

미세액적 유동반응기 공정에서 연속제조된 나노구조 SiO₂:Zn 원환형 입자의 특성

양시우 · 강 용[†] · 강 호*

충남대학교 응용화학공학과
34134 대전광역시 유성구 대학로 99
*에버 그린텍
08639 서울특별시 금천구 시흥대로 97

(2018년 5월 30일 접수, 2018년 6월 20일 수정본 접수, 2018년 6월 22일 채택)

Characteristics of Nano-structured SiO₂:Zn Hollow Powders Prepared in the Micro Drop Fluidized Reactor (MDFR) Process

Si Woo Yang, Yong Kang[†] and Ho Kang*

Department Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, 99, Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34134, Korea
*Ever Green Tech., 97, Siheung-daero, Geumcheon-gu, Seoul, 08639, Korea

(Received 30 May 2018; Received in revised form 20 June 2018; accepted 22 June 2018)

요 약

미세액적 유동반응기 공정에서 제조된 나노구조 SiO₂:Zn 원환형 입자의 특성을 밴드갭 에너지와 표면 반응성의 관점에서 고찰하였다. SiO₂:Zn 원환형 입자를 단일 공정에서 연속적이며 합리적인 생산 효율로 첨가제인 THAM (tris(hydroxymethyl)-aminomethane)과 도핑되는 Zn²⁺ 이온의 농도 변화에 따라 성공적으로 제조할 수 있었다. 그리고 Zn²⁺ 이온의 도핑은 Si⁴⁺ 이온의 conduction band 보다 에너지 레벨이 낮은 Zn²⁺ 이온의 acceptor level을 형성함으로써 SiO₂:Zn 원환형 입자의 밴드갭 에너지를 줄일 수 있었다. 또한, 입자의 원환형 구조는 SiO₂:Zn 입자의 밴드갭 에너지를 감소시키는 데 기여하였다. 따라서 Zn²⁺ 이온이 도핑된 SiO₂:Zn 원환형 입자는 표면에 SiO-H의 형성과 산소 결함의 생성으로 표면 반응성을 증대시킬 것으로 사료되었다.

Abstract – Characteristics of nano-structured SiO₂:Zn hollow powders prepared in the micro drop fluidized reactor process were investigated with respect to bandgap energy and surface activity. The SiO₂:Zn hollow powders were successfully prepared continuously in the one step process with reasonable production efficiency, with varying the amount of THAM (tris(hydroxymethyl)-aminomethane) additive and concentration of Zn²⁺ ions. The doping of Zn²⁺ ions into SiO₂ lattice led to the reduction of bandgap energy by forming the acceptor level of Zn²⁺ below the conduction band of Si⁴⁺ ions. The hollow shape also contributed to reduce the bandgap energy of SiO₂:Zn powders. The doping of Zn²⁺ ions into SiO₂ hollow powders could enhance the surface activity by forming SiO-H stretching and oxygen vacancies at the surface of SiO₂:Zn powders.

Key words: SiO₂:Zn powders, Micro drop fluidized reactor, Hollow powders, Optical property

1. 서 론

규소 산화물인 실리카(SiO₂) 입자는 내약품성과 친수성을 나타내고, 경도가 강하며, 독성이 없고, 제조가 용이할 뿐만 아니라, 입자의 조절이 가능하고, 면적/부피의 비가 크며, 우수한 바이오 적합성을 나타내면서도 가격이 저렴하다는 등의 많은 장점을 가지고 있기 때문에 안료, 화장품, 약물전달체, 담체, 크로마토그래피 용 흡착제, 특수 성분의 고순도 분리를 위한 충전제 등으로 산업 전반에 걸

쳐 매우 다양하게 사용되어 왔다[1-3]. 또한, 실리카 졸은 세라믹, 제지의 재료, 유-무기 하이브리드 코팅제, 섬유-유리섬유 가공제, 요업 제품, 안료, 내화 제품, 절연 제품의 재료, 단열제의 결합체, 촉매 원료, 반도체웨이퍼의 연마제, 토양 정화를 위한 화학적 크라우팅 주입제, 반도체 봉지재(EMC) 등에도 활용되고 있다[4-6]. 최근에는 인체에 무해한 실리카 입자를 골조직 형성을 위한 의료용 소재, 표면의 결합 형태를 변형하여 antibody나 targetcell의 군집형성이나, 분리를 위한 기능성 소재, 생물학 분야의 마이크로 어레이에 응용, 생화학반응이나 생체 소재, 암치료제의 약물전달체 등의 의료용 기능성 소재로 활용하고자 하는 기술개발이 꾸준히 진행되고 있다[7-13].

이와 같은 실리카 소재 입자의 고기능화 및 고부가가치 창출을 위한 표면특성 개발 및 활성화를 위한 기술개발은 이 시점에서 매우 중요하며, 특정(target)기능의 기능성 소재 개발에 절실히 요구되고

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kangyong@cnu.ac.kr

*이 논문은 충남대학교 강용 교수의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

있다. 실리카 입자는 구조적으로 입자를 구성하는 소립자(ultimate particle)와 이 소립자들이 조합된 집합체 입자(aggregate)로 구성되는데, 실리카의 소립자로부터 집합체입자를 형성하는 공정의 특성에 따라 집합체입자의 형상과 표면 특성 그리고 물리 화학적 특성이 다르게 나타나므로, 다양한 방법과 루트를 통한 입자의 활성 개발이 새로운 신소재의 개발로 연계되고 있다[5,8,11,12].

본 연구에서는 실리카 입자의 고기능화 및 고부가가치 창출을 위해 실리카 입자의 표면에 아연 이온을 도핑하여 실리카 입자의 광학적, 전자적 성능을 개발하고자 하였다. 즉, 실리카 졸을 전구체로 사용하여 아연 이온을 실리카 입자의 표면에 도핑하여 실리카 입자의 표면을 활성화하고자 하였으며, 표면 가공에 의해 특성화된 $\text{SiO}_2\text{:Zn}$ 입자를 미세액적 유동반응기에 의해 연속적으로 제조하는 기술[14-17]을 고찰하였다. 이와 같은 연구결과는 고 부가가치의 실리카 기반 신소재의 개발과 연속생산 및 산업화에 중요한 정보를 제공할 수 있을 것으로 사료된다.

