

직접침전법에 의한 나노산화아연의 합성과 특성

리문길, 김일철

위대한 수령 김일성동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《새로운 과학분야를 개척하며 최신과학기술의 성과를 인민경제에 널리 받아들이기 위한 연구사업을 전망성있게 하여야 합니다.》(《김일성전집》 제72권 292페이지)

나노산화아연은 촉매, 광학, 자성, 력학적특성에서 여러가지 특수한 기능을, 특히 자외선방지, 살균 및 항균작용을 하는것으로 하여 인민경제 여러 분야에서 널리 리용되고있다.[3-5] 현재 나노산화아연을 제조하는 방법으로는 졸-겔법, 균일침전법, 미셀유탁법, 마이크로파법, 이온액체법들이 알려져있다.[2, 3]

우리는 류산아연과 탄산암모니움을 리용한 직접침전법으로 산화아연전구체를 합성하고 전구체의 건조 및 소성조건에 따르는 산화아연의 화학조성과 결면특성, 살균 및 항균작용에 대하여 고찰하였다.

실험 방법

시약으로는 류산아연(분석순), 탄산암모니움(분석순), 0.2mol/L BaCl₂용액을, 기구로는 X선회절분석기(《Advanced D8》), 주사식전자현미경(《Quanta 200》), 극초단파로(《GB24849-2810》), 전열소성로(《SX2-2.5-12》), 비결면적측정장치(《STPOHLEN》), pH미터(《SG2-ASK》)와 온도계, 적하기, 항온조가 설치된 500mL들이 3구플라스크를 리용하였다.

산화아연합성 1.0mol/L 탄산암모니움수용액 200.0mL를 반응플라스크에 넣고 해당한 온도에서 교반하면서 1.0mol/L 류산아연수용액을 pH 7.5로 될 때까지 적하하고 항온조에서 1h 동안 교반한다.

침전된 반응물을 방온도에서 려과한 다음 용액속에서 SO₄²⁻이 검출되지 않을 때까지 (0.2mol/L BaCl₂용액을 떨굴 때 흰 앙금이 생기지 않을 때까지) 세척한다. 깨끗이 세척한 반응물을 극초단파로에서 5h동안 건조시키고 전열소성로에서 2h동안 소성하여 나노산화아연(ZnO)을 얻는다.

X선회절분석과 열무게분석으로 생성물의 구조와 조성을 밝혔다.

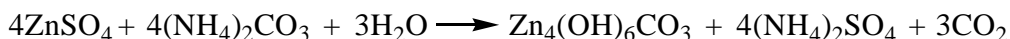
나노산화아연의 특성검토 나노ZnO의 비결면적(S_비)은 BET법으로 측정하였다.

나노ZnO의 살균력검토를 위한 균들로는 대장균(*Escherichia coli*), 황색포도알균(*Staphylococcus aureus*)을 리용하였으며 여러 균들이 함께 자랄수 있게 Chapeak배지와 펩톤배지를 배합하여 배지를 만들었다. 그것을 배양사례에 1~3mm 두께로 붓고 0.1MPa, 120℃에서 30min동안 멸균하였다. 이 배지를 기초배지로 하고 여기에 나노ZnO를 0.5~2.5질량% 첨가하였을 때 균들의 증식정도를 대조구와 비교하는 방법으로 조사하였다.

실험결과 및 고찰

1) 산화아연전구체의 합성

탄산암모늄용액과 류산아연용액을 작용시키면 다음과 같은 화학반응으로 산화아연전구체가 얻어진다.[1, 3]



반응온도의 영향 반응시간 1.5h, 적하속도 4.0mL/min, 교반속도 1 500r/min의 조건에서 반응기에 탄산암모늄용액을 넣고 류산아연용액을 적하하면서 pH 7.5를 보장하였을 때 산화아연전구체의 거둬냄에 미치는 반응온도의 영향을 고찰한 결과는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 반응온도 40℃이하에서는 반응온도가 높아짐에 따라 산화아연전구체의 거둬냄이 크게 증가하지만 40℃이상에서는 점차 감소하였다. 이것은 온도가 높아짐에 따라 탄산암모늄이 NH₃기체와 CO₂기체를 내보내면서 분해되기때문이라고 볼 수 있다.

