

분무열분해공정에 의한 메조기공 알루미나 제조에 있어 Al 전구체 영향

김주현 · 정경열* · 박균영
공주대학교 화학공학부

Effect of Al Precursor Type on Mesoporous Alumina Particles Prepared by Spray Pyrolysis

Joo Hyun Kim, Kyeong Youl Jung*, and Kyun Young Park

Department of Chemical Engineering, Gongju National University, 275 Budae-dong,
Cheonan, Chungnam, 330-717 Republic of Korea

(Received April 8, 2010, Revised May 3, 2010, Accepted May 14, 2010)

Abstract Mesoporous alumina particles were prepared by spray pyrolysis using cetyltrimethyl-ammonium bromide (CTAB) as a structure directing agent and the effect of Al precursor types on the texture properties was studied using N₂ adsorption isotherms, small-angle X-ray scattering (SAXS), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM). The surface area and the microstructure of alumina particles were significantly influenced by the Al precursor type. The largest BET surface area was obtained when Al chloride was used, whereas alumina particles prepared from Al acetate had the largest pore volume. According to small-angle X-ray scattering (SAXS) analysis, the alumina powders prepared using nitrate and acetate precursors had a clear single SAXS peak around $2\theta = 1.0\text{--}1.5^\circ$, indicating that regular mesopores with sponge-like structure were produced. On the basis of TEM, SAXS, and N₂ isotherm results, the chloride precursor was most profitable to obtain the largest surface area ($265 \text{ m}^2/\text{g}$), whereas, the nitrate precursor is useful for the preparation of non-hollow mesoporous alumina with regular pore size, maintaining high surface area ($\sim 233 \text{ m}^2/\text{g}$).

Keywords : Mesoporous alumina, Al precursor, Spray pyrolysis, CTAB, Self assembly

1. 서 론

알루미나는 환경 정화를 위한 흡수제와 자동차 또는 다양한 화학반응을 위한 촉매 혹은 촉매를 담지하기 위한 지지체로써 활용되어 왔다[1-2]. 흡수제 혹은 촉매 분야에 응용될 경우 대부분의 알루미나는 높은 표면적과 기공부피, 적절한 기공 크기와 분포를 가지는 것이 요구된다. 표면적 측면에서 γ -알루미나가 대부분 응용되고 있고 합성 방법도 다양하다. 현재 상용화된 제품은 Bayer 법에서 얻어진 수산화알루미늄을 400°C 이상에서 소성하여 얻어진다. 실험실 수준에서 다공성 알루미나의 제조는 대부분 알루

미늄 염 혹은 알콕시사이드 전구체를 이용하여 주로 액상으로 제조되고 있다. 다양한 방법으로 알루미나를 제조함에 있어 넓은 표면적으로 규칙적인 기공구조를 가지는 메조기공 알루미나 제조에 대부분 연구가 집중되고 있다.

메조기공의 산화물은 유기 템플릿을 기공 형성제로 활용하여 제조되는데, evaporation-induced self-assembly(EISA), 줄결 공정을 통해 주로 합성되어 왔다[3-4]. 이 중에서 EISA 방법은 균일한 기공크기로 정방형으로 배열된 메조기공 물질을 제조할 수 있는 간단하면서 효과적인 기술이다. 최근 이러한 EISA 공정을 에어로졸 반응기 내에서 일으켜 구형의

*Corresponding Author : [Tel : +82-41-521-9365; E-mail : kyjung@kongju.ac.kr]