2. 실험

2-1. 실험장치 및 방법

$\text{SiO}_2\text{:Zn}$ 입자의 제조를 위한 미세액적 유동화반응기(MDFR, Micro Drop Fluidized Reactor) 공정은 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 5개의 개별공정으로 구성하였다[15-18]. 즉, 1) 나노 실리카 입자의 용매 안정화 공정, 2) 전구체 용액의 미세액적화 공정, 3) 미세액적의 흐름공정, 4) 실리카 소립자의 집합체 구성 및 아연 이온 도핑 공정,

5) 실리카 집합체 입자의 회수공정 등 5개의 연속적으로 운전되는 공정을 통하여 $\text{SiO}_2\text{:Zn}$ 입자를 연속적으로 제조하였다. 용매 안정화 공정은 일정량의 실리카 졸을 이소프로필 알코올과 증류수의 혼합물에 안정화시키는 공정으로, 이소프로필 알코올과 증류수의 비는 1:3으로 하였으며, Si의 농도는 0.2 mol/L로 하였고, 질산을 첨가하여 pH는 1.5로 유지하였다. 전구체 용액의 미세액적화 공정은 초음파 분무기(Ultrasonic Atomizer, Htech Green Tech.)를 사용하였는데, 진동수를 1.7 MHz로 하여 미세액적의 크기가 2~3 μm 정도가 되도록 하였다. 생성된 미세액적의 흐름공정에서는 조절기와 필터를 통과한 압축공기를 매체로 사용하여 전구체를 포함한 미세액적의 흐름속도를 10.0 L/min로 유지하였다. 실리카 소립자의 집합체 구성 및 아연도핑 공정의 온도는 900 °C로 유지하였으며, 전구체 미세액적을 유동화하기 위한 마이크로 기포의 흐름속도는 0.1 L/min이었다. 마이크로 기포는 질량유량 제어기(Mass Flow Controller, MFC)와 마이크로 기포 발생장치(Micro Bubble Generating System)를 이용하여 반응기 공정에 투입량과 속도를 제어하였다. 가공된 실리카 입자의 회수공정은 원통여과지(Thimble Filter, Advantec)와 분진제거장치, 진공펌프 그리고 후드로 구성하였다. 또한, 원환형(Hollow) 입자를 제조하기 위하여 THAM (tris(hydroxymethyl)-aminomethane)을 전구체 용액에 첨가하였는데, 그 농도(C_{THAM})는 0~4.0 wt% 이었다. 생성되는 SiO_2 입자의 집합체에 아연 이온을 도핑하기 위하여 Zinc nitrate hexahydrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ACROS)를 증류수에 녹여 사용하였는데, 아연 이온의 농도(C_{Zn})는 0.5~2.0 at.% 이었다.

2-2. 분석방법

제조된 실리카 입자 집합체는 장방출 주사전자현미경(FE-SEM, JSM-700F)을 사용하여 모양과 형상을 분석하였으며, UV-VIS-NIR 스펙트로메타(Shimadzu, UV-3101 PC)와 연결된 DRS (Diffuse Reflectance Spectra, Solid Spec-3700) 분석을 통하여 흡수파장과 밴드갭 에너지를 분석함으로써 입자표면의 전자구조구성의 변화를 분석하였다. 표면이 가공된 실리카 입자의 화학성분을 분석하기 위해 FT-IR (Fourier Transform Infrared) Spectroscopy (Nicolet 6700)를 사용하였으며, $\text{SiO}_2\text{:Zn}$ 입자의 표면에서 구성 성분의 화학적 상태를 분석하기 위해 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS, MultiLap 2000)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 실리카 입자의 광학적 특성 및 전기적 특성을 개발하기 위해 졸을 형성하고 있는 소립자들로부터 집합체 입자가 형성되는 과정에서 실리카 입자의 표면에 규소 원자와 최외각 전자의 수가 다른 아연 이온을 효과적으로 도핑하여 실리카 집합체 입자의 표면 특성을 제어하고, 표면에 자유전자의 밀도를 극대화하고자 하였다. 즉, 실리카 입자를 구성하는 규소 원자의 최외각 전자 구조는 sp^3 의 구조를 가지는데, 이 최외각 전자 구조를 변환하기 위해 규소 이온의 일부를 아연 이온으로 도핑하였다.

미세액적 유동반응기 공정에서 제조된 $\text{SiO}_2\text{:Zn}$ 입자는 Fig. 2와 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 원환형을 나타내었다. 이러한 원환형 입자의 SEM 이미지를 C_{THAM} 의 농도에 변화에 따라 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 THAM을 첨가하지 않은 경우(Fig. 2A)에는

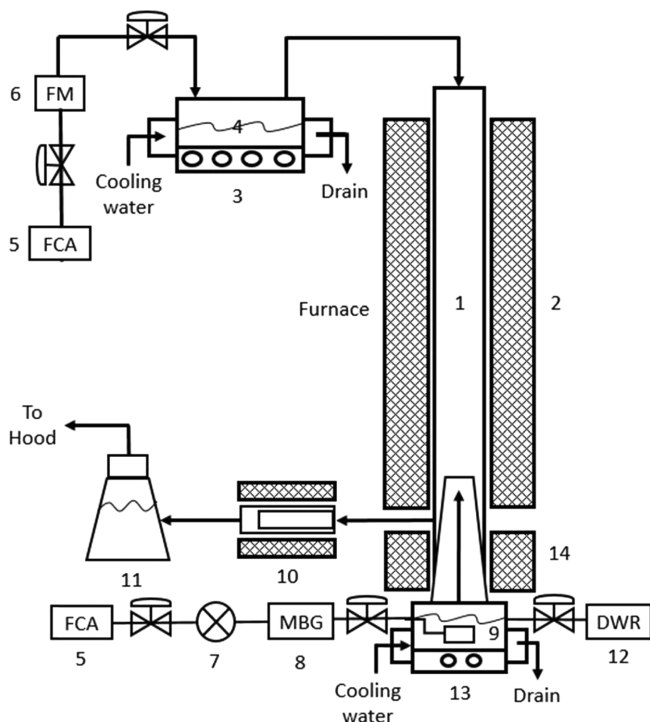


Fig. 1. Experimental apparatus.

