

착체중합법과 sol-gel법에 의한 ZnO@TiO₂ 나노 코어셸 구조의 제조

임 창 성*

한서대학교 신소재공학과
(2008. 4. 29. 접수, 2008. 5. 27. 승인)

Preparation of ZnO@TiO₂ nano coreshell structure by the polymerized complex and sol-gel method

Chang Sung Lim*

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

(Received April 29, 2008; Accepted May 27, 2008)

요 약: 착체중합법과 sol-gel법을 이용하여 ZnO 나노입자 표면에 TiO₂ 입자를 코팅한 나노 코어셸 구조를 제조하였다. 착체중합법으로 제조된 ZnO 입자는 평균입도가 약 100 nm, sol-gel법으로 제조된 TiO₂ 입자는 10 nm 이하의 크기로 각각 구성되었다. ZnO@TiO₂ 나노 코어셸 구조의 평균입도는 약 150 nm의 크기를 나타내었다. 착체중합법으로 제조된 구형의 ZnO 나노 입자는 콜로이드상의 TiO₂ 입자의 균일한 표면흡착으로 인해 착체중합법으로 제조된 ZnO 입자의 입자간 응집이 크게 제어되었다. ZnO와 TiO₂의 이종 입자간의 표면전하는 pH 7 근처의 중성 영역에서 iso-electric point (IEP)의 차이로 인하여 -로 대전된 TiO₂와 +로 대전된 ZnO 나노입자의 이종의 입자들이 쿨롱의 인력에 의해 서로간의 결합을 하게 되고, 결합을 이룬 ZnO@TiO₂ 나노 코어셸 구조가 표면 전하가 zero가 되어 발생하게 된다.

Abstract: Nano core shell structures of TiO₂ particles coated on surface of ZnO nanoparticles were prepared by the polymerized complex and sol-gel method. The average particle size of ZnO by the polymerized complex method showed 100 nm and the average particle size of TiO₂ by the sol-gel method showed below 10 nm. The average particle size of ZnO@TiO₂ nano core shell structure represented about 150 nm. The agglomeration between the ZnO particles using the polymerized complex method was highly controlled by the uniform absorption of TiO₂ colloid on the spherical ZnO surfaces. The driving force of heterogeneous bonding between ZnO and TiO₂ was induced by the Coulomb force. The ZnO and TiO₂ particles electrified with + and - charges, respectively, resulted in strong bonding by the difference of iso-electric point (IEP) when they laid neutrality pH area, depending on the heterogeneous surface electron electrified by the different zeta potential on the pH values.

Key words: ZnO@TiO₂, nano coreshell structure, polymerized complex, sol-gel method

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)41-660-1445 Fax : +82-(0)41-660-1445

E-mail : cslim@hanseo.ac.kr

1. 서 론

급격한 발전으로 고도화 되고 있는 산업화에 있어서 필연적인 문제점으로 대두되고 환경오염 방지와 더불어 생명공학에 대한 중요성이 증대되면서 분리공정을 이용한 환경오염 방지 및 나노분말에 대한 관심이 급속도로 확대되고 있으며 이를 위해 다기능, 신기능 및 복합기능을 가진 첨단 나노 신소재의 창출이 다방면으로부터 요구되고 있는 실정이다.^{1,2} 나노 재료에 관한 연구는 응용측면에서 촉매, 광전자, 전자재료, 신소재, 비선형 광학, 의학을 포함한 생명공학 등의 광범위한 분야에서 활발한 연구가 진행되고 있다. 새로운 복합기능을 갖는 신소재에 있어서 높은 비표면적을 이용한 촉매담체 기술과 분리 및 정제 기술을 활용하는 방법은 차세대 기술인 환경기술(environment technology: ET) 및 나노기술(nanotechnology: NT), 바이오기술(biotechnology: BT) 분야에 있어 매우 큰 비중을 차지하고 있으며, 이를 위해 나노 분말에 균일한 나노 크기의 분말을 흡착시켜 다기능성 나노 복합소재에 대한 연구가 요구되고 있다.^{3,4}

