

초음파 방법을 이용한 ZnO 나노입자 합성 및 광촉매 특성 연구

김민선 · 김재욱 · 유정열 · 김종규*

단국대학교 자연과학대학 화학과
(접수 2015. 9. 14; 게재확정 2015. 12. 16)

Sonochemical Synthesis and Photocatalytic Characterization of ZnO Nanoparticles

Min-Seon Kim, Jae-Uk Kim, Jeong-Yeol Yoo, and Jong-Gyu Kim*

Department of Chemistry, Dankook University, Chungnam 16890, Korea.

*E-mail: jkim16@dankook.ac.kr

(Received September 14, 2015; Accepted December 16, 2015)

요 약. 본 연구는 zinc acetate dihydrate와 sodium hydroxide를 사용하여 ZnO nanoparticles (ZnO NPs)을 합성하였다. 실험에 사용된 방법은 초음파 방법이다. 같은 농도의 각각 zinc acetate dihydrate와 sodium hydroxide를 de-ionized water에 넣고 30분간 교반 하였다. 이 과정에서 생성된 백색의 생성물은 교반 하면서 ultrasonic processor를 사용하여 각각 60분, 120분, 180분, 240분, 360분 처리하였다. 생성물들은 원심분리 후 남은 이온들을 제거하기 위하여 에탄올을 사용하여 여러 번 세척하고, 50 °C에서 24 시간 동안 건조하였다. 합성된 물질들의 결정성과 구조적 특성을 확인하기 위하여 X-ray diffraction spectroscopy(XRD)와 Field emission scanning electron microscopy(FE-SEM)을 사용하였다. 광 촉매 효과는 오염물질 대신 Rhodamin-B를 사용하여 UV 조사 하에 암실에서 실험하였다. 광 촉매 효과는 UV-vis spectrometer를 이용하여 확인하였다. XRD 결과 순수한 ZnO가 합성된 것을 확인 하였다. FE-SEM을 통하여 시간이 지남에 따라 구 형태에서 막대형태를 지나 꽃 형태로 변하는 것을 확인 할 수 있었다. 광 촉매 특성 결과 꽃 형태를 가진 ZnO NPs가 광 촉매 특성이 가장 우수한 것으로 확인 되었다.

주제어: 산화아연, 초음파합성, 광촉매, 나노입자

ABSTRACT. In this paper, zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) were synthesized using the sonochemical method, where equimolar amounts of zinc acetate dehydrate and sodium hydroxide were separately dissolved in deionized water, and then mixed for 30 min under magnetic stirring. The resultant white gel was sonicated for 60, 120, 180, 240, and 360 min with magnetic stirring. The obtained precipitates were centrifuged, repeatedly washed with ethanol to remove ionic impurities, and dried at 50 °C for 24 h. The formation of pure NPs was confirmed by X-ray diffraction, and their crystallinity and crystal phases were analyzed as well. Structural investigation was carried out by field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM). The photocatalysis behavior of the ZnO NPs was investigated in a dark room under UV irradiation, using Rhodamine B. Spherical, rod, and flower-like ZnO NPs could be obtained by adjusting the sonication time, as observed by FE-SEM. The flower-like ZnO NPs exhibited excellent photocatalytic activity.

Key words: ZnO, Sonochemical method, Photocatalyst, Nanomaterial

서 론

ZnO(Zinc oxide)는 산화물 반도체로서 직접적이고 넓은 영역의 에너지 밴드갭(band gap)과 가시광선 영역에서의 높은 투과율과 낮은 비저항 값을 가지고 있다. 또한 표면에 산화막이 형성되지 않기 때문에 상온에서의 안정성이 뛰어나다. 큰 엑시톤 결합 에너지(~60 meV) 때문에 풍부하게 방사 재결합이 일어나 카드뮴 혹은 마그네슘의 첨가에 의해 2.8 eV에서 4.1 eV의 넓은 범위에서 밴드갭 조절이 가능하다. 일반적으로 자외선(350 nm~370 nm)을 흡수하거나 방출 할 수 있으며, 육방 wurtzite 구조의 결정을

가지고 있으며 또한 산소(O)이온이 hexagonal site에 위치하고 아연(Zn) 이온은 tetragonal interstitial site에 위치한다.

