

Facile synthesis and characteristics of monodispersed $ZnGa_2O_4$ microsphere via solvothermal method

Moo Hyun Woo^{*}, Bong Kyun Kang^{*} and Dae Ho Yoon^{*,**,†}

^{*}School of Advanced Materials Science & Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 16419, Korea

^{**}SKKU Advanced Institute of Nanotechnology (SAINT), Sungkyunkwan University, Suwon 16419, Korea

(Received April 8, 2016)

(Revised April 15, 2016)

(Accepted May 27, 2016)

Abstract Monodispersed $ZnGa_2O_4$ microspheres were synthesized by a facile two-step process consisting of a solvothermal method and calcination process. The prepared monodispersed $ZnGa_2O_4$ microspheres were aggregated into 3D microstructures by self-assembly with a large number of small $ZnGa_2O_4$ particles generated in nucleation. This nucleation and self-assembly making hierarchical microstructures were depended on the concentration of PEG (polyethylene glycol) due to CAC (critical aggregation concentration) theory. And also we controlled the amount of zinc acetate to make pure $ZnGa_2O_4$ phase. Additionally, to fix the optimized calcination condition, sample was characterized by TG-DTA to prove the thermal property in the calcination process and by FT-IR to identify the changes of functional group bonding between each element of the $ZnGa_2O_4$ precursor and oxide calcined at 900°C for 1 h.

Key words Zinc gallate, Nucleation, Self-assembly, Solvothermal, Monodisperse

용매열합성법을 통한 단분산된 $ZnGa_2O_4$ 구형 입자의 제조 및 특성

우무현^{*}, 강봉균^{*}, 윤대호^{*,**,†}

^{*}성균관대학교 신소재공학과, 수원, 16419

^{**}성균관대학교 성균나노과학기술원, 수원, 16419

(2016년 4월 8일 접수)

(2016년 4월 15일 심사완료)

(2016년 5월 27일 게재확정)

요약 용매열합성법과 하소 과정으로 이루어진 두 단계 공정을 통해 단분산된 마이크로 크기의 구형 $ZnGa_2O_4$ 입자를 합성하였다. 합성된 3차원 구조의 구형 $ZnGa_2O_4$ 입자는 핵 생성과정에서 발생한 $ZnGa_2O_4$ 핵들이 자기 조립에 의해 형성된다. 이렇게 3차원 구조의 입자를 형성하는 원리인 ‘핵 생성’과 ‘자기 조립’ 과정은 계면활성제인 PEG(polyethylene glycol)의 영향을 받는다. 그 이유는 계면활성제인 PEG의 농도가 임계응집농도(critical aggregation concentration)를 결정짓기 때문이다. 그리고 $ZnGa_2O_4$ 단상 합성을 위해 원료인 zinc acetate의 양을 조절했으며, 최적의 하소 조건을 결정하고자 TG-DTA를 통해 열적 거동을 확인했다. 또한 열처리 전 모체와 900°C에서 1시간의 열처리 과정을 거친 산화물을 구성하는 작용기의 변화를 규명하기 위해 FT-IR을 측정하였다.

1. 서론

나노기술이 발달함에 따라 화학조성의 변화뿐만 아니라 입자의 다차원적 구조 또한 큰 관심을 받고 있다. 왜냐하면 나노입자의 형상, 구조 및 크기는 물질의 물리적, 화학적 성질에 상당한 영향을 주기 때문이다[1]. 지금까지

지는 열 증발법(thermal evaporation), 고상법(solid-state reaction) 그리고 전기방사법(electrospinning process) 등으로 선(wire), 튜브(tube), 막대(rod) 형태의 1차원구조, 나노두께의 얇은 천(nanosheet) 형태인 2차원구조 그리고 중공구조(hollow), 노른자-껍질구조(yolk-shell), 성게 모양(sea-urchin-like) 그리고 다공성구조(mesoporous) 등의 3차원 구조와 같이 다양한 형태의 나노크기 금속산화물이 개발되고 있다. 이와 동시에 나노입자 합성 시 발생하는 문제점인 입자간의 응집을 해결하는 방법 또한

[†]Corresponding author

E-mail: dhyoon@skku.edu

주목 받고 있다[2].

