



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0067206
(43) 공개일자 2017년06월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 9/02 (2006.01) B01J 23/06 (2006.01)
H01B 1/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01G 9/02 (2013.01)
B01J 23/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0173282
(22) 출원일자 2015년12월07일
심사청구일자 2016년12월22일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
유태경
서울특별시 구로구 신도림로 78 신도림3차동아아파트 309동 1703호(신도림동, 신도림3차동아아파트)
정지용
대구광역시 수성구 들안로73길 50-7 102동 2703호(수성동4가, 대림e편한세상아파트)
(74) 대리인
손민

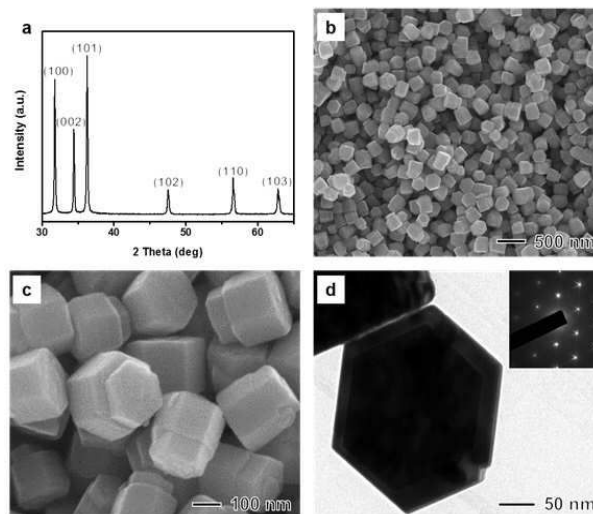
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 산화아연 나노입자의 제조방법 및 이에 따라 제조한 산화아연 나노입자

(57) 요약

본 발명은 수용액 중에서 아연 전구체를 알킬아민과 반응시키는 것을 특징으로 하는 산화아연 나노입자의 제조방법 및 이에 따라 제조한 산화아연 나노입자에 관한 것이다. 본 발명에 따르면 단순하고 안전하게 높은 생산효율로 우수한 광학적 특성, 촉매 활성 및 자기 특성을 갖는 산화아연 나노입자를 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01B 1/02 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014R1A5A1009799

부처명 기초연구사업

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 선도연구센터지원사업

연구과제명 결정 기능화 공정기술 센터

기 여 율 1/1

주관기관 경희대학교 산학협력단

연구기간 2014.05.01 ~ 2018.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

수용액 중에서 아연 전구체를 알킬아민과 반응시키는 것을 특징으로 하는 산화아연 나노입자의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 아연 전구체는 염화아연(ZnCl_2), 황산아연(ZnSO_4), 아연아세테이트($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$), 아연 사이트레이트($\text{Zn}_3[\text{O}_2\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2)\text{CH}_2\text{CO}_2]_2$), 질산아연($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$), 질산아연육수화물($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 및 아연아세테이트이수화물($\text{Zn}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합인 것인, 산화아연 나노입자의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 알킬아민은 탄소수 6 내지 20인 것인, 산화아연 나노입자의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

반응 온도는 50 내지 70℃ 인 것인, 산화아연 나노입자의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 수용액 중 아연 전구체에 대한 알킬아민의 중량비는 1:1.5 내지 1:3인 것인, 산화아연 나노입자의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 아연 전구체의 농도는 0.15 mM 내지 0.3 mM인 것인, 산화아연 나노입자의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 수용액의 pH는 9 이상인 것을 특징으로 하는, 산화아연 나노입자의 제조방법.

청구항 8

두 개의 육각형 나노막대가 계층적 구조를 갖는 산화아연 나노입자.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 나노입자는 가시광선을 흡수하는 것인, 산화아연 나노입자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 산화아연 나노입자의 제조방법 및 그로부터 제조된 산화아연 나노입자에 관한 것으로, 구체적으로 수용액 중에서 아연 전구체를 알킬아민과 반응시키는 것을 특징으로 하는 산화아연 나노입자의 제조방법 및 이에 따라 제조한 산화아연 나노입자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 압전 및 반도체 재료인 산화아연(ZnO)은 독특한 물리적 특성 및 잠재적인 응용성으로 인해 나노 과학 및 공학 분야의 많은 연구자들의 관심을 끌고 있다. 특히 ZnO 나노입자는 광범위한 생물학적 센싱, 레이블링, 유전자 전달, 약물 전달, 및 나노 의약 등과 같이 광범위한 생물학적 이용가능성을 갖는데, 이는 CdSe, InP, 및 TiO₂를 포함하는 다른 반도체 재료보다 생적합성이 강하기 때문이다.

[0003] 또한, ZnO 나노입자는 또한 실온에서 60 meV의 높은 엑시톤 결합 에너지와 함께 ~3.3 eV의 상대적으로 큰 직접 밴드 갭(direct band gap)을 갖고 있어, ZnO 나노입자에 대한 연구가 반도체를 비롯한 디스플레이, 정보 통신 산업, 광학소자 분야 전반에 걸쳐 활발히 진행되고 있다.

[0004] 이러한 응용에서 ZnO 나노입자의 실제적인 사용을 가능하게 하기 위해, 대규모 제조를 위한 경제적인 방법의 개발이 필수적이다. 세가지 중요한 특성, 즉 저렴한 시약, 단순한 합성 경로, 및 상당한 수율이 나노입자 합성의 경제적 효율성을 극대화하는데 요구된다.

[0005] 현재까지 열수법, 졸겔법, 물리화학 증착법, 화학 용액 증착법, 및 전기화학 증착법을 포함하는 ZnO 나노입자의 다양한 합성 방법이 보고되고 있다. 그러나, 이들 방법은 높은 반응 온도 및 압력, 추가적 열처리 및 독성 유기 용매의 반응 조건을 필요로 한다. 특히 유기용매를 사용하는 산화아연 나노입자 제조방법은 환경문제를 유발하고 대량생산에 적합하지 않았으며 수득률도 80% 수준으로 낮은 문제점이 있었다.

[0006] 최근, 몇몇 연구 그룹이 수상(aqueous phase)에서 ZnO 나노입자를 저온으로 합성한 것을 보고하고 있지만, 합성된 나노입자의 농도가 낮고 형태학적 조절이 어려워 개선의 여지가 있었다.

