

PAN 섬유 표면에서 성장하는 ZnO 나노로드의 제조 및 이를 이용한 황화합물 제거 특성

이재영¹ · 한경식² · 정인수³ · 이흥기^{1,4,†}

¹우석대학교 수소연료전지 부품 및 응용기술 지역혁신센터, ²우석대학교 생명과학과, ³한국과학기술정보연구원, ⁴우석대학교 에너지전기공학과

Preparation of ZnO Nanorod Grown on the PAN Surface and Its Sulfur Removal Characteristics

JAEOYOUNG LEE¹, KYEONGSIK HAN², INSOO JEONG³, HONGKI LEE^{1,4,†}

¹Hydrogen Fuel Cell Regional Innovation Center, Woosuk University, 151 Dunsan 1-ro, Bongdong-eup, Wanju 55315, Korea

²Department of Life Science, Woosuk University, 66 Daehak-ro, Jincheon-eup, Jincheon 27841, Korea

³Korea Institute of Science and Technology Information, 245 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34141, Korea

⁴Department of Energy Electrical Engineering, Woosuk University, 66 Daehak-ro, Jincheon-eup, Jincheon 27841, Korea

†Corresponding author :
hongkil@woosuk.ac.kr

Received 27 April, 2018
Revised 28 May, 2018
Accepted 30 June, 2018

Abstract >> Zinc oxide (ZnO) nanorods were grown on a palladium (Pd) activated polyacrylonitrile (PAN) fiber where Pd activation was carried out in advance by the following dry process: palladium(II) bis(acetylacetonate), Pd(acac)₂ was sublimed, penetrated into the surface of PAN fiber and spontaneously reduced to Pd nanoparticles at 180°C for various times under a nitrogen atmosphere. ZnO nanorod morphology was observed by a scanning electron microscopy (SEM) and the elemental composition was confirmed by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The crystalline structure of ZnO nanorods was analyzed by X-ray diffraction (XRD) analysis showing Wurtzite structure consisting of hexagonal lattice. Sulfur removal characteristics were evaluated.

Key words : ZnO nanorod(산화아연 나노로드), PAN fiber (PAN 섬유), Sulfur removal (황 제거), Pd activation (Pd 활성화), Drying process(건식법)

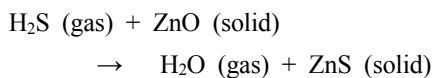
1. 서 론

수소는 메탄, 메탄올, 가솔린 등의 다른 연료보다 훨씬 높은 에너지 밀도, 143 kJ/g을 가지고 있으며, 이 화학 에너지를 변환하여 전기 에너지를 생산하기 위해서 연료전지(fuel cell, FC)이 사용되고 있다^{1,2)}. 특히, 고분자 전해질막(polymer electrolyte membrane,

PEM)을 사용하는 고분자 전해질막형 연료전지(PEMFC)는 높은 전류 밀도, 낮은 운전 온도, 편리한 연료 공급 및 장수명 등의 장점이 있기 때문에 자동차용 및 가정용으로 적용되고 있다^{3,4)}. 그러나 고가의 재료가 사용되고 높은 기술력이 요구되기 때문에 고분자 전해질막, 기체 확산층(gas diffusion layer, GDL), 전극, 촉매, 분리판 등의 성능을 개선하기 위한 연구들

이 진행하고 있다⁵⁾. 백금(Pt)은 PEMFC의 양극에서 수소 산화 반응(hydrogen oxidation reaction, HOR)과 음극에서 산소 환원 반응(oxygen reduction reaction, ORR)에 가장 효과적인 촉매이다^{1,2)}. 그러나 Pt 촉매의 황 피독과 관련된 심각한 문제가 있다^{6,7)}. 즉, 황 원자가 Pt 표면의 활성 부위에서 강하게 화학 흡착되기 때문에 HOR 메커니즘이 억제된다. 따라서 촉매 피독 현상을 방지하기 위해서는 수소 연료 가스 중의 황 농도를 1 ppm 이하로 유지할 필요가 있다.

