

# 산화아연 입자의 광촉매 효과와 물 용매에서의 안정성

남상훈 · 부진효\*

성균관대학교 화학과 및 기초과학연구소, 수원 440-746

(2012년 8월 23일 받음, 2013년 5월 10일 수정, 2013년 5월 15일 확정)

최근 산화아연 나노입자의 물리-화학적 특성을 이용하여 다양한 분야에 응용하는 연구가 많이 진행되고 있다. 본 연구에서는 산화아연 나노입자의 산화-환원 반응을 이용하여 광촉매의 응용 연구를 진행하였다. 이러한 산화아연 광촉매는 산화티타늄 광촉매에 비하여 물 용매에서의 Zn(OH)<sub>2</sub>를 형성하여 광촉매 활성을 감소시키는 단점을 가지고 있다. 따라서 본 연구에서는 분무 열분해 방법을 이용하여 산화아연 나노입자를 합성하고 이렇게 합성된 산화아연 나노입자의 물에 대한 안정성 연구를 진행하였다. 그 결과 1일 동안 물 용매 처리를 한 산화아연 나노입자의 표면에 molecular H<sub>2</sub>O의 증가로 인하여 광촉매 효율이 증가하는 결과를 나타내었으며 본 연구에서 합성된 산화아연 나노입자가 물 용매에서 안정하다는 결과를 도출하였다.

주제어 : 산화아연, 광촉매, 물 용매, X-선 광전자 분광법, 광촉매 활성

## I. 서 론

광촉매는 빛을 에너지원으로 촉매 반응(산화, 환원 반응)을 촉진시켜 각종 세균 및 오염물질을 분해시켜주는 물질이다. 1970년 전후에 일본의 Fujishima와 Honda가 TiO<sub>2</sub> 전극에 의해 물이 수소와 산소로 분해된다는 사실을 밝힌 이후 [1], 이것이 오일 쇼크를 해결할 수 있는 새로운 에너지의 개발이라는 사회적 요청에 부응하는 유망한 태양 에너지 변환 방법 중 하나로 주목받기 시작하였다 [2-5].

산화아연은 자외선에서의 높은 흡수율, 높은 산화력, 물리-화학적 안정성을 가지기 때문에 광촉매 물질로 응용 가능성이 매우 크다. 산화아연 및 산화티타늄은 빛을 받으면 산화-환원(REDOX) 반응을 일으키고, 강력한 산화제 역할을 하는 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 또는 OH 라디칼들을 발생시킨다. 이러한 라디칼들은 주변의 유해한 유기물들을 분해하고 그것을 이산화탄소 및 물로 전환시킨다.

하지만, 산화아연의 경우, 물 용매 속에 존재할 때 산화아연 표면에서 Zn(OH)<sub>2</sub>를 형성하여 광촉매 활성이 감소되어 나중에는 비활성화 된다고 보고가 되고 있다 [6].

본 연구에서는 산화아연 나노입자를 상용화시키기 위해서는 물 용매에 대한 안정성 확보가 중요한 만큼 물 용매에 대한 안정성 실험을 통해 물에 분산되었을 때 오랜 시간 동안 그 구조가 변하지 않고 광촉매 활성이 유지되는지를 연

구하였다. 분무 열분해 장비를 이용하여 산화아연 나노입자를 합성하고, 그것을 물 용매에 장기간 담가 유지시킨 후 건조시켰을 때, 광촉매 효율이 어떻게 변화하는지 알아보고 물 용매에서의 안정성 및 광촉매 효율 변화의 원인을 연구하였다.

## II. 실험방법

분무 열분해(Spray-pyrolysis) 장치를 이용하여 산화아연 나노입자를 합성하였다. 전구체는 0.5 M의 zinc acetate (Zn(CH<sub>3</sub>COOH)·2H<sub>2</sub>O)를 사용하였다. 전구체로 사용된 zinc acetate는 초음파 장치(ultrasonic device)에 의해 분무되어 아주 미세한 크기(수 nm)로 미립화 된다. 분무된 전구체는 가열로에 들어가게 된다. 전구체는 높은 온도로 가열된 가열로에서 건조 및 열분해가 되어 산화아연 나노입자가 합성된다. 900°C의 합성온도에서 1시간 동안 분무시켜 합성하였다. 광촉매로 사용할 ZnO 나노입자 0.2 g을 1 mL의 증류수가 담긴 바이알에 넣어 약 5분간 초음파 처리를 하여 증류수와 잘 섞이도록 한다. 뚜껑이 닫힌 바이알을 파라필름으로 밀봉하여 호일로 감싼 후, 암실에 놓아둔다. 이러한 것을 여러 개 준비하여 준비한 날로부터 원하는 시간이 흐른 뒤, 오븐에 넣고 하루 동안 건조시켜 샘플을

