Journal of the Korean Chemical Society
2009, *Vol. 53, No. 5*
Printed in the Republic of Korea

$Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$의 제조 및 광화학적 특성

정 동 운*
원광대학교 생명나노화학부
(접수 2009. 8. 7; 수정 2009. 8. 25; 게재확정 2009. 8. 26)

Preparation and Photochemical Properties of $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$

Dongwoon Jung*
Department of Bio-nano Chemistry, Wonkwang University Iksan, Jeonbuk, 570-749, Korea
(Received August 7, 2009; Revised August 25, 2009; Accepted August 26, 2009)

요 약. 용액침전법에 의해 ZnO 및 $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$를 제조하였다. Mn이 5% 치환된 ZnO 시료는 순수한 ZnO의 띠 간격인 3.37 eV (380 nm 흡광)로부터 1.50 eV (800 nm 흡광)까지 띠 간격이 줄어들게 되어 자외선 영역 뿐 아니라 가시광선 전체 영역에서도 흡광이 발생하였다. 가시광선에서의 광촉매 활성에서도 $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$ 시료는 P-25보다도 더 높은 활성도를 나타냈다.

주제어: ZnO, 나노입자, 자외선 흡수, 광촉매

ABSTRACT. ZnO and Mn-substituted $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$ were synthesized by using precipitation method. $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$ compound absorbed UV light as well as hole range of visible light (400 ~ 800 nm). Results obtained revealed that $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$ showed higher activity than P-25 for visible-photocatalytic degradation of 1,4-dichlorobenzene.

Keywords: ZnO, Nano-particle, UV absorbance, Photocatalyst

서 론

산화아연(ZnO)은 화장품용 자외선(UV) 흡수제, 광촉매,[1,2] 고무와 플라스틱의 활성필러, 탈취제, 가스 센서,[3,4] 코팅작업에서의 항바이러스제[5-7] 등으로 그 응용범위가 넓기 때문에 최근 들어 매우 주목을 받는 물질이다. 이 화합물은 보통 wurtzite라 불리는 육각모양 결정구조를 나타낸다. 산화아연은 직접 띠 간격(direct band gap)을 가지는 n-형 반도체로 상온에서 3.37 eV의 띠 간격을 나타내며 60meV의 엑시톤 결합에너지를 가지고, 결정중의 산소 결함에 의해 전도성이 뛰어나기 때문에 우수한 전기적, 광학적 응용이 가능하다.[8] 결정의 형태와 결정구조를 잘 조절하는 것이 이러한 응용을 위하여 매우 중요한 일이 된다. 넓은 띠 간격을 가지는 반도체에 아주 소량의 불순물을 첨가하여 전기적, 광학적, 그리고 자기적 성질을 변화시키는 방법은 그동안 많은 연구자들의 연구로 잘 알려져 있다. 그러므로 선택된 금속원소를 ZnO에 치환하여 띠 간격을 변화시켜 이 화합물의 광학적 특성을 변화시키는 작업은 ZnO의 실제적인 광학적 응용을 위하여 매우 필요하다. 따라서 ZnO에 있어서도 Zn을 크기가 비슷한 다른 금속으로 미량 치환하여 띠 간격을 조절하는 많은 연구들이 발표되었다.[9-12]

용액침전법은 보통 85 ~ 95 ℃ 정도의 저온에서 결정을 성장시키는 방법이므로 특별한 장비가 없이도 생성물의 제조가 가능하므로 최근 들어 매우 각광받는 입자 제조법이다. 특히 이 방법은 낮은 온도에서 매우 경제적으로 많은 양의 생성물을 얻을 수 있기 때문에 기존의 고체반응법이나 수열합성법에 비하여 오늘날 아주 훌륭한 반응법

으로 알려져 있다. 그러나 용액침전법으로 제조되는 ZnO 나노입자는 입자의 크기가 제각각이며 또한 morphology가 서로 다른 경우가 많아 아직도 해결해야 할 과제가 많은 분야이다. 더구나 Zn을 다른 금속으로 치환하는 경우는 향후 해결해야 할 많은 문제를 가지고 있다. 이 논문에서는 고체반응법 및 용액침전법으로 Zn을 Mn으로 치환한 치환체를 비교 분석하고 시료의 광학적 특성에 대하여 알아볼 것이다.

