

# A study on the zinc oxide crystalline powder synthesized by zinc chloride solution and sodium-based alkali precipitants

Dae-Weon Kim<sup>†</sup>, Dae-Hwan Jang and Bo-Ram Kim

Advanced Materials and Processing Center, Institute for Advanced Engineering (IAE), Yongin 17180, Korea

(Received February 1, 2023)

(Revised February 6, 2023)

(Accepted February 9, 2023)

**Abstract** To prepare zinc oxide powder, three types of sodium-based alkali precipitants such as NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH/NaHCO<sub>3</sub> were compared to the differences in the manufacturing process of zinc oxide powder from zinc precipitate products like intermediates with the consideration of thermodynamic reaction. The prepared zinc precipitate products by the reaction with the sodium-based alkali precipitant were confirmed to respectively hydroxy zinc chloride (Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O) and zinc carbonate hydroxide (Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>6</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O) from XRD analysis. Zinc oxide particles were compared in heat treatment at 800°C according to sodium-based alkali precipitants. The mixed NaOH and NaHCO<sub>3</sub> of alkali precipitant reaction was contributed to synthesize the more uniform zinc oxide particles.

**Key words** Zinc chloride, Alkali agent, Zinc oxide, Crystallinity, Phase transformation

## 염화아연 수용액과 나트륨계 알칼리 침전제 종류에 따라 합성한 산화아연 결정 분말에 대한 연구

김대원<sup>†</sup>, 장대환, 김보람

고등기술연구원 신소재공정센터, 용인, 17180

(2023년 2월 1일 접수)

(2023년 2월 6일 심사완료)

(2023년 2월 9일 게재확정)

**요약** 산화아연 분말을 제조하기 위해 3종류의 나트륨계 알칼리 침전제인 수산화나트륨, 탄산나트륨, 수산화나트륨/탄산나트륨을 이용하여 반응에 따른 열역학적 고찰과 아연 침전생성물로부터 산화아연 분말 제조 공정의 차이점을 비교하였다. 나트륨계 알칼리 침전제와의 반응으로 생성된 아연 침전생성물은 각각 히드록시염화아연(Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O)과 탄산아연수산화물 (Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>6</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O)임을 XRD를 통해 확인하였다. 나트륨계 알칼리 침전제에 따라 800°C에서 열처리하여 생성된 산화아연 입자 크기를 비교하였다. 혼합된 수산화나트륨 및 탄산나트륨의 알칼리 침전제 반응으로 보다 균일한 산화아연 입자를 제조할 수 있었다.

### 1. 서론

산화아연(Zinc oxide, ZnO)은 고유한 특성으로 인하여 다양한 산업군에서 사용되고 있는 물질로서, 특히 굴절률이 높고 자외선을 차단하는 특성을 포함한 화학적 안정성과 낮은 독성으로 세라믹, 화학, 농업, 제약 및 화장품의 원료로서 그 활용도가 다양하게 사용되고 있다. 또한, 산화물 반도체로서 3.2~3.3 eV의 넓은 밴드 갭(band

gap)을 가지고 있으며, 마그네슘 및 카드뮴 등과 같은 첨가제에 의해 전기적 및 광학적으로 그 활용도가 매우 넓은 소재이다[1-5]. 최근에는 코로나19(COVID-19) 및 미세먼지 등의 외부환경적인 이슈화로 항균 특성의 소재가 관심을 받고 있으며, 은과 구리와 같은 항균력을 가지는 금속뿐만 아니라 금속산화물 소재를 활용한 멤브레인(membrane), 필터(filter), 항균필름 등이 각광받고 있다[6,7].

일반적으로 공업적 산화아연의 제조 방법은 금속아연을 가열하여 기화시켜 공기로 기화하는 방식으로 진행되어 왔으나 얻어지는 산화아연의 형상 및 크기를 제어하

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-mail: mdsimul@iae.re.kr

는 데에는 한계가 있다. 좀 더 다양한 분야에서 활용하기 위하여서는 산화아연 분말의 크기와 형상을 제어하는 연구가 활발히 진행되고 있다[8,9]. 최근 P. Sharma 등의 산화아연에 대한 리뷰논문에서 따르면 다양한 반응 방법 및 조건 등을 조절하여 산화아연의 크기, 모양, 분포 및 형상 제어를 통하여 나노 입자, 나노 로드, 나노 플라워, 나노 와이어 및 나노 시트 등의 분말을 제조한다고 보고하였다[10].