\* [전자우편] jhboo@skku.edu

준비하였다. 샘플은 물에 분산시킨 후 바로 오븐에 넣어 말린 것, 1일, 3일, 5일, 10일, 20일, 30일, 50일 동안 물에 분산시킨 후 오븐에 하루 동안 건조시킨 것을 준비하였다. 이렇게 얻은 샘플은 365 nm 파장의 자외선 빛을 조사하여 광촉매 활성을 측정하였다. 각 실험은 세 번 이상 실행하여 평균값과 그 표준편차를 나타내었고, 또한 X-선 회절법(XRD), 적외선 분광법(FT-IR), 전자 상자성 공명법(EPR), X-선 광전자 분광법(XPS) 등의 분석 방법을 이용하여 샘플의 특성을 분석하였다.

### III. 실험결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 각 촉매를 넣었을 때의 메틸렌블루의 분해 속도를 보여준다. 900°C에서 0.5 M의 zinc acetate를 전구체로 이용하여 합성한 산화아연 나노입자를 준비하였다.

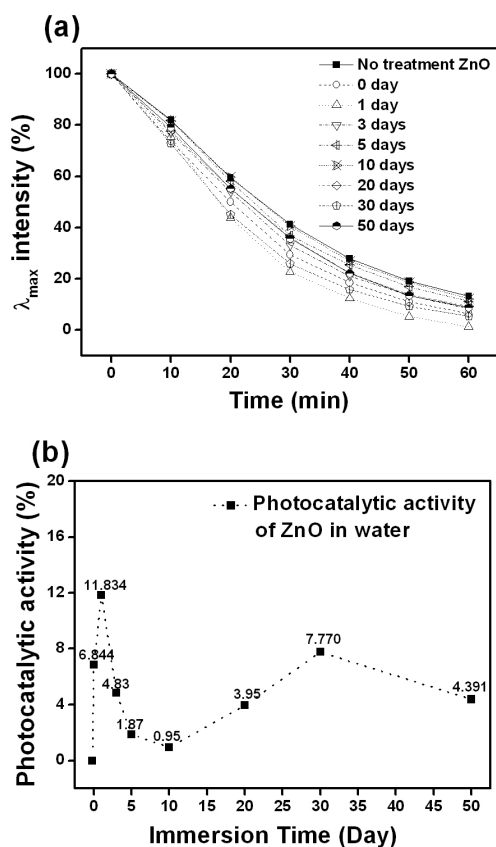


Figure 1. ZnO nanoparticles as water treatment time, (a) degradation rate of MB solution, (b) change of photocatalytic activity.

합성한 산화아연 나노입자에 물 처리를 하지 않은 샘플은 365 nm의 빛을 조사시켰을 때 초기 30분 동안 60% 가량 메틸렌블루를 분해시키고, 1시간 후에는 90%의 메틸렌블루 분해율을 보였다. 각 촉매 중에서 가장 효율이 좋은 것은 합성한 산화아연 나노입자를 1일 동안 물 처리한 샘플이다. 이것은 초기 30분 동안 메틸렌블루를 78% 가량 분해시켜 1시간 후에는 초반의 푸른색 용액이 투명한 색깔로 변했다. 물 처리 하지 않은 것에 비해 초기 30분 후에 약 20%의 분해 효율이 증가했음을 알 수 있다. 초기 30분 동안 측정 한 물 처리 시간에 따른 광촉매 효율 변화를 Fig. 1(b)에 나타내었다. 가장 효율이 많이 증가한 것은 1일 동안 물 처리한 산화아연 나노입자이고, 10일 동안 물 처리한 산화아연 나노입자의 광촉매 효율은 거의 변화가 없었다. 50일 동안 물 처리한 산화아연 나노입자의 경우에도 광촉매 효율이 감소하지 않는 것으로 보아, 분무 열분해 방법으로 합성한 산화아연 나노입자는 물에서 안정하다고 할 수 있다.

