

용액 연소법에 의한 광촉매용 나노크기의 ZnO 분말의 제조 및 특성

이강렬 · 김흥희* · 박 성[†]
명지대학교 무기재료공학과
*한국원자력연구소 원적재료동적순상평가
(2001년 6월 14일 접수; 2001년 7월 9일 승인)

Preparation and Characteristics of Nanometer-sized ZnO Powder by Solution Combustion Process for Photocatalyst Applications

Kang Ryeol Lee, Whung Whoe Kim* and Sung Park[†]

Department of Inorganic Materials Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

*Nuclear Materials Development Team, KAERI, Taejeon 305-600, Korea

(Received June 14, 2001; Accepted July 9, 2001)

초 록

광촉매용 ZnO 나노크기의 분말은 시작원료와 연료의 종류에 따라 용액연소법에 의해 제조되었다. 결정상은 XRD로부터 확인할 수 있었으며 분말의 하소온도는 TG 분석으로부터 결정되었다. 분말의 비표면적은 BET 법에 의해 측정되었으며 평균입자크기와 형태를 SEM과 TEM으로부터 조사하였다. 또한 분말의 순도를 조사하기 위해 적외선 흡수스펙트럼을 측정하였으며 광촉매 효율로서 은이 첨가된 사진현상액을 이용하여 은의 수거율을 측정하였다. 용액연소법으로 제조한 경우 시작원료와 연료에 관계없이 단상의 ZnO 분말을 쉽게 얻을 수 있었다. 그러나 합성된 ZnO 분말의 입자크기와 형태는 연료의 종류에 따라 서로 다르게 보였다. 특히, 연료로 glycine을 사용한 경우, ZnO 분말의 입자 형태는 균일한 나노 크기의 구형이었으나 carbohydrazide을 사용한 경우에는 판상과 같은 형태를 보였다. 이러한 결과를 기초로하여 시작원료와 연료로 Zn(OH)₂와 glycine을 사용하여 합성된 ZnO 분말이 우수한 분말 특성을 보였으며 75 nm의 입자크기와 94 m²/g의 비표면적을 보였다. 또한 사진 현상액에 존재하는 은이 3분 이내에 완전히 제거되는 우수한 광촉매 성질을 보였다.

ABSTRACT

The nanometer-sized ZnO powders for photocatalyst applications were prepared by solution combustion method in various of starting materials and fuels. Crystal phases were identified using X-Ray Diffractometer (XRD) and the calcination temperature of synthesized powders was decided from thermogravimetric analysis (TGA). The specific area values of powders was measured by Brunauer Emmett Teller (BET) method and average particle size and shape were investigated by Scanning Electron Microscope (SEM) and Transmission Electron Microscope (TEM). Also the purity of powder was measured by Fourier Transform Infrared Ray (FT-IR) and it was measured to Ag recovery rate using wasted film developer in the photocatalytic efficiency. It was easy to obtain ZnO single phase powder prepared by solution combustion method regardless of starting materials and fuels. However the particle size and shape of ZnO synthesized powder showed different behaviors by all kind of fuels. Especially, using glycine as fuel, the particle shape of ZnO powder was like sphere with uniform nanosize. On the other hand, using carbohydrazide, that showed plate-like shape. On the basis of the results, the ZnO synthesized powder using Zn(OH)₂ and glycine as starting materials and fuel showed good powder characteristics, average grain size of 75 nm and the specific surface area of 94 m²/g. Also it showed excellent photocatalytic properties that Ag in wasted film developer was removed perfectly within 3 min.

Key words : Nanometer-sized ZnO, Photocatalyst, Solution combustion process, Glycine, Carbohydrazide

1. 서 론

광촉매 반응에 대한 연구는 촉매 화학의 분야에 있어서도 비교적 그 역사가 짧은 분야로 표면과 분자간의 상호작용에 기인하며 이러한 상호작용은 분자와 촉매간의 전자의 주고

받음이 수반되는 경우가 많다. 따라서 전자 농도의 조절이 용이한 반도체가 표면의 촉매반응 연구에 많이 이용되고 있다.^{1,2)} 초기 광촉매 연구는 주로 태양에너지의 전환·저장에 관련된 일들이 주종을 이루었으나 최근에는 환경에 문제가 되는 폐수, 폐기물 또는 공기의 정화 등에 광촉매의 응용이 주 연구 영역이 될 정도로 활발하다.^{3,4)} 이러한 광촉매로는 여러 가지 반도체 물질들이 이용되고 있는데 이러한

[†]Corresponding author : spark@mju.ac.kr

물질들이 실제로 광촉매 반응에 사용되기 위해서 갖추어야 할 조건은 광학적 활성도가 커야하고 광학적으로 안정하여야 하며 가시광선이나 자외선 영역의 빛을 이용할 수 있어야 하고 또한 저가여야 한다는 것이다.^{2,5)}