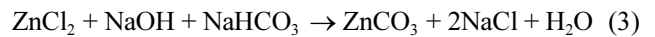
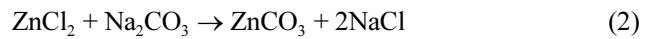
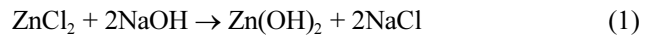
이러한 연구의 대부분은 아연염의 수용액으로 출발하며 산화아연을 제조한다. 산화아연을 합성하기 위한 중간생성물로 수산화 이온을 포함한 물질과의 반응을 통하여 수산화아연을 제조하거나, 탄산 이온을 포함한 물질과의 반응을 통하여 탄산아연을 제조하게 된다. 일반적으로 산화아연의 형상은 수용액 속에 존재하는 아연 이온과 수산화 이온 및 탄산 이온, 그리고 다양한 첨가제와의 반응을 통하여 생성되는 분말의 형태와 크기를 제어할 수 있다[11]. A. Islam 등은  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 와 NaOH와의 몰 비를 1:4로 하여 화학적 방법을 통하여 XRD 분석 기준으로 약 25 nm의 Wurtzite 구조를 가진 나노 입자를 합성하였다고 보고하였다[12]. R. Singh와 S. Dutta는  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 와 NaOH를 사용하여 농도와 pH에 따른 나노로드 형태의 산화아연을 합성하였다고 보고하였다[13]. T. Thilagavathi와 D. Geetha는  $ZnCl_2$ 와 NaOH과의 반응에 있어서 음 및 양이온계 계면활성제를 이용하여 하이드로서멀 공정을 통하여 나노급 산화아연을 합성하였다고 보고하였다[14]. 상기와 같이 기존 연구들을 살펴보면 다양한 아연염과의 반응을 통한 입자 크기 및 형상에 대하여 보고하였으며, 여러 침전제를 통한 중간생성물 생성 등에 대한 자세한 설명은 부족한 상태이다.

본 저자들은 기존연구에서는 황산아연수용액과 수산화나트륨 및 탄산나트륨의 2가지 침전제를 통하여 아연 중간생성물 제조 및 열처리를 통한 산화아연을 제조하여 그 특성에 대하여 보고하였다[15]. 본 연구에서는 나노급 산화아연 분말 제조에 대한 체계적 및 지속적 연구의 일환으로 아연 원료 소스를 염화아연수용액을 출발물질로 하여 나트륨계 알칼리 침전제로서 수산화나트륨, 탄산나트륨 그리고 수산화나트륨 및 탄산수소나트륨 혼합물 3가지 종류와 반응시켜 일어나는 다양한 반응의 열역학적 고찰과 중간생성물에 따른 산화아연 분말 제조 시 나타나는 차이점을 보고하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

산화아연을 제조하기 위한 시약으로는 아연 전구체로 염화아연( $ZnCl_2$ , 98%, Sigma Aldrich, USA)과 알칼리 침전제인 수산화나트륨(NaOH pellet GR, DUKSAN,

Korea), 탄산나트륨( $Na_2CO_3$  anhydrous, JUNSEI, Japan) 그리고 탄산수소나트륨( $NaHCO_3$ , Fujifilm Wako Pure Chemical, Japan)을 사용하였다. 염화아연 수용액과 본 실험에 사용한 3가지 종류의 알칼리 침전제를 이용한 침전반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



각각의 반응식에 따라 식(1) 반응의 경우, 1 M의 염화아연 수용액을 만들고 100 ml 용액에 뷰렛을 이용하여 2 M의 수산화나트륨 수용액 100 ml를 점액으로 떨어뜨리면서 반응시켰다. 식(2) 반응의 경우, 1 M의 염화아연 수용액 100 ml에 1 M의 탄산나트륨 수용액 100 ml를 점액으로 떨어뜨리면서 반응시켰으며, 식(3) 반응의 경우, 1 M의 염화아연 수용액 100 ml에 1 M의 수산화나트륨 수용액 100 ml와 1 M의 탄산수소나트륨 수용액 100 ml를 각각 점액으로 떨어뜨리면서 반응시켜 슬러리 형태의 아연 침전물을 얻었다. 이때의 반응온도는 25°C, 반응시간 3시간 그리고 교반속도는 400 rpm으로 고정하여 실험을 수행하였다. 그 후 증류수로 고액분리, 수세 및 80°C에서 건조하여 분말 형태의 백색의 아연 중간생성물을 회수하였다.

알칼리 침전제를 통해 제조된 아연 반응생성물로부터 산화아연 결정화를 유도하기 위해 대기분위기에서 분당 5°C로 설정하여 400°C 그리고 800°C 온도에서 1시간 동안 하소를 실시하였고, 아연 반응생성물의 결정상의 변화를 확