[0007] 또한, Zn(OH)₂ 수용액을 사용하여 ZnO 나노입자를 제조하는 방법이 개시되었으나, 500℃의 높은 반응 온도가 필요하고 2단계를 거쳐야 하므로 대량생산에 적합하지 않은 단점이 있었다.

[0008] 또한 종래 용액 상에서 폴리에틸렌이민을 환원제 및 안정제로 사용하는 경우, 폴리에틸렌이민은 분자량이 너무 커서 응용이 힘든 단점이 있었다.

[0009] 그러므로, 산업적 응용을 위해서, 순한 주변 반응 조건 하에서 높은 수율의 ZnO 나노입자를 생성하는 단순한 합성 방법이 필수적으로 요구된다.

[0010] 이에 본 발명자는 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여 예의 연구 노력한 결과, 알킬아민을 사용하는 경우, 알킬아민이 산화제이자 안정제의 역할을 하기 때문에 별도의 안정제 등을 사용할 필요가 없고, 물과 같이 취급이 용이한 용매를 사용하고 100℃ 이상의 고온처리를 하지 않더라도 우수한 특성의 금속 나노입자를 제조할 수 있어 제조공정을 획기적으로 단순화할 수 있으며, 작업환경 또한 개선할 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 단순하고 안전하며 높은 생산효율을 갖는 산화아연 나노입자 제조방법을 제공하는데 있다.

[0012] 본 발명의 또 다른 목적은 우수한 광학적 특성, 촉매 활성 및 자기 특성을 갖는 산화아연 나노입자를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 제1양태는 수용액 중에서 아연 전구체를 알킬아민과 반응시키는 것을 특징으로 하는 산화아연 나노입자의 제조방법을 제공한다.

[0014] 또한, 본 발명의 제2양태는 두 개의 육각형 나노막대가 계층적 구조를 갖는 것인 산화아연 나노입자를

제공한다.

- [0015] 본 발명의 산화아연 나노입자의 제조방법은 수용액 상에서 실시할 수 있다. 즉 물을 주 용매로 사용할 수 있다. 기존의 제조방법은 유기용매와 같은 인체에 유해하거나 환경오염문제를 수반하는 용매를 사용하는 경우가 대부분인데, 본 발명에 따르면 이러한 문제를 획기적으로 개선할 수 있다. 또한 이에 따라 별도의 폐수처리 설비, 대기정화 설비 등이 필요하지 않다는 장점도 있다. 이는 산업상 매우 큰 장점이 될 수 있을 뿐만 아니라 환경적으로도 매우 유익한 것이다.
- [0016] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 아연 전구체로 염화아연(ZnCl_2), 황산아연(ZnSO_4), 아연아세테이트($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$), 아연 사이트레이트($\text{Zn}_3[\text{O}_2\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2)\text{CH}_2\text{CO}_2]_2$), 질산아연($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$), 질산아연육수화물($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 및 아연아세테이트이수화물($\text{Zn}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0017] 상기 알킬아민은 탄소수 6 내지 20인 것일 수 있으며, 바람직하게는 헥실아민, 헵틸아민, 옥틸아민, 올레일아민 등을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0018] 본 발명은 알킬아민을 산화제 및 안정제로 사용하여 수용액 중에서 산화아연 나노입자를 제조하는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 본 발명에서 알킬아민은 산화제로서 pH를 조절하여 산화아연(ZnO)이 형성될 수 있도록 반응 속도를 조절하는 역할을 한다.
- [0020] pH는 나노입자 제조에 영향을 미칠 수 있다. 본 발명에 따르면 pH 9 이상의 염기조건 하에서 반응시키는 것이 균일한 크기 및 분산도(콜로이드 용액상 안정도)의 측면에서 바람직하다. 보다 바람직한 pH는 10 내지 10.5 이며, 이 경우 약 250 nm 크기를 가진 나노입자를 제조할 수 있다.
- [0021] 또한, 본 발명에서 알킬아민은 형성된 산화아연이 나노사이즈를 유지하게 하도록 하는 안정제 역할을 한다.
- [0022] 산화아연 나노입자의 합성에서, 형태학적 조절이 특히 중요한데, 이는 물리적 및 화학적 특성, 예컨대 광학적 특성, 촉매 활성 및 자기 특성이 형태에 크게 의존하기 때문이다. 현재까지 구형, 막대형, 선형, 판형, 벨트형, 콘형, 스프링형, 링형 및 케이지형을 포함하는 다양한 형태를 갖는 ZnO 나노입자의 합성이 보고되어 왔다.
- [0023] 본 발명에 따라 제조된 산화아연 나노입자는 다른 크기의 두 개의 잘 규정된 육각형 나노막대로 이루어진 계층적 구조를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0024] 전기화학적 및 열수적 방법을 이용하는 계층적 산화아연 나노구조의 합성에 관한 몇몇 보고가 있어왔지만, 수소에서 계층적 산화아연 나노구조를 합성하는 것은 본 연구가 처음이다.
- [0025] 본 발명자들은 수상에서 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 과 옥틸아민을 반응시켜 단일 결정 ZnO 나노입자를 제조하였다. 투과 전자 현미경(TEM) 및 전자 회절 패턴(ED) 결과, 상기 ZnO 나노입자는 단일 결정성인 것으로 확인되었다.
- [0026] 또한, 본 발명자들은 산화아연 나노입자의 성장 양상에 대한 연구에서, 크기 약 600 nm의 응집체가 가로세로 약 250 nm의 크기를 갖는 단일 결정 육각형 나노막대형 산화아연 나노입자가 되는 것을 확인하였다.
- [0027] 본 발명의 산화아연 나노입자의 제조방법은 일 실시형태에서 하기 반응식 1에 의할 수 있다.
- [0028] 하기 반응식 1에서, 알킬아민은 하기 반응에서 반응 용액의 pH를 증가시키는 약염기로서 작용하여, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 과 수산화이온이 반응하여 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 이 생성되고, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 의 졸-겔 반응 결과 산화아연(ZnO)이 생성된다.
- [0029] [반응식 1]
- [0030] $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{NO}_3^-$
- [0031] $\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$
- [0032] 상기 반응은 원 스텝(one-step)으로 진행됨으로써 90%이상의 수득률을 나타낸다. 종래의 수용액 상에서 산화아연 나노입자를 제조하는 방법은 수용액상에서 응집체 제조 후 고온에서 열처리를 하는 투 스텝(two-step)으로 진행되어 수득률이 80%이하로 낮은 문제점이 있었다.

