

## ZnO 나노결정을 담지한 TMA-A 제올라이트의 특성분석

이석주 · 임창성\* · 김익진

한서대학교 신소재공학과

(2007. 11. 2. 접수. 2007. 12. 3. 승인)

### Characterization of TMA-A zeolite incorporated by ZnO nanocrystals

Seok Ju Lee, Chang Sung Lim\* and Ik Jin Kim

Department of Advanced Materials Science & Engineering, Hanseo University, Seosan 356-706, Korea

(Received November 2, 2007; Accepted December 3, 2007)

**요 약:** 수열합성법으로 합성 제조한 TMA-A 제올라이트 내부에 이온교환법을 이용하여 나노 사이즈의 ZnO 결정을 성공적으로 담지하였다. TMA-A 제올라이트의 최적 합성 조성비로는 Al(i-pro)<sub>3</sub>:2.2 TEOS:2.4 TMAOH:0.3 NaOH:200 H<sub>2</sub>O로 된 용액이었다. ZnO를 담지시킨 TMA-A 제올라이트의 합성을 위하여 0.3 g의 TMA-A 제올라이트와 5몰의 ZnCl<sub>2</sub> 용액을 사용하였다. ZnO 결정을 담지시킨 TMA-A 제올라이트의 결정화 과정을 X-ray diffraction (XRD)를 이용하여 분석하였다. 담지된 나노 크기의 ZnO 결정과 TMA-A 제올라이트의 결정성을 투과전자현미경과 고배율 투과전자현미경으로 평가하였다. 담지된 ZnO 나노 결정의 크기는 3~5 nm이었으며, 합성된 TMA-A 제올라이트의 크기는 60~100 nm 이었다. FT-IR 분석으로 열처리 전 및 열처리 후 ZnO 결정을 담지시킨 TMA-A 제올라이트의 결합구조를 확인하였으며, ZnO 및 TMA-A 제올라이트의 흡수 스펙트럼을 비교 평가하였다. 또한, 자외선분광기의 측정에서, ZnO 결정을 담지한 TMA-A 제올라이트가 330~260 nm과 260~230 nm 두 파장의 범위에서 형광학적인 특성을 나타내었다.

**Abstract:** Nano-sized ZnO crystals were successfully incorporated using ion exchange method in TMA-A zeolite synthesized by the hydrothermal method. The optimal composition for the synthesis of TMA-A zeolite was resulted in a solution of Al(i-pro)<sub>3</sub>:2.2 TEOS:2.4 TMAOH:0.3 NaOH:200 H<sub>2</sub>O. 0.3 g of TMA-A zeolite and 5 mol of ZnCl<sub>2</sub> solution were employed for the preparation of ZnO incorporated TMA-A zeolite. The crystallization process of ZnO incorporated TMA-A zeolite was analyzed by X-ray diffraction (XRD). The incorporated nano-sized ZnO crystals and the crystallinity of TMA-A zeolite were evaluated by transmission electron microscopy (TEM) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The size of the incorporated nano-sized ZnO crystals was 3~5 nm, while the TMA-A zeolite was 60~100 nm. The bonding structure and absorption of the ZnO incorporated TMA-A zeolite were compared with the ZnO and TMA-A zeolite by the FT-IR analysis. Subsequently, the ZnO incorporated TMA-A zeolite showed the photoluminescent characteristics on the wavelengths of 330~260 nm and 260~230 nm by measurement of UV spectrophotometer.

**Key words:** ZnO, TMA-A zeolite, nanosize, incorporation, photoluminescency

★ Corresponding author

Phone : +82-41-660-1445 Fax : +82-41-660-1445

E-mail : cslim@hanseo.ac.kr

## 1. 서 론

제올라이트는 분리, 촉매반응, 이온교환, 흡착 등에 널리 이용되는 분자 수준의 세공을 가진 결정질의 알루미늄 규산염이다. 제올라이트는 세공의 크기가 약 0.4~1 nm 이므로 나노 물질로 간주된다. 나노 기술의 성공적인 적용 사례 중 하나는 제올라이트를 석유 정제 과정 등의 산업 공정에서 촉매로 사용한 것이었으며, 최근 나노과학과 관련하여 제올라이트의 본래 결정체 크기에 많은 관심이 모아지고 있다.<sup>1,2</sup>

