

Fabrication of ZnO incorporated TMA-A zeolite nanocrystals

Seok Ju Lee, Chang Sung Lim[†] and Ik Jin Kim

Department of Advanced Materials Science & Engineering, Hanseo University, Seosan 356-706, Korea

(Received October 9, 2007)

(Accepted December 10, 2007)

Abstract Nano-sized ZnO crystals were successfully incorporated using ion exchange method in TMA-A zeolite synthesized by the hydrothermal method. The optimal composition for the synthesis of TMA-A zeolite was resulted in a solution of Al(i-pro)₃: 2.2 TEOS : 2.4 TMAOH : 0.3 NaOH : 200 H₂O. 0.3 g of TMA-A zeolite and 5 mol of ZnCl₂ solution were employed for the preparation of ZnO incorporated TMA-A zeolite. The ZnO incorporated TMA-A zeolite precursors, prepared from the process of mixing, stirring, centrifugal separation and drying, were calcined at temperatures from 400 to 600°C for 3 h. The crystallization process of ZnO incorporated TMA-A zeolite was analyzed by X-ray diffraction (XRD). The Brunaur-Emett-Teller (BET) surface area of the ZnO incorporated TMA-A zeolite was measured. Subsequently, the morphology and the particle size depending on the temperature and time were observed using scanning electron microscopy(SEM), transmission electron microscopy(TEM) and particle size analyzer.

Key words ZnO, TMA-A zeolite, Nanocrystal, Incorporation, Hydrothermal, Ion exchange

ZnO를 담지한 TMA-A 제올라이트 나노결정의 제조

이석주, 임창성[†], 김익진

한서대학교 신소재공학과, 서산, 356-706

(2007년 10월 9일 접수)

(2007년 12월 10일 심사완료)

요약 수열합성법으로 합성 제조한 TMA-A 제올라이트 내부에 이온교환법을 이용하여 나노사이즈의 ZnO 결정을 성공적으로 담지하였다. TMA-A 제올라이트의 최적 합성 조성비로는 Al(i-pro)₃: 2.2 TEOS : 2.4 TMAOH : 0.3 NaOH : 200 H₂O로 된 용액이었다. ZnO를 담지시킨 TMA-A 제올라이트의 합성을 위하여 0.3 g의 TMA-A 제올라이트와 5 mol의 ZnCl₂ solution을 사용하였다. 각각의 시료를 혼합, 교반, 원심분리, 건조의 과정을 거쳐서 준비한 ZnO를 담지시킨 TMA-A 제올라이트 precursor를 400~600°C에서 3시간 동안 열처리하였다. TMA-A 제올라이트의 결정화 과정을 X-ray diffraction (XRD)을 이용하여 분석하였으며, Brunaur-Emett-Teller(BET) 비표면적을 측정하였다. 또한, 온도와 시간에 따른 입자의 형상이나 크기를 scanning electron microscopy(SEM), transmission electron microscopy(TEM) 및 입도분석을 통하여 관찰하였다.

1. 서 론

100 nm 이하로 제어된 나노 물질은 입자의 크기가 작아짐에 따라 원자와 흡사한 거동을 보이게 되는데, 비표면적이 높아지므로 단위 원자당 높은 표면 에너지를 갖는 상태가 되어, valence band와 conduction band 사이의 energy gap이 점점 증가하게 된다. 따라서, 물질의 기존에서 보이던 고유한 광학적, 화학적 및 전자기적 성질 등은 이로 인해 더욱 효과적으로 변환이 될 것으로 예상된다[1, 2].

제올라이트는 분리, 촉매반응, 이온교환, 흡착 등에 널리 이용되는 분자 수준의 세공을 가진 결정질의 알루미늄노규산염(aluminosilicate)이다. 제올라이트는 세공의 크기가 약 0.4~1 nm 이므로 나노 물질로 간주된다. 나노 기술의 성공적인 적용 사례 중 하나는 제올라이트를 석유 정제 과정 등의 산업 공정에서 촉매로 사용한 것이다. 최근 나노 과학과 관련하여 제올라이트의 본래 결정체 크기에 많은 관심이 모아지고 있다[3-6].

나노 porous 제올라이트는 기존의 제올라이트와는 달리 100 nm 이하의 균등하게 분리된 결정체를 가진다. 나노 porous membrane 제올라이트에 대하여 다양한 방법으로 합성이 진행되고 있으며, 넓은 비표면적을 가지고 감소된 확산 경로로 매우 유망한 물질 흡착제로 주목을 받고 있다[7-9].

