

Zinc acetate 전구체로부터 matrix assisted method에 의한 ZnO 나노구조체 합성

박노국, 이유진, 한기보, 류시옥, 이태진*
 영남대학교 응용화학공학부 국가지정 연구실
 (tjlee@yu.ac.kr*)

The synthesis of ZnO nano-structure with zinc acetate as precursor by matrix assisted method

No-Kuk Park, You Jin Lee, Gi Bo Han, Si Ok Ryu, Tae Jin Lee*
 National Research Laboratory, School of Chemical Engineering & Technology,
 Yeungnam University
 (tjlee@yu.ac.kr*)

서론

최근 나노구조체를 가지는 여러 가지 금속산화물이나 금속질화물을 합성하기 위한 연구가 많이 연구되고 있다. 산화아연의 경우도 다양한 방법으로 나노구조체로 합성되고 있는데, 합성방법에 따라서 크기와 모양이 다양하다. 수 nm에서 수십 또는 수백 nm까지의 구형입자나, 리본, 와이어, 나들, 로드 그리고 꽃모양 등 다양한 크기와 모양으로 합성된다. 이와 같은 나노구조의 산화아연을 합성하는 방법도 CVD와 CBD 등 다양한 방법이 연구되고 있다. 나노구조의 산화아연을 합성하고자 노력하는 이유는 나노스케일로 작아진 산화아연의 일반적으로 알려진 물리화학적 특성과는 다르기 때문이다. 나노 스케일의 산화아연은 형광체로서 그리고 반도체 재료로서의 특성이 우수한 것으로 알려져 있다. 또한 나노 스케일의 산화아연은 표면적이 넓고 화학반응에서 촉매적 특성이 우수하기 때문에 촉매반응공정에 적용하기에 유리하다.

본 연구에서는 matrix assisted method에 의해서 높은 표면적을 가지는 ZnO 나노구조체를 합성하고자 하였다. Matrix assisted method는 높은 표면적을 가지는 matrix상에 금속산화물의 전구물질을 균일하게 도핑하고 고온소성으로 matrix를 제거하여 표면적이 넓은 금속산화물을 제조하는 방법이다. 본 연구의 선행연구과정에서 전구물질의 종류에 따라서 합성되는 ZnO의 형상이 다르게 합성되는 것이 확인되었는데, 특히 zinc acetate를 전구물질로 사용하여 합성된 ZnO의 형상이 특이한 나노구조체를 유지하는 것으로 나타났다. 그러므로 본 연구에서는 전구물질의 도핑함량에 따라 합성된 ZnO 나노구조체의 형상을 관찰하고 이들의 물리 화학적 특성을 조사하였다.

실험방법

본 연구에서 제조된 ZnO 나노구조체를 matrix assisted method으로 합성되었다. Matrix assisted method에 의한 나노구조체의 합성방법은 다음과 같다. 1) 산화아연을 합성하기 위한 전구물질로 zinc acetate를 수용액 상태로 준비한다. 2) Matrix로 표면적인 넓은 활성탄을 준비하고 3) 전구물질과 matrix를 혼합한 상태에서 4 h동안 교반한다. 4) 혼합된 시료를 진공증발기를 이용하여 수분을 제거한다. 이상과 같은 방법은 높은 표면적의 지지체에 활성금속을 도핑하는 impregnation method와 같은 방법이다. 이와 같은 방법으로 활성탄의 단위무게에 대한 10-50 wt%의 아연을 도핑 하였다. 이와 같이 matrix에 아연이 도핑된 시료는 150 °C에서 4 h정도 건조시키고 500-600 °C에서 4 h

동안 전기로에서 소성되었다. 소성이 완료된 백색의 분말시료는 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscopy)으로 표면형상이 관찰되었으며, X-선 회절분석기(X-Ray Diffraction)로 결정구조가 분석되었다. 그리고 BET 표면적 측정장치로 시료의 표면적이 측정되었다.