ZnO 소자는 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 ZnO 소자의 특성들이 나노 사이즈에서 더욱 우수한 특성으로 나타나고 있다. 이런 특성을 가진 ZnO에 나노 사이즈의 TiO₂ 결정을 복합화 함으로써 기존에서 보이던 고유한 광학적, 화학적 및 전자기적 특성에 대하여 더욱 효율적으로 응용이 가능하다고 사료된다. 또한, 태양 광 중에 포함된 높은 에너지 상태인 파장 400 nm 이하의 자외선 영역은 인체에 매우 유해한 영역으로 직접 노출이 되었을 경우 조기성 노화, 광 알러지, 나아가 피부암 등이 발생 될 수 있다. 이러한 자외선은 320-400 nm 대역의 ultraviolet A (UVA)와 290-320 nm 대역의 ultraviolet B (UVB)로 나누게 되는데, ZnO와 TiO₂ 는 UVA와 UVB 영역에서 자체적으로 가진 band gap에너지 특성으로 인해 매우 효과적인 차폐능을 보임이 확인되었다.⁵⁻⁹ 물리화학적으로 안정한 이들 무기성 입자들은 이러한 자외선에 대하여 흡수 및 산란의 메커니즘으로 효과적인 차단력을 보인다. 이상적인 자외선 차단재는 UVA와 UVB영역에 걸쳐 총체적인 차단을 하는 것으로,⁹

전술한 무기물의 함량 및 입자 크기에 따라서 크게 영향을 받게 된다.

자외선 차단능을 높이기 위한 많은 함량의 무기물의 첨가 및 무기물간의 높은 표면에너지에 의해 발생한 응집으로 인한 큰 입자는 오히려 가시광선도 산란시키거나 차단지수의 상대적인 감소를 일으킬 수 있다. 따라서, 효과적인 자외선 차폐를 위해서는 무엇보다도 더 작은 입도를 가지며 응집이 제어된 입자가 요구된다. 자외선을 효과적으로 차단하기 위해서는 첨가되는 입자가 구형의 형상과 작은 입도를 가져야 한다. 착체중합법은 페치니에 의해 고안되어¹⁰ 여타의 산화물 제조 방법의 단점을 보완하여 균일도가 매우 우수한 입자를 매우 작은 크기로 제어할 수 있다는 장점이 있으나¹¹ 작은 입자가 가진 높은 표면에너지에 의해 발생하는 응집이 매우 큰 단점으로 작용한다.¹² 한편, Sol-gel법은 액상법의 일종으로 착체중합법과 같이 매우 작은 크기의 입자를 균일하게 합성할 수 있다는 장점이 있으며, 콜로이드 상태의 나노 사이즈 입자들이 균일하게 분포되어 유기물의 열분해 및 휘발과 같은 열반응에 의해 주로 산화물의 박막 및 입자 코팅의 공정으로 주로 이용이 된다.¹³

본 연구에서는 착체중합법과 sol-gel법을 이용하여 ZnO 나노 입자표면 상에 TiO₂ 입자를 코팅한 나노 코어셸 구조를 제조하였다. 이를 위해 코어 물질로 착체중합법으로 ZnO 나노입자를 제조하며, 그 표면에 sol-gel법으로 TiO₂ 입자를 코팅하여 ZnO@TiO₂ 나노 코어셸 구조를 제조하였다. 제조된 ZnO 및 TiO₂의 pH변화에 따른 zeta potential의 변화를 측정하여 ZnO@TiO₂ 나노 코어셸 구조에 대한 흡착 메커니즘을 조사하였다. 또한, 제조된 입자는 XRD (X-ray diffractometry), SEM (scanning electron microscope), TEM (transmission microscope) 및 SAED (selected area electron diffraction)의 분석을 통해 코팅의 상태 및 입자 형상과 입도 등을 관찰하였다.

2. 실험

Fig. 1은 착체중합법에 의해 제조된 ZnO 나노입자를 비롯한 sol-gel법에 의해 제조된 TiO₂ 나노입자의 제조과정을 보여준다. 우선 착체중합법에 의한 ZnO 나노입자의 제조¹²를 하기 위해 금속 양이온 source로 zinc nitrate hexahydrate (Zn(NO₃)₂ · 6H₂O, Junsei Chemical, Japan), chelating agent로 citric acid (CA, HOC (CO₂H) (CH₂CO₂H)₂, Yakuri Pure Chemical, Japan)를 용매로