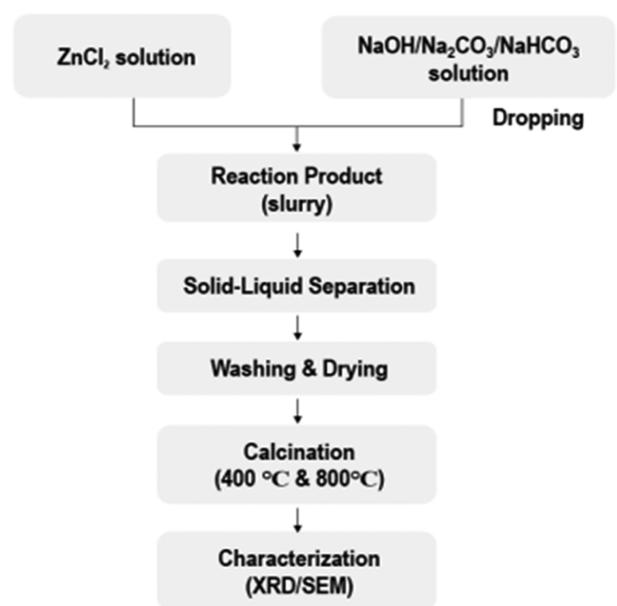


Fig. 1. Experimental procedure of synthesis of ZnO from  $ZnCl_2$  solution related with various sodium based alkali precipitants.

인하였다. 알칼리 침전제에 따라 제조된 반응생성물로부터 산화아연 결정화를 위해 열중량 분석(thermogravimetric analysis, TGA, STA 449F5, NETZSCH)을 실시하였고, 하소 온도 조건에 의해 합성된 산화아연 분말은 전계 방출 주사 현미경(field emission scanning electron microscopy, FE-SEM, MIRA3, TESCAN)을 이용하여 형상을 비교 분석하였다. 제조된 산화아연의 결정구조는 X선 회절분석기(X-ray diffractometer, XRD, XRD-6100, SHIMADZU)를 통해 결정상을 확인하였다. Figure 1은 산화아연 결정성 분말을 제조하기 위한 공정 흐름도를 나타내었다.

### 3. 결과 및 고찰

염화아연 수용액과 나트륨계 알칼리 침전제인 수산화나트륨, 탄산나트륨 그리고 탄산수소나트륨 수용액과의 반응이 일어나는지 알아보기 위하여 HSC chemistry 프로그램을 이용하여 열역학적 분석을 실시하였다. 실험방법에서 언급한 3가지 반응식에서의 실온에서의 Gibbs free energy는 반응식(1)의 경우  $-194.4 \text{ kJ/mol}$ , 반응식(2)의 경우  $-82.3 \text{ kJ/mol}$  그리고 반응식(3)의 경우  $-133.4 \text{ kJ/mol}$ 로  $\Delta G < 0$ 로 정반응은 자발적으로 일어날 수 있음을 확인하였다.

실험에 사용된 염화아연 용액은 1 M의 수용액으로 제조하였고, pH는 약 5.2로 측정되었다. 3 종류의 나트륨계 알칼리 침전제인 수산화나트륨, 탄산나트륨 그리고 탄산수소나트륨 수용액을 반응 몰 수로 제조하여 염화아

연 수용액에 실온에서 점액 방식으로 반응시켜 아연 침전물을 생성시켰다. 고액분리를 통해 회수된 아연 침전 생성물은 수세를 통하여 최종 분말을 회수하였으며, 반응 이후의 여액의 pH는 수산화나트륨을 사용한 경우는 약 12.2이며, 탄산나트륨을 사용한 경우에는 약 6.3임을 확인하였다. 또한, 수산화나트륨 및 탄산수소나트륨이 혼합된 알칼리 침전제와 반응한 여액의 pH는 약 6.7로 측정되었다. 반응을 완료한 후 생성된 아연 침전물을 고액 분리하여 분리된 여액을 측정한 결과, 각각의 반응으로부터 차이가 발생함을 확인하였고, 각각의 반응으로부터 생성된 아연 침전물에 대해 XRD 결정화 분석을 고찰하였다.

회수된 아연 침전생성물로부터 산화아연의 결정화를 위하여 열중량 분석으로 열처리 하소 온도조건을 선정하였다. Figure 2와 Table 1에 3가지 반응으로 얻어진 침전생성물에 대한 열중량 분석 결과를 나타내었다. 염화아연 수용액과 수산화나트륨 수용액과의 반응에서 얻어진 아연 침전생성물은 4단계의 중량감소 경향을 나타내었으며,  $170^\circ\text{C}$ 까지는 급격한 중량감소를 나타내었다가 그 이후에는 서서히 중량이 감소하였다. 반응생성물에 대한 XRD 결정상 분석 결과와 연관지어 판단하여 보면 얻어진 분말은 히드록시염화아연( $\text{Zn}_3(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 결정상으로 분석되었다. A. Moezzi 등의 연구[16]에 의하면 히드록시염화아연 결정의 열분해에 따른 중량 감소는 여러 단계의 결정상 변화와 관계가 있으며, 최종적으로  $400^\circ\text{C}$  이상의 온도에서 산화아연 결정상으로 변한다고 하였다. 이때의 중량 변화는 샘플 상태에 따라 26.5~

