

고온건식탈황공정에서 zinc acetate 전구체를 이용한 ZnO 나노구조체의 제조 및 초정밀정제 성능 평가

이유진, 박노국, 한기보, 윤석훈, 류시옥, 이태진*
 영남대학교, 디스플레이화학공학부, 국가지정 연구실
 (tjlee@ynu.ac.kr*)

The preparation and reactivity test of ZnO nanostructures with zinc acetate precursor for ultra-cleanup in hot gas desulfurization

You Jin Lee, No-Kuk Park, Gi Bo Han, Suk Hoon Yoon, Si Ok Ryu, Tae Jin Lee*
 National Research Laboratory, School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam
 University
 (tjlee@ynu.ac.kr*)

서론

최근 나노구조체를 가지는 여러 가지 금속산화물을 합성하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다. ZnO의 경우도 다양한 방법을 통해 나노구조체로 합성되고 있는데, 합성방법과 조건에 따라서 수 nm에서 수십 또는 수백 nm 크기의 구형입자나, 리본, 와이어, 니들, 로드 그리고 꽃모양 등 다양한 형상을 가지는 나노구조체로 합성된다. ZnO 나노구조체를 합성하고자 노력하는 이유는 나노스케일로 작아진 산화아연은 일반적으로 알려진 ZnO의 물리화학적 특성과는 다르기 때문이다. 또한 ZnO 나노구조체는 표면적이 넓고 화학반응에서 촉매적 특성이 우수하기 때문에 촉매반응공정에 적용하기에 유리하다. 본 연구에서는 matrix assisted법으로 ZnO 나노구조체를 합성하고자 하였으며 제조된 ZnO 나노구조체를 석탄가스화 복합발전의 고온탈황공정에 적용할 수 있는 초정밀 정제용 탈황제로 적용하고자 하였다. 고온건식 탈황공정의 초정밀 정제용 탈황제는 50 ppmv 이하의 저 농도 H₂S 또는 COS를 60 ppbv이하로 제거하기 위한 것으로 기체-고체 반응에서 반응속도가 빨라야 하며 높은 황수용능력을 가져야 된다. 이와 같은 성능을 가지기 위해서는 높은 표면적을 가지는 탈황제가 필요하다. ZnO 나노구조체를 제조하기 위하여 사용되는 전구물질의 손실이 거의 없는 matrix assisted법은 matrix의 표면에 금속산화물을 얻기 위한 전구물질을 로딩한 후, matrix로 사용된 활성탄을 고온 산화분위기에서 제거하여 높은 표면적의 금속산화물을 합성할 수 있는 방법이다. 전구물질의 도핑함량에 따라 합성된 ZnO 나노구조체의 물리적 화학적 특성변화를 알아보기 위해 scanning electron microscope (SEM; Hitachi S-4100), Brunauer-Emmett-Teller (BET), X-ray diffraction (XRD; Rigaku D/MAX-2500) 그리고 thermal gravity analysis (TGA)를 수행하였다. 더 나아가 사용된 전구물질의 농도변화에 따라 합성된 ZnO 나노구조체의 황 수용능력이 조사되었다.

실험방법

초정밀정제용 탈황제인 ZnO 나노구조체는 matrix assisted법으로 합성되었다. ZnO 나노구조체를 합성하기 위한 전구물질로 zinc acetate[Zn(C₂H₃O₂)₂·2H₂O, Aldrich Co.]를

수용액 상태로 준비한다. Matrix로 표면적이 넓은 활성탄(20-40 mesh, 602.6 m²/g, Aldrich Co.)을 준비하고 전구물질과 matrix를 혼합한 상태에서 4 h동안 교반한다. 혼합된 시료를 진공증발기를 이용하여 수분을 제거한다. 이상과 같은 방법은 높은 표면적의 지지체에 활성금속을 도핑하는 impregnation method와 같은 방법이다. 이와 같은 방법으로 활성탄의 단위무게에 대한 10-40 wt%의 아연을 matrix로 사용된 활성탄 위에 도핑하였다. Matrix위에 아연이 도핑 된 시료는 150℃에서 4 h 정도 건조시키고 500-600℃에서 4 h동안 전기로에서 소성되었다. 소성이 완료된 백색의 분말시료는 주사전자현미경(SEM; Hitachi S-4100)으로 표면형상이 관찰되었으며, X-선 회절분석기(XRD; Rigaku D/MAX-2500)로 결정구조가 분석되었다. 그리고 BET 표면적 측정 장치(Quantachrom, Auto-sorb-1-C)로 시료의 표면적이 측정되었다. 초정밀정제를 위한 탈황제로 제조된 ZnO 나노구조체의 황 수용능력은 충전층 반응기를 이용하여 수행되었다. 실험에 사용된 반응 기체는 10 ppmv H₂S이며, 반응온도는 500℃에서 수행 되었다.