결과 및 고찰

zinc acetate를 전구물질로 사용하여 matrix assisted method에 의해서 제조된 ZnO 나노구조체를 제조하기 위하여 소성온도를 500 °C로 고정한 상태에서 전구물질의 도핑함량을 조절하여 합성하였는데, 도핑함량에 따른 ZnO 나노구조체의 SEM사진을 Fig. 1에 나타내었다. 활성탄 matrix에 도핑된 아연의 함량은 10 - 50 wt%로 조절되었는데, 그림에서 나타낸 것과 같이 도핑함량에 따라 표면형상은 다르게 나타났다. 아연의 도핑량이 10 wt%인 경우에는 10-20 nm 크기의 ZnO particle이 균일하게 생성되었으며, 20 wt% 이상인 경우에는 도핑량이 증가될수록 결정이 성장된 것으로 나타났다. 20 wt%의 아연을 도핑한 경우에는 직경이 30-50 nm 정도인 rod형 산화아연이 합성되었으며, 30 wt%인 경우에는 rod형 산화아연의 길이가 더 길어졌고 40 wt%인 경우에는 더 많은 성장이 이루어졌으며 마치 brush와 같은 형상으로 합성되었다. 50wt%의 아연을 도핑한 경우에는 약 2 μm 크기의 큰 입자가 형성되었으며 이들 표면에 30 nm 크기의 rod형 나노구조체가 일정한 방향으로 성장되어 있는 형상이 관찰되었다. 일반적으로 matrix에 도핑된 아연의 함량이 높아지면 균일한 도핑이 되었다고 보기에 어렵다. 50 wt%의 아연을 도핑한 경우는 matrix에 균일하게 도핑되지 않고 수용액의 전구물질의 수분이 제거되면서 형성된 zinc acetate 염들이 서로 엉겨 붙고, 이들 염들이 고온의 소성과정에서 큰 입자의 산화아연으로 전환된 것이라 할 수 있다. 또한 이들 표면에서 일부 산화아연의 결정성장이 이루어졌다고 볼 수 있다. 이상에서 관찰된 실험결과에서 matrix상의 zinc acetate 전구물질은 도핑된 함량이 증가될수록 나노구조체의 성장이 이루어졌는데, 결코 일반적인 현상들은 아니다. 일반적으로 다공성 지지체에 산화아연을 도핑하여 제조되는 촉매의 경우, impregnation method에 의해 과량의 아연을 전구물질로부터 지지체에 도핑하게 되는데, 이와 같은 방법으로 제조된 촉매들의 표면형상은 본 연구에서 관찰된 것과는 전혀 다르다. 보통은 나노 입자들이 지지체 표면에 균일하게 분산되거나 산화아연의 도핑함량이 증가되면 비교적 큰 hexagonal 구조의 결정입자들이 관찰 된다. 일반적인 촉매담지법과 matrix assisted method와의 차이점은 전구물질을 진공증발기를 이용하여 matrix에 도핑한 후 고온의 소성과정에서 matrix인 활성탄을 산화시켜 기체 상태로 제거한다는 것이다. 이 때 활성탄의 탄소성분은 완전산화 또는 부분산화에 의해서 CO₂ 또는 CO로 전환될 것이다. 이 때 부분산화에 의해서 생성된 미량의 CO는 산화아연을 환원시키는 작용을 할 것으로 예상되며, CO의 환원작용으로부터 생성된 원소 아연은 산소분위기에서 재산화되면서 결정성장에 참여할 것으로 추정된다.

한편 산화아연의 전구물질인 zinc acetate를 활성탄 matrix에 도핑한 시료의 고온 소성과정에서 소성온도를 500-600 °C의 범위에서 변화시켜 산화아연 나노구조체를 합성하였으며, 이와 같은 실험에서 얻어진 시료의 표면형상을 주사전자현미경으로 관찰된 것을 Fig. 2에 나타내었다. 이 실험에서는 rod형 나노구조체가 가장 발달한 것으로 관찰되었던 전구물질의 도핑함량이 40 wt%인 시료를 대상으로 소성온도에 따라 표면형상이 관찰되었다. 그림에 나타낸 것과 같이 500 °C에서 소성된 시료는 rod형 나노구조체가 성장된 것으로 나타났으나, 550 °C와 600 °C에서 소성된 시료에서는 rod형 나노구조체를 관찰할 수 없었다. 550 °C 이상에서 소성된 시료들은 대부분 나노크기의 입자들로 구성되었는데, 온도가 증가될수록 입자의 크기는 크지는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 소성온도가 높을수록 소결현상이 더 잘 일어나며 또한 앞서 설명되었던 부분산화에 의한 CO의

생성보다는 완전산화에 의한 CO₂의 생성이 더 지배적이기 때문에 rod형 나노구조체의 성장이 이루어 지지 않은 것으로 판단된다. 결과적으로 rod형 나노구조체는 산화아연의 환원과 산화가 반복되면서 이루어진다고 할 수 있으며 적절한 산화와 환원분위기가 공존할 때 합성된다고 할 수 있다.