[†]Corresponding author

Tel: +82-41-660-1445

Fax: +82-41-660-1445

E-mail: cslim@hanseo.ac.kr

ZnO는 반도체성, 압전성, 형광성, 광도전성 등 여러 가지 기능을 겸비하고 있어서 응용 면에서의 용도가 넓다. 예를 들면, 반도체성을 이용한 것으로는 소결체로 되어 있는 가스센서, 촉매, 바리스터가 있고, 광도전성을 이용한 것으로는 분체로 된 전자사진용 감광제가 있고, 압전성을 이용한 것으로는 박막으로 된 표면탄성과 필터가 있으며, 형광성을 이용한 표시판이 있다. 이러한 ZnO의 특성들이 나노 사이즈에서 더욱 우수한 특성으로 나타나고 있다[10, 11]. 또한, 이런 특성을 가진 나노 사이즈의 ZnO를 담지한 제올라이트[12-14]의 연구가 현재 활발히 진행이 되고 있으며, 10 nm 이하로 제어된 ZnO 입자를 담지함으로써 기존에서 보이던 제올라이트의 고유한 광학적, 화학적 및 전자기적 특성에 대하여 더욱 효율적인 특성이 요구되어 지고 있다.

본 연구에서는 10 nm 이하로 제어된 ZnO 나노 결정을 TMA-A 제올라이트에 담지시켜 그 특성을 조사하였다. 수열합성법으로 최적의 TMA-A 제올라이트 합성 조성비를 구하였으며, 이온 교환법을 이용하여 Zn을 이온 교환 시킨 후 산화반응으로 ZnO 나노 결정을 제올라이트 속에 형성하였다. 여러 가지 열처리에 의하여 제조된 ZnO를 담지시킨 TMA-A 제올라이트의 결정화 과정을 분석하였다. 또한, 온도와 시간에 따른 입자의 형상이나 크기를 분석 평가하였으며 비표면적을 측정하였다.

2. 실험 방법

2.1. TMA-A 제올라이트 및 ZnO를 담지시킨 TMA-A 제올라이트의 출발원료 및 조성

TMA-A 제올라이트 및 ZnO를 담지시킨 TMA-A 제올라이트의 실험에 사용된 시약으로는 Aldrich에서 공급하는 aluminium isopropoxide($\text{Al}(\text{i-pro})_3$) 98 wt%, tetraethyl orthosilicate(TEOS) 98 wt%, tetramethyl ammonium hydroxide(TMAOH) 25 wt% in water, sodium hydroxide(NaOH) 99.998 wt%, zinc chloride 95 %, A.C.S. reagent 가 사용 되었다. TMA-A 제올라이트의 최적 합성 조성 비로는 $\text{Al}(\text{i-pro})_3 : 2.2 \text{ TEOS} : 2.4 \text{ TMAOH} : 0.3 \text{ NaOH} : 200 \text{ H}_2\text{O}$ 로 된 용액이었다. ZnO를 담지시킨 TMA-A 제올라이트의 합성을 위하여 0.3 g의 TMA-A 제올라이트와 5 mol의 ZnCl_2 solution을 사용하였다.

2.2. TMA-A 제올라이트 및 ZnO를 담지시킨 TMA-A 제올라이트의 제조방법

TMA-A 제올라이트 합성 방법은 Fig. 1에서 보는 것과 같이 $\text{Al}(\text{i-pro})_3$ 를 증류수와 혼합하고 실온에서 3시간

