HWAHAK KONGHAK Vol. 36, No. 6, December, 1998, pp. 863-871
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

졸-겔법에 의한 단분산 실리카 cap-ZnO 미립자의 제조

이창우 · 함영민†

단국대학교 공과대학 화학공학과
(1998년 2월 24일 접수, 1998년 9월 30일 채택)

Preparation of Monodispersed Silica cap-ZnO Fine Powder by Sol-Gel Method

Chang-Woo Lee and Yeong-Min Hahm†

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Dankook Univ., Seoul 140-714 Korea
(Received 24 February 1998; accepted 30 September 1998)

요 약

본 연구에서는 부정형인 ZnO 입자를 핵물질로 사용하고, ZnO 입자 주위의 코팅물질로는 TEOS[tetraethyl orthosilicate, purity 98 %]를 사용하여 졸-겔법을 이용한 마이크로 캡슐화를 행하였다. 용매로는 에탄올을, 촉매로는 암모니아를 사용하였다. 이때 TEOS에 대한 용매, 촉매 및 물의 몰조성과 ZnO의 양, 반응온도에 따른 실리카 cap-ZnO 미립자의 크기와 형태에 미치는 영향을 검토하였으며, 이렇게 제조된 실리카 cap-ZnO 미립자의 표면 전기적 특성과 UV 흡수 특성변화에 대하여 고찰하였다. 연구결과 실리카 cap-ZnO 구형입자의 크기를 조절할 수 있었으며, 이때 응집이 없는 단분산의 실리카 cap-ZnO 구형입자의 크기는 0.26-0.78 μm 범위이고 표준편차는 0.020-0.063 μm으로 입도분포가 매우 좁음을 알 수 있었다.

Abstract— Monodispersed silica cap-ZnO powders were prepared by Sol-Gel processing and their surface electrical and UV absorbance properties were investigated. Pseudomorph ZnO fine powders were microcapsuled by SiO_2 sol fabricated using TEOS[tetraethyl orthosilicate, purity 98 %] and ethanol as a solvent with NH_3 catalyst. The effect of experimental parameters such as molar ratio of starting materials, concentration and reaction temperature on the final particle size and shape of silica cap-ZnO powder was discussed. As a result, we could controlled the size of monodispersed silica cap-ZnO spherical powders without agglomeration. It was also shown good dispersibility in aqueous solution. The obtained powders were observed to have the mean particle size of 0.26-0.78 μm and standard deviation of 0.020-0.063 μm.

Key words : Monodispersed Silica cap-ZnO Powders, Sol-Gel Processing, Microcapsuled, UV Absorbance

1. 서 론

최근 과학의 발달로 많은 제품들은 정밀하고 미세한 입자로 고기능성의 특성을 가지는 재료가 요구됨에 따라 화학적, 물리적 방법 등 여러 가지 원리들을 이용해 재료의 특성을 향상시키려는 연구에 많은 관심이 집중되고 있다[1, 2]. 또한 고도로 정선된 원료를 이용하여 화학 조성을 변화시킨 파인세라믹의 특성은 과거와는 달리 뛰어난 화학적, 물리적, 열적, 광학적 성질을 가지고 있으므로 그 응용분야가 다양해져 가고 있는 추세이며[3], 단분산된 산화물 입자들은 입자의 성장을 제어하거나 치밀화 현상을 높이기 위하여 세라믹 제품의 원료로 사용하려는 노력이 증가하고 있다.

미립자재료는 그 자체가 기능화된 고체재료라고 할 수 있지만, 이들의 기능을 더욱 높이거나 지금까지 없었던 특성을 가진 미립자재료를 제조하고 이들을 사용하여 새로운 공업재료를 창조해 가는 시도가 활발하게 이루어지고 있다. 미립자의 고기능화를 위한 방법으로 미분쇄, 화학적 합성법에 의한 다른 특성을 가진 미세한 입자를 생성하는 방향과 여러 분체재료를 사용하여 이들의 복합화와 정밀혼합, 표면개질과 입자형상제어 등에 의해 목적에 맞는 특성을 가진 고기능 미립자를 제작하는 방향이 있다. 이 중 고체입자를 사용한 복합입자 형성기술로는 분자와 결정구조내에 다른 성분을 포함시키거나, CVD와 졸-겔법을 이용하여 입자를 도핑하는 복합입자 생성법 등 다양한 수법이 있다. 그 중에서도 미립자가 가진 큰 표면적을 이용하여 고-액 계면 및 고-액상 반응을 사용하여 무기질 마이크로캡슐화함으로서 형태제어와 복합화에 의해 새로운 기능을 부여할 수 있는 방법을 도모해 오고 있다. 마이크로 캡슐은 직경이 수 μm-수백 μm까지의 크기를 가지며, 핵물질을 합성고분자 중합체나 무기물질 등으로 코팅하여 복합화한 것을 말한다. 마이크로 캡슐화는 핵물질의 실질적인 성질을 바꾸는 것이 아니라 외관 특성을 변화시키는 것을 가능하게 하는 복합화 기술이다. 형태뿐만 아니라 표면의 물리 · 화학적 성질도 현저하게 바꾸는 것에 의해 새로운 기능의 부가도 가

†E-mail : yhahm@ns.dankook.ac.kr

능하다.

한편, 세라믹 입자들의 합성방법으로 가수분해 또는 열분해를 이용하여 알콕사이드를 금속 산화물로의 전환에 관한 연구가 꾸준히 진행되어 오고 있다. 알콕사이드로부터 만들어진 입자들은 순도가 높고 분자수준의 다성분으로 된 물질을 균일하게 제조할 수가 있고 입자의 morphology를 조절하여 submicrometer의 구형입자를 제조할 수가 있다. 입자의 morphology를 조절할 수 있는 방법으로는 가수분해 제어법[4-9]과 열적으로 알콕사이드 aerosol droplet형태로 분리하는 방법 등이 있다[10]. 대표적인 가수분해 제어법으로 졸-겔법을 들 수 있는데 졸-겔법을 이용할 경우 낮은 공정온도와 졸의 우수한 화학적 균질성, 유동성, 겔화 특성, 겔의 높은 반응성 및 고순도의 생성물을 얻을 수 있는 등의 장점을 지니고 있다.

본 연구에서는 빛의 산란성이 우수하여 백색안료, 화장품 등의 원료로 각종 페인트, 에나멜 등의 안료로서 매우 광범위하게 사용되고 있으나 분산성이 크게 떨어져 사용에 제한을 받고 있는 부정형의 ZnO를 핵물질로, ZnO 입자 주위의 코팅물질로 TEOS를 사용하여 졸-겔법을 이용한 마이크로 캡슐화로부터 분산성이 우수한 실리카 cap-ZnO 미립자를 제조하였다. 이때 용매, 촉매 및 초순수의 몰조성과 ZnO의 양, 반응온도 등의 실험변수가 실리카 cap-ZnO 미립자의 크기와 형태에 미치는 영향을 검토하였으며, 이렇게 제조된 실리카 cap-ZnO 미립자의 표면 전기적 특성과 UV 흡수특성에 대하여 고찰하였다.

