(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0033007
(43) 공개일자 2010년03월29일

(51) Int. Cl.
B82B 3/00 (2006.01) *B82B 1/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-0091952
(22) 출원일자 2008년09월19일
심사청구일자 2008년09월19일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천 남구 용현동 253 인하대학교
(72) 발명자
박동화
인천광역시 남구 용현3동 인하대학교 화학공학과
김소정
인천광역시 남구 용현3동 인하대학교 2남 330
(74) 대리인
김순웅

전체 청구항 수 : 총 7 항

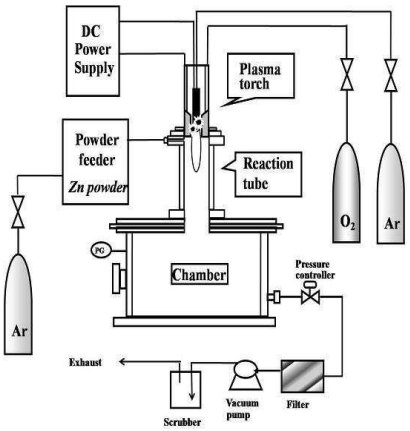
(54) 플라즈마 제트를 이용한 산화아연 나노막대의 제조방법 및 이에 의해 제조된 산화아연 나노막대의 광촉매 활성

(57) 요 약

본 발명은 플라즈마 제트를 이용한 산화아연 나노막대의 제조와 이에 의하여 제조된 산화아연의 광촉매로서의 용도에 관한 것이다.

보다 구체적으로, 본 발명은 직류방전에 의하여, 열플라즈마 반응기 내에 열플라즈마 제트를 발생시키는 제1단계; 상기 발생된 열플라즈마 제트 내부로 수십 내지 수백 마이크로미터 크기의 아연 입자를 주입하여 용융, 기화시키는 제2단계; 및 상기 열플라즈마 제트 내부로 반응가스인 산소를 주입하여 상기 기화된 아연가스와 산소를 반응시킨 후, 냉각시켜 산화아연 나노막대를 합성하는 제3단계;를 포함하여 이루어지는 산화아연 나노막대의 제조방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기의 방법에 의하여 제조되고, 가시광선 영역에서 광촉매 활성을 가지는 산화아연 나노막대에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	37719-1
부처명	지식경제부
연구사업명	지역혁신센터(RIC)사업
연구과제명	(열플 RIC) 유해폐기물 처리용 열플라즈마 공정시스템 개발
주관기관	인하대학교
연구기간	2008년 03월 01일 ~ 2009년 02월 28일

특허청구의 범위

청구항 1

직류방전에 의하여, 열플라즈마 반응기 내에 열플라즈마 제트를 발생시키는 제1단계;

상기 발생된 열플라즈마 제트 내부로 수십 내지 수백 마이크로미터 크기의 아연 입자를 주입하여 용융, 기화시키는 제2단계; 및

상기 열플라즈마 제트 내부로 반응가스인 산소를 주입하여 상기 기화된 아연가스와 산소를 반응시킨 후, 냉각시켜 산화아연 나노막대를 합성하는 제3단계;를 포함하여 이루어지는 산화아연 나노막대의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 열플라즈마 제트 발생 가스는 아르곤 가스인 것을 특징으로 하는 산화아연 나노막대의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 제3단계에서 산소는 아르곤가스를 운반가스로 하여 주입됨을 특징으로 하는 산화아연 나노막대의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 아연입자 및 산소의 주입되는 유량의 비는 Zn : O_2 = 1 [g/분] : 7~17 [ℓ/분] 인 것을 특징으로 하는 산화아연 나노막대의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 산화아연 나노막대는 직경이 50 ~ 100 ㎚이고, 길이가 0.5 ~ 1.5 ㎛인 것을 특징으로 하는 산화아연 나노막대의 제조방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조되고, 가시광선 영역에서 광촉매 활성을 가짐을 특징으로 하는 산화아연 나노막대.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 광촉매 활성은 메틸렌 블루를 광분해하는 활성인 것을 특징으로 하는 산화아연 나노막대.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 플라즈마 제트를 이용한 산화아연 나노막대의 제조방법 및 이에 의해 제조된 산화아연 나노막대 분말의 광촉매로서의 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 나노 미립자는 1~100 ㎚ 크기를 갖는 미립자로서 부피대비 높은 표면적을 가지고 있기 때문에 벌크 상태에서는 볼 수 없는 광전기적, 자기적, 물리적, 화학적으로 흥미로운 성질을 가지고 있다. 이러한 나노 미립자는 초소성 세라믹이나 고강도, 고인성, 나노 세라믹과 같은 구조재료, 미세한 결정을 갖는 자성재료(초상자성 센서 및 자성유체 등), 표면적의 극대화를 이용한 광촉매, 연료전지 및 가스센서와 같은 기능재료 및 약물 전달을 위한 기능재료 등에 사용될 수 있다.

