

## Low temperature synthesis of ZnO nanopowders by the polymerized complex method

Yong Jae Kwon, Kyoung Hun Kim\*, Chang Sung Lim\*\* and Kwang Bo Shim†

Department of Nano Tech., CPRC, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

\*Department of Ceramic Eng., CPRC, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

\*\*Department of Mat. Sci. & Eng., CPRC, Hanseo University, Seosan 356-820, Korea

(Received July 28, 2002)

(Accepted August 12, 2002)

**Abstract** Nano-sized ZnO particles were successfully synthesized at low temperatures by a polymerized complex method via an organochemical route. The polymeric precursors could be prepared using Zn nitrate hexahydrate and a mixed solution of citric acid and ethylene glycol as a chelating agent and a reaction medium. The polymeric precursors were calcined at temperatures from 300 to 700°C for 3 h, and evaluated for degree of crystallization process, thermal decomposition, surface morphology and crystallite size. The thermal decomposition and crystallization process were analyzed by TG-DTA, FT-IR and XRD. The morphology and crystallite size of the calcined particles were evaluated by scanning electron microscopy (SEM), transmittance electron microscopy (TEM) and Scherrer's equation. Crystallization of the ZnO particles was detected at 300°C and entirely completed above 400°C. Particles calcined between 400 and 700°C showed a uniform size distribution with a round shape. The average particle sizes calcined at 400°C for 3 hour were 30-40 nm showing an ordinary tendency to increase with the temperatures.

**Key words** ZnO, Polymerized complex method, Nanopowder, Crystallization, Crystalline size

## 착체중합법을 이용한 ZnO 나노분말의 저온합성

권용재, 김경훈\*, 임창성\*\*, 심광보†

한양대학교 나노공학과 CPRC

\*한양대학교 세라믹공학과 CPRC

\*\*한서대학교 재료공학과 CPRC

(2002년 7월 28일 접수)

(2002년 8월 12일 심사완료)

**요약** 유기화학적 방법인 착체중합법을 이용하여 나노사이즈의 ZnO 분말을 저온에서 합성하였다. 고분자 전구체는 Zn nitrate hexahydrate를 사용하였고, chelating agent로서 citric acid를 reaction medium으로서 ethylene glycol을 혼합하여 제조하였다. 고분자 전구체를 300~700°C의 온도범위에서 3시간 동안 하소하였으며, 열분해와 결정화 과정을 TG-DTA, FT-IR과 XRD 등을 이용하여 분석하였다. 결정화 온도에 따른 입자의 형상이나 크기를 SEM, TEM의 분석 및 Scherrer's equation을 이용한 계산을 통하여 관찰 및 비교를 하였다. ZnO의 결정화는 300°C부터 시작되었고, 400°C에서 완전히 합성되었음을 알 수 있었다. 400~700°C에서 하소된 ZnO 입자들은 대부분 등근 형태로 균일하게 분포되었으며, 400°C에서 하소된 분말의 평균입도는 약 30-40 nm를 보였다. 일반적으로 온도의 상승에 따라 입경이 증가되는 일반적인 경향이 관찰되었다.

### 1. 서 론

나노분말, 즉 100 nm 이하로 제어된 물질은 입자의

크기가 작아짐에 따라 원자와 흡사한 거동을 보이게 되는데, 비표면적이 높아지므로 단위 원자당 높은 표면에너지를 갖는 상태가 되며, valence band와 conduction band 사이의 energy gap이 점점 증가하게 된다[1]. 따라서, 물질의 기존에서 보이던 고유한 광학적, 화학적 및 전자기적 성질 등은 이로 인해 더욱 효과적으로 변환이 될 것으로 예상된다. ZnO는 자체적으로 가진 높은 몰리,

Corresponding author  
Tel: +82-2-2290-0501  
Fax: +82-2-2291-7395  
E-mail: kbshim@hanyang.ac.kr