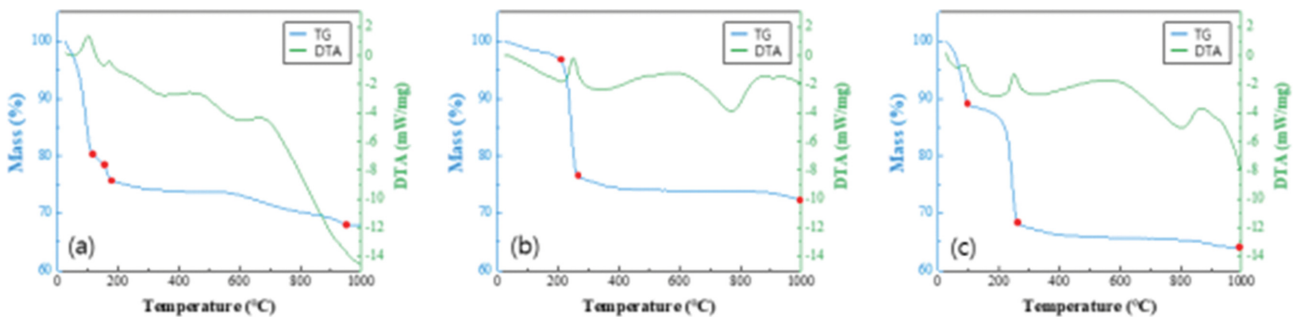


Fig. 2. Thermal behavior of degradation on intermediate as a function of (a) NaOH, and (b)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and NaOH/NaHCO<sub>3</sub> alkali agents.

Table 1  
Weight loss according to 3 reactions

(a) $\text{ZnCl}_2 + 2\text{NaOH}$ reaction		(b) $\text{ZnCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ reaction		(c) $\text{ZnCl}_2 + \text{NaOH} + \text{NaHCO}_3$ reaction	
Temperature (°C)	Mass (%)	Temperature (°C)	Mass (%)	Temperature (°C)	Mass (%)
109	18.9	201	3.0	97	10.7
158	3.1	262	20.3	261	20.8
172	2.0	998	4.4	998	4.3
949	7.9	RT~998	27.7	RT~998	35.8
RT~949	31.9				

31.5 % 정도였으며, 본 연구에서도 약 31.9 % 중량감소 결과를 보여 거의 유사함을 알 수 있었다.

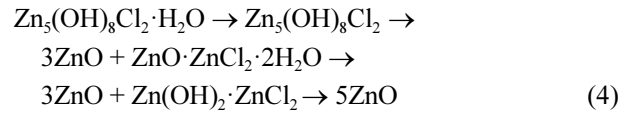
반면에 탄산나트륨 수용액과의 반응에서 얻어진 침전 생성물은 크게 2단계로 감소하는 경향을 나타내었다. 본 저자들의 기존연구[15] 및 A. Moezzi 등[17]의 연구인 황산이온 수용액과 탄산나트륨과의 반응 생성물에 대한 중량감소 패턴과 유사하게 관측되었으며, 이는 급격한 열분해를 거쳐 산화아연 결정상으로 변하는 것으로 유추할 수 있다.

수산화나트륨과 탄산수소나트륨 혼합된 수용액과의 반응에서 얻어진 이온 침전생성물은 3단계의 중량감소 경향을 보였다. 초기부터 약 97°C까지는 수분을 포함한 수화물 계열이 열분해한 것으로 판단되고, 약 200°C 이후에는 급격한 감소를 보이는데, 이는  $ZnCO_3$  성분이 열분해에 의한 것으로 사료된다. 약 261°C 이후부터는 무게 감소가 거의 일정하게 유지되는 것을 관찰하였다. 3가지 반응에 있어서 중량 감소량의 크기는 혼합된 수산화나트륨과 탄산수소나트륨 > 수산화나트륨 > 탄산나트륨의 알칼리 침전제 순으로 반응에 따라 차이가 있음을 확인하였다.

Figure 3~5는 염화아연 수용액과 3가지 나트륨계 알칼리 침전제 수용액과의 반응에 얻어진 분말에 대해 열중량 분석을 통하여 중량감소가 안정화가 이루어졌다고 판단되는 온도인 400°C와 800°C에서의 XRD 분석한 결과를 나타내었다.

Figure 3(a)와 같이 염화아연 수용액과 수산화나트륨 수용액과의 반응은 반응(1)과 같이 다이렉트로 수산화아연이 생성되는 것이 아니라 히드록시염화아연( $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ )이라는 중간생성물이 먼저 발현되고 하소하여 중량감소 결과와 같이 수분과 염화물 성분이 휘발되면서 무게 감소가 일어나게 된다. Moezzi 등의 연구보고[16]에 의하

면, 아래 반응식(4)와 같이 단계적 결정상의 변화가 일어나 최종적으로 산화아연 결정상으로 변한다고 하였다.



본 연구의 Fig. 3(a)에서 생성된 분말은 산화아연(ZnO)과 히드록시염화아연( $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ )이 혼재함을 확인하였다. Figure 3(b)에서 보는 바와 같이 400°C로 열처리하여 얻은 분말은 산화아연 결정화를 향상시켰으나 일부 이온 침전생성물인 히드록시염화아연 결정상이 잔존하였다. Figure 3(c)처럼 800°C에서 열처리한 분말은 완전한 산화아연 결정상으로 변한 것을 확인하였다.