- | | |
|------------------------------|-------------------------------|
| 1. Reactor | 8. Micro bubble Generator |
| 2. Furnace | 9. Micro bubble port |
| 3. Ultrasonic atomizer | 10. Filter & collector |
| 4. Precursor solution | 11. Separator |
| 5. Filtered & compressed air | 12. Distilled water reservoir |
| 6. Flow meter | 13. Liquid foam generator |
| 7. Regulator & controller | |

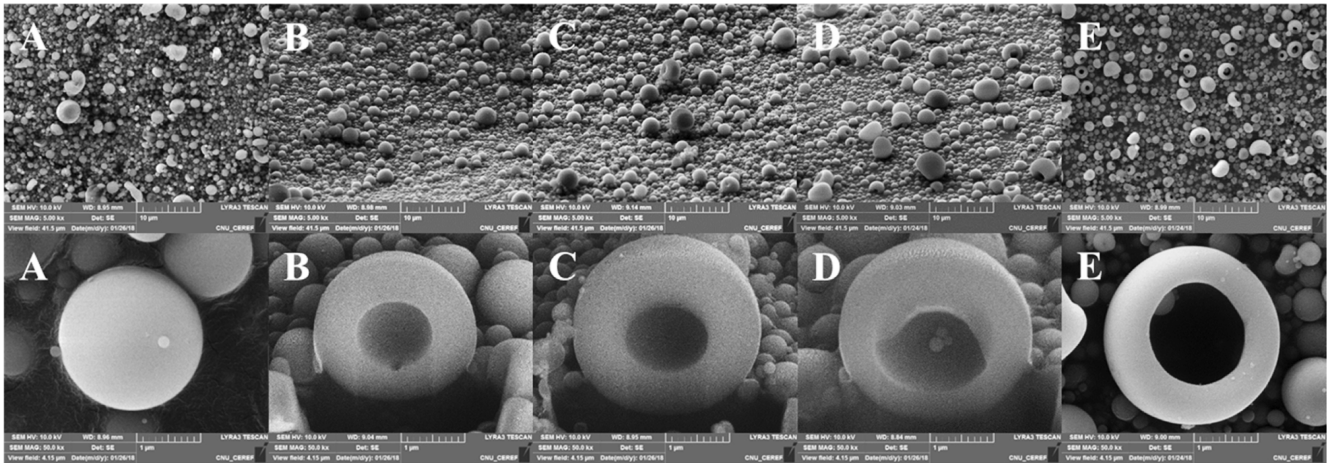


Fig. 2. Effects of C_{THAM} on the SEM images of SiO₂:Zn hollow powders prepared in the MDRF ($T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $U_C = 10.0\text{ L/min}$, $U_{MB} = 0.1\text{ L/min}$, $C_{Si} = 0.2\text{ mol/L}$, IPA/H₂O ratio = 1/3, pH = 1.5, $C_{Zn} = 2.0\text{ at.}\%$, C_{THAM} [wt%] : 0(A), 1.0(B), 2.0(C), 3.0(D), 4.0(E)).

원환형 모양의 입자가 생성되지 않았으나, THAM을 첨가한 경우에는 원환 모양의 입자가 생성되었다. 원환형 모양의 Core 부분은 THAM 첨가제의 농도가 1.0 wt%에서 4.0 wt%까지 증가함에 따라 각각 18, 24, 30 및 40%까지 증가하였다. 이와 같은 현상은 첨가제 THAM의 작용이 미세액적 유동반응기 내부에서 매우 효과적으로 발현되었기 때문으로 해석할 수 있다. 즉, 전구체에 포함된 미세액적의 소립자들로부터 집합체 입자가 형성될 때 미세액적의 유동으로 인해 액적의 표면이 마이크로 기포와 효과적인 접촉이 일어난다. 반응기 내부에서 하향으로 흐르는 액적과 상향으로 흐르는 미세기포의 유동접촉은 미세액적의 표면에 미세한 전단응력(micro shear stress)과 척력(strain)을 유발하여[14-18], 생성되는 입자의 형상을 원환형으로 만드는데 매우 효과적이라 할 수 있다.

도핑되는 아연 이온의 농도(C_{Zn})가 제조된 SiO₂:Zn 입자의 모양에 미치는 영향을 분석하고자 제조된 입자의 SEM 이미지를 아연 이온의 농도의 변화에 따라 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 볼 수 있

듯이 C_{THAM} 이 4.0 wt%인 경우 C_{Zn} 의 변화에 따라 제조된 SiO₂:Zn 입자의 환형구조에서 Core의 비율은 39~41% 정도로 Core와 Shell의 변화는 크게 나타나지 않았다. 이는 원환형의 SiO₂:Zn 입자가 형성될 때에 표면에 도핑되는 아연 이온의 농도가 매우 작아서 제조되는 입자의 거시적 모양에는 큰 영향을 미치지 않기 때문으로 사료된다.

미세액적 유동반응기 공정에서 제조된 SiO₂:Zn 원환형 입자의 광학적 특성을 고찰하고자 DRS 분석을 한 결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 4에는 입자 제조 시 입자의 표면에 도핑되는 Zn이온의 농도가 2.0 at.%인 경우 전구체에 첨가된 THAM의 농도가 제조된 입자의 흡수과정에 미치는 영향을 나타내었다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 THAM을 첨가하지 않은 경우와 비교하여 THAM을 첨가하여 제조한 SiO₂:Zn 입자는 상대적으로 긴 파장을 흡수하는 것을 알 수 있으며, THAM의 농도가 증가할수록 흡수 가능한 파장은 점점 더 길어졌다. 이와 같은 DRS 분석자료를 사용하여 Kubela-Munk 방법에 의해 SiO₂:Zn 원환형 입자의 밴드갭 에너지를 구하였다.