100 nm 이하로 제어된 나노 물질은 입자의 크기가 작아짐에 따라 원자와 흡사한 거동을 보이게 되는데, 비표면적이 높아져 단위 원자당 높은 표면 에너지를 갖는 상태가 되어, 가전자대와 전도대 사이의 에너지 밴드 갭이 점점 증가 하게 된다. 따라서, 물질의 기존에서 보이던 고유한 광학적, 화학적 및 전자기적 성질 등은 이로 인해 더욱 효과적으로 변환이 될 것으로 예상된다.<sup>3,5</sup>

나노 다공성 제올라이트는 기존의 제올라이트와는 달리 100 nm 이하의 균등하게 분리된 결정체를 가진다. 또한, 나노 다공성 멤브레인 제올라이트에 대하여 다양한 방법으로 합성이 진행되고 있으며, 넓은 비표면적을 가지고 감소된 확산 경로로 매우 유망한 물질 흡착제로 주목을 받고 있다.<sup>6,8</sup>

ZnO소자는 자체적으로 가진 높은 물리, 화학적 성질 등으로 인해 이전부터 자외선 차단재료, 광촉매, field emission displays (FED), flat panel displays (FPDs), 배리스터, 기능성 소자, 열전재료 등 많은 산업에 효과적으로 응용이 되어왔으며, 향후 IT, BT, ET 등의 차세대 기술에도 더욱 확장된 적용이 예상되는 물질이다. 이러한 ZnO소자의 특성들이 나노 사이즈에서 더욱 우수한 특성으로 나타나고 있다.<sup>9,10</sup> 이런 특성을 가진 나노 사이즈의 ZnO결정을 담지한 제올라이트의 연구가 현재 활발히 진행이 되고 있으며, 10 nm 이하로 제어된 ZnO 입자를 담지함으로써 기존에서 보이던 제올라이트의 고유한 광학적, 화학적 및 전자기적 특성에 대하여 더욱 효율적인 특성이 요구되고 있다.<sup>11-13</sup>

본 연구에서는 10 nm 이하로 제어된 ZnO 나노 결정을 TMA-A 제올라이트에 담지시켜 그 특성을 평가하였다. 수열합성법으로 최적의 TMA-A 제올라이트 합성 조성비를 구하였으며, Zn을 이온교환 시킨 후 산화반응으로 ZnO 나노 결정을 제올라이트 속에 형성하였다. 여러 가지 열처리에 의하여 제조된 나노 크기

의 ZnO결정 과 TMA-A 제올라이트의 결정성을 평가하였다. 또한, ZnO, TMA-A 제올라이트 및 ZnO 결정을 담지시킨 TMA-A 제올라이트의 결합구조 및 형광 특성을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. TMA-A 제올라이트 및 ZnO를 담지시킨 TMA-A 제올라이트의 출발원료 및 조성

TMA-A 제올라이트 및 ZnO결정을 담지시킨 TMA-A 제올라이트의 실험에 사용된 시약으로는 Aldrich에서 공급하는 aluminium isopropoxide (Al(i-pro)<sub>3</sub>) 98 wt%, tetraethyl orthosilicate (TEOS) 98 wt%, tetramethyl ammonium hydroxide (TMAOH) 25 wt% sodium hydroxide (NaOH) 99.998 wt%, zinc chloride 95 %, A.C.S. reagent 가 사용되었다. TMA-A 제올라이트의 최적 합성 조성비로는 Al (i-pro)<sub>3</sub> : 2.2 TEOS : 2.4 TMAOH : 0.3 NaOH : 200 H<sub>2</sub>O로 된 용액이었다. ZnO결정을 담지시킨 TMA-A 제올라이트의 합성을 위하여 0.3 g의 TMA-A 제올라이트와 5 몰의 ZnCl<sub>2</sub> 용액을 사용하였다.