결과 및 고찰

Zinc acetate를 전구물질로 사용하고 아연의 도핑함량이 10 wt%로 ZnO 나노구조체를 소성온도를 500-600℃로 달리하여 matrix assisted법으로 합성하였는데, 소성온도에 따른 ZnO 나노구조체의 SEM사진을 Fig. 1에 나타내었다. 소성온도를 500℃로 고정한 상태에서 합성된 ZnO를 관찰한 결과 1-2 μm 크기의 꽃무늬 모양이 관찰되었고, 더 높은 배율에서 관찰한 결과 10-20 nm 크기의 작은 nanoparticle들로 구성되어 있는 것이 확인되었다. 550℃로 소성한 ZnO의 경우에는 작은 입자들이 서로 뭉쳐져 있는 모양이 관찰되었다. 반면에 600℃로 소성하여 합성된 ZnO를 SEM분석한 결과, 직경 40-50 nm, 길이 400 nm 정도의 nano rod형 ZnO가 방향성 없이 합성되어져 있었다. 이러한 특성은 다른 종류의 전구 물질에서는 찾아볼 수 없었다. 그럼에도 불구하고 zinc acetate를 전구물질로 사용한 경우에 ZnO 나노구조체의 결정성장이 진행되는 것은 acetate기의 산화분해로부터 발생하는 CO, H₂ 그리고 CH₄들이 산소분위기에서 산화된 ZnO를 환원시킬 수 있으며, 전구물질 내에 존재하던 Zn의 산화를 억제할 수 있기 때문이다. 그러므로 matrix 표면에 생성된 나노크기의 ZnO입자를 seed로 해서 결정성장이 이루어진다고 추정된다.

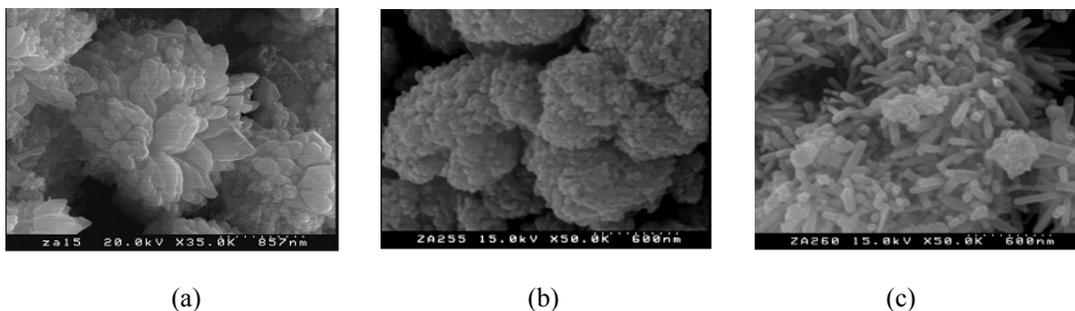


Fig. 1. SEM images of ZnO synthesized with various precursors by matrix assisted method, (a) 500 °C, (b) 550 °C and (c) 600 °C.

Matrix assisted법에 의해서 ZnO 나노구조체를 제조할 때, zinc acetate를 전구물질의 도핑 함량에 대한 영향을 알아보기 위하여 도핑함량을 10-40 wt%로 조절하여 ZnO를 합성하였다. Matrix의 표면에 도핑된 아연의 함량에 따른 ZnO 나노구조체 형상변화과정을 Fig. 2

에 나타내었다. 도핑함량이 작은 경우에는 nanoparticle들이 표면에 형성되었고, 도핑된 아연의 함량이 증가될수록 표면에 형성된 ZnO의 두꺼운 막 위에서 결정성장에 의한 nano 크기의 rod형 ZnO가 합성된 것을 확인할 수 있었다.