실험방법

순수한 ZnO는 $ZnCl_2$를 출발물질로 하여 제조하였다. 먼저 $ZnCl_2$ 1몰을 100 mL 증류수에 용해시키고 이 용액을 교반하면서 NaOH 용액을 천천히 가한다. 용액이 염기성으로 변하고 pH가 12가 될 때까지 NaOH 용액을 가하면 가 되면 하얀 입자들이 침전되는데 침전된 입자를 3회 증류수로 세척하고 80 °C에서 24시간 건조시켰다. 이 상태에서는 입자의 성분에 $Zn(OH)_2$가 많이 포함되어 ZnO의 결정성이 아주 낮다. 높은 결정성을 가지는 ZnO 시료를 얻기 위하여 입자를 600 °C에서 3시간 가열한 후 서로 엉겨 붙은 덩어리들을 고르게 분쇄하여 최종시료를 얻었다. 치환된 $Zn_{1-x}Mn_xO$는 두 가지 방법으로 제조하였다. 첫 번째 방법은 용액에서의 공침법이다. 먼저 $ZnCl_2$ 1-x몰과 $MnCl_2$ x몰(x = 0.05, 0.1)을 각각 증류수에 용해시킨 후 이들 용액을 조심스럽게 섞는다. 혼합용액을 교반하면서 여기에 암모니아수를 천천히 첨가하여 침전물을 얻는다. 이 때 pH는 7-14 사이로 적절히 조절한다. 침전된 입자를 증류수로 3회 세척하고 건조시킨 후 600 °C에서 3시간동안 열처리한다. 두 번째 방법은 고체반응법이다. ZnO 입자와 MnO_2를 적절한 몰비율로 혼합한 후 마노막자사발에서 1시간 정도 섞는다. 혼합입자를 pellet으로 제작하여 알루미나 도가니에 넣고 900 °C에서 2시간 반응시킨다. 얻어진 pellet을 분쇄하고 입자를 다시 pellet으로 제작한 후 다시 900 °C에서 2시간 반응시켜 생성물을 얻는다. 실험에서 얻어진 모든 입자들은 다음 단계로 넘어가기 전에 XRD (Rigaku)를 통하여 구조분석 및 2차생성물의 존재여부를 분석하였다. 또한 치환된 생성물은 그 구성성분을 파악하기 위하여 XRF (Bruker, S4-Pioneer)를 통하여 성분분석을 하였으며 균일한 치환을 확인하기 위하여 mapping 방법으로 결정격자 내에서 Mn의 분포를 확인하였다. 구조분석 및 성분분석을 마친 후 시료들의 광 특성을 파악하기 위하여 자외선-가시광선 분광계(Shimatzu reflectance UV-vis spectrophotometer)를 통하여 스펙트럼을 확인하였다. 광촉매 효과를 살펴보기 위하여 현재 시판되는 Daegusa P-25 광촉매와 본 실험에서 제조된 ZnO, 그리고 Mn이 치환된 $Zn_{1-x}Mn_xO$를 사용하여 자외선 및 가시광선 영역에서 유기물 분해능 실험을 하였다. 이 때 사용된 유기물은 물에 희석된 1,4-dichlorobenzene을 사용하였다. 시간에 따른 유기물의 농도는 자외선 분광계에서 나타난 peak의 면적을 계산하여 구하였다. 가시광선 영역에서의 광촉매 실험을 위해서는 맑은 날 태양광선에서 자외선 차단 필름을 사용하여 자외선을 차단하고 필름을 투과하는 가시광선에 의한 촉매활성을 관찰하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1에서는 순수한 ZnO의 XRD pattern을 보여주고 있다. 전형적인 ZnO의 peak들이 정해진 2q 위치에 날카롭게 나타나 있어 본 실험에서 제조한 ZnO가 순수하게 잘 결정화되었음을 보여주고 있다.