- [0033] 상기 반응에 의해 반응 용액의 pH는 감소하는데, 본 발명자들은 합성 중에 반응의 pH 값을 모니터링하여 이 사실을 확인했다(도 2a).
- [0034] 알킬아민 대신 NaOH를 반응용액에서 pH를 증가시키기 위해 사용하였을 때, XRD 분석 결과 $Zn(OH)_2$ 의 일부에서 산화아연(ZnO) 결정 구조가 생성되는 것을 확인하였다(도 2b 참조). 즉, 알킬아민도 NaOH와 같이 반응용액의 pH를 증가시키는 역할을 할 수 있다.
- [0035] 본 발명의 산화아연 나노입자의 제조방법은 지향 부착(oriented attachment) 메커니즘에 기초하여 작은 산화아연 나노입자가 육각형 나노막대로 자기조립되는 과정인 것을 특징으로 한다.
- [0036] 산화아연 나노입자의 제조방법에 있어서 반응 온도 및 $Zn(NO_3)_2$ 농도에 따라서, 산화아연 나노입자의 크기, 형태, 및 응집의 정도가 달라질 수 있다.
- [0037] 즉, 나노입자의 자기조립은 높은 반응 온도에서 증가할 수 있다.
- [0038] 반응온도가 낮을 경우 생성되는 나노입자의 크기가 균일하지 못하고 제조 효율이 떨어질 수 있으며, 온도가 높아질수록 대체로 크기가 균일해지며 반응속도가 빨라지지만 특정 온도 이상에서는 개선정도에 큰 차이가 없다. 이러한 점을 고려하여 반응 온도는 50 내지 70℃ 인 것이 바람직하나, 100℃ 미만이기만 하면 반드시 이에 제한되지 않는다.
- [0039] 또한, 산화아연 나노입자의 크기는 다른 조건을 유지하면서 아연 전구체의 양을 변화시킴으로써 조절될 수 있다.
- [0040] 아연 전구체의 농도는 0.15 내지 0.3 mM인 것이 바람직하다.
- [0041] 농도가 0.3 mM를 초과할 경우 마이크로 크기의 나노입자가 제조되고, 농도가 0.15mM 미만인 경우 나노입자 크기의 불균일성이 증대 할 수 있다.
- [0042] 본 발명의 제조방법에서 수용액 중 아연 전구체에 대한 알킬아민의 중량비는 1:1.5 내지 1:3인 것이 바람직하다. 1:3를 초과할 경우 알킬아민의 양이 과다하여 나노입자의 형태가 불규칙해질 수 있으며, 1:1.5 미만인 경우 알킬아민에 의한 안정화효과가 미약하여 나노입자의 성장이 더딜 수가 있다.
- [0043] 본 발명의 산화아연 나노입자는 다른 크기의 두 개의 육각형 나노막대가 계층적 구조를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0044] 본 발명자들은 상기 산화아연 나노입자를 "산화아연 나노볼트(nanoblot)"라 부르기로 하였다.
- [0045] 본 발명의 산화아연 나노입자는 다른 크기의 육각형 나노막대의 계층적 구조를 가짐으로써, 우수한 광학적 특성 및 촉매 활성을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 촉매 반응시에 반응성이 좋은 모서리 부분의 비율이 늘어나고 광학적으로 가시광선 영역, 구체적으로 370 nm 내지 600 nm 영역의 가시광선 흡수가 가능하다.
- [0046] 본 발명의 산화아연 나노입자 제조방법은 TiO_2 , CeO_2 등의 다른 산화금속 나노입자의 대규모 합성까지 확장될 수 있을 것으로 기대된다.

발명의 효과

- [0047] 본 발명에 따르면 단순하고 안전하게 높은 생산효율로 산화아연 나노입자를 제조할 수 있다.
- [0048] 본 발명에 따르면 우수한 광학적 특성, 촉매 활성 및 자기 특성을 갖는 산화아연 나노입자를 제조하여, 반도체를 비롯한 디스플레이, 정보 통신 산업, 광학소자 분야 전반에 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0049] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따라 $Zn(NO_3)_2$ 및 옥틸아민을 함유하는 수성 용액을 60℃에서 2시간 동안 가열하여 합성한 ZnO 나노입자의 (a) XRD 패턴이고, (b) 및 (c)는 SEM 이미지이며, (d)는 TEM 이미지 및 ED 패턴이다.
- 도 2는 (a) 본 발명의 일 실시예에 따라 다른 반응 시간 동안 60℃에서 가열한 후에 $Zn(NO_3)_2$ 및 옥틸아민을 함유하는 수성 용액으로부터 기록한 pH 값이고, (b) $Zn(NO_3)_2$ 및 NaOH를 함유하는 수성 용액을 가열하여 합성한 샘플의 XRD 패턴이다.

도 3은 본 발명에 따라 합성한 ZnO 나노볼트의 형태적 진화를 보여주는 SEM 이미지로서, 각각 반응 시간이 (a) 45 분, (b) 120 분, (c) 121 분, 및 (d) 125 분이였다.

도 4는 (a) 반응 시간이 121 분인 것을 제외하고는, 도 1과 동일한 조건 하에 제조한 샘플의 SEM 이미지이고, (b) 도 4a에 도시된 큰 다공성 입자 및 옥틸아민을 함유하는 수성 용액을 60℃에서 2시간 동안 가열하여 제조한 샘플의 SEM 이미지이고, (c) 도 4a에 도시된 큰 다공성 입자를 함유하는 수성 용액을 60℃에서 2시간 동안 가열하여 제조한 샘플의 SEM 이미지이고, (d) 도 4a에 도시된 큰 다공성 입자 및 NaOH를 함유하는 수성 용액을 60℃에서 2시간 동안 가열하여 합성한 샘플의 SEM 이미지이다.

