

졸-겔법에 의한 바륨헥사알루미네이트 합성

백영순*, 김형진

*한국가스공사 연구개발원, 안산, 425-150

한양대학교 화학공학과, 서울, 133-791

Synthesis of barium hexaaluminate by sol-gel method

Y.S. Baek* and H.J. Kim

*Korea Gas Corporation R & D Center, Ansan 425-150, Korea

Dept. of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

요 약 금속 알콕사이드법에 의해 복합 알콕사이드를 합성하고, 이를 sol-gel법으로 가수분해 반응시켜 얻은 전구체를 소성하여 barium hexaaluminate를 제조하였다. 복합 알콕사이드 합성시 알코올의 종류 및 양, 반응시간을 변화시켜 barium hexaaluminate 전구체 물성에 미치는 영향을 관찰하였으며, 가수분해시 물의 양 및 반응온도, 그리고 숙성시간에 따른 barium hexaaluminate의 비표면적과 입자크기에 미치는 영향을 알아 보았다.

Abstract Complex alkoxides were synthesized using metal alkoxide method and were then hydrolyzed to prepare the precursors using sol-gel method. Then, the precursors were calcined in order to make barium hexaaluminate. Factors affecting the material properties of the barium hexaaluminate precursors were studied and they are the kinds and amount of alcohols, and reaction time. In addition, in the course of hydrolysis, the effects of the amount of water, reaction temperature and aging time were also studied in terms of the specific surface area and average particle size of the barium hexaaluminates.

1. 서 론

연소시 유해물질 배출의 억제 및 에너지

절약의 수단으로 연소기 개량과 연소용 촉매 개발 연구가 활발히 진행되고 있다. 이미 여러가지 탈취 촉매, 자동차 배기가스 정화 등

의 중저온용 촉매연소기는 많이 실용화 되었지만 가스터빈, 보일러, 제트엔진 등의 고온연소기에 적용되는 촉매는 내열성이 충분치 못해 아직 실용화되지 못하고 있다[1]. 흔히 촉매연소에서 활성성분으로 귀금속인 Pt나 Pd 등과 같은 성분이 사용되고 있고 담체로서 알루미나가 사용되고 있다. 그러나 담체로서 알루미나는 1000~1100°C 사이에 γ 상에서 α 상으로 상전이 되어 비표면적이 1 m²/g 이하로 되어 버리고[2,3], 이것에 수반되어 담체상에 분산된 활성성분의 미립자가 응집하여 활성점 수를 현저히 감소시킨다. 따라서 최근 고온 안정성에 우수한 재료로서 알루미나와 산화바륨, 지르코니아, 실리카 및 산화세슘과의 혼합산화물[3,4]과 알루미나에 lanthanum oxide를 첨가하여 층상구조로 지지체의 열적안정성을 개선하고자한 La β -Al₂O₃와 같은 복합산화물[5], 그리고 산화환원 특성을 지니고 고온연소에서 적용될 수 있는 Perovskite 형 산화물은 1000°C 이상의 고온에서도 높은 표면적을 유지하고 있다고 보고 되어 고온연소용 촉매 담체로서 주목받고 있다[6,7].

한편 최근 세라믹 초미립자의 조제법으로서 금속 알콕사이드의 가수분해 반응에 의해 화학적 혼합도가 우수한 세라믹 원료를 제조하는 금속 알콕사이드법이 활발히 연구되고 있다[8]. 이러한 제조방법으로 Arai 등은 알카리토금속인 hexaaluminate를 만들어 1600°C의 고온에서 비표면적이 약 10 m²/g을 유지하여 1300°C 이상 고온에서 내열성을 지니고 있음을 밝히고[9,10], Yamashita 등은 희토류 hexaaluminate를 만들어 1200°C 온도에서 표면적이 약 37 m²/g을 유지하여 희토류 β -Al₂O₃ 화합물이 고온에서 우수한 내열성을 지니고 있음을 발표하고 있다[11].

따라서 본 연구는 고온용 촉매연소기 사용

할 내열성 담체를 금속 알콕사이드법에 의해 복합 알콕사이드를 합성하고, 이를 가수분해 반응시켜 얻은 전구체를 고온 소성하여 얻은 barium hexaaluminate 제조에 관한 기초자료를 얻기 위해 복합 알콕사이드 합성시 알코올의 종류 및 양, 반응시간을 변화시켜 barium hexaaluminate 전구체 물성에 미치는 영향을 관찰하였으며, 가수분해시 물의 양 및 반응온도, 그리고 숙성시간을 변화시켰을 때의 barium hexaaluminate의 비표면적과 입자크기에 미치는 영향을 알아 보았다.