[0003] 이러한 나노 미립자를 재료분야에 응용하기 위해 나노 미립자를 고순도, 무응집 결정상을 갖고 상대표준편차가

10% 보다 작은 단분산 입자 크기 분포를 갖도록 제조하는 것이 중요하며, 미립자 제조 공정에는 출발상의 종류에 따라 고상, 액상, 기상합성법 등이 있으나, 특히 재료분야에 응용할 나노 미립자 제조를 위해서는 기상공정이 가장 이상적인 최적의 공정으로 부각되고 있다. 생성조건에 따라 입자 크기 분포가 좁은 입자를 쉽게 제조할 수 있고, 반응물들의 농도가 낮으므로 입자 응집을 적게 할 수 있으며, 개입되는 화학물질의 수가 적어 화학반응이 간단하며, 공정이 간단하여 범용성이 있고, 화학적 균질성을 갖는 다성분계 미립자 제조가 가능하며, 단위 무게당 표면적이 넓은 미립자를 생산할 수 있고, 고온 공정이 많아 추가로 소성이 불필요한 특징 등을 가지고 있기 때문이다.

[0004] 이러한 기상공정에 의한 미립자 제조방법 중에는 에어로졸 상태의 입자 또는 액적을 반응기에 가하여 원하는 반응 공정에 의해 필요한 미립자를 제조하는 방법 등이 있으며, 이러한 기체 반응물을 이용한 에어로졸 반응기에서의 에어로졸 생성 메커니즘은 일반적으로 기체 상태의 화학 물질이 물리적 공정이나 화학 반응에 의해 과포화 상태에 도달하게 되며 초기에는 균질핵화(homogeneous nucleation)에 의해 에어로졸이 형성되나 에어로졸 입자의 성장은 응축(condensation)과 충돌(coagulation)에 의해 일어나게 되고, 기체상에 에어로졸이 형성된 뒤에는 그대로 분말로써 회수할 수 있게 된다.

[0005] 또한, 플라즈마는 플라즈마 밀도, 전자온도, 발생 방식, 종들 간의 열평형 정도, 응용분야 등에 따라 구분될 수 있으며 플라즈마에 인가하는 전기장에 따라 플라즈마 내의 전자의 가열 메커니즘은 달라지며 동일 전력원을 사용하더라도 전력원의 사용방식, 공정 환경에 따라 상이한 플라즈마 특성을 나타낸다.