시간에 따른 물 처리를 한 산화아연 나노입자 중에서 가장 광촉매 효율이 좋았던 1일 물 처리 샘플, 광촉매 효율의 변화가 가장 적었던 10일 물 처리 샘플을 물 처리 전의 샘플과 비교하기 위해 IR 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 우선 물에서 기인하는 O-H stretching은 약  $3,450\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는데 이것은 물 처리 하지 않은 것이 가장 작게 나타나고, 1일 동안 물 처리 한 산화아연에서 가장 크게 나타난다. 이것은 광촉매 효율과 비슷한 경향을 보인다. 물 처리 후에는 산화아연 샘플에서 O-H stretching이 증가하고, 그 중에서도 1일 동안 물 처리 한 것이 10일 동안 물 처리 한 것보다 더 많은 O-H stretching이 일어난다. O-H stretching이 증가하면 광촉매 효율도 증가하였다.  $1,600\text{ cm}^{-1}$  부근에서 나타나는 HOH bending의 경우, 물 처리 전과 1일 동안 물 처리 샘플에 비해 10일 동안 물 처리 한 샘플에서 작게 나타나는 것을 확인하였다.

물 처리 후의 샘플에서 나타나는 광촉매 효율의 변화가  $\text{O}_2^-$  (superoxide) 작용기의 변화와 관련을 확인하기 위해서 전자 상자성 공명(EPR) 분석을 하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타냈다.

g factor는 다음과 같은 식으로 구할 수 있다.

$$\Delta E = h\nu = g\mu_B B_0$$

각 표시는 h: plank constant,  $\nu$ : microwave fre-

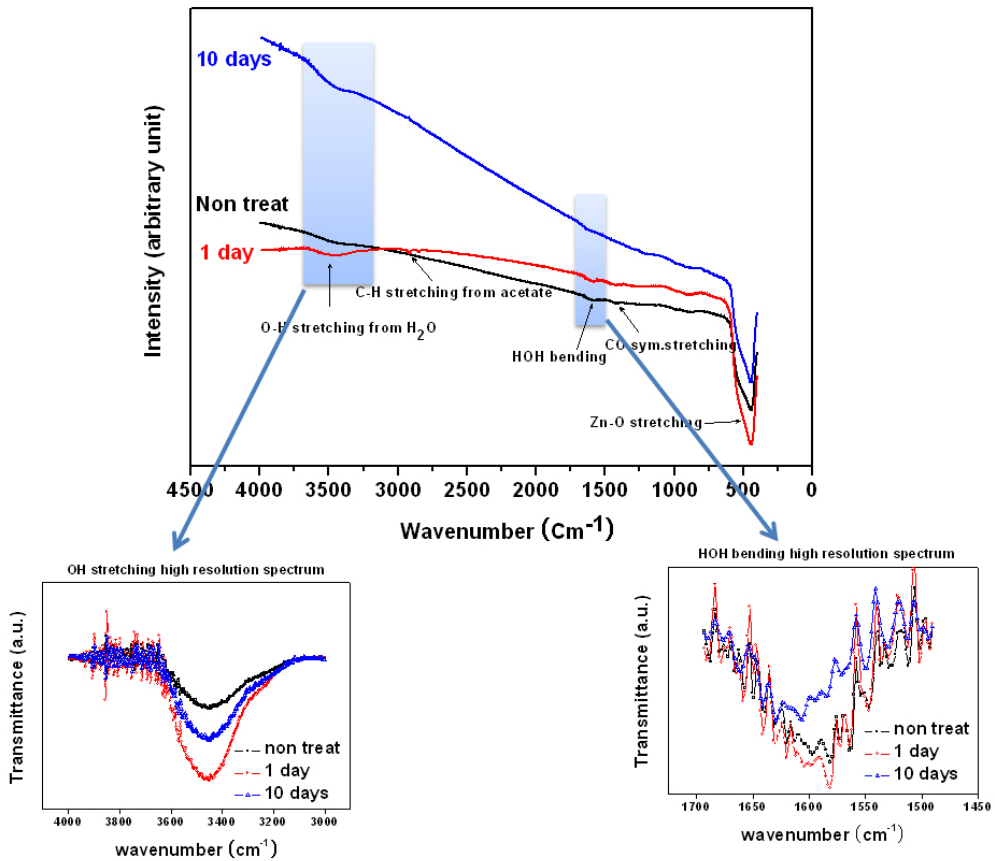


Figure 2. FT-IR high resolution spectrum of 0, 1, 10 days treated sample.