다양한 반도체 중에서도 ZnGa_2O_4 는 Zn^{2+} , Ga^{3+} 두 가지 금속 이온으로 이루어진 ‘Bimetallic semiconductor’로써 Zn^{2+} 이온은 사면체자리에, Ga^{3+} 이온은 팔면체자리에 위치한 스피넬 구조의 반도체이다. 이러한 ZnGa_2O_4 의 특징으로는 4.4 eV의 넓은 에너지 밴드갭을 가지고 있어 희토류 원소 및 비 희토류 원소의 도핑을 통해 모든 영역의 가시스펙트럼의 빛을 낼 수 있다[3]. 이 외에도 ZnGa_2O_4 는 다양한 분야에 널리 쓰인다. 대표적으로 높은 수준의 반응속도와 민감성을 필요로 하는 가스센서에 적용 가능하며[4], 넓은 밴드갭을 바탕으로 산화, 환원반응을 이용한 물 분해[5], 유기물 분해[6] 및 CO_2 절감[7] 등의 촉매분야에도 널리 활용되고 있다. 최근에는 ZnGa_2O_4 입자들의 표면적을 향상시키기 위해, 단분산 및 구형의 입자를 만들고자 많은 노력이 집중되고 있다. 선행 연구로 수열합성법을 이용해 구형의 입자를 합성한 연구가 있으며[8], 졸겔법(sol-gel process)을 통한 필름 형태의 ZnGa_2O_4 를 합성한 논문이 이미 출간되었다[9]. 하지만 이 두 방법은 입자의 크기를 조절하기 힘들고 공정 시간이 길다는 단점이 있다.

본 연구에서는 이러한 단점을 개선하고자, 용이한 방법을 이용해 구형 입자의 형성과 단분산을 통한 표면적 극대화에 초점을 두었으며, 유기용매 ‘EG(Ethylene glycol)’을 이용한 용매열합성법을 통해 600~700 nm 크기의 구형 ZnGa_2O_4 모체를 합성하였다. 이 때 계면활성제인 PEG(polyethylene glycol)의 양을 변수로 하여 구형입자의 형상을 조절했으며, 단상의 ZnGa_2O_4 를 합성하고자 zinc acetate의 양을 조절하였다. 그 결과 하소 과정을 통해 단분산 및 높은 결정성을 갖는 단상의 ZnGa_2O_4 를 합성하는데 성공하였다.

2. 실험 방법

Zinc acetate dehydrate(zinc acetate dehydrate, technical, $\geq 99\%$), Gallium nitrate(crystalline, 99.9% trace metals basis(Aldrich)), sodium acetate(BioXtra, $\geq 99.0\%$ (Sigma-Aldrich)) and 1.14 g of PEG(polyethylene glycol 20,000(DAEJUNG))를 40 ml의 Ethylene glycol(SAMCHUN, 99.5%)에 첨가하였다. 이를 초음파분쇄기(sonicator)에서 90분 동안 초음파처리를 하였다. 이 용액을 40 ml 용량의 Teflon-lined autoclave에 옮긴 뒤, 전기로(box furnace)를 통해 190°C 까지 분당 5°C 의 속도로 승온시킨 후, 2시간 동안 열처리를 하였다. 그 다음 상온까지 식힌 뒤, 반응물을 모은다. 모은 반응물을 에탄올과 증류수로 여러 번 세척하였다. 세척을 마친 반응물은 급속냉동기를 통해 냉동시킨 후, -110°C 의 동결건조기에서 24시간 동