Fig. 2에서는 고체합성법으로 제조된 $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$, 그리고 용액반응법으로 제조된 $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$의

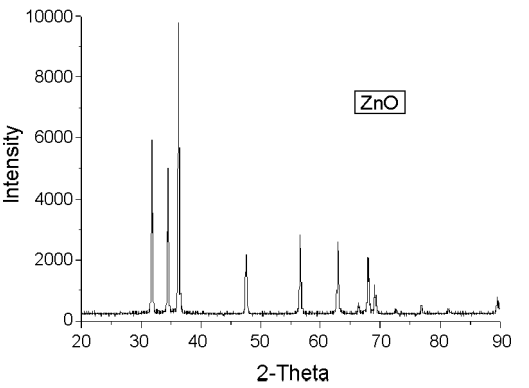

Fig. 1. XRD pattern of ZnO.

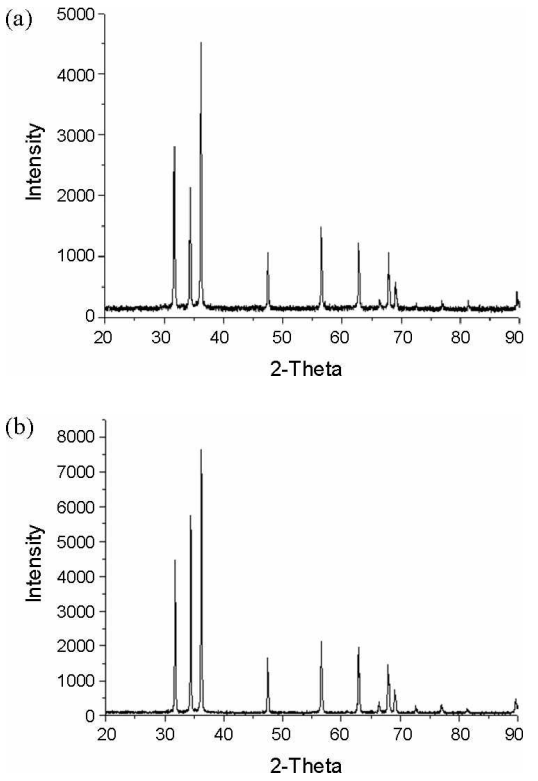

Fig. 2. (a) The XRD pattern of $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$ prepared by solid state reaction. (b) The XRD pattern of $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$ prepared by co-precipitation method.

XRD 구조를 보여주고 있다. 두 개의 XRD pattern 모두 순수한 ZnO의 XRD와 같은 peak를 보여주고 있으며 새로운 peak가 없는 것으로 보아 불순물이 생성되지 않고 치환체가 잘 합성되었음을 확인할 수 있었다. 또한 Zn^{2+} 이온의 반지름 크기(r = 88 pm)와 Mn^{2+} 이온의 반지름 크기(r = 87 ~ 91 pm)가 거의 같아 Mn 치환 후 단위격자의 크기가 변화하지 않기 때문에 XRD 데이터에서 peak의 위치 변화도 거의 없는 것으로 나타났다. (순수한 ZnO 및 치환된 $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$의 단위격자 크기는 a = 3.2527 Å, c = 5.2095 Å, 및 a = 3.2511 Å, c = 5.2079 Å으로 각각 나타났으며 이 값은 육방정계인 wurtzite ZnO의 JCPDS Card No. 36-1451에 나타난 값과 일치한다). 고체반응법 및 용액침전법으로 제조된 시료가 모두 같은 구조를 가지며 Mn의 치환이 잘 이루어졌기 때문에 이후의 실험에서는 두 가지 시료를 구분하지 않고 용액침전법으로 제조된 시료를 사용하였다. 그림에서 나타내지는 않았지만 XRD의 결과를 보면 Mn의 치환량이 많아질수록 결정의 형성이 어려워져서 불순물의 생성이 많아지는 것을 확인할 수 있었다.