[0006] 미립자 제조, 특히 분말 생성에 있어서는, 플라즈마의 생성에 의해 반응기체를 가열함으로써 분말 생성을 위한 반응을 일으킬 수 있는 열플라즈마가 이용되고 있다. 이러한 열플라즈마는 직류 방전 제트나 고주파 유도전류에 의해 발생되며 주로 상압근처의 압력에서 작동하고 니켈, 알루미늄, 아연, 텅스텐, 철, 코발트 등의 금속 외에도, 탄화규소, 질화규소, 탄화텅스텐, 산화물(MgO, TiO_2 , Al_2O_3, Fe_2O_3, CoO 등) 분말을 제조할 수 있다. E/P(E, 전기장, V/cm; P, 압력, Pascal)의 값이 0.0001의 범위에 있으며 전자, 이온, 중성원자 및 분자 사이에 열평형 상태가 이루어진다. 열플라즈마에 의해 기체가 수천도로 가열된 반응기로 분말 혹은 액상 전구체를 주입하고 이어서 급랭에 의해 증기 상태의 반응생성물을 높은 과포화 상태로 만들면 균질핵화에 의해 초기 분말이 생성되고 이들 분말은 응축 및 충돌에 의해 성장한다. 직류 열플라즈마 반응기에서 제조된 초미세 입자들은 화학적 균질성, 특수미세구조, 순도 등에서 우수성을 보이며 직경이 수십~수백 nm 단위로 체적에 비해 표면적이 매우 커 벌크상태에서와는 다른 물성을 가지고 있어 세라믹 소결과 박막 제조의 원료분말, 촉매, 자성재료, 광섬유 등에 사용될 수 있다. 기존의 초미세 입자 합성법에 비해 열플라즈마 합성법에서는 열전달 속도가 빨라 액체 전구체나 분말의 기상 변화가 빠르고 활성종들(전자, 이온, 라디칼 등)의 농도가 높아 화학반응속도가 빠르며 외부환경으로부터의 오염방지도 용이하여 고순도의 초미세 입자를 대량으로 생산할 수 있다 [(1) Young, R. M. et al., “Generation and Behavior of Fine Particles in Thermal Plasmas-A review,” Plasma Chem. Plasma Process., 5(1), 1-37(1985), (2) Kim, K.-H. et al., Plasma Equipments for Nanotechnology Process, Prospect. Ind. Chem., 8(6),56-71(2005), (3) Oh, S.-M. et al., “Production of Ultrafine Titanium Dioxide by DC Plasma Jet,” Thin Solid Films, 386(2), 233-238(2001), (4) Hong, S. H., Thermal Plasma and Material Process Technology, Phys. High Technol., 7(9), 27-34(1998)].

[0007] 한편, 환경 호르몬 등 여러 종류의 화학물질의 사용과 곰팡이, 세균 등으로 환경오염이 심각해지고 있다. 유해물질 포집, 농축 후 열분해하는 방법 등 유해물질 제거에 주로 사용되는 방법들은 오염 농도가 낮고 광범위한 지역의 오염을 해결할 수 없다는 문제점이 있다. 그러나 광촉매 반응을 이용하는 경우에는 유해한 약품을 사용하지 않고 태양광 등 빛 에너지만을 이용하여 여러 종류의 난분해성 화학물질을 쉽고 안전하게 분해할 수 있다. 즉, 광촉매에 빛을 쪼여주면 OH라디칼 등의 활성 산소종이 생기고, 이러한 OH라디칼은 산화력이 강하여 소독, 살균 기능을 하고, 물에 녹아 있는 유해물질을 분해시킬 수 있다.

[0008] 산화아연(ZnO)은 종래 광촉매로서 잘 알려진 이산화 티탄과 같은 에너지 밴드 구조를 가지고 광촉매로서 높은 활성이 있어, 물속의 유해물질에 노출된 산화아연 입자는 빛 에너지를 흡수하여 유해물질을 분해할 수 있다.이러한 산화아연의 제조 방법은 금속 아연을 공기 중에서 가열함으로써 제조할 수 있으므로 그 제조 방법이 매우 간단하지만, 나노막대나 나노와이어 등의 형상이 변형된 산화아연의 제조는 매우 까다로우며 대부분 박막 기판 위에서 성장시킨다.

[0009] 이에, 본 발명자는 종래의 산화아연 나노막대 제조방법과는 달리, 플라즈마 제트를 이용함으로써 단시간 내에 산화아연 나노막대 분말을 제조하고, 제조된 산화아연의 가시광선 영역에서 광촉매적 활성을 확인함으로써 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 플라즈마 제트를 이용한 산화아연 나노막대의 제조방법 및 이에 의해 제조된 산화아연 나노막대 분말의 광촉매로서의 용도를 제공하고자 하는 것이다.