형상을 가지면서 우수한 기공특성을 가지는 산화물을 제조하는 기술이 보고되었다[5-10]. 전통적인 액상합성법에서 유기 템플릿의 자기조립은 빠르게 일어나지만 메조기공들의 높은 규칙도 및 구조적 배열을 얻기 위해서는 수일이 필요하다. 이에 반해, 에어로졸 공정을 이용할 경우 비교적 저렴한 전구체를 이용할 수 있고, 자리조립도 수초 이내에 완성할 수 있는 장점이 있다. 그러나 대부분의 에어로졸 내에서 EISA를 활용하는 것은 실리카 분말 합성에 집중되어 있다. 최근 Grossi 등이 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 $[\text{E}(\text{B})]_{75} \cdot [\text{EO}]_{86}$ 복록 공주합체를 템플릿으로 사용하고 분무진조를 통해 메조기공의 구형 알루미나를 합성한 보고가 있다 [11]. 그러나 에어로졸-EISA 공정을 이용한 알루미나 합성에 있어 체계적인 연구가 부족한 상태이다. 분무열분해 공정은 대표적인 에어로졸 공정으로 다공성 물질 합성에 적합하다. 그럼에도 불구하고 분무열분해 공정을 이용하여 메조기공 알루미나 분밀합성에 대한 연구는 미비한 실정이다.

본 연구에서는 분무열분해 공정을 이용하여 메조기공 알루미나 분말을 합성하고, 알루미늄 전구체의 효과에 대한 연구하였다. 메조기공 형성을 위한 유기 템플릿으로 cetyltrimethyl-ammonium bromide(CTAB)을 사용하고, Al 전구체로 질산염, 염화염 그리고 아세트산염을 사용하였다. 제조된 알루미나 분말은 N_2 등온선, small-angle X-ray scattering(SAXS), SEM과 TEM을 통해 분석하였다. 이러한 결과를 기초로 하여 분무열분해 반응기내에서 기공 형성 및 입자 형성에 대한 메커니즘을 토의하였다.

2. 실험방법

질산염($\text{Al}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 99.9%), 염화염($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 99%), 그리고 아세트산염($\text{Al}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_2$, Aldrich) 3종류의 알루미늄 염을 출발물질로 사용하였다. 자기조립을 유도하는 계면활성제로는 cetyltrimethylammonium bromide(CTAB, Aldrich)를 사용하였다. 첫 번째 비커에 250 ml 종류수를 넣고 요소(Aldrich, 98%)와 알루미늄 전구체를 녹였다. 두 번째 비커에는 250 ml 종류수를 넣고 CTAB 계면활성제를 넣고 30°C에서 교반 시키면서 녹였다. 그 후에 두 용액을 혼합시켜 최종 분무용액을 제조하였다. 최종 분무용액에서 알루미늄 전구체

의 농도는 0.2M로 고정시켰다. 모든 전구체 용액에서 요소의 량은 알루미늄 전구체 대비 몰비(urea/Al)를 3이 되도록 하였다.

제조된 전구체 용액은 1.7 MHz의 7개의 진동자를 가진 초음파 액적발생기에 의해 분무시키고 생성된 액적들은 공기를 운반기체로 하여 반응기 내로 이동시켰다. 반응기는 석영 관(지름 55 mm, 길이 1200 mm)인 것을 사용하였고, 2개의 전기노에 의해 온도를 조절되었다. 공기의 유량은 20 L/min으로 고정하였고, 액적이 유입되는 반응기 끝에서 600 mm 부분은 150°C를 유지시켰고 나머지 반응기는 500°C로 유지시켰다. 최종 얻어진 입자들은 디공성의 테플론 필터를 이용하여 포집하였고 550°C에서 4시간 동안 소성시켰다.