전구물질인 zinc acetate의 도핑함량을 달리하며 합성된 나노구조체의 결정구조를 확인하기 위하여 XRD로 분석하였다. 이들 시료의 결정구조는 Fig. 3에 나타낸 것과 같이 모두 전형적인 wurtzite ZnO 결정구조였다. XRD 분석에서는 ZnO와 알루미나 그리고 실리카 성분의 결정구조가 관찰되었는데, 알루미나와 실리카는 활성탄에 함유된 미네랄 성분이다. 도핑된 아연의 함량이 높을수록 ZnO의 peak intensity는 증가되며 활성탄의 소성 후 남은 ash에 함유된 알루미나의 peak intensity는 상대적으로 낮아졌다. 이와 같은 결과는 단순히 활성탄에 도핑된 아연의 함량이 높을수록 ZnO의 생성량이 많아졌기 때문이다.

Matrix assisted method의 원래의 목적은 표면적이 넓은 ZnO 입자를 합성하기 위한 것이다. 이 방법에서 높은 표면적의 활성탄을 matrix로 사용하는 이유가 높은 표면적을 가지는 금속산화물을 얻기 위한 것이었다. 표면적이 넓은 matrix의 표면에 금속전구물질을 도핑하고 고온소성으로부터 matrix를 제거하면 matrix가 가지는 다공성 구조체의 형상을 유지한 상태에서 금속이 산화물로 전환되기 때문에 표면적이 넓은 금속산화물을 얻을 수 있다. zinc acetate의 도핑함량과 소성온도에 따른 합성된 ZnO 나노구조체의 표면적을 Table 1에 나타내었다. 전구물질의 도핑함량이 많을수록 그리고 소성온도가 높을수록 표면적은 감소되었다. 도핑함량이 높다는 것은 활성탄의 단위표면적당 ZnO의 함량이 높아지므로 소성과정에서 소결될 가능성이 높아진다. 또한 소성온도가 높아지는 경우에도 소결에 의한 결정입자의 성장으로 표면적이 낮아질 수 있다. matrix assisted method로 합성된 ZnO의 표면적은 일반적으로 시판되는 ZnO의 두 배에 해당하는 정도였다.

결론

본 연구에서는 zinc acetate를 전구물질로 하여 matrix assisted method에 의해서 ZnO 나노구조체를 합성하였으며, 이들의 물리적 화학적 특성을 조사하였다. 또한 전구물질의 도핑함량과 소성온도에 따라서 나노구조체의 형상이 다르게 나타나는 것이 확인되었다. 이와 같이 합성된 ZnO 나노구조체는 높은 표면적을 가지면서 나노입자 또는 나노 rod와 같은 형상을 가지므로 촉매 또는 초정밀 정제용 고온탈황제 등으로 유용할 것으로 판단된다. 차후 ZnO 나노구조체의 합성에 관한 더욱 구체적인 메카니즘이 조사되어야 할 것이다.

감사

본 연구는 과학기술부 및 한국과학재단에서 지원하는 국가지정연구실사업비로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] Park, N. K., Lee, J. D., Ryu, S. O., Ryu, Lee, T. J. and Chang, C. H., Fuel, **84**, 2165(2005).
- [2] Ryu, S. O., Park, N. K., Chang, C. H., Kim, J. C., and Lee, T. J., Ind Eng Chem Res, **43**(6), 1466(2004).