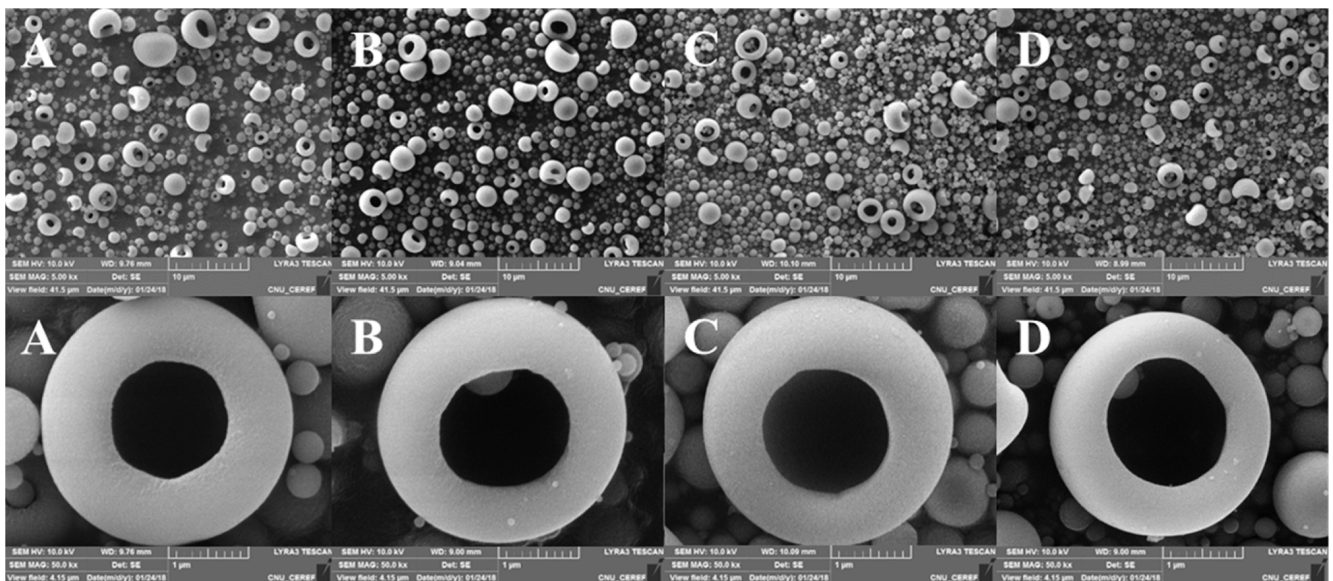


Fig. 3. Effects of C_{Zn} on the SEM images of SiO₂:Zn hollow powders prepared in the MDRF ($T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $U_C = 10.0\text{ L/min}$, $U_{MB} = 0.1\text{ L/min}$, $C_{Si} = 0.2\text{ mol/L}$, IPA/H₂O ratio = 1/3, pH = 1.5, $C_{THAM} = 4.0\text{ wt}\%$, C_{Zn} [at.%] : 0.5(A), 1.0(B), 1.5(C), 2.0(D)).

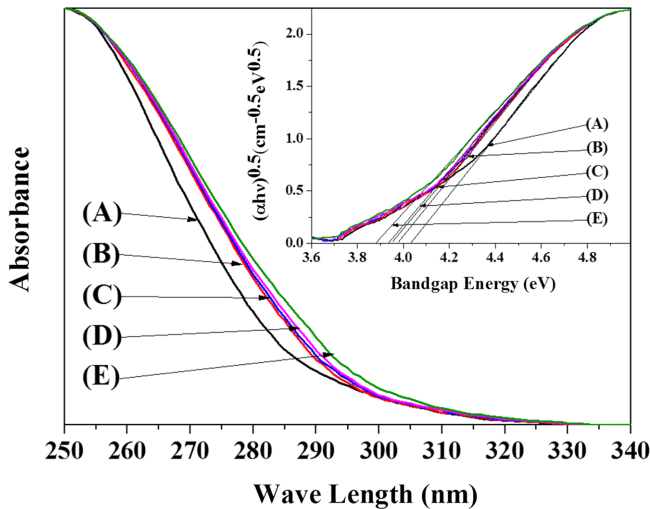


Fig. 4. Effects of C_{THAM} on the diffuse reflectance spectra and bandgap energy of $SiO_2:Zn$ hollow powders prepared in the MDRF ($T = 900\text{ }^{\circ}C$, $U_C = 10.0\text{ L/min}$, $U_{MB} = 0.1\text{ L/min}$, $C_{Si} = 0.2\text{ mol/L}$, IPA/ H_2O ratio = 1/3, pH = 1.5, $C_{Zn} = 2.0\text{ at.}\%$, C_{THAM} [wt%] : 0(A), 1.0(B), 2.0(C), 3.0(D), 4.0(E)).

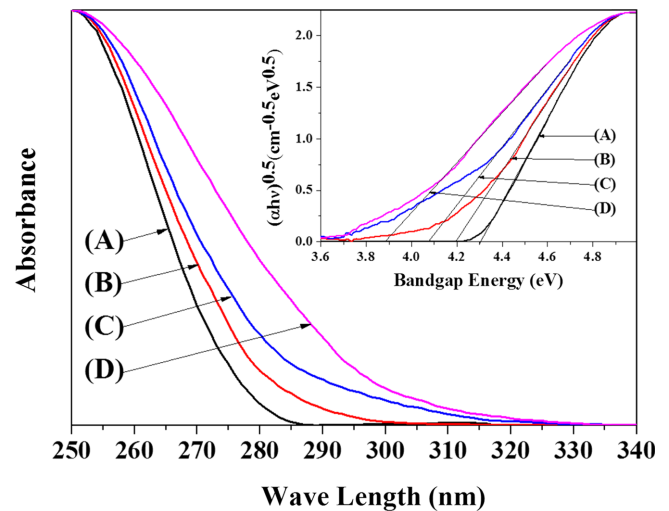


Fig. 5. Effects of C_{Zn} on the diffuse reflectance spectra and bandgap energy of $SiO_2:Zn$ hollow powders prepared in the MDRF ($T = 900\text{ }^{\circ}C$, $U_C = 10.0\text{ L/min}$, $U_{MB} = 0.1\text{ L/min}$, $C_{Si} = 0.2\text{ mol/L}$, IPA/ H_2O ratio = 1/3, pH = 1.5, $C_{THAM} = 4.0\text{ wt}\%$, C_{Zn} [at.%] : 0.5(A), 1.0(B), 1.5(C), 2.0(D)).