2. 실험 방법

Barium hexaaluminate를 제조하기 위한 barium isopropoxide 전구체는 Aldrich 사의 순도 99.0 % 이상의 barium 금속을 aluminum isopropoxide[Al(OC₃H₇)₃]는 Aldrich 사의 특급 시약을, 기타 용매로 사용한 알코올류는 1급 시약을 사용하였다. 반응기내의 질소분위기를 유지하기 위해 사용한 질소가스는 99.9999 % 순도를 지닌 것을 실험에 사용하였다.

본 실험에 사용된 실험장치를 Fig. 1에 나타냈다. 반응기는 pyrex 재질로 500 ml의 3구 플라스크를 사용하였다. 반응기내의 수분을 제거하기 위해 질소 분위기에서 반응을 시켰고, 증발되어 나오는 용매를 환류시키기 위해서 반응기 상부에 냉각기를 설치하였다. 반응물의 균질화(homogeneity)를 위해 교반은 자석 교반기를 사용하였다. Barium isopropoxide[Ba(OC₃H₇)₂]와 aluminum isopropoxide[Al(OC₃H₇)₃]는 공기나 습기에 매우 민감하기 때문에 모든 공정을 질소 분위기 하에서 수행하였다.

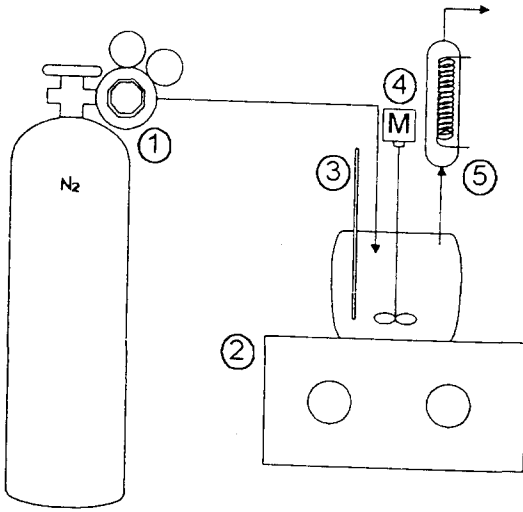
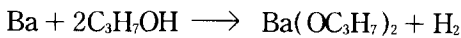


Fig. 1. Experimental Apparatus for barium hexaaluminate synthesis ① N₂, ② Hot plate, ③ Thermocouple, ④ Motor and ⑤ Condenser.

이와 같은 장치에서 barium hexaaluminate 제조는 일정량의 금속(Ba)과 isopropanol을 80°C 질소분위기에서 반응시켜 barium isopropoxide [Ba(OC₃H₇)₂]를 제조한다.



제조한 barium isopropoxide와 일정한 양의 aluminum isopropoxide의 복합 알콕사이드를 1 mol에 대해 약 9~39 mol의 isopropanol에 넣어 80°C 하에서 교반으로 5시간 이상 환류하면서 용해시킨다. 완전히 용해시킨 후 반응 혼합물을 가수분해시키기 위해 교반하면서 증류수를 넣는다. 가수분해 반응에 의해 반응열이 상당히 많이 발생하면서 반응물이 sol 상태에서 gel 상태의 생성물을 얻는다. 이 생성물을 80°C에서 12시간동안 교반, 숙성시켜 분말의 생성물을 얻는다. 이와 같이 합성한 생성물을 1300°C에서 5시간

소성시켜서 barium hexaaluminate를 얻었다. 이런 제조 공정을 Fig. 2에 나타냈고, 본 연구의 실험조건들을 Table 1에 수록하였다. 시료의 물성 및 특성을 조사하기 위하여 다음과 같은 분석을 행하였다. 졸-겔법에 의해 합성한 생성물이 hexaaluminate의 형태를 띠고 있는지를 확인하기 위해 X선 회절 분석(Rigaku RINT-2000)을 행하였다. 합성 조건에 따라 변화하는 입자크기를 알아보기 위해서 광산란법에 의한 particle size analyzer(LPA-3100)를 사용하여 입자크기 및 분포를 측정하였으며, 또한 시료의 표면적은 BET법에 의해 산출되는 표면적 측정장치(ASAP 2000)로 측정하여 비교하였다. 촉매의 흡착관계로부터 활성을 알아보기 위해서 O₂ TPD (AMI-1) 분석을 800°C의 산소 분위기(30 ml/min)에서 시료를 처리하고 다시 상온까지 냉각시킨 후 30 ml/min의 헬륨 기류에서 50°C/min의 일정한 승온 속도로 800°C까지 승온하면서 탈착된 산소를 TCD로 측정하였다.