이로부터 산화아연전구체의 거둬냄을 최대로 높일수 있는 적합한 온도는 45℃라는것을 알수 있다.

물질량비의 영향 ZnSO₄수용액의 pH는 5정도이고 (NH₄)₂CO₃수용액의 pH는 9정도이다. 약 산성매질에서는 반응에서 Zn(OH)₂이 생긴다. 이로부터 실험에서는 (NH₄)₂CO₃수용액에 ZnSO₄수용액을 적하하는 방법으로 Zn₄(OH)₆CO₃전구체가 생성될수 있게 하였다. 물질량비에 따르는 산화아연전구체의 거둬냄변화는 그림 2와 같다.

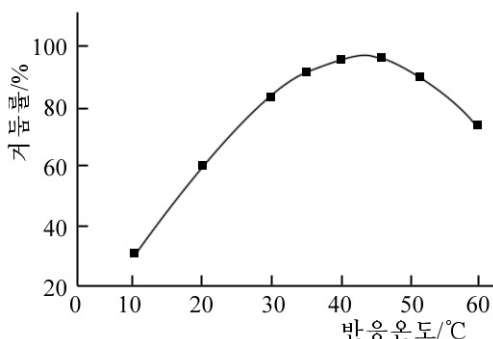


그림 1. 산화아연전구체의 거둬냄에 미치는 반응온도의 영향

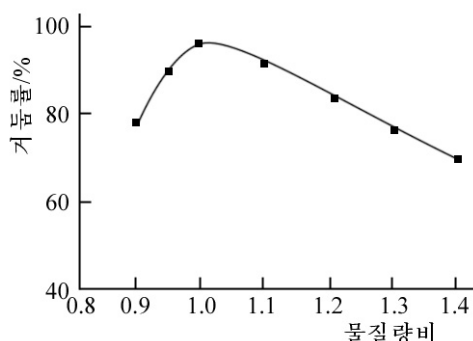


그림 2. 물질량비에 따르는 산화아연전구체의 거둬냄변화

그림 2에서 보는바와 같이 류산아연/탄산암모늄의 물질량비에 따르는 산화아연전구체의 거둬냄은 물질량비 1.0까지는 증가하고 그 이상에서는 점차 감소한다. 이것은 산성매질에서는 형성된 탄산염들이 풀리면서 Zn(OH)₂를 비롯한 여러가지 부생성물들이 생기는것과 관련된다.[5]

따라서 반응의 적합한 류산아연/탄산암모늄의 물질량비는 1.0이다.

적하 및 교반속도의 영향 적하 및 교반속도의 영향은 교반효과를 충분히 나타낼수 있는

표 1. 산화아연전구체의 알갱이크기(μm)에 미치는 적하 및 교반속도의 영향

No.	적하량 ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	교반속도/($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)		
		800	1 000	2 200
1	2.0	8.4	6.3	5.8
2	4.0	10.2	9.6	6.7
3	6.0	12.4	8.5	7.7
4	8.0	13.6	11.3	8.5
5	10.0	14.5	12.5	10.8

날개형 교반기($12 \times 30\text{mm}$)를 리용하여 교찰하였다.

산화아연전구체의 알갱이크기에 미치는 적하 및 교반속도의 영향은 표 1과 같다.

표 1에서 보는바와 같이 분당 적하되는 류산아연용액과 양이 작을수록, 교반속도가 빠를수록 형성된 산화아연전구체알갱이의 크기는 작아진다.

2) 건조 및 소성조건에 따르는 산화아연전구체의 화학조성과 나노ZnO의 형태변화

건조조건에 따르는 산화아연전구체의 조성변화 일반건조기에서 각각 50°C 에서 8h, 110°C 에서 10h동안 건조한 산화아연전구체의 X선회절분석결과를 보면 50°C 에서 8h동안 건조한 시편에서는 $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 결정상이 나타났고 110°C 에서 10h동안 건조한 시편에서는 $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{CO}_3$ 의 결정상만이 나타났다. 극초단파로(100°C)에서 5h동안 건조한 시편은 $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{CO}_3$ 으로만 이루어져있었다.