광촉매 재료로는 클로로필로 대표되는 금속 착체와 반도체로 구분할 수 있는데, 그 중 반도체 광촉매에서도 산화물 반도체는 광여기에 의해 생성하는 에너지 밴드갭이 크고 취급이 쉽기 때문에 활발한 연구의 대상이 되고 있다. 이러한 산화물 반도체 중 ZnO는 wurtzite 구조를 지니는 금속 excess형 n-type 반도체 산화물로서 고부산업에서의 가교 촉진제 역할 뿐 아니라 전자산업 분야에서 varistor, FED 등의 phosphor, 광촉매 등에서 적용이 검토되면서 그 중요성이 확대되고 있다.⁶⁻⁹⁾

한편 나노크기입자는 bulk 재료와 비교했을 때 서로 다른 물리·화학적 성질을 지니고 있다. 분말이 나노크기 입자가 되면 분말의 활성도가 높아지고 소결온도가 낮아지며, 계면에서의 비표면적의 증대로 인하여 계면을 좋게 하고 제조하는 방법에 따라 순도를 높이지게 할 수 있다. 이러한 나노크기 입자를 촉매에 이용한다면 표면적의 증대와 표면결합과 같은 표면성질의 변화로 인하여 촉매 활성도를 향상시킬 것이라고 기대할 수 있다. 또한 재료를 광촉매로 사용하기 위해서는 이용된 재료의 밴드갭보다 큰 빛에너지로 조사될 때 용액 내에서 안정해야하며 입자 효율(particle efficiency) 즉 입자의 총 표면적과 실제의 조사된 표면적의 비를 증가시키기 위해서 잘 분산되어야 한다. 따라서 안정하고 잘 분산된 나노크기 입자의 제조가 광활성도를 증가시키는데 있어서 매우 중요하다.^{10,11)}

현재 ZnO의 제조방법으로는 기상법과 sol-gel법 등이 있으나, 기상법의 경우 공정 반응조건의 조절이 현실상 불가능하여 응집체로 형성됨으로 인한 나노크기의 ZnO 개발과 관련하여서는 적용이 불가능하고, sol-gel법의 경우 균일한 ZnO 분말을 형성하지만 공기 중에서의 격렬한 가수분해 반응으로 반응 조건이 매우 엄격하게 조절이 요구되며, 알칼리 사이드의 단가가 비싸기 때문에 현재 상업화가 매우 어려워, 단지 실험실 규모로 시작되고 있는 실정이다.^{12,13)}

한편, 최근 S. Park 등¹⁴⁾에 의하면 금속 질산염과 연료인 glycine을 녹인 용액을 열로 가열하여 증발시키면 자발 착화되며 이때 생기는 막대한 발열반응의 열을 이용하여 고순도의 미세한 세라믹 분말을 합성하는 새로운 용액 연소법을 제안한 바 있다. 따라서 본 연구에서는 용액 연소법에 의하여 우수한 분말 특성을 지니는 ZnO 나노입자를 제조하였으며 그 분말 특성과 광촉매 효율을 조사하였다.

2. 실험방법

금속이온의 원료(산화제)로는 고순도사의 순도 3N의 Zn(NO₃)₂ · 6H₂O 또는 Junsei사의 Zn(OH)₂ 분말을 질산에 녹

여 사용하였고 연료로는 약리화학(주)의 glycine(H₂NCH₂COOH) 또는 Aldrich사의 carbohydrazide(H₂NNHCONHNH₂)를 사용하였다.

비이커에 적당한 양의 증류수를 담고 Zn(NO₃)₂ · 6H₂O 또는 질산에 녹인 Zn(OH)₂ 투명 용액에 각각 glycine 또는 carbohydrazide를 첨가하여 용해시킨다. 이때 각각의 시약의 첨가량은 화학반응식에 따라 정량으로 계산하고 그것을 기준으로 하여 random 하게 그 범위를 두어 수행하였다.

이를 다시 hot plate 위에서 magnetic bar를 이용하여 계속 교반과 동시에 가열하였다. 그리고 증류수가 증발되면 점성이 있는 액상으로 되어지며 작은 거품이 생기면서 가스를 방출한다. 이때 포집을 위해 미리 준비된 장치에 위치시키면 질산기가 연료와 반응하여 순간적으로 매우 높은 열(약 1500~1700°C)을 제공하고 큰 압력이 발생하면서 폭발함으로 인해 금속 산화물인 ZnO 분말이 제조된다.