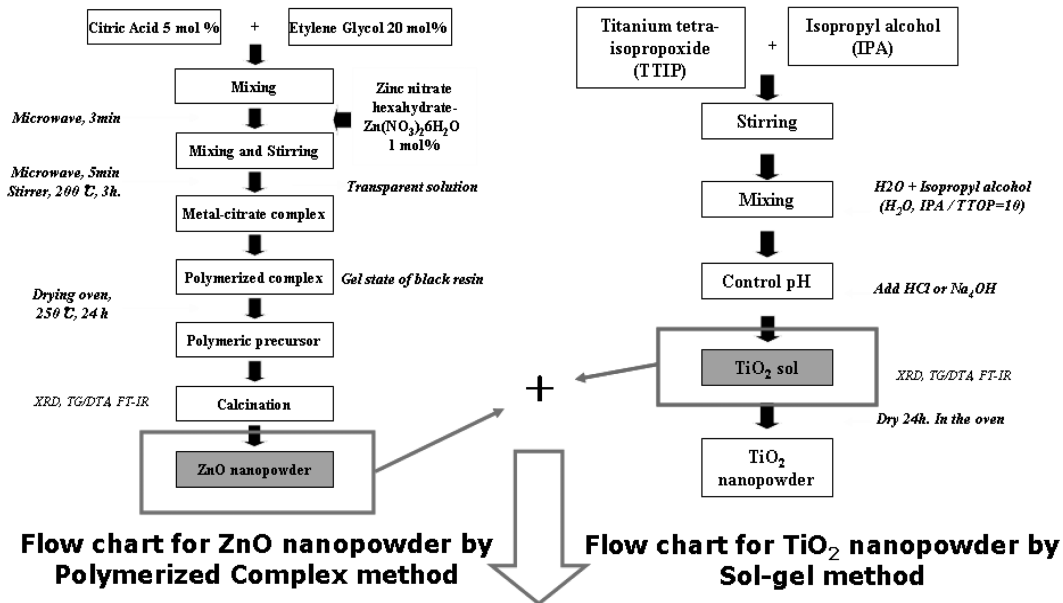


Fig. 1. Schematic procedure for ZnO nanopowders by the polymerized complex method, and TiO₂ nanopowders by the sol-gel method.

서 ethylene glycol (EG, HOCH₂CH₂OH, Tedia, U.S.A.)을 사용하였다. EG 20 mol%에 CA 5 mol%를 넣고 용해도를 높이기 위해 microwave를 이용하여 3분간 열을 가하여 준 후, 어떠한 침전물도 관찰되지 않는 투명한 용액이 될 때까지 혼합하였다. 얻어진 투명한 용액에 zinc nitrate hexahydrate 1 mol%를 섞은 후, microwave를 이용하여 역시 어떠한 침전물도 관찰되지 않는 투명한 용액을 얻을 때까지 혼합하였다. 이 반응된 투명한 용액을 추가로 교반기를 이용하여 200°C에서 3시간 동안 교반하여 폴리에스테르화 반응을 진행시켰는데, 이 폴리에스테르화 반응이 진행되는 동안 투명했던 용액이 점차 검은색으로 변화하다가 더 이상의 교반이 불가능할 정도의 점도가 높은 gel 상태의 수지가 생성되었다. 이 gel을 250°C의 건조 오븐에서 24시간 열처리하여 고분자 전구체를 얻은 후 700°C에서 열처리 하여 ZnO 나노 입자를 합성하였다. 제조된 ZnO 입자는 XRD (D/max-2C, Rigaku Denki, Japan, 40 KV, 30 mA, 5/min.), SEM (JSM-5900LV, JEOL, Japan) 등의 분석으로 결정상과 입도를 확인하였다.

또한, ZnO 표면 위에 코팅 되어질 TiO₂ 입자를 제조하기 위해 적용된 분말 합성 방법 중 sol-gel 법을 통하여 합성하였다. 우선 전구체로 금속 알콕사이드인 titanium tetra-isopropoxide (TTIP, Ti(OCH(CH₃)₂)₄, Kanto Chemical, Japan)와 용매인 isopropyl alcohol (IPA,

C₃H₈O, Carlo Erba Reagenti, Italy)을 1:10의 몰비로 혼합 후 1시간 동안 교반하여 용액을 제조하였다. 이후 H₂O와 IPA를 10:1의 비율로 취하여 다른 용액을 제조하였다. 이 다른 용액을 처음 용액에 떨어뜨리면서 2시간 동안 교반하고 혼합하여 균일한 콜로이드 상태의 졸을 형성시켰다. 이러한 과정에서 제조된 TiO₂ sol은 pH 중성영역에서 thermo gravimetry/differential thermal analysis (TG/DTA, SDT-2960 TA instrument, U.S.A.)를 통해 결정화 온도를 확인 하였고 SEM과 TEM 등으로 입자형상과 입도를 확인하였다. TiO₂ 졸은 자체적으로 가진 특성으로 인해 매우 불안정한 상태를 가져 겔화 되는 과정에서 입자간 응집이 발생하기 쉬우나,¹⁴ 이러한 응집은 산을 첨가함으로써 제어¹⁵ 될 수 있다.