2. 실 험

2-1. 사용된 시약

본 연구에 사용된 금속 알콕사이드는 순도 98 %의 $Si(OC_2H_5)_4$[(tetraethyl orthosilicate, TEOS) Aldrich Chemical Co., U.S.A]이고, 공통용매로는 98 %의 Ethyl Alcohol(Oriental Chemical Industries, Korea)을 증류하여 사용하였다. 촉매로는 28 %의 NH_4OH(Oriental Chemical Industries, Korea)를 사용하였고, 증류수는 Elga Stat사의 초순수 제조장치 UHQ II에 의해 제조된 초순수를 사용하였으며, ZnO(Aldrich Chemical Co., U.S.A $\leq$0.2 μm, 부정형)는 99.99 %의 특급시약을 사용하였다.

2-2. 실리카 cap-ZnO 미립자 합성

반응기안에 일정량의 암모니아수, ZnO, 초순수 및 용매를 섞어 교반함과 동시에 다른 반응기를 이용하여 TEOS를 용매에 녹여 10분간 교반한 다음 적하 깔대기(dropping funnel)를 사용하여 ZnO가 들어 있는 반응기안에 천천히 적하하였다. 이후 충분한 가수분해 및 축중합반응을 위해 1시간 동안 환류시키면서 반응시켰다. 실리카 cap-ZnO 구형 미립자의 제조를 위해 사용한 실험장치는 Fig. 1과 같다. 반응기내의 온도를 일정하게 유지시키기 위해 순환장치(warm water circulator)를 사용하여 이중관 반응기로 순환시켰으며, 동일한 교반속도로 반응을 시켰다. 반응이 진행되는 동안 알콕사이드와 공기 중 수분과의 접촉을 피하기 위해 글로브 박스내의 건조된 질소분위기 하에서 실험을 행하였으며, 이렇게 제조된 졸용액을 80 ℃로 유지된 건조기내에서 용매를 증발시키며 겔화시켜 분말을 제조하였다.

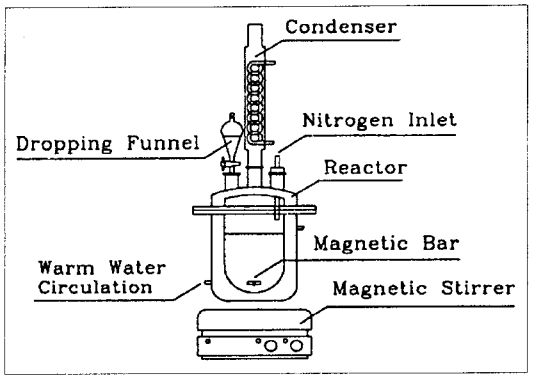


Fig. 1. Experimental apparatus for preparation of silica cap-ZnO powder.

응집이 없는 구형의 실리카 cap-ZnO 단분산 복합 미립자를 제조하는데 있어서 최적 조건을 조사하고자 공통용매로 사용한 에탄올, 촉매인 NH_3, 초순수, ZnO의 양을 변화시켰고, 또한 반응 온도에 따른 실험을 행하였다. 본 실험의 공정도는 Fig. 2에 나타내었다.

2-3. 기기분석

2-3-1. 주사전자 현미경(SEM) 및 성분(EPMA) 분석

핵물질로 사용한 ZnO와 졸-겔법에 의해 제조된 실리카 cap-ZnO 복합 미립자의 크기, 형상, 입도분포 및 응집상태를 살펴보기 위해 JEOL사의 JSM-5800을 사용하여 주사전자 현미경 사진을 관찰하였다. 입도분포의 측정은 주사전자 현미경 사진에 나타난 미립자 중에 50개를 임의로 선정하여 그들의 지름을 callipers를 사용하여 5회 이상 측정한 평균값을 구하고 이로부터 평균입경에 대한 표준편차를 계산하였다. 또한 실리카 cap-ZnO 복합 미립자의 성분 분석을 위하여 EPMA(electron probe micro analyzer)인 JXA-8600을 이용하여 Si와 Ti 원자 조성비를 측정하였다.

2-3-2. 적외선 분광(FT-IR) 분석

제조된 실리카 cap-ZnO 복합 미립자의 중합거동을 확인하고자 Shimadzu사의 DR-8011을 사용하여 400-1,500 cm^{-1} 파수(wave number)의 범위에서 적외선 분광 분석을 행하였다. 시료와 KBr의 혼합비를 1 : 250으로 하여 마노유발을 이용하여 분쇄 및 혼합한 후 pellet을 제조하여 IR-spectrum을 측정하였다.

2-3-3. 제타전위(zeta-potential)의 측정

제조된 복합 미립자와 KCl 전해질 계면에서 발생하는 계면동전현상을 이해하고, 입자간의 전위차로 인한 수용액상에서의 분산특성을 이해하기 위한 제타전위의 측정은 영국 Malvern사의 Zetasizer 4를 이용하였다. 실리카 cap-ZnO 복합 미립자 0.02 g을 0.01N-KCl 수

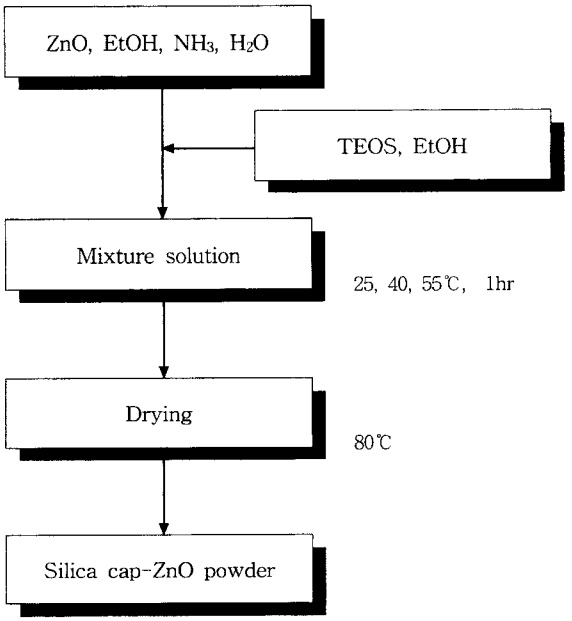


Fig. 2. Schematic diagram of experimental procedure.

용액 200 ml에 충분히 분산시켜, 전해질과 공통이온을 가지고 있는 0.1N-HCl과 0.1N-KOH를 이용하여 pH를 조절하여 제타전위를 측정하였다.