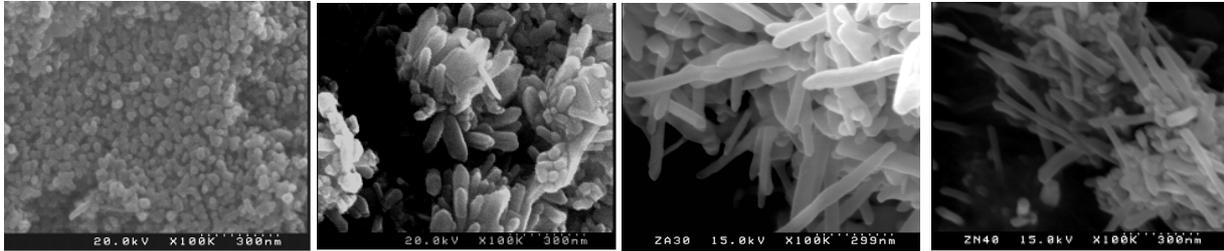
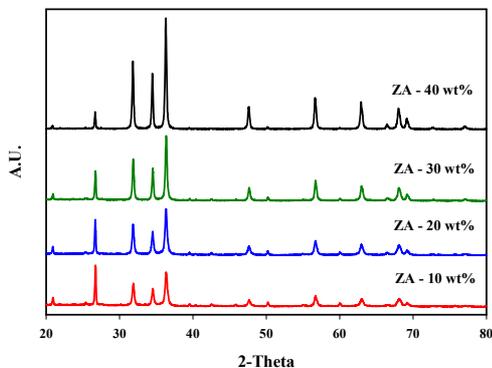


Fig. 2. SEM images of ZnO synthesized with various precursors by matrix assisted method, (a) 10 wt%, (b) 20 wt%, (c) 30 wt%, and (d) 40 wt%.



전구물질인 zinc acetate의 도핑함량을 달리하며 합성된 나노구조체의 결정구조를 확인하기 위하여 Fig. 3에 XRD분석 결과를 나타내었다. 도핑된 아연의 함량이 높을수록 ZnO의 peak intensity는 증가되며 활성탄의 소성 후 남은 ash에 함유된 알루미늄($2\theta=26.7$)와 실리카($2\theta=20.9, 25.7$)의 peak intensity는 상대적으로 낮아졌다. 이와 같은 결과는 단순히 활성탄에 도핑된 아연의 함량이 높을수록 ZnO의 생성량이 많아졌기 때문이다.

본 연구에서는 matrix assisted법에 의해서 제조된 입자크기가 작고 높은 표면적을 가진 ZnO 나노구조체를 저농도의 황화합물을 흡수제거하기 위한 탈황흡수제로 적용하고자 하였다. 합성된 ZnO 나노구조체의 초정밀 정제용 탈황제로서 이용 가능성을 조사하기 위하여 $H_2S(25 \text{ ppmv})$ 를 대상으로 PFPD-G.C가 장착된 충전층 반응기를 이용하여 소성온도와 전구물질의 도핑함량에 따른 탈황실험 수행결과를 Fig. 4(a), (b)에 나타내었다. Fig. 4(a)에 나타낸 것과 같이 300°C 에서 소성된 ZnO의 과과시간은 약 11 h, 400°C 에서 소성된 ZnO는 약 13 h 그리고 500°C 에서 소성된 ZnO는 약 24 h로 가장 오랜 시간동안 H_2S 가 검출되지 않았다. 이상에서 나타낸 것과 같은 과과시간을 sulfur capacity로 나타내면 각각 $2.54 \text{ gS}/100\text{g-sorbent}$ (전구물질 도핑함량 10 wt%), $1.42\text{gS}/100\text{g-sorbent}$ (전구물질 도핑함량 20 wt%), $1.76\text{gS}/100\text{g-sorbent}$ (전구물질 도핑함량 30 wt%), $1.30\text{gS}/100\text{g-sorbent}$ (전구물질 도핑함량 4 wt%) 정도로 계산된다. Fig. 4(b)에 나타낸 실험결과와 같이 500°C 에서 소성된 ZnO는 전구물질의 도핑함량이 10 wt% 일 때 ZnO의 표면적은 약 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 정도였으며, 전구물질의 도핑함량이 20 wt% 일 때 합성된 ZnO의 표면적은 약 $32 \text{ m}^2/\text{g}$ 정도였다. 전구물질의 도핑함량이 30 wt% 일 때 합성된 ZnO의 표면적은 $24 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 전구물질의 도핑함량이 40 wt% 일 때 합성된 ZnO의 표면적은 $23 \text{ m}^2/\text{g}$ 정도로 전구물질의 도핑함량이 증가할수록 ZnO 나노구조체의 형상이 nanoparticle에서 nano rod형으로 바뀌면서 BET 표면적이 점점 줄어드는 것이 확인되었다. 본 연구에서 matrix assisted법으로 합성된 ZnO 나노구조체는 가스화 연료의 초정밀 정제를 위하여 효과가 있음을 확인하였다.