### 2.2. TMA-A 제올라이트 및 ZnO를 담지시킨 TMA-A 제올라이트의 제조방법

TMA-A 제올라이트 합성 방법은 Al (i-pro)<sub>3</sub> 를 증류수에 실온에서 3시간 동안 용해시킨 용액을 만들었다. 이 용액에 TMAOH 를 실온에서 3시간 동안 혼합하여 여과하였다. 여과된 용액과 NaOH를 증류수로 실온에서 3시간 동안 용해시킨 용액과 실온에서 3시간 동안 혼합하였다. 이 혼합 용액에 TEOS를 한 방울씩 첨가하여, 혼합 용액이 모두 균일하게 교반된 후, 실온에서 1일 간 숙성하였다. 숙성한 용액을 autoclave에 넣어 100 °C에서 3일 동안 결정화시켰다. 결정화시킨 TMA-A 제올라이트 혼합 용액을 증류수로 pH가 7이 될 때까지 세척 하였고, 멤브레인 필터를 이용해 여과시켰다. 여과한 TMA-A 제올라이트 혼합 용액을 100 °C 오븐에서 하루 동안 건조시켰다. 건조된 TMA-A 제올라이트 내에 남아 있을 불순물과 유기물을 제거하기 위해 550 °C에서 하소하여 합성하였다.

ZnCl<sub>2</sub> 와 증류수를 실온에서 3시간 동안 혼합한 용해물로 부터 만든 5 몰의 ZnCl<sub>2</sub> 용액에 0.3 g의 합성한 TMA-A 제올라이트를 넣고 실온에서 3시간 동안 교반시켰다. 교반된 혼합용액을 원심분리기(MF 550, Hani)를 이용하여 2000 rpm으로 원심 분리하였다. 원

심 분리한 혼합물을 증류수로 세척할 경우 아연이 밖으로 빠져 나오기 때문에, 에탄올을 이용해 10회 이상 세척하였다. 이 Zn 이온 첨가 TMA-A 제올라이트 전구체를 100 °C 오븐에서 1일 간 건조시켰다. 아연 이온 첨가 TMA-A 제올라이트 전구체를 400-600 °C 온도 범위에서 각각 3시간 동안 산화시켰다.

### 2.3. TMA-A 제올라이트 및 ZnO를 담지시킨 TMA-A 제올라이트의 측정방법

TMA-A 제올라이트 및 ZnO결정을 담지시킨 TMA-A 제올라이트의 측정방법으로서, X-선 회절분석기(XRD, D/MAX 2200+ULTIMA, Rigaku), 투과전자현미경(TEM, JEM3010, Jeol), 고배율 투과전자현미경(HRTEM, Tecnai G2, STEM), 적외선분광법(FI-IR, Magna-IR 760 spectrometer, Nicolet), 자외선분광기(UV spectrophotometer)를 사용하였다. 담지된 나노 크기의 ZnO결정과 TMA-A 제올라이트의 결정성을 XRD, TEM, HRTEM으로 평가하였다. XRD분석의 측정조건은 CuK $\alpha$  target, Ni filter를 사용하여 2 $\theta$  값 0~80°에서 행하였다. 투과전자현미경의 측정 조건은 400 kV에서 측정하였고, TMA-A 제올라이트 결정 안에 ZnO 나노 결정이 형성된 것을 확인하였으며, 담지된 ZnO 나노 결정의 크기와 합성된 TMA-A 제올라이트의 크기를 조사하였다. 적외선분광법으로 열처리 전 및 열처리 ZnO를 담지시킨 TMA-A 제올라이트 결합 구조를 확인하였으며, ZnO, TMA-A 제올라이트 및 ZnO 담지 TMA-A 제올라이트의 흡수 스펙트럼을 비교 분석하였다. 또한, ZnO, TMA-A 제올라이트 및 ZnO를 담지시킨 TMA-A 제올라이트의 형광특성을 자외선분광기의 측정을 통하여 조사하였다.