Fig. 2는 착체중합법에 의해 제조된 ZnO 나노입자를 비롯한 sol-gel법에 의해 제조된 TiO₂ sol을 응용하여 ZnO@TiO₂ 나노 코아셀 구조의 제조를 위한 개략도를 보여 준다. Fig. 2에서 보는 것과 같이 우선 TiO₂ 졸에 HCl을 첨가하여 pH 약 3의 강산영역으로 조절하여 안정화시키고 동시에 ZnO 분말이 IPA에 고르게 분산된 용액도 HCl을 첨가하여 pH 3의 강산으로 조절하였다. 액체 상태의 TiO₂ 졸은 열처리 과정을 거치면서 H₂O 및 알콜기와 같은 유기 용매가 휘발하면서¹³ 약 5.5%의 결정화 된 입자의 수율을 보였다. 본 수율을 고려하여

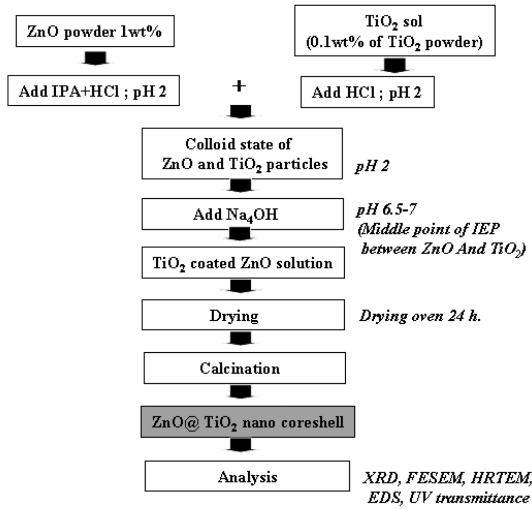


Fig. 2. Schematic procedure for ZnO@TiO₂ nano coreshell structure.

TiO₂와 ZnO 입자의 중량비가 1:10이 되도록 혼합한 후 자석교반기 위에서 교반을 진행하면서 콜로이드 상태의 ZnO와 TiO₂ 혼합용액을 얻었다.

Fig. 3은 pH에 따른 입자의 zeta potential 변화에 의한 표면 전하의 차이를 이용한 기본적인 코팅의 개략도를 보여준다. 그림과 같이 -로 대전된 TiO₂와 +로 대전된 ZnO 나노입자의 이종의 입자들이 콜롱의 인력에 의해 서로간의 결합을 하게 되고, 결합을 이룬 ZnO@TiO₂ 나노 코어셸 구조가 표면 전하가 zero가

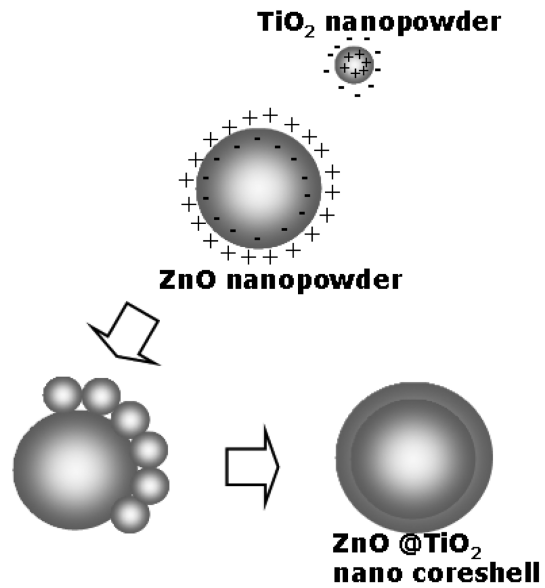


Fig. 3. Scheme of the coating process and the charges involved.

되어 입자간 응집이 제어됨을 보여준다.