이렇게 제조된 ZnO 분말의 결정상을 알아보기 위하여 XRD(SIMAZ D-1)를 사용하였고 분말 내에 생성된 흡착물이나 미반응으로 인하여 생성된 불순물의 정도를 알아보기 위하여 TGA를 이용하여 열에 따른 중량 변화를 측정하였으며 열처리 온도에 따른 잔류된 흡착 가스 성분과 생성된 순수한 ZnO peak를 확인하기 위해 FT-IR 스펙트럼을 측정하였다. 또한 SEM과 TEM을 이용하여 입자크기 및 형상을 조사할 수 있었으며 비표면적의 측정을 위해 BET를 이용하였다. 광촉매 효율로서 은이 첨가된 사진현상액을 이용하여 은의 수거율을 측정하였다. Fig. 1은 본 연구의 전체적인 실험과정을 나타낸 것이다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 금속질산염 또는 질산에 용해된 금속수산

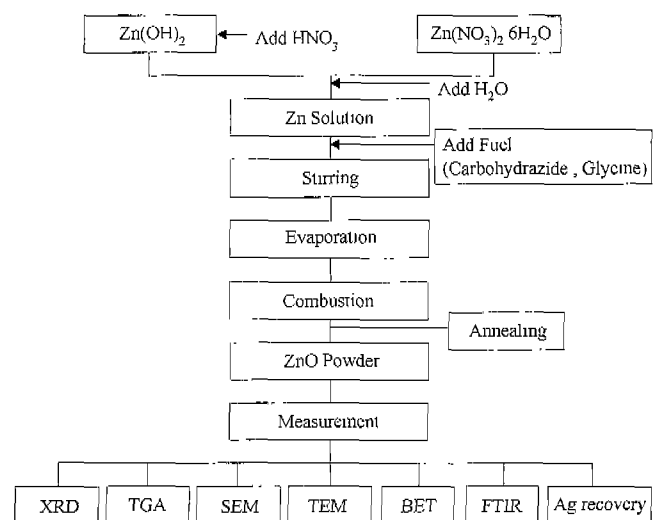


Fig. 1. Schematic diagram for preparation of nanometer-sized ZnO powders by solution combustion process.

화물을 산화제인 시작원료로 하고 glycine 또는 carbohydrazide를 연료로 하여 ZnO 분말을 제조하였다. 일반적인 GNP법에서는 산화제와 연료의 산화수를 계산하여 연료가 자발연소에 대한 폭발 정도에 따라 평형상태(산화제와 연료의 비=1), fuel lean 또는 fuel rich로 연료를 첨가하여 산화물 분말을 제조한다. 그러나 본 연구에서는 연료를 glycine으로 이용한 경우에는 일반적인 GNP법에 따라 산화제를 계산하고 Zn 또는 ZnO의 증기압을 고려하여 fuel lean 상태에서 미반응 연소된 불순물이 함유된 ZnO 분말을 얻을 수 있었지만 연료를 carbohydrazide로 이용한 경우에는 이것의 화학적 성질에서 질산기($\text{NO}_{x=1,2,3}$)와 반응하여 폭발성이 강한 $\text{CO}(\text{N}_3)_2$ 가 생성되어 온도가 100°C 정도에서 순간적으로 약 $1500\sim 1800^\circ\text{C}$ 정도의 화염과 연소가 일어나는 것을 이용하여 $\text{CO}(\text{N}_3)_2$ 를 생성시키기 위한 질산기의 양과 carbohydrazide의 양을 적절한 몰비로 계산하고 그것을 기준으로 하여 ZnO 분말을 제조하였으며 이것을 용액연소법이라고 정의하였다.

아연질산염($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)의 분자식에 일치하도록 질산에 수산화아연($\text{Zn}(\text{OH})_2$)를 용해시킨 후 첨가된 연료를 변화시켜 ZnO 분말을 제조하였으며, 그 분말의 결정상을 Fig. 2에 XRD pattern를 나타내었다. 연료인 carbohydrazide와 산화제인 질산에 용해된 수산화 아연의 비가 0.8인 경우와 1인 경우에는 완전연소되지 못하고 미반응 물질로 구성되어 있고 ZnO 단상을 이루지 못하였지만, 연료와 산화제의 비가 1.2 이상에서는 ZnO 단상의 peak가 나타나기 시작하는 것을 볼 수 있었다. 또한 평형상태라고 생각되는 화학반응식에 있어서 질산기와 carbohydrazide가 반응하여 발생