2-3-4. UV 흡수도 측정

제조된 실리카 cap-ZnO 복합 미립자를 에탄올 40 ml에 각각의 시료 0.01 g을 넣고 충분히 교반하여 분산시킨 후 UV-Vis. Spectrophotometer[HP8452A, Hewlett Packard, U.S.A]를 이용하여 320-400 nm 범위에서의 흡수율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

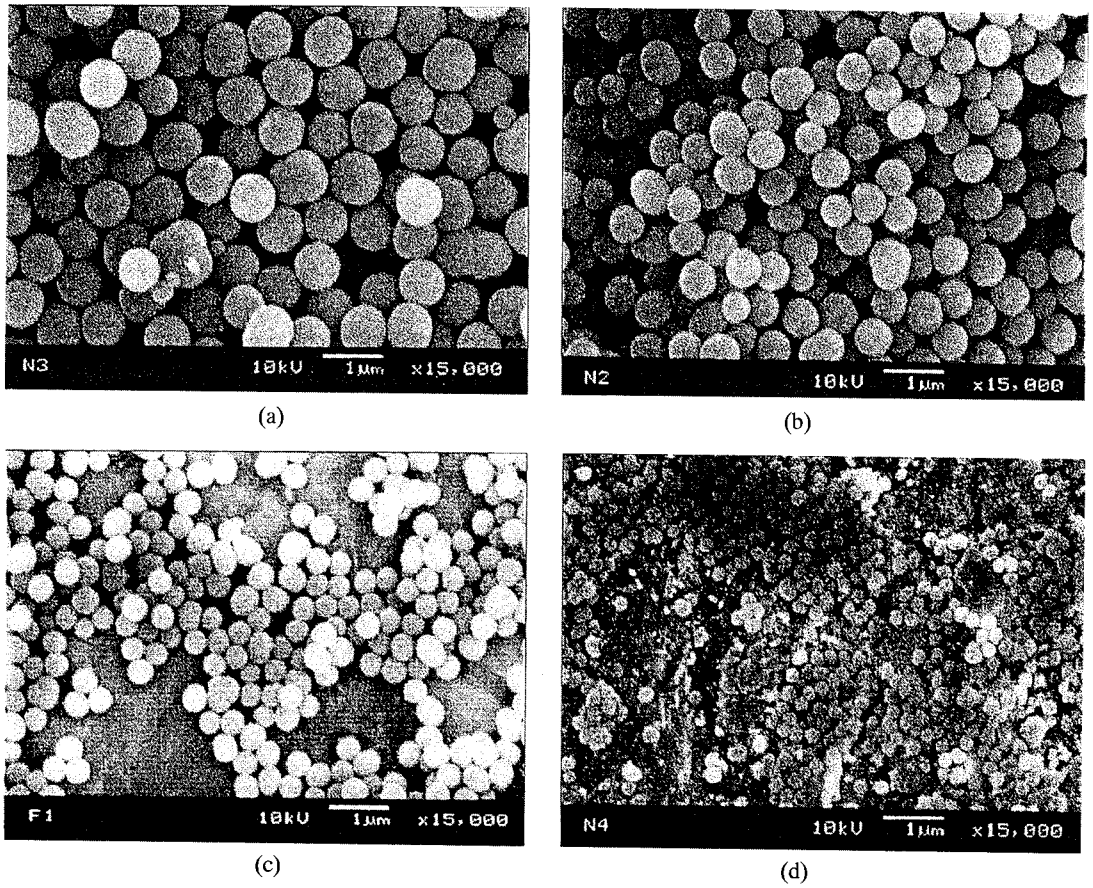
3-1. EtOH 농도의 영향

본 연구에서는 평균입자 크기가 0.2 μm 이하이며, 부정형인 ZnO 분말로부터 실리카 졸을 이용하여 단분산의 실리카 cap-ZnO 구형 미립자 제조를 위한 반응물의 몰비를 Table 1에 나타내었다.

Fig. 3은 EtOH의 농도가 최종입자의 크기에 미치는 영향에 대하여 살펴보고자 반응온도를 40 ℃로 TEOS : NH_3 : H_2O : ZnO의 몰비를 1 : 3.4 : 63.3 : 0.01로 고정하고, 알콕사이드인 TEOS의 1 mole에 대한 EtOH의 몰비를 85, 115, 146, 205로 변화시키면서 제조한 실리카 cap-ZnO 미립자의 SEM 사진이다. 본 실험조건 범위에서 EtOH/TEOS의 몰비가 감소할수록 얻어진 실리카 cap-ZnO 입자의 크기는 커지는 것을 볼 수 있으며, 응집이 없는 단분산의 구형 미립자를 얻을 수 있었다. 한편, EtOH/TEOS의 몰비가 205로 TEOS의 양에 비해 공통용매인 EtOH 양이 많은 경우 제조된 입자의 크기가 가장 작았으나 입자들끼리 응집이 약간 발생된 것을 볼 수가 있다. 이는 용매로 사용된 EtOH의 양이 많아지면 물과 알콕사이드가 접촉하는 것을 방해하여 가수분해 및 축중합 시간이 길어지고 반응성의 저하로 인하여 입자의 성장에 방해를 받아 최종입자의 크기가 작아지는 것으로 사료된다. 실제로 EtOH/TEOS가 205로 동일한 몰비 조건에서 가수분해 및 축중합 반응시간을 1시간에서 2시간, 3시간으로 각각 증가

Table 1. Molar ratio of reactants

Sample no.	EtOH/TEOS	NH_3/TEOS	H_2O/TEOS	ZnO/TEOS
MC1	85	3.4	63.3	0.01
MC2	115			
MC3	146			
MC4	205			
MC5	146	1.5	63.3	0.01
MC6		2.4		
MC3		3.4		
MC7		4.3		
MC8	146	3.4	33.3	0.01
MC3			63.3	
MC9			93.3	
MC10			123.3	
MC11	146	3.4	63.3	0.1
MC12				0.025
MC13				0.014
MC3				0.01



(a) (b) (c) (d)

Fig. 3. SEM photographs of silica cap-ZnO powder in different molar ratio of EtOH/TEOS.
(a) 85, (b) 115, (c) 146, (d) 205