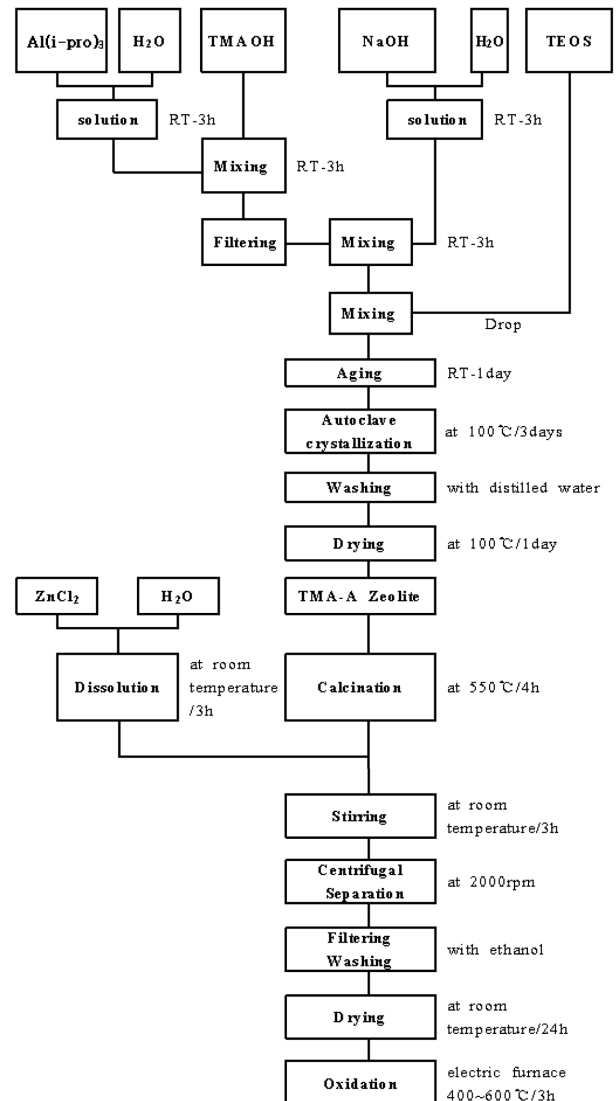


Fig. 1. Schematic diagram of the process for synthesis of TMA-A zeolite and ZnO incorporated TMA-A zeolite.

동안 용해시킨 용액을 만들었다. 이 용액에 TMAOH를 실온에서 3시간 동안 혼합하여 여과하였다. 이 여과된 용액과 NaOH를 증류수로 실온에서 3시간 동안 용해시킨 용액과 실온에서 3시간 동안 혼합하였다. 이 혼합 용액에 TEOS를 한 방울씩 첨가하여, 혼합 용액이 모두 균일하게 교반된 후, 실온에서 1일 간 aging 하였다. Aging한 용액을 autoclave에 넣어 100°C에서 3일 동안 결정화시켰다. 결정화시킨 TMA-A 제올라이트 혼합 용액을 증류수로 pH가 7이 될 때까지 세척하였고, membrane filter를 이용해 여과시켰다. Filtering한 TMA-A 제올라이트 혼합 용액을 100°C 오븐에서 하루 동안 건조시켰다. 건조된 TMA-A 제올라이트를 결정 내에 남아 있을 불순물과 유기물을 제거하기 위해 550°C에서 하소하여 합성하였다.

ZnCl_2 와 증류수를 실온에서 3시간 동안 혼합한 용해물

로 부터 만든 5 mol의 $ZnCl_2$ 용액에 0.3 g의 합성한 TMA-A 제올라이트를 넣고 실온에서 3시간 동안 교반시켰다. 교반된 혼합용액을 원심분리기(MF 550, Hanil)를 이용하여 2000 rpm으로 원심 분리하였다. 원심 분리한 혼합물을 증류수로 세척할 경우 Zn이 밖으로 빠져나오기 때문에, ethanol을 이용해 10회 이상 세척하였다. 이 Zn 이온 첨가 TMA-A 제올라이트 precursor를 $100^\circ C$ 오븐에서 1일 간 건조시켰다. Zn 이온 첨가 TMA-A 제올라이트 precursor를 $400\sim 600^\circ C$ 온도 범위에서 각각 3시간 동안 산화시켰다.

2.3. TMA-A 제올라이트 및 ZnO를 담지시킨 TMA-A 제올라이트의 측정방법

TMA-A 제올라이트 및 ZnO를 담지시킨 TMA-A 제올라이트의 측정방법으로서, X-선 회절분석기(XRD, D/MAX 2200 + ULTIMA, Rigaku), BET(Brunaur-Emett-Teller, Micromeritics ASAP201), 주사전자현미경(SEM, JSM-5600, Jeol), 투과전자현미경(TEM, JEM3010, Jeol), 입도분석기를 사용하였다. X-선 회절분석의 측정조건은 CuK_α target, Ni filter를 사용하여 2θ 값 $0\sim 80^\circ$ 에서 행하였다. BET는 $250^\circ C$ 에서 1.333 Pa 이하로 압력을 내려 탈기시킨 후 질소가스를 사용해 측정하였다. SEM의 측정 조건은 20 kV에서 10000배, 20000배로 측정하였다. 반응시간(1~3일) 및 $400\sim 600^\circ C$ 의 열처리 온도에 따른 TMA-A 제올라이트 및 ZnO를 담지시킨 TMA-A 제올라이트의 형상을 SEM으로 관찰하였다. 합성된 TMA-A 제올라이트의 입자 크기 분포를 알아보기 위하여 입도분석기를 이용하여 측정하였으며, TEM으로 제조된

TMA-A 제올라이트의 구조를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 $100^\circ C$ 에서 반응시간 1~3일 동안 합성된 TMA-A 제올라이트의 결정화를 XRD로 비교하였다. Fig. 2(a), (b), (c) 모두 $2\theta = 7.18^\circ$ 에서 나타난 TMA-A 제올라이트의 전형적인 (200) 면의 peak로 lattice constant $a = 24.61 \text{ \AA}$ 임을 알 수 있다. Fig. 2(a)에서 보는 것과 같이 $100^\circ C$ 에서 반응시간 1일간 합성된 XRD pattern은 전반적인 TMA-A 제올라이트 peak의 강도가 매우 미세함을 보여준다. Fig. 2(b)에서 보는 것과 같이 $100^\circ C$ 에서 반응시간 2일간 합성된 XRD pattern의 전반적인 TMA-A 제올라이트 peak는 Fig. 2(a)의 1일 반응 보다