화학적 성질 등으로 인해 이전부터 자외선 차단재료, 광촉매, Field Emission Displays(FED), Flat Panel Displays(FPDs), varistor, functional device, 열전재료 등[2-6] 많은 산업에 효과적으로 응용이 되어왔으며 향후 IT, BT, ET 등의 차세대 기술에도 더욱 확장된 적용이 예상되는 물질이다. 종래의 산화물은 주로 고상 합성에 의해 제조되어 왔는데, 비교적 높은 합성온도에서 발생하는 결정상의 불균일한 성장으로 인해 균일한 입도 및 조성의 분말을 합성하기에는 어려운 단점이 있었다. 이에 반해 sol-gel법 및 침전법 등의 습식 합성법은 화학양론적 조성을 가지며 보다 낮은 온도에서 비교적 균일한 입도와 조성을 가진 분말을 합성할 수 있다는 장점이 있으나, 이들 역시 원료물질로 인해 불순물이 첨가될 수 있는 가능성과 각 금속 이온들의 용해도의 차이에 의한 조성의 불균일함이 발생할 수 있다는 단점을 가지고 있다. 착체중합법은 Pechini에 의해 고안되어[8] 이러한 여타의 산화물 제조 방법[2, 6, 7, 9]의 단점을 보완하며 비교적 낮은 온도에서 합성이 가능하며 균일도가 매우 우수하다는 점과 점성이 매우 높은 3차원의 망목 구조상의 고분자 수지 내에서 금속이온이 바로 산화되는 과정 중에서의 합성으로 인해 합성된 분말의 입도를 매우 작은 크기로 제어할 수 있다는 장점이 있다[10]. 따라서, 목적하는 조성을 갖는 산화물을 비교적 저온에서 고순도로 합성하는 것을 가능하게 한다. 이러한 장점들에도 불구하고 착체중합법을 이용한 ZnO의 제조 방법에 대한 연구 결과는 현재까지 밝혀진 바가 거의 드물기 때문에, 본 연구에는 유기화학적 방법인 착체중합법의 장점을 활용하여 균일한 입도를 가진 nano-size의 ZnO 분말을 저온에서 합성하고자 하였다. 이를 위해, 제조된 precursor의 열분해 및 결정화 과정을 평가하였고, 하소한 분말의 입자형상과 하소온도 변화에 따른 입도 변화를 분석하였다.

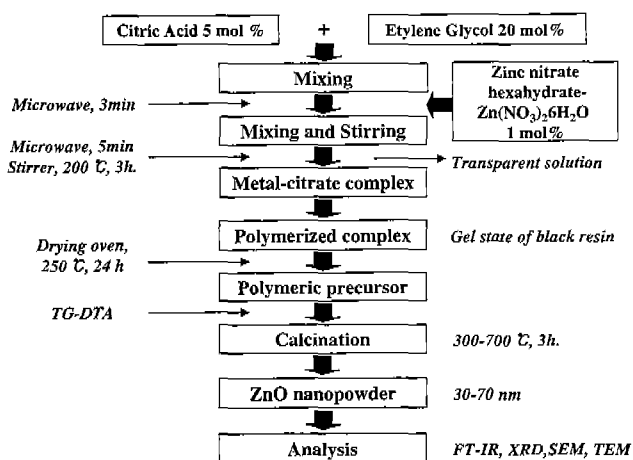


Fig. 1. Flow chart for synthesis of ZnO nanopowders by the polymerized complex method.

## 2. 실험 방법

Fig. 1은 ZnO 나노분말을 제조하기 위해 적용된 착체중합법에 대한 개략도를 보여준다. 금속 양이온 source로 Zinc nitrate hexahydrate( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , Junsei Chemical), chelating agent로 Citric acid (CA,  $HOC(CO_2H)(CH_2CO_2H)_2$ , YAKURI pure Chemical)를 용매로서 Ethylene glycol(EG,  $HOCH_2CH_2OH$ , TEDIA)을 사용하였다. EG 20 mol%에 CA 5 mol%를 넣고 용해도를 높이기 위해 microwave를 이용하여 3분간 열을 가하여 준 후, 어떠한 침전물도 관찰되지 않는 투명한 용액이 될 때까지 혼합하였다. 이후에 Zinc nitrate hexahydrate 1 mol%를 이 투명한 용액에 섞은 후, microwave를 이용하여 역시 어떠한 침전물도 관찰되지 않는 투명한 용액을 얻을 때까지 혼합하였다. 이 반응된 투명한 용액을 추가로 교반기를 이용하여  $200^\circ C$ 에서 3시간 동안 교반하여 폴리에스테르화 반응을 진행시켰는데, 이 폴리에스테르화 반응이 진행되는 동안 투명했던 용액이 점차 검은색으로 변화하다가 더 이상의 교반이 불가능할 정도의 점도가 높은 gel 상태의 수지가 생성되었다. 이 gel을  $250^\circ C$ 의 건조 오븐에서 24시간 열처리하여 고분자 전구체(polymeric precursor)를 얻었다.