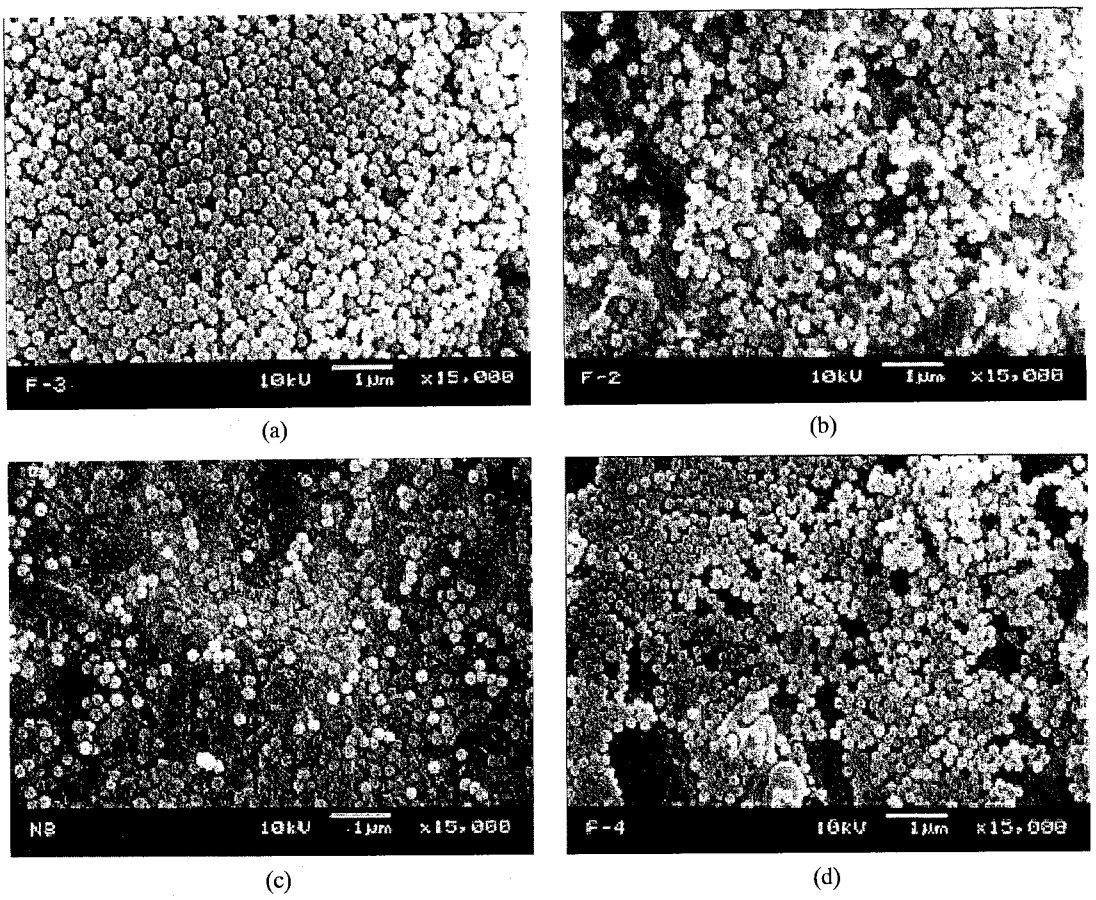


Fig. 4. SEM photographs of silica powder in different molar ratio of EtOH/TEOS.
(a) 85, (b) 115, (c) 146, (d) 205

시켜 제조한 실리카 cap-ZnO 복합 미립자의 형상을 조사한 결과 응집체가 다소 감소되는 경향은 있으나, 응집이 전혀 없는 단분산의 구형 미립자를 얻기가 어려웠다.

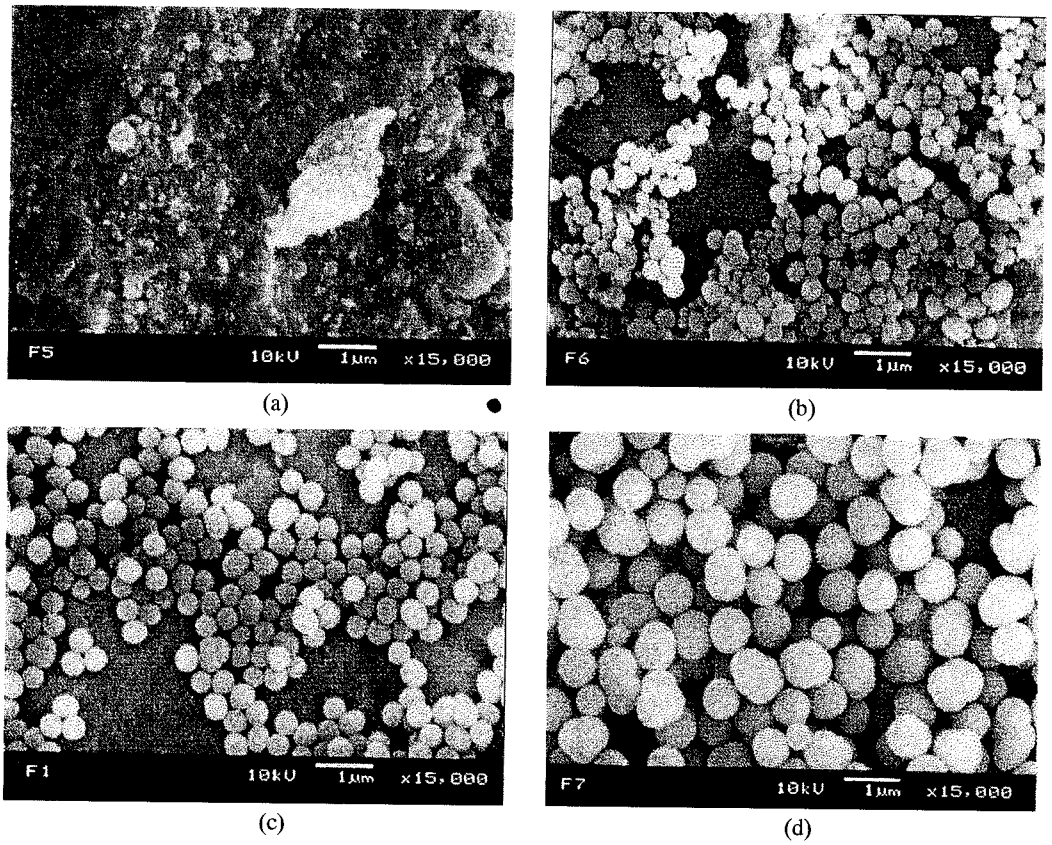
실리카 cap-ZnO 복합미립자의 제조를 간접적으로 확인하기 위하여 반응온도를 40 ℃로 TEOS : NH_3 : H_2O의 몰비를 1 : 3.4 : 63.3로 고정하여 위의 실험조건과 동일한 조건에서 seed인 ZnO를 첨가하지 않은 상태로 TEOS 1 mole에 대한 EtOH의 몰비를 85, 115, 146, 205로 변화시키면서 제조한 실리카 미립자의 SEM 사진을 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 EtOH의 양이 증가할수록 구형 실리카 입자의 크기 변화가 거의 없는데 반해 Fig. 3의 ZnO를 seed로 사용한 경우 동일 EtOH/TEOS 몰비 조건에서 생성된 입자의 크기가 클뿐만 아니라, EtOH에 대해 상대적으로 TEOS의 양이 많아질수록 입자의 크기가 커지는 것은 seed인 ZnO에 실리카가 코팅되었음을 간접적으로 보여주는 것이다.