최근에는 ZnO를 나노미터 크기로 제작 하는 연구가 이루어지고 있다. 이렇게 제조된 나노 크기의 ZnO는 작은 크기로 인하여 기존의 벌크(bulk) 또는 원자(atom) 상태와는 다른 독특한 화학적,² 공학적,³ 기계적,⁴ 전자적⁵ 특성을 가지기 때문에 ZnO 나노입자에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다.

ZnO의 합성법으로는 스퍼터링법⁶ 졸겔법⁷ 화학 기상 증착법(CVD)⁸ 열기상 증착법⁹ 전기화학 증착법¹⁰ 펄스레이저(PLD)¹¹ 의해 합성되는데, 이러한 방법들은 복잡한 절

차, 고가의 실험 장비 및 엄격한 실험환경을 필요로 한다. 이러한 제약을 받는 실험 대신 간편하고 쉽게 합성할 수 있는 방법인 초음파를 이용하여 실험을 진행하였다.

초음파 합성법(Sonochemical method)은 액체나 용액 중에 조사된 초음파 파장에 의해 극소적으로 기포(cavitation)가 발생하게 되고 그 영향으로 인하여 기포가 붕괴될 때 단 수명의 고온-고압의 극소장(hot spot)이 형성이 된다. 이 때의 극소장은 수만 도(K) 및 수백 기압의 고온-고압을 형성한다. 이러한 반응은 일종의 극한 반응으로 주목되며 다양한 응용 가능성이 크다.¹²⁻¹⁶

광 촉매(Photocatalyst)는 빛을 이용하여 불질을 분해하는 방법이다. 광 촉매는 빛을 흡수하여 에너지가 높은 상태가 되고 그 에너지를 반응물질에 전달하여 화학반응일 일으키는 원리를 가지고 있다. 많은 연구를 통해 태양광을 이용하는 광 촉매 방법은 처리 효율이 높고 경제적 타당성이 우수한데, 적절한 매체를 사용하면 유기물질의 산화, 분해와 금속 등의 무기 물질을 환원시켜 환경정화 자원에서 사용할 수 있는 물질이다.¹⁷⁻²² 이러한 광 촉매 물질 중에 하나인 ZnO를 이용하여 실험을 진행한다.

본 논문은 초음파합성법(Sonochemistry)을 이용하여 순수한 나노 꽃(Nano-flower) 형태인 ZnO Nanoparticle(NPs)를 합성하였다. X-선 회절 분석기(X-ray diffraction)를 이용하여 ZnO NPs의 구조를 분석하였으며, ZnO의 크기 및 형태를 판단하기 위해 주사전자 현미경(Field-emission Scanning electron microscopy)으로 확인하였다. 광 촉매 적인 특성을 확인 하기 위해 Rhodamin-B를 가지고 실험을 진행하였으며, 자외선-가시광선 분광광도계(UV-vis spectrometer)를 이용하여 측정을 하였다.

실험방법

시약

본 연구에 사용된 시약은 다음과 같이 사용하였다.

Zinc acetate dihydrate ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, Aldrich), Sodium hydroxide (NaOH, DUKSAN), Ammonia water (NH_4OH , DUKSAN), De-ionized Water.

초음파장치를 이용한 ZnO-NPs 합성

나노구조의 ZnO는 zinc acetate dihydrate ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$)와 sodium hydroxide(NaOH)를 사용하여 합성하였다. 1 M의 zinc acetate dihydrate와 1 M의 sodium hydroxide를 100 mL de-ionized water에 넣은 후 상온에서 30분간 교반한다. 이 과정에서 암모니아수를 사용하여 pH를 9-10으로 조절한다. 이 과정이 끝나면 백색의 zinc oxide nanoparticles이 얻어진다. ZnO 생성물들은 Ultrasonicater(500 W, 20 kHz)를 사



Figure 1. Ultrasonic processor 500 watt model of SONICS & MATERIALS Inc. was used in this research.