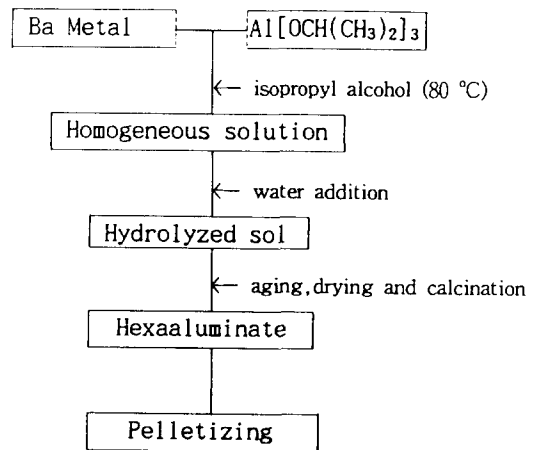


Fig. 2. Procedure for Preparation of barium hexaaluminate from alkoxide.

Table 1
Experimental conditions

Sample	Silvent	R(H ₂ O/MOR) ^{a)}	R' (ROH/MOR) ^{b)}	Temp.(°C)	Time(hr)
S1	i- propanol	1.0	9	30	12
S2	i- propanol	1.0	9	50	12
S3	i- propanol	1.0	9	80	12
S4	i- propanol	1.0	13	80	12
S5	i- propanol	1.0	20	80	12
S6	i- propanol	1.0	26	80	12
S7	i- propanol	1.0	39	80	12
S8	methanol	1.0	20	80	12
S9	ethanol	1.0	20	80	12
S10	i- propanol	0.5	20	80	12
S11	i- propanol	5.0	20	80	12
S12	i- propanol	10.0	20	80	12
S13	i- propanol	1.0	9	80	1
S14	i- propanol	1.0	9	80	5
S15	i- propanol	1.0	9	80	15

a) The ratio of added water to alkoxide

b) The ration of added alcohol to alkoxide.

3. 결과 및 고찰

3.1. 헥사알루미늄에이트 소성체의 물성

3.1.1. X선 회절분석

앞서 언급한 실험조건에서 합성한 barium hexaaluminate 전구체를 1000°C, 1200°C, 1300°C, 1500°C의 고온에서 5시간 소성시킨 시료의 XRD patterns를 Fig. 3에 나타냈다. 회절선이 소성온도 1000°C에서는 보이지 않았으나, 1200°C 이상에서 나타나기 시작하였다. 결과에서 보듯이 회절선 피크는 모두 barium hexaaluminate만이 나타났다. 특히 소성온도 1200°C 이상에서 나타난 회절선은

sharp하고 intense하며, 모든 온도에서 barium aluminate(BaO·Al₂O₃) 상은 보이지 않았다. 또한 소성온도가 증가할수록 intensity가 증가하는 경향을 보이고 있다.

3.1.2. 비표면적 측정

소성온도에 따른 비표면적 변화를 조사하기 위해서 S6의 합성조건에서 만든 시료를 1000 ~ 1500°C에서 소성하여 측정된 비표면적을 Fig. 4에 나타냈다. 결과에서 보듯이 소성온도 1000°C에서 알루미나와 barium hexaaluminate의 비표면적은 유사하게 나타났으나 1000°C 이상으로 증가시킴에 따라 알루미나의 비표면적이 10 m²/g로 높은 표면