도 5는 (a) 0.4 g 및 (b) 0.5 g의 다양한 중량의 $Zn(NO_3)_2$ 를 사용한 것을 제외하고는 도 1과 동일한 조건 하에 제조한 ZnO 나노볼트의 SEM 이미지이다.

도 6은 (a) 70℃ 및 (d) 50℃의 다양한 온도에서 합성을 수행한 것을 제외하고는 도 1과 동일한 조건 하에 제조한 ZnO 나노볼트의 SEM 이미지이다.

도 7은 도 1에 도시된 ZnO 나노볼트의 (a) UV-vis 스펙트럼 및 (b) 광발광 스펙트럼(PL spectra)이다.

도 8은 도 1에 도시된 옥틸아민 안정화된 ZnO 나노볼트의 TGA 서모그램(thermogram)이다.

도 9는 0.2 g의 $Zn(NO_3)_2$ 의 존재 하에 합성한 것을 제외하고는 도 1과 동일한 조건 하에 제조한 샘플의 SEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0050] 이하, 하기 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 하기 실시예 및 실험예 만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0051] <실시예 1>

[0052] 0.297 g의 $Zn(NO_3)_2$ 및 0.8 g의 옥틸아민을 10 mL의 탈이온수에 용해시킨 후 60℃까지 천천히 가열시키고 동일 온도에서 2 시간 동안 자기교반하며 숙성시켰다. 아세톤(35 mL)을 첨가하여 나노입자를 침전시킨 후 원심분리하여 회수하여 ZnO 나노입자를 얻었다. 옥틸아민, $Zn(NO_3)_2$ (≥99%), 및 수산화나트륨 (NaOH, ≥98%)은 Aldrich사로부터 구입하여 추가적 정제없이 사용하였다. 물은 이온 교환을 사용하여 정제한 탈이온수를 사용하였다.

[0053] <실시예 2>

[0054] 0.4 g의 $Zn(NO_3)_2$ 를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에 기재된 방법과 동일하게 ZnO 나노입자를 얻었다. 도 5a에서 보는 바와 같이, 500 nm의 평균 크기를 갖는 ZnO 나노입자가 합성되었다.

[0055] <실시예 3>

[0056] 0.5 g의 $Zn(NO_3)_2$ 를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에 기재된 방법과 동일하게 ZnO 나노입자를 얻었다. 도 5b에서 보는 바와 같이, ZnO 나노입자의 합체에 의해 형성되는 큰 계층적 구조가 관찰되었다.

[0057] <실시예 4>

[0058] 70℃의 온도에서 합성을 수행한 것을 제외하고는 실시예 1에 기재된 방법과 동일하게 ZnO 나노입자를 얻었다.

[0059] <실시예 5>

[0060] 50℃의 온도에서 합성을 수행한 것을 제외하고는 실시예 1에 기재된 방법과 동일하게 ZnO 나노입자를 얻었다.

[0061] <비교예 1>

[0062] 0.2 g의 $Zn(NO_3)_2$ 를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에 기재된 방법과 동일하게 ZnO 나노입자를 얻었다.

[0063] 하기 표 1은 실시예 1 내지 5, 및 비교예 1의 공정 조건 및 수득률을 나타낸 것이다.

표 1

	Zn(NO ₃) ₂	옥틸아민	탈이온수	유기용매	온도	가열시간	수득률
실시예1	0.297 g	0.8 g	10mL	-	60℃	120분	91.68%
실시예2	0.4 g	0.8 g	10mL	-	60℃	120분	-
실시예3	0.5 g	0.8 g	10mL	-	60℃	120분	-
실시예4	0.297 g	0.8 g	10mL	-	70℃	120분	-
실시예5	0.297 g	0.8 g	10mL	-	50℃	120분	-
비교예1	0.2 g	0.8 g	10mL	-	60℃	120분	84.2%

상기 표 1에서 보는 바와 같이 실시예 1의 ZnO 나노입자는 91.68%의 높은 수득률을 나타냈으나, 비교예 1의 ZnO 나노입자는 84.2%의 낮은 수득률을 나타냈다.

상기 실시예 1의 ZnO 나노입자에 대하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

<실험예 1> TEM 및 SEM 분석

200 kV에서 운전한 JEM-2100F 현미경을 사용하여 TEM 및 고해상도 TEM (HRTEM) 이미지를 얻었다. LEO SUPRA 55 현미경을 사용하여 주사 전자 현미경(SEM) 이미지를 얻었다.

도 1b는 상기 ZnO 나노입자의 특징적인 SEM 이미지로서, 볼트 형태의 ZnO 나노입자가 수상에서 성공적으로 합성되었음을 알 수 있다.

또한 도 1c는 상기 ZnO 나노입자의 고해상도 SEM 이미지로서, 실시예 1의 ZnO 나노입자는 다른 크기의 두 개의 잘 규정된 육각형 나노막대로 이루어진 계층적 구조를 가짐을 명백히 보여준다.

도 1c를 참조하면, 1차 육각형 나노막대의 직경 및 길이는 각각 250 및 170 nm이고, 2차 육각형 나노막대의 직경 및 길이는 각각 230 및 180 nm이다. 2차 나노막대의 상부 또는 1차 나노막대의 하부에서 3차 육각형 나노막대의 존재가 관찰되지는 않았다.

도 1d는 ZnO 나노입자의 상부면의 TEM 이미지 및 부합하는 전자 회절 패턴(electric diffraction, ED)(삽도)로서, 본 발명의 ZnO 나노입자는 다른 크기의 두 개의 잘 규정된 육각형 나노막대로 이루어진 계층적 구조를 가짐을 보여준다. ED 패턴은 6배 회전 대칭(six-fold rotational symmetry)의 스팟(spot)으로 이루어지며, 생성물이 hexagonal-wurzite 결정구조를 갖는 단일 결정이고, ZnO 상부면 및 하부면이 (111) 면으로 둘러 쌓여 있음을 알 수 있다.

상기 ZnO 나노입자의 투과 전자 현미경(TEM) 및 전자 회절 패턴(ED) 분석에 의해 본 발명에 따라 제조한 ZnO 나노입자는 단일 결정성임이 밝혀졌다.