결건조시켰다. 이렇게 얻은 분말상태의 ZnGa_2O_4 모체를 산화물로 만들기 위해, 전기로(box furnace)에서 900°C 까지 분당 5°C 의 속도로 승온 후, 1시간 동안 유지해 열처리를 하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 계면활성제인 PEG의 양을 달리했을 때, 합성된 ZnGa_2O_4 모체의 FESEM 관찰 결과이다. 먼저 (a)는 PEG가 가장 적은 0.76 g을 넣을 때의 결과이다. 큰 구형의 입자를 이루는 작은 입자들이 과도하게 응집되어 입자들 사이의 분산도가 떨어진다. 반면에 PEG를 1.14 g 넣은 (b)에서는 일정한 크기를 갖는 구형의 입자들이 뭉치지 않고 단분산되어 있다. (c)에서는 1.52 g의 PEG를 첨가한 결과로써 작은 입자들이 구형의 입자로 뭉치지 못한 채, 남아있는 모습을 볼 수 있다. 이는 계면활성제인 PEG의 무게분률이 증가할수록, 고분자 사슬 길이가 길수록 입자들이 응집되는 ‘임계응집농도(CAC, critical aggregation concentration)’가 상승되기 때문이다[10]. 이러한 원리에 의거하면, 이번 실험에서 쓰인 PEG의 물질량은 20,000으로 고정되어 있으며, PEG의 양을 0.76 g으로 줄였을 때, PEG의 무게분률은 작아지게 되고 그 결과 입자들이 응집하는 시작점인 CAC 값이 낮아져 응집이 과도하게 발생하는 것이다. 반면에 PEG를 1.52 g으로 늘리게 되면, PEG의 무게분률은 증가하고, 결국 CAC 값은 증가되어 응집이 적게 일어나는 것이다. 이로써 우리는 ZnGa_2O_4 모체가 단분산되기 위해서는 PEG가 1.14 g만큼 필요하다는 것을 알았다. 하지만 단분산된 모체의 상합성 여부를 알아보기 위해 900°C 에서 1시간 동안 열처리 한 후, XRD를 측정해본 결과 2차상으로 ZnO가 발생되었다. 그래서 모체의 단분산 뿐만 아니라 상합성을 위해 추가적인 실험이 필요하다는 사실을 알게 되었다.

2차상인 ZnO를 제어하기 위해 Zn^{2+} 의 원료인 zinc acetate의 양을 변수로 조절해 실험했으며, 그에 따른 입자형상은 Fig. 2와 같다. zinc acetate를 1.087 mmol까지 줄일 경우, ZnGa_2O_4 모체의 형상이 구형으로 잘 유지되어 있음을 알 수 있지만, 그 이하로 줄이면 입자가 더 이상 구형으로 유지하지 못했으며, 입자의 크기 또한 증가한 것을 확인할 수 있다. 그 이유는 원료에 포함된 acetate 이온의 양 때문이다. 선행 연구에 따르면 적정 양의 acetate 이온이 입자들에 흡수됐을 때, 입자 사이에 정전기적 반발력(electrostatic repulsive)을 일으켜 응집을 막아준다고 명시되어있다. 즉, acetate 이온이 입자 사이의 과도한 응집을 막는 안정제역할(effect of stabilization)을 하기 때문이다[11]. 그러므로 1.087 mmol 이하의 zinc