용하여 magnetic stirring하에 각각 60분, 120분, 180분, 240분, 360분 동안 실험을 진행 하였다. 이 반응이 끝나면 생성물을 3000 rpm으로 원심분리 후 에탄올을 이용하여 남은 이온들을 제거하였다. 원심분리 작업은 약 3회 반복 진행하였다. 세척된 생성물은 50 °C에서 24시간동안 건조하였다. Fig. 1은 본 실험에 사용된 SONICS & MATERIALS Inc.의 ultrasonic processor 장비의 500 watt model이다.

합성된 ZnO NPs를 이용한 광 촉매 실험

광 촉매 실험은 Rhodamin-B를 이용하여 측정하였다. 기준 용액은 1×10^{-5} M농도로 맞추어 Rhodamin-B를 에탄올에 녹였다. 준비된 기준 용액을 비이커에 넣은 후 합성된 ZnO NPs 물질 50 mg을 분산하였다. 암실에서 365 nm파장의 6 W UV램프를 이용하여 조사하였다. 30분간 조사한 다음 원심분리기(Centrifugal separator)를 이용하여 층 분리 작업을 한 후, 자외선-가시광선 분광광도계(UV-vis spectrometer, Shimadzu UV-1601PC Japan)를 이용하여 흡광도를 측정하였다. 이 과정을 30분간 반복하여 측정하였다.

측정 기기

합성된 ZnO NPs에 대한 결정구조를 분석하기 위해 X-선 회절 분석기(X-ray diffractometer, rigaku ultima IV)를 사용하였다. 측정 조건은 $CuK\alpha$, 40 kV, 40 mA, 주사범위 20 ~ 20 ~ 80 °C, scan speed는 5°/min이었다. 화합물의 형태와 표면을 파악하기 위하여 주사전자현미경(Scanning electron microscopy, S-4300 Hitachi)를 이용하여 측정하였다. 또한 광

측매 효과를 확인하기 위해 자외선-가시광선 분광광도계(UV-vis spectrometer, Shimadzu UV-1601PC)로 광 촉매효과가 진행된 Rhodamin-B용액을 석영 셀(cell)에 담아 400 nm ~ 800 nm 영역의 흡광도를 측정하였다.

결과 및 고찰

ZnO NPs의 합성 구조적 분석

본 연구에서는 Ultrasonication 시간을 조절하여 꽃 형태의 ZnO NPs를 합성하였다. 합성된 생성물을 X-선 회절 분석기를 이용하여 시료의 구조 분석을 확인하였다. 이를 이용하여 구조의 결정성 및 결정 입자의 크기 등을 확인 할 수 있었다. 만들어진 시료를 $\text{CuK}\alpha$ radiation($\lambda=1.5406\text{\AA}$)을 광원으로 하여 XRD 회절 패턴을 얻었다. XRD 결과 울츠자이트(wurtzite) 구조의 ZnO 물질이 얻어진 것을 확인 할 수 있었다.

Fig. 2는 ZnO NPs의 구조적인 분석을 위한 XRD 패턴이다. XRD 패턴을 통하여 일반적인 입자 형태인 ZnO의 울츠자이트 구조를 단일상(single phase)으로 확인하였다. 고유의 ZnO의 주요 회절 peak(100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201)와 일치하는 것을 확인 할 수 있었다. Ultrasonic 반응시간이 증가할수록(101)회절 패턴의 세기가 증가하는 것으로 확인하였다. 이러한 peak의 변화로 인해 ZnO NPs형태가 변하는 것을 예측 할 수 있다.