제조된 precursor의 결정화 과정 및 유기물의 분해 온도의 분석을 위해 상온에서  $800^\circ C$ 까지의 온도범위 내에서 열중량 및 시차열분석(TG-DTA, SDT-2960 TA instrument)을 행하여 중량 변화 및 흡열, 발열에 따른 열분해 과정을 관찰하였다. 또한  $300\sim 700^\circ C$ 까지  $100^\circ C$  간격으로 3시간 동안 하소하여 얻은 각각의 분말에 대해 적외선 분광분석(FT-IR, Magna-IR 760 spectrometer, Nicolet)을 통해 원자간 결합의 변화 양상을 관찰하여 최적의 합성의 조건을 얻을 수 있었으며, 이 각각의 분말에 대한 결정상의 확인을 위하여  $20\sim 80^\circ$ 의 범위에서 XRD(D/max-2C, Rigaku Denki, 40 KV, 30 mA,  $5^\circ/min$ ) 분석과 함께 XRD line broadening method인 Scherrer's equation을 이용하여 이론적인 평균입도를 계산하였다.

주사전자현미경(SEM, JSM-5900LV, JEOL) 및 투과전자현미경(TEM, 200CX, JEOL)을 이용하여 분말의 입도 및 형상을 비교 평가하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 제조된 precursor에 대해 상온에서  $800^\circ C$ 까지의 온도 범위의 air 분위기에서 측정한 TG-DTA 결과를 나타내고 있다. 그림과 같이 상온에서부터 중량의 감소를 보이고 온도 증가에 따라 급격한 감소를 보이다가, 약  $400^\circ C$  근처에서 유기물의 연소가 종료됨을 알 수 있

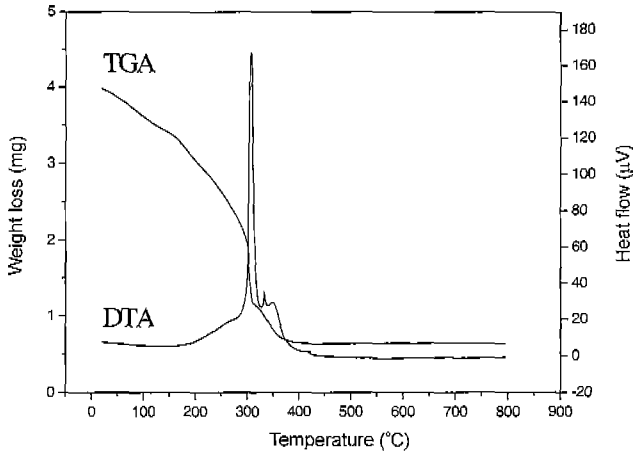


Fig. 2. TG-DTA curves of the ZnO precursor in air atmosphere.

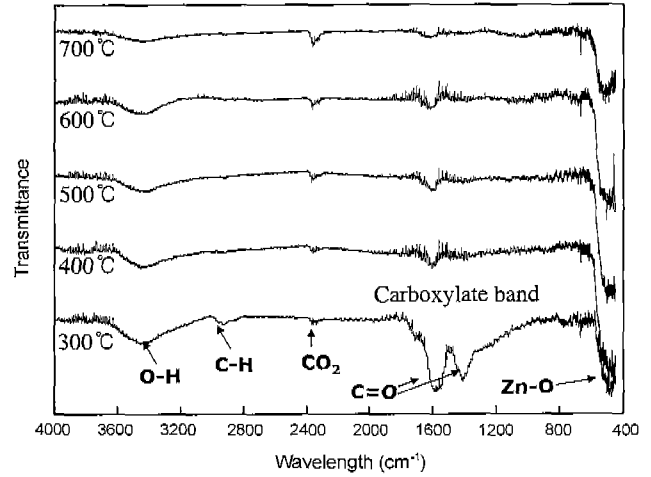


Fig. 4. FT-IR spectra of ZnO nanopowders heat treated from 300°C to 700°C.