PEMFC에 사용되는 수소 연료는 크게 다음 네 가지 방법에 의해 제조되고 있다: 1) 석유 화학 및 철강 산업의 부생 가스, 2) 천연 가스 또는 바이오 가스, 3) 원자력 발전 등에서 발생하는 열을 사용하는 열화학 사이클 공정, 그리고 4) 신재생 에너지를 이용한 물의 전기 분해법^{8,9)}. 3)과 4)의 공정에서는 황 화합물이 발생하지 않기 때문에 탈황공정이 필요하지 않지만, 1)과 2) 공정에서는 원재료에서 기인하는 다량의 황 화합물이 포함된 수소가 제조된다. 따라서 고순도 수소 연료를 제조하기 위해서는 탈황공정이 필수적으로 진행되어야 하며, 선택적 흡착 탈황법(selective adsorption for removing sulfur, SARS)이 가장 바람직한 공정으로 사용되고 있다¹⁰⁾. SARS 공정에서 황 제거 효율을 높이기 위해서 활성탄, 제올라이트, Fe/BEA (Zeolite Beta) 또는 ZnO와 같은 다양한 흡착제가 사용되고 있다^{11,12)}. 500 K에서 ZnO 흡착제는 다음 메커니즘에서와 같이 H₂S와 반응하여 H₂O와 ZnS를 생성하면서 황을 제거하게 된다^{13,14)}.



ZnO 흡착제의 황 제거 효율을 향상시키고 나노 크기의 ZnO 분말을 편리하게 다루기 위해서 ZnO 나노 로드나 고분자 섬유 표면에서 성장시킬 필요가 있다. 그러나 금속 또는 금속 산화물을 고분자 섬유 표면에 직접 성장시키는 것은 매우 어렵다. 따

라서 고분자 표면을 코팅 전에 물리적 증착법이나 습식 화학 증착법을 통하여 활성화시켜야 한다^{15,16)}. 이 중에서도 가장 보편적으로 사용되는 활성화 방법은 Sn과 Pd의 화학 반응을 조합하여 팔라듐(Pd) 나노 입자를 고분자 표면에 형성시키는 방법이다¹⁶⁾. 이 방법은 크게 두 가지 공정법으로 분류된다. 일 단계 공정법에서는 PdCl₂ 용액과 과량의 SnCl₂ 용액을 섞고, 적당량의 HCl 용액을 혼합하여서 SnCl₂-PdCl₂ 혼합 용액을 사용하여서 Pd 나노 입자를 제조한다. 이 단계 공정법에서는 SnCl₂ 묽은 용액과 PdCl₂ 묽은 용액을 연속적으로 사용하여서 Pd 나노 입자를 제조하게 된다. 본 연구에서는 고분자 섬유 표면을 Pd 나노 입자로 활성화시키기 위해서 건식법을 사용하였다¹⁷⁾. 이 방법에서는 승화성을 갖는 Pd 전구체를 고분자 표면에 흡착시킨 후 자발적 환원 반응에 의해 Pd 나노 입자를 형성시키게 된다.

2. 실험 방법

2.1 재료

승화성 금속 전구체로는 Johnson Matthey Materials Technology사의 palladium(II) bis(acetylacetonate), Pd(acac)₂를 구입하였으며, 아세톤에서 재결정하여 사용하였다. Zinc nitrate (Zn(NO₃)₂)과 dimethylamine borane (DMAB)는 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.사의 제품을 사용하였다. Polyacrylonitrile (PAN) 섬유는 중국 Tai'an Pole Geosynthetics Co., Ltd.사 제품이고, 이것의 직경은 13.0 μm이고, 밀도는 1.18 g/cm³였다. 사용하기 전에 아세톤으로 세척하고 40°C의 진공 오븐에서 48시간 동안 건조하였다.

2.2 PAN 섬유 표면의 활성화

Pd 나노 입자로 PAN 섬유 표면을 활성화시키기 위해서 다음과 같은 방법으로 진행하였다. 먼저 0.05 mg의 Pd(acac)₂와 0.5 mg의 PAN 섬유를 석영 유리 반응기에 넣고 180°C의 N₂ 분위기에서 3분, 5분

또는 30분간 유지하였다. 이와 같은 단순한 과정에 의해서 Pd(acac)₂ 전구체는 승화되어 PAN 섬유 표면에 흡착된 후, 별도의 환원제 처리없이 자발적 환원반응에 의하여 Pd 나노 입자로 전환되었다. 그리고 PAN 섬유 표면에 존재하는 미반응 Pd(acac)₂ 전구체를 아세톤으로 세척하여 제거한 후 40°C 진공 오븐에서 24시간 동안 건조시켜서 Pd 나노 입자로 활성화된 PAN 섬유를 제조하였다¹⁷⁾.

