



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

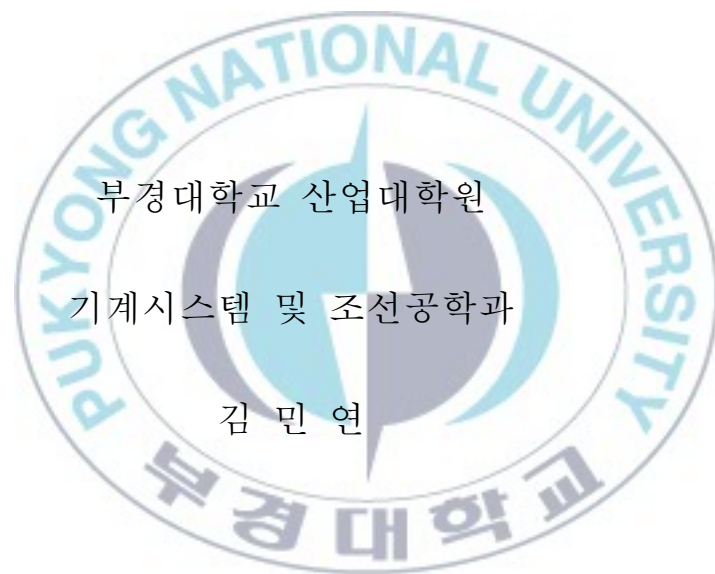
이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

ZnO가 담지된 실리카 겔에 관한 연구

2011년 2월



공학석사 학위논문

ZnO가 담지된 실리카 겔에 관한 연구

지도교수 김 시 영

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함



2011년 2월

부경대학교 산업대학원

기계시스템 및 조선공학과

김 민 연

이 논문을 김 민 연의 공학석사
학위논문으로 인준함

2010년 12월 14일

주심 공학박사 한 규 일 (인)
위원 공학박사 고 성 위 (인)
위원 공학박사 김 시 영 (인)



목차

목차	iv
List of Tables	vi
List of Figures	vii
Abstract	viii
1. 서론	1
2. 이론적 배경	2
2.1. 실리카 겔의 특성	2
2.2. ZnO의 특성	3
2.2.1. ZnO의 결정학적 특성	3
2.2.2. ZnO의 광학적 특성	7
2.2.3. ZnO의 전기적 특성	8
2.3. 광촉매 반응	10
2.3.1. 반응 원리	11
2.3.2. 산화 환원 반응	11
3. 실험	13
3.1. 실험 재료 및 장치	13
3.1.1. 시약 및 장비	13
3.1.2. 장치구성	16

3.2. 실험방법	18
3.2.1. ZnO 합성	20
4. 실험결과 및 고찰	26
4.1 XRD 분석	26
4.2 SEM 분석	28
4.3 자외선 분석	34
5. 결론	39
참고문헌	40



List of Tables

Table 1	Physical and chemical property of ZnO	6
Table 2	Classification of hydrothermal method	16



List of Figures

Fig. 1 Crystal structure of ZnO	5
Fig. 2 The energy band structure of ZnO	9
Fig. 3 Photocatalysis hydrophilia mechanism	12
Fig. 4 Zinc acetate and silica gel	14
Fig. 5 A balance of weight	14
Fig. 6 An agitator of liquid	15
Fig. 7 A desicator for dryer	15
Fig. 8 Reaction system of ZnO synthesized by hydrothermal method	17
Fig. 9 A processing of manufacture ZnO-silica gel	24
Fig. 10 Specimens and supported on silica gel	25
Fig. 11 XRD pattern of ZnO	27
Fig. 12 SEM photograph of the synthesized ZnO	29
Fig. 13 SEM photograph of 0.6 M ZnO supported on silica gel ..	31
Fig. 14 SEM photograph of 0.8 M ZnO supported on silica gel ..	32
Fig. 15 SEM photograph of 1.0 M ZnO supported on silica gel ..	33
Fig. 16 UV photographs of ZnO supported on silica gel	35

A Study on ZnO Supported on Silica Gel

Min-Yeon Kim

Department of Mechanical Systems and Naval Architecture Engineering
Graduate School of Industry
Pukyong National University

Abstract

Various types of materials have been used in industry electrode material, conductor, insulator, anode, cathode and semiconductor. Electrode materials are Cu, Ti, ZnO and so on. Especially if ZnO is mixed in industrial materials like soil cement or silica gel, the advantages could be got to prevent freezing in ice road. Great effects can got if it could be used supported in inorganic substances like silica gel.

In this paper experimental study have been carried out that ZnO supported on silica gel and its properties. Zinc acetate dissolved in distilled water were loaded on the silica gel by the reaction of ammonia at 80°C ZnO. And investigation of particle structures by scanning electron microscopy(SEM), X-ray diffraction(XRD) and Ultraviolet-vis have been studied. And the results was confirmed that ZnO supported on silica gel and ultraviolet is absolved in it.

The possibility is discussed whether silica gel can use on road instead of martha and zinc supported on silica gel to prevent from icy road dissolving and sliding tire in the future.

1. 서론

현대 사회에서 가장 눈부시게 발전하고 있는 산업 분야는 바로 컴퓨터와 반도체로 대변되는 첨단 과학이라 할 수 있을 것이다.

고집적, 고정밀, 고밀도로 발전하는 핵심 기술의 중심에 서 있는 현대 과학기술의 총아라 불릴 만한 분야가 있다면 소재 분야라 할 수 있으며 모든 분야에서 사용된다 해도 해도 과언이 아닐 것이다.

그 중에서도 산화아연(ZnO)은 여러 가지 특성을 가진 관계로 여러 산업 분야에서 널리 연구되어지고 있다.

ZnO는 우수한 광학적, 전기적 특성을 가진 산화물로서 반도체성, 형광성, 광전도성, 압전성 등 여러 가지의 장점을 동시에 지니고 있어 산업 전반에 폭넓은 용도를 지니고 있다¹⁾. 예를 들면 반도체의 성질을 이용하여 박막 트랜지스터^{2,3)}, 태양전지⁴⁻⁶⁾, LED⁷⁻⁹⁾, 도로, 항만 및 선박 등의 목적으로 사용되고 있으며, 압전성의 성질을 이용해 무선 바이오센서, 전자사진의 감광제로 사용되며, 형광성을 이용하여 디스플레이 소자로 사용되고 있다.

또한 환경, 안전 영역에서는 반도체적 성질을 이용하여 가스 누출 감지 장치에 사용되기도 하며¹⁰⁾, UV-A(320~400nm)영역의 자외선을 흡수하는 특성을 이용해 자외선 차단제의 원료로 사용되기도 한다¹¹⁾.

본 논문에서는 이렇게 다양한 용도를 가진 ZnO중 형광체로서의 원료, 산업 분야에 이용되는 촉매로서의 산화아연의 특성을 알아보기 위하여 실리카 겔을 담체로 사용하여 산화아연이 담지된 실리카 겔을 제조한 후 그 특성을 조사하여 보았다.

2. 이론적 배경

2.1. 실리카 겔의 특성

메조포러스 분자체의 일종인 실리카 겔은 $\text{SiO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 의 식을 가진 규소 산화물로서 알루미나와 같은 다공성 고체이다.

일반적으로 황산과 규산나트륨의 화학반응을 통해 제조하는데 비팽윤성이라 물과 알콜, 탄화수소, 기타 화합물을 흡착하는 성질을 가지고 있어 방습제, 크로마토그래피의 흡착제 그리고 꽃의 건조제로 사용되기도 한다^{12,13)}.

또한 실리카 겔은 미세한 공극이 그물처럼 연결되어 있는 구조의 비결정성 고체입자로 300~400m/g의 표면적을 가지고 있어 실리카 겔을 담체로 사용하여 촉매 전달의 역할^{14~16)}을 하기도 한다.

이렇게 미세기공이 그물처럼 연결되어 있는 물질을 통칭하여 메조포러스 분자체라 하는데 일정한 크기의 미세기공이 1차원적으로 연결되어 있는 것과, 공동(cavity)이나 통로가 2, 3차원적으로 연결되어 있는 미세구조의 다공성 물질로 나뉘어진다. 그 구조적인 다양성과 형상 선택성, 흡착제, 이온 교환제, 촉매 담체 등 여러 가지 응용 가능성 때문에 중요한 의미를 가지고 있다^{17~19)}.

일반적으로 실리카 겔을 촉매의 담체로 사용하는 것은 보통 금속 종류의 것이 대부분인데, 현재 산업적으로 여러 분야에서 사용하는 촉매 중 귀금속 물질은 아주 고가이며, 이러한 물질을 담지시키기 위해 일반적으로 알루미나 또는 실리카 겔을 사용²⁰⁾하고 있다.

실리카 겔은 수분을 흡수한 후 건조시켜 재사용이 가능²¹⁾하다.

건조 온도와 시간은 실리카 겔의 양에 따라 다르나 온도와 수분 흡수량은 일률적으로 말하기 힘들나 손관화의 논문²²⁾에서는 고온일수록 수분 흡수량이 많은 것으로 밝히고 있다.

2.2. ZnO의 특성

ZnO의 원료는 홍아연석으로서 보통 망간과 같은 불순물들에 의해 색깔이 오렌지색이나 붉은색을 띤다.

반도체의 시작과 함께 ZnO와 같은 화합물 반도체에 대한 체계적인 조사 역시 시작되었다. ZnO의 압전 특성이 발견되어 처음으로 전도성 물질에 적용을 시작하였으며 현재와 같은 반도체로 사용되는 물질로서 ZnO는 그 발전을 거듭하였다.

많은 학자들이 지금까지 연구해 왔던 결과들을 더욱 발전시켰으며 ZnO에 관한 연구 업적들이 엄청난 속도로 증가하기 시작해 최근에는 더 많은 연구가 이루어지고 있다.