Fig. 4는 ZnO 및 TiO₂의 pH변화에 따른 zeta potential의 변화를 나타내는데, ZnO와 TiO₂는 각각 9.3과 3.5의 iso-electric point (IEP)를 보인다. 따라서, 이 두 물질의 표면 전하 차이가 최대가 되는 pH로 맞추기 위해 NH₄OH를 첨가하여 중성 영역으로 끌어 올려 이종 입자간 흡착을 진행시켰다. 이후 250°C의 건조 오븐

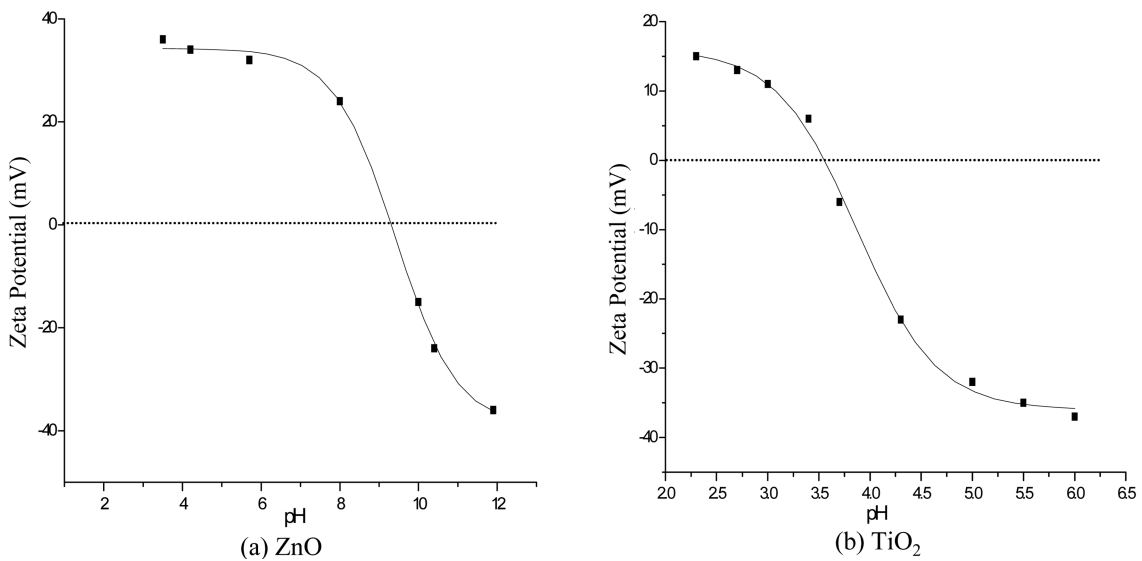


Fig. 4. Transformation of (a) ZnO and (b) TiO₂ for zeta potential by variety of pH.

에서 24시간 건조한 후 500°C에서 3시간 동안 하소하여 ZnO@TiO₂ 나노 코어셸 구조를 제조하였다. 제조된 나노셸은 XRD, SEM/EDS, TEM/SAED의 분석을 통해 코팅의 상태 및 입자 형상과 입도 등을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 5(a)는 착체중합법으로 제조된 ZnO precursor를 700°C에서 3시간 동안 하소하여 얻어진 ZnO 입자

에 대한 SEM 분석 결과를 나타낸다. ZnO의 상에 대한 XRD 관찰 결과 얻어진 입자는 순수한 ZnO의 상임을 알 수 있었고, 평균입도 약 100 nm의 구형의 형상을 갖는 균일한 입자들로 구성되어 있음을 알 수 있었다. TiO₂ sol을 상온에서 900°C까지의 온도 범위에서 air 분위기에서 측정된 TG/DTA 결과로 알 수 있는데 상온에서부터 온도 증가에 따라 유기물이 휘발 및 연소함에 따라 발생하는 대략적인 중량 감소의 경향을 보이다가 약 450°C 근처에서 완전히 종료됨을