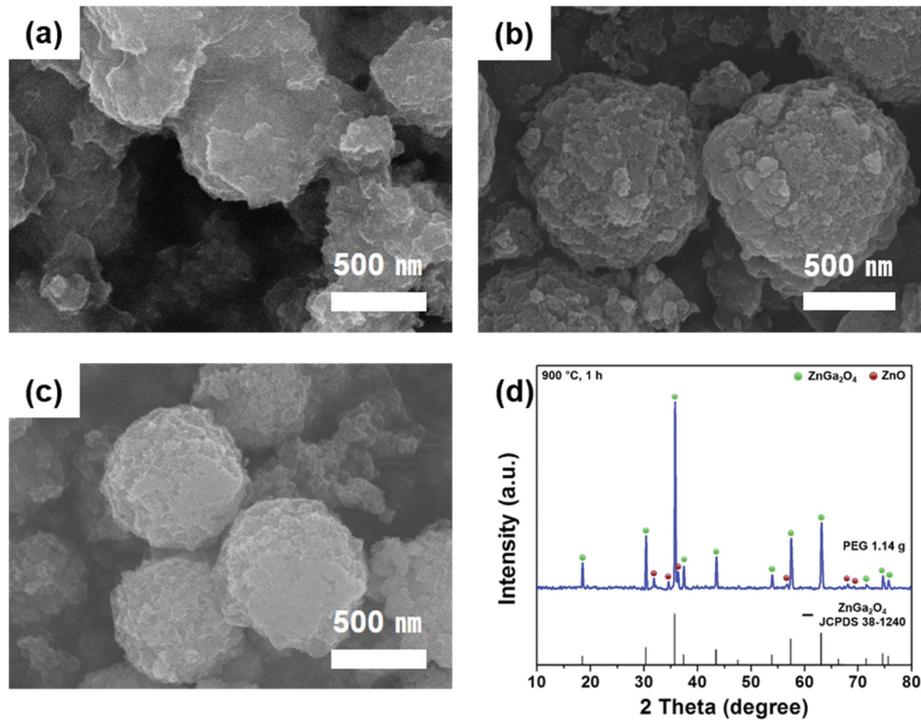


Fig. 1. FESEM of ZnGa₂O₄ precursors obtained at various PEG concentration (a) 0.76 g, (b) 1.14 g, (c) 1.52 g and (d) XRD pattern of sample using 1.14 g of PEG with calcination at 900°C for 1 h.

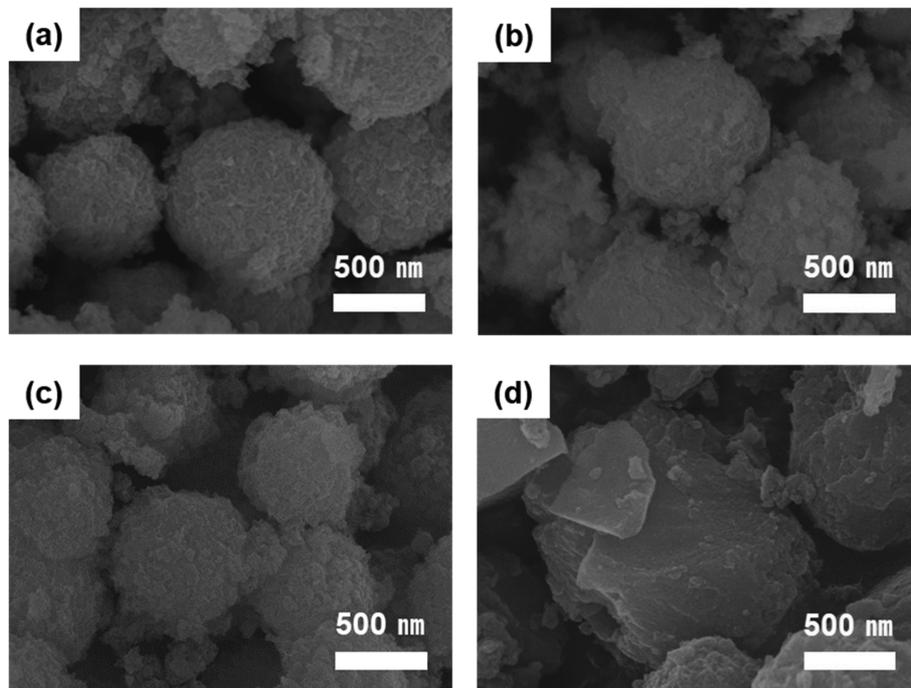


Fig. 2. FESEM of ZnGa₂O₄ precursors obtained at various zinc acetate concentration (a) 1.287 mmol, (b) 1.114 mmol, (c) 1.087 mmol and (d) 1.001 mmol.

acetate에서는 acetate 이온이 모자라 안정제 역할을 이행할 수 없게 되고 결국 입자는 응집이 발생한 것이다.

