 표면에 고정화되어서 전자를 받아들이는 역할을 한다.

[0004] 벌크-헤테로정션(bulk-heterojunction) 태양전지는 크게 양극, 정공수송층, 광활성층, 전자수송층, 음극으로 구성되어 있다. 벌크-헤테로정션(bulk-heterojunction) 태양전지의 전자이송층으로서 타이타니아가 연구되고 있다. 기존의 전자수송층으로서 TiO_2는 졸-겔(sol-gel) 방식을 이용하여 필름을 형성하였다. 그런데, 이러한 방법은 고온의 열처리를 통하여 TiO_2 필름을 형성하기 때문에 조건 형성이 까다로우며 고에너지가 필요하다는 단점이 있다.

[0005] 광촉매분야에서는 타이타니아가 빛을 받으면, 자외선을 흡수하여 전자와 정공이 발생하는 성질을 이용하고 있다. 타이타니아의 자외선 흡수로 발생한 전자와 정공은 대단히 강한 환원력과 산화력을 가지고 있기 때문에, 공기 및 물에 녹아 있는 각종 유해한 화학 물질의 분해 및 무해화, 오염의 정화 등의 환경 정화에 사용될 수 있다.

[0006] 이러한 유용성 때문에 타이타니아 입자의 제조가 활발하게 이루어지고 있고, 사용되고 있다. 타이타니아 나노입자의 제조는 크게 사염화티타늄(TiCl4)의 산화법을 이용하거나 황산티타늄(TiSO4)의 가수분해와 소성법을 이용하여 제조되고 있고, 타이타늄 알콕시드반응, 타이타늄 히드록시드의 침전법, 타이타늄 시트레이트 전구체의 열분해 등을 통해서도 제조하고 있다. 최근에는 스프레이 및 에어로졸 방법을 이용하여 타이타니아 입자를 제조한 예가 있고, RF 플라즈마를 이용하여 타이타니아 나노입자를 제조한 예도 있다.

[0007] 그런데, 종래의 광촉매 재료나 태양전지 재료로 사용되는 타이타니아 나노입자는 대부분 입자 내부가 채워져 있는 형태이다. 이로인해 타이타니아 나노입자의 표면적이 적어서 흡착할 수 있는 염료 분자의 양이 적고 태양전지로서의 효율도 저하되며, 광촉매로서의 효율도 낮다.

[0008] 본 발명에서는 기존의 sol-gel 방식을 이용한 타이타니아 필름을 이용하여 태양전지에 타이타니아 입자를 도입하는 것을 변형하여, 은 나노입자로 표면이 개질된 유기분산형 타이타니아 나노입자를 태양전지의 전자수송층으로서 도입함으로써, 효율이 높고 더불어, 은의 항균성으로 인해 암세포를 파괴시키는 특성을 가진 나노입자를 제조하는 방법을 제공한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 기존의 타이타니아 나노 입자를 은 나노입자로 표면을 개질시키므로, 태양전지의 효율을 높이고, 아울러 항균 특성으로 인해 악성종양세포나 암세포를 파괴하는 은나노입자로 표면이 개질된 타이타니아 나노입자를 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 은 나노입자로 표면이 개질된 나노입자의 제조방법으로서, 그 제조방법은 제1 반응기에 아나타제상을 가지는 타이타늄옥사이드 나노입자 분말을 첨가한 용액을 제조하고, 제조된 용액에 암모니아와 증류수, 에탄올, (3-메르캅토프로필)트리메톡시실란(MPTS)등을 혼합/교반하여 타이타니아 표면이 MPTS로 개질된 나노입자를 제조한 후, 제2 반응기에서는 은퍼클로레이트 용액을 제조 한 후, 상기 은퍼클로레이트 용액을 타이타니아 표면이 MPTS로 개질된 나노입자로 존재하는 제1반응기에 드랍와이즈하는 방법으로 혼합하여 교반시키는 과정을 포함하며, 이러한 방법으로 제조된 나노입자는 벌크-헤테로정션 태양전지에 사용이 되고 항균 기능으로 사용이 가능하다