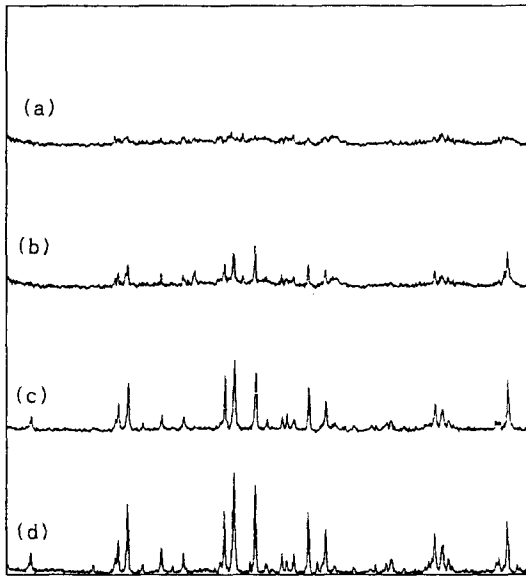


Fig. 3. XRD patterns of barium hexaaluminate after calcination at various temperature. (a) 1000°C, (b) 1200°C, (c) 1300°C and (d) 1500°C.

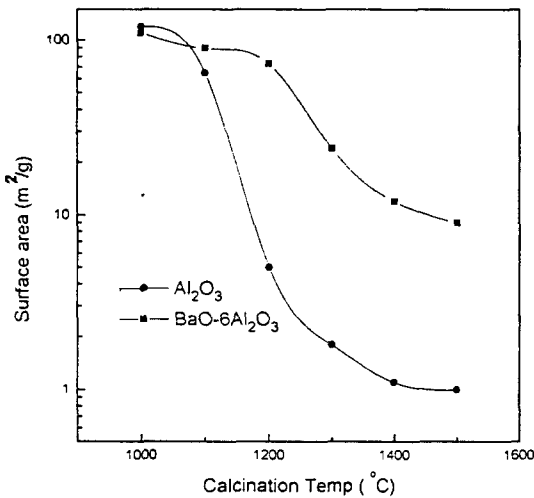


Fig. 4. Effect of calcination temperature on specific surface area of barium hexaaluminate.

적을 유지하였다. 이러한 현상은 반응물에 barium 첨가로 인해 안정한 hexagonal 구조를 지닌 barium hexaaluminate(BaO·6Al₂O₃)가 형성되었기 때문인 것으로 보여진다.

3.1.3. 입자크기 분포측정

앞서 언급한 실험조건으로 합성한 시료의 소성전후의 입자크기 분포를 측정하여 Fig. 5에 나타냈다. 시료 소성전의 평균 입자크기는 약 539 nm을 지닌 반면 소성후에는 평균 입자크기는 약 541 nm로 비슷한 입자크기를 지녔다.

3.1.4. TPD 측정

일반적으로 촉매 연소반응은 Redox (Reduction-Oxidation) 기구로 진행된다고 알려졌다. Redox 기구는 연료에 의해 촉매중 산소탈착으로 인한 환원반응과 기상산소에 의한 촉매 산화반응으로 이루어진다. 따라서 제조한 귀금속 촉매들의 산소 탈착량을 측정하여 연료에 의한 촉매의 환원반응 특성을

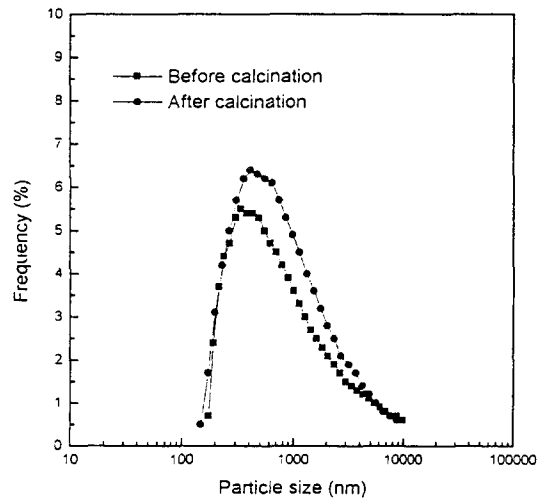


Fig. 5. Particle size distributions of barium hexaaluminate.

알아 보기 위해 O₂ TDP를 분석하여 Fig. 6에 나타냈다. 결과에서 보듯이 주피크가 없이 온도에 따라 거의 일정한 크기로 나타났다. 따라서 산소의 탈착양이 적은 것으로 보아 촉매의 특성이 거의 없는 것으로 보여진다.