Figure 4(a)와 Fig. 5(a)는 각각 염화아연 수용액에 탄산나트륨, 수산화나트륨 및 탄산수소나트륨 혼합물 반응으로 생성된 분말의 XRD 피크를 각각 나타내었다. 열

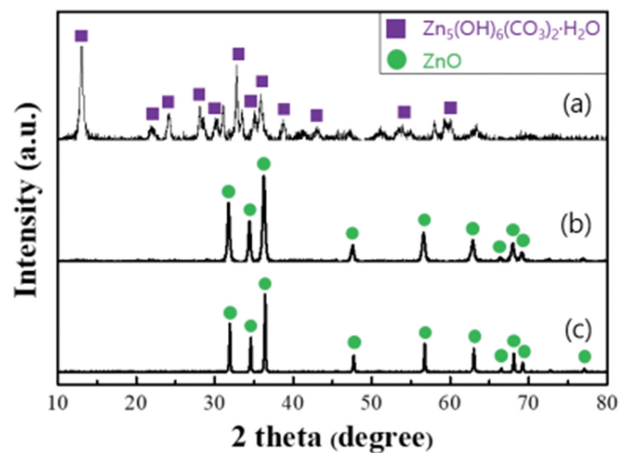


Fig. 4. X-ray diffraction results of powders obtained from reaction with  $Na_2CO_3$ ; (a) precipitation product, (b) calcined at 400°C, and (c) calcined at 800°C.

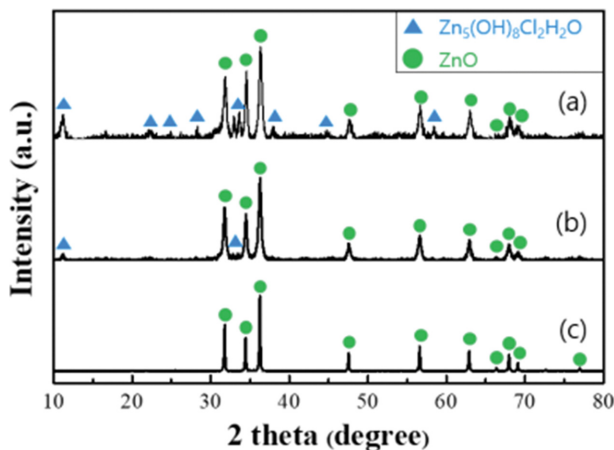


Fig. 3. X-ray diffraction results of powders obtained from reaction with NaOH; (a) precipitation product, (b) calcined at 400°C, and (c) calcined at 800°C.

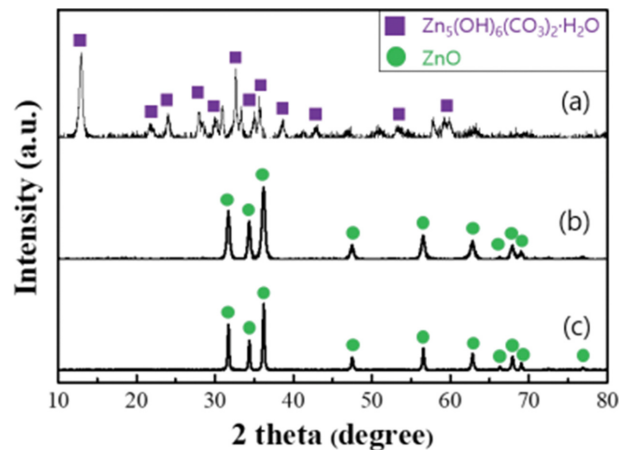


Fig. 5. X-ray diffraction results of powders obtained from reaction with NaOH/ $NaHCO_3$ ; (a) precipitation product, (b) calcined at 400°C, and (c) calcined at 800°C.

처리 전 분말에는 산화아연 피크 없이 아연 침전생성물 형태인 탄산아연수산화물( $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2 \cdot H_2O$ )만 확인되었다. Wang과 Muhammed의 연구보고[17]에 의하면 염화아연 수용액과 탄산계열인 카바산암모늄(ammonium carbamate,  $NH_2CO_2NH_4$ ) 수용액과 반응에 의해서도 염화물이 없는 탄산아연수산화물 결정상 분말로 침전된다고 하였다. 또한 Moezzi 등의 연구[17] 및 Jang 등의 연구[15]에 의해서도 황산아연 수용액과 탄산나트륨 수용액과의 반응에 의해서도 염화물이 없는 탄산아연수산화물 결정상 분말이 생성되었다고 보고하였다. 또한, 수산화나트륨과 탄산수소나트륨의 혼합물에 의한 알칼리 침전 반응으로서는 반응식(1)에서처럼 수산화나트륨 용액을 첨가함에도 불구하고 히드록시염화아연 결정상이 관찰되지 않았다. 이는 탄산성분 계열이 열역학적 및 구조적으로 더욱 안정한 상을 갖는 것으로 판단된다. Figure 4(b), (c) 및 Fig. 5(b), (c)에서 보는 바와 같이, 400°C, 800°C에서 각각 열처리 한 샘플은 모두 산화아연 결정 구조임을 관찰하였고, 열처리 온도가 증가할수록 산화아연 결정성이 향상된 것을 확인하였다.