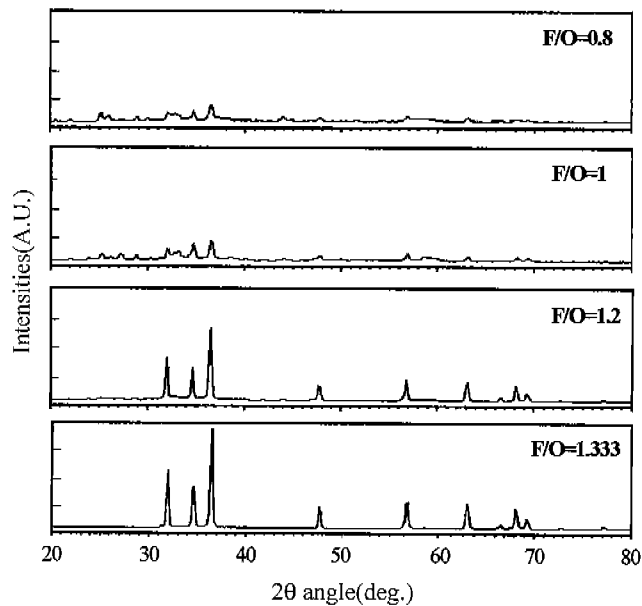


Fig. 2. XRD patterns for as-prepared ZnO powders prepared with carbohydrazide by solution combustion process (F : fuel and O : oxidizer).

폭발력이 강한 $\text{CO}(\text{N}_3)_2$ 가 완전히 생성될 것이라 가정하고 계산된 연료와 산화제의 비가 1.333인 경우에는 완전한 ZnO 단상 peak가 생성된 것을 알 수 있다. 또한 XRD pattern에는 나타내지 않았지만 $\text{CO}(\text{N}_3)_2$ 가 생성되고 연료로서 carbohydrazide가 잔류한 상태인 연료와 산화제의 비가 1.6 경우까지 모두 비슷하고 완전한 ZnO 단상 peak가 생성된 것을 확인할 수 있었다. 반응조 내에서 반응 연소 할 때 폭발 강도는 연료와 산화제의 비가 증가함에 따라 가시적으로 볼 때 거의 비슷하게 자발 연소되는 것을 볼 수 있었고 연료와 산화제의 비가 1.4 이상에서는 폭발 강도가 약간 높은 것을 확인하였다. 이것은 연료와 산화제의 비가 1.2 이하에서는 연료인 carbohydrazide와 질산기가 반응하여 폭발력이 강한 $\text{CO}(\text{N}_3)_2$ 가 생성되는데 carbohydrazide는 모두 기여되지만 질산기가 잔류하여 Zn 이온이 산화되는데 미반응된 물질이 발생된 상태 즉 ZnO 분말의 단상 peak가 생성되지 않았으며 생성되더라도 그 강도가 약한 결과가 초래된 것으로 사료되며 연료와 산화제의 비가 1.333 이상에서는 연료인 carbohydrazide와 산화제 역할을 하는 질산기가 모두 폭발력이 강한 $\text{CO}(\text{N}_3)_2$ 화 되는데 기여되었으며 carbohydrazide가 초과 함유된 경우 즉, 연료와 산화제의 비가 1.4 이상인 경우에는 잔류된 carbohydrazide가 $\text{CO}(\text{N}_3)_2$ 가 자발 연소되면서 공기 중에서 모두 분해 및 증발되었을 것으로 사료된다.

Fig. 3은 연료로 glycine를 이용하여 용액연소법에 의해 제조된 ZnO 분말의 열 중량 분석 곡선을 나타낸 것이다. Fig. 3(a)는 공기 분위기에서 행한 것이며 Fig. 3(b)의 경우는 N_2 분위기에서 행한 것이다. 전체 중량 감소량에 있어서 Fig. 3(a)의 경우는 1%이 감소량을 보였으며 Fig. 3(b)의 경우에는 1.5%의 감소량을 보였다. 모두 상온 $\sim 150^\circ\text{C}$ 에서

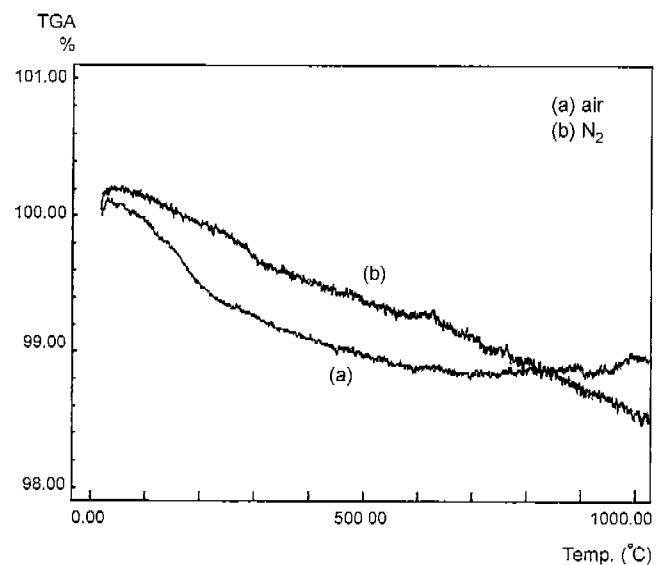


Fig. 3. TGA curves for ZnO powder prepared by solution combustion process.