3.2. 합성조건에 따른 물성치 변화

3.2.1. 가수분해 반응시간 및 온도의 영향

알루미늄 알콕사이드는 다른 금속 알콕사

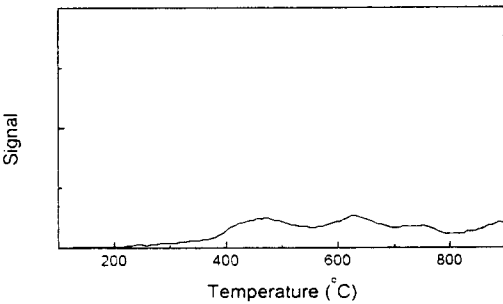


Fig. 6. TPD profile of oxygen from barium hexaaluminate.

이드와는 달리 가수분해 반응속도가 상당히 빠르고 심한 발열반응으로 알려졌으므로 반응시간의 영향을 알아보기 위해서 30°C의 실험조건에서 합성하여 10분 간격으로 1시간 시료를 채취하고, 시료의 평균 입자크기를 측정하여 Fig. 7에 나타냈다. 평균 입자크기는 반응시간이 증가하면서 약 500 nm에서 600 nm로 약간 증가하는 경향을 보이고 있으나, 대부분 반응 초기에 입자가 빠르게 생성됨을 알 수 있다.

또한 가수분해 반응온도의 효과를 보기 위하여 30 ~ 80°C의 실험조건으로 변화시키면서 시료를 제조하였다. 앞과 동일한 조건에서 전구체를 처리한 후 시료의 비표면적과 평균 입자크기를 측정하여 각각 Fig. 8에 나타냈다. 반응온도가 증가하면서 평균 입자크기는 약간 커지나 비표면적에는 거의 영향을 주지 못하는 것으로 나타났다. 이런 결과는 옥탄올에서 알루미늄을 합성한 吉田[12]의 결과와도 일치하는 경향을 보이고 있다. 따라서 실험온도의 범위에서는 반응물 합성에 거의 영향을 주지 못하는 것으로 보여진다.

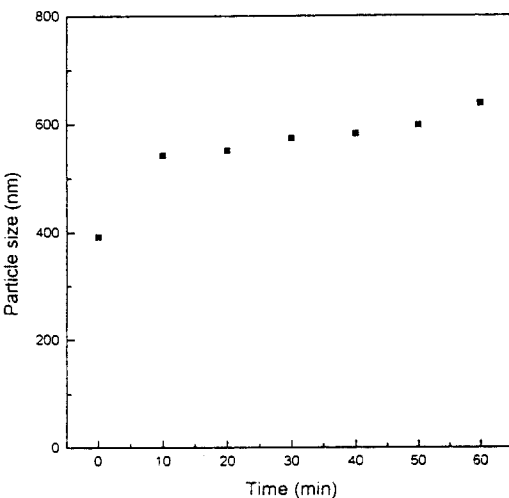


Fig. 7. Effect of reaction time on particle size.

3.2.2. 알코올양의 효과

가수분해 반응시 사용되는 알코올 양이 barium hexaaluminate 물성에 미치는 영향을 알아보기 위해서 복합 알콕사이드의 양 1.0 mol에 대해 알코올의 양을 9 ~ 39 mol로 실험조건을 변화시키면서 영향을 알아보았다.

앞과 동일한 조건에서 전구체를 처리한 후 시료의 비표면적과 평균 입자크기를 측정하여 각각 Fig. 9에 나타냈다. 그림에서 보듯이 알코올의 사용량이 증가함에 따라 barium hexaaluminate의 비표면적은 증가하다가 R' 값이 20 ~ 26 mol에서 최대값을 나타내고 점점 감소하는 반면 입자크기는 알코올 사용량

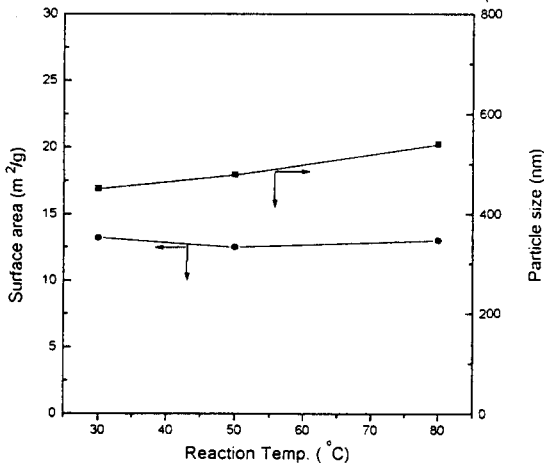


Fig. 8. Effect of reaction temperature on specific surface area and particle size.