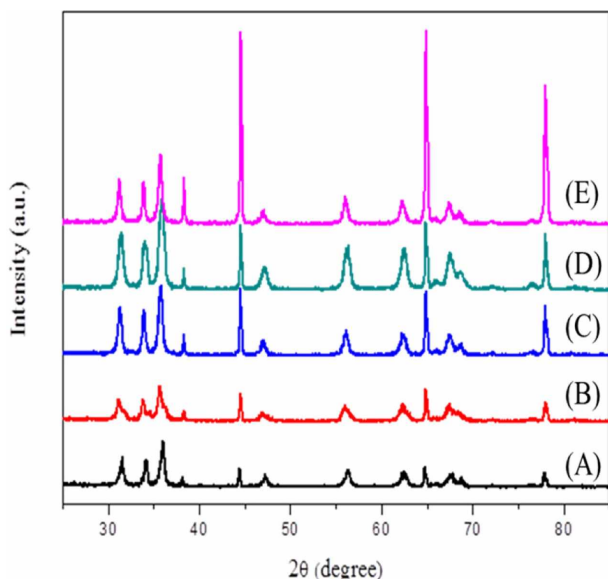


Figure 2. X-ray diffraction patterns of ZnO nanoparticle obtained with the different ultrasonic times: (A) The sample obtained at 60 min, (B) The sample obtained at 120 min, (C) The sample obtained at 180 min, (D) The sample obtained at 240 min, (E) The sample obtained at 360 min.

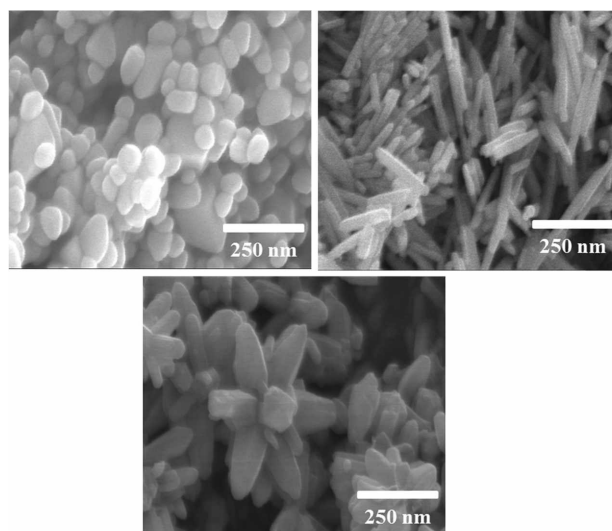


Figure 3. FE-SEM images of the samples obtained at different Ultrasonic times: (a) The sample obtained at 60 min, (b) The sample obtained at 180 min, (c) The sample obtained at 360 min.

Fig. 3은 주사 전자 현미경(FE-SEM)을 이용하여 ZnO의 형태학적 특성을 측정하였다. 선체적인 ZnO의 크기는 나노 단위로 형성되는 것을 확인 할 수 있었다. 그리고 Ultrasonication 시간이 증가 할수록 ZnO NPs의 형태가 구 형태에서 꽃 형태로 변화하는 것을 확인 하였다. 이는 XRD 패턴과 일치하는 것을 알 수 있다.

ZnO NPs의 광 촉매 특성 분석

합성된 시료의 광 촉매 효과를 알아보기 위해 자외선-가시광선 분광광도계(UV-vis spectrometer)를 이용하였다. 초음파합성법으로 만들어진 ZnO를 Rhodamin-B와 혼합 후 암실에서 UV램프(365 nm)조사 하에 라디칼과 염료가 반응하여 분해 여부를 확인하였다.

Fig. 4는 초음파를 360분으로 진행한 ZnO NPs를 Rhodamin-B와 혼합한 용액을 UV 조사 후 흡광도를 시간 별로 확인 하였다. 흡광도를 측정한 결과 시간에 따라 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 ZnO가 염료와 반응하고 빛의 조사에 따라 염료 자체가 분해되는 것을 확인 할 수 있다. 이러한 반응의 원리는 ZnO의 라디칼 생성과 위료 사이의 반응의 메커니즘을 통하여 확인 할 수 있다. 빛 에너지를 흡수하여 ZnO의 정공과 전자가 생성되고, 분과 산소와 염료가 연쇄적으로 반응하여 퇴색이 되는 일련의 과정을 화학식으로 표기하였다. 광 촉매 실험 결과, 염료의 퇴색은 ZnO의 형태와 밀접한 관계가 있다는 것을 확인하였다. ZnO가 구 형태에서 꽃 형태로 진행 될수록 표면적이 넓어 지기 때문에 ZnO와 염료가 흡착되어 반응이 활발하게 이루어질 때, H_2O 와 CO_2 가 발생됨에 따라 염료의 색이