2.3 PAN 섬유 표면에서 ZnO 나노로드의 성장

Pd 활성화 PAN 섬유 표면에 ZnO 나노로드를 성장시키기 위해서 무전해 도금 용액은 80°C의 0.05 M Zn(NO₃)₂ 수용액 30 mL와 80°C의 0.05 M DMAB 수용액 30 mL를 혼합하여 제조하였고, Pd 활성화 PAN 섬유와 도금 용액의 젖음성을 개선하기 위해서 ethylene glycol (EG) 20 mL를 반응물 용액에 추가하였다. 반응 용액의 온도를 80°C로 유지하고, Pd 활성화 PAN 섬유 0.5 g을 넣고, 80°C에서 60-180분 동안 반응시켜서 ZnO 나노로드를 성장 시켰다. 그리고 반응 종결 후 ZnO 나노로드가 성장된 PAN 섬유를 증류수로 세척하고 40°C 진공 오븐에서 24시간 건조시켰다.

2.4 기기분석

PAN 섬유 표면에 형성된 Pd 나노 입자를 확인하기 위해서 200 kV의 가속 전압에서 투과 전자 현미경(TEM, Carl Zeiss Co., Germany)으로 관찰하였다. PAN 섬유 표면에 성장된 ZnO 나노로드를 관찰하기 위해서 10 kV의 가속 전압에서 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM, JMS-6701F, JEOL)을 사용하였고, 원소 조성을 확인하기 위해서 에너지 분산 X-선 분광법(EDS, JED-2300 Energy Dispersive X-ray Analyzer, JEOL)을 사용하였다. PAN 섬유 표면에 성장된 ZnO 나노로드의 부착량을 측정하기 위해서 열 중량 분석기(TGA, 모델: SDT Q600 [TA Instruments, Inc, New Castle, DE, USA])를 사용하

였다. ZnO 나노로드/PAN 섬유 10 mg 정도를 TGA에 넣고, 산소 가스를 40 mL/min의 유속으로 흘려 보내면서 실온에서 600°C까지 10°C/min의 승온속도로 온도를 올리면서 열분해 잔류량을 측정하였다.

2.5 ZnO 나노로드/PAN 섬유의 H₂S 제거

PAN 섬유 표면에 성장된 ZnO 나노로드의 H₂S 제거 성능은 다음과 같은 절차에 따라 분석하였다. ZnO 나노로드/PAN 섬유 5 mg을 위의 기기분석 하에서 사용한 열중량 분석기에 넣고, 질소 가스를 유속 20 mL/min으로 흘려보내면서 250°C에서 12시간 건조시켰다. 이어서, N₂ 69%, H₂ 30% 그리고 H₂S 1%를 함유하는 합성 가스를 20 mL/min의 속도로 흐르게 하면서 H₂S의 흡착량을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Pd(acac)₂의 자발적 환원 반응에 의하여 Pd 나노 입자로 활성화된 PAN 섬유에서 Pd 나노 입자의 분산 상태를 관찰하기 위하여 TEM으로 관찰한 사진이다. Fig. 1(a)는 에폭시 수지에 포매(embedding)된 PAN 섬유의 저배율 TEM 사진이고, Fig. 1(b)와 (c)는 자발적 환원반응 시간이 각각 3분과 30분인 PAN 섬유 표면 부근에 분산된 Pd 나노 입자의 TEM 사진이다. 3분 동안 활성화시킨 경우에는 Fig. 1(b)에서 보는 바와 같이 모든 Pd 나노 입자가 PAN 섬유의 표면으로부터 15 nm 깊이 이내에서만 존재하며, 30분 동안 활성화시킨 경우에는 Fig. 1(c)에서 보는 바와 같이 모든 Pd 나노 입자가 PAN 섬유의 표면으로부터 200 nm 깊이 영역에서만 존재하며, PAN 섬유의 깊은 내부에서는 Pd 나노 입자가 관찰되지 않는다. 이는 PAN 섬유의 조직이 너무 치밀하여 승화된 Pd(acac)₂ 분자가 PAN 섬유 내부 깊숙이 침투할 수 없기 때문이다. 즉, 승화된 Pd(acac)₂ 분자가 PAN 섬유 표면 영역에 있는 친핵성기인 C≡N기 표면에 흡착된 후 자발적 환원되어 Pd 나노 입자를 형성하게 된다^{17,18)}. 이렇게 형