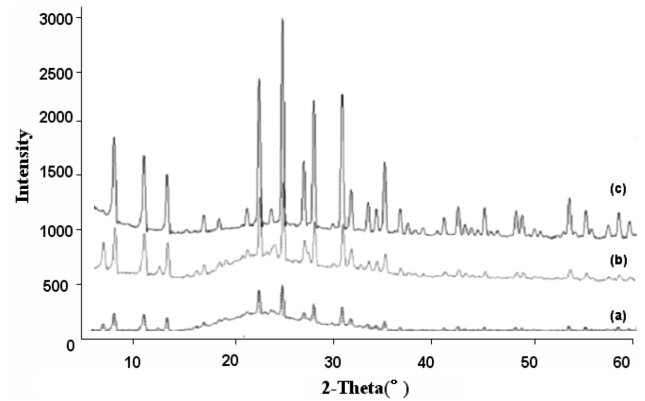


Fig. 2. XRD patterns of TMA-A zeolite synthesized at $100^\circ C$ for (a) 1 day, (b) 2 days and (c) 3 days.

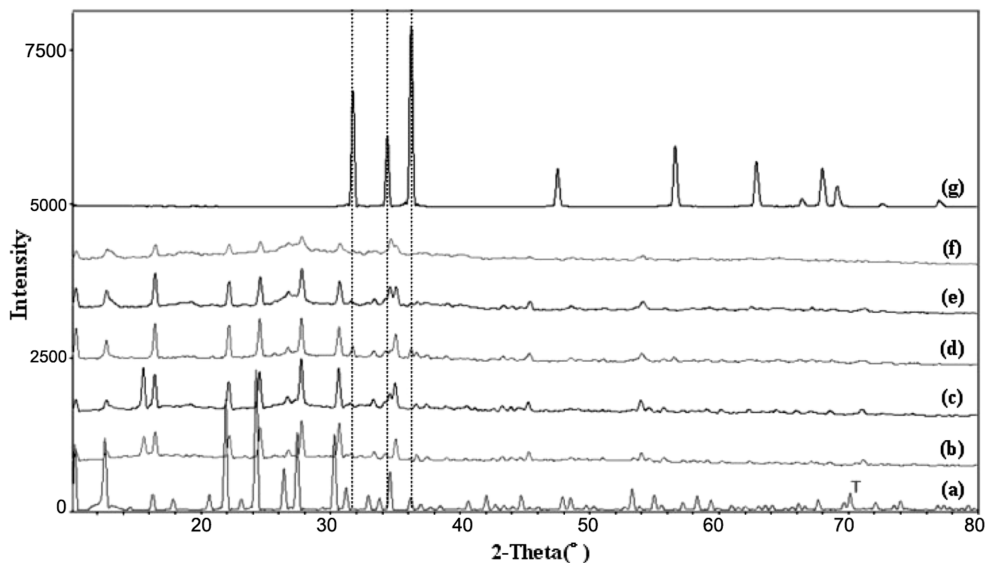


Fig. 3. XRD patterns for (a) TMA-A zeolite and ZnO incorporated TMA-A zeolite fabricated at (b) $400^\circ C$, (c) $450^\circ C$, (d) $500^\circ C$, (e) $550^\circ C$, (f) $600^\circ C$ as a function of temperature, and (g) ZnO.

는 peak들이 좀 더 성장한 것을 알 수 있다. Fig. 1(c)에서 보는 것과 같이 100°C에서 반응시간 3일 간 합성된 XRD pattern은 cubic 구조의 TMA-A 제올라이트가 형성된 것을 보여준다.

Fig. 3은 ZnO를 담지시킨 TMA-A 제올라이트의 내부나 외부에 ZnO가 형성이 되었는지 확인하기 위하여

TMA-A 제올라이트와 ZnO 분말과 함께 비교 분석하였다. Fig. 3(a)의 TMA-A 제올라이트는 550°C에서 하소하여 합성한 것이다. Fig. 3(b)~(e)과 같이 400°C, 450°C, 500°C, 550°C에서 산화시킨 ZnO를 담지시킨 TMA-A 제올라이트는 Fig. 3(a)의 TMA-A 제올라이트와 같은 peak들을 나타내고 있다. 특히, Fig. 3(f)의 600°C에서