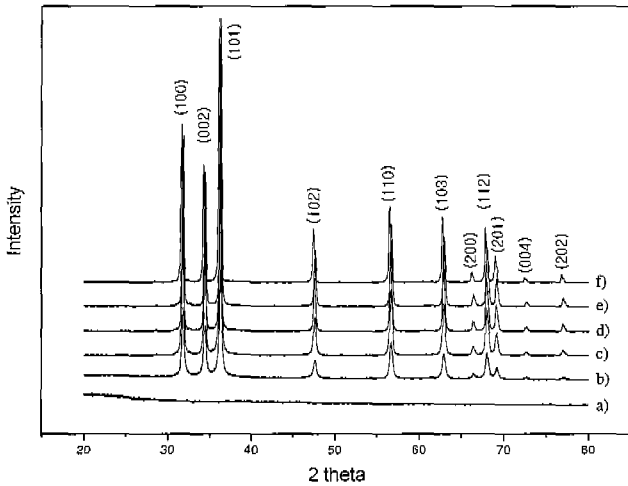


Fig. 3. XRD patterns of the ZnO powders heat-treated at (a) 250°C-precursor (b) 300°C, (c) 400°C, (d) 500°C, (e) 600°C and (f) 700°C for 3 h.

다. 또한 DTA 결과 약 300°C와 350°C 근처에서 발열 peak를 보이는데, 이는 TGA에서 보여지는 무게 감량과 일치한다. 이는 열에너지에 의해 고분자 precursor에 포함된 대부분의 유기물의 휘발과 연소 및 ZnO 결정핵 생성의 시작에 의한 것으로 보여진다.

Fig. 3은 ZnO precursor를 3시간 동안 300~700°C에서 열처리하여 제조한 분말에 대한 XRD pattern을 나타낸다. 250°C의 건조 oven에서 24시간 열처리 하여 얻어진 precursor에서는 ZnO에 대한 어떠한 peak도 관찰되지 않는다. 이것은 금속 이온들이 CA와 균일한 metal-chelating을 형성하며, H<sub>2</sub>O가 참여하는 균일한 고분자 수지 상임을 보여주는 것으로 생각할 수 있다. 50°C가 증가된 300°C 이후부터는 ZnO에 대한 특성 peak가 나타나기 시작하며 이 온도 이상에서 ZnO에 대한 모든 peak가 관찰되어지는데, 700°C까지의 온도 상승에 대해서 ZnO peak의 intensity에 대해서 전형적인 증가의 형태만 보일

뿐 어느 특정한 각도에서의 intensity증가는 관찰되지 않았다. 따라서, ZnO는 약 300°C 근처에서 핵생성이 이루어졌고 온도 증가에 대해 결정상이 연속적으로 이루어졌다고 볼 수 있다.

Fig. 4는 각 각의 온도에서 열처리 되어진 분말에 대한 FT-IR spectra를 나타낸다. 300°C에서 하소된 분말은 3400 cm<sup>-1</sup> 부근에서 OH기에 의한 흡수 밴드와 2900 cm<sup>-1</sup> 부근에서 보이는 C-H기에 의한 흡수 밴드를 보이고, 1400~1600 cm<sup>-1</sup> 근처에서 C=O stretching band를 나타내고 있다. 300~700°C까지의 하소 온도의 상승에 따라 1400~1600 cm<sup>-1</sup>의 영역에서의 유기물 흡수 밴드들은 대부분 사라졌으며, 2350 cm<sup>-1</sup>에서 보여지는 대기중의 CO<sub>2</sub> 가스가 금속 음이온에 흡착되면서 보여지는 피크와 함께 Zn-O(473 cm<sup>-1</sup>, 532 cm<sup>-1</sup>)의 결합으로 인한 밴드의 강도가 뚜렷해 짐이 확인된다[11, 12]. 본 착체중합법을 통해 ZnO 분말은 300°C의 저온에서 결정상이 생성되고 하소 온도의 증가에 따라 유기물이 급격히 분해 되다가 400°C에 이르러서 유기물의 분해가 완전히 종결되면서 분말의 합성이 이루어졌다고 생각할 수 있다.