Microelectronics ASAP2010장치를 이용하여 질소흡착/탈착 등온선을 측정하고 이로부터 제조된 입자들의 기공크기 및 부피, 그리고 표면적을 측정하였다. 모든 분말은 측정하기 전에 250°C에서 2시간 동안 진공상태로 열처리 하였다. 표면적은 BET(Brunauer-Emmett-Teller)식에 따라 계산되었고, 기공 크기 분포는 Barret-Joyner-Halenda(BJH) 모델을 사용하여 계산되었다. 기공 부피는 상대압력이 0.99에서 흡착된 양으로부터 측정하였다. Small-angle X-ray diffraction (SAXS) 스펙트럼은 Rigaku D/Max-2500 diffractometer로 기록하였고, scanning electron microscope (SEM, JEOL, JSM-633F), Transmittance electron microscope(TEM, Philips Tecnai F20) 측정을 통해 제조된 메조기공 알루미나 분말의 형태와 마이크로구조를 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1에 Al 전구체 종류를 달리하여 제조한 메조기공 알루미나의 질소 흡착/탈착 등온선과 기공크기 분포를 나타내었다. 그리고 표 1에는 비표면적과 기공크기 및 부피 변화에 대해 정리하였다. Al 전구체 종류가 등온선의 포화부피 및 흡착/탈착 이력곡선(hysteresis curve) 모양에 영향을 준다는 것을 확인할 수 있다. 즉 표면적, 기공 크기 및 형태가 AI 전구체에 따라 변화했음을 의미한다. 아세트산염 전구체를 이용해 제조한 알루미나 분말은 가장 큰 포화부피를 나타냈지만 흡착부피는 $P/P_0 < 0.4$ 에서는 가장

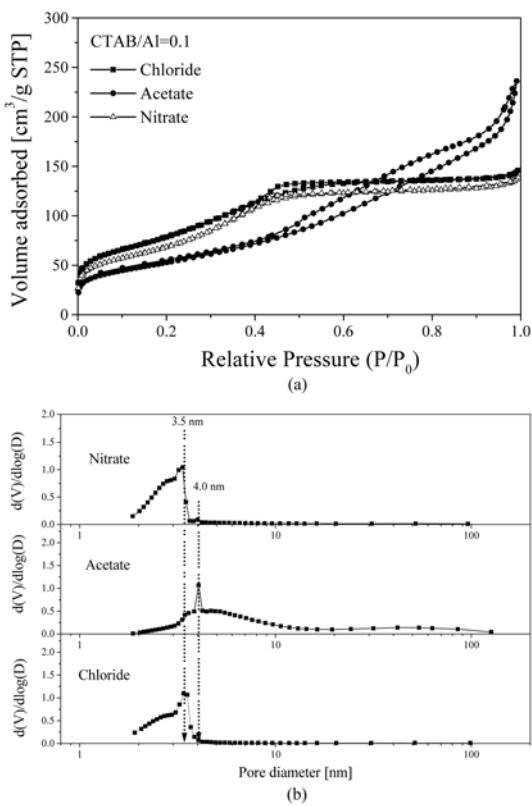


Fig. 1. (a) Nitrogen adsorption/desorption isotherms and (b) pore size distributions for mesoporous alumina powders produced by changing the Al precursor type.

Table 1. Summary of the texture properties for mesoporous alumina prepared by changing the Al precursor type

Precursor	S_{BET} [m^2/g]	V_p [cm^3/g]	d_{BJH} [nm]	d_{spacing} [nm]
Chloride	265	0.179	3.1	9.7
Acetate	182	0.345	6.7	9.2
Nitrate	233	0.182	3.1	5.7

작은 흡착 부피를 가졌다. 전구체 종류에 상관없이 전형적인 IV 타입으로 메조기공 물질에서 관찰되는 등온선이다. 하지만 이력곡선은 AI 전구체에 따라 다르게 나타났다. 질산염 전구체를 이용해 제조한 알루미나 분말은 뚜렷한 이력곡선이 관찰되지 않았다. 이는 균일한 기공을 가지는 메조기공 물질에서 관찰되는 것과 같다. 반면에 전형적인 H2 타입의 이력곡선은 염화염과 아세트산염 전구체에서 나타났다. 그림 1(b)에서 알 수 있듯이 질산염 및 염화염 전구체로

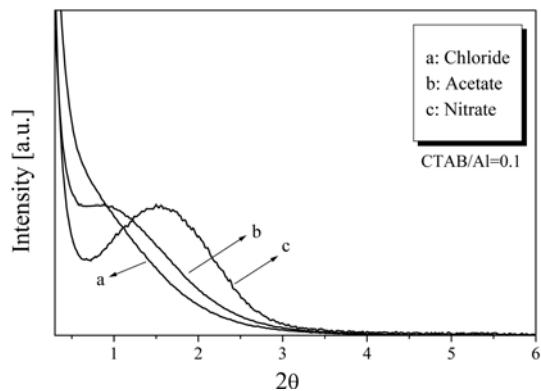


Fig. 2. Small-angle X-ray scattering (SAXS) curves for alumina powders prepared by changing the Al precursor type.

