

비알콕사이드계 솔-젤 공정을 이용한 산화니오븀 및 산화철 에어로젤의 합성

이소영, 서동진, 박대진
한국과학기술연구원 청정기술연구센터

Synthesis of niobia and iron oxide aerogels by the non-alkoxide sol-gel process

So-Young Lee, Dong Jin Suh, Tae-Jin Park
Clean Technology Research Center, Korea Institute of Science and Technology

서론

물질합성에 이용되는 sol-gel 반응은 precursor의 가수분해(hydrolysis)에 이은 3차원적 구조를 형성하는 중합(condensation)으로 이루어진다. 이 두 기본 반응에 있어서 산 또는 염기가 촉매 작용을 한다. 이와 같은 sol-gel 공정에 의해 젤이 형성되면 젤 구조 내에 함유되어 있는 용매를 제거하는 과정이 필요하다. 일반적인 젤 건조 과정에서는 기공내 용매가 증발함에 따라 표면장력에 의하여 젤이 수축하면서 그 기공 구조가 파괴될 가능성이 큰데, 초임계 조건하에서 건조시킬 경우 이러한 기공구조의 파괴를 막을 수 있다. 특히 초임계 상태에서의 이산화탄소를 이용하면 효과적으로 비교적 안전하게 기공의 파괴없이 젤을 건조시킬 수 있다.

이와 같은 건조 단계를 거친 젤을 에어로젤이라 하며, 에어로젤은 초임계 건조에 의하여 안정된 기공 구조를 지니므로 높은 표면적과 열 적인 안정성 등 우수한 여러 물성을 지니고 있으므로 그 이용 가능성은 많다고 할 수 있다. 또한 이와 함께 매우 높은 기공도를 지니고 있으며 극히 낮은 열전도성과 여러 형태로의 제조가 용이한 점과 같은 장점을 지니고 있다 [1-3]. 그러나 에어로젤의 상업화를 위해서는 경제적인 면 등 해결해야 할 과제가 남아 있어 초 단열재와 같은 특수용도를 제외하고 아직은 광범위하게 사용되지 못하고 있다.

현재 일반적으로 사용되고 있는 sol-gel 공정을 통하여 제조된 젤은 precursor의 균일한 상태 유지, 고순도 가능, 저온 공정 등의 장점이 있는 반면, 고가 원료의 사용, 처리 과정 중의 수축 현상, 유해한 유기용매의 사용 등의 단점이 있다. 그 중에서도 원료로 주로 사용되는 알콕사이드는 고가일 뿐만 아니라 습기나 열, 빛에 약한 경우도 많아서 다루기가 용이하지 않으므로 sol-gel 공정 활용을 위하여 극복하여야 하는 부분이라 아니할 수 없다.

따라서 본 연구에서는 비알콕사이드를 원료로 이용하여 몇 가지 단일성분 및 다성분 에어로젤을 제조하고자 하였다. $NbCl_5$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 를 이용하여 Nb, Fe, Nb-Fe 복합젤을 제조한 후 숙성기간을 거쳐 초임계 건조를 통하여 단일 또는 복합 에어로젤을 제조하였다. 이 때 제조 시 사용되는 증류수와 질산이 에어로젤의 물성에 어떠한 영향을 미치는지에 관하여 알아보았다. 또 물성 분석을 위해 질소 흡탈착 실험을 수행하여 에어로젤의 비표면적을 측정하였다.

실험

본 실험에서는 niobium(V) chloride (99%, Aldrich), iron(III) chloride hexahydrate (Junsei, Japan)를 각각 시료로 이용하였고, 용매로는 ethanol (HPLC grade, Merck)을 사용하였다. Gelation promoter로는 propylene oxide (99%, Aldrich)를 사용하였다.

Nb 에어로젤은 Nb 전구체인 $NbCl_5$ 를 용매인 ethanol에 넣고 30분간 교반하여 완전히 용해시킨 후 가수분해를 위해 증류수를 넣고 30~40여분간 교반시켰다. 그리고 질산을 첨가하여 역시 30~40여분간 교반시켰다. 위와 같은 과정을 거쳐 제조된 sol 용액에

propylene oxide를 일정량 첨가하여 gelation 반응을 진행시키고 이때의 gelling time을 측정하였다. 제조된 gel은 약 2일간의 숙성과정을 거친 후 이산화탄소 초임계 조건하에서 용매를 제거하였다. 여기서 Nb와 ethanol의 몰비는 1:30으로 고정시키고, 촉매의 비표면적에 물, 질산, propylene oxide가 각각 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위해 Nb 1 mol을 기준으로 물은 2~6 mol, 질산의 양은 $0\sim 3.1\times 10^{-3}$ mol, propylene oxide는 4~7 mol로 다양하게 몰비를 바꿔가면서 젤을 합성하였다. Table 1에 sample의 이름을 Nb000a03w 등으로 표기하였는데 여기서 000a는 Nb 1 mol 기준으로 사용한 질산의 양을 $\text{mol}\times 10^5$ 으로 나타낸 것이고, 03w는 Nb 1 mol에 대한 물의 사용량을 mol로 표시한 것이다.