2.2.1. ZnO의 결정학적 특성

ZnO는 직접 천이형 밴드구조(direct transition bandgap)를 갖는 II-VI족의 산화물 반도체로서 3.37 eV의 넓은 에너지 밴드 갭을 가지고 있으며 60 meV의 큰 엑시톤 결합 에너지(large exciton binding energy)를 가지는 반도체로서 다양한 곳에 사용이 가능한 원료 중 하나이다²³⁾. 특히, 상온에서 엑시톤 결합에너지가 60 meV로서 GaN의 28 meV, ZnSe의 28 meV 등의 화합물 반도체보다 월등히 크다는 장점으로 인해 ZnO를 발광 소자에 응용 시 광학적

성질이 우수한 고효율의 소자를 얻을 수 있다²⁴⁾.

ZnO는 Zn 이온이 4면체 침입형자리(tetrahedral interstitial site)에 위치하고, O 이온이 6각형자리(hexagonal site)에 위치하는 육방정계(wurtzite) 구조의 결정구조를 가지고 있다. 용융점은 1975℃로 매우 높은 편이다.

비화학량론적(Non-stoichiometry) 결함구조로 인하여 ZnO는 박막 성장 시에 Zn과 O의 직경 차이로 인해 침입형(interstitial) Zn 또는 산소공공(oxygen vacancy)이 생기게 된다. 이러한 산소공공, H₂, 침입형 Zn 등의 점결함(point defect)의 영향으로 ZnO는 일반적으로 n-type 반도체의 특성을 띄게 된다.

또한 ZnO는 에너지 밴드갭(energy bandgap) 조절이 간단하고, 전기적 전도성을 개선시키는 것이 아주 용이하며, 가시광선을 잘 투과시킨다는 특징을 가지고 있다. 이러한 장점으로 인하여 나노 전자공학(nanoelectronics) 및 광전자학(optoelectronics)의 연구에 이용이 되고 있다.

Fig. 1은 ZnO의 육방정계 결정 구조를 보여주고 있으며 Table 1에서는 일반적인 ZnO의 물성 특성을 나타내었다.

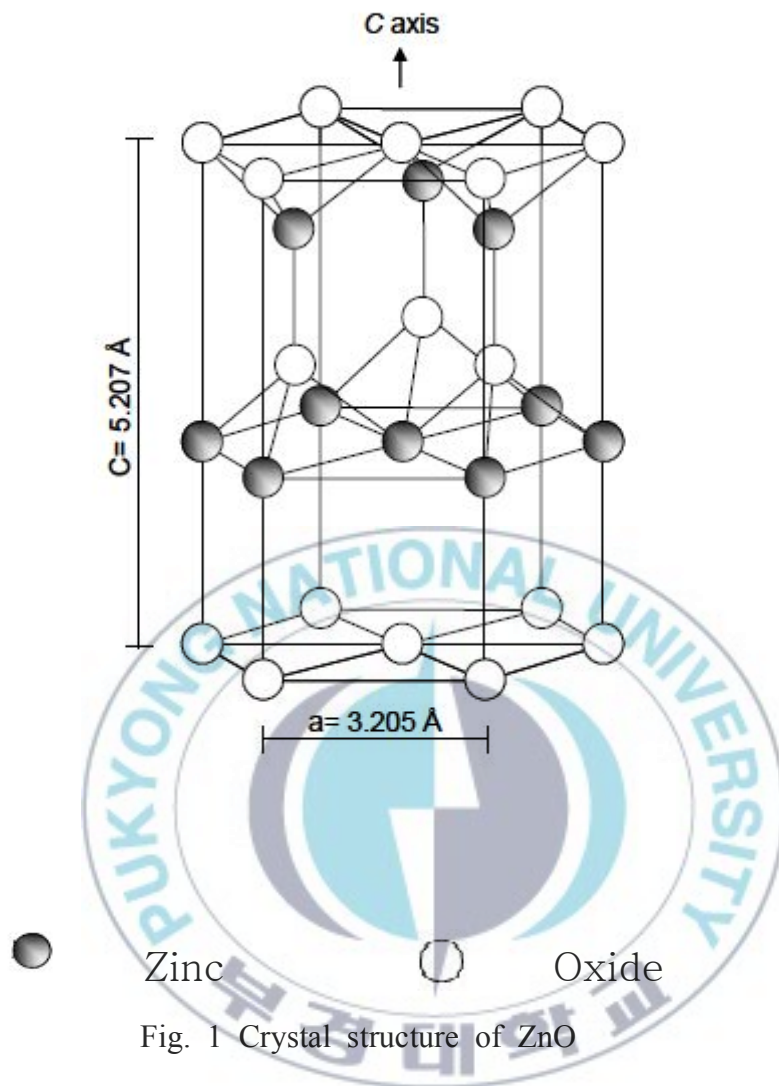


Table 1 Physical and chemical property of ZnO

Properties	Value
Crystal structure	Hexagonal wurtzite
Molecular mass	8,389
Molecular weight	Zn:65.38 O: 16.00 ZnO: 81.38
density	5.61g/cm ³
Melting point	1975±25℃
Bandgap energy	3.37 eV
Lattice constant	a=3,249 Å c=5,207 Å
Exciton binding energy	60 meV
Electron mass	0.28
Point group	6mm(wurtzite)
Hole mass	1.8
Specific heat	9.66cal · mol ⁻¹ · K ⁻¹
Thermal conductivity	0.006cal/cmK

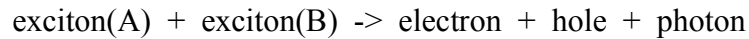
2.2.2. ZnO의 광학적 특성

ZnO의 광학적 성질은 He-Cd 레이저($\lambda=325\text{ nm}$)나 전자빔을 이용한 PL/CL 연구를 통하여 주로 이루어지고 있으며, 근접 띠간격(near band edge)과 결함(defect)에 기인한 주황색, 녹색 발광이 관측된다. ZnO에서 쉽게 관찰할 수 있는 파장들은 녹색(510nm , 2.4eV), 적색(650nm , 1.9eV), 황색(590nm , 2.1eV) 등이 있는데 이러한 파장의 발광원인들에 대하여는 많은 연구가 진행 중에 있다.

일반적으로 녹색 및 주황색 발광은 산소 공공 및 침입형 Zn 주개 준위에서 받개 준위로 주개-받개(donor-acceptor, D-A)전으로 알려지고 있다^{25, 26)}. 이러한 결함에 의한 발광의 원인으로는 기본적으로 비화학양론과 관련한 공공 및 침입형 결함 등의 내재적 결함에 기인하는 것과 웨이퍼(wafer) 제작 시 공정상에서 주입되는 불순물에 의한 외부 결함으로 나눌 수 있다.

ZnO의 발광은 크게 UV 영역의 발광과 관련된 near band edge (NBE) 발광과 가시광선 영역(주황색, 녹색 등)의 발광을 야기하는 defect-related emission(DLE)이 있다. DLE는 주개 레벨에서 deep level로의 전이현상이나 주개 레벨에서 받개 레벨로의 전이, 혹은 LO (longitudinal optical phonon) 에너지 준위에서 deep level로의 전이과정에 의해서 UV보다 긴 파장을 갖는 다양한 가시광선 영역의 발광을 일으키게 된다. 이 중 주개 레벨에서 받개 레벨로의 전이는 녹색 발광의 원인이 된다. ZnO에 약한 빛을 쏘여주면 일단 자유 엑시톤에 의한 PL현상이 나타나며, 다시 좀 더 강한 빛을 주어 문턱 강도(threshold intensity)이상의 광학적 여기를 시키면 엑시톤-엑시톤 간의 충돌에 의해 새로운 발광(흔히 P-line 또는 P-band 라고 부른다.)이 일어난다. 이는 기존의 자유 엑시톤보다

약간 낮은 발광 에너지를 갖는데 이 차이는 대략 엑시톤 결합 에너지와 같다. 엑시톤-엑시톤 충돌과 발광 현상은 다음과 같이 설명할 수 있다.



위에서 보이는 것처럼 두 개의 엑시톤이 서로 충돌하게 되면 하나의 엑시톤이 다른 엑시톤에게 에너지를 넘겨주어 엑시톤 결합을 끊게 한다. 그리고 자신은 다시 재결합하여 빛으로 에너지를 방출하게 된다. 이 때 엑시톤의 결합을 깨는데 필요한 에너지만큼 다른 엑시톤으로 넘어 가기 때문에 에너지 감소가 일어나게 된다.

2.2.3. ZnO의 전기적 특성

진성 ZnO는 침입형 Zn 과 산소공공의 진성 결함들로 인하여 n형 반도체의 특성^{27,28)}을 나타낸다. ZnO의 에너지 밴드 구조²⁹⁾는 Fig. 2 에 나타내었다.

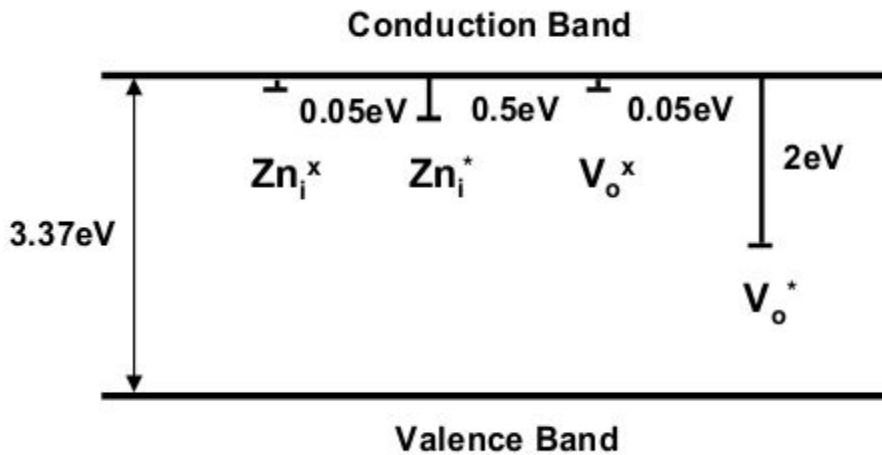
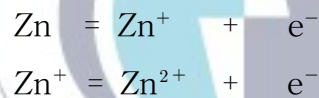


Fig. 2 The energy band structure of ZnO

ZnO는 구조적 특성에서 보이는 바와 같이 산소 공공이나 침입형 ZnO이 결합으로 작용하여 도너(donor)의 형태를 띠게 된다. 이러한 전기적 변화를 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.