과제 해결수단

[0011] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에서는 고온의 플라즈마에서 용융되고 기화되어 짧은 시간동안 산소와 반응하여 산화아연을 합성하였다. 또한, 산화아연 나노막대의 길이 조절을 위해 반응가스인 산소유량에 변화를 주어 주입하였고, 제조된 산화아연의 가시광선 영역에서 광촉매적 활성을 확인하기 위해 메틸렌 블루가 분해됨을 확인하였다.

[0012] 이하, 본 발명을 자세히 설명한다.

[0013] 본 발명의 제 1 견지에 의하면,

[0014] 본 발명은 직류방전에 의하여, 열플라즈마 반응기 내에 열플라즈마 제트를 발생시키는 제1단계; 상기 발생된 열플라즈마 제트 내부로 마이크로 크기의 아연 입자를 주입하여 용융, 기화시키는 제2단계; 및 상기 열플라즈마 제트 내부로 반응가스인 산소를 주입하여 상기 기화된 아연가스와 산소를 반응시킨 후, 냉각시켜 산화아연 나노막대를 합성하는 제3단계;를 포함하여 이루어지는 산화아연 나노막대의 제조방법에 관한 것이다.

[0015] 아르곤 가스는 고온에서도 불활성이므로 이것은 분자량이 작고 열이 확산되기 쉽기 때문에 아크의 전류밀도를 높여 고온의 플라즈마를 얻을 수 있으므로, 바람직하게는 상기 열플라즈마 제트 발생 가스는 아르곤 가스를 사용하며, 더욱 바람직하게는 상기 제3단계에서 산소는 반응가스로 아르곤가스는 운반가스로 하여 주입한다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에서는, 동으로 된 양극과 텅스텐 음극봉 사이에 직류 아크방전을 생성시키고, 플라즈마 가스로 아르곤가스를 흘려보내준 다음, 플라즈마 가스가 아크에 의해 가열되고 고온으로 되면서 양극 노즐에서 플라즈마 제트를 발생시켰다.

[0017] 또한, 플라즈마 제트 안에서 마이크로 크기의 아연(Zn)입자를 파우더 주입장치를 이용하여 수직한 방향으로 주입하였고, 아연이 용융, 기화되고, 반응물질 주입장치에 운반가스인 아르곤가스와 함께 주입부로 주입하였다. 반응가스인 산소는 주입부에서 원료물질과 반응하여 나노 크기의 산화아연 분말을 합성하였다. 반응시간은 10분이었으며, 반응기 내부의 압력은 자동압력 조절장치를 이용하여 일정하게 유지되었다.

[0018] 이 때, 상기 아연입자 및 산소의 주입되는 유량의 비는 Zn : O_2 = 1 [g/분] : 7~17 [ℓ/분] 인 것이 바람직하다. 산소의 유량이 증가될수록 나노막대의 길이를 길게 할 수 있다 (도 2 참고). 바람직하게는 산화아연 나노막대는 직경이 50 ~ 100 ㎚이고, 길이가 0.5 ~ 1.5 ㎛ 일 수 있다.

[0019] 한편, 메틸렌 블루 ($C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$)는 용매에 녹이면 이온화되고 $C_{16}H_{18}N_3S^+$에 의해 푸른색을 띠는 특징을 갖는 것으로, 메틸렌블루를 함유하는 다양한 양이온 염료는 염색, 페인트 생산 등에 사용되며, 이러한 염료를 함유하는 배출수는 필수적으로 환경문제를 야기하게 된다.

[0020] 따라서 본 발명에서는 상기에서 제조된 산화아연 입자를 이용해 메틸렌블루 용액을 가시광선 영역에서 광분해하여 광촉매 활성을 확인하였다.

[0021] 그러므로 본 발명의 제 2 견지에 의하면, 본 발명은 상기의 방법에 의하여 제조되고, 가시광선 영역에서 광촉매 활성을 가짐을 특징으로 하는 산화아연 나노막대에 관한 것이다. 바람직하게는 상기 광촉매 활성은 메틸렌 블루를 광분해하는 활성일 수 있다.