Fig. 4-inset에서 볼 수 있듯이 전구체에 첨가제를 첨가하지 않고 제조한 $SiO_2:Zn$ 입자의 밴드갭 에너지는 4.04 eV이었으나, THAM이 1.0 wt% 첨가된 경우에는 밴드갭 에너지가 3.98 eV로 감소하였으며, 첨가된 THAM의 농도가 2.0, 3.0, 4.0 wt%로 증가함에 따라 제조된 입자의 밴드갭 에너지는 각각 3.95, 3.94, 3.88 eV로 감소하는 나타났다. 이와 같은 결과는 입자의 원환형 구조가 발달할 수록 입자의 흡수 가능한 빛의 파장이 점점 길어져서 흡수하는 영역이 확장된다는 것을 나타낸다. 즉, Fig. 2에 나타내었듯이 입자 제조를 위한 원료의 전구체에 첨가되는 THAM의 농도가 증가함에 따라 입자의 원환형 구조가 발달하여 파장이 더 긴 빛을 흡수할 수 있기 때문으로 해석할 수 있다. 이는 제조된 입자의 원환형 구조가 변화함에 따라 입자의 표면에 도핑되는 Zn^{2+} 이온의 도핑효과가 다르게 나타남을 의미한다고 할 수 있다[14-19].

입자 제조 시 첨가제인 C_{THAM} 의 농도를 4.0 wt%로 유지하면서 입자에 도핑되는 Zn^{2+} 이온의 농도가 0.5 at.%에서 2.0 at.%까지 변화하는 조건에서 제조된 $SiO_2:Zn$ 원환형 입자들의 DRS 분석결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 Zn^{2+} 이온의 농도가 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 at.%로 점점 증가함에 따라 제조된 원환형 $SiO_2:Zn$ 입자의 밴드갭 에너지는 Fig. 5-inset에서 볼 수 있듯이 각각 4.31, 4.19, 4.07 그리고 3.88 eV로 점점 감소하였다. 이와 같은 bandgap 에너지의 변화는 다음과 같은 bandgap 구조의 변화로 설명할 수 있다. 즉, SiO_2 입자의 밴드갭은 O^{2-} 이온의 O2p valence band와 Si^{4+} 이온의 3s3p conduction band로 구성되는데, SiO_2 입자에 빛 에너지가 가해졌을 때 산소 이온의 O2p valence band에서 생성된 전자가 Si^{4+} 이온의 conduction band에 이동되어 자유전자의 특성을 나타내는 반면, valence band에 남아있는 hole (h^+)은 양전하의 반응성을 나타내게 된다. 이러한 구조에 Zn^{2+} 이온이 도핑되면 Si^{4+} 이온의 3s3p conduction band보다 에너지 레벨이 낮은 영역에 Zn^{2+} 이온에 의한 acceptor level의 일시적인 band가 형성된다. 이와 같이 변형된 $SiO_2:Zn$ 입자의 bandgap에서는 O2p에 의한 valence band에서 유리된 전자가 Si^{4+} 이온의 3s3p conduction band에 도달하기

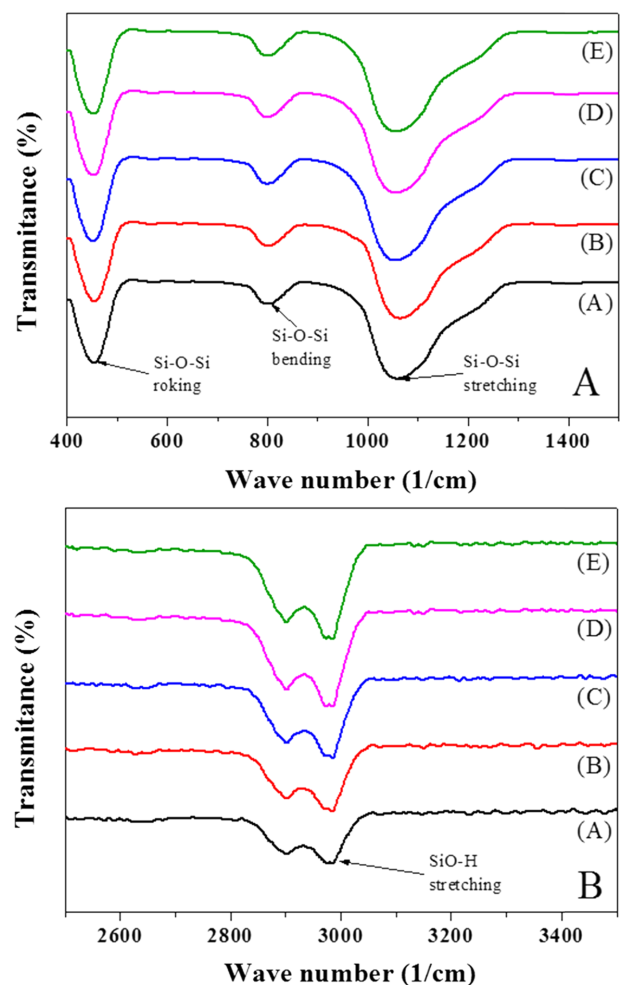


Fig. 6. FT-IR spectra of $SiO_2:Zn$ hollow powders prepared in the MDRF ($T = 900\text{ }^{\circ}C$, $U_C = 10.0\text{ L/min}$, $U_{MB} = 0.1\text{ L/min}$, $C_{Si} = 0.2\text{ mol/L}$, IPA/ H_2O ratio = 1/3, pH = 1.5, $C_{Zn} = 2.0\text{ at.}\%$, C_{THAM} [wt%] : 0(A), 1.0(B), 2.0(C), 3.0(D), 4.0(E)).

