

## 용액연소합성법에 의한 ZnO나노분말제조의 열력학적특성

김현성, 류정애

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《정보기술, 나노기술, 생물공학을 비롯한 핵심기초기술과 새 재료기술, 새 에너지기술, 우주기술, 핵기술과 같은 중심적이고 견인력이 강한 과학기술분야를 주라격방향으로 정하고 힘을 집중하여야 합니다.》

재료합성방법들 가운데서 우수하다고 볼수 있는 연소합성(SHS: self-propagating high-temperature synthesis)법은 공정이 간단하고 빠르며 경제적이지만 고상반응인것으로 하여 상순도와 립자크기조절이 힘들고 나노결정재료제작에 불합리한 결함들을 가지고있다.[1] 최근에 연소합성이 저온에서 진행되는것으로 하여 SHS방법의 결점이 극복되었다고 볼수 있는 용액연소합성(SCS: solution combustion synthesis)법이 개발되어 광범히 리용되고 있다.[2]

우리는 용액연소합성법으로 ZnO나노분말을 제조하기 위한 열력학적과정을 고찰하고 ZnO나노분말제조를 위한 화학량론비와 불길온도를 결정하였다.

용액연소합성법에 의한 ZnO나노분말제조에 리용되는 여러 재료들의 열력학적특성량들을 표에 보여주었다.

표. 용액연소합성법에 의한 ZnO나노분말제조에 리용되는  
여러 재료들의 열력학적특성량

화합물	$\Delta H / (\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$	$C_p / (\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-551.386	53.298
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (고체)	-332.139	$44.325 + 69.959T$
ZnO(고체)	-83.772	$11.373 + 0.000\ 933T$
$\text{CO}_2$ (기체)	-94.05	$7.006 + 0.009\ 553T$
$\text{H}_2\text{O}$ (기체)	-57.798	$6.790 + 0.002\ 980T$
$\text{N}_2$ (기체)	0	$7.002 - 0.000\ 375T$

표에서  $\Delta H$ 는 해당 화합물의 생성엔탈피이며  $C_p$ 는 등압열용량이다.  $C_p$ 는 온도의 함수로서 일반적으로 다음과 같이 표시된다.

$$C_p = A + B \times 10^{-3}T + C \times 10^{-5}T^2 + D \times 10^{-6}T^3$$

그러나 SCS의 경우에 단열불길온도가 그리 높지 않으므로  $C \times 10^{-5}T^2$ ,  $D \times 10^{-6}T^3$ 항을 무시하고  $C_p \approx A + B \times 10^{-3}T$ 로 근사시킬수 있다.

SCS법에 의한 산화물재료의 합성에서는 원료로 금속의 질산염을, 연료로 레몬산, 글리신, 뇨소 등을 리용한다. 원료와 연료를 물에 풀고 미리 가열된 마플로에 넣으면 처음에 물이 끓으면서 증발하고 다음 혼합물이 거품상태로 넘어가며 나중에는 점화되어 전체가 강한 화염을 내면서 불타다. 이러한 과정의 결과 매우 미세한 분말로 이루어진 큰 체

적의 생성물이 생긴다.

산화제와 연료혼합물의 당량비는 원소화화학량론결수에 의하여 표시된다.

$$\Phi_e = \frac{n \sum (\text{화학량론식에 있는 환원성원소들의 결수}) \times (\text{원자가})}{(-1)a \sum (\text{화학량론식에 있는 산화성원소들의 결수}) \times (\text{원자가})} \quad (1)$$

$\Phi_e = 1$  일 때 혼합물은 화학량론조성을 가진다고 하며 이때 화학량론조성화합물은 최대 에너지를 생성한다.  $\Phi_e > 1$  일 때에는 연료풍부,  $\Phi_e < 1$  일 때에는 연료부족이라고 한다.

화학량론조성혼합물 ( $\Phi_e = 1$ )에 요구되는 연료와 산화제의 물질량비(F/O)는 산화제복합물에 있는 전체 산화 및 환원원자가들을 합하고 그것을 연료혼합물에 있는 전체 산화 및 환원원자가들의 합으로 나누어 결정한다. 이러한 형태의 계산에서 산소만이 산화성원소이며 탄소, 수소, 금속양이온들은 환원성원소, 질소는 중성이다. 산화성원소들은 정의 원자가를 가지며 환원성원소들은 부의 원자가를 가진다.

용액연소계산에서는 산화성원소들의 원자가를 부수값으로 고찰하며 환원성원소들은 정수값으로 고찰한다. 이에 따라 C, Zn, H원소들의 원자가들은 각각 +4, +2, +1이며 산소의 산화성원자가는 -2로 주어진다. 질소의 원자가는 0으로 한다.