제조한 알루미나 분말의 기공 크기분포에서 주 피이 3.5 nm에 관찰되었다. 그리고 아세트산염 전구체로 제조한 알루미나는 4.0 nm에서 관찰되었다. 질산염과 염화염 전구체의 경우 3.5 nm 이하보다 작은 기공들이 많이 존재하는 반면 아세트산염 전구체로부터 제조한 알루미나는 5~10 nm 크기의 기공들이 많이 형성되었음을 알 수 있다. 3.5 nm 이하의 기공들은 넣어준 CTAB이 구형의 마이셀을 형성하지 못한 것들이 상당히 존재하기 때문에 판단된다. 가장 큰 표면적은 염화염 전구체를 이용했을 때 얻어졌고, 기공부피는 아세트산염 전구체를 사용했을 때 가장 큰 값을 가졌다.

분무열분해 공정을 이용하여 제조한 알루미나 분말이 균일한 메조기공으로 기공의 규칙성을 가지는지 확인하기 위해 SAXS를 측정하였다. 그림 2는 알루미늄 전구체를 변화시켜 제조된 메조기공 알루미나의 SAXS 측정 결과들이다. 그리고 표 1에 SAXS 결과로부터 얻은 d -spacing 값을 정리하였다. SAXS는 균일한 기공이 존재 하는지와 기공이 어떤 형태로 존재하는지를 알 수 있다. 전구체 종류 변화에 따라 SAXS 피의 위치가 다름을 알 수 있다. 질산염과 아세트산염 전구체로부터 제조한 메조기공 알루미나의 경우 각각 $2\theta=1.5^\circ$ 와 $2\theta=1.0^\circ$ 근방에서 피이 관찰되었지만 염화염전구체는 뚜렷한 피이 관찰되지는 않았다. 하지만 $2\theta=0.5\sim1.0^\circ$ 사이에 약한 피이 있는 것으로 분석되었다. SAXS피의 위치는 기공과 기공 사이의 거리(d -spacing)와 균일한 크기의 기공들의 수밀도와 규칙성과 밀접한 관계가 있는데 기공크

기가 일정하다고 가정하면 SAXS의 주ピー이 오른쪽으로 갈수록 기공 사이의 거리가 짧다는 것을 의미한다. 이는 상대적으로 기공의 수 농도가 높아진 결과