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따른 중공형 타이타니아 나노입자는 비표면적이 기존의 중심이 채워진 나노입자보다 크며, 입자의 크기 또한 균일하기 때문에 연료감응형 태양전지, 2차전지, 리튬이온전지 및 광촉매로 사용될 수 있으며, 그 효율 또한 종래의 타이나티아 나노입자를 사용한 경우보다 뛰어나다. 또한, 항균 특성을 가지는 나노입자로써, 악성 종양세포나 암세포에 적용할 경우 세포 파괴가 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 개질된 타이타니아 나노입자의 합성 방법이다.

도 2는 타이타니아 물질의 TEM 사진이다.

도 3은 타이타니아 EDX 데이터이다.

도 4는 타이타니아 합성을 확인하는 FT-IR 데이터이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본 발명은 기존의 졸겔 방식을 이용하여 제조되는 타이타니아 필름의 도입을 변형하여 유기 분산형 타이타니아 나노입자를 벌크-헤테로정션 태양전지의 전자 수송층으로 도입할 수 있다.

[0014] 본 발명은 은 나노입자로 표면이 개질된 나노입자의 제조방법으로서, 그 제조방법은 제1 반응기에 아나타제상을 가지는 타이타늄옥사이드 나노입자 분말을 첨가한 용액을 제조하고, 제조된 용액에 암모니아와 증류수, 에탄올, (3-메르캅토프로필)트리메톡시실란(MPTS)등을 혼합/교반하여 타이타니아 표면이 MPTS로 개질된 나노입자를 제조한 후, 제2 반응기에서는 은퍼클로레이트 용액을 제조 한 후, 상기 은퍼클로레이트 용액을 타이타니아 표면이 MPTS로 개질된 나노입자로 존재하는 제1반응기에 드랍와이즈하는 방법으로 혼합하여 교반시키는 과정을 포함한다.

[0015] 교반 후, 원심분리와 건조하는 단계를 거쳐 은나노입자로 표면이 개질된 타이타니아 나노입자를 제조한다.

[0016] 아나타제상을 가진 타이타니아 나노입자는 3.2eV의 넓은 밴드갭을 가져 정공차폐 특성을 가지며 전기 전도도가 높다.

[0017] 본 발명에서는 타이타니아 나노입자 표면을 은 나노입자로 개질함으로써 빛의 산란 및 트랩 등을 유도하여, 벌크-헤테로정션(BHJ, bulk-heterojuntion) 태양전지의 효율을 향상시킨다.

[0018] 또한, 은 나노입자로 인해 본 발명의 타이타니아 나노입자는 항균 특성을 가지게 된다. 은나노입자와 타이타늄옥사이드 나노입자는 인체에 무해하며 강력한 항균 특성을 가지고 있다. 은, 금, 납, 아르곤 및 구리, 주석, 아연 등과 같은 항균력이 높은 양이온 금속이온의 특성을 통하여 표면이 개질된 타이타니아 나노입자를 악성 종양세포나 암세포에 적용할 경우 세포 파괴가 가능하다.

[0019] 본 발명의 은 나노입자로 표면이 개질된 타이타니아 나노입자를 제조하는 과정을 실시예를 통하여 확인하고자 한다.

[0020] [실시예]

[0021] 은 나노입자로 표면이 개질된 타이나티아 나노입자의 제조 방법은 두가지 과정으로 나눌수 있다.

[0022] 첫번째 과정은 (3-메르캅토프로필)트리메톡시실란(MPTS, (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane)으로 개질된 타이타니아 나노입자의 제조방법으로, 코어가 될 아나타제상을 가지는 타이타늄 옥사이드 나노입자 분말 1g을 용매인 에탄올 46ml에 넣어 용액을 제조하고 1시간 동안 상온에서 분산시킨다.