중량이 약간 증가한 것으로 볼 수 있지만 Fig. 3(a)의 경우는 500°C 이상에서 더 이상 중량이 감소되지 않고 거의 변화 없는 상태를 유지하였고 Fig. 3(b)의 경우에는 1000°C까지 계속 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 저온(상온~150°C)에서는 수분으로 인하여 OH 결합으로 인해 중량이 증가

하였고 중간 온도(500°C 정도)에서는 ZnO 분말에 흡착된 가스가 증발되므로 인해 중량 감소가 이루어졌으며 Fig. 3 (b)의 경우에서 1000°C까지 계속 감소하는 것은 N₂ 분위기에서 열중량 분석을 행함으로써 ZnO matrix 내에 산소의 out-diffusion으로 인하여 ZnO_{1-x}을 형성함으로써 중량이 계속 감소하는 것으로 사료된다.

한편 Fig. 4는 연료로 glycine를 이용하여 제조된 ZnO 분말의 XRD peak를 나타낸 것인데, as-prepared ZnO 분말에는 단일상이 생성된 동시에 불순물이 함유되어 있으며 이것을 600°C 정도에서 1시간동안 열처리한 후에는 단일상만 존재하는 것을 볼 수 있다. 이것은 자발 연소시될 때 용액상에 분해되었던 glycine의 아민기와 질산으로부터 연소에 기여되지 않고 잔류된 질산기인 유기물질이 불완전 연소가 되거나 연소가 되더라도 아민기나 질산기가 ZnO 표면에

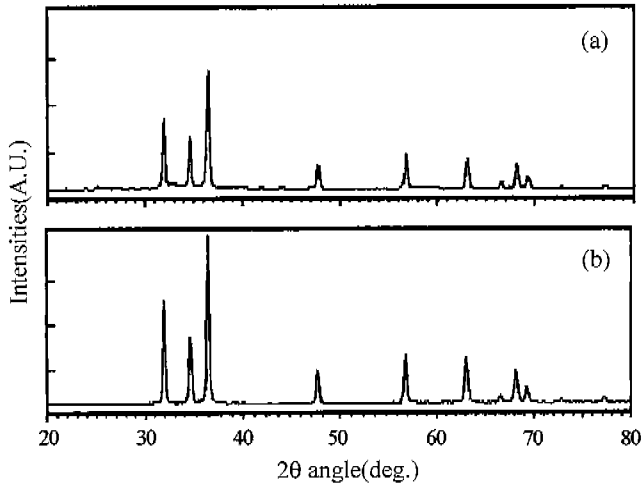


Fig. 4. XRD patterns for ZnO powder prepared using glycine by solution combustion process (a) as-prepared and (b) annealing at 600°C for 1 h.

Table 1. Average Particle Size of ZnO Powders Prepared with Various Starting Materials and Fuels by Solution Combustion Process

Fuels	Starting Materials	Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	Zn(OH) ₂
	Carbohydrazide		320 nm
Glycine		125 nm	75 nm