ZnO는 Zn과 O가 이온 결합을 하고 있는데 침입형 Zn이 생기게 되면 Zn이 산소와 결합하지 못한 상태에서 이온화가 된다. 이때 전자 두개가 떨어져 나오게 되며 Zn은 Zn^{2+} 이 된다. 그리고 떨어져 나온 전자 두 개는 결합할 산소가 없어 자유 전자가 된다.

이 때 산소 공공에 이 자유 전자들이 결합하게 되는데 이 전자가 공공에서 이탈하여 자유롭게 이동하는 현상이 생기며 산소 공공은 도너(donor)가 된다.

2.3. 광촉매 반응

광촉매란 용어는 매우 광범위하게 사용되고 있지만, 정확하게 정의하자면 광반응을 가속시키는 촉매를 지칭할 때 사용된다³⁰⁾.

촉매는 화학 반응에서 자신은 변하지 않고 반응속도를 변화시키거나 반응을 개시시키는 등의 역할을 수행하는데, 광촉매는 일정한 에너지 이상의 빛이 쏘아지게 될 때 반응에 참여하는 전자와 정공이 생성되어 촉매 반응(산화환원반응)을 촉진시켜 각종 세균 및 오염물질을 분해하는 반도체물질이다³¹⁾.

광촉매에 사용할 있는 물질로는 TiO_2 (anatase), TiO_2 (rutile), ZnO , CdS , ZrO_2 , SnO_2 , V_2O_3 , WO_3 등과 페로브스카이트형 복합 금속산화물(SrTiO_3) 등이 있다. 그 중 가장 흔히 사용되는 것이 TiO_2 와 ZnO 이다.

광촉매에 사용되기 위해서는 다음과 같은 조건을 가진 물질이어야 한다. 우선, 광학적 활성이 있어야 하며 광부식이 없어야 한다.

가시광선, 적외선, 자외선 영역의 빛을 흡수하여야 하며 반응에 적당한 띠간격(band gap)이 있어야 하고, 생물학적으로나 화학적으로 비활성이어야 할 뿐만 아니라 경제적인 관점에서는 저렴하여야 한다.

2.3.1. 반응 원리

광촉매가 일으키는 반응은 대체로 표면에서 일어난다. 표면에 band gap 이상의 빛을 조사시키면 그 빛 에너지를 흡수하여 공유띠(valance band)의 전자가 전도띠(conduction band)로 들뜨게 된다. 촉매 내부에 여기된 전자(electron, e^-)와 정공(hole, h^+)이 형성된다. 정공(h^+)은 촉매 표면에 흡착된 수분을 산화하여 산화력이 강한 OH(hydroxyl radical)을 생성하거나 또는 흡착된 유기물을 직접 산화시킬 수 있다. 여기된 전자는 흡착된 산소에 전자를 줌으로써 O_2^- 를 생성시키고 생성된 O_2^- 는 유기물 또는 물 등과 산화 반응을 하게 된다³²⁾.

광촉매 특성에 관한 연구는 1972년 일본의 혼다(Honda)와 후지시마(Fujishima)에 의해 이산화티탄을 이용하여 물을 수소와 산소로 분해하는 형상이 발견되었다^{33,34)}. 이것은 반도체 전극을 사용하는 광전기화학 전지이며 이후 이것을 바탕으로 반도체 미립자 광촉매, 물 이외의 유기물 혼합액에서의 수소 생성, 질소 고정 및 유기물 합성 등의 연구가 다양하게 진행되고 있다.

2.3.2. 산화·환원 반응

광촉매 반응은 일반적인 촉매반응, 즉 암반응(dark reaction)보다 낮은 온도에서 발생하며, 이에 따라 생성물의 종류나 선택도가 바뀌게 된다.

일반적으로 다음과 같은 과정을 거쳐 이루어진다.

- ① 광반응에 의한 촉매의 활성화를 통해 전자와 정공의 생성
- ② 반응물이 촉매 표면으로 확산
- ③ 정공은 촉매의 표면으로, 전자는 금속 쪽으로 확산
- ④ 정공과 반응물의 반응(환원형→산화형), 전자와 반응물이 반응(산화형→환원형)
- ⑤ 생성물이 촉매 표면에서 주 흐름으로 확산

이 외에도 표면 친수화 반응이라 하는 반응이 있다. 광 조사 아래에서 TiO_2 표면에 대기 중의 물 분자가 접근하면 물리적 흡착 상태가 된다. 이때 전자쌍 반발의 원리에 의해 산소 원자의 중심에 서고 여기에 대기 중의 물 분자가 접근하여 수소 결합을 일으킨다. 이러한 메커니즘의 과정을 거쳐 광촉매는 친수성을 띄게 된다.

Fig. 3에 이러한 광촉매 친수성 메커니즘을 그림으로 나타낸 것이다.



Fig. 3 Photocatalysis hydrophilicity mechanism

3. 실험

3.1. 실험 재료 및 장치

3.1.1. 시약 및 장비

본 실험에서 사용된 시료로서 시약급의 zinc acetate($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)와 암모니아(NH_4OH)를 사용하였다.

Zinc acetate는 Sigma Aldrich사에서 제조된 순도 98% 이상급을 사용하였고, 암모니아수는 J사에서 제조된 순도 99.9% 급을 사용하였다.

담체로 사용된 실리카 겔은 K사에서 제조된 제품을 사용하였다.

실험에 사용된 시약 및 장치는 Fig. 4, 5에 나타내었고 실험 장치는 Fig. 6, 7에 나타내었다.

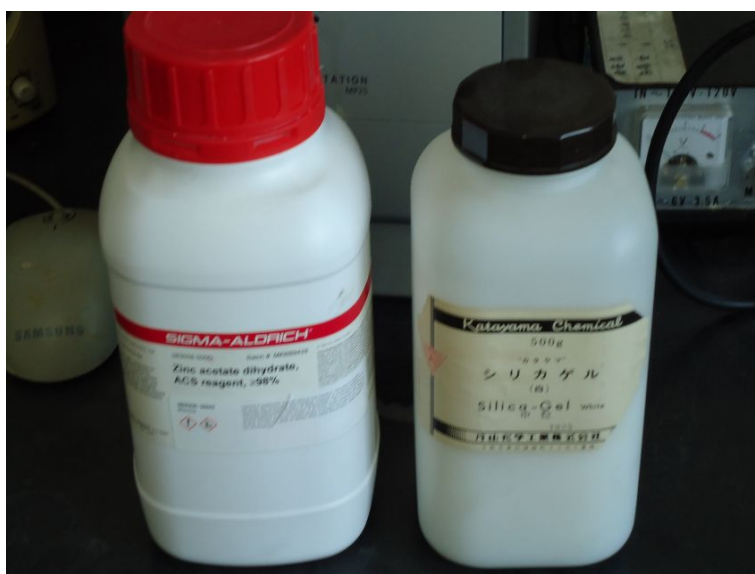


Fig. 4 Zinc acetate and silica gel

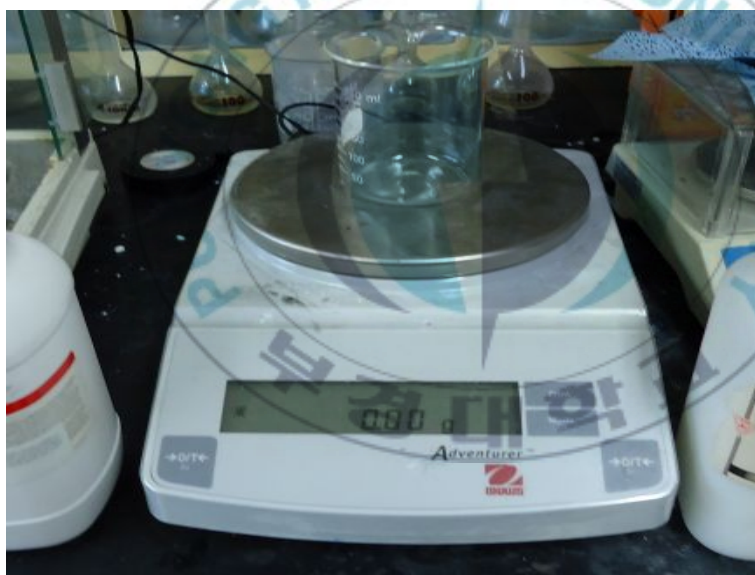


Fig. 5 A balance of weight



Fig. 6 An agitator of liquid



Fig. 7 A desicator for dryer

3.1.2. 장치 구성

먼저 실험 장치의 구성은 다음과 같다.

교반기를 가열할 수 있는 장치와 용액을 담을 수 있는 탱크 장치, 교반을 위한 날개 장치가 있다.

교반기를 가열하는 온도 컨트롤 장치는 100℃ 이상 가열할 수 있게 되어 있으며 전기로 작동할 수 있게 되어 있다. 수용액을 담는 탱크 장치는 유리로 되어 내부를 확인할 수 있도록 되어 있고, 용량은 약 700ml 정도를 담을 수 있는 소형 크기로 되어있다. 교반하는 탱크 내부에 날개 장치로 사용하는 방식에 따라 프로펠러형, 터빈형, 오어형, 나선축형 등이 있는데 본 실험에서는 프로펠러형을 이용하였다.