각각 침전제 수용액과의 반응으로 생성된 분말에 대해

800°C로 열처리하여 생성된 산화아연 분말의 결정립 크기(D)는 식(5)에서처럼 Scherrer 식을 통해 산출하였다. 여기서,  $\lambda$ 는 구리 타겟의 파장으로 1.5406 Å이며, B는 주 피크의 반가폭,  $\theta$ 는 피크의 각도를 나타낸다. 800°C에서 열처리 한 샘플에 대해 수산화나트륨으로 생성된 결정입자 크기는 약 69 nm이며, 탄산나트륨과 반응한 경우에는 약 61 nm로 계산되었다. 또한, 혼합된 수산화나트륨과 탄산수소나트륨으로 생성된 입자에 대해 계산된 결정입자 크기는 약 37 nm로 확인하였다. 이를 통해 혼합된 알칼리 침전제를 활용할 경우 상대적으로 보다 작은 입자크기를 갖는 산화아연을 제조할 수 있음을 의미한다.

$$D = \frac{0.9}{B \cos \theta} \quad (5)$$

Figure 6은 염화아연 수용액과 나트륨계 알칼리 침전제인 수산화나트륨, 탄산나트륨, 그리고 수산화나트륨 및 탄산수소나트륨과 반응한 아연 침전생성물과 산화아연 결정화를 위하여 400°C와 800°C에서 열처리한 분말의 SEM 사진결과이다. Figure 6(a)는 수산화나트륨과 반응

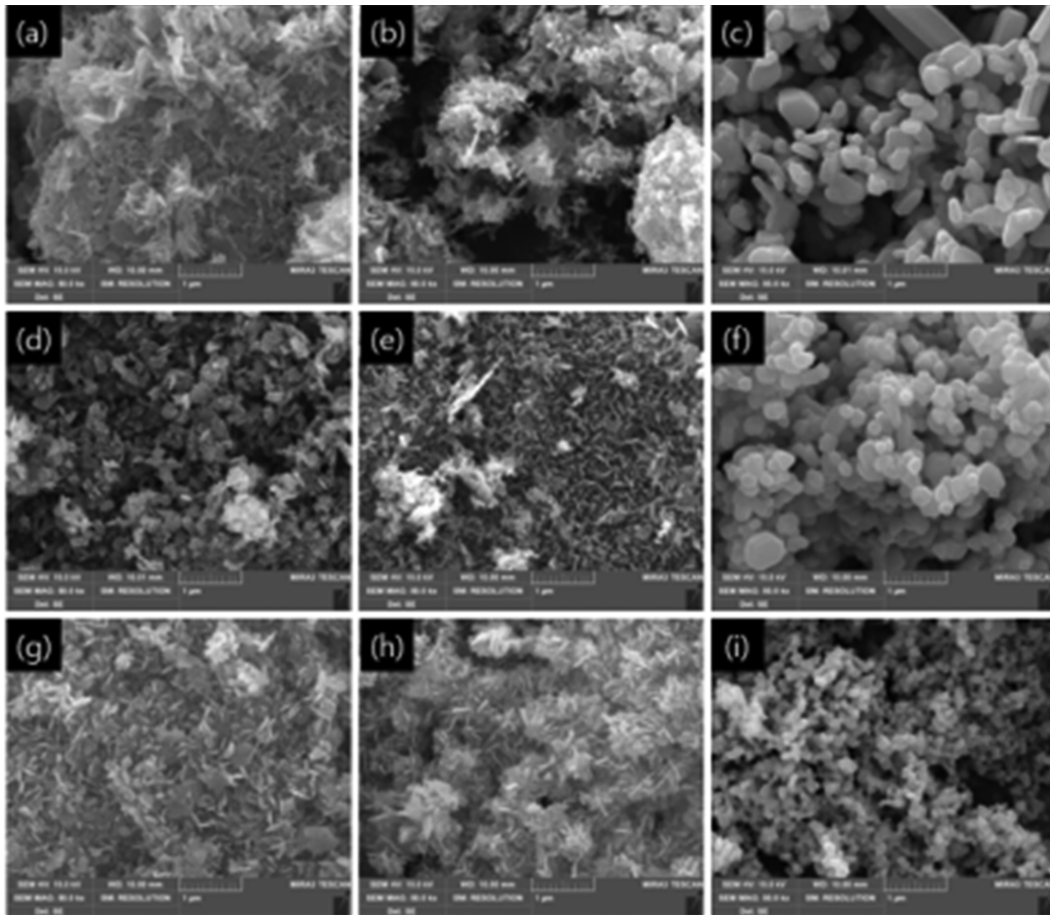


Fig. 6. SEM images of the products of reacted with NaOH (top),  $Na_2CO_3$  (middle), and NaOH/ $NaHCO_3$  (bottom); (a, d, g) intermediate, (b, e, h) 400°C, and (c, f, i) 800°C.