Table 1. Bandgap energy of SiO₂:Zn hollow powders prepared in the MDR

	C _{Si} (mol/L)	C _{THAM} (wt.%)	C _{Zn} (at.%)	Bandgap Energy
A :	0.2	0	2.0	4.04
B :	0.2	1.0	2.0	3.98
C :	0.2	2.0	2.0	3.95
D :	0.2	3.0	2.0	3.94
E :	0.2	4.0	2.0	3.88
F :	0.2	4.0	0.5	4.31
G :	0.2	4.0	1.0	4.19
H :	0.2	4.0	1.5	4.07

전에 좀 더 에너지 레벨이 낮은 Zn²⁺ 이온의 일시적 band로 이동되어 머물게 되는 구조를 갖게 된다. 이는 valence band에서 유리된 전자가 Si⁴⁺ 이온의 conduction band에 도달되지 못해 다시 valence band로 돌아가서 유리되었던 hole과 만나 재결합하는 것을 방지해 주기 때문에 효과적으로 유리된 전자를 잡아둘 수 있어서 입자의 표면에 전자 밀도를 증가시켜 표면 활성화에 기여할 수 있다고 사료된다 [15-21]. 제조되는 입자에 도핑되는 Zn²⁺ 이온의 농도가 증가함에 따라 이와 같은 밴드갭의 변형은 점점 더 효과적이어서 밴드갭 에너지는 점점 더 감소한다고 할 수 있다 [15-21]. 각 조건에 따라 제조된 입자의 밴드갭 에너지의 변화를 Table 1에 정리하였다.

미세액적 유동반응기 공정에서 연속적으로 제조된 SiO₂:Zn 원환형 입자의 성분과 화학적 결합을 분석하고자 제조된 입자를 FT-IR 스펙트럼으로 분석하여 그 결과를 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. SiO₂:Zn 입자의 제조 시 도핑되는 아연 이온의 농도 C_{Zn}을 2.0 at.%로 유지하면서 첨가제인 C_{THAM}의 농도를 변화시킨 경우의 FT-IR 분석 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 분석 시료의 모든 경우에서 wave number가 450 (1/cm) 근처와 800 (1/cm) 근처에서 각각 Si-O-Si의 rocking과 bending 결합의 peak가 나타났으며, wave number가 1050(1/cm) 근처에서 Si-O-Si의 stretching peak가 나타났다(Fig. 6A) [1-3,8]. Fig. 6A에서 볼 수 있듯이 첨가제의 농도 변화는 Si-O-Si 구조에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 그러나, Fig. 6B에서 볼 수 있듯이 첨가제의 농도가 증가함에 따라 wave number가 2880~3020 (1/cm)의 영역에 있는 SiO-H stretching peak의 강도가 점점 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 제조되는 입자에서 원환형 구조의 발달은 SiO-H 구조의 형성에도 영향을 미치는 것을 나타낸다. 금속이나 세라믹 산화물의 표면에 H⁺나 OH⁻ 이온들이 생성되어 분포되는 것은 표면 반응을 촉진하는 결과를 가져오므로, SiO₂:Zn 입자의 표면에 SiO-H 구조의 형성은 입자의 표면 반응성이 증대되는 것을 의미한다고 할 수 있다 [1-3, 8]. 따라서 제조되는 SiO₂:Zn 입자에서 원환형 구조의 발달은 입자의 표면 반응성을 증가시킨다고 할 수 있다.

입자 제조를 위한 전구체에 첨가제 THAM의 농도를 4.0 wt%로 유지하면서 도핑되는 Zn²⁺ 이온의 농도를 0.5 at.%에서 2.0 at.%까지 증가시키며 제조한 입자들의 FT-IR 분석 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7A에서 볼 수 있듯이 도핑되는 Zn²⁺ 이온의 농도 변화는 Si-O-Si 결합구조에는 큰 영향을 미치지 않았으나, Fig. 7B에서 볼 수 있듯이 SiO-H 구조 피크는 Zn²⁺ 이온 농도가 증가함에 따라 점점 더 뚜렷이 나타났다. 이는 Zn²⁺ 이온의 농도가 증가함에 따라 SiO-H 구조가 잘 형성되어 입자의 표면 반응성이 증가함을 나타낸다. 이와