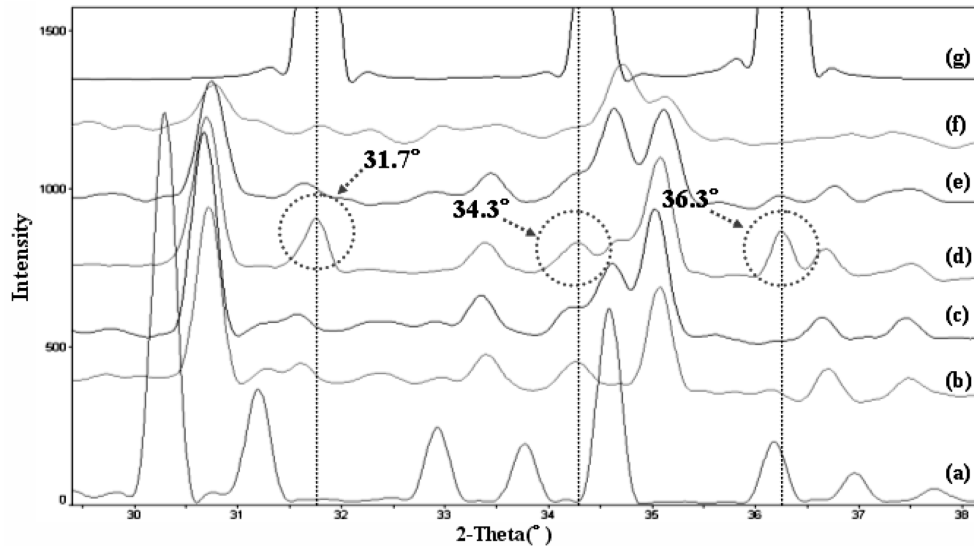


Fig. 4. High magnifications of the XRD-patterns in Fig. 3 in the 2θ range of 30~40° for (a) TMA-A zeolite and ZnO incorporated TMA-A zeolite fabricated at (b) 400°C, (c) 450°C, (d) 500°C, (e) 550°C, (f) 600°C, and (g) ZnO.

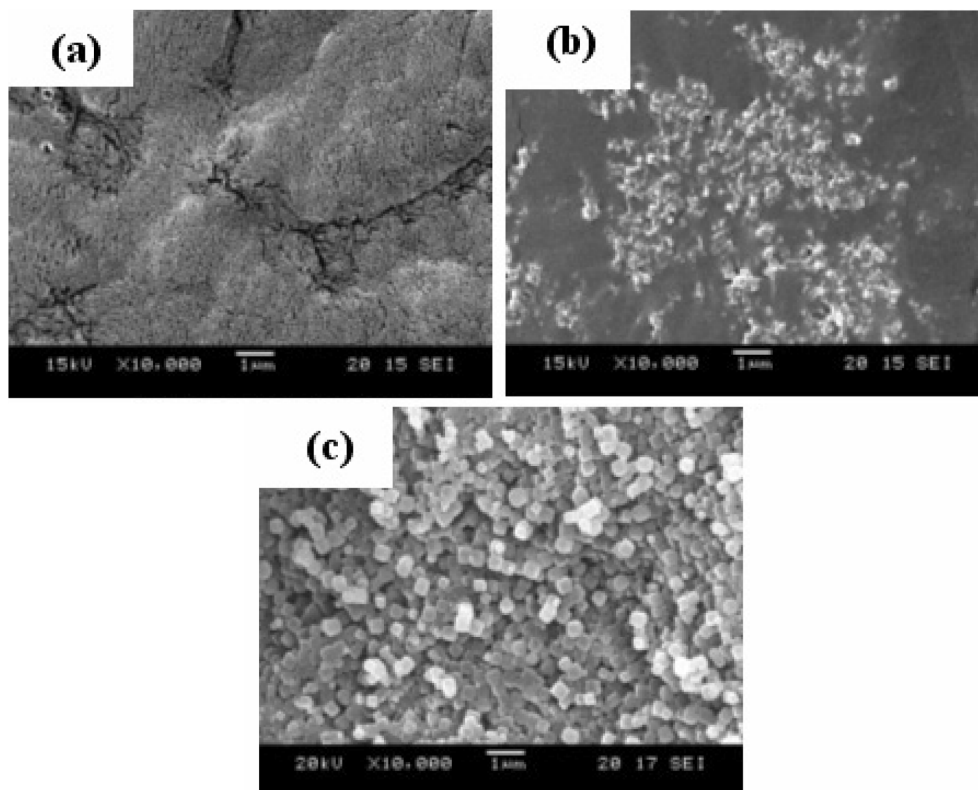


Fig. 5. SEM images of the TMA-A zeolite for (a) 1 day, (b) 2 days and (c) 3 days as a function of reaction time at 500°C.