[0023] 상기 분산 용액에, 암모니아 1ml, 증류수 5ml, 에탄올 40ml와 (3-메르캅토프로필)트리메톡시실란 0.74ml를 제1 반응기에 넣고 상온에서 48시간 동안 교반시킨후 원심분리기와 건조과정을 통하여, 타이타니아 표면이 (3-메르캅토프로필)트리메톡시실란으로 개질된 나노입자를 얻는다.

[0024] 두번째 과정은 제1 반응기에 제조된 타이타니아 표면이 (3-메르캅토프로필)트리메톡시실란으로 개질된 나노입

자 0.15g와 제2 반응기에 용매인 에탄올과 은퍼크로레이트 0.3g을 용해시킨 용액을 드랍와이즈 방법으로 혼합하여 24시간 상온에서 교반시킨후 원심 분리와 건조를 한다.

[0025] 이러한 과정을 통하여 타이타니아가 코어이며 표면은 은으로 개질된 타이타니아 나노입자를 생성하였다.

[0026] 상기 제조 과정은 도 1에 도시하였다.

[0027] 상기 방법을 통하여 제조된 나노입자를 물성 검사를 통하여 확인하였다.

[0028] - TEM -

[0029] 상기 실시예의 제조 단계에 따라 변화하는 타이타니아 표면을 확인한 이미지를 도 2에서 TEM 이미지로 부터 확인할 수 있다.

[0030] TEM 이미지는 위에서 TiO_2, TiO_2-MPTS, TiO_2-Ag 순서로 가운데의 TEM 이미지를 통하여, TiO_2 표면이 (3-메르캅토프로필_트리메톡시실란(MPTS)으로 개질된 것을 확인할 수 있으며, TiO_2-Ag 이미지를 통하여 타이타니아 입자 표면이 은나노 입자로 개질된 것을 확인 할 수 있다.

[0031] -EDX 측정-

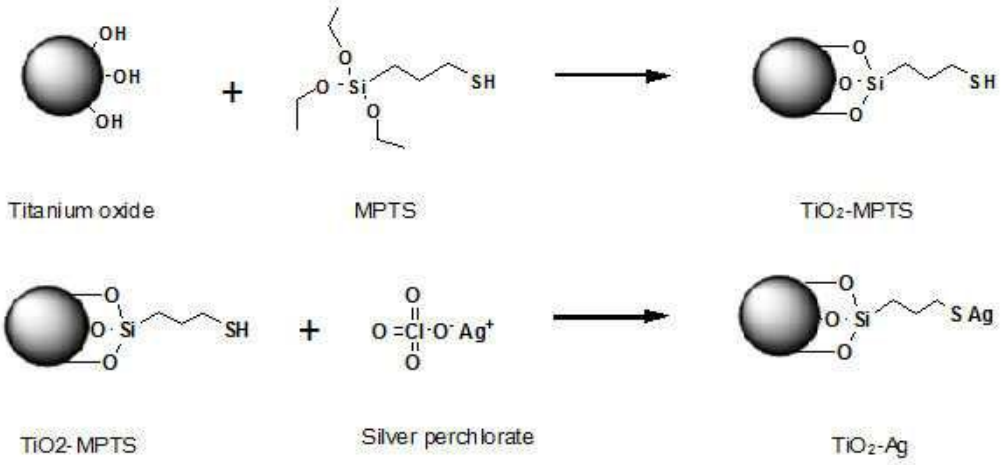
[0032] 상기 실시예의 제조 단계를 확인하기 위하여 EDX 측정을 통하여 나노입자의 원소 분석을 실시하였다. 타이타니아 나노입자의 표면이 (3-메르캅토프로필)트리메톡시실란(MPTS)과 은 나노입자로 개질된 것을 도 3을 통하여 확인할 수 있다.