Fig. 5은 400°C, 500°C와 700°C에서 합성한 분말의 SEM 및 TEM image이다. Fig. 5(a)는 400°C에서 열처리한 분말에 대한 형상을 보이며, 약 50 nm 이하의 균일한 입자들이 서로 응집된 형태를 보이고 있다. 이 입자간 응집은 산화된 금속 양이온이 3차원의 망목 구조를 가진 거대한 고분자 내에서 균일하게 분포되어 있어서 발생하는 좁은 입자사이의 간격에 의해 발생한 치밀화에 기인한 것으로 사료된다[10, 13]. Fig. 5(b), (c)에서 보듯 하소 온도가 증가할수록 분말은 입경 증가의 경향을 보이는데, 이 입경의 증가는 하소 온도의 증가로 인한 분말의 결정상의 촉진 및 입자간 necking 발생의 결과로 추정된다[14].

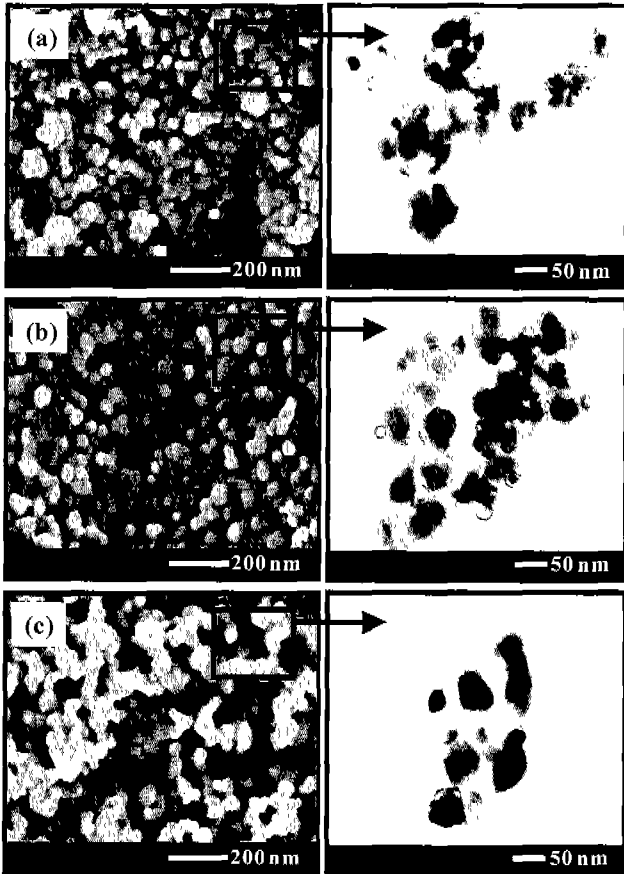


Fig. 5. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) images of ZnO nanopowders heat treated at (a) 400°C, (b) 500°C and (c) 700°C.

제조된 ZnO분말에 대해 이론적인 입도의 고찰을 위해 XRD line broadening method인 Scherrer's equation[15]을 이용하여 평균적인 입도를 계산하였다.

$$D = 0.9\lambda / (B \cos\theta)$$

D : crystal size

$\lambda$  : wavelength of X-ray

B : full width at half maximum

$\theta$  : diffraction angle

본 식은 XRD line이 sharp해 질수록 full width at half maximum(FWHM) 역시 감소하여 이론적인 분말의 입

Table 1  
Average particle size of the ZnO nanopowders calculated by Scherrer's equation

Temperature (°C)	Average particle size (nm)
400	37
500	49
600	60
700	71

도가 증가하는 경향을 보임을 의미하는데, FWHM의 감소는 하소 온도의 증가로 인한 결정의 성장 및 necking의 결과로 추측이 된다.

Table 1에 Scherrer's equation을 이용하여 계산한 하소온도에 따른 분말의 평균 입경을 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 하소온도 증가에 따라 분말의 입경은 대략 37~71 nm로서 증가하는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있으며 대체적으로 TEM image에서 보여지는 입도와 일치한다.

#### 4. 결 론

착체중합법을 이용하여 얻어진 고분자 전구체에 대해 300~700°C의 여러 온도 범위 내에서 하소하여 ZnO 나노분말을 성공적으로 제조하였다. ZnO 분말은 300°C의 저온에서부터 결정상이 생성됨을 보였는데, 일반적인 고상합성 시에 필요한 온도보다 비교적 낮은 최적의 합성 온도인 400°C에서 균일한 분포를 가진 평균 약 30~40 nm의 크기의 ZnO 나노분말이 얻어졌다. 제조된 분말은 전체적으로 spherical한 형상을 가졌으며 온도 증가에 따라 분말의 결정상과 입도가 증가되는 일반적인 경향을 보였다.