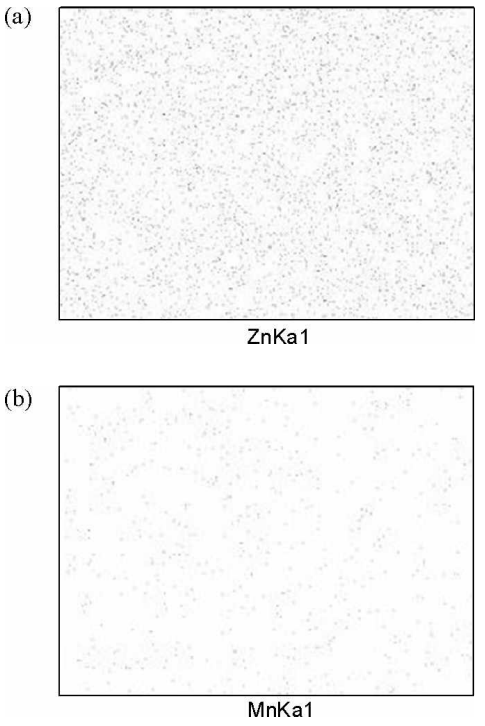

Fig. 3. (a) The mapping of Zn in $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$. (b) The mapping of Mn in $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$.

Fig. 3은 mapping을 통한 Zn^{2+} 및 Mn^{2+} 이온의 결정에서의 분포를 보여주는 사진이다. *Fig*. 3(a)에서는 하얀 점으로 보이는 Zn 이온이 결정 전체에 고르게 분산되어 있음을 알 수 있다. *Fig*. 3(b)에서는 Mn 이온의 분포를 보여주고 있는데 전체 결정 영역에서 Mn 이온들이 고르게 분포되어 있어 결정구조 내에서 치환이 고르게 이루어졌음을 나타내고 있다. 다만 Mn의 치환량이 Zn의 5%이기 때문에 Mn 이온의 양이 Zn에 비하여 적은 것을 알 수 있다. *Table* 1에서는 XRF 분석을 통한 결정에서의 Zn 및 Mn의 함유량을 보여주고 있는데 Zn이 95.3%, Mn이 4.7%로 나타나 XRF의 실험오차를 감안할 때 화학양론적으로 잘 맞는 것으로 보인다. 결과적으로 고체반응법 및 용액반응법에 의해서도 ZnO에 Mn이 잘 치환되어 있음을 확인

Table 1. The XRF data of Zn and Mn in $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$.

원소	조성비 (%)
Zn	95.3
Mn	4.7

Table 2. Degradation of 1,4-dichlorobenzene after the irradiation of visible light with the $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$ as a photocatalyst.

시료	Peak area (0 min)	Peak area (120 min)	분해된 양
ZnO	21.339	17.135	19.7 %
$Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$	16.980	10.744	36.72 %
P-25	18.005	11.760	35.0 %

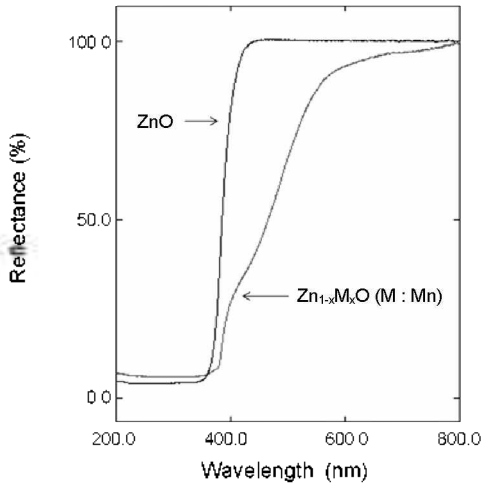

Fig. 4. Absorbance peak of ZnO and $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$.

할 수 있다.