효 과

[0022] 본 발명에 의하여, 플라즈마 제트를 이용함으로서 짧은 시간동안 마이크로 크기의 아연을 산소와 반응시켜 나노 크기의 산화아연을 간단하게 제조할 수 있고, 반응 가스인 산소의 양을 증가시킴에 따라 산화아연 나노막대의 길이를 증가 시킬 수 있다. 또한, 본 발명에 의하여 제조된 산화아연 나노입자는 상용화된 산화아연보다 뛰어난 광촉매 활성을 가질 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0023] 이하 본 발명을 실시예에 의하여 상세히 설명하지만, 이는 발명의 이해를 위한 것일 뿐 본 발명의 권리범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0024] **<실시예 1> 장치 및 실험조건**

[0025] 본 실시예에서는 도 1과 같이 본 발명의 제조방법에 사용되는 장치를 준비하였다. 장치는 DC전원, 플라즈마 토치, 파우더 주입장치, 반응관 및 챔버 그리고 필터와 배기부로 구성된다.

[0026] 플라즈마는 15 L/분의 아르곤가스로 방전하였다. 반응관과 챔버는 스테인레스 이중관으로 제작되었으며 냉각수에 의해 냉각되고, 토치부는 양극노즐과 텅스텐 음극봉으로 구성되며, 양극노즐과 음극봉 사이에 아르곤 가스를 흘려 플라즈마 제트를 발생시키고 냉각수에 의해 냉각된다. 반응가스 주입구는 플라즈마 제트 노즐 옆 1mm위치에서 산소가 주입된다. 하기 표 1은 장치에 대한 실험조건을 나타내었다.

표 1

[0027]

플라즈마 전력	300 A, 6.6 kW
플라즈마 가스	Ar 15 ℓ/min
압력	750 torr
반응 가스 (O_2)	2 ℓ/min, 3 ℓ/min, 5 ℓ/min
원료 물질	Zn powder (15 ㎛) 주입: 0.3 g/min
운반 가스	Ar 1.5 ℓ/min

[0028] **<실시예 2> 산화아연 나노막대 분말의 제조 및 관찰**

[0029] 도 1의 장치를 이용하여, 플라즈마 불꽃에 주입된 Zn이 고온에 의해 용융되고 산소와 반응하여 급격한 냉각공정을 통해 ZnO로 제조하였다.

[0030] 즉, 원료물질인 Zn은 0.3 g/분의 유량으로 주입하였고, 반응물질 주입장치에 유량이 1.5 L/분의 운반가스인 아르곤가스와 함께 주입부로 주입하였다. 반응가스인 산소는 플라즈마 토치의 상부를 통해 2, 3, 5 L/분 유량으로 주입되어 주입부에서 원료물질과 반응했다. 반응시간은 10 분이었으며, 반응기 내부의 압력은 자동압력 조절장치를 이용하여 가압되는 것을 방지하기 위하여 약 750 torr로 유지되었다. 합성된 분말은 반응관의 벽에서 포집하였다.

[0031] 그 결과, 열플라즈마 공정을 이용한 ZnO 분말을 합성에 있어 플라즈마에 의해 증발된 Zn 분말은 반응가스로 주입한 산소와 반응하고 급격한 냉각공정을 거쳐 ZnO 분말로 합성되어 반응기에 증착되었다.

[0032] 산소유량을 2, 3, 5 L/분으로 주입하여 합성된 산화아연 분말의 결정성과 크기를 X-ray diffractometer로 분석하였다. (도 5)

[0033] 또한, UV-vis 분광계를 이용하여 상용화된 산화아연과 산소유량을 5L/분으로 하여 합성된 산화아연분말의 UV와 가시광선 영역에서의 광흡수 파장과 흡수량을 측정하였다. (도 6)

[0034] 또한, Scanning electron microscopy (SEM)을 통해 입자의 형태와 크기를 관찰하였다. 도 2를 참고하면, SEM 이미지를 통해 육각형 (hexagonal)의 결정구조를 확인할 수 있었고, 만들어진 입자가 산소유량이 증가함에 따라 막대의 길이가 길어진 산화아연을 관찰할 수 있다. 산소유량을 5 L/분 으로 주입하여 제조한 산화아연은 평균 50 ~ 100 nm 입경과 1㎛이하의 길이를 가지고 있다.

