ZnO가 담지된 실리카 겔 연구

A Study on the ZnO Supported Silica Gel

김시영 · 김민연 · 주창식

S. Y. Kim, M. Y. Kim and C. S. Ju.

(접수일 : 2011년 5월 26일, 수정일 : 2011년 06월 22일, 채택확정 : 2011년 08월 01일)

Key Words : ZnO(산화아연), Silica gel(실리카 겔), Microscopic porous(세공), Sedimentation(침전법), Semiconductor(반도체)

Abstract : There are various types of materials used in electronic industry, such as electrode material, conductor, insulator, anode, cathode and semiconductor. Electrode material type is Cu, Ti, ZnO and so on. Especially if we use mixed ZnO in soil cement or silica gel, we can have advantages in ice road to prevent freezing. We have great impact if we use supported in inorganic substances like silica gel. In this paper we have studied that ZnO supported silica gel and its properties. Zinc acetate dissolved in distilled water were loaded on the silica gel by the reaction with ammonia at 80°C. And we investigated particle structures of ZnO by scanning electron microscopy(SEM) and X-ray diffraction(XRD).

1. 서 론

다양한 산업 재료 중 ZnO는 독특한 특성을 가지고 있어 많은 과학자들이 이 분야 연구를 수행하고 있다.¹⁻³⁾ 특히 ZnO의 우수한 광학적, 전기적 특성을 반도체의 성질에 적용하여 박막 트랜지스터, 태양전지, LED 등의 부품, 압전성의 성질을 이용한 전자사 진의 감광제 및 형광성을 이용한 선박해양 구조물의 야간 식별, 그리고 디스플레이 소자로 사용되고 있다.

또한 환경 및 산업 안전 영역에서 반도체적 성질을 이용하여 가스 누출 감지 장치에 사용되기도 하며, UV-A(320~400 nm)영역의 자외선을 흡수하여 열에너지로 전환하는 특성을 이용해 자외선 차단제의 원료, 도로의 보온용 전극 재료 및 선박 야간 인 식물질의 재료 및 부품 등 구조물 혼합제로 사용된다.

본 논문에서는 이렇게 다양한 용도 및 특성을 가진 산화아연을 금속 촉매를 사용하여 실리카 겔을 담체로 이용, 산화아연-실리카겔 복합체를 제조하고 SEM 및 XRD 분석을 통하여 그 조직 및 입계의 결

정성 등을 조사하였다.

2. 실험 및 방법

2.1. 화학적 이론

ZnO 생성 및 암모니아와 반응 메커니즘은 다음과 같다.

Zn²⁺ 이온이 OH⁻ 이온과 결합하여 먼저 Zn(OH)₂를 생성시키고, 고온의 반응 분위기에서 분해되어 ZnO를 생성시키게 된다.

2.2 실험재료 및 장치

실험에서 사용된 시료 물질은 시약급의 zinc acetate와 암모니아이며 zinc acetate는 Sigma Aldrich사의 순도 98 % 이상급, 암모니아수(NH₄OH)는 Junsei사에서 제조된 순도 99.9 %를 사용하

김시영(교신저자) : 부경대학교 기계시스템공학과
E-mail : ksy2107@empas.com Tel : 051-629-6191
김민연 : 부경대학교 산업대학원
주창식 : 부경대학교 화학공학과

였으며 실리카 겔은 카타야마사에서 제조한 제품을 사용하였다. 실험 장치는 Fig. 1과 같이 구성하였다.

Fig. 1 Stirring apparatus

장치 구성은 교반기를 가열할 수 있는 장치와 교반을 위한 날개 장치, 반응하는 교반기의 위쪽에 물을 순환하여 증발하는 암모니아수를 다시 교반기 내부로 넣는 순환기, 교반기 내부의 온도를 측정할 수 있는 온도기로 구성 되어 있다.

2.3 실험방법

산화아연(ZnO)을 제조하는 방법으로는 분무열분해법⁴⁾, 기상산화법⁵⁾, Sol-gel법⁶⁾, 침전법⁷⁻⁹⁾ 등이 있으나 본 논문에서는 침전법을 이용하였다.

침전법은 액상반응을 이용한 분체 제조과정으로 가장 많이 이용되는 방법이다. 균일한 액상의 상태에서 원료를 혼합하여 원자나 분자 단위의 혼합이 이루어지는 방식으로 공정이 간단하고 고순도의 미립자를 얻을 수 있다는 장점을 가지고 있다.¹⁰⁾

ZnO를 담지시키는 제조공정은 다음과 같다. 먼저 실험군을 3개로 나누어 실시하였다. 징크 아세 테이트(zinc acetate) 양은 각각 1 mol, 0.8 mol 그리고 0.6 mol 로 제조하였으며 용액의 양은 100 ml 에 맞추었다. 용매는 증류수를 사용하였고 zinc acetate의 양은 각각의 농도에 해당하도록 무게를 측정하여 사용하였다. 그 무게는 각각 17.98 g, 14.38 g 그리고 10.78 g로 맞추었다.