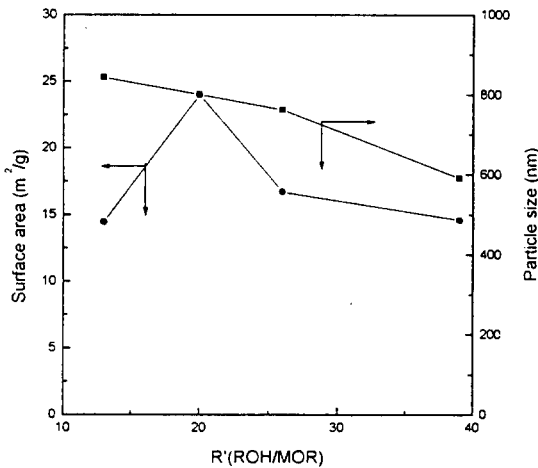


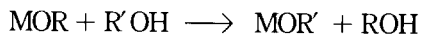
Fig. 9. Effect of alcohol content on specific surface area and particle size.

이 증가하면서 점점 작아지는 경향을 보이고 있다. 일반적으로 반응 생성물인 수산화산화물의 농도가 과포화 상태일 때 핵생성이 일어나서 핵성장이 시작된다고 알려졌다. 따라서 보통 반응물인 알록사이드의 농도가 높을 경우 가수분해 반응속도가 커서 핵생성이 빨라지고 이들의 성장속도가 커서 핵생성량은

한정된 상태에서 입자의 크기만 커진다. 반면 알록사이드의 농도가 낮아질 때, 즉 사용한 알코올의 양이 많을 경우 상대적으로 핵생성량은 많아지므로 핵의 성장은 제한을 받아 입자크기가 작아져서 작은 입자들이 가교하여 망상구조를 이루어 큰 입자들의 가교시보다 비표면적이 커진다. 그러나 알록사이드 농도가 지나치게 낮아질 때는 입자가 다분산 상태로 성장하므로 비표면적은 감소할 것으로 사료된다.

3.2.3. 용매의 효과

가수분해 반응시 알코올 종류로 인한 barium hexaaluminate 물성에 미치는 영향을 조사하기 위한 실험으로서 복합 알록사이드의 양을 1.0 mol에 대해 알코올을 isopropanol, methanol 그리고 ethanol을 20 mol 사용한 실험조건으로 합성하였다. 앞과 동일한 조건 하에서 건조와 소성시킨 후 전구체 시료의 비표면적과 입자크기를 측정하여 Table 2에 나타냈다. 그림에서 보는 바와 같이 알코올 변화에 기인하여 시료의 비표면적과 입자크기가 다르게 형성됨을 알 수 있다. 흔히 aluminum isopropoxide에 다른 알킬그룹을 갖는 알코올을 사용했을 때에 일어나는 에스테르 교환반응은 친핵성 치환반응에 의하여 일어난다[13].



이 반응은 입체효과(steric effect)에 영향을 받는다고 알려져 있는데, 본 실험의 결과에서도 알 수 있듯이 barium hexaaluminate의 평균 입자크기는 isopropanol, ethanol, methanol 순으로 컸으며, 비표면적은 methanol, ethanol, isopropanol 순으로 나타났다. Bowen은 SiO₂ 제조에서 가수분해 반응속도

Table 2

Effect of alcohol on specific surface area and particle size

Alcohol	Particle size (nm)	Surface area (m ² /g)
Iso-propanol	761.8	16.7
Ethanol	385.3	7.3
Methanol	250.0	7.8

는 탄소수가 증가할수록 낮어진다고 보고하였으며, 또한 알코올의 carbon chain length가 길수록 단분산 입자를 얻기 힘들고 butanol에서 carbon branch가 증가할수록 응집체의 양도 증가한다고 보고하였다[14,15]. 따라서 알코올을 메탄올로 사용하였을 때 -OC₃H₇과 -OCH₃에 대한 가수분해 반응속도가 -OC₃H₇에 비해 -OCH₃기 때문에 용액내의 반응이 균질화(homogeneity)가 이루어지지 못한 상태에서 반응되므로 비표면적이 작게 나타난 것으로 보여지므로 가수분해 반응과 축중합 반응이 입체효과에 영향을 받고 있음을 알 수 있다.