3-2. 촉매 양의 영향

TEOS의 가수분해법에 의한 실리카 cap-ZnO 입자 제조시 촉매인 암모니아의 역할과 그 양의 변화에 따른 최종입자의 크기에 미치는 영향을 관찰하고자 Table 1에 제시한 바와 같이 TEOS : EtOH : H_2O : ZnO의 몰비를 1 : 146 : 63.3 : 0.01로 고정하고, 40 ℃의 반응온도에서 NH_3/TEOS의 몰비를 1.5, 2.4, 3.4 및 4.3으로 변화시키며 실험을 행하였다. 이렇게 제조된 실리카 cap-ZnO 입자의 SEM 사진을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 암모니아의 양을 변화시킴으로서 다양한 크기의 입자를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 구형 입자가 제조됨을 알 수 있다. 이는 이미 Stöber[2]의 실험에서 암모니아가 morphological catalyst로서의 작용성을 발견한 바 있으며, 본 연구에서도 부정형인 ZnO를 핵물질로 하여 실리카 cap-ZnO 복합 미립자를 제조하는데 있어 촉매로 사용된 암모니아가 핵물질의 형태에 관계없이 최종입자의 형태를 구형으로 만드는 morphological catalyst로서 작용하고 있음을 알 수 있다. 또한, 본 실험범위에서 암모니아의 양이 증가할수록 최종입자의 크기는 커지는 것을 알 수 있다. 그러나 촉매의 양이 적은 경우 입자들이 응집되는 것을 관찰할 수 있으며, 응집이 없는 단분산의 실리카 cap-ZnO 구형입자를 제조하기 위한 촉매의 양은 TEOS 1 mole에 대해 3.4 mole 이상이 되어야 됨을 알 수 있다. 이는 Stöber[2]의 실험에 따르면 암모니아의 농도를 변화시킴으로서 0.05-1 μm에 이르는 다양한 크기의 실리카 구형입자를 얻을 수 있는 반면 본 연구에서는 평균입자 크기가 0.2 μm 정도의 ZnO 입자를 핵물질로 이용하여 실리카로 마이크로 캡슐화시켜 얻은 실리카 cap-ZnO 구형입자의 경우 0.25 μm 이상이 되어야 할 것으로 판단된다. 따라서 Fig. 5(a), (b)에서 보는 바와 같이 최종입자의 크기가 0.25 μm 이하인 입자들은 ZnO 입자위에 실리카가 캡슐화되었다기 보다는 TEOS끼리 SiO_2 핵을 형성하여 입자들이 서로 뭉쳐 응집체가 발생한 것으로 사료된다.

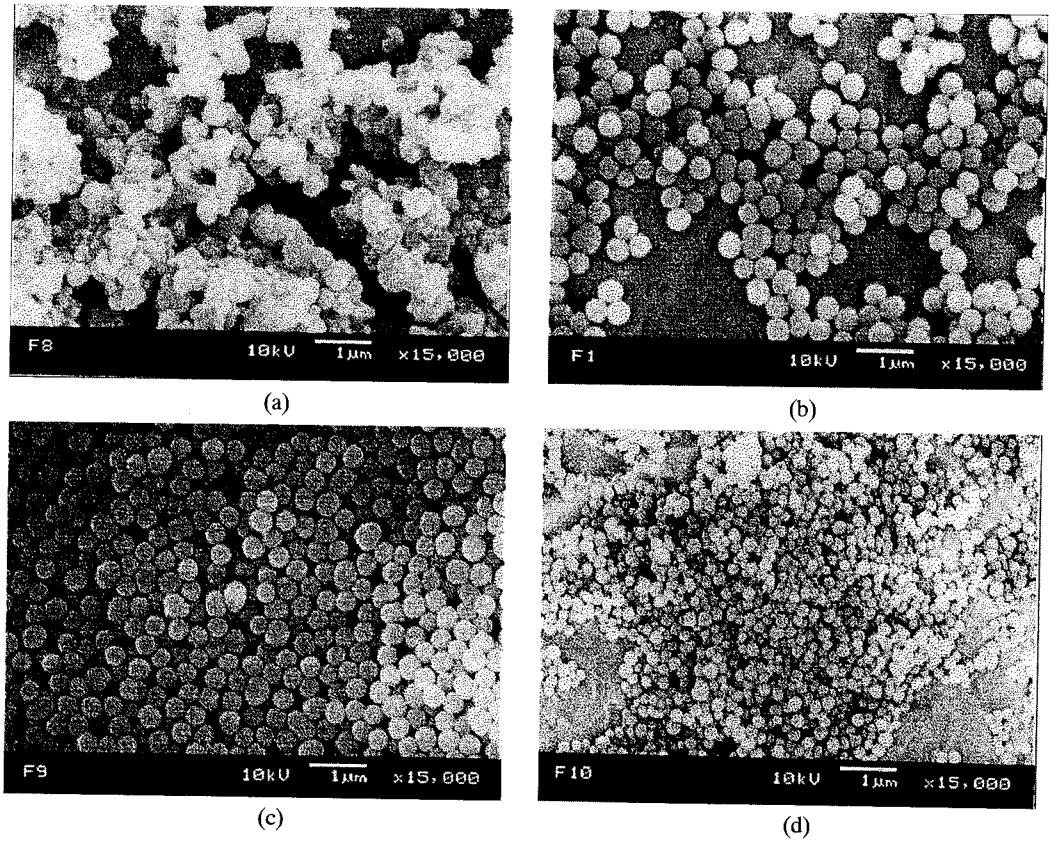
3-3. 물 양의 영향

Fig. 6은 TEOS : EtOH : NH_3 : ZnO의 몰비를 1 : 146 : 3.4 : 0.01로 고정하고, 반응온도 40 ℃에서 가수분해시키기 위한 H_2O의 양을 알콕사이드인 TEOS의 1 mole에 대한 H_2O의 몰비를 33.3, 63.3, 93.3, 123.3으로 변화시키면서 제조한 실리카 cap-ZnO 미립자의 SEM 사진이다. Fig. 6(b), (c)에서 보는 바와 같이 H_2O/TEOS의 몰비가 63.3과 93.3



(a) (b) (c) (d)

Fig. 5. SEM photographs of silica cap-ZnO powder in different molar ratio of NH_3/TEOS.
(a) 1.5, (b) 2.4, (c) 3.4, (d) 4.3



(a) (b) (c) (d)

Fig. 6. SEM photographs of silica cap-ZnO powder in different molar ratio of H_2O/TEOS.
(a) 33.3, (b) 63.3, (c) 93.3, (d) 123.3

사이에서는 단분산의 실리카 cap-ZnO 미립자가 얻어졌으며, H_2O/TEOS의 몰비가 33.3인 Fig. 6(a)의 경우 응집상을 볼 수가 있다. 이는 가수분해 반응을 일으키기에는 H_2O의 양이 부족하여 발생된 현상으로, Fig. 6(d)에서와 같이 H_2O/TEOS의 몰비가 123.3으로 H_2O의 양이 많게 되면 핵생성에 필요한 물의 양이 충분히 존재하므로 짧은 시간에 좁은 범위내에서 많은 핵이 형성됨과 동시에 성장이 일어나 ZnO 입자위에 실리카가 캡슐화되는 것을 방해하는 것으로 생각되어 진다. 또한 H_2O의 양이 증가할수록 입자의 크기는 단조증가하는 것이 아니라 약간 증가하다가 다시 입자의 크기는 작아지는 경향성을 보이고 있다. 이는 Bogush[1]의 연구결과에 의하면 TEOS의 양을 고정시키고 암모니아와 H_2O의 양을 증가시키면서 SiO_2 입자를 제조할 때 어느 순간에 최대 크기의 SiO_2 입자를 갖고 그 이후로는 감소하는 경향성을 보이고 있다고 보고한 바와 같이 이는 본 실험의 결과와 일치하고 있다.