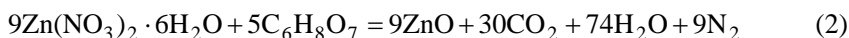
질산아연의 산화성원자가와 레몬산의 환원성원자가는 다음과 같이 계산된다.

$$\text{Zn(NO}_3)_2 = -10; [\text{Zn} = +2, 2\text{N} = 0, 6\text{O} = (6 \times (-2)) = -12]$$

$$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 = +18; [6\text{C} = +24, 8\text{H} = (8 \times (+1)) = +8, 7\text{O} = (7 \times (-2)) = -14]$$

따라서 질산아연과 레몬산혼합물이 완전히 연소되는 경우 물질량비는  $10/18 \approx 0.55$ 로 된다. 즉 질산아연과 레몬산의 반응은 1:0.55의 물질량비로 진행될 때 방출되는 에너지가 최대이며 탄소잔류물이 없이 연소가 완료된다.

결과 산화아연나노립자를 합성하기 위한 산화환원반응방정식은



로 표시되며 이때 화학량론조성화합물은 최대에너지를 생성한다.

용액연소반응에서는 매우 짧은 시간동안에 1 000°C 이상의 매우 높은 온도에 도달된다. 열이 주위로 퍼져나가는 시간이 매우 짧으므로 열적으로는 단열체로 가정할수 있으며 그 결과 생성물이 도달하게 되는 최대온도를 단열온도로 볼수 있다. 반응에서 유리되는 열은 계의 엔탈피변화량이며 이것은 상태함수이다.

엔탈피는 다음과 같이 표시된다.

$$\Delta H^0 = \Delta H_f^0 = \int_{298}^{T_{ad}} nC_p(\text{생성물})dT \quad (3)$$

여기서 적분은 생성물들의 정압열용량과 몰수의 적의 합을 의미하는데 이것은 일반적으로 온도의 함수이다.  $T_{ad}$ 는 연소불길의 온도를 의미하며 298은 방온도 25°C에 대응한 절대온도를 나타낸다. 질산아연과 레몬산혼합물로부터 산화아연의 연소합성에서 유리되는 열은 표준상태에서 반응물과 생성물의  $\Delta H_f^0$  값(kcal/mol)을 단위로 하는 생성열을 리용하여 계산할수 있다.

반응물:  $\text{Zn(NO}_3)_2 = -551.386$ ,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 = -332.139$

생성물:  $\text{ZnO} = -83.772$ ,  $\text{CO}_2 = -94.05$ ,  $\text{H}_2\text{O(물)} = -57.798$

$$\begin{aligned}\Delta H_f^0(\text{반응물}) &= \Delta H_f^0(\text{Zn(NO}_3)_2) \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \Delta H_f^0(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = \\ &= 9 \times (-551.386) + 5 \times (-332.139) = -6\,623.169 \text{ kcal/mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H_f^0(\text{생성물}) &= \Delta H_f^0(\text{ZnO}) + \Delta H_f^0(\text{CO}_2) + \Delta H_f^0(\text{N}_2) + \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) = \\ &= 9 \times (-83.772) + 30 \times (-94.05) + 74 \times (-57.798) + 9 \times 0 = \\ &= -7\,852.5 \text{ kcal/mol}\end{aligned}$$

$$\Delta H_f^0(\text{반응}) = \Delta H_f^0(\text{생성물}) - \Delta H_f^0(\text{반응물}) = -1\,229.331 \text{ kcal/mol}$$

$$\int_{298}^{T_{ad}} nC_p(\text{생성물})dT = 0.255\,84t_{ad}^2 + 878.015t - 284\,368.085\,4 \text{ (cal/mol} \cdot \text{K)}$$

따라서  $0.255\,84t_{ad}^2 + 878.015t - 284\,368.085\,4 = 1\,229.331 \cdot 10^3$  이다.

위의 방정식을 풀면  $T_f \approx 1\,660.8\text{K}$  이다. 즉 질산아연을 산화제로 하고 레몬산을 연료로 하는 용액연소법에 의한 ZnO나노립자의 연소반응불길온도는 약  $1\,387.6^\circ\text{C}$  정도이다.

## 맺는 말

질산아연과 레몬산을 연료로 하는 나노산화아연의 합성을 위한 열역학적과정을 분석하고 화학량론조성혼합물( $\Phi_e=1$ )에 요구되는 산화제와 연료의 물질량비(O/F)가 질산아연과 레몬산의 연소반응의 경우에 0.55, 불길온도는 대략  $1\,388^\circ\text{C}$  라는 해석결과를 얻었으며 그 결과를 실험을 통하여 확증하였다.

## 참고 문헌

- [1] K. C. Patil et al.; Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials, World Scientific, 42~61, 2011.
- [2] D. S. Bai et al.; Indian Journal of Advances in Chemical Science, 5, 3, 137, 2017.

주체108(2019)년 6월 5일 원고접수

## Thermodynamic Characteristics of Preparation of ZnO Nanopowder by Solution Combustion Synthesis Method

*Kim Hyon Song, Ryu Jong Ae*

We considered the thermodynamic processes for the preparation of ZnO nanopowder made from zinc nitrate and citric acid and found the O/F(Oxidizer/Fuel) ratio and flame temperature required at stoichiometric impurity.

Key words: zinc oxide, nanopowder, oxidizer, fuel