### 결과 및 고찰

Fig. 1은 ZnO를 담지시킨 TMA-A 제올라이트의 내부나 외부에 ZnO결정이 형성되었는지 확인하기 위하여 TMA-A 제올라이트와 ZnO 분말과 함께 비교 분석하였다. Fig. 1(b)-(e)과 같이 400 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C에서 산화시킨 ZnO를 담지시킨 TMA-A 제올라이트는 Fig. 1(a)의 TMA-A 제올라이트와 같은 피크들을 나타내고 있다. 특히, Fig. 1(f)의 600 °C에서 산화시킨 ZnO를 담지시킨 TMA-A 제올라이트는 피크들이 많이 이동된 것으로 보아 비정질에 가깝다는 것을 알 수 있다. Fig. 1(b)와 (c)의 400 °C, 450 °C에서 산화시킨 ZnO를 담지시킨 TMA-A 제올라이트는

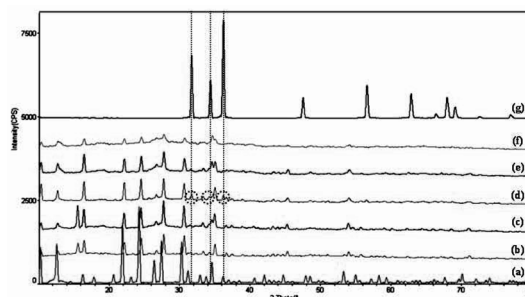


Fig. 1. XRD patterns for (a) TMA-A zeolite and ZnO incorporated TMA-A zeolite fabricated at (b) 400 °C, (c) 450 °C, (d) 500 °C, (e) 550 °C, (f) 600 °C, and (g) ZnO as a function of temperature.

TMA-A 제올라이트 피크 외에 다른 피크가 보이지 않는 것으로 보아, ZnO가 TMA-A 제올라이트 내에 형성되지 않았다는 것을 알 수 있다. Fig. 1(d)와 (e)의 500 °C, 550 °C에서 산화시킨 ZnO를 담지시킨 TMA-A 제올라이트에서는 ZnO 분말의 주피크인  $2\theta = 31.7^\circ$ ,  $2\theta = 34.3^\circ$ ,  $2\theta = 36.3^\circ$  부분에서 약한 피크가 나타난 것을 알 수 있다.

Fig. 2는 Fig. 1에서 ZnO 분말의 주피크인  $2\theta$  값 30~40° 사이를 확대한 것이다. Fig. 2(b), (c), (f)의 400 °C, 450 °C, 600 °C에서 산화시킨 ZnO를 담지시킨 TMA-A 제올라이트에서는 ZnO 분말의 주 peak가 나타나지 않아 ZnO의 산화가 제대로 이루어지지 않은 것을 알 수 있다. 또한, Fig. 2(e)의 550 °C에서 산화시킨 ZnO를 담지시킨 TMA-A 제올라이트에서는 ZnO 분말의 주피크가 약하게 보여준다. Fig. 2(d)의 500 °C에서 산화된 ZnO를 담지시킨 TMA-A 제올라이트에서만 ZnO 분말과 같은  $2\theta = 31.7^\circ$ ,  $2\theta = 34.3^\circ$ ,  $2\theta = 36.3^\circ$ 에서 peak가 나타나는 것으로 보아 ZnO가 가장 잘 형성되는 온도는 500 °C임을 알 수 있다.

Fig. 3(a)는 ZnO를 담지시킨 TMA-A 제올라이트를 500 °C에서 산화시킨 것을 400 kV HRTEM image를 보여준다. Fig. 3(b), (c)는 Fig. 2(a)의 표시된 부분이 잘 발달된 제올라이트 결정성임을 보여 주며, 소달라이트 케이지가 12.389 Å임을 나타낸다. Fig. 3(d)에는 Fig. 3(b)에 나타난 것과 같이 소달라이트 케이지가 4개의 산소 고리(D4R)와 연결되어 이르는 단위격의 절반 크기인 12.389 Å임을 보여준다.

Fig. 4은 ZnO를 담지시킨 TMA-A 제올라이트를 500 °C에서 산화시킨 것을 200 kV TEM으로 20000 배로 관찰한 것을 나타내었다. Fig. 4(a)에서 TMA-A 제올라이트 결정 안에 검은 점으로 ZnO 나노 결정이

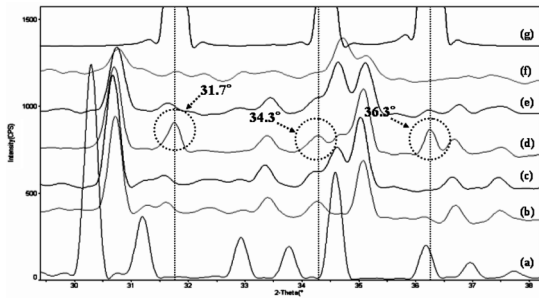


Fig. 2. High magnifications of the XRD-patterns in Fig. 3 in the 2θ range of 30~40° for (a) TMA-A zeolite and ZnO incorporated TMA-A zeolite fabricated at (b) 400 °C, (c) 450 °C, (d) 500 °C, (e) 550 °C, (f) 600 °C, and (g) ZnO.