Fig. 3(a)에서는 용매열합성법을 통해 합성한 ZnGa₂O₄ 모체의 열적 거동 및 특성을 알아보기 위하여 TG-DTA

를 측정하였다. 먼저 빨간색의 TG 곡선을 보면 크게 2번의 무게 감소가 있으며, DTA 곡선에서는 3개의 흡열 피크가 있음을 확인할 수 있다. 먼저 첫 번째 흡열피크는 259°C에서 발생했으며 입자 내부에 존재하는 수분의

증발로 인해 약 14.60%의 질량이 감소되었다. 두 번째 흡열피크는 333°C에서 발생했으며 탄소를 비롯하여 세척 후 남아 있는 유기물의 연소로 인해 약 10.62%의 무게 감소가 발생하였다. 마지막 흡열피크는 570°C에서 발생하였다. 이 흡열피크의 경우, ZnGa_2O_4 가 Spinel 구조로 결정화 및 치밀화되기 때문에 발생하며, 약 3.96%의 무게감소가 발생하였다. 이는 기존에 발표된 ZnGa_2O_4 논문의 열적 거동과 일치하였다[12]. 이를 통해 ZnGa_2O_4 의 적정 하소 온도는 600°C 이상이 되어야 한다는 것을 알 수 있다. 또한 최적의 하소 온도를 설정해보면 다음과 같다. 비록 하소 온도를 증가시키면 입자의 결정성은 증가하지만[13] 입자들 간의 응집을 유발할 수 있으며[14], 1000°C 이상의 온도에서는 Zn 이온의 증발로 인해 2차상인 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 가 생성된다[15]. 그러므로 이러한 선행연구를 바탕으로 했을 때, 입자간의 응집을 최소화하며, 2차상의 발현되지 않는 900°C를 최종 하소 온도로 설정하였다.

Fig. 3(b)는 앞서 설정한 하소 조건에서 열처리 전 모체와 열처리 후의 산화물을 구성하는 각 작용기의 종류 및 결합강도를 나타내주는 FT-IR 그래프이다. 파란색으

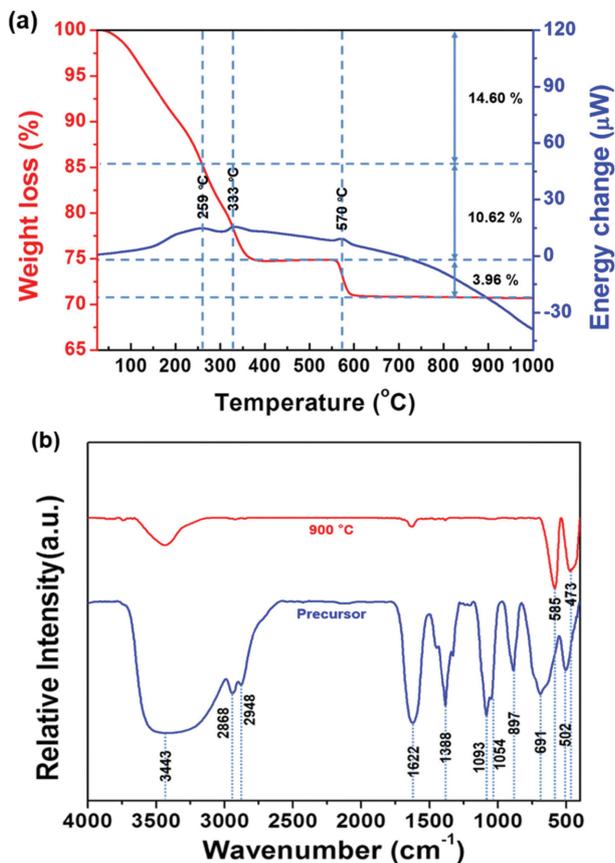


Fig. 3. (a) TG-DTA curves of the as-synthesized monodispersed ZnGa_2O_4 microspheres, (b) FT-IR spectra of the ZnGa_2O_4 precursor and oxide with calcination at 900°C for 1 h.