Fe 에어로젤도 위와 같은 방법으로 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 이용, ethanol을 용매로 하고 물과 propylene oxide를 변화시키면서 젤을 제조하였다. Fe과 용매인 ethanol은 몰비 1:30으로 고정시키고 물의 양을 3~10 mol, propylene oxide는 5 mol과 10 mol로 변화시키면서 실험하였다. 숙성 기간은 3일로 하였고, 젤 상태에 따라 7~10일 정도까지 연장시킨 것도 있었다. Table 2에 나타낸 sample의 이름도 Table 1에서와 같은 방법으로 표시한 것이다.

Nb-Fe 에어로젤은 Nb과 Fe의 몰비를 1:1로 고정시킨 후 용매로 ethanol을 사용하였으며, propylene oxide를 사용하여 젤을 제조하였다. Nb와 Fe 전체 1 mol을 기준으로 질산의 양은 $0\sim 1.5\times 10^{-3}$ mol로 변화시켰고, 물은 15 mol 또는 20 mol을 첨가하였다. 젤 상태에 따라 숙성 기간은 3~7일 정도로 하였다. Table 3에 나타낸 sample의 이름도 Table 1 및 2와 같은 방법으로 표시한 것이다.

세 가지 실험방법에 의해 제조된 에어로젤을 3000 psi의 이산화탄소 압력 하에 333 K로 가열시키면서 초임계 건조하였다. 초임계 건조시켜 얻어낸 에어로젤을 100 mesh 이하로 sieving한 후 분말 형태의 에어로젤을 미반응된 유기물의 급격한 분해로 인한 발열을 방지하기 위해 두 단계로 열처리 하였다. 먼저 573 K에서 5 K/min 승온 속도로 2시간 헬륨으로 처리한 후 상온까지 식힌다. 773 K에서 산소를 이용, He 처리와 같은 승온 속도로 2시간동안 열처리하였다. 각각 열처리된 에어로젤은 Micromeritics사의 ASAP 2010을 이용하여 BET surface area, pore volume, average pore size를 측정하여 물리적 특성을 알아 보았다.

결과 및 토론

알콕사이드를 이용하여 sol-gel 합성을 하는 경우에 투명하고 균일한 젤이 형성되는 조건에서 에어로젤의 비표면적이 높게 나타나므로 본 연구에서도 이러한 조건을 찾았다 [1]. NbCl_5 를 사용하여 Nb 에어로젤을 합성한 결과, Nb 1 mol 당 물 3 mol, propylene oxide 5 mol, 그리고 질산이 소량 첨가되었을 경우가 가장 젤이 투명하고 균일하게 형성되었다. 이 때 첨가되는 질산의 양은 Nb 1 mol 당 $3.1\times 10^{-4}\sim 6.2\times 10^{-4}$ mol일 때가 bouncing 있고 투명한 젤이 잘 형성되었다. 반면에 첨가되는 산의 양을 3.1×10^{-3} mol로 증가시켜본 결과 오히려 젤이 뿌옇게 됨을 확인할 수 있었다. 기존의 알콕사이드를 이용해서 제조된 에어로젤은 산의 양이 증가할수록 젤의 골격구조 가교도가 낮아져서 기공크기가 감소하는 경향을 나타내는 반면, 비알콕사이드 Nb 에어로젤의 경우에는 Table 1과 Fig. 1에서와 같이 산의 양이 증가할수록 기공크기가 증가하는 현상을 보였다. 그리고 Table 1에서 보면 첨가된 산의 양이 $3.1\times 10^{-4}\sim 9.3\times 10^{-4}$ mol일 경우 젤의 비표면적이 크게 나타난다는 것을 확인할 수 있었고, 최대 $259\text{ m}^2/\text{g}$ 까지 비표면적이 커지는 것을 알 수 있다. 물에 의한 영향은 Nb 1 mol에 대한 물의 양이 3 mol보다 적게 들어가면 젤이 형성되지 않았고, 5 mol 이상 들어가면 젤이 불투명하고 불균일하며 용매가 빠져 나오는 syneresis 현상을 확인할 수 있었다. 또한 젤 제조 시 첨가되는 물의 양이 증가할수록 열처리하기 전과 후의 에어로젤의 비표면적이 감소하는 정도가 커짐을 알 수 있었다. 여기서 물의 양이 많으면 건조 과정에서 실질적으로 초임계 상태에 도달하기 어려워서 젤의 수축이 일어남을 확인할 수 있었다.