담체로 사용하는 실리카겔의 양은 모두 50 g으로 하였으며 충분히 습기를 머금게 하기 위해 10 분간 증류수에 넣은 후 5 분간 습기를 대기 상태에서 건조한 후 zinc acetate가 용해된 증류수에 넣어 30 분간 교반하였다.

ZnO 산화물을 제조하는데 있어 균일한 입자를 얻기에는 pH를 11.8로 하는 것이 좋으나 pH가 낮을수록 입자는 작아지는 경향¹¹⁾이 있기에 pH를 11.2로 고정시키고 양은 300 ml로 고정 하였다.

먼저 pH가 11.2인 암모니아수를 교반기에 넣고 온도를 80 °C로 가열하였다. 이것은 온도가 60 °C 이상에서는 산화아연이 생성되나 그 이하의 온도에서는 수산화아연이 생성되기 때문이다.¹²⁾

정확한 온도를 맞추기 위하여 90 °C이상 가열한 후 서서히 온도를 식히면서 정확한 온도를 맞추도록 하였다. 이후 ZnO가 담지된 실리카 겔을 교반기에 추가하였다. 반응하는 교반기에 항온조로부터 물을 순환하여 증발하는 암모니아수를 다시 교반기 내부로 넣었다. 충분히 반응이 일어 날 수 있도록 교반기 내부의 pH를 측정하고, 3 분에 한 번씩 암모니아수를 주입하여 더 이상 pH가 떨어지지 않을 때까지 계속 보충하였다. 암모니아를 보충하는 것은 Zn 이온과 암모니아가 반응할 때 충분한 암모니아가 제공되지 않아 완전히 반응을 못하고 남게 되는 것을 방지하기 위해서이다.

교반 장치에 실리카 겔을 넣고 1 시간 동안 80 °C로 가열하면서 교반시킨 이후 가열 장치의 전원을 끄고 2 시간 30 분간 반응시켰다.

반응을 끝낸 후 여과 장치를 이용하여 실리카 겔에서 수분을 제거한 후 건조기에 넣고 94°C로 24시간 동안 소결하였다.

실험이 끝난 실험 시료들은 ZnO 입자와 ZnO 가 담지된 실리카 겔 2군으로 나누어 각각 XRD및 SEM 사진으로 분석 검토하였다.

사용된 시료 및 제조된 ZnO가 담지된 실리카 겔의 액상 상태는 사진 Fig. 2 와 같다.

Fig. 2 Specimens and supported on silica gel

3. 결과 및 고찰

Fig. 3는 실리카 내에 담지된 물질이 ZnO인지 여부를 판단하기 위해서 XRD(X-ray diffraction) 분석을 시행한 것이다. 그 결과 peak의 위치가 ZnO 표준 시료의 peak 위치와 동일¹¹⁾하므로 제조된 물질이 ZnO임을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 ZnO 입자의 조직을 확인하기 위해 SEM으로 관찰한 것이다.

사진에서 입자의 크기 및 형태는 비교적 균일한 구형의 산화아연이 얻어진 것을 알 수 있다. 크기는 거의 균일하나 일부에서는 입자간 응집 현상이 관찰되었으며, 응집 위치와 정도에 따라 휘도 차이도 발견되었다.

Fig. 3 XRD pattern of ZnO

Fig. 4 SEM photo of the synthesized ZnO

Fig. 5는 pH를 고정시키고 zinc acetate 수용액의 농도를 0.6 mol, 0.8 mol, 1.0 mol로 바꾸어가면서 얻어진 합성체를 SEM으로 관찰한 것이다.

ZnO의 제조에 사용된 원료물질 zinc acetate의 농

도에 따라 실리카에 담지되는 ZnO의 형상이 변화하는 것을 알 수 있다.

가장 낮은 zinc acetate 농도(0.6 mol/ℓ)에서 제조된 ZnO의 형상을 나타내고 있는 그림 (a)를 보면, 매우 작은 크기의 원형 ZnO들이 다량 분포하는 것을 알 수 있다.

(a) 0.6 Mol/L ZnO

(b) 0.8 Mol/L ZnO

(c) 1.0 Mol/L ZnO

Fig. 5. SEM photo of ZnO supported silica gel

그러나 zinc acetate의 농도가 0.8 mol/l는 (b)에서, 1.0 mol/l는 (c)에서 그농도가 증가함에 따라 ZnO의 크기는 점차 증가하고 형상이 원형에서 멀어지면서 개수가 감소하는 것으로 나타나고 있다.