[0033] -FTIR 분석-

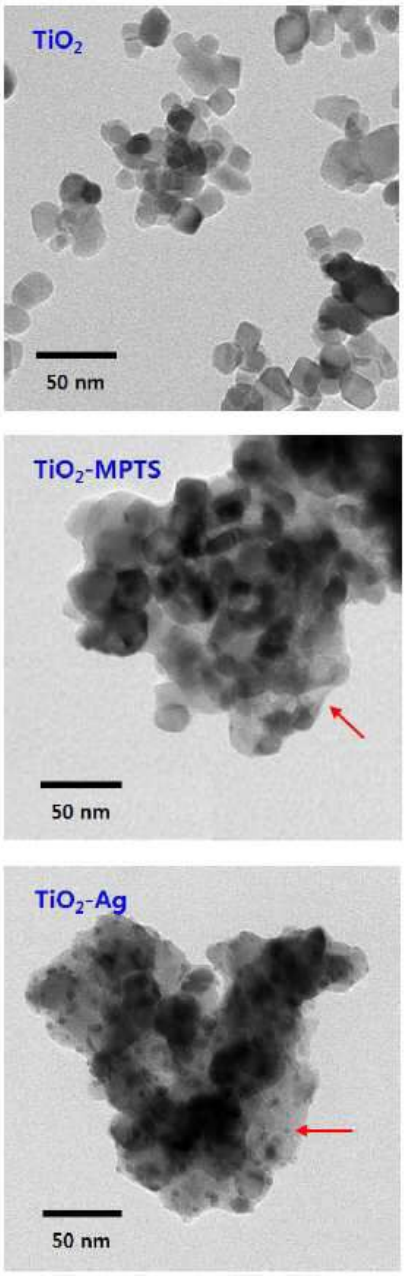
[0034] 상기 실시예의 제조 단계를 FTIR로 분석하여 타이타이나 나노입자 표면이 은 나노입자로 개질된 것을 도 4에서 확인할 수 있다. 2550 cm^{-1}의 피크는-CH_2SH의 피크로, TIO_2-MPTS 의 경우 2550 cm^{-1} 의 피크가 나타나지만, TiO_2-Ag 의 경우 2550 cm^{-1} 피크가 사라진 것을 확인할 수 있으며, 이는 타이타니아 나노입자의 표면에 개질된 -CH_2SH 그룹이 은나노입자와 반응하여 -$CH_2S^-Ag^+$로 전환되었기 때문이다.