Fig. 4는 순수한 ZnO 시료와 Mn이 치환된 $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$ 시료의 자외선-가시광선 흡광도를 나타내고 있다. 순수한 ZnO의 경우 400 nm 이하의 파장에서 흡광이 강하게 일어나고 있어 전형적인 자외선 흡수제의 모양을 띠고 있다. 치환체인 $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$에서는 800 nm 부근에서부터 흡광이 시작되어 600 nm 부근에서 흡광의 강도가 증가하고 최종적으로 400 nm 이하에서부터 완전한 흡광이 이루어지고 있다. 결국 Mn이 치환될 경우 순수한 ZnO의 띠 간격인 3.37 eV (380 nm 흡광)로부터 1.50 eV (800 nm 흡광)까지 띠 간격이 줄어들게 되어 자외선 영역 뿐 아니라 가시광선 전체 영역에서도 흡광이 발생하게 된다. 자외선-가시광선 흡광도에서 Mn 치환 후 저에너지 영역의 흡광이 특징적으로 생기는 것을 볼 때 치환 시 ZnO의 띠 구조 변화는 주로 Mn의 존재에 따른 불순물 준위의 생성에 기인하는 것으로 판단된다. 이러한 결과는 TiO_2에서 Ti를 다른 금속으로 치환했을 때의 띠 간격 변화 결과와 매우 유사하다.[13-15] 가시광선 영역에서 흡광이 일어나기 때문에 $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$ 시료는 백색이 아니라 색깔이 약간 나타난다.

순수한 ZnO, Daegusa P-25, 그리고 $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$ 시료의 광촉매 활성을 비교한 결과가 *Fig*. 5 및 *Table* 2에 나타나 있다. *Fig*. 5에서는 태양광에서 자외선을 차단한 후 가시광선에 의해 시간에 따라 광촉매에 의해 분해되어 1,4-dichlorobenzene의

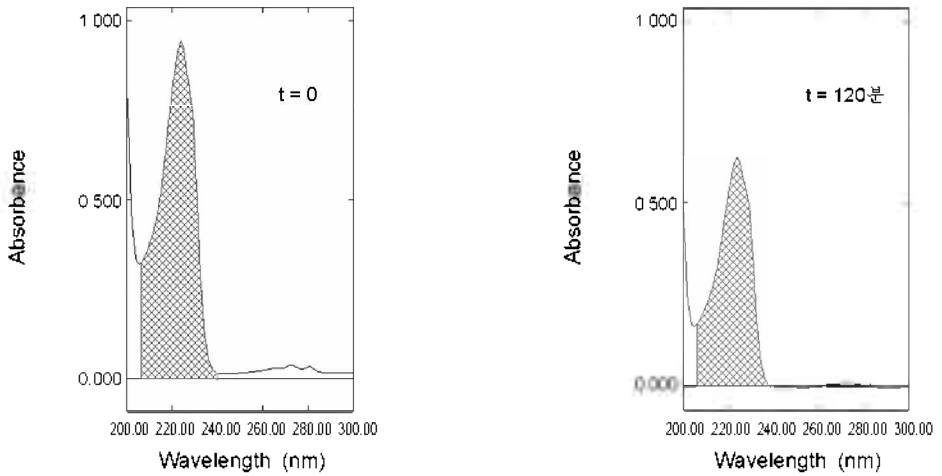

Fig. 5. The concentration change of 1,4-dichloro benzene after the visible light irradiation.

농도가 변화되는 결과를 보여주고 있다. 1,4-dichlorobenzene은 benzene 고리를 함유하여 220 nm에서 강한 흡광을 보이는 물질로 광촉매 실험에서 자외선-가시광선 분광계를 이용한 분석에 널리 사용되는 유기물이다. 1,4-dichlorobenzene에 의한 자외선 흡광도의 변화를 calibration하여 이 유기물의 농도를 측정하였는데 120분이 지난 후 세 가지 광촉매에서 모두 1,4-dichlorobenzene의 농도가 낮아지는 것을 볼 수 있다.