이러한 현상은 결정의 생성 메카니즘(mechanism)과 관련이 있는 것으로 추정된다. zinc acetate의 농도가 낮을 경우에는 초기에 생성된 결정들이 낮은 밀도에서 개별적으로 성장하여 원형에 가까운 형상을 유지하지만, zinc acetate의 농도가 증가하여 생성되는 결정들의 밀도가 증가하게 되면 서로 응집하여 크기(1 μm)가 2배(1 μm 에서 3 μm) 이상으로 증가하고 개수가 감소하면서 원형에서 멀어지는 것으로 해석할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서 zinc acetate와 암모니아의 수용액을 이용하여 침전법으로 산화아연의 입자를 제조하는 방법으로 실리카에 ZnO를 담지하여 분석한 결과는 다음과 같다.

제조된 입자의 크기와 조직은 균일한 구형의 산화아연으로 생성되었다. 균일한 크기에 입자간 응집 현상 및 응집강도에 따라 휘도의 변화도 있었다.

생성된 ZnO의 수용액에 실리카 겔을 침전하여 ZnO 담지된 실리카 겔을 제조하여 그 특성을 분석한 결과 0.6 mol에서 ZnO가 담지된 실리카 겔의 조직이 가장 균일하게, 그리고 골고루 분포되었다.

세공의 직경이 2~8 nm 정도로 미세한 실리카 겔에 충분히 담지하기 위해서는 ZnO의 크기가 작은 0.6 mol이 양호한 것으로 판단된다.

ZnO가 담지된 실리카 겔을 도료의 보온 및 방판 용해 및 합성수지 조선용 소재로 적용할 경우에는 계속 연구가 필요하다. 그리고 ZnO가 담지된 실리카 겔의 자외선 광흡수 및 온도변화에 따른 특성 변화, 그리고 산업적 적용 역시 연구가 진행되어야 할 것으로 생각된다.

참고 문헌

1. K. Fujita, K. Murata, T. Nakazawa and I. Kakama, 1984, "Crystal Shapes of Zinc Oxide Prepared by the Homogeneous Precipitation Method", *Yogyo-Kyokai-Shi*, Vol. 92, No. 4, pp. 227-230.
2. S. M. Haile and D. Johnson Jr W. Johnson Jr, 1989, "Aqueous Precipitation of Spherical Zinc Oxide Powders for Varistor Applications", *Journal Am. Ceramic Society*. Vol. 72, No. 10, pp. 2004-2008.
3. M.E. Costa, H. M. Diz and J. L. Baptista, 1986, "The Influence of Deflocculants on the Precipitation, Conformation and Sintering Behavior of Zinc Oxide Powder", *Science of Ceramics*, Vol. 14, pp. 299-304.
4. T. Quan, O. Sakurai, N. Mizutani, M. Kato, 1986, "Preparation of Spherical Fine ZnO Particles by the Spray Pyrolysis Method using Ultrasonic Atomization Technique", *Journal of Material Science*, 21, pp. 3698-3702.
5. O. Sakuri, I. Sawaki, N. Ohkuma and M. Kato, 1984, "Formation of Needle-like Zinc Oxide Particles and the Analysis of particle of Morphology", *The Chemical Society of Japan*, pp. 832-842.
6. R. J. Lauf and W. D. Bond, 1984, "Fabrication of High-Field Zinc Oxide Varistors by Sol-Gel processing", *Ceramic Bulletin*, pp. 278-281.
7. M. Ohyama and H. Kozuka, 1996, "Preparation of ZnO Films with Preferential Orientation by Sol-Gel Method", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. 104, pp. 296-300.
8. A. K. Kirakosyan, 1961, "Precipitation of Basic Zinc Chlorides with Ammonia", *Russian Journal of Inorganic chemistry*, Vol. 6, pp. 876-878.
9. K. Fujita and I. Kayama, 1981, "Synthesis of Zinc Oxide by the Homogeneous Precipitation Method", *Journal of the Japan Society of Powder Metallurgy*, Vol. 28, pp. 33.
10. S. G. Kang, 1992, "Prepared and Sintering Behavior of ZnO Powder by Precipitated Method", *Degree of Master*
11. 김봉철 외 4인, 1998, "침전법에 의한 ZnO 분체 합성 및 그 형광특성", *Journal of the Korean Ceramic Society*, Vol. 35, No. 2, pp. 107-114.
12. 김연상, 김태진, 1999, "침전법에 의한 구형 산화아연 합성에 관한 연구", *Journal of the Industrial Technology Research institute Soongsil University*, Vol. 29, pp. 133-140.