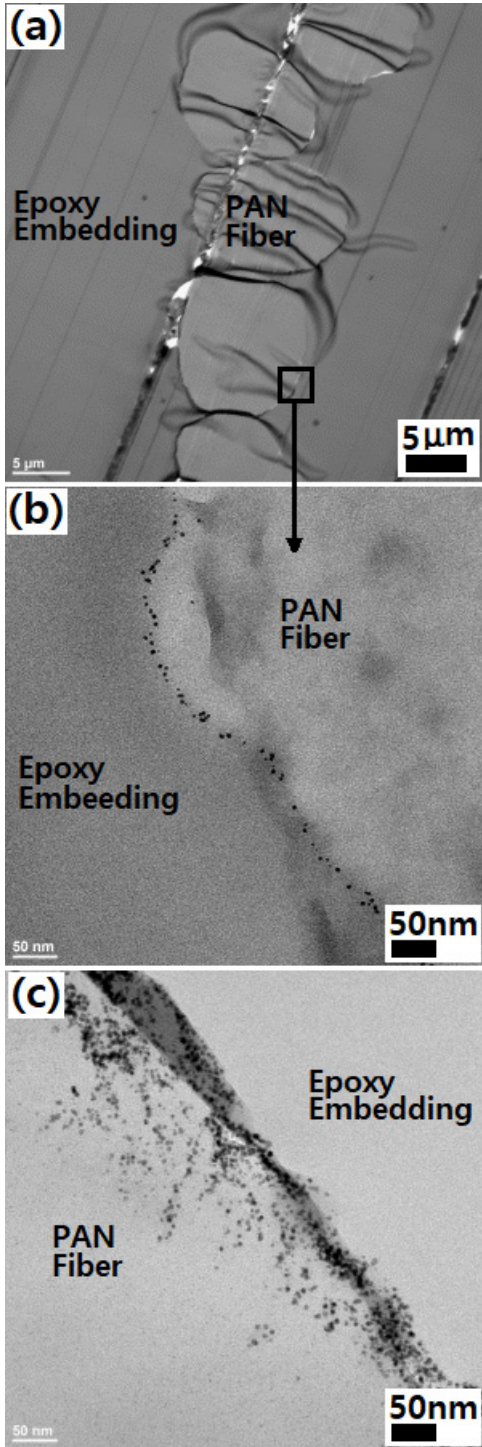


Fig. 1. TEM images for (a) PAN fiber embedded in epoxy resin and (b, c) Pd nanoparticles beneath the surface area of PAN fiber prepared by spontaneous reduction of Pd(acac)₂ in 180°C N₂ atmosphere for (b) 3 minutes and (c) 30 minutes

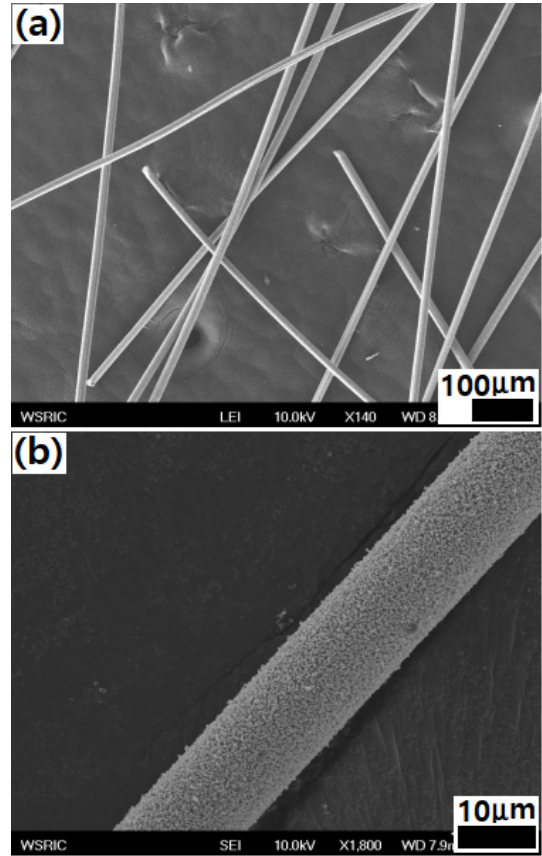


Fig. 2. SEM images of ZnO nanorods grown on Pd activated PAN fiber (activation time: 3 minutes) prepared in a electroless plating solution at 80°C for 180 minutes: (a) ×140 and (b) ×1,800 magnification

성된 Pd 나노 입자는 ZnO 나노로드의 성장을 위한 활성점으로 작용할 수 있게 된다.