반응하는 교반기의 위쪽에 물을 순환하여, 탱크에서 증발하는 암모니아수를 다시 교반기 내부로 넣는 순환기, 교반기 내부의 온도를 측정할 수 있는 온도기가 옆에 부착되어 있는 형태로 구성되어 있다.

또한 교반기의 위쪽에는 용액이나 시료 등을 투입할 수 있는 개폐형 투입구가 장착되어 있어 실험 도중 시약을 투입할 수 있게 하였다.

Fig. 8은 본 실험에서 사용된 Fig. 6 장치를 모식도로 나타낸 것이다.

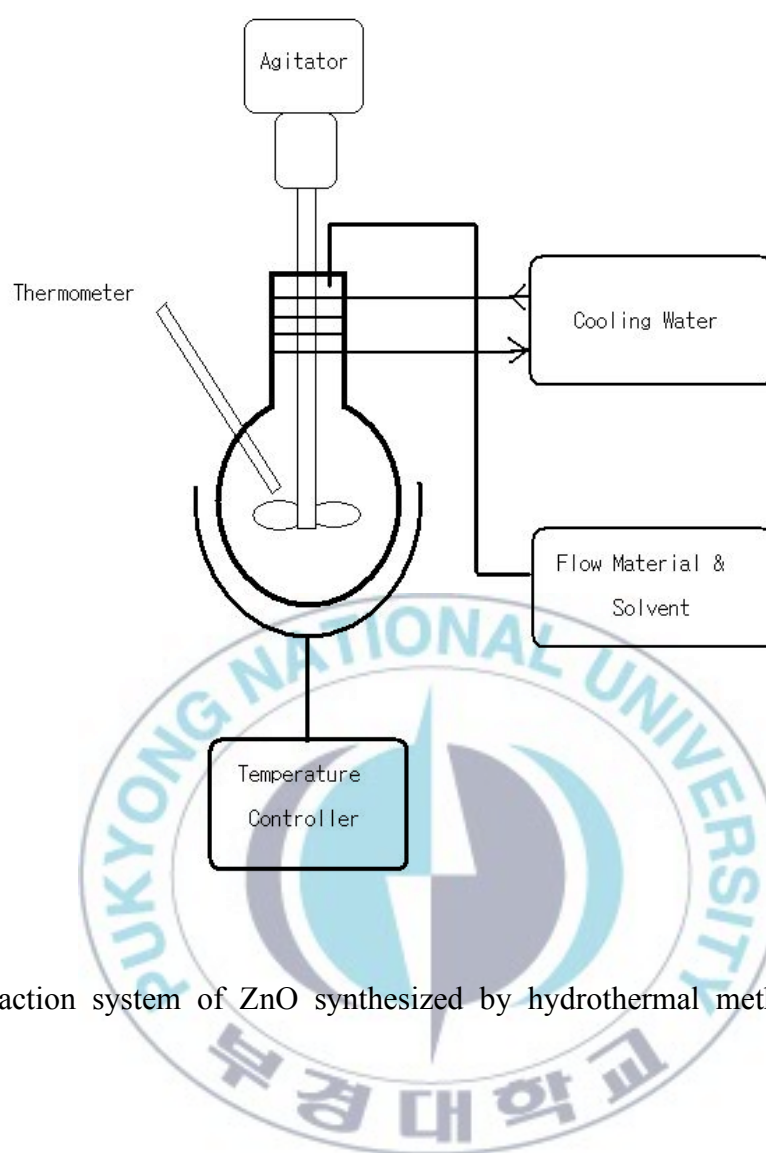


Fig. 8 Reaction system of ZnO synthesized by hydrothermal method

3.2. 실험방법

산화아연(ZnO)을 제조하는 방법으로 분무열분해법³⁵⁾, 기상산화법³⁶⁾, Sol-gel법³⁷⁾, 수열법³⁸⁻⁴⁰⁾ 등 다양한 방법이 있다. 그 중 본 논문에서는 수열법을 이용하였다.

수열합성법이라고도 부르는 수열법은 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 있다⁴¹⁾.

일반적으로 수열합성법은 물이 끓는점과 임계온도 값 사이에서 시행되며 압력의 범위는 자생압력과 수십 MPa 정도로 다양하다. 이렇게 제조된 입자는 하소 후 분쇄과정이 생략되어 표면에 결함이 생기는 문제점도 줄어드는 경향을 보인다.

수열합성은 다른 액상법과는 달리 실험하는 조건에 맞게 온도, 시간, 농도 등을 조절하여 생성물을 제작하기에 입자의 크기, 입도, 조성 등을 제어할 수 있다는 장점이 있다.

Table 2에 이러한 수열합성법의 종류를 열거하였다.

Table 2 Classification of hydrothermal method

Classification	Feature
hydrothermal crystal growth	비정질이나 저결정성의 침전을 열수 속에서 결정화시키는 방법
hydrothermal synthesize	용매와 함께 또는 고체와 용액을 수열조건 하에서 반응시켜 새로운 침전을 만드는 방법
hydrothermal Decomposition	수열조건 하에서 화합물을 분해시켜 유효한 화합물을 얻는 방법
hydrothermal oxidation	금속 등을 고온고압의 물을 통해 직접 산화하여 산화물을 얻는 방법
hydrothermal precipitation	수열조건 하에서 알콜기나 염을 가수분해 또는 중화시키고 결정성이 좋은 침전물을 얻는 방법

3.2.1. ZnO 합성

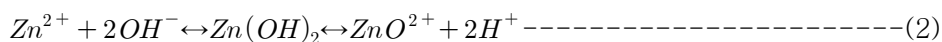
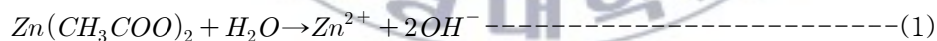
ZnO를 담지시키는 제조 공정은 다음과 같이 진행하였다.

먼저 실험군을 3개로 나누어 실시하였다. zinc acetate 양은 각각 1 M, 0.8 M, 0.6 M로 제조하였는데 zinc acetate 용액을 100ml에 맞추었다. 용매는 증류수를 사용하였고 각각 zinc acetate의 양은 질량비에 해당하도록 무게를 재었다. 그 무게는 각각 17.98 g, 14.38 g, 10.78 g로 맞추었다.

담체로 사용하는 실리카 겔의 양은 모두 50g으로 일정하게 조절하였으며 충분히 습기를 머금게 하기 위해 10분간 증류수에 넣은 후 5분간 물을 빼고 zinc acetate가 용해된 증류수에 넣어 30분간 교반하였다.

ZnO의 생성 메커니즘은 2단계로 구별할 수 있는데 1단계는 시료와 염기성 용액이 반응하여 중간체인 $Zn(OH)_2$ 를 형성하는 반응이며 2단계는 $Zn(OH)_2$ 가 축중합반응을 일으켜 ZnO를 형성하는 단계이다.

ZnO 생성 메커니즘을 서술하면 다음의 식과 같다.



ZnO 합성을 위한 출발물질로 사용하는 것은 일반적으로 zinc chloride($ZnCl_2$)와 zinc acetate($Zn(ac)_2$)를 사용하는데 이 두 출발물질의 반응 메커니즘은 동일하나, 반응 중 생성되는 염(salt)과 침전제와의 반응 속도가 차이가 생기기 때문에 입자의 크기 및 ZnO

의 결정성에 영향을 미친다.

ZnO의 합성을 단계별로 구별하여 보면

1. 출발물질 및 침전제 용해 단계
2. 출발물질과 침전제의 반응 후 수산화아연(zinc hydroxide)가 형성되는 단계
3. 수산화아연이 축중합 반응을 일으켜 ZnO를 형성하는 단계

로 구분할 수 있다.

본 논문에서는 zinc chloride(ZnCl_2)와 zinc acetate($\text{Zn}(\text{ac})_2$) 중 zinc acetate를 사용하였다. 이것은 zinc acetate를 사용하였을 경우 zinc chloride를 사용하는 것보다 입자의 크기가 작고, 입자 형상이 구형에 가까우며, 크기가 일정한 ZnO를 얻을 수 있기 때문이다.

ZnO 산화물을 제조하기 위해 암모니아수의 pH를 11.2로 고정시키고 양을 300ml로 일치시켰다.

암모니아수용액의 pH를 11.2로 고정시킨 것은 pH가 높아지면 입자의 크기는 커지고, 산화아연의 결정성이 높아진다고 보고한 Hsin의 연구 결과⁴²⁾를 참조하여 결정하였는데 pH에 따른 입자 크기 및 형상은 pH가 12.4까지는 크기와 형상의 차이가 별로 없었지만 그 이상으로 올라가게 되면 입자의 크기가 커지고, 형상 또한 구형에서 판상의 모양으로 형성된다고 하였다. 이것은 pH가 높을 때 핵생성(nucleation)과 입자성장(particle growth)이 같이 병행하여 나타나므로 입도 분포가 넓어지고 입도가 커진다고 보고하였다. 또한 pH가 높아지면 입자 형상이 판상에 가깝게 바뀌는 이유를 입자의 표면에너지를 줄이기 위하여, c축 방향으로 성장하기

때문인 것으로 판단하고 있다.

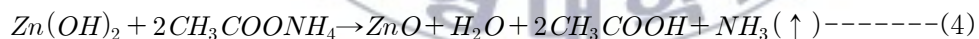
먼저 pH가 11.2인 암모니아수를 교반기에 넣고 온도를 80℃로 가열하였다. 정확한 온도를 맞추기 위하여 90℃ 이상 가열한 후 서서히 온도를 식히면서 온도를 80℃에 맞추도록 하였다. 이후 ZnO가 담지된 실리카 겔을 교반기에 추가하였다.