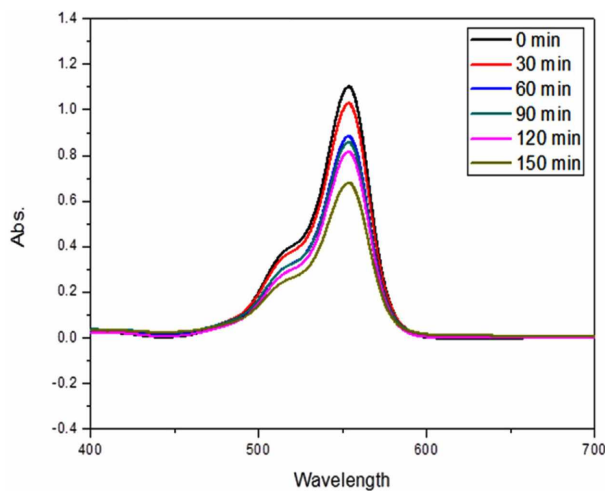


Figure 4. Absorption spectral change of Rhodamin-B during irradiation with UV light ($\lambda=365$ nm) in the presence of the ZnO products prepared using 360 min sonication reaction times.

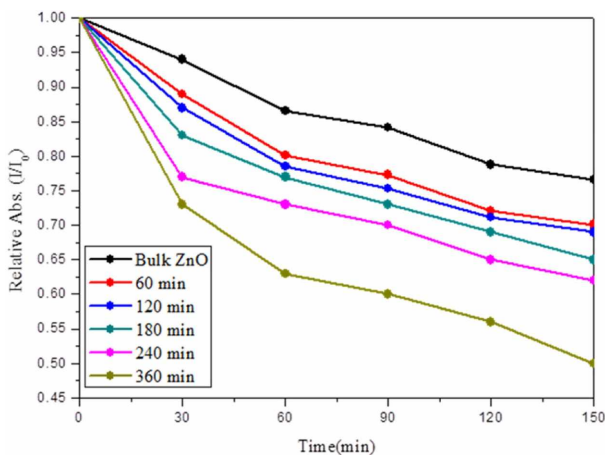


Figure 5. Photocatalytic degradation of Rhodamin-B in the presence of bulk ZnO and ZnO products prepared using different reaction times.

점점 열어 지는 것을 확인 하였다.

Fig. 5는 ZnO와Rhodamin-B의 광 퇴화도를 도식화 한 그림이다. 사용된 ZnO는 Bulk상태의 ZnO와 초음파방법을 이용하여 제조된 ZnO NPs를 사용하였다. Bulk제품 보다 초음파를 이용하여 제조된 ZnO NPs가 더 좋은 효율을 나타내고 있다. 또한 반응 시간이 길어 질수록 더 좋은 광 촉매 활성을 나타내고 있다.

결 론

본 논문은 초음파 합성법을 이용하여 성공적으로 ZnO NPs를 합성하였다. 합성된 ZnO NPs의 구조적인 특성을 확인 하기 위해 X-선 회절 분석기(XRD) 및 주사전자 현미경

(SEM)을 이용하여 측정 하였다. 반응 시간에 따른 합성여 부를 확인했을 때 반응 시간이 길어질수록 ZnO는 구 형태에서 꽃 형태로 형성이 되는 것을 확인하였다. 이 ZnO NPs를 이용하여 광 촉매 특성에 대해 연구하였다. 연구 결과 반응시간이 360분 일때ZnO NPs가 가장 효율적인 광 촉매 효과가 나타났다. 그 이유는 ZnO의 표면이 넓어 질수록 염료와의 흡착이 활발해져 색을 퇴색시키는 효과를 확인할 수 있었다. 또한 기존에 나와있는 Bulk제품의 ZnO보다 효과적인 광 촉매적 특성을 확인할 수 있었다. 이러한 연구는 친환경 분야에서ZnO 를 통한 광 촉매의 기초 연구에 도움이 된다 여겨진다. 물질 개발의 독자적인 방향 제시가 아닌 서로 융합하여 과학의 한계 영역을 넓히는 정의로써 발돋움할 것으로 기대한다.