Fig. 2는 0.05 M Zn(NO₃)₂와 0.05 M DMAB 및 20 mL EG 혼합 수용액에 3분 동안 Pd 나노입자로 활성화시킨 PAN 섬유를 넣고, 80°C에서 180분 동안 반응시켜서 PAN 섬유 표면 위에 성장시킨 ZnO 나노로드의 SEM 사진이다. 그 배율은 Fig. 2(a) 140 배 및 Fig. 2(b) 1,800배이다. 모든 PAN 섬유의 표면이 ZnO 화합물로 코팅되었으며(Fig. 2[a]), 크게 확대해서 보면 모든 표면이 균일하게 ZnO로 코팅되어 있는 것을 볼 수 있다(Fig. 2[b]).

Fig. 3은 Fig. 2에서 제조된 ZnO/PAN 섬유의 EDS 분석 결과를 보여준다. ZnO가 표면에 성장된

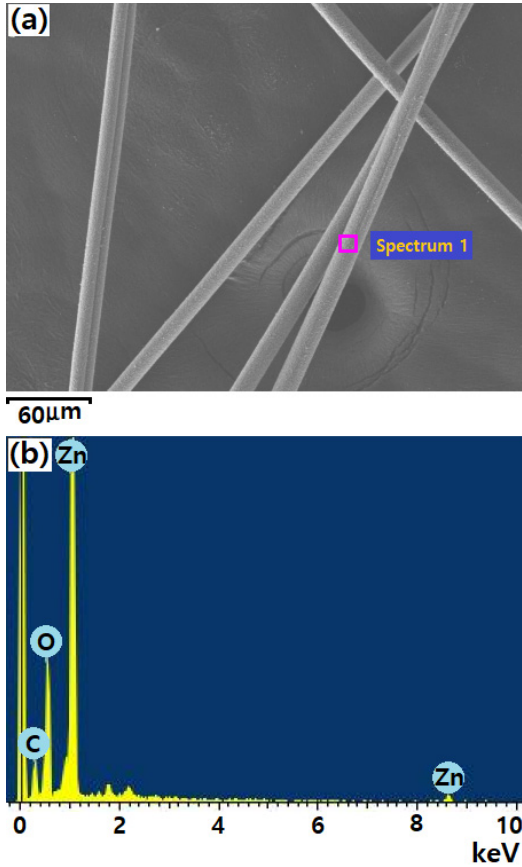


Fig. 3. (a) SEM image of ZnO nanorods grown on Pd activated PAN fiber (activation time: 3 minutes) prepared in a electroless plating solution at 80°C for 180 minutes and (b) EDS data

PAN 섬유는 SEM에 의해 관찰하였고(Fig. 3[a]), EDS 분석을 통해서 구한 원소조성 결과는 Fig. 3(b)에 나타내었다. 구성 원소는 아연(Zn)과 산소(O)만 나타났고, PAN 섬유에서 기인하는 소량의 탄소(C) 이외에는 어떤 원소도 검출되지 않았다. Zn:O의 원소 조성비를 구한 결과 49.1:50.9 원자 %로서, 이것은 거의 모든 Zn 원자가 ZnO 구조로 존재한다는 것을 의미한다.

Fig. 4는 반응용액에 Pd 나노 입자로 활성화시킨 PAN 섬유를 넣고, 80°C에서 180분 동안 반응시켜서 성장시킨 ZnO의 고배율 SEM 사진이다. 여기서 Pd 활성화 시간은 각각 Fig. 4(a) 3분, Fig. 4(b) 5분 및 Fig. 4(c) 30분이다. 모든 PAN 섬유의 표면에서 육각기둥 형태의 ZnO 나노로드가 성장한 것을 볼