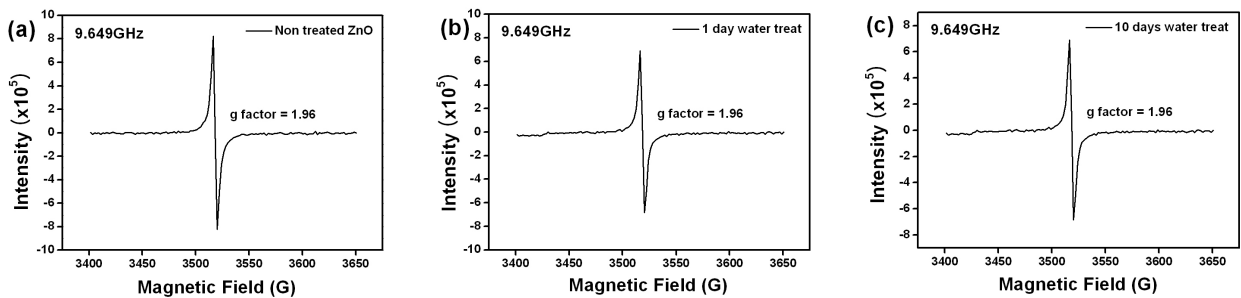


Figure 3. EPR spectrum of ZnO nanoparticles. (a) non treatment, (b) 1 day treatment, and (c) 10 days treatment sample.

quency,  $g$ :  $g$  factor,  $\mu_B$ : Bohr magneton,  $B_0$ : magnetic field를 나타낸다. EPR 측정에 이용한 microwave frequency는 9.648 GHz 이고, 위 식을 바탕으로 구한  $g$  factor의 값은 1.96 이었다. 이것은  $O_2^-$  (superoxide)에서 기인하는 것임을 확인하였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 물 처리 전, 1일 물 처리, 10일 물 처리한 산화아연 샘플 모두

1.96의  $g$  factor를 가지고 있으므로 모두  $O_2^-$  (superoxide)를 포함하고 있다. 하지만 그 intensity가 크게 변화하지 않아  $O_2^-$  (superoxide)는 광촉매의 효율 변화에는 크게 영향을 미친다고 할 수 없다.

본 연구에서 다양한 분석 기법을 이용하여 물 처리한 산화아연 나노입자를 분석하였지만, 광촉매 효율의 변화를

설명하기에는 적절하지 못했다. 따라서 X-선 광전자 분광법(XPS)을 통하여 산화아연 나노입자의 표면을 분석하였다. XPS를 이용하여 처리 전 산화아연 나노입자와 가장 높은 효율을 나타낸 1일 동안의 물 처리를 한 산화아연 나노입자, 그리고 가장 낮은 효율 차이를 보인 10일 동안의 물 처리를 한 산화아연 나노입자를 분석하였다.

Fig. 4(a)는 산화아연 나노입자의 Zn 2p<sub>3/2</sub> 스펙트럼이다. 산화아연 나노입자를 1일, 10일 동안 물 처리 한 샘플은 물 처리 전의 샘플에 비해 결합에너지가 약 0.2 eV 낮은 결합 에너지 쪽으로 이동하였으며, 이는 Zn<sup>2+</sup>의 일부가 환원된 것을 의미한다. 하지만 이는 매우 작은 변화이고 금속 산화물에 의한 charging effect를 배제할 수 없으므로, 이러한 변화가 광촉매 효율에 어떠한 영향을 미치는지 판단할 수 없다. Fig. 4(b)는 산화아연 나노입자의 C 1s 스펙트럼이다. 물 처리 전의 산화아연 나노입자에서 물 처리 시간을 증가시킬수록 표면의 탄소의 양이 감소한다. 이것은 산화아연 합성 시, 주변 환경에 의해 불순물로 존재하는 탄소