#### 감사의 글

본 연구는 한양대학교 세라믹공정연구센터를 통한 과학기술부 · 한국과학재단 우수연구센터 지원으로 수행하였습니다.

#### 참 고 문 헌

[ 1 ] A. van Dijken, E.A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh and A. Meijerink, "Identification of the Transition Responsible for the Visible Emission in ZnO using Quantum Size Effects", J. Luminescence 90 (2000) 123.  
 [ 2 ] A. Salvador, M.C. Pascual-Marti, J.R. Adell, A. Requeni and J.G. March, "Analytical Methodologies for Atomic Spectrometric Determination of Metallic Oxides in UV Sunscreen Creams", J. Pharmaceutical and Biomedical Analysis 22 (2002) 301.  
 [ 3 ] Ruixing Li, Shinryo Yabe, Mica Yamashita, Shigeyosi Momose, Sakae Yoshida, Shu Yin and Tsugio Sato, "UV-shielding Properties of Zinc Oxide-doped Ceria Fine Powders Derived Via Soft Solution Chemical Routes", Mat. Chem. Phys. 75 (2002) 39.  
 [ 4 ] B.-C. Kim, J.-B. Paik, Y.-S. Han, N.-Y. Lee and B.-K. Lee, "Synthesis of ZnO : Zn Phosphors with Reducing

- Atmosphere and Their Luminescence Properties”, *J. Kor. Ceram. Soc.* 37(1) (2000) 1.
- [ 5 ] Takuya Tsuzuki and Paul G. McCormick, “ZnO Nanoparticles Synthesized by Mechanochemical Processing”, *Scripta Mater.* 44 (2001) 1731.
- [ 6 ] Z. Wang and H.J. Li, “Highly Ordered Zinc Oxide Nanotubules Synthesized Within the Anodic Aluminum Oxide Template”, *Appl. Phys. A* 74 (2002) 201.
- [ 7 ] M. Shiojiri and C. Kaito, “Structure and Growth of ZnO Smoke Particles Prepared by Gas Evaporation Technique”, *J. Crystal Growth* 52 (1985) 173.
- [ 8 ] Maggio P. Pechini, “Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Coating Method Using the Same to form a Capacitor”, *United States Patent Office*, 3,33,697, Patented July 11 (1967).
- [ 9 ] Bonamali Pal and Maheshwar Sharon, “Enhanced Photocatalytic Activity of Highly Porous ZnO Thin Films Prepared by Sol-gel Process”, *Mat. Chem, Phys.* 76 (2002) 82.
- [10] S.W. Yun, Y. Shin and S.G. Cho, “Sintering Behavior and Electrical Characteristics of ZnO Varistors Prepared by Pechini Process”, *J. Kor. Ceram. Soc.* 35(5) (1998) 498.
- [11] S.-J. Jun, S. Kim and J.-H. Han, “Synthesis of Stoichiometric Hydroxyapatite Powder by  $\text{CO}_3^{2-}$  Substitution During Precipitation”, *J. Kor. Ceram. Soc.* 35(3) (1998) 209.
- [12] A. Cunejt Tas, Peter J. Majewski and Fritz Aldinger, “Chemical Preparation of Pure and Strontium- and/ or Magnesium-doped Lanthanum Gallate Powders”, *J. Am. Ceram. Soc.* 83(12) (2000) 2954.
- [13] J.H. Ryu, C.S. Lim and K.H. Auh, “Synthesis of  $\text{ZnWO}_4$  Nanopowders by Polymerized Complex Method”, *J. Kor. Ceram. Soc.* 39(3) (2002) 321.
- [14] D. Mondelaers, G. Vanhoyland, H. Van den Rul, J. D’Hean, M.K. Van Bael, J. Mullens and L.C. Van Poucke, “Synthesis of ZnO Nanopowder Via an Aqueous Acetate-citrate Gelation Method”, *Materials Research Bulletin* 1974 (2002) 1.
- [15] H.-C. Kao and W.-C. Wei, “Kinetics and Microstructural Evolution of Heterogeneous Transformation of  $\theta$ -Alumina to  $\alpha$ -Alumina”, *J. Am. Ceram. Soc.* 83(2) (2000) 362.