3-4. ZnO 양의 영향

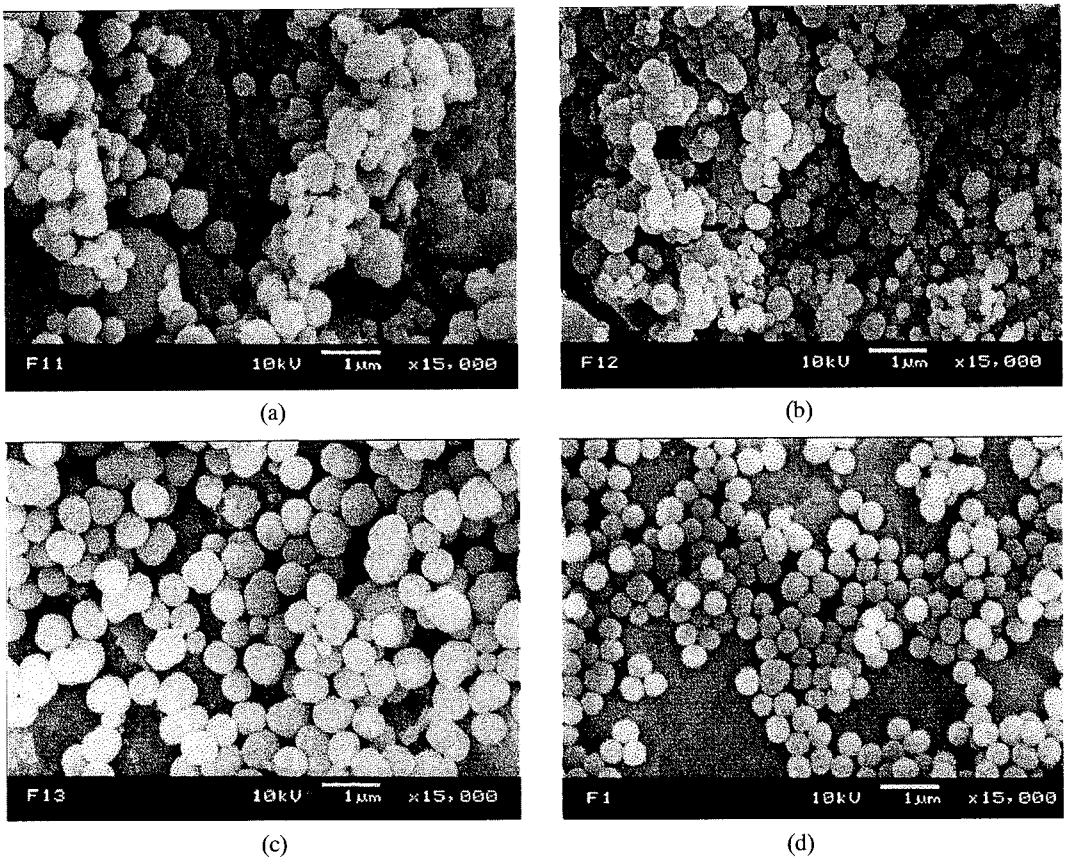
반응온도 40 ℃, TEOS : EtOH : NH_3 : H_2O의 몰비를 1 : 146 : 3.4 : 63.3으로 고정하고 Table 1에서와 같이 TEOS/ZnO를 10, 40, 70 및 100으로 변화시키면서 실험을 행하였다. 핵물질로 사용한 ZnO의 양 변화에 따른 실리카 cap-ZnO 복합 미립자의 형상을 Fig. 7에 나타내었다. ZnO의 양이 감소할수록 입자의 크기는 균일하며, 응집체가 형성되지 않은 단분산의 입자를 보여주고 있다. 한편 ZnO의 양이 너무 많아지면 제조된 복합 미립자의 입도분포가 좋지 않으며, 응집체를 볼 수 있는데 이러한 결과는 ZnO의 양이 많아질수록 분산성이 좋지 않은 ZnO 입자가 서로 뭉쳐 커다란 핵으로 작용하고 이로 인하여 제조된 실리카 cap-ZnO 복합 미립자의 형상이 불규칙한 형태를 보이는 것으로 생각된다.

3-5. 반응온도의 영향

알콕사이드의 가수분해 및 축중합 반응시 반응온도가 최종입자의 크기 및 형상에 미치는 영향을 보고자 TEOS : EtOH : NH_3 : H_2O : ZnO의 몰비가 1 : 146 : 3.4 : 63.3 : 0.01인 조건에서 반응온도를 25, 40, 55 ℃로 변화시켜 실험을 수행하였다. Fig. 8은 반응온도에 따른 제조된 실리카 cap-ZnO 복합 미립자의 SEM 사진으로, 반응온도가 증가함에 따라 입자의 크기가 감소하는 경향을 보이고 있다. Fig. 8(a)에서와 같이 반응온도 25 ℃에서는 핵물질로 사용한 ZnO 입자와 최종입자와의 크기 차이가 많이 나는 것을 볼 수 있는데, 이 경우 core-shell 구조를 갖기보다는 하나의 복합입자내에 여러 개의 ZnO 입자가 들어가 있는 복합입자가 형성됨으로 인하여 입자의 크기가 커지는 것으로 생각할 수 있다. 또한 Fig. 8(c)의 경우 반응온도가 55 ℃로 온도가 증가함에 따라 TEOS의 반응속도가 증가하여 SiO_2 핵이 형성되어 최종입자의 크기가 감소하는 것으로 생각할 수 있으며, 반응속도가 증가하여 입자가 불균일하고 응집체를 형성하고 있음을 볼 수 있다. 따라서 실리카 cap-ZnO 미립자의 제조시 반응온도는 40 ℃가 적당한 것으로 사료된다.

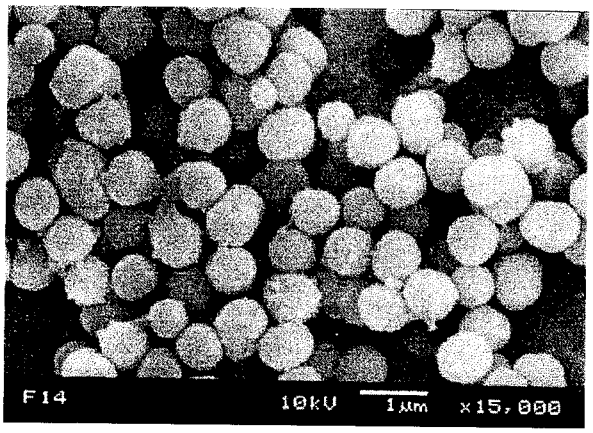
3-6. 실리카 cap-ZnO 미립자의 표면특성

TEOS : EtOH : NH_3 : H_2O : ZnO가 1 : 146 : 3.4 : 63.3 : 0.01인 조건하에서 제조된 실리카 cap-ZnO 입자의 결합상태를 확인하기 위하여 FT-IR spectrum을 Fig. 9에 나타내었다. 실리카의 결합 성질의 비대