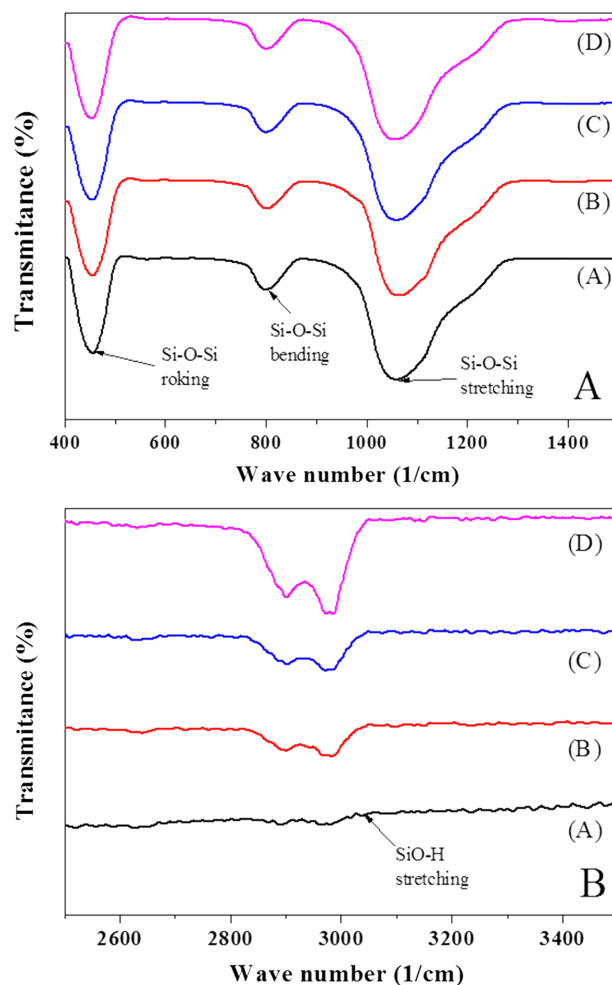


Fig. 7. FT-IR spectra of SiO₂:Zn hollow powders prepared in the MDR (T = 900 °C, U_C = 10.0 L/min, U_{MB} = 0.1 L/min, C_{Si} = 0.2 mol/L, IPA/H₂O ratio = 1/3, pH = 1.5, C_{THAM} = 4.0 wt%, C_{Zn} [at.%] : 0.5(A), 1.0(B), 1.5(C), 2.0(D)).

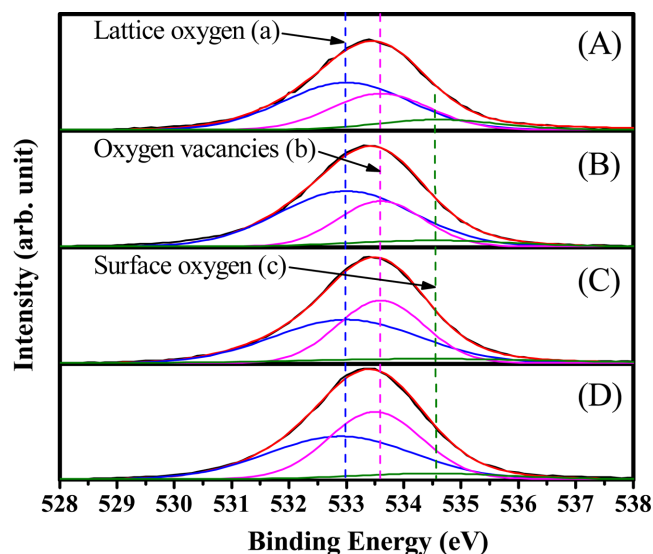


Fig. 8. X-ray photoelectron spectra of O 1s peak for SiO₂:Zn hollow powders prepared in the MDR (T = 900 °C, U_C = 10.0 L/min, U_{MB} = 0.1 L/min, C_{Si} = 0.2 mol/L, IPA/H₂O ratio = 1/3, pH = 1.5, C_{THAM} = 4.0 wt%, C_{Zn} [at.%] : 0.5(A), 1.0(B), 1.5(C), 2.0(D)).

같은 결과들은 입자의 원환형 구조가 잘 발달할수록 또 도핑되는 Zn^{2+} 이온의 농도가 증가할수록 $\text{SiO}_2\text{:Zn}$ 입자의 표면 반응성은 증가함을 나타낸다.

제조된 $\text{SiO}_2\text{:Zn}$ 원환형 입자의 표면 반응성을 알아보기 위해 시료들의 X-ray Photoelectron 분석 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 볼 수 있듯이 $\text{SiO}_2\text{:Zn}$ 입자에 Zn^{2+} 이온이 도핑되는 양에 따라 격자 산소, 산소 결합 그리고 표면산소의 양이 변화하는 것을 알 수 있다. 즉, 도핑되는 Zn^{2+} 이온의 양이 증가함에 따라 격자 산소가 감소하여 산소 결합이 증가하는 것을 알 수 있다. 산소 결합의 증가는 입자의 표면 반응성의 증가를 의미하므로[18-22], 본 연구의 범위에서 입자에 도핑되는 Zn^{2+} 이온의 농도가 증가함에 따라 $\text{SiO}_2\text{:Zn}$ 원환형 입자의 표면 반응성은 증가한다고 할 수 있다. 이는 SiO_2 구조에 Zn^{2+} 이온이 도핑될 때 Si^{4+} 이온의 크기는 0.040 nm이고, Zn^{2+} 이온의 크기는 0.074 nm인 반면 O^{2-} 이온의 크기는 0.140 nm 이므로[23], 이온의 크기 차이가 상대적으로 적은 Si^{4+} 이온의 일부가 Zn^{2+} 이온으로 치환되면서 전기적 균형을 유지하기 위해 산소 이온의 결합이 생기기 시작한다. 즉, Zn^{2+} 이온의 도핑으로 인해 부분적으로 SiO_2 구조에서 $\text{Si}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{1-x}$ 의 구조로 변환되어 산소 이온의 결합이 나타난다고 할 수 있으며, 이러한 구조는 Zn^{2+} 이온의 도핑 농도가 증가함에 따라 증가한다고 할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

- (1) 미세액적 유동반응기 공정에서 원환형 구조가 잘 형성된 나노구조 $\text{SiO}_2\text{:Zn}$ 원환형 입자를 연속적으로 제조할 수 있었다.
- (2) SiO_2 에 Zn^{2+} 이온을 도핑함으로써 SiO_2 밴드갭 에너지를 효과적으로 줄일 수 있었으며, $\text{SiO}_2\text{:Zn}$ 원환형 입자의 원환구조가 발달할수록, 그리고 도핑되는 Zn^{2+} 이온의 농도가 증가할수록 입자의 밴드갭 에너지는 감소하였다.
- (3) $\text{SiO}_2\text{:Zn}$ 원환형 입자의 원환구조가 발달할수록, 그리고 도핑되는 Zn^{2+} 이온의 농도가 증가할수록 입자의 표면에 SiO-H 구조가 잘 형성되었다.
- (4) SiO_2 에 Zn^{2+} 이온의 도핑은 부분적으로 SiO_2 를 $\text{Si}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{1-x}$ 의 구조로 변형시켜 제조되는 입자의 표면에 산소 이온의 결합(oxygen vacancy)을 가져왔으며, 도핑되는 Zn^{2+} 이온의 농도가 증가함에 따라 산소 이온 결합은 증가하였다.