<실험예 2> XRD 패턴 분석

35 kV 및 35 mA에서 Rigaku D-MAX/A 회절분석기를 사용하여 상기 생성물의 분말 X-선 회절 (XRD) 패턴을 얻었다.

분말 XRD 패턴은 31.8°, 34.5°, 36.3°, 및 47.6°에서의 회절 피크의 존재를 보여주는데, 각각 육각형 ZnO의 (100), (002), (101), 및 (102) 면으로 할당될 수 있다(도 1a, *P63mc*, *a* = 3.253 Å, Joint Committee on Powder Diffraction Standards [JCPDS] file no. 80-0074). 상기 도 1a에서 불순한 결정상에 해당하는 어떤 회절 피크도 관찰되지 않았다.

<실험예 3> UV-vis 스펙트럼 분석

250800 nm 범위에서 Jasco UV-vis 분광기를 사용하여 상기 생성물의 UV-vis 스펙트럼을 기록하였다. 그 결과로도 도 7a에 나타났다.

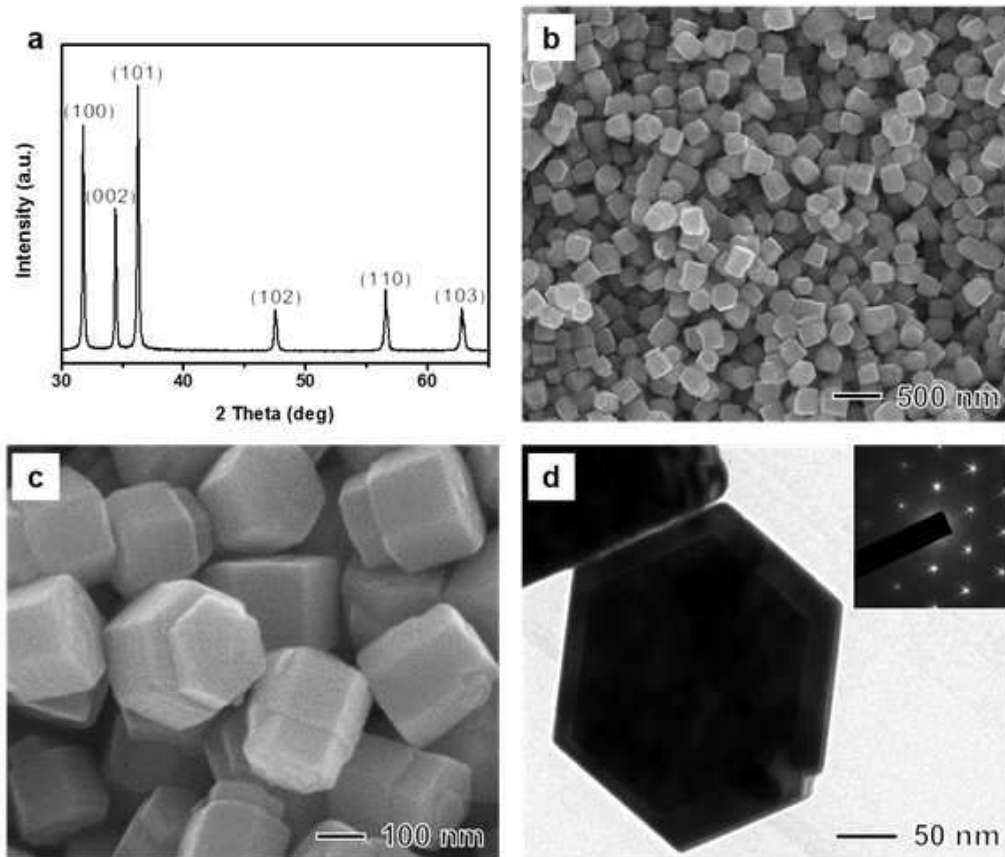
도 7a는 산화아연 나노입자의 수성 현탁액으로부터 기록된 UV-vis 흡수 스펙트럼을 보여준다. 400 nm에서의 강한 흡수 피크가 관찰되었다. ZnO 나노입자의 실온 광발광 스펙트럼이 도 7b에 도시된다. 약 469 nm에서 넓은 청색 밴드 방출의 존재는 단일 이온화된 산소 결핍 및 다른 결함에 기인할 수 있음을 알려준다.