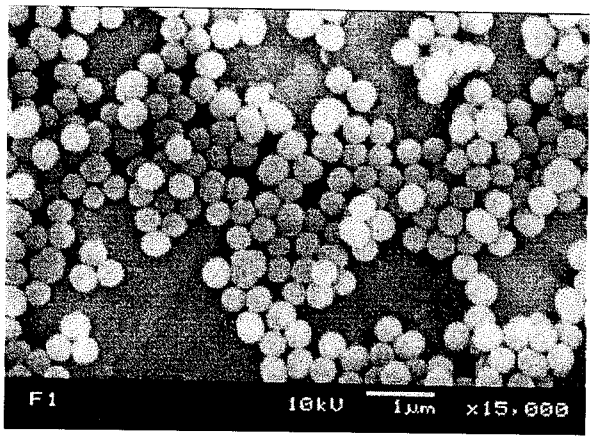


(a) (b) (c) (d)

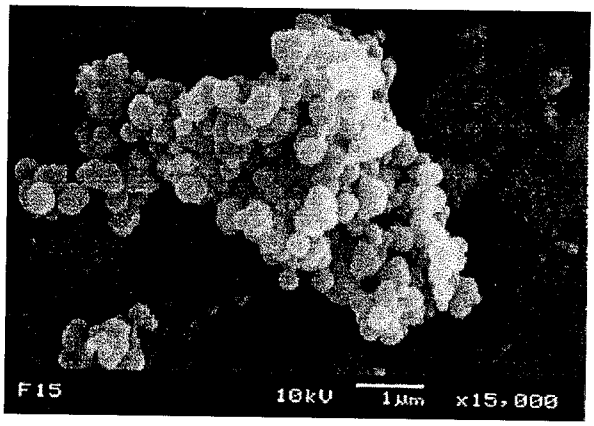
Fig. 7. SEM photographs of silica cap-ZnO powder in different molar ratio of TEOS/ZnO.
(a) 10, (b) 40, (c) 70, (d) 100



(a)



(b)



(c)

Fig. 8. SEM photographs of silica cap-ZnO powder in different reaction temperature.
(a) 25 ℃, (b) 40 ℃, (c) 55 ℃

칭 Si-O-Si stretching 특성 peak로 1,000-1,300 cm^{-1} 부근에서 강하고 넓은 흡수대와 960 cm^{-1} 부근에서 흡수 peak가 나타나고 있으며, 대칭 Si-O-Si stretching에 의한 흡수 peak가 800 cm^{-1} 부근에서 나타나고 있다. 또한 470 cm^{-1} 부근에서의 Si-O-Si bond를 나타내고 있다. 한편, ZnO의 특성 peak는 나타나지 않고 있는 것으로 보아 본 실험에서 제조된 복합 미립자는 ZnO 입자 표면에 실리카로 캡슐화 되었음을 간접적으로 시사하고 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 10은 핵물질로 사용한 ZnO 입자와 TEOS : EtOH : NH_3 : H_2O :

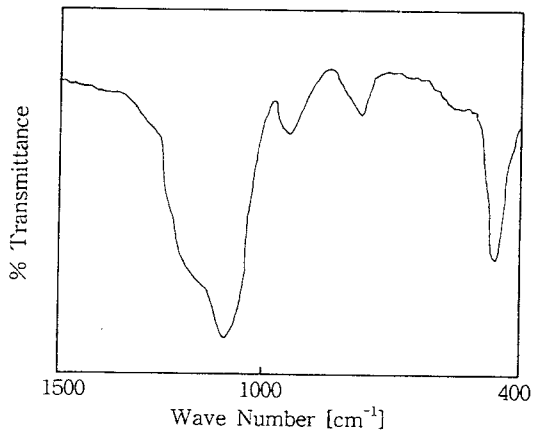


Fig. 9. FT-IR spectrum of silica cap-ZnO powder.

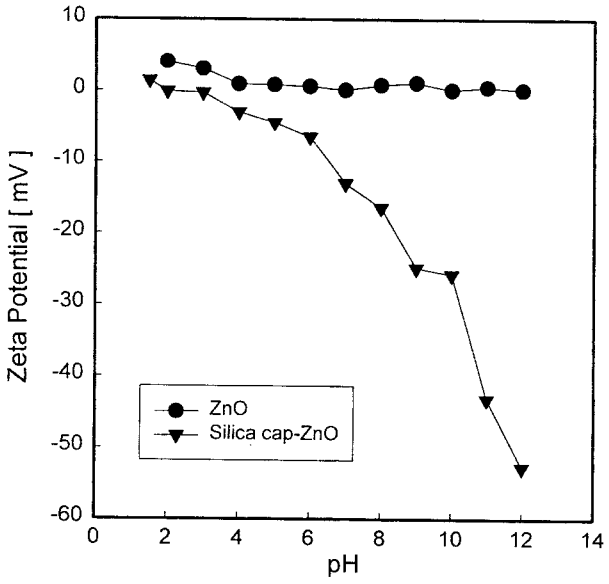


Fig. 10. Zeta potential of ZnO and silica cap-ZnO powder according to change of pH.

ZnO가 1 : 146 : 3.4 : 63.3 : 0.01인 조건하에서 제조된 실리카 cap-ZnO 입자의 캡슐화에 따른 표면 성질의 변화를 보기 위하여 수용성계에서 pH 변화에 따른 제타전위(zeta-potential)를 측정하여 나타낸 그림이다. ZnO 입자의 경우 수용성계의 pH 전 영역에서 제타전위는 거의 영(zero)에 근접한 값을 나타나고 있으며 수용성계에 대한 분산성이 매우 안 좋으나, ZnO 입자를 실리카로 캡슐화시킴으로서 실리카 cap-ZnO 입자의 표면전기적 성질은 SiO_2 입자의 성질과 비슷해지는 것을 볼 수가 있다. 또한 수용성계의 pH 전 영역에서 제타전위의 절대값이 증가하는 것으로 보아 실리카 cap-ZnO 입자 표면을 실리카의 성질로 변화되어 입자 상호간의 electrostatic repulsion 효과에 의하여 보다 안정한 분산계를 형성하는 것으로 사료된다. 따라서 ZnO 입자를 실리카로 캡슐화시킴으로서 분산성을 지배하는 요인인 표면특성을 제어할 수가 있다. 본 연구의 실험조건에서 제조된 응집이 없는 단분산의 실리카 cap-ZnO 구형입자의 수용성계에서 pH 변화에 따른 제타전위를 Table 2에 나타내었다. 표에서 보는 바와 같이 제조된 실리카 cap-ZnO 입자의 크기가 클수록, 즉 핵물질인 ZnO 표면에 실리카의 양이 많이 존재할수록 제타전위의 절대값이 증가하고 있음을 볼 수 있다.