반응하는 교반기에 항온조로부터 물을 순환하여 증발하는 암모니아수를 다시 교반기 내부로 넣도록 하였다.

교반 장치에 실리카 겔을 넣고 1시간동안 80℃로 가열하면서 교반시킨 이후 가열 장치를 끄고 2시간 30분간 반응시켰다.

여기서 80℃로 가열하는 것은 Zn^{2+} 이온이 H_2O 와 수화반응을 일으켜 $Zn(OH)_2$ 복합 이온을 형성하는데 이 때 수산화아연 침전물은 80℃ 이하에서 생성되며 ZnO는 80℃ 이상 가열할 때 생성하는 이유 때문이다.

이러한 메커니즘을 식으로 표현하면 다음의 (3),(4)식으로 나타낼 수 있다.



충분히 반응이 일어 날 수 있도록 교반기 내부의 pH를 측정하고, 3분에 한 번씩 암모니아수를 투입하여 pH를 항상 10.0~12.0가 되도록 조정하였다. 더 이상 pH가 떨어지지 않을 때까지 계속 추가하였다.

암모니아를 추가하는 것은 Zn 이온과 암모니아가 반응하여 침전을 생성하며 이 때 암모니아수가 점점 줄어들어 pH가 낮아지며 Zn 이온과 반응이 떨어져 Zn 이온이 완전히 반응을 못하고 남게 되는 것을 방지하기 위해서이다.

완전한 반응이 일어나지 않았을 경우, 즉 zinc acetate가 잔존한 채 남아 있는 경우에는 XRD 분석 시 2θ 가 11° 의 피크에서 값이 나타난다. 이는 침전제로 사용한 암모니아의 양이 zinc acetate의 당량비보다 적게 사용하거나, 반응시간이 짧은 경우에 나타나게 된다.

또 중간 반응체인 수산화아연($\text{Zn}(\text{OH})_2$)이 잔존하여 시료에 나타나는 경우도 있을 수 있는데 이때는 XRD 분석 시 (002) 피크값을 보고 판단할 수 있으며 이 때 (100) 값보다 (002)의 값이 더욱 높게 나타나는 경우에 확인이 가능하다⁴³⁾. 이것은 반응 온도가 낮거나 반응 시간이 짧은 경우에 발생하게 된다. 수산화아연이 발생하지 않기 위해서는 온도를 80°C 이상 올려서 반응시키거나 4시간 이상 충분한 반응 시간을 들여 제거할 수 있다.

반응을 끝낸 후 여과 장치를 이용하여 실리카 겔에서 수분을 제거한 후 샘플을 건조기에 넣고 24시간 동안 건조하였고, 이 때 건조기의 온도는 94°C 로 고정시켰다.

Fig. 9은 실험의 과정을 플로우차트로 나타낸 것이다.

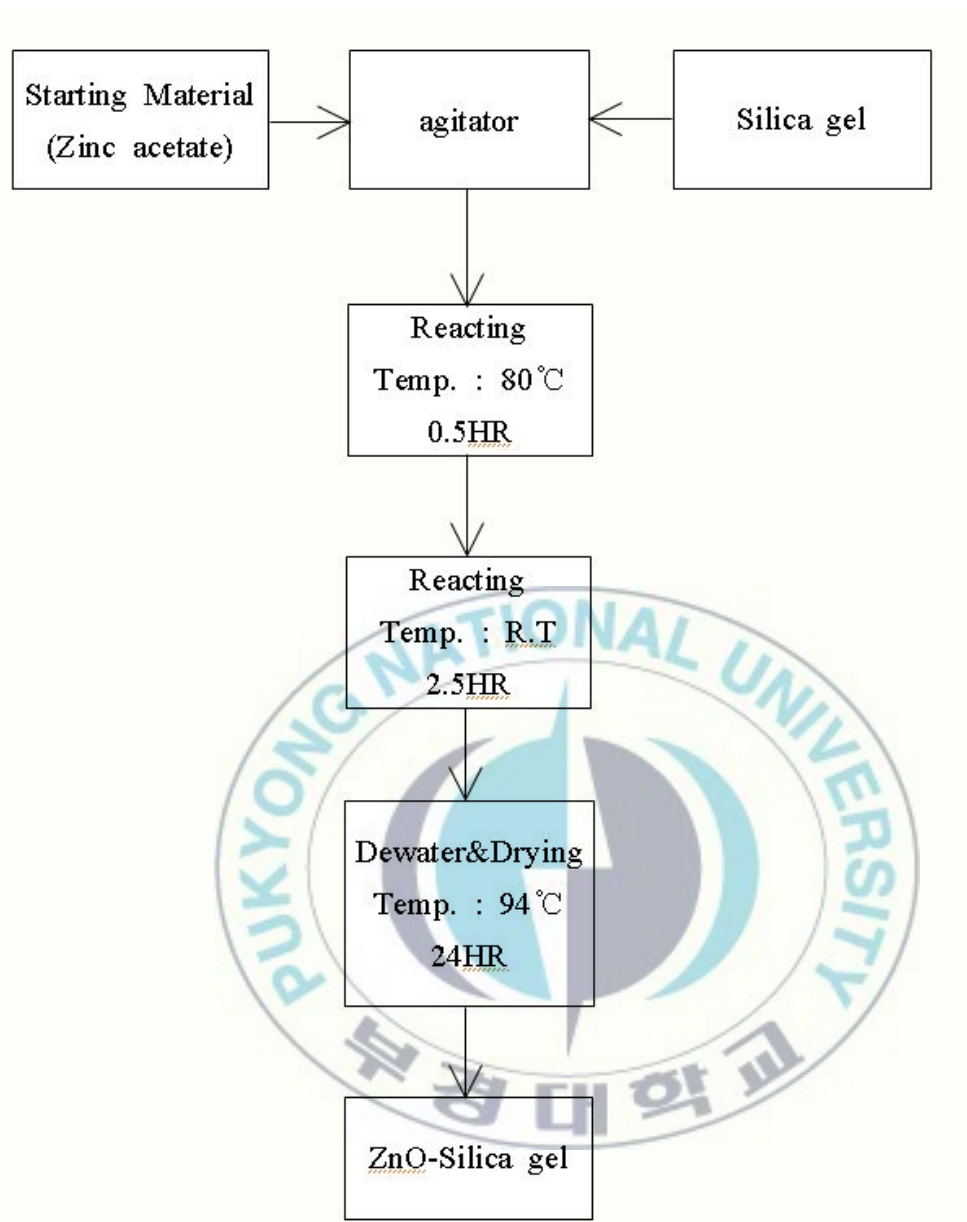


Fig. 9 A processing of supported on ZnO-Silica gel.

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

이후 실리카 겔에 담지된 ZnO의 자외선 반응을 조사하기 위하여 자외선을 조사하였다.

사용된 시료 및 제조된 ZnO가 담지된 실리카 겔의 사진은 Fig. 9와 같다.



Fig. 10 Specimens and supported on silica gel

4. 실험결과 및 고찰

ZnO의 시료는 0.6몰, 0.8몰, 1.0몰의 zinc acetate를 사용하였고, 침전제로 NH_4OH 를 다음과 같은 반응조건에서 ZnO를 합성하였다.

[조건]

1. 반응온도 : 80°C
2. 교반시간 : 3HR
3. 교반속도 : 200rpm

이와 같은 반응조건에서 합성된 ZnO의 특성을 평가하기 위하여 SEM, XRD, UV-A 조사를 실시하였다.

4.1 XRD 분석

Fig. 11은 실리카 내에 흡착된 물질이 ZnO인지 여부를 판단하기 위해서 XRD(X-ray diffraction) 분석을 시행한 것이다. 반사 각 (2θ) 값에 대하여 회절강도(Intensity)를 나타내었다.

회절각(2θ)은 $10\sim 80^\circ$ 범위에서 측정하였으며 스캐닝 속도 (Scanning Speed)는 $2^\circ(2\theta)/\text{min}$, power는 30kv~20mA의 조건으로 측정하였다. 그 결과 피크의 값이 37° 를 포함하여 여러 곳에서 관찰되었다. 이것은 XRD로 관찰한 입자의 결정이 다결정의 존재임을 알 수 있다.

본 논문에서 관찰한 ZnO는 단결정으로 생성된 것이 아닌 비정질의 분말(powder)이며 육방정계의 결정 구조를 가지고 있음을 알

수 있다.

가장 높은 피크를 나타낸 각도는 37° 이며 이외에도 32° , 34° 등에서 피크값이 나타나는데 이 값은 이것은 순서대로 (101), (100), (002)의 ZnO의 피크값을 나타낸다.

이 중 (002)의 값이 (100)의 피크에 비해 낮게 나타났으며 이것은 중간 반응체인 수산화아연($\text{Zn}(\text{OH})_2$)이 잔존하지 않은 상태임을 판단할 수 있었다.