도면

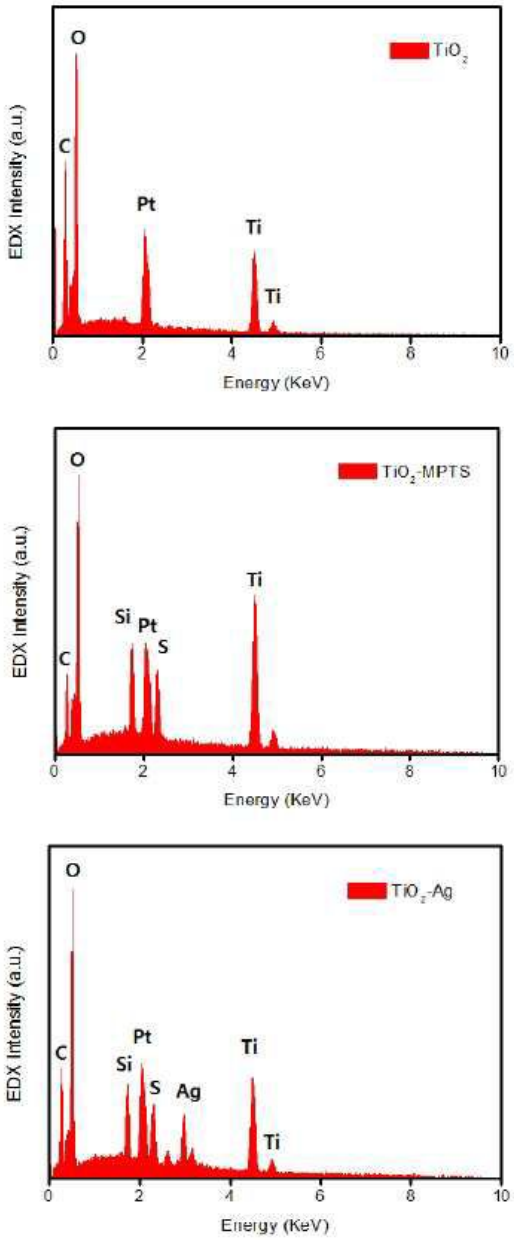
도면1


OH
OH
OH
Titanium oxide
MPTS
SH
TiO2-MPTS
TiO2- MPTS
Silver perchlorate
S Ag
TiO2-Ag

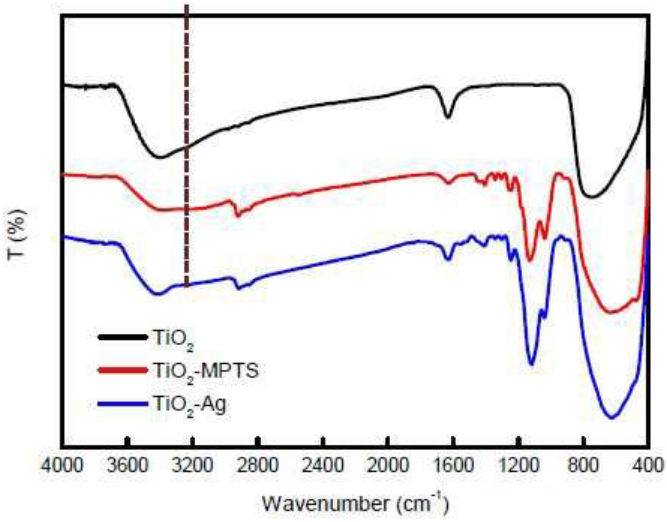
도면2

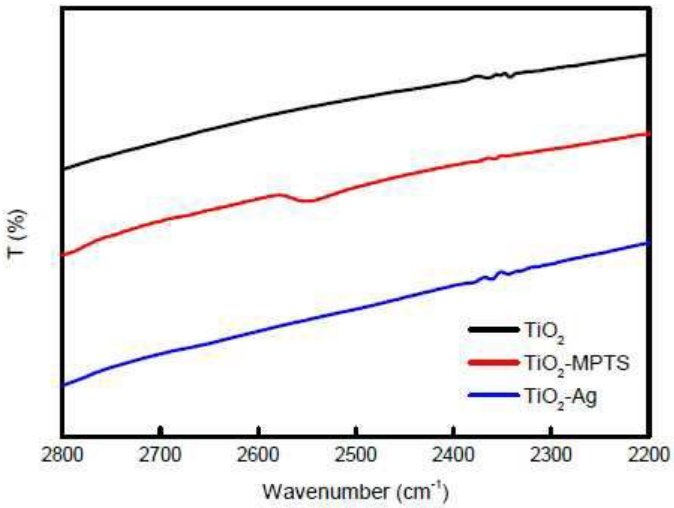


도면3


O
C
Pt
Ti
Ti
TiO2
EDX Intensity (a.u.)
Energy (KeV)
0
2
4
6
8
10
O
C
Si
Pt
S
Ti
TiO2-MPTS
EDX Intensity (a.u.)
Energy (KeV)
O
C
Si
Pt
S
Ag
Ti
Ti
TiO2-Ag
EDX Intensity (a.u.)
Energy (KeV)

도면4


T (%)
TiO2
TiO2-MPTS
TiO2-Ag
4000 3600 3200 2800 2400 2000 1600 1200 800 400
Wavenumber (cm-1)


T (%)
TiO2
TiO2-MPTS
TiO2-Ag
2800 2700 2600 2500 2400 2300 2200
Wavenumber (cm-1)