Fe 에어로젤은 젤 제조시 첨가된 물의 양에 따라 비표면적이나 기공부피와 같은 특성이 크게 영향받음을 알 수 있었다. 젤 형성시 Fe 1 mol에 물 10 mol이 첨가될 경우 젤의 기공 분포가 상당히 불균일하게 나타나며, 제조된 Fe 에어로젤의 열처리 전 비표면적은 첨가된 물의 양에 따라 비교적 큰 차이를 보였다. 그러나 773 K으로 열처리 한 뒤의 Fe 에어로젤의 비표면적은 Table 2에서 볼 수 있는 바와 같이 사용된 물의 양에 상관없이 상당히 유사한 값들을 나타내게 됨을 확인할 수 있었고, 열처리하기 전의 Fe 에어로젤 비표면적은 열처리 한 후에는 상당히 크게 감소하는 것을 볼 수 있었다. 또 Fe 젤을 제조할 때 bouncing이 생겼던 젤도 수 시간이 지나면 bouncing이 없어지는 경향을 보였으며, Nb 에어로젤과는 달리 시간이 지남에 따라 solvent가 빠져 나오는 현상인 syneresis 현상이 거의 모든 젤에서 나타났었다.

Nb-Fe 에어로젤의 경우 Nb와 Fe 1 mol에 대해 물이 8 mol 이하로 첨가되면 젤이 만들어지지 않거나 며칠만에 다시 풀리는 현상을 보였다. 또한 propylene oxide가 12 mol 이상 첨가되면 침전이 생기는 현상도 볼 수 있었다. Nb와 Fe의 이성분 에어로젤의 비표면적 결과에서 보면 첨가되는 산의 양에 크게 관계없이 젤의 비표면적이 약 200 m²/g 대로 유사하게 나타남을 확인하였다.

결론

sol-gel 공정과 이산화탄소 초임계 건조를 통하여 얻은 Nb 에어로젤, Fe 에어로젤, Nb-Fe 에어로젤의 물성은 열처리 조건에 의해 크게 영향을 받는다. Fe 에어로젤은 다른 두 에어로젤과 비교했을 때 열처리 후 젤의 비표면적 감소가 매우 큼을 확인할 수 있었다. Nb 단일성분으로 이루어진 에어로젤의 비표면적은 최고 291 m²/g까지 큰 비표면적을 보인 반면, Fe로 이루어진 에어로젤의 비표면적은 100 m²/g 이하로 매우 작게 나타남을 확인할 수 있다. 그런데 Nb와 Fe로 이루어진 이성분의 에어로젤은 비표면적이 200 m²/g을 초과하는 경향을 보여 Fe 단일성분으로만 이루어진 에어로젤의 성능이 크게 개선됨을 확인하였다.

참고문헌

1. D. J. Suh, and T.-J. Park, *Chem. Mater.*, **8**, 509 (1996).
2. G. M. Pajonk, *Appl. Catal.* **72**, 217 (1991).
3. J. N. Armor, E. J. Carlson, and P. M. Zambri, *Appl. Catal.* **19**, 339 (1985).
4. A. E. Gash, T. M. Tillotson, J. H. Satcher, Jr, J. F. Poco, L. W. Hrubesh, and R. L. Simpson, *Chem. Mater*, **13**, 999 (2001).

Fig. 1. Pore size distribution of niobia aerogels after calcination at 773 K.

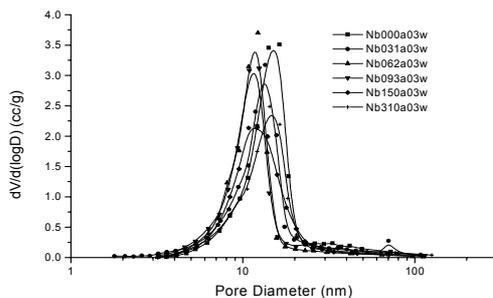


Table 1. Textural properties of niobia aerogels after calcination at 773K

Catalysts	$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$	V_{p}^{b}	D_{p}^{c}
Nb000a03w	245	1.00	16.3
Nb031a03w	253	0.83	13.1
Nb062a03w	250	0.82	13.2
Nb093a03w	259	0.84	13.0
Nb150a03w	224	0.80	14.2
Nb310a03w	214	0.80	14.9
Nb062a03w	250	0.82	13.2
Nb062a04w	291	1.21	16.6
Nb062a05w	288	1.19	16.6
Nb062a06w	259	1.16	17.9

^aBET surface area (m^2/g); ^bTotal pore volume (cc/g); ^cAverage pore diameter (nm)

Table 2. Textural properties of iron oxide aerogels after calcination at 773K

Catalysts	$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$	V_{p}^{b}	D_{p}^{c}
Fe000a03w	45	0.34	30.5
Fe000a04w	95	0.57	24.0
Fe000a05w	84	0.61	29.1
Fe000a10w	47	0.46	39.4

^aBET surface area (m^2/g); ^bTotal pore volume (cc/g); ^cAverage pore diameter (nm)

Table 3. Textural properties of Nb-Fe oxides aerogels after calcination at 773K

Catalysts	$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$	V_{p}^{b}	D_{p}^{c}
NbFe000a15w	249	1.20	19.2
NbFe062a15w	234	1.09	18.6
NbFe093a15w	223	1.40	25.1

^aBET surface area (m^2/g); ^bTotal pore volume (cc/g); ^cAverage pore diameter (nm)