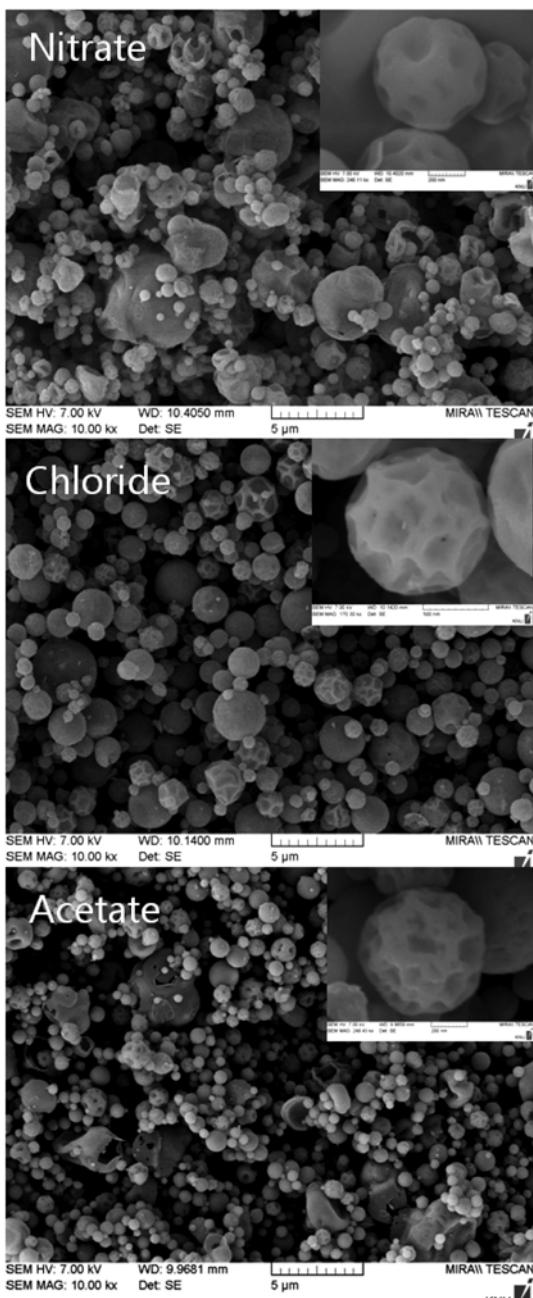


Fig. 3. Scanning electron micrographs for mesoporous alumina particles prepared by changing the Al precursor type at $\text{CTAB}/\text{Al}=0.1$.

이고 표면적의 증가를 가져오게 된다. 또한 기공 형성을 위한 CTAB 템플릿의 량이 일정한 상태에서 기공의 크기가 증가하면 상태적으로 수 농도가 감소하게 된다. 이는 기공 사이의 거리가 멀어지고 SAXS의 퍽은 왼쪽으로 이동해야 한다. 표 1에서 볼 수 있듯이 질산염 전구체를 사용한 경우가 아세트산 염을 사용했을 때 보다 기공크기 작고 표면적은 크다. 이러한 기공크기의 차이는 SAXS 퍽의 위치와 d -spacing 값의 차이를 가져온 이유이다. 즉, 아세트산염을 이용하여 제조한 알루미나가 질산염으로 제조한 입자에 비해 큰 기공을 가지면서 낮은 기공 밀도로 기공 간 거리가 크다는 것이다. 제조한 모든 샘플에서 기공의 규칙적 배열에 기인한 2차 퍽은 관찰되지 않았다. 이로부터 제조한 알루미나는 기공의 규칙적 배열이 없는 스폰지 같은 폐조기공 구조를 가진다는 것을 알 수 있다[12-13].

그림 3은 전구체를 달리하여 제조한 알루미나 입자에 대한 SEM 사진을 나타낸 것이다. 모든 입자는 전구체의 종류에 관계없이 전반적으로 구형의 모양을 가졌고, 일부 큰 입자의 경우 부푼 형태, 즉 속이 빈 다공성 분말이 제조되었다. 또한 일부분은 표면이 찌그러진 형상을 가지는데, 이는 얇은 셀이 후 열처리 과정에서 수축을 한 결과로 보인다. 분무열분해 공정에서 입자 크기는 알루미늄 전구체의 농도와 액적의 평균 크기에 의존한다. 액적의 크기는 주로 초음파 진동자의 주파수 및 용액의 표면장력에 의해 결정된다. 본 연구에서는 1.7 MHz로 고정시켰고, CTAB농도 및 알루미늄 전구체의 농도에 또한 고정되었다. 따라서 액적의 평균크기에는 변화가 없다라고 간주할 수 있다. 그럼에도 불구하고 염화염 전구체로 제조한 샘플이 나머지 두 전구체에 비해 전반적으로 큰 입자를 가진다. 이는 염화염 전구체로부터 제조한 알루미나 입자들이 속이 빈 구조의 입자를 형성시켰기 때문이다. 이에 대한 실험적 증거는 TEM관찰에서 확인하였다. 질산염 및 아세트산염 전구체로 제조한 분말들에서는 일부 다공성 구형 입자가 터지거나 심하게 일그러진 모양들이 관찰되는 반해, 염화염 전구체로 제조한 분말들은 일부 표면이 안쪽으로 눌린 형태(전구체 종류에 상관없이 모든 샘플들에서 관찰 됨)가 있진 하지만 속이 터진 형상의 분말은 관찰되지 않았고, 대부분 구형의 형상을 유지하고 있다.