[0035] **<실시예 3> 산화아연분말을 이용한 메틸렌 블루의 분해**

[0036] 합성한 ZnO 나노분말 0.3 g과 메틸렌블루 용액 20 ml를 가시광선 영역의 램프를 쪼여주어 가시광선 영역에서 분해하였고, 대조군으로 상용화된 산화아연 0.3 g (대정화금, http://www.daejungchem.co.kr/)과 메틸렌블루 용액 20 ml를 가시광선 영역에서 분해하였다.

[0037] 도 3을 참고하면, 상용화된 산화아연과 제조한 산화아연을 비교하였을 때 제조한 산화아연 분말의 광촉매적 활성이 좋은 것을 확인할 수 있다. 330분에서 상용화된 산화아연은 가시광선 영역에서 97%의 분해율을 보이는 반면 본 발명에 의해 제조된 산화아연은 가시광선 영역에서 98.7%의 분해율을 보임으로서 우수한 광촉매적 활성을

보임을 관찰하였다.

[0038] 또한, 도 4를 참고하면, 가시광선 영역 하에서 시간이 지남에 따라 제조된 산화아연에 의해 메틸렌블루용액이 분해되어 파란색이 점점 투명해지는 것을 확인 할 수 있었다.

산업이용 가능성

[0039] 상기에서 설명한 바와 같이 본 발명에 따라, 플라즈마 제트를 이용함으로써 손쉽고, 단시간 내에 대량으로 산화아연 나노막대를 생산할 수 있으며, 이러한 방법으로 제조된 산화아연 나노막대는 가시광선 영역에서 광촉매활성을 가짐으로써 환경오염물질의 광분해에 유용하게 활용가능하다.

도면의 간단한 설명

[0040] 도 1은 본 발명의 제조방법에 사용되는 장치를 도시화한 것으로서, 장치는 DC전원, 플라즈마 토치, 파우더 주입장치, 반응관 및 챔버 그리고 필터와 배기부로 구성된다.

[0041] 도 2는 산화아연 나노 막대의 주사 현미경 사진이다. 단, 위의 사진은 산소유량을 2L/분으로 주입하여 제조되고, 아래의 사진은 산소유량을 5 L/분으로 주입하여 제조된 것이다.

[0042] 도 3은 제조된 산화아연으로 가시광선 영역 하에서 메틸렌블루 분해율을 도시한 그래프이다.

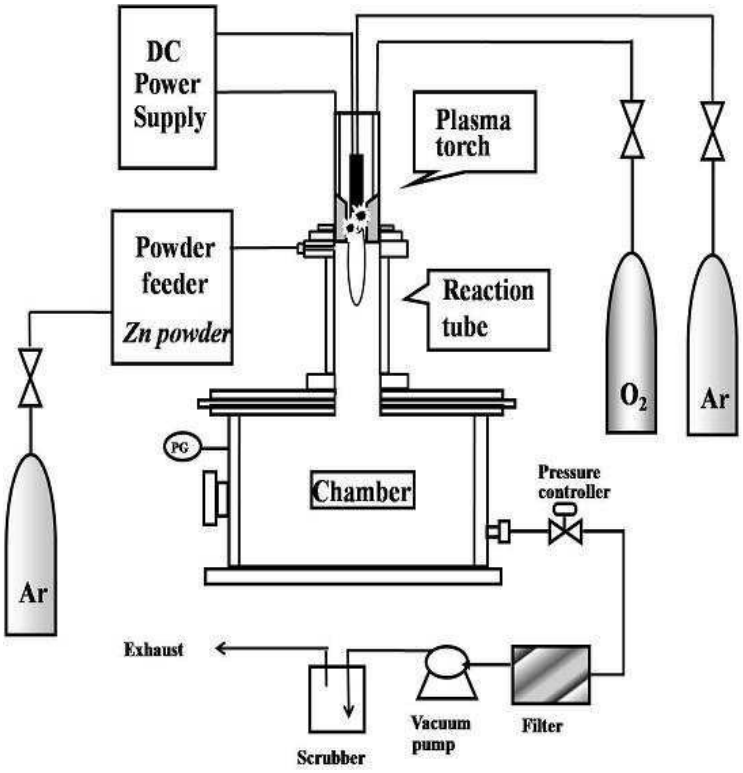
[0043] 도 4는 가시광선 영역 하에서 시간에 따라 메틸렌블루 용액이 제조된 산화아연에 의해 분해되는 과정을 보여주는 사진이다.