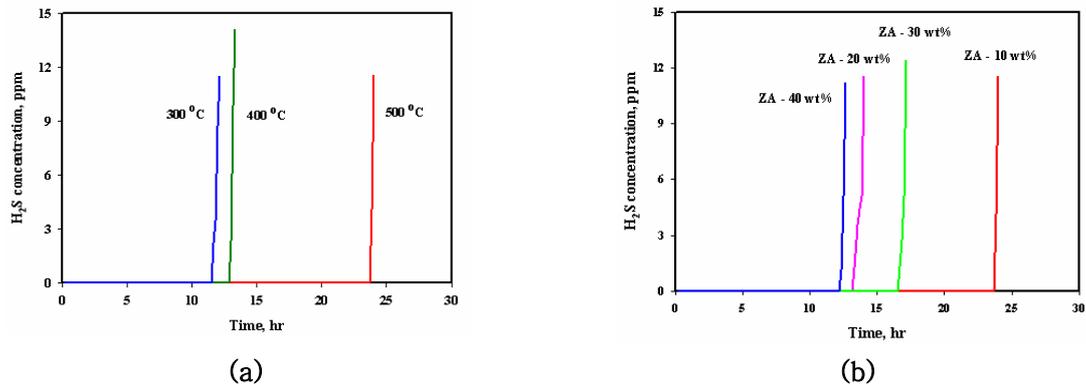


Fig. 4. Breakthrough curves on the effect of temperature(a) and effect of amount of doped zinc acetate(b) for hot gas ultra clean up with various ZnO nanostructures in the fixed bed desulfurization system measured by G.C-PFPD detector.

결론

본 연구에서는 zinc acetate를 전구물질로 하여 matrix assisted법에 의해서 ZnO 나노구조체를 합성하였으며, 이들의 물리적 화학적 특성을 조사하였다. 또한 전구물질의 도핑함량과 소성온도에 따라서 나노구조체의 형상이 다르게 나타나는데, 도핑함량이 증가되면 생성된 ZnO 나노구조체의 결정성장에 의한 것이다. ZnO 나노구조체의 결정성장은 zinc acetate와 같이 분해과정에서 환원성 기체가 생성되는 경우에 결정성장에 필요한 환경이 조성된다. Matrix assisted법에 의해서 합성된 ZnO 나노구조체는 높은 표면적을 가지면서 nanoparticle 또는 nano rod와 같은 형상을 가지므로 촉매 또는 초정밀정제용 고온 탈황제 등으로 사용 가능할 것으로 판단된다. 제조된 ZnO 나노구조체의 표면적이 높을수록 황화합물의 탈황속도가 빠르며 황 수용능력도 높아지는 것으로 나타났다. 이들 결과로부터 본 연구에서 개발된 ZnO 나노구조체는 고온연료가스 초정밀정제에 적용할 수 있는 것으로 확인되었다.

감사

본 연구는 과학기술부 및 한국과학재단에서 지원하는 국가지정연구실사업비로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] Park, N. -K., Lee, Y. J., Han, G. B., Ryu, S. O. and Lee, T. J., Solid State Phenomena, 124, in-press April(2007).
- [2] Park, N. K., Lee, J. D., Ryu, S. O., Lee, T. J. and Chan, C. H., Fuel, 84, 2165(2005).
- [3] Ryu, S. O., Park, N. K., Chan, C. H., Kim, J. C., and Lee, T. J., Ind Eng Chem Res, 43(6), 1466(2004).
- [4] Han, S. Y., Lee, D. H., Chang, Y. J., Ryu, S. O., Lee, T. J. and Chang, C. H., Journal of The Electrochemical Society, 153(6), C382(2006).