소성조건에 따르는 산화아연전구체의 화학조성과 나노ZnO의 형태변화 일반건조기(50°C)에서 건조한 산화아연전구체를 110°C 에서 10h동안 열처리하였을 때 그것의 질량감소율은 3%정도이다. 이것은 결정수화물형태로 존재하던 물분자가 탈수되었기때문이라고 볼수 있다.

이것을 300°C 에서 2h동안 소성하면 질량감소율이 20.9%인데 이것은 $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{CO}_3$ 이 분해되어 나노ZnO로 넘어갔다는것(리론질량감소율 23.3%)을 보여준다. 또한 400°C 이상의 온도에서 소성하였을 때 질량감소율에서 매우 작은 변화가 나타났는데 이것은 이미 $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{CO}_3$ 이 완전히 분해되어 나노ZnO로 변화되고 그것의 결면에 있던 히드록실기가 제거되는것과 관련된다고 볼수 있다.

400°C 에서 2h동안 소성한 시편의 X선회절도형과 SEM사진자료를 해석한 결과로부터 산화아연전구체로부터 얻은 나노ZnO는 룽방정제의 섬아연광결정이며 모양은 구형이고 알갱이크기는 $60 \sim 80\text{nm}$ 범위에 있다는것을 알수 있다.(표 2)

직접침전법으로 합성하고 소성하여 얻은 나노ZnO(400°C 에서 2h동안 소성, $S_{\text{비}} 35.5\text{m}^2/\text{g}$)의 살균률을 측정한 결과는 표 3과 같다.

표 2. $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{CO}_3$ 의 소성온도에 따르는 ZnO의 특성변화

온도/ $^\circ\text{C}$	300	400	500	600	700
결정크기/nm	70.0	65.0	75.0	90.0	100.0
$S_{\text{비}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	30.4	35.5	29.4	20.8	17.1

표 3. 배지에 직접 나노ZnO를 첨가하였을 때 살균률(%)

첨가량/%	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
대장균	0	50.0	74.0	87.0	98.8	100.0
황색포도알균	0	57.0	82.0	100.0	100.0	100.0

표 3에서 보는바와 같이 나노ZnO의 첨가량이 많아짐에 따라 균들의 생존률은 급속히 감소하였는데 대장균은 2.5%에서, 황색포도알균은 1.5%에서 완전히 살균되었다.

나노ZnO는 나노TiO₂과는 달리 자외 및 가시빛의 쏘임에 관계없이 살균률에서 변화가 없다.[2]

맺 는 말

류산아연수용액을 탄산암모늄수용액에 적하하여 직접침전법으로 얻은 산화아연전구체는 $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{CO}_3$ 의 화학조성을 가진다는것을 확인하였다.

산화아연전구체의 소성온도가 높아짐에 따라 나노산화아연결정의 크기는 점차 커지고 비결면적은 작아진다.

참 고 문 헌

- [1] Osama Yamamoto et al.; J. Ceramic Society Japan, 10, 1007, 1998.
- [2] 王玲领 等; 化工新型材料, 1, 88, 2012.
- [3] 王孝华 等; 化工新型材料, 3, 16, 2011.
- [4] 邹光龙 等; 化工新型材料, 4, 108, 2010.
- [5] 郑兴芳 等; 无机盐工业, 3, 19, 2012.

주체103(2014)년 6월 5일 원고접수

Synthesis and Characteristics of Nano ZnO by Direct-Disposition Method

Ri Mun Gil, Kim Il Chol

The base-zinc carbonate produced by direct-disposition has a chemical composition of $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{CO}_3$. We confirmed that nano zinc oxide with size of 60~80nm was produced when it was calcinated at 400°C for 2h and nano zinc oxide have a good sterilization and antibacterium ability about *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*.

Key words: direct-disposition, nano ZnO, terilization, antibacterium ability