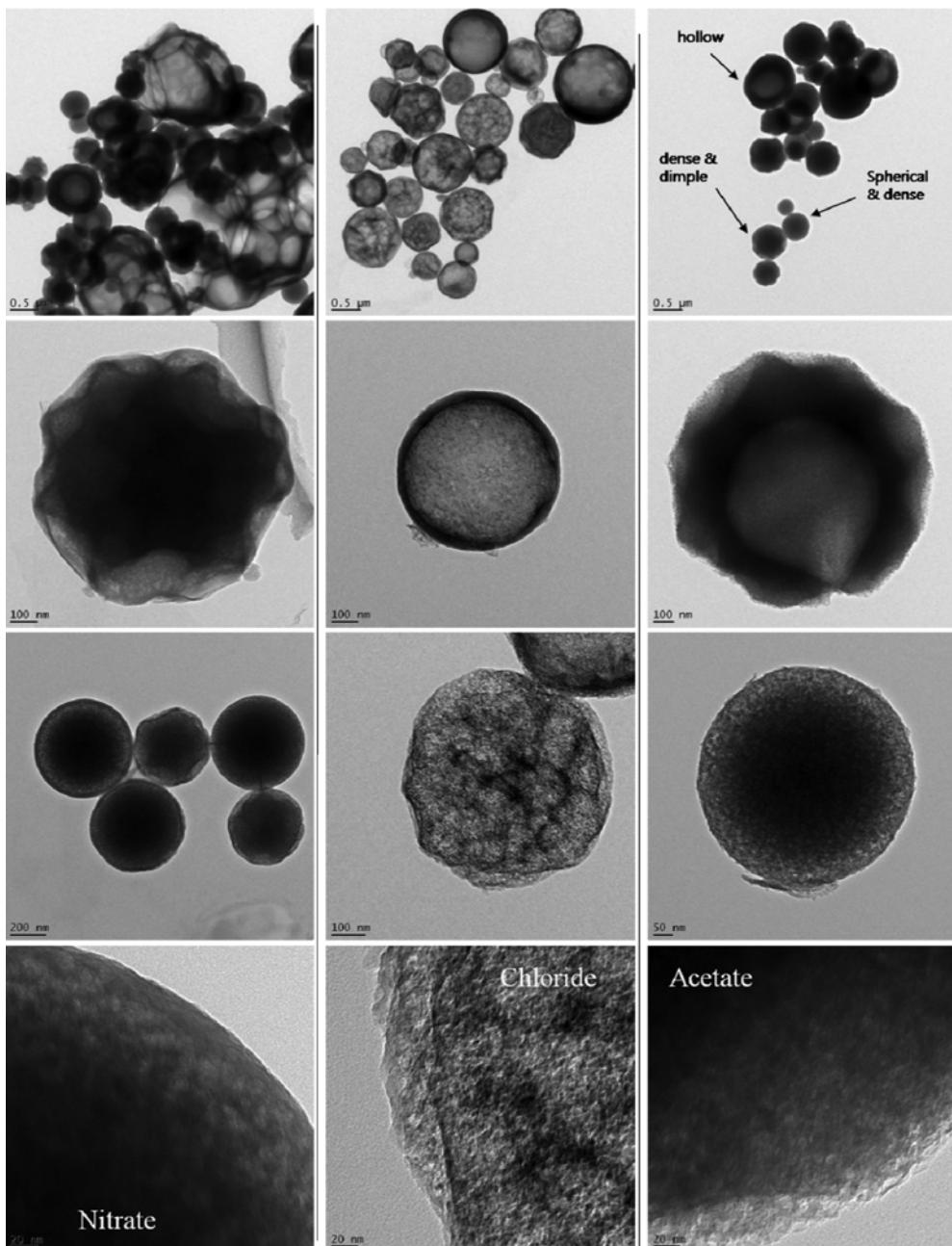


Fig. 4. Transmission electron micrographs for mesoporous alumina particles prepared by changing the Al precursor type (left – nitrate, middle – chloride and right – acetate).