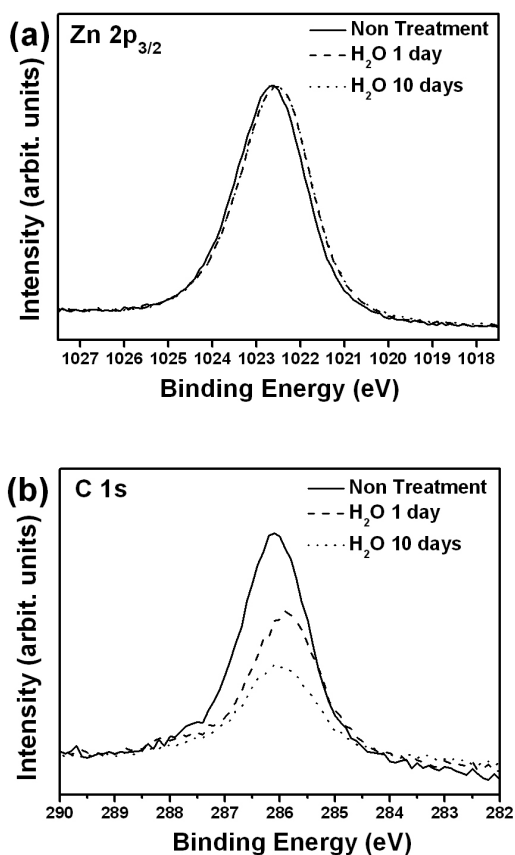


Figure 4. XPS high resolution spectrum of ZnO nanoparticles. (a) Zn 2p<sub>3/2</sub>, (b) C 1s.

가 물 처리 과정에서 물의 분해로 인해 일부 탄소가 반응하여 떨어져 나간 것으로 판단된다.

Fig. 5는 산화아연 나노입자의 O 1s 스펙트럼이다. 그림에서와 같이 O 1s 스펙트럼은 3개의 peak로 나눌 수 있다. 531.2 eV에서 나타나는 주 peak은 산화아연에서 기인하는 산소이고, 532.9 eV에서 나타나는 peak은 OH group과 O<sub>2</sub><sup>-</sup> (superoxide)에서 기인하는 산소, 534.8 eV에서 나타나는 peak은 분자 상태로 산화아연 표면에 흡착되어 있는 H<sub>2</sub>O에서 기인하는 산소이다 [7,8]. 그 중 OH group과 O<sub>2</sub><sup>-</sup> (superoxide)에서 기인하는 산소는 구분하기가 힘들어 어떤 것이 합성된 산화아연 나노입자에 더 많은 영향을 미치는지는 알 수 없다. 이 세 개의 peak 중에 산화아연에서 기인하는 산소와 OH group과 O<sub>2</sub><sup>-</sup> (superoxide)에서 기인하는 산소는 거의 변화가 없었고, 분자 상태로 산화아연 표면에 흡착되어 있는 H<sub>2</sub>O에서 기인하는 산소만이 변화가 있음을 알 수 있다. 물 처리 전의 샘플에서 molecular H<sub>2</sub>O를 발견할 수 있고, 1일 동안 물 처리를 한 샘플에서는 두 배 가량 증가한 molecular H<sub>2</sub>O가 보인다. 물 처리 시간을 10일로 증가시켰을 때 표면의 molecular H<sub>2</sub>O는 다시 물 처리 전의 샘플과 동일한 수준으로 감소함을 알 수 있다. 광촉매 효율 실험에서 세 가지 산화아연 나노입자의 메틸렌블루 분해는 초기 30분 동안 60%, 78%, 60%의 분해 능력을 보이는데 이는 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 함량의 경향성과 일치함을 보여주었다. H<sub>2</sub>O 분자가 산화아연 표면에 흡착이 되면서

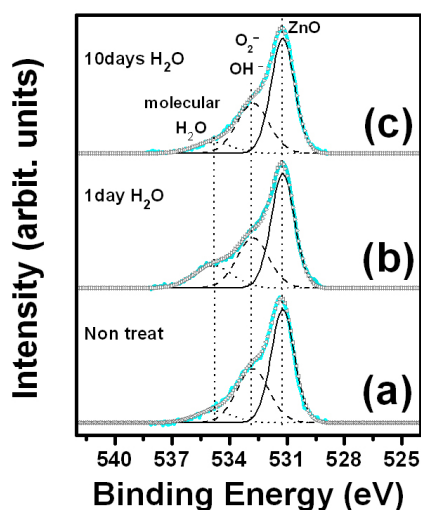


Figure 5. XPS high resolution spectrum of ZnO nanoparticles. (a) non treatment (b) 1 day treatment, and (c) 10 days treatment.