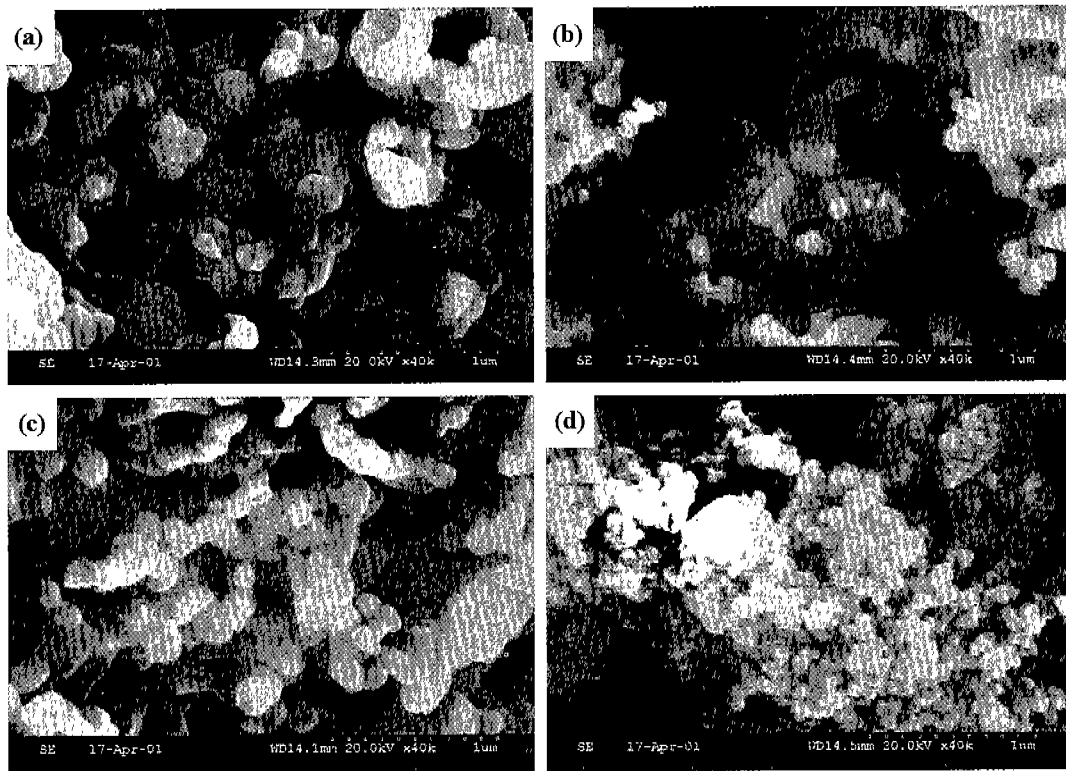


Fig. 5. SEM photographs for nano-sized ZnO powders prepared with various starting materials and fuels by solution combustion process. (a) Zn(NO₃)₂ · 6H₂O and carbohydrazide, (b) Zn(OH)₂ and carbohydrazide, (c) Zn(NO₃)₂ · 6H₂O and glycine (d) Zn(OH)₂ and glycine.

흡착된 것으로 사료되며 이렇게 제조된 as-prepared ZnO 분말을 일반적인 하소온도 보다 낮은 600°C의 온도에서 열처리함에 따라 아민기나 질산기가 거의 제거된 것으로 사료된다.

Table 1은 용액연소법에 의해 제조된 ZnO 분말의 입자크기를 Fig. 5의 SEM 사진으로부터 계산된 것이다. 각각 산화제와 연료를 구분하여 나타내었다. 평균 입자 크기는 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 와 carbohydrazide를 이용한 경우 320 nm이고 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 와 glycine를 이용한 경우 125 nm이며, $Zn(OH)_2$ 와 carbohydrazide를 이용한 경우 110 nm이고 $Zn(OH)_2$ 와 glycine를 이용한 경우 가장 미세한 75 nm로 측정되었으며, 그 중 가장 미세한 $Zn(OH)_2$ 와 glycine를 이용하여 제조한 나노크기 ZnO 분말의 형태와 크기를 보다 자세하게 관찰하기 위해 Fig. 6의 TEM 사진에 나타내었다. 또한 비표면적은 Table 2에 나타내었는데, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 와 carbohydrazide를 이용한 경우 $19 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고 $Zn(NO_3)_2 \cdot$

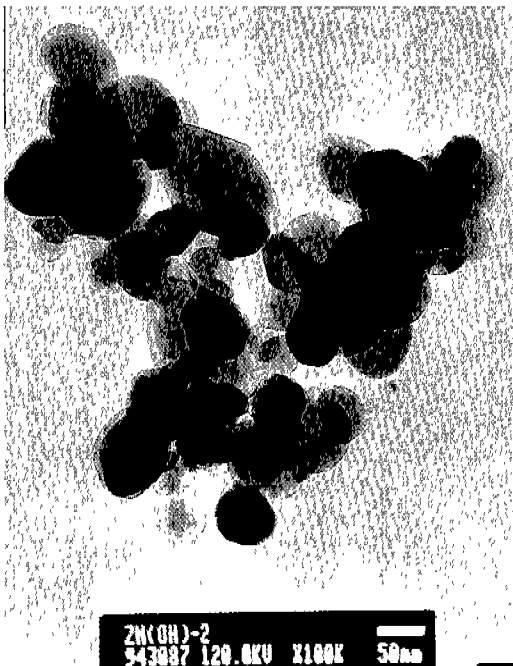


Fig. 6. TEM photograph for nano-sized ZnO powder prepared by solution combustion process using $Zn(OH)_2$ and glycine.