비교적 균일하게 형성되어 있는 것을 알 수 있다. Fig. 4(b)는 Fig. 3(a)의 표시된 부분을 확대한 것으로, TMA-A 제올라이트 결정 내에 형성된 ZnO 나노 결정의 크기가 3~5 nm 이고, 합성된 TMA-A 제올라이트의 크기는 60~100 nm 이었다.

일반적인 NaA 제올라이트의 골격구조는 소달라이트 케이지 10개가 D4R 구조에의 입방정 결합된 구조로 이루어져 있다. 적외선분광법(FT-IR)은 물질과 적외선간의 에너지 교환 현상을 이용한 측정법이며, 이를 분석하여 특성 피크를 확인 함으로서 결합구조를 확인할 수 있다. Fig. 5에 열처리 전(a) 및 500 °C에서 열처리한 후(b)의 TMA-A 제올라이트의 FT-IR 곡선을 나타내었다. 일반적으로 NaA 제올라이트는 비대칭 피크인 687 cm<sup>-1</sup>과 D4R 약 548 cm<sup>-1</sup>의 피크를 가지고 있다. Fig. 5 안에 표시된 부분에서와 같이 Fig. 5(a)의 열처리를 하지 않은 TMA-A 제올라이트가 NaA 제올

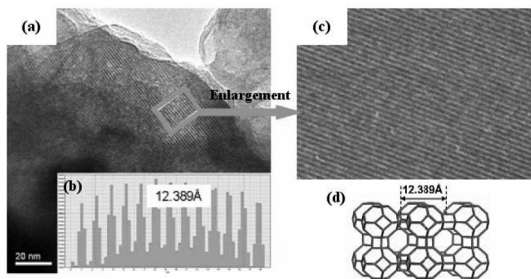


Fig. 3. The (a) HRTEM image of TMA-A zeolite, (b) the lengths of the sodalite cage for the marked area in Fig. 3(a), (c) enlargement of the marked area, and (d) the typical zeolite structure, showing the well developed crystallinity with a length of 12.389 Å for the sodalite cage.

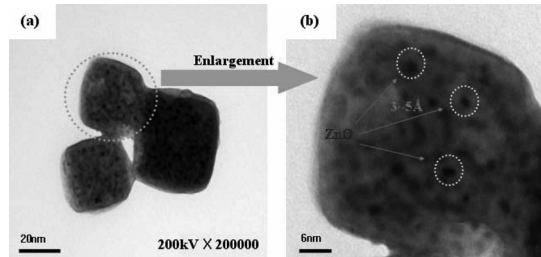


Fig. 4. The (a) TEM image of ZnO incorporated TMA-A zeolite fabricated at 500 °C and (b) enlargement of the marked area in Fig. 4(a) showing the homogeneously distributed ZnO nanocrystals in TMA-A zeolite with sizes of 3-5 nm.

라이트 표준 데이터와 일치하는 것을 알 수 있다. 반면, Fig. 5(b)의 500 °C에서 열처리 후 TMA-A 제올라이트는 비대칭 피크(687 cm<sup>-1</sup>)와 D4R의 피크(548 cm<sup>-1</sup>)가 변화하는 것을 알 수 있다. 이는 TMA-A 제올라이트의 결정 구조가 500 °C에서 열처리 후 다른 구조로 변화됨을 확인 할 수 있었다.