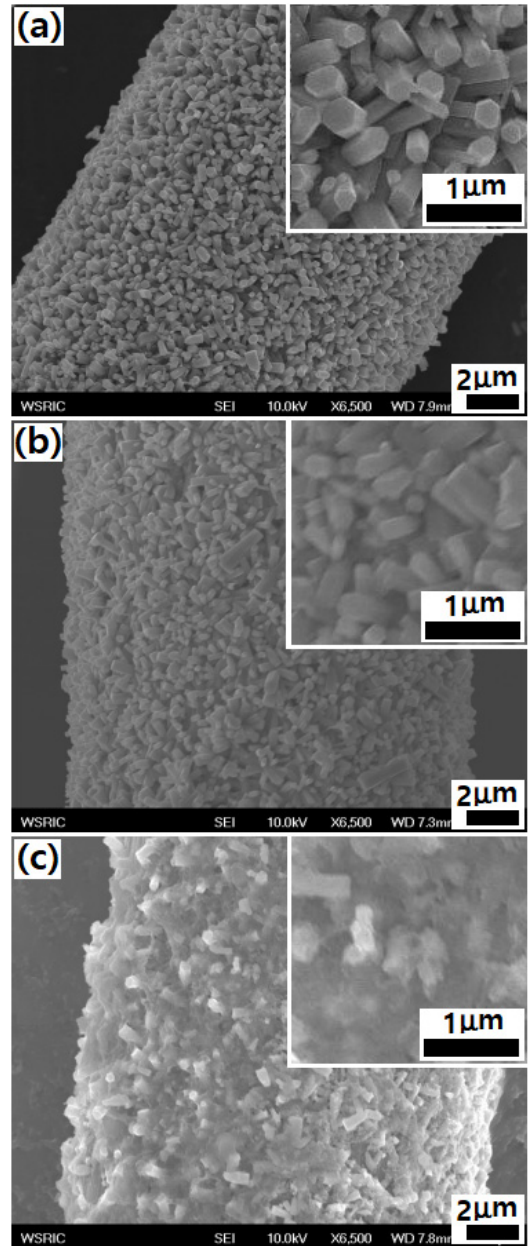
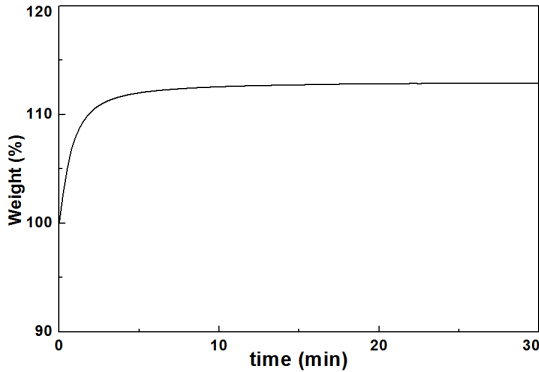


Fig. 4. SEM images of ZnO nanorods grown on Pd activated PAN fiber (activation time: [a] 3 minutes, [b] 5 minutes, and [c] 30 minutes) prepared in a electroless plating solution at 80°C for 180 minutes

수 있으며, Pd 활성화 시간이 증가함에 따라 ZnO 나노로드 사이의 거리가 좁아지고, 30분 활성화시킨 경우에는 ZnO 나노로드의 형상이 불규칙하고 PAN 섬유 표면이 완전히 코팅된 것을 볼 수 있다.

Table 1. ZnO loading weight according to Pd activation time

Pd activation time (min)	ZnO loading weight (wt%)
3	68.2
5	73.8
30	79.2

**Fig. 5.** TGA curve for H₂S uptake by ZnO nanorods grown on PAN fiber prepared at 80°C for 180 minutes. Pd activation time was 3 minutes

이것은 Pd 나노 입자가 표면에 존재하는 밀도가 높을 경우 많은 수의 ZnO 나노로드들이 성장하면서 상호간에 결정 성장을 방해하게 되기 때문에 나노로드의 형상이 불규칙하게 성장하면서 표면을 완전히 덮게 되는 것이다. Pd 활성화 시간이 3분인 경우, ZnO 나노로드/PAN 섬유 함량의 평균 직경은 15.8 μm 이고, PAN 섬유 자체의 평균 직경은 13.0 μm 이므로 ZnO 나노로드만의 두께는 1.4 μm 이다. 같은 방법으로 Pd 활성화 시간이 5분인 경우 ZnO 나노로드의 두께는 1.6 μm 이고, Pd 활성화 시간이 30분인 경우의 두께는 1.7 μm 이다.

PAN 섬유 표면에서 성장되는 ZnO 나노로드의 부착량을 평가하기 위해서 산소 분위기에서 열중량 분석을 하였고, Pd 활성화 시간에 따른 ZnO 부착량을 Table 1에 나타내었다. Pd 활성화 시간이 증가함에 따라 ZnO 나노로드의 부착량이 증가하는 것을 확인하였다.