Acknowledgments. 본 연구는 수도권 특성화 사업(CK-II), 단국대학교 캠퍼시오 글로벌 전문인력양성 사업의 일환으로 수행되었음.

REFERENCES

- Hu, J. Q.; Ma, X. L.; Xie, Z. Y.; Wong, N. B.; Lee, C. S.; Lee, S. T. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 344, 97.
- Guzman, M. G.; Dille, J.; Godet, S. *J. Chem. Bio. Eng.* **2009**, 23, 104.
- Das, S. K.; Marsili, F. *Nanomaterials* **2011**, 22, 253.
- Sanvicens, N.; Marco, M. P. *Biotechnology* **2008**, 26, 425.
- Akbarzadeg, A.; Samiei, M.; Davaran, S.; *Nano. Res. Lett.* **2012**, 7, 144.
- Yu, R.; Kim, Y. J.; Pee, J. H.; Hwang, K. T.; Yang, H. S.; Kim, K. J. *J. Korean Ceramic Soc.* **2010**, 47, 113.
- Jim, Y. H.; Shim, H. W.; Kim, D. W. *J. Korean Ceramic Soc.* **2011**, 48, 636.
- Lee, J. W.; Lee, Y. H.; Yoon, H. N. *Polymer* **2007**, 18, 233.
- Choi, N. B.; Wcc, H. B.; Nam, S. H.; Lavelle, J.; Hatalis, M. *Microelectron Eng.* **2012**, 91, 93.
- Wang, Y. F.; Yao, J. H.; Jia, G.; Lei, H. *Acta. Phys. Pol. A* **2011**, 119, 451.
- Wang, Z. L. *J. Phys. Matter.* **2004**, 16, R829.
- Zhang, Z.; Zhao, H.; Tao, X.; Zhao, Z. *Mater. Lett.* **2004**, 59, 1745.
- Hu, X. L.; Zhu, Y. J.; Wang, S. W. *Mater. Chem. Phys.* **2004**, 88, 421.
- Zhou, S. M.; Feng, Y. S.; Zhang, L. D. *Mater. Lett.* **2003**, 57, 2936.
- Li, X.; Li, Y.; Zhou, W.; Chu, H.; Chen, W.; Li, L. L.; Tang, Z. *Cryst. Growth Des.* **2005**, 5, 911.
- Mayers, B. T.; Liu, K.; Sunderland, D.; Xia, Y. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 3852.
- Li, Z.; Mi, L.; Chen, W. H.; Hou, H. W.; Liu, C. T.; Wang, H. L.; Zheng, Z. L.; Shen, C. Y. *Cryst. Eng. Comm.* **2012**, 14,

- 3965.
18. Hung, S. T.; Chang, C. J.; Hsu, M. H. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *198*, 307.
19. Arabatzis, I. M.; Stergiopoulos, T.; Bemard, M. C.; Labou, D.; Neophytide, S. G.; Falaras, P. *Appl. Catal. B: Environmental* **2013**, *42*, 187.
20. Diamanti, M. V.; Ormellese, M.; Martin, E.; Lanzutti, A.; Mele, A.; Pedferri, M. P. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *186*, 2103.
21. Baek, M. H.; Jung, W. C.; Yoon, J. W.; Hong, J. S.; Lee, Y. S.; Suh, J. K. *J. Ind. Eng. Chem.* **2013**, *19*, 469.
22. Lee, Y. C.; Yang, J. W. *J. Ind. Eng. Chem.* **2012**, *18*, 1178.
-