Fig. 6는 (a) TMA-A 제올라이트, (b) ZnO를 담지시킨 TMA-A 제올라이트, (c) ZnO 분말의 FT-IR 곡선을 비교하였다. Fig. 6(b) 에서 ZnO를 담지시킨 TMA-A 제올라이트는 687 cm<sup>-1</sup> 및 548 cm<sup>-1</sup>의 파장영역에서 Fig. 6(a)의 TMA-A 제올라이트의 비대칭 피크와 D4R의 피크가 존재하고 있으며, 원형의 점선으로 표시된 부분과 같이 순수한 TMA-A 제올라이트와 거의 흡사한 그래프를 나타내는 것으로 보아 결정 구조에 변화는 없는 것을 알 수 있다. 특히, Fig. 6(b)의 ZnO를 담지시킨 TMA-A 제올라이트가 Fig. 6(a) TMA-A

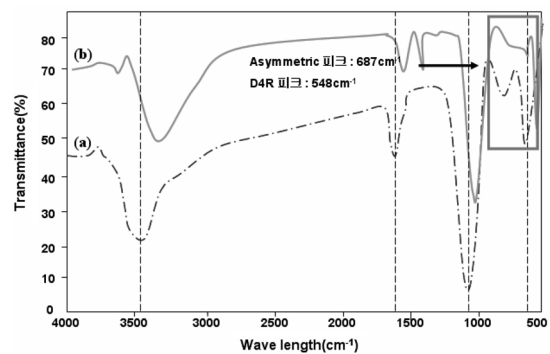


Fig. 5. FT-IR curves of the TMA-A zeolite (a) before (at 25 °C) and (b) after heat treatment (at 550 °C), showing the differences for the asymmetric peak on the wavelength at 687 cm<sup>-1</sup> and D4R at 548 cm<sup>-1</sup>.

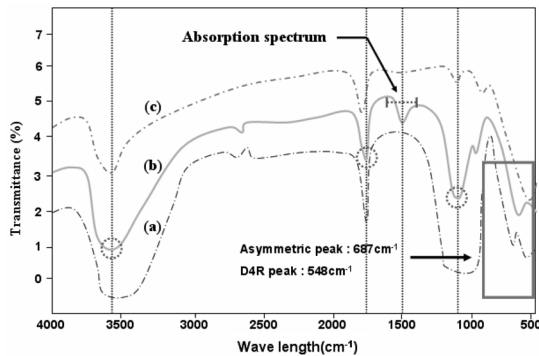


Fig. 6. FT-IR curves of the (a) TMA-A zeolite, (b) ZnO incorporated TMA-A zeolite and (c) ZnO, showing the absorption spectrum on the wavelength at  $1500\text{ cm}^{-1}$  in the case of the peak for ZnO incorporated TMA-A zeolite.

제올라이트 및 (c) ZnO 분말과 다른 파장영역  $1500\text{ cm}^{-1}$  에서 흡수 스펙트럼을 보이고 있으며, 이는 순수한 제올라이트 안에 ZnO가 생성되면서 새로이 형성된 흡수밴드임을 알 수 있다.

ZnO는 형광학적 특성을 갖고 있기에 자외선분광기 (UV spectrophotometer)의 측정을 통하여 비교하였다. Fig. 7은 (a) ZnO, (b) ZnO를 담지시킨 TMA-A 제올라이트, (c) TMA-A 제올라이트의 UV 분석 결과를 도시하였다. Fig. 7(c)의 TMA-A 제올라이트의 곡선은 UV 방출이 거의 없는데 반해, Fig. 7(a)의 순수한 ZnO 분말은 파장이  $380\sim 240\text{ nm}$ 로 넓은 영역의 청색 UV 방출을 보이고 있는 것을 알 수 있다. Fig. 7(b)의 제조된 ZnO결정을 담지시킨 TMA-A 제올라이트는 TMA-A 제올라이트와 순수한 ZnO 분말의 중간 파장영역인  $330\sim 260\text{ nm}$ 와  $260\sim 230\text{ nm}$  두 영역에서 형광 특성을 나타내고 있다. 이는 순수한 ZnO 분말 보다는 적은 양이지만 ZnO결정을 담지시킨 TMA-A 제올라이트도 ZnO 분말처럼 형광성을 갖고 있는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

수열합성법으로 합성 제조한 TMA-A 제올라이트 내부에 이온교환법을 이용하여 나노사이즈의 ZnO결정을 성공적으로 담지하였다. TMA-A 제올라이트의 최적 합성 조성비로는  $\text{Al}(\text{i-pro})_3 : 2.2\text{ TEOS} : 2.4\text{ TMAOH} : 0.3\text{ NaOH} : 200\text{ H}_2\text{O}$  으로 된 용액이었다. 담지된 ZnO 나노 결정의 크기는  $3\sim 5\text{ nm}$ 이었으며, 합성된 TMA-A 제올라이트의 크기는  $60\sim 100\text{ nm}$  이었다.