본 연구의 실험조건 범위내에서 ZnO 입자를 실리카로 마이크로

Table 2. Zeta potential vs pH of silica cap-ZnO powder in 0.01N-KCl aqueous solution

Sample no.	Average diameter(μm) \ pH	2±0.1	3±0.1	4±0.1	5±0.1	6±0.1	7±0.1	8±0.1	9±0.1	10±0.1	11±0.1	12±0.1
MC6	0.26	4.8	3.5	−1.2	−2.5	−7.5	−8.5	−15.1	−21.1	−33.2	−33.9	−37.0
MC3	0.41	−0.1	−0.3	−3.0	−4.5	−6.5	−13.0	−16.4	−24.9	−25.8	−43.2	−52.7
MC2	0.58	4.5	−4.2	−9.2	−26.9	−30.3	−33.7	−40.2	−46.7	−36.4	−36.0	−49.6
MC1	0.78	2.4	−17.0	−19.6	−29.5	−31.9	−39.6	−46.3	−50.1	−55.0	−46.5	−45.7

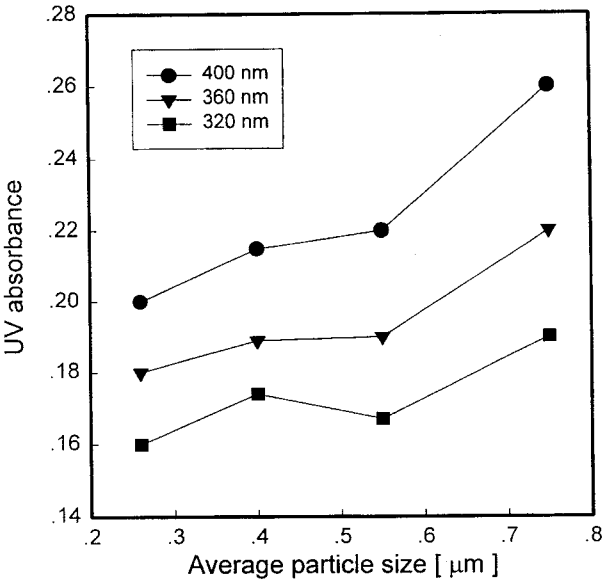


Fig. 11. UV absorbance according to average particle size of silica cap -ZnO powder.

캡슐화함에 따른 특성 변화 유무를 확인하고자 제조된 실리카 cap-ZnO 복합 미립자의 크기에 따른 UV 흡수도를 320-400 nm 범위에서 측정한 결과를 Fig. 11에 보였다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 복합 미립자의 크기가 증가할수록 흡수도가 증가하고 있는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 본 연구에서 핵물질로 사용한 ZnO 입자의 크기와 제조된 실리카 cap-ZnO 복합 미립자의 크기와 차이가 적을 경우 core-shell 구조를 갖는 반면, 최종입자와의 크기 차이가 많이 날수록 하나의 복합입자내에 여러 개의 ZnO 입자가 들어가 있는 복합입자가 형성되어 나타나는 현상으로 볼 수 있다. 또한 제조된 복합 미립자의 크기에 관계없이 400 nm에서 흡수도가 크다. 이는 ZnO 입자가 장파장의 UV 흡수에 효과적이라고 알려진 바와 일치하고 있다. 따라서 제조된 실리카 cap-ZnO 복합 미립자는 ZnO 입자가 가지는 UV 흡수 특성을 지니고 있는 것을 알 수 있다.

본 연구의 실험조건에서 제조된 응집이 없는 단분산의 실리카 cap-ZnO 구형입자의 성분분석에 따른 Si와 Zn의 원소조성비와 평균입경 및 입도분포에 따른 표준편차를 Table 3에 나타내었다. 표에서 보는 바와 같이 실리카 cap-ZnO 입자의 크기는 0.26-0.78 μm 범위이며, 표준편차는 0.020-0.063 μm로 입도분포가 매우 좁아 단분산의 실리카 cap-ZnO 미립자가 형성되었음을 보여준다. 또한 최종 입자의 크기가 증가할수록 Zn 성분의 조성비가 감소하고 있음을 알 수 있다.

Table 3. Average diameter, standard deviation and element composition

Sample no.	Average diameter of silica cap-ZnO powder(μm)	Standard deviation (μm)	Element composition(%)	
			Si	Zn
MC6	0.26	0.063	94.542	5.459
MC8	0.39	0.021	96.015	3.985
MC3	0.41	0.020	96.912	3.089
MC2	0.58	0.032	97.755	2.245
MC1	0.78	0.037	98.136	1.864

4. 결 론

본 연구에서는 ZnO 입자를 핵물질로 사용하여 졸-겔법에 의한 단분산의 실리카 cap-ZnO 구형 미립자를 제조하는데 있어 다음과 같은 결론을 얻을 수가 있었다.

(1) TEOS의 농도가 증가할수록 얻어진 실리카 cap-ZnO 입자의 크기는 커지는 것을 볼 수 있으며, 응집이 없는 단분산의 구형 미립자를 얻을 수 있었다.

(2) 부정형인 ZnO를 핵물질로 하여 졸-겔법에 의한 실리카 cap-ZnO 입자를 제조하는데 있어 촉매로 사용된 암모니아가 핵물질의 형태에 관계없이 최종입자의 형태를 구형으로 만드는 morphological catalyst로서 작용하고 있으며, 본 실험범위에서 암모니아의 양이 증가할수록 최종입자의 크기는 커지는 것을 알 수 있었다.

(3) H_2O의 양이 증가할수록 입자의 크기는 단조증가하는 것이 아니라 약간 증가하다가 다시 입자의 크기는 작아지는 경향성을 보이고 있다.

(4) ZnO의 양이 감소할수록 입자의 크기는 균일하며, 응집체가 형성되지 않은 단분산의 입자를 얻을 수 있었다.

(5) ZnO 입자를 실리카로 캡슐화함에 따라 표면의 성질을 실리카의 성질로 변화시켜 수용성계에서 안정한 분산계를 형성할 수 있으며, UV 흡수도 측정결과 제조된 실리카 cap-ZnO 복합 미립자는 ZnO 입자의 UV 흡수 특성을 나타내고 있었다. 한편 응집체가 없는 단분산 실리카 cap-ZnO 입자의 크기는 0.26-0.78 μm 범위이며, 표준편차는 0.020-0.063 μm로 입도분포가 매우 좁음을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 단국대학교 대학연구비의 지원에 의하여 수행된 연구결과이며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Bogush, G. H., Tracy, M. A. and Zukoski, C. F.: *J. Non-Cryst. Solids*, **104**, 95(1988.)
2. Stöber, W., Fink, A. and Bohn, E.: *J. Colloid and Interface Sci.*, **26**, 62(1968).
3. Jeffrey, C. and Scherer, G. W.: "Sol-Gel Science", Academic Press, Inc.(1990).

4. Hyun, S. H. and Kang, B. S.: *J. Am. Ceram. Sci.,* **77**, 3093(1994).
5. Xu, Q. and Anderson, M. A.: *J. Am. Ceram. Sci.,* **77**, 1939(1994).
6. Yoon, H. S., Hwang, U. Y. and Park, H. S.: *HWAHAK KONGHAK,* **34**, 556(1996).
7. Yoon, H. S., Hwang, U. Y. and Park, H. S.: *HWAHAK KONGHAK,* **34**, 636(1996).
8. Ogihara, T., Nakajima, H., Yanagawa, T., Ogata, N. and Yoshida, K.: *J. Am. Ceram. Sci.,* **74**(9), 2263(1991).
9. Song, K. C. and Kang, Y.: *HWAHAK KONGHAK,* **36**, 805(1997).
10. Hardy, A. B., Rhine, W. E. and Bowen, H. K.: *J. Am. Ceram. Sci.,* **76**(1), 97(1993).