로 표시된 ZnGa_2O_4 모체의 경우, 원료로부터 발생한 C, H, N, OH 등 각 유기물에 의한 결합이 존재하였다. 3443, 1622 cm^{-1} 에서 O-H stretching, 2948, 2868 cm^{-1} 에서 C-H stretching, 1622, 1388 cm^{-1} 는 acetate 이온으로부터 발생한 COO^- stretching, 1093, 1054, 897 cm^{-1} 에서 C-O stretching의 결합을 나타낸다[16, 17]. 그리고 금속이온인 Zn^{2+} , Ga^{3+} 는 OH와 결합해 691, 502 cm^{-1} 의 위치에서 Zn-OH, Ga-OH 결합을 나타낸다[18, 19]. 반면에 하소 과정을 거친 ZnGa_2O_4 산화물의 경우, 모체에 존재하던 유기물이 모두 연소되고, 금속이온과 산소이온 간의 결합으로 이루어져 585, 473 cm^{-1} 에서 Zn-O, Ga-O 결합을 이루고 있음을 확인할 수 있다[20].

마지막으로 Fig. 4(a)는 각각의 zinc acetate 농도에서 합성한 모체를 가지고 900°C에서 1시간의 하소 과정을 거쳐 산화물로 만든 후의 XRD 결과이다. zinc acetate의 농도가 줄어들어 따라 기존에 과잉된 Zn 이온에 의해 발생한 ZnO 2차상이 점차 사라지고 있음을 알 수 있으며, 더 적은 양인 1.087 mmol의 zinc acetate를 사

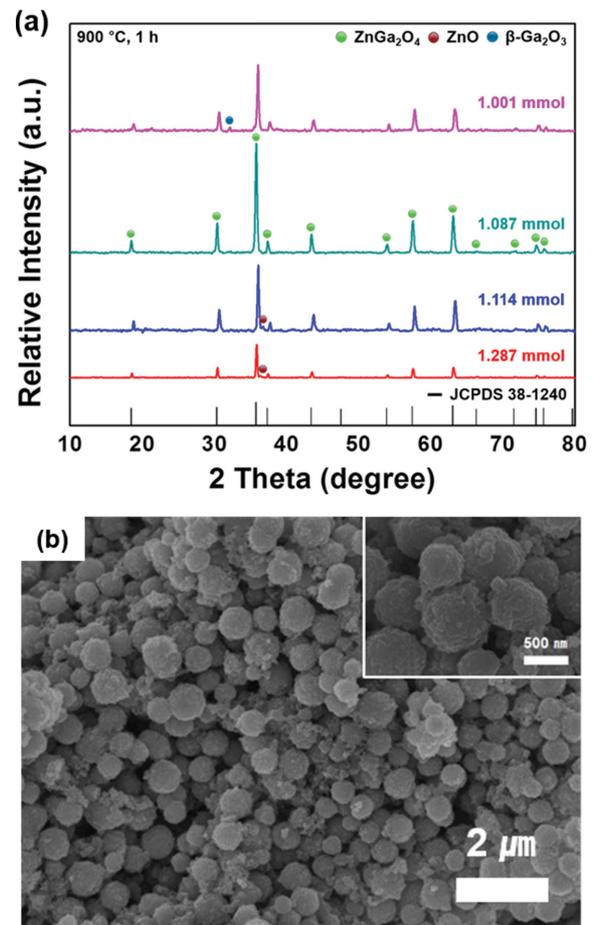


Fig. 4. (a) XRD pattern of the monodispersed ZnGa_2O_4 microspheres using various zinc acetate, (b) FESEM of ZnGa_2O_4 using 1.087 mmol of zinc acetate with calcination at 900°C for 1 h.