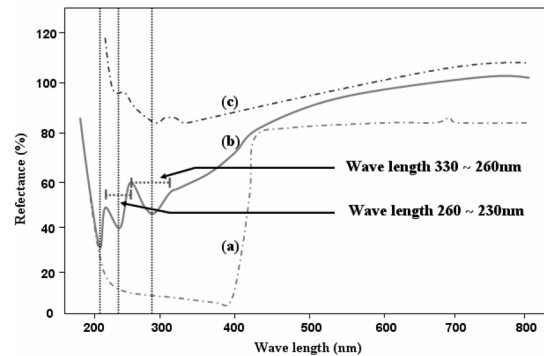


Fig. 7. UV curves of (a) ZnO, (b) ZnO incorporated TMA-A zeolite and (c) TMA-A zeolite. The peak of ZnO incorporated TMA-A zeolite shows the typical reflectance on the wavelength at  $230\sim 260\text{ cm}^{-1}$  and  $260\sim 330\text{ cm}^{-1}$  while the peak of ZnO shows the wide reflectance range on the wavelength at  $240\sim 380\text{ cm}^{-1}$ .

ZnO결정을 담지시킨 TMA-A 제올라이트는  $1500\text{ cm}^{-1}$  에서 순수한 제올라이트 안에 ZnO결정이 생성되면서 새로이 형성된 흡수 스펙트럼을 나타내었다. 또한, ZnO결정을 담지한 TMA-A 제올라이트는  $330\sim 260\text{ nm}$ 과  $260\sim 230\text{ nm}$  두 파장의 범위에서 형광학적인 특성을 나타내었다.

#### 참고문헌

1. A. van Dijken, E. A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh and A. Meijerink, *J. Lumin.*, **90**, 123-129(2000).
2. M. Pera-Titus, R. Mallada, J. Llorens, F. Cunill and J. Santamaría, *J. Memb. Sci.*, **278**(1-2), 401-409(2006).
3. H. J. Lee, Y. M. Kim, O. S. Kweon and I. J. Kim, *J. Euro. Cer. Soc.*, **27**(2-3), 561-564(2007).
4. P. R. Patil and S. S. Joshi, *Mat. Chem. and Phys.*, **105** (2-3), 354-361(2007).
5. W. Fan, S. Shirato, F. Gao, M. Ogura and T. Okubo, *Microporous and Mesoporous Materials*, **89**(1-3), 227-234 (2006).
6. I. L. Li, P. Launois and Z. K. Tang, *App. Surf. Sci.*, **226**(1-3), 36-40(2004).
7. A. Pak and T. Mohammadi, *Desalination*, **200**(1-3), 68-70(2006).
8. M. Pera-Titus, R. Mallada, J. Llorens, F. Cunill and J. Santamaría, *J. Mem. Sci.*, **278**(1-2), 401-409(2006).
9. P. R. Patil and S. S. Joshi, *Mat. Chem. and Phys.*, **105** (2-3), 354-361(2007).

10. M. N. R. Ashfold, R. P. Doherty, N. G. Ndifor-Angwafor, D. J. Riley and Y. Sun, *Thin Solid Films*, **515** (24), 8679-8683(2007).
11. C. Bouvy, W. Marine, R. Sporken and B. L. Su, *Colloid. and Surf. A*, 300(1-2), 145-1491(2007).
12. F. Meneau, G. Sankar, N. Morgante, S. Cristol, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas and G. N. Greaves, *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. Sec. B*, **199**, 499-503(2003).
13. T. Türk, F. Sabin and A. Vogler, *Mat. Res. Bull.*, **27**(8), 1003-1008(1992).