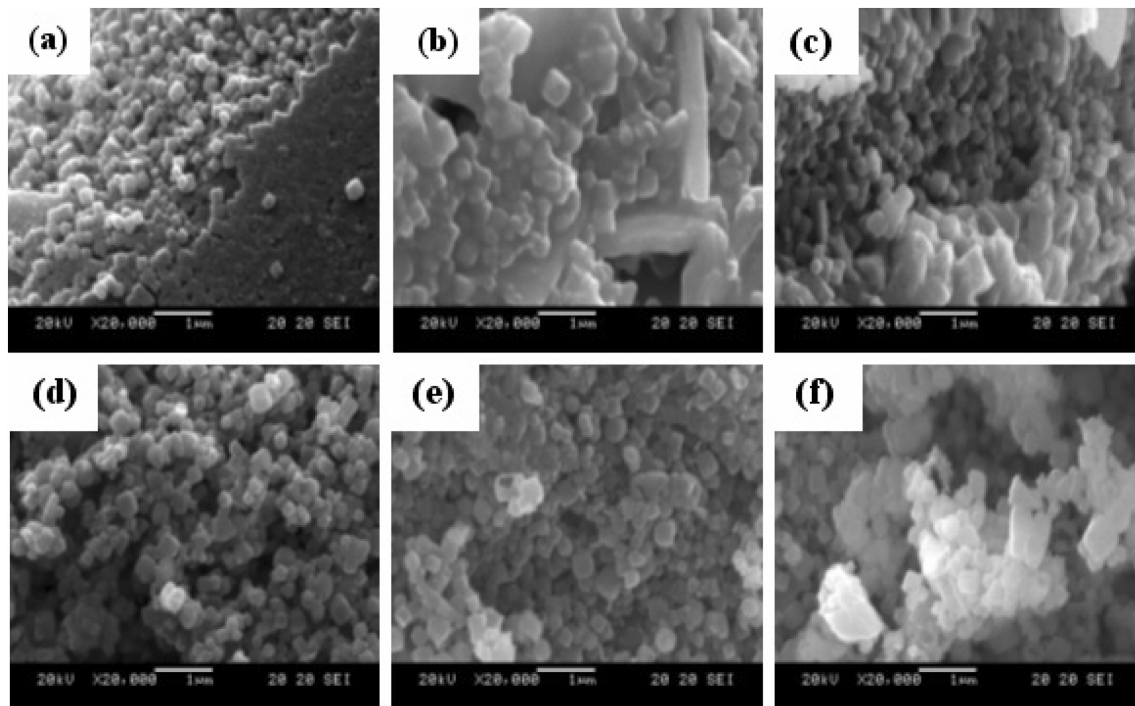


Fig. 6. SEM images of ZnO incorporated TMA-A zeolite fabricated at (a) 25°C, (b) 400°C, (c) 450°C, (d) 500°C, (e) 550°C, and (f) 600°C for 3 days as a function of temperature.

산화시킨 ZnO를 담지시킨 TMA-A 제올라이트는 peak 들이 많이 shift된 것으로 보아 산화가 진행되는 동안 제올라이트의 구조가 변화하는 것으로 판단된다. Fig. 3(b)와 (c)의 400°C, 450°C에서 산화시킨 ZnO를 담지시킨 TMA-A 제올라이트는 TMA-A 제올라이트 peak이 외에 다른 peak가 보이지 않는 것으로 보아, ZnO가 TMA-A 제올라이트 내에 형성되지 않았다는 것을 알 수 있다. Fig. 3(d)와 (e)의 500°C, 550°C에서 산화시킨 ZnO를 담지시킨 TMA-A 제올라이트에서는 ZnO 분말의 주 peak인 $2\theta = 31.7^\circ$, $2\theta = 34.3^\circ$, $2\theta = 36.3^\circ$ 부분에서 약한 peak가 나타난 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 Fig. 3에서 ZnO 분말의 주 peak인 2θ 값 30~40° 사이를 확대한 것이다. Fig. 4(e)의 550°C에서 산화시킨 ZnO를 담지시킨 TMA-A 제올라이트에서는 ZnO 분말의 주 peak가 약하게 보여준다. Fig. 4(d)의 500°C에서 산화된 ZnO를 담지시킨 TMA-A 제올라이트에서만 ZnO 분말과 같은 $2\theta = 31.7^\circ$, $2\theta = 34.3^\circ$, $2\theta = 36.3^\circ$ 에서 peak가 나타나는 것으로 보아 ZnO가 가장 잘 형성되는 온도는 500°C임을 알 수 있다. Fig. 4(b), (c), (f)의 400°C, 450°C, 600°C에서 산화시킨 ZnO를 담지시킨 TMA-A 제올라이트에서는 산화가 일어나기 시작하여 제올라이트의 구조가 변화하기 시작하며, 500°C를 지나 고온으로 갈수록 산화가 더욱 진행이 되어 제올라이트의 구조가 변화되는 것으로 추정할 수 있다.