전구체를 달리하여 제조한 메조기공의 알루미나 입자들의 미세 구조를 관찰하기 위해 TEM 분석한 결과를 그림 4에 나타내었다. 질산염 전구체의 경우 큰 입자들을 대부분 속이 빈 형상을 가지고 비교적 작

은 입자들은 속이 찬 구조로 메조기공들이 잘 형성되었다. 염화염 전구체를 이용하여 만든 입자의 형상은 구형을 유지하고 있지만 대부분 속이 빈 축구 공처럼 되어 있으며, 얇은 껌질은 다공성으로 되어 있

다. 아세트산염 전구체의 경우 일부 작은 입자들의 형상은 속이 찬 골프 공 구조를 가지고 있지만 큰 입자들의 형상은 두꺼운 셀을 가진 속이 빈 구조를 보였다. 또한 아세트산염의 경우 일부 입자들 셀이 터진 것도 관찰되었다. SEM과 TEM 분석을 기초로 볼 때, 질산염 및 아세트산염전구체를 이용한 경우 메조기공을 가지는 속이 찬 형상과 부푼 공모양의 입자들이 동시에 형성되었고, 이에 반해 염화염 전구체를 이용한 경우 구형으로 대부분 속인 빈 구조로 대공성 껍질을 가진 입자들이 형성되었다는 것을 알 수 있다. 하지만 전구체의 종류에 상관없이 균일한 크기의 메조기공들의 규칙적인 배열은 확인되지 않았다. 이러한 결과는 SAXS결과와 잘 일치한다.

그림 1에 보인 질소 등온선에서 흡착/탈착 이력곡선은 질산염의 경우 거의 관찰되지 않았고, 염화염 전구체로 만든 알루미나의 경우 상대압력 $P/P_0 = 0.4\sim0.6$ 사이에서 관찰되고, 아세트산염의 경우 상대압력 0.4 이상에서 뚜렷하게 관찰되었다. 이는 미세구조의 차이에 기인한 것으로 TEM 분석으로 확인할 수 있다. 그림 4의 TEM 사진에서 보인 것과 같이 질산염과 염화염 전구체를 이용하여 제조한 입자의 경우, 속이 빈 입자들도 셀이 터진 구조는 관찰되지 않았다. 이에 반해, 아세트산염 전구체는 일부 속이 빈 셀구조의 입자들이 아세트산염 전구체 입자들에 비해 셀은 두껍지만 셀이 터진 입자들이 존재하였다. 이러한 셀이 터진 입자들의 존재가 아세트산염 전구체로 만든 알루미나 분말의 질소 등온선에서 흡착/탈착 이력곡선이 보다 넓게 분포하는 이유이다. 또한 그림 1(b)에 보인 것과 같이 아세트산염으로부터 만든 알루미나 입자들의 기공 크기 분포에서 20~100 nm 영역에서 기공들이 관찰되고 표면적은 가장 작지만 기공 부피는 가장 큰 값을 보였는데, 이는 셀이 터진 입자들의 영향으로 보여진다. TEM 분석 결과, 염화염 전구체로 만든 알루미나 분말의 경우 미세구조는 셀 모양으로 구형이지만, 전반적으로 부푼 축구공 형상을 가지며 얇은 셀은 많은 불규칙적인 기공으로 이루어져 있는 것을 확인하였다. 이에 반해, 질산염과 염화염 전구체로 만든 알루미나 분말들은 보다 균일한 기공들이 형성되었다는 것을 확인하였다. 이러한 미세구조의 차이가 그림 2에 보인 SAXS의 결과에서 아세트산염과 질산염 전구체는 뚜렷한 피이 관찰되고 염화염 전구체는 아주 넓은 피이 관찰

되는 이유이다. 이상의 결과부터 분무열분해 공정을 이용하여 메조기공의 알루미나 분말을 제조함에 있어 전구체 종류가 입자의 형상뿐만 아니라 미세구조에도 크게 영향을 준다는 것을 확인하였다.