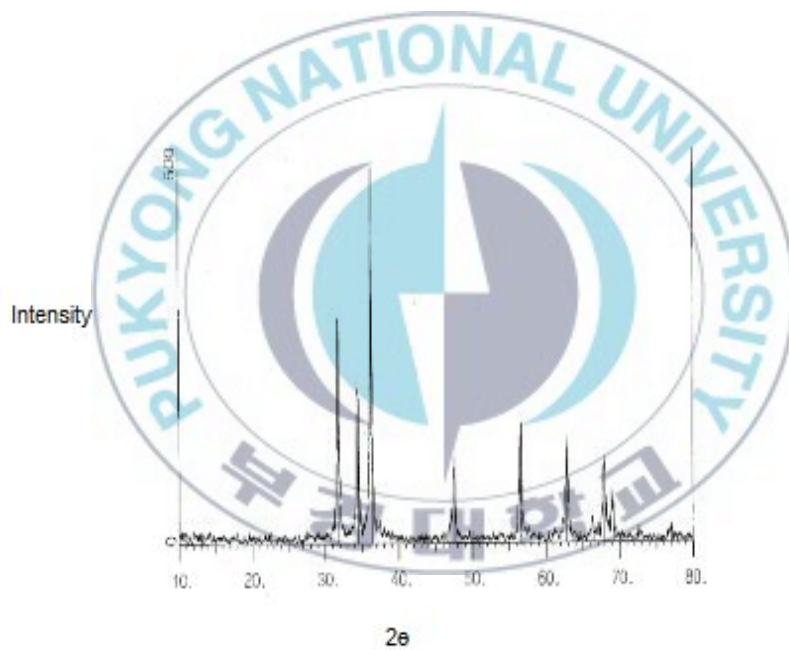


Fig. 11 XRD pattern of ZnO.

4.2 SEM 분석

Fig. 12는 ZnO 입자의 조직을 확인하기 위해 SEM으로 관찰한 것이다.

그림에서 입자의 크기 및 형태는 비교적 균일한 구형의 산화아연이 얻어진 것을 알 수 있다. 크기는 거의 균일하며 형태는 다각형과 유사한 모양의 구형으로 관찰되었으며 일부에서는 입자간 응집 현상이 관찰되었으며, 응집 위치와 정도에 따라 휘도 차이도 발견되었다. 이것은 출발물질로 zinc acetate를 사용하였을 경우 나타나는 특성으로 크기가 일정하며 구형에 가까운 산화아연이 생성됨을 알 수 있었다.

출발물질의 종류에 따라 입자의 형상 및 크기가 달라지는 원인은 출발물질과 침전제와의 반응 속도 차이로 판단되는데 zinc acetate는 침전제와의 반응 속도가 느린 편으로 크기가 작고 균일하게 성장하는 것으로 생각된다.

ZnO의 크기는 약 50 nm 정도로 일정하며 이 크기는 실리카 겔의 공극 내부에 충분히 담지될 수 있는 크기이다.

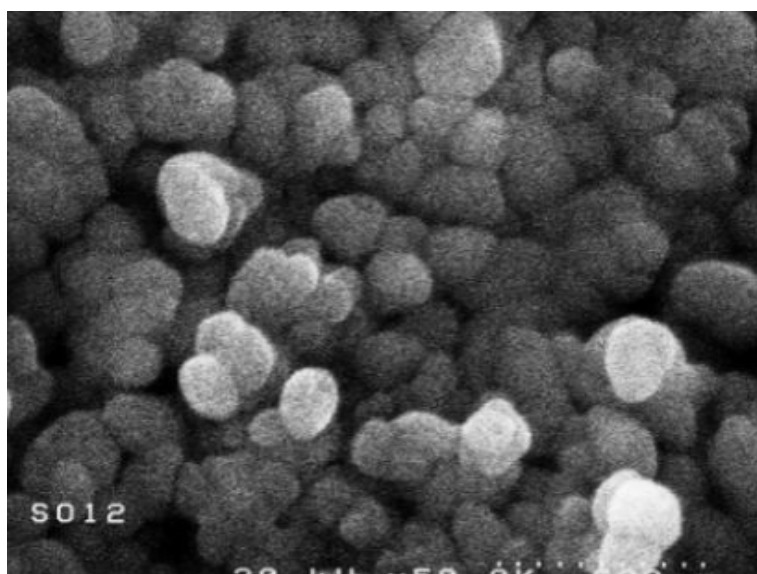


Fig. 12 SEM photograph of the synthesized ZnO.



Fig. 13, Fig. 14, Fig. 15는 pH를 고정시키고 zinc acetate 수용액의 농도를 0.6 M, 0.8 M, 1.0 M로 바꾸어가면서 얻어진 합성체를 SEM으로 관찰한 것이다.

ZnO의 제조에 사용된 원료물질 zinc acetate의 농도에 따라 실리카 겔의 표면에 안착된 ZnO의 형상이 변화하는 것을 알 수 있다.

이것은 일반적으로 출발물질의 농도에 따라 생성물의 입자 크기에 영향을 주는 핵의 성장 속도가 달라지는 것으로 알려져 있다.

즉 출발물질의 농도가 낮은 0.6 M의 경우 핵성장의 속도가 늦어져 입자 크기가 작아지게 되고 1.0 M의 경우에는 핵성장이 빠르게 이루어져 입자의 크기가 커지는 것으로 해석할 수 있다.



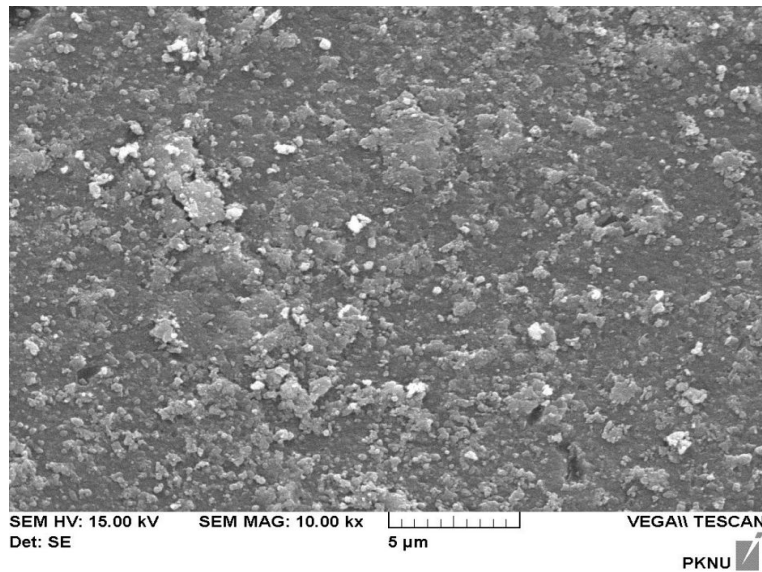


Fig. 13 SEM photograph of 0.6 M ZnO supported on silica gel.

ZnO 입자의 크기는 평균 수 nm에서 5 μm 정도의 작은 알갱이로 생성되어 있으며 실리카 겔의 표면에 부착되어 있다.

입자 형상은 작은 입자의 경우 원형에 가까운 모양이며 크기가 커질수록 다각형에 가까운 모양이었다.

ZnO의 입자는 아주 골고루 분포되어 실리카 겔의 표면에 부착되었다.

관찰된 흰 색의 알갱이는 산화아연의 입자가 서로 뭉쳐 실리카 겔의 공극 내부로 담지되지 못한 채 실리카 겔의 외부에 안착한 것으로 확인되었다.

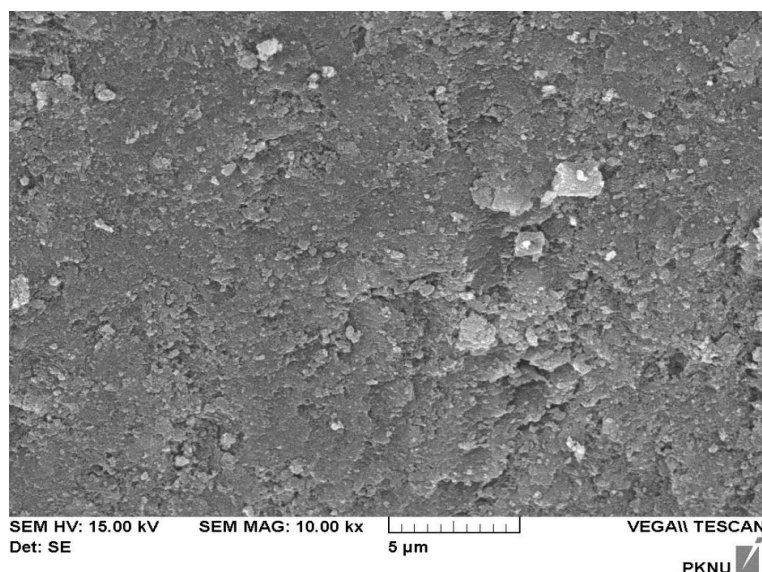


Fig. 14 SEM photograph of 0.8 M ZnO supported on silica gel

0.8 Mol 농도에서 생성된 ZnO의 크기는 0.6 Mol과 비교해 볼 때 입자의 크기와 형상에서 조금 커지는 경향이 발견되었다. 5 μm 가 넘는 ZnO 입자가 곳곳에서 발견되었으며 그 형상 역시 원형에서 다각형으로 변화하고 있음이 관찰되었다.

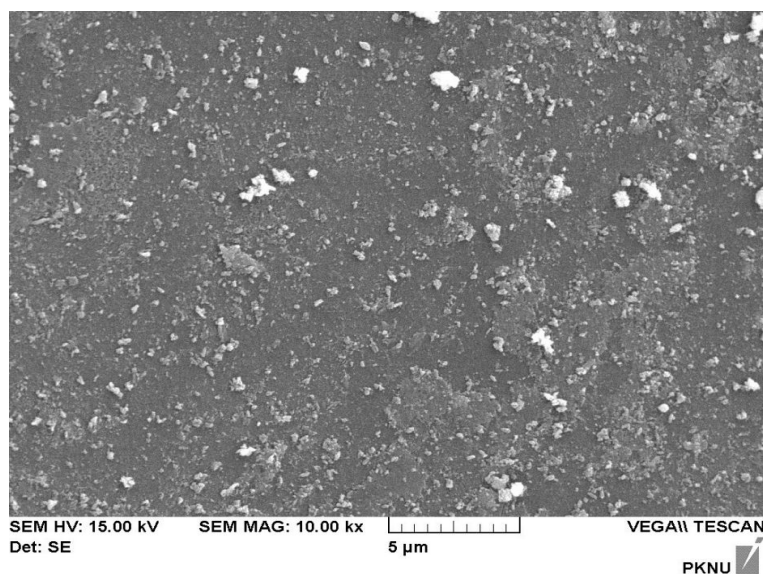


Fig. 15 SEM photograph of 1.0 M ZnO supported on silica gel.