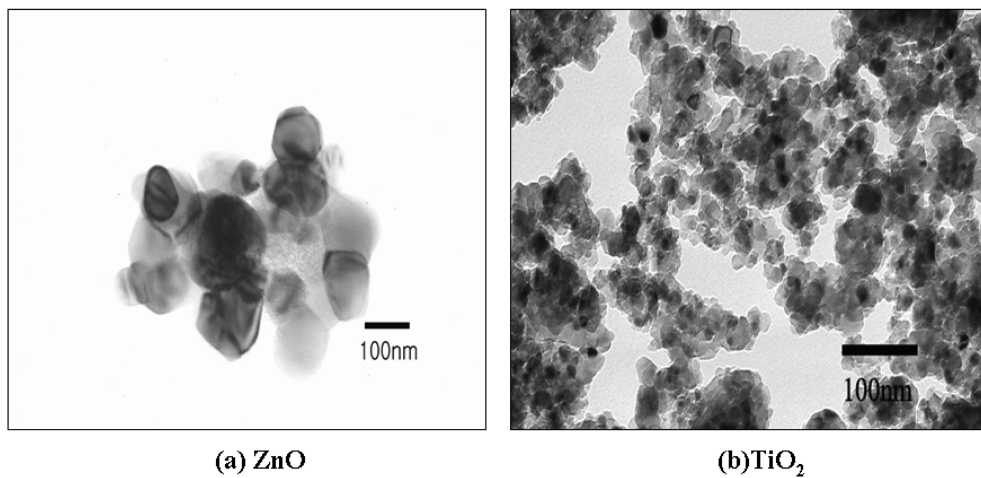


Fig. 5. TEM image of (a) ZnO and (b) TiO₂ nanoparticles.

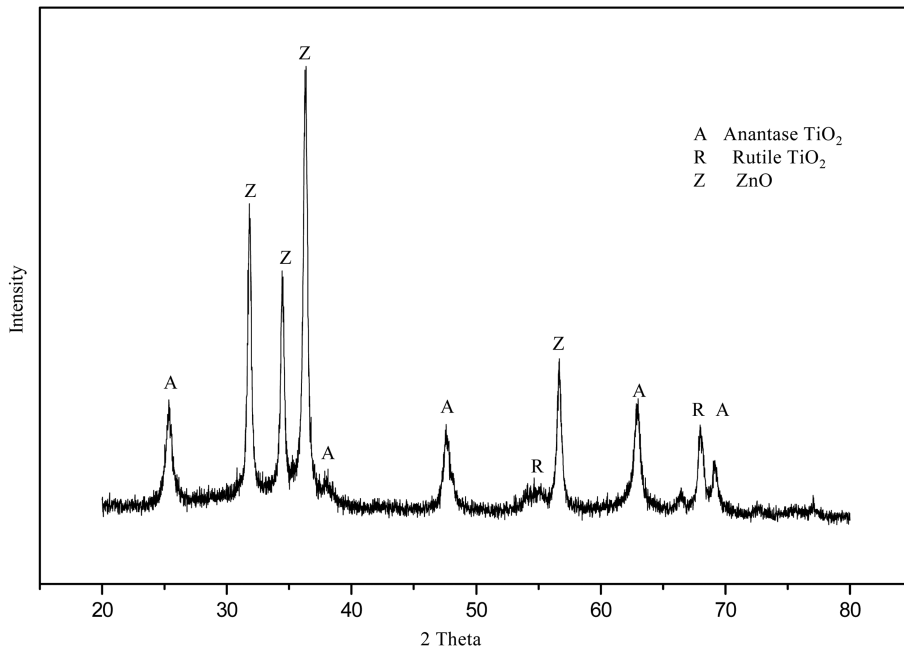


Fig. 6. XRD patterns of the ZnO@TiO₂ nano coreshells.