4. 결 론

분무열분해 공정으로 CTAB을 템플릿으로 하고 Al 전구체를 달리하여 구형의 모양을 가지면서 메조기공 알루미나 입자를 제조하였다. 알루미늄 전구체의 종류에 따라 입자의 표면적과 기공부피에 상당한 영향을 나타내는 것을 확인 하였고, 기공 특성과 미세구조가 전구체 종류에 크게 영향을 받는다는 것을 확인하였다. 가장 큰 BET 표면적은 염화염 전구체를 이용했을 경우 $265 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. SAXS 분석 결과 질산염 및 아세트산염 전구체로 만든 입자들은 균일한 크기의 메조기공들에 기인한 뚜렷한 피이 관찰되었다. 그러나 TEM 및 SAXS 결과에서 메조기공의 규칙적인 2차 배열은 확인되지 않았다. 아세트산염 전구체의 경우 질소 흡착/탈착 이력곡선이 질산염과 염화염 전구체에 비해 큰 차이를 보였고, 가장 작은 표면적임에도 불구하고 가장 큰 기공부피를 가졌는데, 이는 두꺼운 셀의 일부가 터진 구조의 구형 입자들이 제조되었기 때문으로 TEM 분석으로 확인하였다. 질소 등온선, SAXS 및 TEM 결과를 기초로 할 때, 분무열분해 공정에서 CTAB을 템플릿으로 하여 메조기공의 알루미나 입자를 제조함에 있어 비교적 큰 표면적으로 균일한 크기의 기공을 가지는 알루미나 분말을 제조하기 위해서는 질산염 전구체를 사용하는 것이 가장 바람직하고, 단지 큰 표면적을 가지는 알루미나 분말을 제조한다는 측면에서는 염화염 전구체가 우수하다고 결론지었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] J. Schaepe, C. Vandecasteele, B. Peeters, J. Luyten, C. Dotremont and D. Roels: *J. Membr. Sci.*, **163** (1999)

- 229.
- [2] Y. Kim, C. Kim, I. Choi, S. Rengaraj and J. Yi: Environ. Sci. Technol., **38** (2004) 924.
 - [3] R.-H. Zhao, C. P. Li, F. Guo and J.-F. Chen: Ind. Eng. Chem. Res., **46** (2007) 3317.
 - [4] M. Kuemmel, D. Gross, C. Boissiere, B. Smarsly, T. Brezesinski, P. A. Albouy, H. Amenitsch and C. Sanchez: Angew. Chem., Int. Ed., **44** (2005) 4589.
 - [5] J. H. Kim, K. Y. Jung, K. Y. Park and S. B. Cho: Micropor. Mesopor. Mater., **128** (2010) 85.
 - [6] Y. Lu, H. Fan, A. Stump, T. L. Ward, T. Rieker and C. J. Brinker: Nature, **398** (1999) 223.
 - [7] H. Fan, F. V. Swol, Y. Lu and C. J. Brinker: J. Non-Crytal. Solids, **285** (2001) 71.
 - [8] G. V. R. Rao, G. P. Lopez, J. Bravo, H. Pham, A. K. Datye, H. Xu and T. L. Ward: Adv. Mater., **14** (2002) 1301.
 - [9] M. T. Bore, S. B. Rathod, T. L. Ward and A. K. Datye: Langmuir, **19** (2003) 256.
 - [10] J. E. Hampsey, S. Arsenault, Q. Hu and Y. Lu: Chem. Mater., **17** (2005) 2475.
 - [11] C. Boissière, L. Nicole, C. Gervais, F. Babonneau, M. Antonietti, H. Amenitsch, C. Sanchez and D. Gross: Chem. Mater., **18** (2006) 5238.
 - [12] Q. Liu, A. Wang, X. Wang and T. Zhang: Micropor. Mesopor. Mater., **100** (2007) 35.
 - [13] Q. Liu, A. Wang, X. Wang and T. Zhang: Micropor. Mesopor. Mater., **92** (2006) 10.