Pd 활성화 시간이 3분인 PAN 섬유 표면에 80°C에서 180분 동안 ZnO 나노로드를 성장시킨 시료의 H₂S 제거 성능을 평가하기 위해서 열중량 분석기를

Table 2. H₂S removal weight according to Pd activation time

Pd activation time (min)	H ₂ S removal weight (wt%)
3	12.4
5	10.1
30	7.7

사용하였다. 250°C에서 H₂S 혼합 가스를 흘려보내면서 중량 변화를 측정하였고, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 초기 단계에서 H₂S 제거 속도는 매우 빠르게 진행되며, 그 속도가 5분 후에 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 그리고 포화 H₂S 제거량은 ZnO/PAN 섬유의 12.4 wt%이다. 같은 방법으로 Pd 활성화 시간이 다른 ZnO 나노로드/PAN 섬유의 H₂S 제거량을 측정하였고, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. Pd 활성화 시간이 증가함에 따라 H₂S 제거량이 감소하였다. 황 화합물은 ZnO의 표면에 흡착되어 제거되며, 따라서 Fig. 4(a)의 SEM 사진에서와 같이 활성화 시간이 3분인 경우에는 황화합물이 확산되어 들어갈 수 있는 ZnO 나노로드 사이의 공간이 충분히 있기 때문에 많은 양의 H₂S가 제거되지만, Fig. 4(c)의 SEM 사진에서와 같이 공간이 거의 없는 경우에는 H₂S가 확산되어 들어가기 어렵기 때문에 황 화합물 제거성능이 감소하게 된다. 따라서 Pd로 3분간 활성화된 PAN 섬유표면에서 성장한 ZnO 나노로드는 수소 연료전지 응용 분야에서 연료 개질 수소의 황 화합물 제거를 위한 흡착제로 사용될 수 있음을 확인하였다.

4. 결론

연료 개질 수소의 황 화합물 제거를 위한 흡착제로 사용될 수 있는 ZnO 나노로드/PAN 섬유를 제조하였다.

1) PAN 섬유와 Pd(acac)₂를 180°C의 N₂ 조건에서 3분, 5분, 30분 동안 접촉시킴으로서 Pd(acac)₂의 자발적 환원반응에 의하여 Pd 나노입자로 활성화된 PAN 섬유를 제조하였다.

2) Pd 활성화된 PAN 섬유 표면 영역을 TEM으

로 관찰한 결과 모든 Pd 나노입자가 PAN 섬유의 표면 영역에 존재하며, 접촉시간이 증가함에 따라 Pd 나노입자의 수가 증가하였다.

3) 거의 모든 Pd 나노입자들이 PAN 섬유의 표면에 존재하기 때문에 이것들이 ZnO 결정 성장의 핵으로 작용하는 것을 확인하였다.

4) ZnO 코팅층을 SEM으로 관찰한 결과, ZnO 나노로드의 형태는 육각 기둥 형태이고, EDS 스펙트럼 결과 Zn:O의 원소 조성은 49.1:50.9 원자 %였다. 이 결과는 일반적인 ZnO 결정과 잘 일치하는 구조이다.

5) Pd 활성화 시간이 증가함에 따라 ZnO 나노로드 사이의 거리가 좁아졌고, 30분 활성화시킨 경우에는 ZnO 나노로드의 형상이 불규칙하고 PAN 섬유 표면이 완전히 코팅되었다. 이것은 Pd 나노입자의 분포밀도가 증가할 경우 ZnO 나노로드들이 성장하면서 상호간에 결정 성장을 방해하기 때문이다.

6) H₂S 흡착 제거량은 Pd 활성화 시간이 증가함에 따라 감소하였고, 이것은 황 화합물이 확산되어 들어갈 수 있는 ZnO 나노로드 사이의 공간이 감소하기 때문이다. Pd 활성화 시간이 3분인 경우의 ZnO 나노로드의 H₂S 흡착 중량은 ZnO의 12.4%였다.

후 기

본 연구는 중기벤처기업부의 RIC 프로그램(2017년)의 연구비 지원 및 우석대학교 일반과제(2017년) 연구비 지원에 의해 수행되었다.