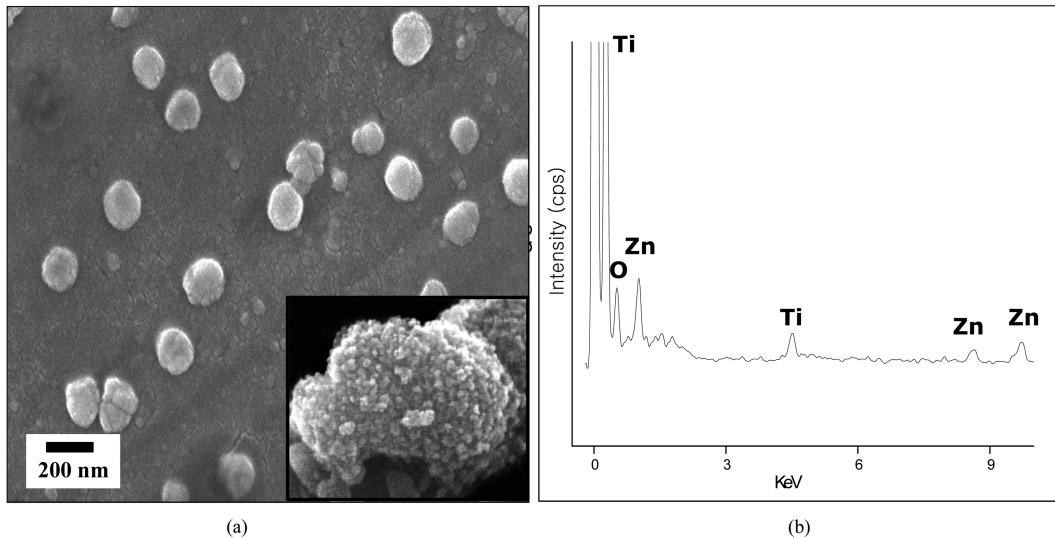


Fig. 7. SEM micrograph of ZnO@TiO₂ nano coreshells (a) and EDS data (b).

확인할 수 있는데, 이는 TiO₂ 결정화에 따른 발열 피크와 일치하며 이로 미루어 약 450°C 근처에서 TiO₂ 결정핵이 생성되고 온도가 증가함에 따라 입자성장이 진행됨을 추측할 수 있었다. Fig. 5(b)는 제조된 TiO₂ sol을 500°C의 온도에서 3시간 하소한 입자의 형상을 보여주는데, TiO₂ 입자는 평균 10 nm 이하의 구형의 입자로 응집되어 있음을 알 수 있다.

Fig. 6는 코팅의 최종과정으로 강산의 ZnO 분산액과 TiO₂ sol 용액을 혼합한 후 다시 pH 조절을 통해 중성 영역으로 제어된 용액을 건조한 후 500°C에서 하소한 ZnO@TiO₂ 나노 코어셸에 대한 XRD 회절 분석 결과를 보여준다. 여기서 A는 TiO₂ anatase 상, R은 TiO₂ rutile 상, Z는 ZnO 상을 나타낸다. 여기서 31°, 34°와 36°에서 ZnO의 주 peak가 발견되며 25°에서 TiO₂ 준 안정상인 anatase 상에 대한 주 peak가 보여지고, 고온 안정상인 rutile 상 역시 존재하고 있음을 알 수 있다. ZnO를 비롯한 TiO₂ anatase 상이 주 피크로 자외선 차폐 특성 면에서, 일반적으로 TiO₂ anatase 상의 특성이 rutile 상에 비해 뛰어난 것으로 알려져 있다.

Fig. 7(a)는 ZnO@TiO₂ 나노 코어셸에 대한 SEM 및 EDS 결과를 나타낸다. SEM image에서 확인 되듯이 약 150 nm의 균일한 입자들이 서로 응집되지 않은 상태로 분리되어 있음을 알 수 있는데, 이 응집 제어의 구동력은 Fig. 3에서 설명했던 바와 같이 -로 대전된 TiO₂와 +로 대전된 ZnO 나노입자의 이종의 입

자들이 쿨롱의 인력에 의해 서로간의 결합을 하게 되고, 결합을 이룬 ZnO@TiO₂ 나노 코어셸 구조가 표면 전하가 zero가 되어 발생한 결과로 사료된다.^{16,17} 또한, Fig. 7(b)의 EDS의 결과에서는 하나의 입자는 각각 TiO₂와 ZnO가 함께 공존하는 형태의 입자로 구성되어 있음을 확인할 수 있다.

Fig. 8은 ZnO@TiO₂ 나노 코어셸에 대한 TEM 형상 및 SAED 패턴을 보여준다. TEM image 상에서 ZnO의 코어를 중심으로 ZnO 표면상에 TiO₂ 입자들이 코팅을 이루어 나노셸을 이루고 있는 상태를 보여주며, 하나의 입자에 대해 실시한 SAED(insert)에서 TiO₂

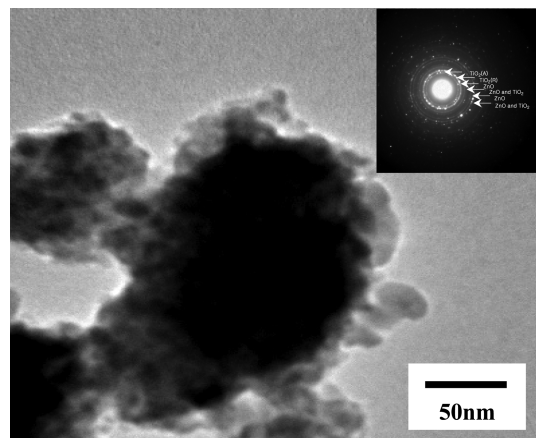


Fig. 8. TEM image of ZnO@TiO₂ nano coreshells and SAED pattern.

anatase, TiO₂ rutile, ZnO 상에 대한 패턴이 나타나고 있음을 보여주어 TiO₂와 ZnO가 함께 공존하는 입자임을 알 수 있다.