<실험예 4> TGA 및 형광 스펙트럼 분석

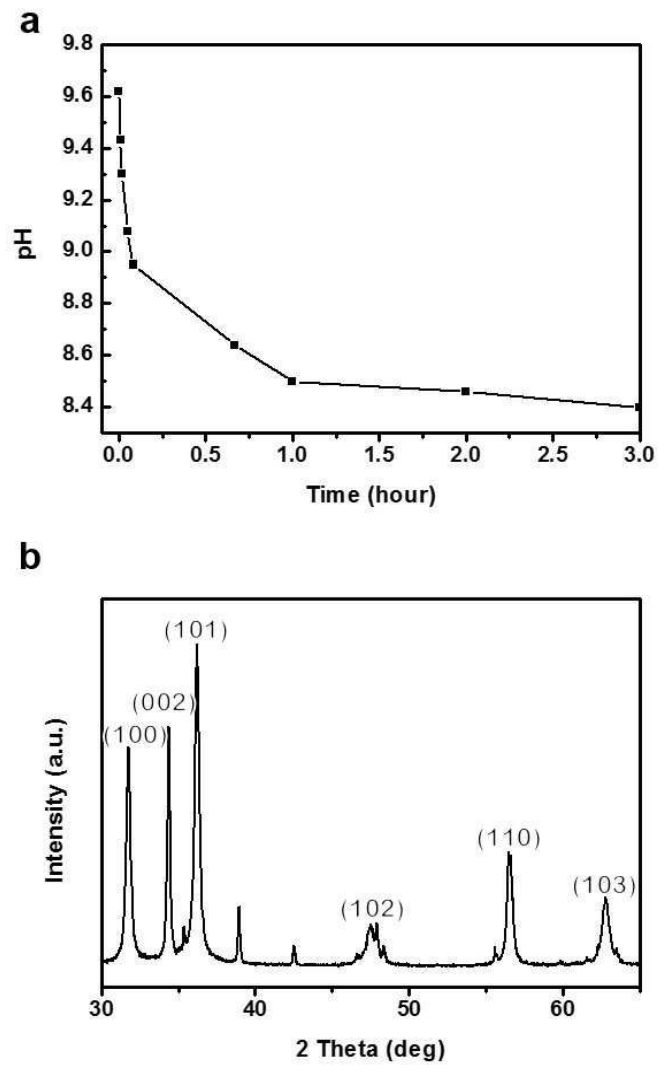
- [0081] 20℃/min의 가열속도에서 질소 분위기에서 TGA를 사용하여 실시예 1의 ZnO 나노입자의 수율을 산출하였다. 이를 위해 TGA Q5000 IR 열분석기를 사용하였다.
- [0082] 도 8에서 보는 바와 같이, 본 발명에 따라 옥틸아민 안정화된 ZnO 나노입자는 410℃ 정도로 높은 온도에서 약 1.1 %의 중량 감소를 나타냈다. TGA 데이터를 사용한 계산에 기초하여, 실시예 1의 ZnO 나노입자의 퍼센트 수율은 91%보다 큰 것임을 확인하였다.
- [0083] 또한, QM-4-2005SE (PTI, USA)을 사용하여 형광 스펙트럼을 얻었다.
- [0084] <실험예 5> 산화아연 나노입자의 성장 양상 분석
- [0085] 본 발명의 산화아연 나노입자의 성장 양상을 이해하기 위해, 반응 용액의 일부를 다양한 반응 단계에서 취하여 SEM 분석을 이용하여 분석하였다.
- [0086] 도 3은 45, 120, 121 및 125 분에서 샘플링한 산화아연 나노입자의 SEM 이미지이다. 반응 초기 단계에서($t = 45$ min), 약 40 nm의 크기를 갖는 다량의 작은 나노입자가 관찰되었다(도 3a 참조). $t = 120$ 분에서 취한 샘플에서, 작은 나노입자는 모이기 시작하여 600 nm보다 큰 크기를 갖는 응집체를 생성하였다(도 3b 참조). $t = 121$ 분에서, 상기 응집체는 450 nm 보다 큰 크기의 계층적 육각 막대형 다공성 입자를 형성하였다(도 3c 참조). $t = 125$ 분에, 상기 입자의 표면은 평활해지고 밀집되어, 단일 결정 육각형 나노막대형 산화아연 나노입자가 형성되었음을 알 수 있다(도 3d 참조).
- [0087] 또한, 본 발명의 산화입자 제조방법은 지향 부착(oriented-attachment)에 의해 육각형 나노막대형 산화아연 나노입자를 제조할 수 있다.
- [0088] 121 분의 반응시간에서 반응을 멈추고, 아세톤을 사용하여 생성물을 세척하여 잔류 시약을 제거하여 약 450 nm의 크기를 갖는 계층적 육각형 막대형 다공성 입자를 얻었다(도 4a 참조).
- [0089] 상기 다공성 입자 및 옥틸아민을 함유하는 수성 용액을 60℃에서 2시간 동안 가열했을 때, 입자 크기는 작은 정도로 감소하였고, 나노입자의 에지(edge)가 날카로워졌음을 확인하였다(도 4b참조).
- [0090] 그러나, 본 발명자들은 큰 다공성 입자를 수상에서만 숙성시켰을때(도 4c), 그리고 pH를 증가시키기 위해 NaOH를 사용하는 수성 염기 용액에서 숙성시켰을 때(도 4d 참조), 산화아연 나노입자에서 어떤 크기 변화나 어떤 형태 변화를 관찰하지 못했다. 따라서, 옥틸아민이 ZnO 나노입자의 지향 부착의 필수적 구성요소임을 알 수 있다.
- [0091] <실험예 6> 반응온도의 영향 분석
- [0092] 50℃의 반응 온도에서 산화아연 나노입자의 합성을 수행하였을때, 작은 ZnO 나노입자가 생성되었다.
- [0093] 70℃의 반응 온도에서 수행되었을때, 더 큰 산화아연 나노입자(> 750 nm 크기)가 합성되었다(도 6a 참조). 이는 ZnO 나노입자의 조절된 성장에 반응 온도가 중요함을 입증하는 것이다.
- [0094] <실험예 7> 아연전구체의 농도의 영향 분석
- [0095] 본 발명의 일 실시예에서, 본 발명의 실시예 1의 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 의 양을 0.4 g까지 증가시킬때, 500 nm의 평균 크기를 갖는 더 큰 ZnO 나노입자가 합성되었다(도 5a 참조).
- [0096] 다르게, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 의 양을 0.5 g까지 증가시켰을때, ZnO 나노입자의 합체에 의해 형성되는 큰 계층적 구조가 관찰되었다(도 5b 참조).
- [0097] 반면, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 의 양을 0.2 g으로 감소시켰을때, 650 nm 보다 큰 크기의 불규칙한 형태의 응집체가 생성되었다(도 9 참조).
- [0098] 도 1c를 참조하면, 1차 육각형 나노막대의 직경 및 길이는 각각 250 및 170 nm이고, 2차 육각형 나노막대의 직경 및 길이는 각각 230 및 180 nm로서, 본 발명의 산화아연 나노입자는 다른 크기의 육각형 나노막대로 이루어진 계층적 구조를 가지는 것을 확인할 수 있다.