Table 2. Specific Surface Area of ZnO Powders Prepared with Various Starting Materials and Fuels by Solution Combustion Process

Fuels	Starting Materials	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Zn(OH)_2$
	Carbohydrazide		$19 \text{ m}^2/\text{g}$
Glycine		$27 \text{ m}^2/\text{g}$	$94 \text{ m}^2/\text{g}$

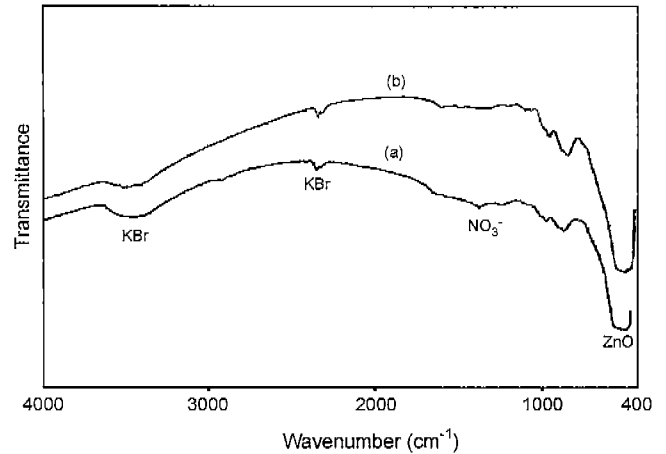


Fig. 7. FT-IR spectra for ZnO powder prepared by solution combustion process (a) as-prepared and (b) annealing at 400°C for 1 h.

$6H_2O$ 와 glycine를 이용한 경우 $27 \text{ m}^2/\text{g}$ 이며, $Zn(OH)_2$ 와 carbohydrazide를 이용한 경우 $32 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고 $Zn(OH)_2$ 와 glycine를 이용한 경우 가장 큰 $94 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 측정되었다.

Fig. 7은 용액연소법에 의해 제조된 ZnO 분말의 적외선 스펙트럼을 나타낸 것이다. Fig. 7(a)의 경우는 as-prepared ZnO 분말의 스펙트럼을 나타낸 것이며 Fig. 7(b)의 경우는 400°C의 온도에서 1시간동안 열처리한 ZnO 분말의 흡수스펙트럼을 나타낸 것이다. Fig. 7(a)의 경우는 ZnO 결합이 형성한 동시에 약간의 NO_3^- 결합이 형성한 것을 볼 수 있다. 이것은 1500~1800°C에서 순간적으로 자발 연소된 후 포집하는 도중 연소 중에 발생한 NO_3^- 가스가 빠져나가지 못하고 ZnO 분말에 흡착되므로 이러한 결과가 초래된 것으로 사료되며 Fig. 7(b)의 경우는 400°C로 열처리하므로써 NO_3^- 흡착 가스가 제거되는 동시에 ZnO peak 강도가 높아지는 것을 볼 수 있으며 이에 따라 그 순도가 높아질 것으로 사료된다. 또한 이것을 Fig. 3과 비교하면 열중량 분석시 중량 감소량이 1%정도인 것을 고려할 때 as-prepared ZnO 분말이 기존의 분말 제조 방법을 이용하여 제조한 as-prepared ZnO 분말에 비해 순도가 비교적 높다는 것과 이 분말을 저온에서 열처리함에도 불구하고 흡착된 유기물이 제거되므로써 매우 순도가 높은 분말이 제조될 것으로 사료된다.

Fig. 8은 용액연소법에 의해 제조된 ZnO 분말의 광촉매 효율로서 은의 수거율을 나타낸 것이다. Fig. 8(a)는 용액연소법으로 제조된 CeO_2 분말을 이용한 경우이며 Fig. 8(b, c, d)는 각각 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 와 carbohydrazide, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 와 glycine, $Zn(OH)_2$ 와 glycine으로 제조된 ZnO 분말의 경우를 나타낸 것이다. Fig. 8(a)의 CeO_2 분말은 광반응이 거의 없는 것을 알 수 있었으며 그 외에 Fig. 8(b, c, d)의 ZnO 분말에서는 광반응이 일어나는 것을 알 수 있었다. 특히 Fig. 8(d)의 $Zn(OH)_2$ 와 glycine을 이용하여

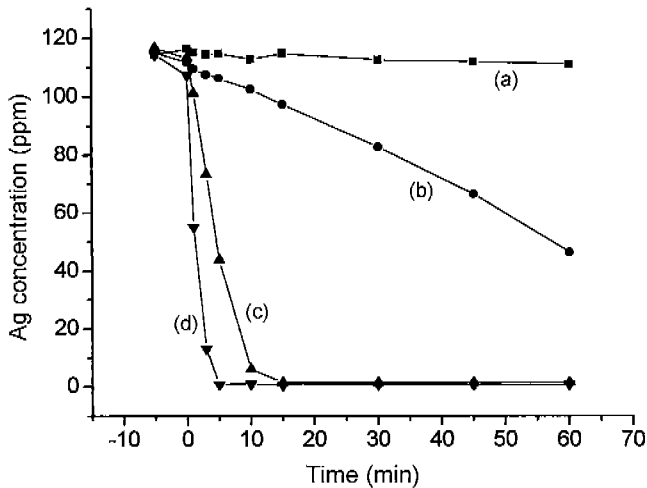


Fig. 8. Ag recovery rate with various powders prepared by solution combustion process.