용했을 때, ZnGa₂O₄ 단상이 합성되었다. 하지만 zinc acetate를 1.001 mmol로 줄였을 경우에는 과도한 Zn 이온의 감소로 인해 ZnGa₂O₄ 상합성 후 남아 있는 Ga 이온이 산소와 반응해 900°C 이상의 고온에서 안정상인 β-Ga₂O₃가 발생되었다. 이로 인해 단분산된 구형의 ZnGa₂O₄가 단상으로 합성되기 위한 최적의 zinc acetate 농도는 1.087 mmol이다.

Fig. 4(b)는 1.087 mmol의 zinc acetate를 이용해 합성한 모체를 900°C, 1시간의 하소 과정을 거친 후, 합성된 ZnGa₂O₄ 입자의 형상을 보여주는 FESEM 결과이다. 900°C의 고온에서도 구형의 입자들이 무너지지 않고 유지되고 있으며, 모체를 구성하고 있던 여러 유기물이 연소 및 치밀화 과정을 거쳐 600~700 nm의 입자가 500 nm로 크기가 줄은 것을 확인할 수 있다. 또한 높은 열로 인해 입자간의 응집이 발생하지 않고 단분산되어 표면적이 극대화 되어있음을 보여준다.

4. 결 론

본 연구에서는 센서, 촉매 등에 널리 활용되는 ZnGa₂O₄의 표면적을 극대화 시키고자 단분산된 구형의 입자를 합성하는데 목적을 두었다. 구형의 입자를 형성하기 위해 계면활성제인 PEG의 양을 조절했으며, zinc acetate의 양을 조절함으로써 단상의 ZnGa₂O₄를 합성하는 실험을 진행하였다. 그리고 단분산 및 단상합성을 위한 최적의 하소 조건을 설정하기 위해 TG-DTA를 측정했으며, ZnGa₂O₄의 열적 특성에 맞춰 적정 하소 조건을 900°C, 1시간으로 설정했고, 이렇게 설정한 온도를 이용해 하소 과정 전, 후의 샘플을 가지고 FT-IR 을 측정함으로써 하소 후 유기물이 연소되었음을 확인하였다. 또한 설정한 최적의 하소 조건을 거치고 난 뒤 XRD와 FESEM을 통해 최종적으로 단분산 및 단상의 ZnGa₂O₄를 합성되었음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다 (No. 20142010102980).

References

[1] S.Y. Bae, H.W. Seo, C.W. Na and J. Park, "Synthesis of blue-light-emitting ZnGa₂O₄ nanowires using chemical

vapor deposition", Chem. Commun. (2004) 1834.