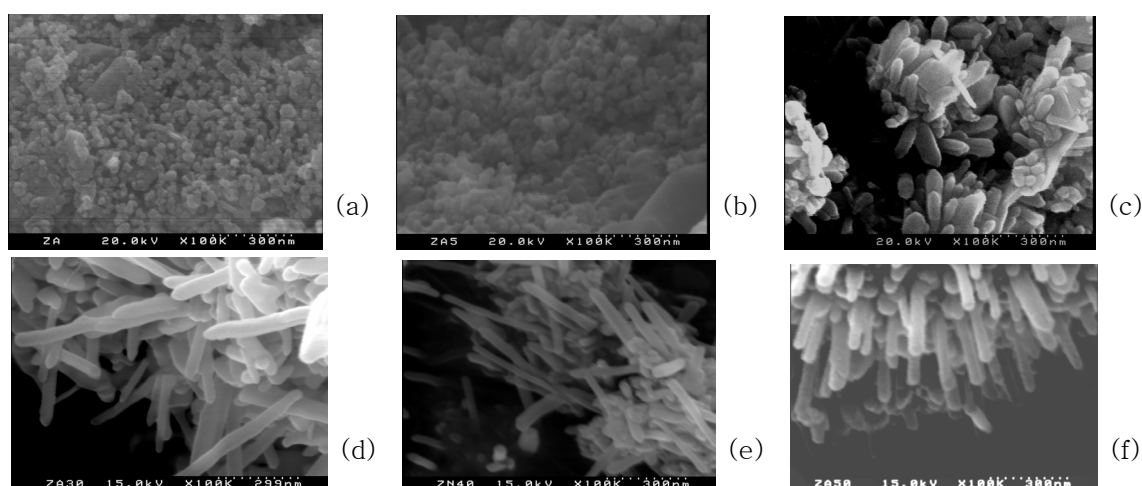


Fig. 1. SEM images of ZnO nano structures prepared with zinc acetate at 500 °C, the amounts of zinc doped on the matrix : (a) 5 wt%, (b) 10 wt%, (c) 20 wt%, (d) 30 wt%, (e) 40 wt%, (f) 50 wt%.

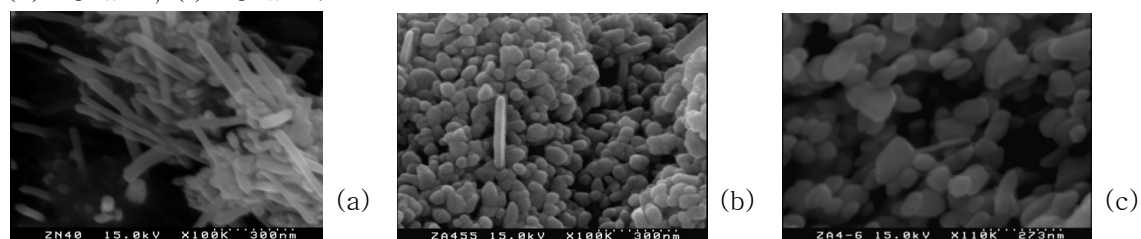


Fig. 2. SEM images of ZnO nano structures prepared on the various calcination temperature, (a) 500 °C, (b) 550 °C, (c) 600 °C.

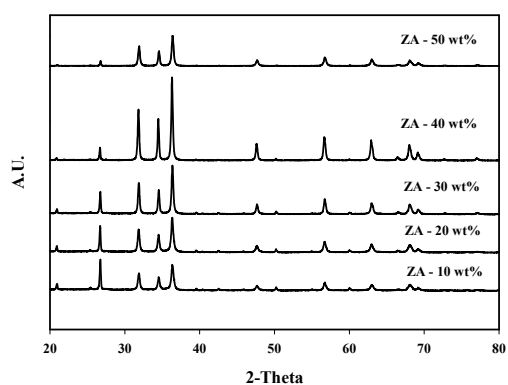


Fig. 3. XRD patterns of ZnO nano structures changed with the amount of zinc doped on the matrix.

Table 1. The surface area of ZnO nano structures changed with the amount of zinc doped on the matrix and the calcination temperature

Calcination temp. °C	Surface area of ZnO nano structures, m ² /g			
	*10 wt%	*20 wt%	*30 wt%	*40 wt%
500	40.02	38.73	23.15	23.07
550	39.90	32.96	27.79	28.74
600	30.21	28.24	23.48	21.94

* the amount of zinc doped on the matrix.