도면

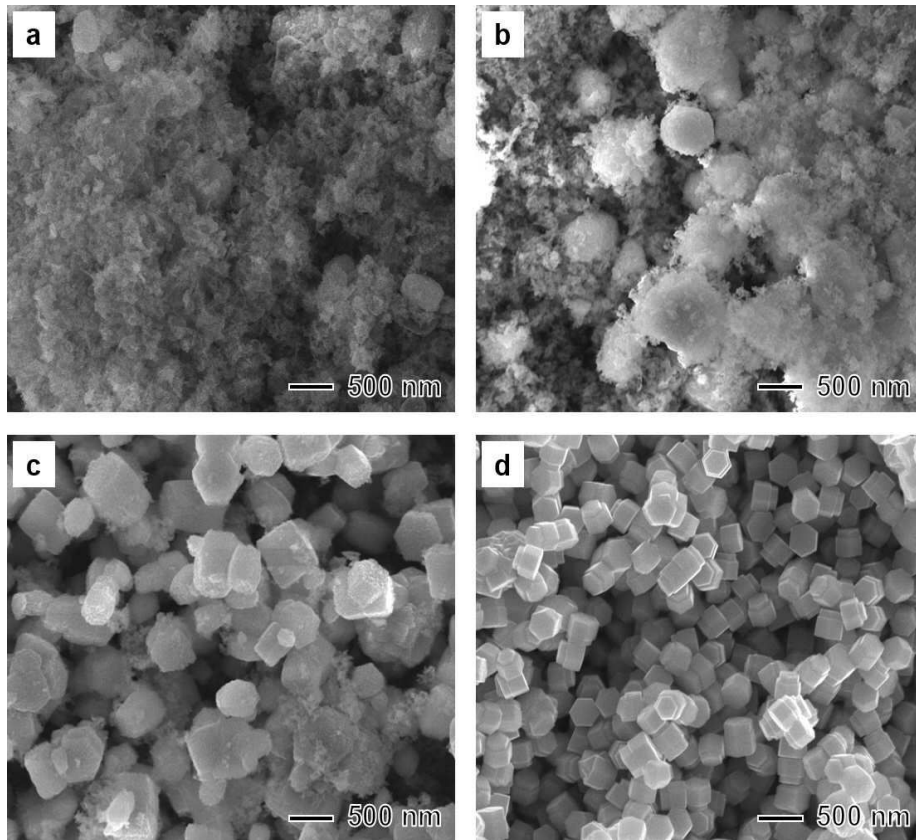
도면1



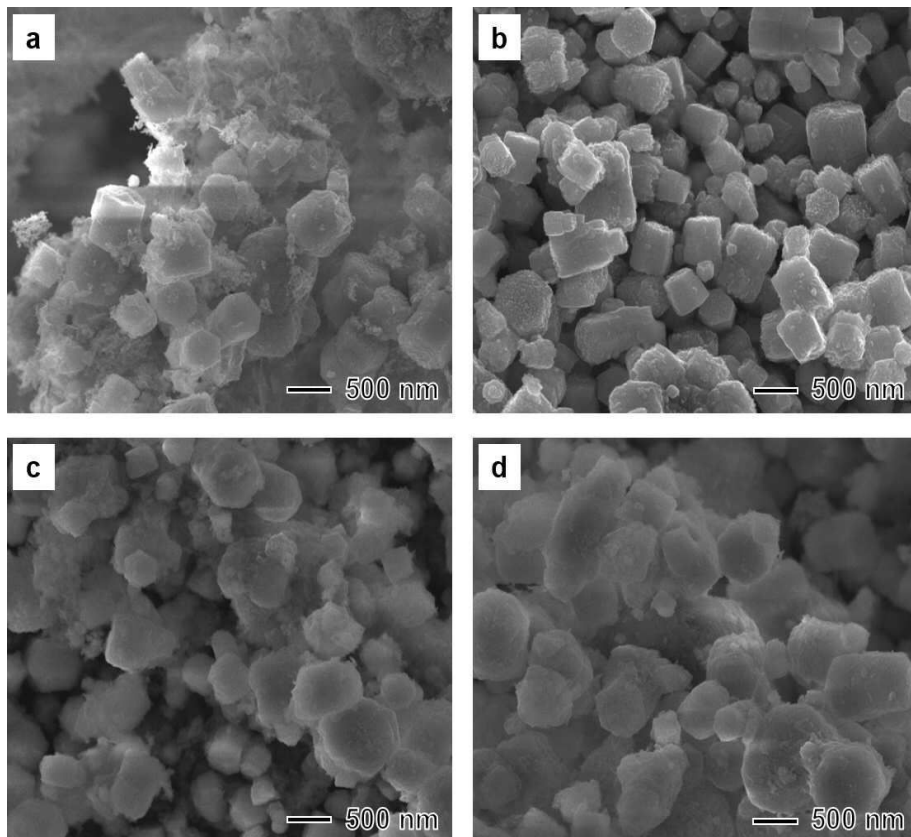
도면2



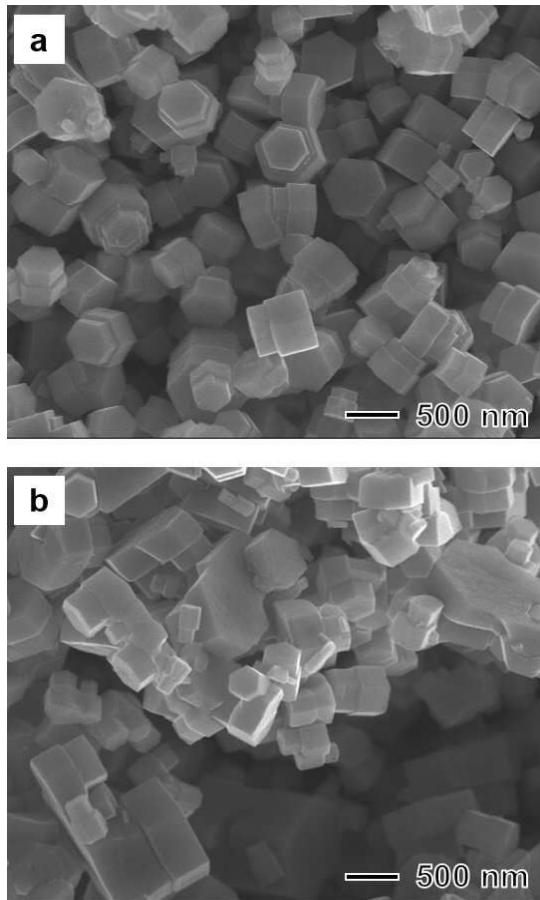
도면3



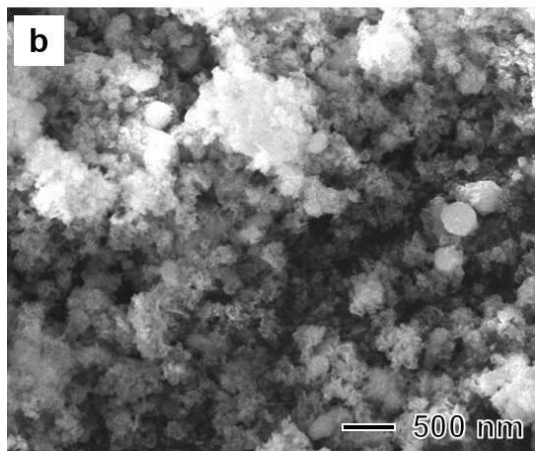