산화물 반도체의 광촉매 효율이 증가했음을 알 수 있다. 앞서 얻어진 결과를 반영했을 때, 산화아연 표면에 흡착되어 있는 분자 상태의  $H_2O$  분자가 광촉매 효율에 중요하게 기여했음을 알 수 있다.

#### IV. 결 론

본 실험에서는 산화아연 나노입자를 분무 열분해 방법으로 합성하고, 산화아연이 물 용매에 분산되어 있을 때, 오랜 시간 동안 안정성을 잃지 않고 광촉매로서의 기능을 유지할지 알아보는 실험을 하고자 하였다. 이를 위하여 물 용매에 산화아연 나노입자를 분산시킨 시간의 변화에 따른 산화아연 나노입자의 광촉매 효율을 측정하였다. 광촉매 효율을 측정한 결과 최대 50일 동안 물 처리를 거치면서 효율 감소는 나타나지 않았으며, 모든 샘플에서 광촉매 효율이 증가하였다. 그 중에서도 1일 동안 물 처리를 한 산화아연 나노입자가 물 처리 전의 산화아연 나노입자에 비하여 초기 30분 동안 약 18% 광촉매 효율 증가를 나타냈으며, 10일 동안 물 처리 한 산화아연 나노입자는 물 처리 전의 산화아연 나노입자의 촉매 효율과 유사한 효율을 나타냈다. 물 처리 전과 후의 산화아연 나노입자의 표면 분석을 한 결과, 1일 동안 물 처리 한 산화아연 나노입자의 광촉매 효율의 증가는 산화아연 표면에 흡착된 분자 상태의  $H_2O$ 의 증가에 의한 것으로 밝혀졌다. 최고 효율을 보이는 1일 동안 물 처리를 한 산화아연 나노입자의 표면에서는 molecular  $H_2O$ 의 함량이 최저 효율을 보이는 샘플에 비해 두 배 이상인 것으로 나타났다. 따라서 이번 실험을 통해 molecular  $H_2O$ 가 광촉매의 효율을 증가시키는 데 중요한 역할을

한다는 것을 밝혔다.

#### 감사의 글

본 연구는 2013년 플라즈마 바이오과학 연구센터(Plasma Bioscience Research Center, NRF-2012-0000849), 2013년도 성균관대학교 Post-Doc. 연수지원 및 성균관대학교 기초과학연구소의 후원에 의하여 수행되었음.

#### 참고문헌

- [1] A. Fujishima and K. Honda, *Nature* **238**, 37 (1972).
- [2] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.* **95**, 69 (1995).
- [3] A. Mills and S. L. Hunte, *J. Photochem. Photobiol. A* **108**, 1 (1997).
- [4] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, *Chem. Rev.* **95**, 735 (1995).
- [5] W. Kubo and T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 16034 (2006).
- [6] H. S. Lee, K. H. Kim, S. K. Kang, and W. M. Lee, *Prospective of Industrial Chemistry* **7**, 27 (2004).
- [7] L. Guzzi, D. Horváth, Z. Pászti, and G. Pető, *Catal. Today* **72**, 101 (2002).
- [8] M. Strongin, S. L. Qiu, J. Chen, and C. L. Lin, *Phys. Rev. B* **41**, 10 (1990).

## Photocatalytic Activity of ZnO Nanoparticles and Their Stability in Water Solvent

Sang-Hun Nam and Jin-Hyo Boo\*

*Department of Chemistry and Institute of Basic Science, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746*

(Received August 23, 2012, Revised May 10, 2013, Accepted May 15, 2013)

Recently, ZnO nanoparticles have been studied in various application fields due to their physico-chemical properties. In this study, we have researched on the ZnO photocatalytic activity by redox reaction. ZnO nanoparticles have low photocatalytic activity in comparison with TiO<sub>2</sub> nanoparticles because it has the disadvantage that the formation of Zn(OH)<sub>2</sub> in water solvent. Therefore, we synthesized ZnO nanoparticles by spray-pyrolysis method, and then studied on stability in water solvent. At the results, the water treated-ZnO nanoparticles showed higher photocatalytic activity than non-treated ZnO nanoparticles because molecular H<sub>2</sub>O was increased onto the ZnO surface under the water treatment. Also, we confirmed that the ZnO nanoparticles synthesized by spray-pyrolysis method is very stable in the water solvent.

Keywords : Znic oxide, Photocatalyst, Water solvent, X-ray photoelectron spectroscopy, Photocatalytic activity

\* [E-mail] jhboo@skku.edu