Fig. 5는 500°C에서 반응시간 1~3일 간 합성한 TMA-

A 제올라이트의 결정화 곡선을 SEM으로 비교하였다. Fig. 5(a)의 1일 반응한 TMA-A 제올라이트로 아직 결정화가 전혀 진행이 안된 응집된 분말 영역이 보여진다. Fig. 5(b)의 2일 간 반응한 TMA-A 제올라이트로 부분적으로 결정화가 일어나고 있는 것을 나타내고 있다. Fig. 5(c)의 3일 반응한 TMA-A 제올라이트는 결정화가 대부분 일어나 cubic 구조를 가지는 TMA-A 제올라이트의 결정들을 보여주고 있다.

Fig. 6는 반응시간을 3일로 고정하고, ZnO를 산화시키기 전인 25°C(a)와 400~600°C(b~f)에서 산화시킨 ZnO를 담지시킨 TMA-A 제올라이트의 온도에 따른 SEM images를 나타내었다. Fig. 6(b)의 400°C에서 산화시킨 ZnO를 담지시킨 TMA-A 제올라이트는 일부 cubic 형태의 제올라이트 형상을 하고 있지만, 대부분 응집된 것으로 보여 주고 있다. Fig. 6(c) 450°C에서도 산화되기 전으로 응집된 형상을 보여주고, Fig. 6(f)의 600°C에서는 산화 이후로 결정의 크기가 비대 성장해 진 것을 보여 주고 있다. Fig. 6(d)의 500°C에서 산화시킨 ZnO를 담지시킨 TMA-A 제올라이트가 가장 균일하게 성장된 형상을 보여주며, Fig. 6(e)는 550°C에서 산화가 좀 더 진행이 된 것으로 보여 진다. 또한, 이 온도 구간에서 온도가 증가함에 따라 다소 응집된 모습을 보이나, ZnO 나노 결정의 형성에 따른 큰 결정학적인 구조의 변화는 없었다.

Fig. 7은 550°C에서 합성한 TMA-A 제올라이트의 입

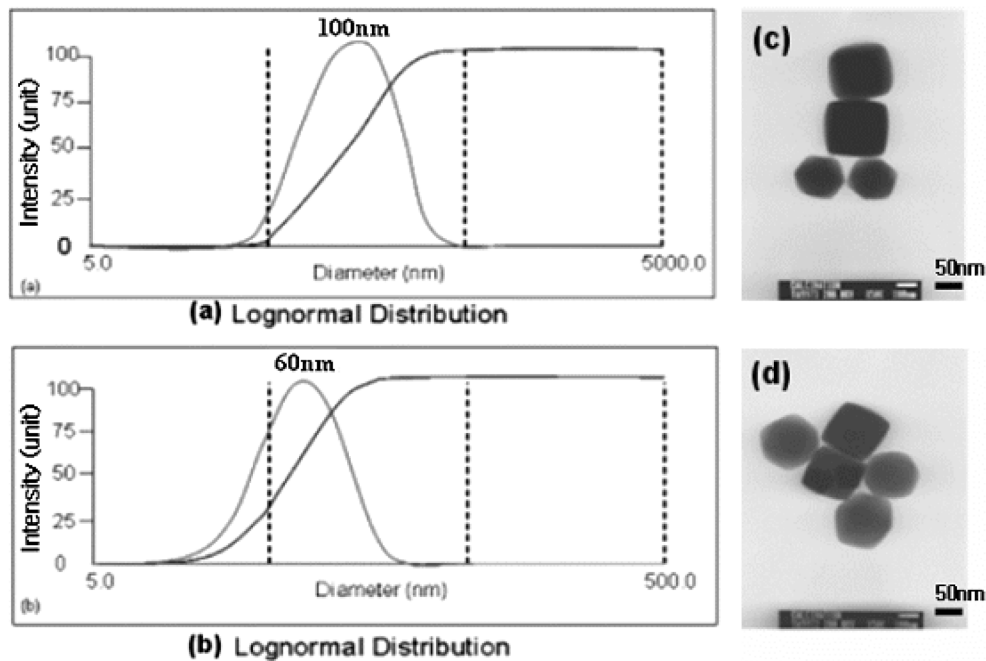


Fig. 7. Particle size distribution and TEM images of TMA-A zeolite synthesized at 500°C, showing the average size of (a) 60 nm, and (b) 100 nm.