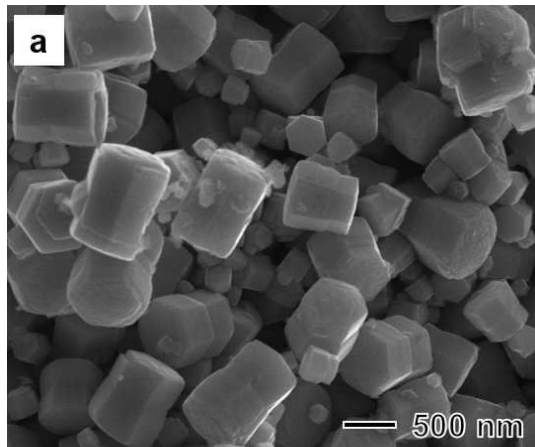
도면4



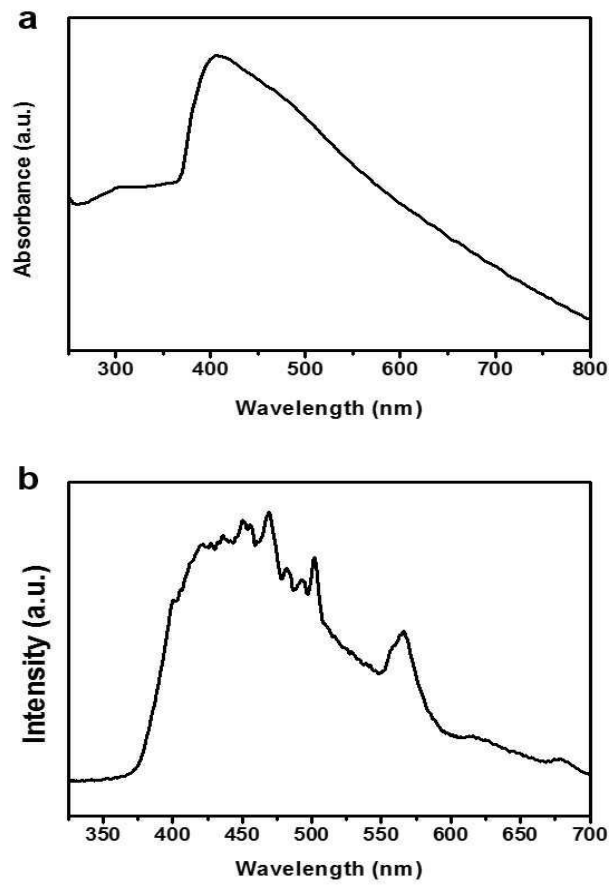
도면5



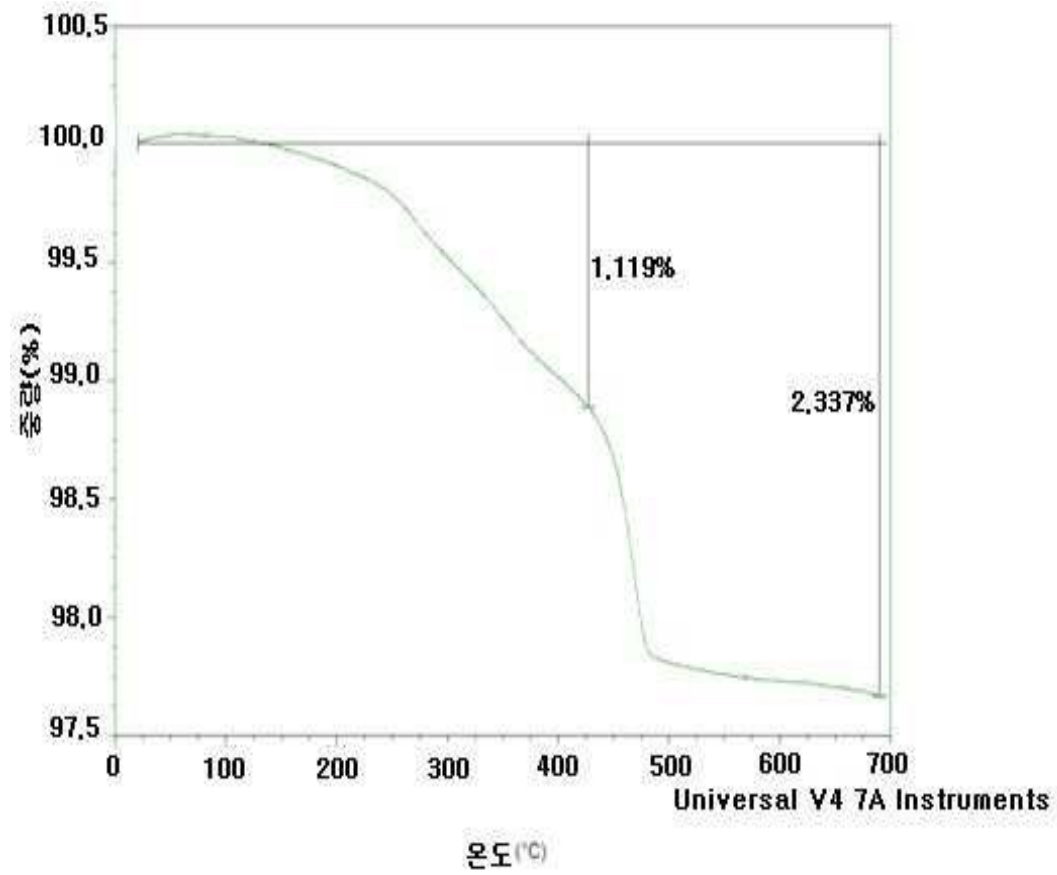
도면6



도면7



도면8



도면9