1.0 Mol의 ZnO의 입자 크기는 수 μm 에서 크게는 100 μm 에 달하는 입자까지 다양하게 나타났다. 또한 그 입자의 형상도 원형보다 다각형에 가까웠다.

입자는 실리카 겔의 표면에 골고루 나타나기보다 입자끼리 응집하여 점점 커지는 모습을 관찰할 수 있었다.

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.

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

이러한 현상은 결정의 생성 메커니즘(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 크기가 증가하고 개수가 감소하면서 원형에서 멀어지는 것으로 해석할 수 있다.

SEM 사진의 표면에 산화아연이 생성된 것은 산화아연이 실리카 겔의 구멍 속으로 담지되지 못할 정도로 크게 성장한 것으로 보인다. 그 양은 0.6 M에서 1 M로 증가할수록 많아지고 있으며 이것은 산화아연의 생성량이 가장 많은 1 M에서 가장 많은 관찰되었다.

4.3 자외선 분석

Fig. 16은 UV 파장을 조사하여 ZnO가 담지된 실리카 겔의 광반응 현상에 대한 사진이다.

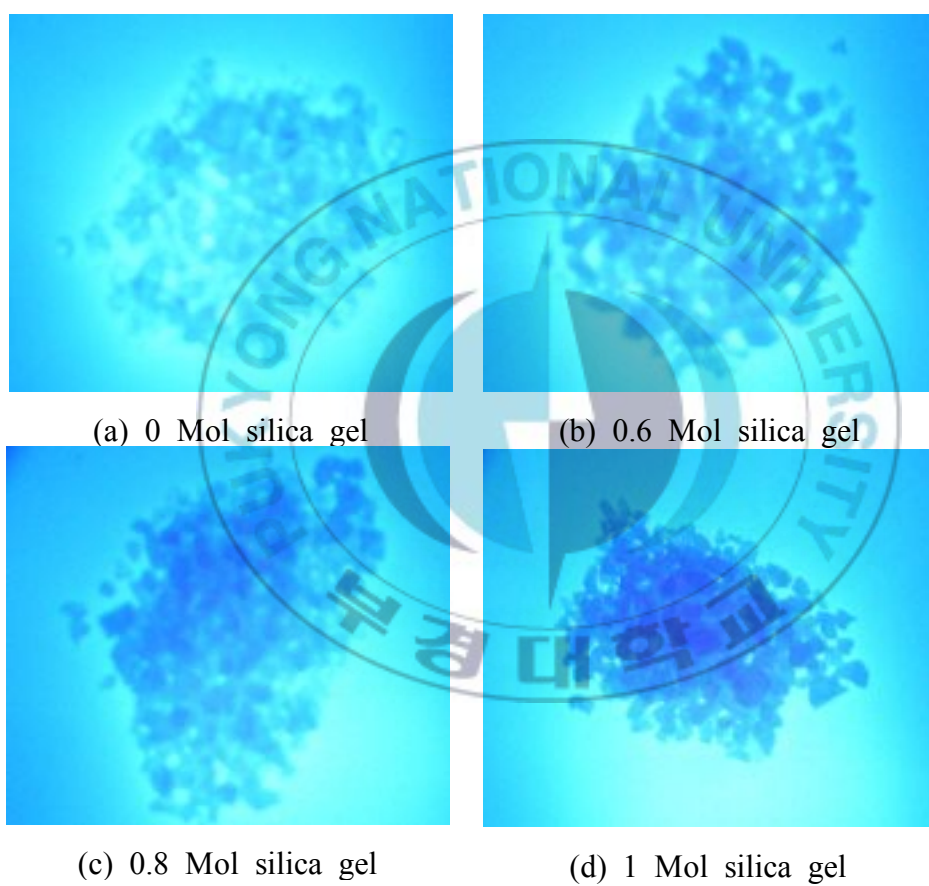
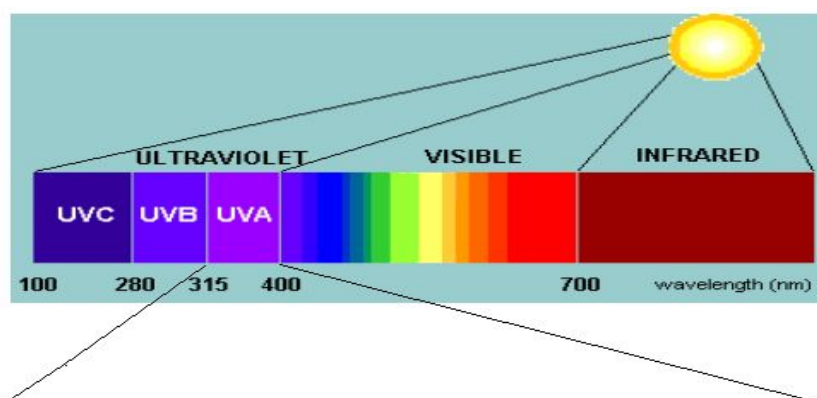


Fig. 16 UV photographs of ZnO supported on silica gel.

본 연구에서는 ZnO가 가지고 있는 자외선 조사광에 대한 반응을 알아보기 위하여 UV-A 영역의 파장을 실리카 겔에 조사하였다.

실험 조건은 다음과 같다.

[조건]

1. 파장 : 370nm
2. 시간 : 10Min

0 Mol의 (a)사진과 0.6 Mol의 (b)사진을 비교하여 보면 색상의 변화가 약간 나타나기 시작하였다.

0 Mol에 비해 0.6 Mol의 실리카 겔은 약간 어두운 색상을 보이고 있다.

(c) 사진에서 보이는 0.8 Mol의 실리카 겔은 (b) 사진의 0.6 Mol의 실리카 겔에 비해 약간 더 짙은 청록색의 빛을 띄고 있으며 색상의 변화가 뚜렷하게 나타나기 시작했다.

(d) 사진의 1.0 Mol의 실리카 겔은 (c) 사진의 0.8 Mol 실리카 겔에 비해 확연한 색상 차이가 눈에 들어왔다.

짙은 암청색의 색상이 보이며 투명한 0 Mol의 실리카 겔과는 차이가 정확히 구별된다.

산화아연이 담지되지 않은 실리카 겔의 경우(a) 자외선을 조사하여도 투명하게 나타나고 있으나 산화아연의 농도가 0.6 M, 0.8 M, 1 M로 증가할수록(b,c,d) 청색 부분이 짙게 나타나는 현상을 확인할 수 있었다.

이것으로 산화아연이 자외선을 흡수한 후 다른 파장의 빛을 내

놓고 있다는 것을 확인할 수 있다.

산화아연은 자외선 영역의 빛, 특히 UV-A 파장(320 nm~400 nm)의 빛을 흡수한 뒤 다른 파장의 빛을 외부로 발산하는데 그 영역은 가시광선 영역 및 적외선 영역의 긴 파장을 내놓는 것으로 알려져 있다.

실험에서 관찰된 바와 같이 어두운 청록색의 색상이 방출되는 것으로 미루어 볼 때 산화아연이 UV-A 파장의 빛을 반사시킬 때 적외선에 가까운 빛보다 자외선에 가까운 쪽의 빛으로 변화시키는 것으로 생각된다.

UV-A 파장을 조사하여 관찰한바 산화아연의 입자 크기가 작을 때 UV 영역에서의 자외선 흡수가 높아지고 가시광선 영역에서의 산란이 낮아지게 된다. 이는 입자의 크기가 작을수록 자외선 차단 효과가 뛰어나고, 가시광선 영역에서의 투명성 역시 높아지게 된다는 것으로 보고되고 있다. 이것은 단위 무게당 ZnO의 표면적이 커지게 되어 자외선을 흡수하는 면적이 넓어지기 때문인 것으로 알려져 있다.

메조포러스 분자체인 실리카 겔의 공극의 크기는 약 50 nm에서 크게는 500 nm 정도로 큰 구멍을 가진 거대세공체(macroporous)이다.

실리카 겔 표면에 결정화된 산화아연의 크기는 0.6 M에서 1 M로 증가할수록 1 μm 에서 수백 μm 정도로 커지고 있다. 이렇게 큰 결정으로 성장한 산화아연은 실리카 겔의 표면에 소결되어 남아있으며 담지되지 못하는 것으로 관찰되었다.

산화아연의 생성량은 zinc acetate의 농도가 0.6 M에서 1 M로 증가할수록 점점 증가하며 산화아연의 입자 크기 역시 증가한다.

그러나 실리카 겔의 공극의 크기는 항상 일정하며 그에 맞는 크기를 가진 산화아연만이 실리카 겔 내부에 담지된다. 그러므로 산화아연의 농도가 커지더라도 실리카 겔의 내부에 담지된 산화아연의 입도는 항상 일정하며 담지되는 양은 농도가 0.6 M, 0.8 M 및 1.0 M로 증가할수록 점점 증가하는 것으로 판단된다.

산화아연이 UV 영역의 빛을 흡수하는 정도는 입자의 크기가 작을수록 높게 나타나는데 산화아연이 담지된 실리카 겔의 자외선 광반사 색상이 산화아연의 농도가 높아질수록 감청색을 띄는 것은 산화아연의 입자 크기와는 달리 담지량에 달려있는 것으로 판단된다. 이것은 실리카 겔에 담지되는 산화아연의 입도는 항상 일정하기에 산화아연의 담지량만이 농도에 따라 달라지므로 자외선 광의 색상에 변수로 작용하는 것을 알 수 있으며 이를 통해 산화아연의 농도가 0.6 M, 0.8 M 및 1 M로 증가할수록 실리카 겔 내부에 담지되는 양 또한 증가하는 것을 의미한다.