하여 얻어진 경우에는 다양한 크기의 응집된 판상형으로 생성되었고, Fig. 6(b)와 (c)에서 보는 바와 같이, 400°C에서는 판상형으로 유지되다가 800°C에서는 결정성 증가로 다양한 크기의 로드 형태 및 알갱이 형태로 혼재된 형상을 나타내었다.

Figure 6(d)~(f)는 탄산나트륨과 반응하여 생성된 분말로, 수산화나트륨과의 반응에서 얻어진 분말보다는 좀 더 균일한 판상형의 입자가 응집된 형태를 보였다. 400°C에서는 응집된 알갱이 형태로 존재하다가 800°C에서는 다양한 크기의 형태가 잡힌 알갱이 형태로 변화하였다. Figure 6(g)~(i)에서처럼 수산화나트륨 및 탄산수소나트륨과 반응하여 얻어진 분말의 경우에는 탄산나트륨과의 반응으로 얻어진 분말과 유사하게 판상형의 응집된 형태로 관찰되었다. 400°C 열처리에서는 Fig. 6(e)와 유사한 형상이었으나 800°C에서는 상대적으로 아주 균일한 미세입자의 산화아연을 얻을 수 있었다.

800°C에서 열처리하여 결정화시킨 산화아연의 입자크기를 3가지 침전제에 대하여 비교한 결과, 반응식(1)에서처럼 수산화나트륨과 반응한 경우, 제조된 산화아연의 입자크기에 대해 평균 단축, 평균 장축은 각각 약 300 nm, 약 800 nm로 단축/장축 방향의 길이비가 약 0.41 정도인 로드 형상임을 확인하였다. 탄산나트륨이 포함된 반응식(2)와 수산화나트륨과 탄산수소나트륨이 혼합된 반응식(3)은 평균 단축/장축 방향의 길이비가 상대적으로 많이 줄어들었으며, 각각 약 0.85 및 약 0.59임을 확인하였다. 입자크기를 분석한 결과, 반응식(2)는 약 300~400 nm 범위에 있었고, 반응식(3)의 경우에는 약 100~200 nm 범위로 제일 작은 입자 크기를 갖는 것을 관찰하였다. 이를 통해, 나트륨계 알칼리 침전제 내 수산화이온(OH<sup>-</sup>) 또는 탄산이온(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)과의 반응을 통하여 생성된 산화아연의 입자크기 차이를 고찰하였다. 수산화이온이 포함된 수산화나트륨과의 반응에서 생성된 아연 침전물인 히드록시염화아연(Zn<sub>3</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O)과 탄산이온이 포함된 탄산나트륨 또는 탄산수소나트륨에서 생성된 아연 침전물인 탄산아연수산화물(Zn<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O)로부터 열처리 과정에서의 분해 거동 차이에 따라 산화아연 형상 및 입자 크기에 영향을 끼친 것으로 판단된다. 또한, 각각의 반응으로부터 열처리를 통해 c축 방향으로 산화아연 결정화 차이[18,19]가 발생함을 확인하였다.

#### 4. 결 론

염화아연 수용액과 3가지 종류의 나트륨계 알칼리 침전제인 수산화나트륨, 탄산나트륨, 그리고 탄산수소나트륨과의 실온 반응을 통하여 아연 침전 생성물을 합성하였다. 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 합성된 분말의 결정상은 수산화나트륨을 이용한 침전 반응에서는 히드록시염화아연(Zn<sub>3</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O) 결정상이 관찰되었고, 탄산나트륨과 수산화나트륨 및 탄산수소나트륨을 이용하여 침전 반응으로 생성된 물질은 탄산아연수산화물(Zn<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O) 결정상임을 확인하였다.

2) 아연 침전생성물로부터 열중량 분석을 기반으로 열처리하여 결정성 형태인 산화아연 분말을 제조하였다. 열중량 분석한 결과, 완전한 산화아연으로 변하는 구간은 탄산 성분이 들어간 침전제의 경우, 약 260°C 이후부터 거의 중량 변화없이 안정하게 유지되는 구간임을 확인하였고, 수산화나트륨의 침전 반응의 생성물의 경우, 약 286°C에서 안정하게 유지되다가 약 570°C부터 무게 감소가 일어나는 것을 관찰하였고, 이는 반응식(4)를 통해 잔존하는 아연 침전생성물 분해영향으로 약 800°C 이후부터 완전한 산화아연을 얻을 수 있음을 확인하였다.