4. 결 론

착체중합법과 sol-gel법을 이용하여 ZnO 나노 입자 표면 상에 TiO₂ 입자를 코팅한 나노 코어셸 구조를 제조하였다. 착체중합법으로 제조된 ZnO 입자는 평균 입도가 약 100 nm, sol-gel법으로 제조된 TiO₂ 입자는 10 nm 이하의 크기로 각각 구성되었다. ZnO@TiO₂ 나노 코어셸 구조의 평균입도는 약 150 nm의 크기를 나타내었다. ZnO@TiO₂ 나노 코어셸의 구조는 ZnO를 비롯한 TiO₂ anatase 가 주된 상으로 나타내며, 고온 안정상인 rutile 상이 혼재되어 있는 것으로 나타났다. ZnO@TiO₂ 나노 코어셸은 균일한 입자들이 서로 응집되지 않은 상태로 분리되어 있었고, 응집 제어의 구동력은 -로 대전된 TiO₂와 +로 대전된 ZnO 나노입자의 이종의 입자들이 콜롱의 인력에 의해 서로간의 결합을 하게 되고, 결합을 이룬 ZnO@TiO₂ 나노 코어셸 구조가 표면 전하가 zero가 되어 발생한 결과로 사료된다.

참고문헌

1. B. Zhu, X. T. Yang, J. Xu, Z. G. Zhu, S. J. Ji, M. T. Sun, and J. C. Sun, *J. Power Sources*, **118**, 1-2, 47(2003).
2. Y. Han, S. H. Hong and K. Xu, *Materials Letters*, **56**, 5, 744-747(2002).
3. H. K. Lonsdale, *J. Membrane. Sci.* **23**, 1, 111(1985).
4. H. B. Hopfenberg, H. Strathmann, and A. S. Michaels, *J. Membrane. Sci.* **15**, 3, 317(1983).

5. R. Li, S. Yabe, M. Yamashita, S. Momose, S. Yoshida, S. Yin, T. Sato, *Materials Chemistry and Physics*, **75**, 39(2002).
6. H. Jiang, L. Gao, *Materials Chemistry and Physics*, **77**, 878(2002).
7. A. salvador, M. C. Pascual-Marti, J. R. Adell, A. Requeni, J. G. March, J. *Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **22**, 301(2000).
8. A. V. Diken, E. A. Meulenkamp, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, *J. Luminescence*, **87-89**, 454(2000).
9. F. Rancan, S. Rosan, K. Boehm, E. Fernndez, M. E. Hidalgo, W. Quihot, C. Rubio, F. Boehm, H. Piazena, U. Oltmanns, *J. Photochemistry and photobiology B*, **68**, 133(2002).
10. M. P. Pechini, *United States Patent Office*, 3, 33, 697, Patented by July 11, 1967.
11. S. W. Yun, Y. Shin and S. G. Cho, *J. Korean Ceramic Society*, **35**, 5, 498(1998).
12. Y. J. Kwon, K. H. Kim, C. S. Lim and K. B. Shim, *J. Ceramic Process Research*, **3**, 3, 146(2002).
13. C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-gel Science*, Academic Press, San Diego, 1990.
14. D. W. Schaefer, J. E. Martin, P. Wiltzius, D. S. Cannell, *In kinetics of Aggregation and Gelation*, page 71, Elsevier Science Publishers B.V. 1984.
15. R. G. Avery and J. D. F. Ramsay, *In Adsorption and Catalysis on Oxides*, page 149, 1985.
16. W. B. Russel, D. A. Savile, W. R. Schowalter, *Colloidal Dispersions*, Cambridge University Press, 1989.
17. S. Kim, C. F. Zukoski, *J. Colloid Interface Sci.* **139**, 198(1990).