References

1. Y. Xingwen and Y. Siyu, "Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC: Part I. physico-chemical and electronic interaction between Pt and carbon support, and activity enhancement of Pt/C catalyst", *Journal of Power Sources*, Vol. 172, 2007, pp. 133-144.
2. E. Antolini, J. R. C. Salgado, and M. J. Giz, "Effects of geometric and electronic factors on ORR activity of carbon supported Pt-Co electrocatalysts in PEM fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 30, 2005, pp. 1213-1220.
3. K. H. Lee, J. Y. Chu, A. R. Kim, K. S. Nahm, C. J. Kim, and D. J. Yoo, "Densely sulfonated block copolymer composite membranes containing phosphotungstic acid for fuel cell-membranes", *Journal of Membrane Science*, Vol. 434, 2013, pp. 35-43.
4. A. R. Kim, M. Vinothkannan, and D. J. Yoo, "Sulfonated fluorinated multi-block copolymer hybrid containing sulfonated(poly ether ether ketone) and graphene oxide: A ternary hybrid membrane architecture for electrolyte applications in proton exchange membrane fuel cells", *Journal of Energy Chemistry*, In press, 2018.
5. G. Gnana kumar, A. R. Kim, K. S. Nahm, D. J. Yoo, and R. Elizabeth, "High ion and lower molecular transportation of the poly vinylidene fluoride-hexa fluoro propylene hybrid membranes for the high temperature and lower humidity direct methanol fuel cell applications", *Journal of Power Sources*, Vol. 195, 2010, pp. 5922-5928.
6. V. A. Sethuraman and J. W. Weidner, "Analysis of sulfur poisoning on a PEM fuel cell electrode", *Electrochimica Acta*, Vol. 55, 2010, pp. 5683-5694.
7. J. A. Rodriguez and J. Hrbek, "Interaction of sulfur with well-defined metal and oxide surfaces: unraveling the mysteries behind catalyst poisoning and desulfurization", *Accounts of Chemical Research*, Vol. 32, 1999, pp. 719-728.
8. I. Dincer and C. Acar, "Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 40, 2015, pp. 11094-11111.
9. A. Tanksale, J. N. Beltramini, and G. M. Lu, "A review of catalytic hydrogen production processes from biomass", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 14, 2010, pp. 166-182.
10. A. Samokhvalov and B. J. Tatarchuk, "Review of experimental characterization of active sites and determination of molecular mechanisms of adsorption, desorption and regeneration of the deep and ultradeep desulfurization sorbents for liquid fuels", *Journal Catalysis Reviews: Science and Engineering*, Vol. 52, 2010, pp. 381-410.
11. X. Ma, S. Velu, J. H. Kim, and C. Song, "Deep desulfurization of gasoline by selective adsorption over solid adsorbents and impact of analytical methods on ppm-level sulfur quantification for fuel cell applications", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 56, 2005, pp. 137-147.
12. X. Ma, S. Velu, J. H. Kim, and C. Song, "A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications", *Catalysis Today*, Vol. 77, 2002, pp. 107-116.
13. L. Ling, R. Zhang, P. Han, and B. Wang, "DFT study on the sulfuration mechanism during the desulfurization of H₂S

- on the ZnO desulfurizer”, *Fuel Processing Technology*, Vol. 106, 2013, pp. 222-230.
14. M. S. Sekhvatjou, R. Moradi, A. Hosseini Alhashemi, and A. Taghinya Hejabi, “A new method for sulfur components removal from sour gas through application of zinc and iron oxides nanoparticles”, *International Journal of Environmental Research*, Vol. 8, 2014, pp. 273-278.
 15. A. M. Abdel Reheem, M. I. A. Abdel Maksoudb, and A. H. Ashour, “Surface modification and metallization of polycarbonate using low energy ion beam”, *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 125, 2016, pp. 171-175.
 16. N. Saito, H. Haneda, T. Sekiguchi, N. Ohashi, I. Sakaguchi, and K. Koumoto, “Low-temperature fabrication of light-emitting zinc oxide micropatterns using self-assembled monolayers”, *Advanced Materials*, Vol. 14, 2002, pp. 418-421.
 17. J. Y. Lee, Y. Liao, R. Nagahata, and S. Horiuchi, “Effect of Metal Nanoparticles on Thermal Stabilization of Polymer/metal Nanocomposites Prepared by a One-step Dry Process”, *Polymer*, Vol. 47, 2006, pp. 7970-7979.
 18. J. Y. Lee, D. Yin, and S. Horiuchi, “Site and morphology controlled ZnO deposition on Pd catalyst prepared from Pd/PMMA thin film using UV lithography”, *Chemistry of Materials*, Vol. 17, 2005, pp. 5498-5503.