3) 800°C 열처리 후 생성된 산화아연 입자의 형상을 비교해 볼 때, 수산화나트륨과 탄산수소나트륨 혼합된 침전제를 활용할 경우, 약 100~200 nm의 입자크기를 갖는 산화아연을 안정적으로 균일하게 제조 가능함을 의미한다.

본 연구를 통해, 3 종류의 나트륨계 알칼리 침전제의 반응으로 아연 침전생성물을 제조하였고, 생성된 아연 침전물로부터 열처리 조건에 의한 완전한 산화아연 제조 및 균일한 크기의 입자 형성 등 산화아연 분말 제조의 차이점을 고찰하였다.

#### 감사의글

본 연구는 2021년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(철강제도약사업 No. 20016885).

#### References

- [1] J.A. Park, J.H. Moon, S.J. Lee, S.C. Lim and T. Zyung, "Fabrication and characterization of ZnO nanofibers by electro-spinning", *Curr. Appl. Phys.* 9 (2009) S210.
- [2] M.J. Ji, J. Yoo and Y.I. Lee, "Diameter-controllable synthesis and enhanced photocatalytic activity of electro-spun ZnO nanofibers", *Korean J. Mater. Res.* 29 (2019) 79.
- [3] L. Vaussieres, K. Keis, S.E. Lindquist and A. Hagfeldt, "Purpose-built anisotropic metal oxide material: 3D highly oriented microrod array of ZnO", *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 3350.
- [4] H.S. Kim and D.H. Kim, "A study on the growth pattern ZnO particles in chemical solutions", *Korean J.*

- Mater. Res. 15 (2005) 678.
- [ 5 ] M.S. Kim, J.U. Kim, J.Y. Yoo and J.G. Kim, "Sonochemical synthesis and photocatalytic characterization of ZnO nanoparticles", J. Korean Chem. Soc. 60 (2016) 34.
- [ 6 ] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho and H. Morkoç, "A comprehensive review of ZnO materials and devices", J. Appl. Phys. 98 (2005) 041301.
- [ 7 ] M. Naseer, U. Aslam, B. Khalid and B. Chen, "Green route to synthesize zinc oxide nanoparticles using leaf-extracts of cassia fistula and melia azadarach and their antibacterial potential", Sci. Rep. 10 (2020) 9055.
- [ 8 ] S.G. Jeong, S.E. Na, S.Y. Kim and C.S. Ju, "Preparation of zinc oxide by hydrothermal precipitation method and their photocatalytic characterization", Korean Chem. Eng. Res. 50 (2012) 808.
- [ 9 ] S.Y. Rho, K.D. Kim, G.Y. Song and H.T. Kim, "Synthesis of monodisperse ZnO nanoparticles using semi-batch reactor and effects of HPC affecting particle size and particle size distribution", J. Korean Ind. Eng. Chem. 17 (2006) 274.
- [10] P. Sharma, M.R. Hasan, N.K. Mehto, Deepak, A. Bishoyi and J. Narang, "92 years of zinc oxide: has been studied by the scientific community since the 1930s- An overview", Sensors International 3 (2022) 100182.
- [11] H.H. Hyeon and D.K. Lee, "Effect of surfactants on ZnO synthesis by hydrothermal method and photocatalytic properties", J. of Korean Oil Chemists' Soc. 34 (2017) 50.
- [12] A. Islam, A. Sharma, R. Chaturvedi and P.K. Singh, "Synthesis and structural analysis of zinc oxide nano particle by chemical method", Materials Today: Proceedings 45 (2021) 3670.
- [13] R. Singh and S. Dutta, "The role of pH and nitrate concentration in the wet chemical growth of nano-rods shaped ZnO photocatalyst", Nano-Structures & Nano-Objects 18 (2019) 10025.
- [14] T. Thilagavathi and D. Geetha, "Nano ZnO structures synthesized in presence of anionic and cationic surfactant under hydrothermal process", Appl. Nanosci. 4 (2014) 127.
- [15] D.H. Jang, B.R. Kim and D.W. Kim, "Synthesis of Zn-intermediate from alkali agents and its transformation to ZnO crystallinity", J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 31 (2021) 1.
- [16] A. Moezzi, M. Cortie and A. McDonagh, "Transformation of zinc hydroxide chloride monohydrate to crystalline zinc oxide", Dalton Trans. 45 (2016) 7385.
- [17] A. Moezzi, M. Cortie, A. Dowd and A. McDonagh, "On the formation of nanocrystalline active zinc oxide from zinc hydroxide carbonate", J. Nanopart Res. 16 (2014) 2344.
- [18] J. Piroskova, J. Trpcevska, D. Orac, M. Laubertova, H. Horvathova and B. Holkova, "Production of zinc oxide from hazardous waste-sal ammoniac skimming", J. Min. Metall. Sect. B-Metall. 54B (2018) 377.
- [19] S. Musić, A. Šarić and S. Popović, "Dependence of the microstructural properties of ZnO particles on their synthesis", J. Alloys Compd. 448 (2008) 277.