[0044] 도 5는 산소유량을 2, 3, 5 L/분으로 주입하여 제조된 산화아연 나노분말의 XRD 그래프이다.

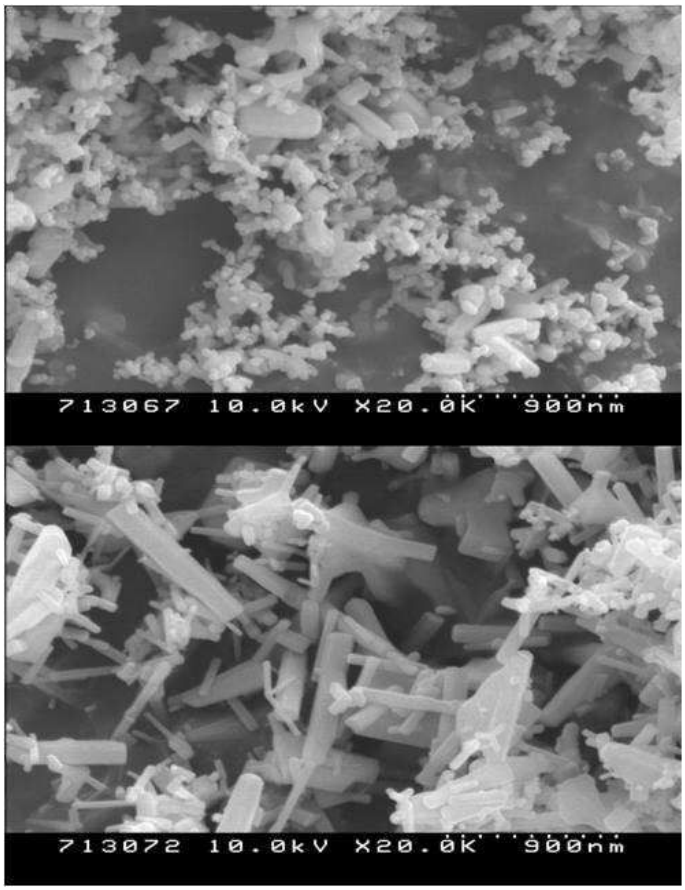
[0045] 도 6은 상용화된 산화아연과 산소유량을 5 L/분으로 주입하여 제조된 산화아연 분말의 UV-Vis 흡수스펙트럼을 나타낸 것이다.