Table 2에서는 시간에 따라 세 가지 광촉매에 의해 변화된 자외선 흡광도의 넓이를 계산하여 1,4-dichlorobenzene의 농도를 구한 값이 나타나 있다. 순수한 ZnO의 경우 가시광선에 의한 광촉매 활성은 P-25와 $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$ 시료에 비하여 활성도가 1/2 정도로 현저히 낮았다. P-25와 $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$의 경우 가시광선에 의한 1,4-dichlorobenzene의 분해능은 각각 35.0% 및 36.72%로 거의 비슷했으나 $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$에서 약간 높게 나타나 Mn이 치환된 ZnO의 가시광선에서의 광촉매 활성이 우수한 것을 확인할 수 있었다.

결 론

용액침전법에 의해 ZnO 및 $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$를 제조하였다. 고체반응법에 의한 생성물과 같은 구조를 나타내는 것으로 확인되어 치환 화합물이 잘 생성되었음을 알 수 있었다. 자외선 분광계를 사용한 실험결과를 보면 Mn이 5% 치환된 ZnO 시료는 순수한 ZnO의 띠 간격인 3.37 eV (380 nm 흡광)로부터 1.50 eV (800 nm 흡광)까지 띠 간격이 줄어들게 되어 자외선 영역 뿐 아니라 가시광선 전체 영역에서도 흡광이 발생하였다. 가시광선 영역에서 1,4-dichlorobenzene의 분해능을 관찰하여 얻은 광촉매 활성 결과에서 순수한 ZnO는 활성이 작았으나 $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$ 시료는 P-25보다도 더 높은 활성도를 나타냈다. 결과적으로 ZnO에서 Mn이 미량 치환될 경우 순수한 ZnO에 비하여 향상된 가시광선 흡수율을 나타냈고 이로 인하여 가시광선 영역에서 훨씬 높은 촉매활성을 보였다.

REFERENCES

1. Curridal, M. L.; Comparelli, R.; Cozzli, P. D.; Mascolo, G.; Agostiano, A. *Mater. Sci. Eng., C, Biomim. Mater., Sens. Syst.* **2003**, *23*, 285.
2. Kamat, V. P.; Huehn, R.; Nicolaescu, R. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 788.
3. Lin, H. M.; Tzeng, S. J.; Hsiau, P. J.; Tsai, W. L., *Nanostruct. Mater.* **1998**, *10*, 465.
4. Xu, J. Q.; Pan, Q. Y.; Shun, Y. A.; Tian, Z. Z. *Sens. Actuators, B. Chem.* **2000**, *66*, 277.
5. Hu, Z. S.; Oskam, G.; Searson, P. C. *J. Colloid Interf. Sci.*, **2003**, *263*, 454.
6. Chen, S. J.; Lia, L. H. *J. Crystal Growth.* **2003**, *252*, 184.
7. Li, A. K.; Wu, W. T., *Key Eng. Mater.* **2003**, *247*, 405.
8. Norton, D. P.; Heo, Y. W.; Ivill, M. P.; Ip, K.; Pearton, S. J.; Chisholm, M. F.; Steiner, T. *Mater. Today*, **2004**, *7*, 34.
9. Sato, K.; Katayama-Yoshida, H. *J. Jpn. Appl. Phys.* **2000**, *39*, 1555.
10. Sato, K.; Katayama-Yoshida, H. *J. Jpn. Appl. Phys.* **2001**, *40*, 1334.
11. Dietl, T.; Ohno, H.; Matsukura, F.; Cibert, J.; Ferrand, D. *Science* **2000**, *287*, 1019.
12. Minami, T. *Semicond. Sci. Technol.* **2005**, *20*, 535.
13. Deng, J.; Wang, D.; Wei, X.; Zhai, R.; Wanh, H. *Surf. Sci.* **1991**, *249*, 213.
14. Bullen, H. A.; Garret, S. J. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 243.
15. Sakthivel, S.; Kisch, H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 4908.