(a) CeO_2 powder, (b) ZnO powder using $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and carbohydrazide, (c) ZnO powder using $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and glycine and (d) ZnO powder using $\text{Zn}(\text{OH})_2$ and glycine.

제조된 분말에서 폐기된 사진 현상액에 존재하는 은이 광촉매 효율로서 3분 이내에 완전히 제거되는 가장 우수한 광촉매 효율을 보임을 알 수 있다. 이것은 초기 분말 제조시 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 와 glycine으로 제조된 ZnO 분말이 가장 우수한 분말 특성을 나타내는 것과 같이 나노크기에 따른 매우 큰 비표면적이 광 조사시 은과 반응하는 유효 면적을 증대시켰기 때문이라고 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 용액연소법을 이용하여 나노크기의 ZnO 분말을 제조하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

용액연소법으로 제조한 경우 시작원료와 연료에 관계없이 단상의 ZnO 분말을 쉽게 얻을 수 있었다. 그러나 합성된 ZnO 분말의 입자크기와 형태는 연료의 종류에 따라 서로 다르게 보였다. 특히, 연료로 glycine을 사용한 경우, ZnO 분말의 입자 형태는 균일한 나노 크기의 구형이었으나 carbohydrazide을 사용한 경우에는 판상과 같은 형태를 보였다. 이러한 결과를 기초로하여 시작원료와 연료로 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 와 glycine을 사용하여 합성된 ZnO 분말이 가장 우수한 분말 특성을 보였으며 75 nm의 입자크기와 $94 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 보였다. 순도는 열중량분석과 흡수스펙트럼으로부터 99.9% 이상의 순도로 추정할 수 있었다. 또한 사진현상액에 존재하는 은이 3분 이내에 완전히 제거되는 우수한 광촉매 성질을 보였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 산업폐기물 재활용 기술개발 사업비로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. V. N. Parmon, "Photocatalysis as a Phenomenon : Aspects of Terminology," *Catalysis Today*, **39**, 137-144 (1997).
2. A. Mills and S. L. Hunt, "An Overview of Semiconductor Photocatalysis," *J. Photochem. Photobiol.*, **108**, 1-35 (1997).
3. R. J. Farrauto and R. M. Heck, "Environmental Catalysis into the 21st Century," *Catalysis Today*, **55**, 179-187 (2000).
4. A. Fujishima and T. N. Rao, "Interfacial Photochemistry : Fundamentals and Applications," *Pure & Appl. Chem.*, **70** (11), 2177-2187 (1998).
5. 이상훈, 임형섭, "TiO₂-광촉매 반응의 원리와 응용," *세라미스트*, **2**(2), 79-89 (1999).
6. T. Fujitani and J. Nakamura, "Reply to the Comment on the Effect of ZnO in Methanol Synthesis Catalysis on Cu Dispersion and the Specific Activity," *Catalysis Letters*, **63**, 245-247 (1999).
7. C. A. K. Gouvea, F. Wypych, S. G. Moraes, N. Duran and P. Peralta-Zamora, "Semiconductor-assisted Photodegradation of Lignin, Dye, and Kraft Effluent by Ag-doped ZnO," *Chemosphere*, **40**, 427-432 (2000).
8. M. Leskela, "Rare Earths in Electroluminescent and Field Emission Display Phosphors," *J. Alloys and Compounds*, **275-277**, 702-708 (1998).
9. D. C. Look, "Recent Advances in ZnO Materials and Devices," *Mater. Sci. & Eng. B*, **80**(1-3), 383-387 (2001).
10. C. L. Carnes and K. J. Klabunde, "Synthesis, Isolation and Chemical Reactivity Studies of Nanocrystalline Zinc Oxide," *Langmuir*, **16**, 3764-3772 (2000).
11. L. Wang and M. Muhammed, "Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles with Controlled Morphology," *J. Mater. Chem.*, **9**, 2871-2878 (1999).
12. K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, J. Caruso, M. J. Hampden-Smith and T. T. Kodas, "Green Photoluminescence Efficiency and Free-carrier Density in ZnO Phosphor Powders Prepared by Spray Pyrolysis," *J. Lumin.*, **75**, 11-16 (1997).
13. S. Y. Chu, T. M. Yan and S. L. Chen, "Characteristics of Sol-gel Synthesis of ZnO-based Powders," *J. Mater. Sci. Lett.*, **19**(4), 349-352 (2000).
14. H. C. Shin, K. R. Lee, C. H. Jung, S. J. Kim and S. Park, "Preparation of La_{0.84}Sr_{0.16}CrO₃ Powders by pH-controlled Glycine-nitrate Process," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, L996-L998 (1996).