- [2] D. Li and R.B. Kaner, "Shape and aggregation control of nanoparticles: Not Shaken, Not Stirred", J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 968.
- [3] A. Abdukayum, J.T. Chen, Q. Zhao and X.P. Yan, "Functional near infrared-emitting Cr³⁺/Pr³⁺ co-doped zinc gallogermanate persistent luminescent nanoparticles with superlong afterglow for in vivo targeted bio-imaging", J. Am. Chem. Soc. 135 (2013) 14125.
- [4] S. Park, S. An, S. Park, C. Jin, W.I. Lee and C. Lee, "UV-enhanced room-temperature gas sensing of ZnGa₂O₄ nanowires functionalized with Au catalyst nanoparticles", Appl. Phys. A 114 (2014) 903.
- [5] W.W. Zhang, J.Y. Zhang, X.A. Lan, Z.Y. Chen and T.M. Wang, "Photocatalytic performance of ZnGa₂O₄ for degradation of methylene blue and its improvement by doping with Cd", Catal. Commun. 11 (2010) 1104.
- [6] N. Kumagai, L. Ni and H. Irie, "Nanoflower arrays of rutile TiO₂", Chem. Commun. 47 (2011) 1884.
- [7] S.C. Yan, S.X. Ouyang, J. Gao, M. Yang, J.Y. Feng, X.X. Fan, L.J. Wan, Z.S. Li, J.H. Ye, Y. Zhou and Z.G. Zou, "A room-temperature reactive-template route to mesoporous ZnGa₂O₄ with improved photocatalytic activity in reduction of CO₂", Angew. Chem. Int. Ed. 49 (2010) 6400.
- [8] M. Hirano and N. Sakaida, "Hydrothermal synthesis and low-temperature sintering of zinc gallate spinel fine particles", J. Am. Ceram. Soc. 85 (2002) 1145.
- [9] W. Zhang, J. Zhang, Z. Chen and T. Wang, "photocatalytic degradation of methylene blue by ZnGa₂O₄ thin films", Catal. Commun. 10 (2009) 1781.
- [10] A.K. Panda, G. Sarkar and K. Manna, "Physicochemical studies on surfactant aggregation 1. Effect of polyethylene glycols on the micellization of SDS", J. Disper. Sci. Tech. 30 (2009) 1152.
- [11] D. Kang, X. Yu, M. Ge and W. Song, "One-step fabrication and characterization of hierarchical MgFe₂O₄ microspheres and their application for lead removal", Microporous and Mesoporous Mat. 207 (2015) 170.
- [12] L. Zou, X. Xiang, M. Wei, F. Li and D.G. Evans, "Single-crystalline ZnGa₂O₄ spinel phosphor via a single-source inorganic precursor route", Inorg. Chem. 47 (2008) 1361.
- [13] M. Shang, W. Wang and H. Xu, "New Bi₂WO₆ nanocages with high visible-light-driven photocatalytic activities prepared in refluxing EG", Cryst. Growth Des. 9 (2009) 991.
- [14] A. Opalinska, I. Malka, W. Dzwolak, T. Chudoba, A. Presz and W. Lojkowski, "Size-dependent density of zirconia nanoparticles", Beilstein J. Nanotechnol. 6 (2015) 27.
- [15] B.K. Kang, H.D. Lim, S.R. Mang, K.M. Song, M.K. Jung and D.H. Yoon, "Synthesis and characteristics of ZnGa₂O₄ hollow nanostructures via carbon@Ga(OH)CO₃@Zn(OH)₂ by a hydrothermal method", CrystEngComm. 17 (2015) 2267.
- [16] B.W. Chieng, N.A. Ibrahim, W.M.Z.W. Yunus and M.Z. Hussein, "Poly(lactic acid)/poly(ethylene glycol) polymer nanocomposites: effects of graphene nanoplatelets", Polymers 6 (2014) 93.
- [17] Y. Zhang, F. Zhu, J. Zhang and L. Xia, "Converting lay-

- ered zinc acetate nanobelts to one-dimensional structured ZnO nanoparticle aggregates and their photocatalytic activity”, *Nanoscale Res. Lett.* 3 (2008) 201.
- [18] H.D. Lutz, C. Jung, R. Mörtel, H. Jacobs and R. Stahl, “Hydrogen bonding in solid hydroxides with strongly polarising metal ions, β -Be(OH)₂ and ϵ -Zn(OH)₂”, *Spectrochim. Acta A* 54 (1998) 893.
- [19] V.A. Macrae and A.J. Downs, “Matrix studies of the thermal and photolytic reactions of Ga vapour species with H₂O: Formation and characterisation of the adducts Ga · OH₂ and Ga₂ · OH₂ and the photoproducts HGaOH, GaOH and Ga(μ -H)(μ -OH)Ga”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 4571.
- [20] M. Yu, J. Lin, Y.H. Zhou and S.B. Wang, “Citrate-gel synthesis and luminescent properties of ZnGa₂O₄ doped with Mn²⁺ and Eu³⁺”, *Mater. Lett.* 56 (2002) 1007.