도분포와 TMA images를 나타내었다. Fig. 7(a)는 effective diameter가 100.4 nm(polydispersity 0.228, sample quality: 8.2/12.56 %)로 나타났고, (b)는 effective diameter가 60.4 nm(polydispersity 0.202, sample quality 9.8/100 %)의 결과를 나타내었다. 이 결과로 보아 TMA-A 제올라이트가 60~100 nm까지 다양하게 합성이 가능함을 알 수 있으며, 이는 같은 용액에서 서로 다른 핵생성 과정을 거쳐 나타나는 결과로 추정할 수 있다. Fig. 7(c), (d)의 TEM image에서 제조된 ZnO를 담지시킨 TMA-A 제올라이트의 형상이 cubic 구조임을 보여준다. BET 측정에 있어서 550°C에서 하소한 TMA-A 제올라이트와 하소하지 않은 것을 비교하였다. 하소하지 않은 TMA-A 제올라이트가 668.02 m²/g, 550°C에서 하소하여 합성한 TMA-A 제올라이트가 939.17 m²/g로 나타나 BET값이 증가함을 알 수 있다. 550°C에서 하소하여 합성한 TMA-A 제올라이트는 결정 내에 남아 있을 불순물과 유기물이 제거되어 BET값이 증가됨을 알 수 있다.

4. 결 론

수열합성법으로 합성 제조한 TMA-A 제올라이트 내부에 이온교환법을 이용하여 나노 사이즈의 ZnO 결정을 성공적으로 담지하였다. TMA-A 제올라이트의 최적 합성 조성비로는 Al(i-pro)₃:2.2 TEOS:2.4 TMAOH:0.3 NaOH:200 H₂O으로 된 용액이었다. TMA-A 제올라이트

내에 Zn이 구조적 변화 없이 산화가 가장 잘 이루어지는 온도는 500°C이고 반응시간은 3일이었다. 또한, 이 조건에서 TMA-A 제올라이트가 60~100 nm까지 다양하게 합성이 가능함을 알 수 있으며, 형상이 완벽한 cubic 구조임을 보여 주었다. BET로 측정한 비표면적은 하소 전 TMA-A 제올라이트가 668.02 m²/g, 550°C에서 하소 후 TMA-A 제올라이트가 939.17 m²/g로 나타나 BET값이 증가함을 알 수 있다.

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] Y.J. Kwon, K.H. Kim, C.S. Lim and K.B. Shim, "Low temperature synthesis of ZnO nanopowders by the polymerized complex method", *Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology* 12(5) (2002) 229.
- [3] J. Lin, X.F. Shu and J.X. Dong, "The synthesis and mechanical properties of large zeolite sodalite single crystals", *Studies in Surface Science and Catalysis* 158 (2005) 231.
- [4] W. Fan, S. Shirato, F. Gao, M. Ogura and T. Okubo, "Phase selection of FAU and LTA zeolites by controlling synthesis parameters", *Microporous and Mesoporous Materials*, 89 (2006) 227.
- [5] M. Pera-Titus, R. Mallada, J. Llorens, F. Cunill and J. Santamaria, "Preparation of inner-side tubular zeolite

- NaA membranes in a semi-continuous synthesis system”, *Journal of Membrane Science* 278 (2006) 401.
- [6] H.J. Lee, Y.M. Kim, O.S. Kweon and I.J. Kim, “Crystal growing and reaction kinetic of large NaX zeolite crystals”, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2007) 581.
- [7] I.L. Li, P. Launois and Z.K. Tang, “Synthesis and characterization of Se nano-structures inside porous zeolite crystals”, *Applied Surface Science* 226 (2004) 36.
- [8] A. Pak and T. Mohammadi, “Zeolite NaA membranes synthesis”, *Desalination* 200 (2006) 68.
- [9] M. Pera-Titus, R. Mallada, J. Llorens, F. Cunill and J. Santamaría, “Preparation of inner-side tubular zeolite NaA membranes in a semi-continuous synthesis system”, *Journal of Membrane Science* 278 (2006) 401.
- [10] P.R. Patil and S.S. Joshi, “Polymerized organic-inorganic synthesis of nanocrystalline zinc oxide”, *Materials Chemistry and Physics* 105 (2007) 354.
- [11] M.N.R. Ashfold, R.P. Doherty, N.G. Ndifor-Angwafor, D.J. Riley and Y. Sun, “The kinetics of the hydrothermal growth of ZnO nanostructures”, *Thin Solid Films* 515 (2007) 8679.
- [12] C. Bouvy, W. Marine, R. Sporken and B.L. Su, “Nano-sized ZnO confined inside a Faujasite X zeolite matrix: Characterization and optical properties”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 300 (2007) 145.
- [13] F. Meneau, G. Sankar, N. Morgante, S. Cristol, C.R.A. Catlow, J.M. Thomas and G.N. Greaves, “Characterization of zinc oxide nanoparticles encapsulated into zeolite-Y: An in-situ combined X-ray diffraction, XAFS, and SAXS study”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* 199 (2003) 499.
- [14] T. Türk, F. Sabin and A. Vogler, “Optical properties of zinc oxide clusters encapsulated in a zeolite host”, *Materials Research Bulletin* 27 (1992) 1003.