감 사

본 연구는 2017년도 충남대학교의 연구비 지원(CNU연구비)으로 진행되었습니다.

References

1. Dingemans, G., van Helvoirt, C. A. A., Pierreux, D., Keuning, W. and Kessels, W. M. M., "Plasma-Assisted ALD for the Conformal Deposition of SiO_2 : Process, Material and Electronic Properties," *J. Electrochem. Soc.*, **159**, H277-H285(2012).
2. Xu, F., Tan, W., Liu, H., Li, D., Li, Y. and Wang, M., "Immobilization of PDMS- SiO_2 - TiO_2 Composite for the Photocatalytic Degradation of dye AO-7," *Water Sci. Technol.*, **74**, 1680-1688 (2016).
3. Hu, W., Wu, X., Li, Z. and Yang, J., "Porous Silicene as a Hydrogen Purification Membrane," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 5753-5757(2013).
4. Cho, G. S., Lee, D. H., Kim, D. S., Lim, H. M., Kim, C. Y. and Lee, S. H., "Effect of Concentration and Surface Property of Silica Sol on the Determination of Particle Size and Electrophoretic Mobility by Light Scattering Method," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**, 622-627(2013).
5. Xia, Y., Gates, B., Yin, Y. and Lu, Y., "Monodispersed Colloidal Spheres: Old Materials with New Applications," *Adv. Mater.*, **12**, 693-713(2000).
6. Park, H. Y., Hwang, K. S., Kim, J. H. and Lee, J. Y., "Preparation of Porous Anti-Insect Repellent Powder Using Spray Drying of Medicinal Herbal Extracts Anti-Insect Repellent Silica Sol," *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 549-556(2015).
7. Jeon, S. J., Song, S. N., Kang, S. J. and Kim, H. T., "Synthesis and Characterization of SiO_2 -ZnO Composites for Eco-Green Tire Filler," *Korean Chem. Eng. Res.*, **53**, 357-363(2015).
8. Feifel, S. C. and Lisdat, F., "Silica Nanoparticles for the Layer-by-layer Assembly of Fully Electro-active Cytochrome c Multilayers," *J. Nanobiotechnol.*, **9**, 59-70(2011).
9. He, P., Hu, N. and Rusling, J. F., "Driving Forces for Layer-by-Layer Self-Assembly of Films of SiO_2 Nanoparticles and Heme Proteins," *Langmuir*, **20**, 722-729(2004).
10. Hilliard, L. R., Zhao, X. and Tan, W., "Immobilization of Oligonucleotides Onto Silica Nanoparticles for DNA Hybridization Studies," *Analytica Chimica Acta*, **470**, 51-56(2002).
11. Sun, Y., Yan, F., Yang, W., Zhao, S., Yang, W. and Sun, C., "Effect of Silica Nanoparticles with Different Sizes on the Catalytic Activity of Glucose Oxidase," *Anal. Bioanal. Chem.*, **387**, 1565-1572(2007).
12. Nam, J. M., Thaxton, C. S. and Mirkin, C. A., "Nanoparticle-Based Bio-Bar Codes for the Ultrasensitive Detection of Proteins," *Science*, **301**, 1884-1886(2003).
13. Jung, H. J., Kim, Y. B. and Chang, Y. H., "Preparation of Silica/collagen Microsphere Composite Doped with Silver Nanoparticles," *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**, 722-726(2008).
14. Lee, S. H., Yang, S. W., Lim, D. H., Yoo, D. J., Lee, C. K., Kang, G. M. and Kang, Y., "Characteristics of Continuous Preparation of ZnO Powder in a Micro Drop/bubble Fluidized Reactor," *Korean Chem. Eng. Res.*, **53**, 597-602(2015).
15. Yoo, D. J., Lim, D. H., Kang, Y., Lee, C. G. and Kang, G. M., "Opto-electrical Properties of ZnO:Al Powders Prepared in a Micro Drop Fluidized Reactor," *Mater. Chem. Phys.*, **183**, 398-404 (2016).
16. Kang, Y., Lee, C. G., Kang, G. M., Lim, D. H. and Yoo, D. J., Korea Patent 10-1757414; 10-1727052(2017).
17. Yoo, D. J., Lim, D. H., Kang, Y., Lee, C. G. and Kang, G. M., "Opto Properties of Nano-structured ZnO:Sn Powders Prepared in a Micro Drop Fluidized Reactor," *J. Chem. Eng. Japan*, **50**, 21-25(2017).
18. Yang, S. W., Lim, D. H., Yoo, D. J., Kang, Y., Lee, C. G. and Kang, G. M., "Opto-magnetic Properties of Nano-structured MgO:Al Powders Prepared in a Micro Drop Fluidized Reactor," *Advanced Powder Technol.*, **29**, 499-505(2018).

19. Reddy, C. V., Babu, B. and Shim, J., "Synthesis of Cr-doped SnO₂ Quantum Dots and its Enhanced Photocatalytic Activity," *Mater. Sci. Eng. B*, **223**, 131-142(2017).
20. Othmen, W. B. H., Sdiri, N., Elhouichet, H. and Ferid, M., "Study of Charge Transport in Fe-doped SnO₂ Nanoparticles Prepared by Hydrothermal Method," *Mater. Sci. Semiconductor Procssing*, **52**, 46-54(2016).
21. Kang, H. W., Lim, S. N. and Park, S. B., "Effect of tri-doping on H₂ Evolution Under Visible Light Irradiation on SrTiO₃:Ni/Ta/La Prepared by Spray Pyrolysis from Polymeric Precursor," *Int'l J. Hydrogen Energy*, **37**, 10539-10548(2012).
22. Dujardin, R., Delorme, F., Pintault, B., Autret, C., Monot-Laffez, I. and Giovannelli, F., "A High Yield One-pot Aqueous Synthesis of Crystalline SnO₂ Nanoparticles," *Mater. Lett.*, **187**, 151-153 (2017).
23. Shannon, R. D., "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides," *Acta. Cryst. A*, **32**, 751-767(1976).