도면

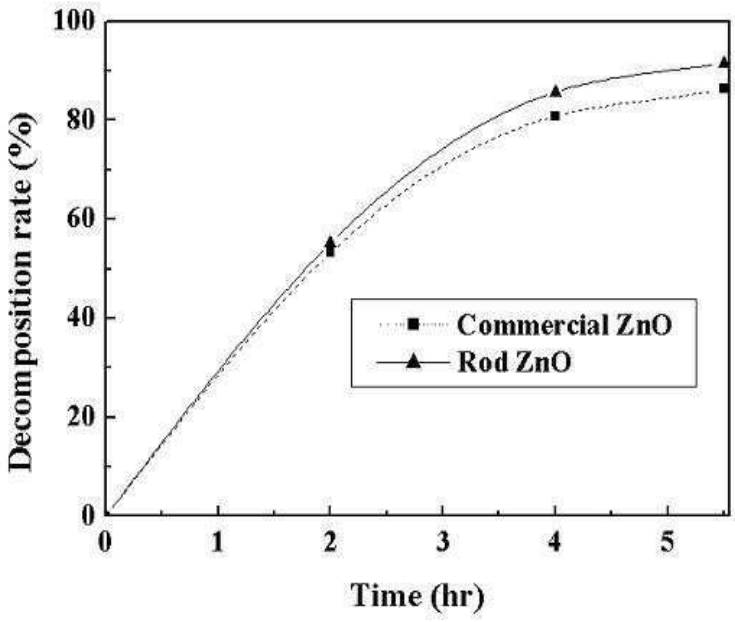
도면1



도면2


713067 10.0kV X20.0K 900nm
713072 10.0kV X20.0K 900nm

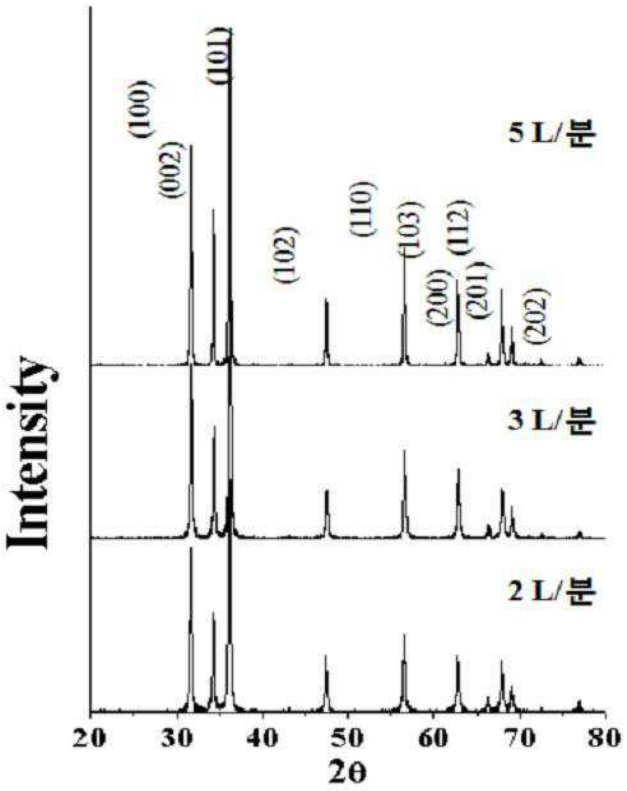
도면3


Decomposition rate (%)
Time (hr)
Commercial ZnO
Rod ZnO
0
20
40
60
80
100
0
1
2
3
4
5

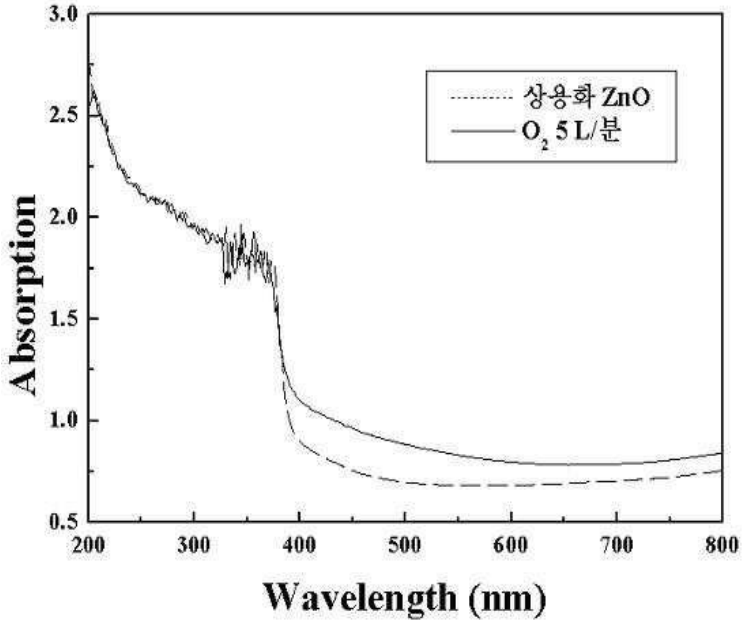
도면4


가시광선 영역
0 분
120 분
240분
330 분

도면5


Intensity
(100)
(002)
(101)
(102)
(110)
(103)
(200)
(112)
(201)
(202)
5 L/분
3 L/분
2 L/분
20
30
40
50
60
70
80
2θ

도면6


3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
Absorption
200
300
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)
상용화 ZnO
O2 5 L/분