5. 결론

본 연구에서 zinc acetate 용액과 암모니아를 이용하여 침전법으로 산화아연의 입자를 제조하고 실리카 겔에 담지하여 그조직 및 자외선을 조사 하고 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 ZnO가 담지된 실리카 겔을 제조하여 그 특성을 분석한 결과 0.6 Mol 에서 ZnO가 담지된 실리카 겔의 조직이 가장 균일하게 분포되었다.

세공의 직경이 50 nm 이상 큰 거대세공체인 실리카 겔에 충분히 담지하기 위해서는 ZnO의 농도에 상관없이 없는 것으로 판단된다.

산화아연이 자외선 영역의 빛을 흡수하여 파장이 긴 가시광선으로 바꾸어 내보낸다. 그 중 사진에서 관찰된 바와 같이 어두운 색에 가까운 빛을 내놓는 것으로 보이는 바 적외선 영역 쪽보다 자외선에 가까운 빛으로 생각된다.

또한 실리카 겔 공극의 크기가 일정하므로 내부에 담지되는 산화아연의 크기는 항상 일정하며 그 양 또한 0.6 M에서 1 M로 증가할수록 점점 많아지는 것으로 판단된다.

참고문헌

1. D. Gal, G. Hodes, D. Lincot and H-W. Schock, Thin Solid Films. pp. 361-362, pp. 79~83(2000)
2. E. M. C. Fortunato, P. M. C. Barquinha, A. M. F. Goncalves, A. J. S. Marques, R. F. P. Martins, and L. M. N. Pereira, Adv. Mater., Vol. 17, pp. 590~594(2004)
3. K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. HiraNo, and H. Hosono, Nature, Vol. 432, pp. 488~492(2004)
4. 이현우, "Pulsed Laser Deposition에 의한 Ti-doped ZnO 투명전도막의 제조", 석사학위, 한양대학교(2004)
5. 고경은, "Sol-gel 법에 의해 제작된 투명전도막의 전기 및 광학적 특성", 박사학위, 경북대학교(2001)
6. J. H. Lee, B. W. Yeo, B. O. Park, "Thin Solid Films", Vol. 457, pp. 333(2004)
7. S. Choopun, R. D. Vispute, W. Noch, A. Balsamo, R. P. Sharma, T. Venkatesan, A. Iliadis, D. C. Look, Appl. Phys. Lett. Vol. 75, No. 3947(1999)
8. E. M. Wong, P. C. Sealson, Appl. Phys. Lett. Vol. 74, No. 2939(1999)
9. H. J. Ko, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, I. Kobayashi, H. Uchiki, Appl. Phys. Lett, Vol. 76, No. 1905(2000)
10. A. A. Tomchenko, G. P. Harmer, B. T. Marquis and J. W. Allen, Sensors and Actuators B, Vol. 93, No. 126(2003)
11. X. J. Fan and E. Matijevic, J. Am. Ceram. Mater, Vol. 71, No. 60(1994)

12. Brinton, "The complete guide to flower arranging", Merehurst, pp. 206~215(1990)
13. 차종완, 동서양 꽃꽂이와 테라리움, 바울서신사, pp. 112~121(1990)
14. C. E. Song, Scandium(III) Triflate Immobilised in Ionic Liquid, A Novel and Recyclable Catalytic System for Friedel-Crafts Alkylation of Aromatic Compounds with Alkenes, pp. 1695~1696(2000)
15. 이종협, "메탄화 반응을 위한 중형 기공성 실리카 물질에 담지된 니켈 촉매의 제조와 특성 분석", 한국가스학회지 Vol. 13, No. 5(2009)
16. 허병용, "실리카 겔에 담지된 FeCl_2 촉매와 과산화수소에 의한 페놀의 산화에 관한 연구(Oxidation of PheNol with Hydrogen Peroxide by FeCl_2 Catalyst Supported on Silica Gel)", 석사학위, 경상대학교 (1996)
17. S. I. Weigel, et al. Chem. Mater., Vol. 9, pp. 1923(1998)
18. S. B. Ournwumi and T. Bein, Chem. Commun, pp. 907(1997)
19. M. E. Davis, et al., Nature, Vol. 393, pp. 52(1998)
20. 김일 외, "실리카 겔 담지 고효율성 TiCl_4 / MgCl_2 촉매에 의한 에틸렌 중합에 관한 연구(Ethylene Polymerization by Highly Active Silica Supported TiCl_4 / MgCl_2 Catalysts)", 한국화학공학회, pp. 88~89(1988)
21. 광병화, 화해원예총론, 향문사, pp. 203~204(1984)
22. 손관화, 한국화훼연구회지, Vol. 3 No. 1(1994)
23. K. Nakahara, H. Takasu, P. Fons, A. Yamada, K. Iwata, K. Matsubara, R. Hunger, and S. Niki, Appl. Phys. Lett. Vol. 79, No. 4139(2001)
24. J. Chen, and T. Fujita, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 42, No. 602(2003)

25. T. Ogino, M. Aoki, Jpn, Appl, Phys.(1980)
26. 김혜정, "산화아연에서의 광촉매 초기현상과 일산화탄소 산화반응에 대한 연구", 박사학위, 전남대학교(1999)
27. K. L. Chopra et al, Thin Solid Films, Vol. 102, No. 1(1983)
28. C. M. Lampert, Sol. Energy, Mater, Vol. 6, No. 1(1999)
29. A. N. Mariano et. J. Appl, Phys. pp. 384(1963)
30. 류정호, 박동수, 광촉매 기술과 연구 동향, pp. 84~97(2009)
31. KISTI, 광촉매(2002)
32. M. R. Hoffman, S. T. Martin, W. Choi D. W. Bahnemann, Chem. Rev., Vol. 95, No. 69(1995).
33. Fijishima, "A., Honda K, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode", Nature, Vol. 238, No. 37(1972)
34. Fijishima, "A. Water Photolysis by TiO_2 Electrode", Honda - Fujishima Effect, pp. 568~569(2003)
35. T. Quan, O. Sakurai, N. Mizutani, M. Kato, "Preparation of Spherical Fine ZnO Particles by the Spray Pyrolysis Method using Ultrasonic Atomization Technique", Journal of Material Science, Vol. No. 21, pp. 3698~3702(1986)
36. O. Sakuri, I. Sawaki, N. Ohkuma and M. Kato, "Formation of Needle-like Zinc Oxide Particles and the Analysis of particle of Morphology", The Chemical Society of Japan, pp. 832~842(1984)
37. R. J. Lauf and W. D. Bond, "Fabrication of High-Field Zinc Oxide Varistors by Sol-Gel processing", Ceramic Bulletin, pp. 278~281(1984)
38. M. Ohyama and H. Kozuka, "Preparation of ZnO Films with Preferential Orientation by Sol-Gel Method", Journal of the Ceramic

- Society of Japan, Vol. 104, pp. 296~300(1996)
39. A. K. Kirakosyan, "Precipitation of Basic Zinc Chlorides with Ammonia", Russian Journal of INorganic chemistry, Vol. 6, pp. 876~878(1961)
40. K. Fujita and I. Kayama, "Synthesis of Zinc Oxide by the Homogeneous Precipitation Method" Journal of the Japan Society of Powder Metallurgy, Vol. 28, pp. 33(1981)
41. S. G. Kang, "Prepared and Sintering Behavior of ZnO Powder by Precipitated Method", Degree of Mater(1992)
42. C. Hsin Lu, C. Hsien Yeh, Ceram. Int. Vol. 26, No. 4, pp. 351~355(2000)
43. 박지은, "수열합성법에 의한 산화아연의 입자크기 및 특성에 관한 연구", 석사논문, 한국산업기술대학교 지식기반기술·에너지대학원(2007)



감사의 글

따스한 봄날 기계시스템 및 조선공학과 대학원의 문을 두드린 때가 엇그제 같은데 어느새 매서운 추위가 몰아치는 겨울이 되었습니다. 소중한 결실이 맺히기까지 이 년이라는 짧지 않은 기간이 흘렀습니다. 그 동안 논문이 결실을 맺을 수 있도록 학문적, 인성적으로 저를 다듬어주신 김시영 지도교수님께 진심어린 감사의 인사말을 올립니다. 부족한 저를 이끌어 주시느라 고생하신 교수님께 정말 몇 번의 감사 인사를 드려도 모자라다는 생각뿐입니다. 언제나 최선을 다해 지도해 주시는 교수님을 볼 때마다 부족한 저의 모습은 부끄럽고 죄송스러울 따름입니다.

바쁘신 와중에도 꼼꼼하게 논문 심사를 해 주시며 관심과 조언을 아끼지 않으신 한규일 교수님과 고성위 교수님 정말 감사합니다. 많은 관심과 배려를 주신 여러 교수님들께도 감사의 마음 전합니다.

또한 본 논문의 완성을 위해 많은 지도와 조언을 주신 화학공학과와 주창식 교수님께도 감사드립니다. 부족한 지식의 제자를 이끌어주시느라 고생이 많으셨던 것을 생각하면 감사의 말로는 부족할 뿐이라 생각합니다.

실험실에서 많은 도움과 조언을 해 준 화학공학과 실험실 후배들에게도 고마운 마음을 전달코자 합니다.

마지막으로 논문이 완성되기까지 물심양면으로 지원해주신 저의 아버지와 어머니께 감사의 말을 올립니다. 못난 저를 믿고 응원해 주시며 오늘에 이르기까지 고생하신 마음, 가슴에 새기며 부끄럽지 않은 자식이 되도록 노력하겠습니다.