3.2.4. 물의 효과

가수분해 반응에서 사용되는 물의 양이 barium hexaaluminate 물성에 미치는 영향을 알아 보기 위해서 물의 농도를 mol비로 ($R = H_2O/MOR$) 0.5 ~ 10의 실험조건으로 합성해서 얻은 전구체를 앞과 동일한 조건하에서 건조와 소성시킨 후 측정된 barium hexaaluminate의 비표면적과 입자크기를 Fig. 10에 나타냈다. 그림에서 보듯이 물의 양이 증가하면서 비표면적과 평균 입자크기가 증가하다 R 값이 1.0 값에서 최대값을 나타내고 점점 감소하는 경향을 보이고 있다.

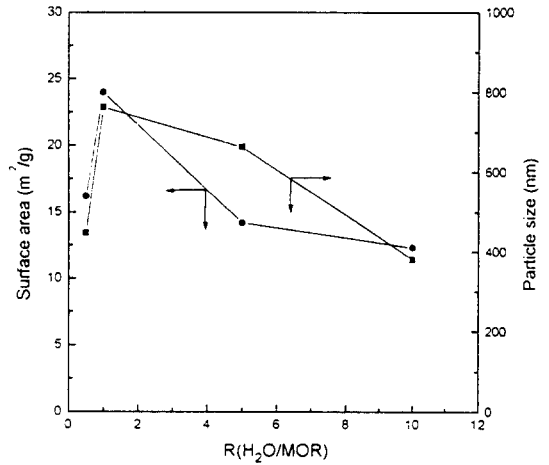


Fig. 10. Effect of water content on specific surface area and particle size.

이는 물의 농도가 증가함에 따라 가수분해 후 혼합용액이 균질해지기 이전에 혼합용액내 국부적인 부분에서 핵생성에 충분한 농도의 물의 양이 존재하게 되어 핵이 생성, 성장하는 부분이 존재하게 되어서 다분상으로 나타나며, 물의 양이 지나치게 많게 되면 짧은 시간에 좁은 범위 내에서 지나치게 많은 핵이 생성하여 이들이 응집하는 양상을 나타내기 때문이다. 0.5 mol 이하의 농도에서는 유도기간이 적정시간보다 길게 되어 핵생성이 동시에 일어나지 않고 어떤 시간대를 가지게 되어 다분산되는 양상을 나타낸다.

3.2.5. 숙성시간의 효과

가수분해 반응후 숙성시간이 barium hexaaluminate 물성에 미치는 영향을 조사하기 위해서 1 ~ 15 시간의 숙성시간을 변화시키는 실험조건에서 측정된 평균 입자크기와 비표면적의 결과를 Fig. 11에 각각 나타냈다. 결과에서 보듯이 숙성시간이 증가하면서 비표면적의 값은 증가하다가 12시간 이상에서는 효과가 없는 것으로 보여진다. 평균

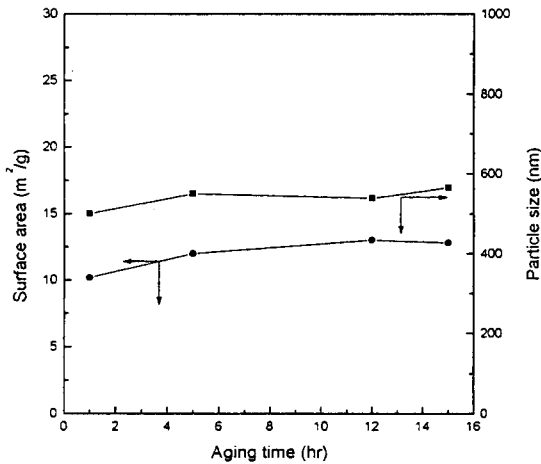


Fig. 11. Effect of aging time on specific surface area and particle size.

입자크기에는 거의 영향이 없는 것으로 나타났다. 이런 결과는 Arai[16,17]의 실험 결과와 일치되는 경향을 보이고 있는데, 이는 시료의 powder가 일정한 온도 하에서 구조를 형성시키기 위해서는 80°C에서 12시간의 숙성시간이 소요되는 것으로 사료된다.

4. 결 론

알루미나를 출발물질로 하여 barium hexaaluminate를 합성하고 이를 sol-gel법으로 가수분해하여 barium hexaaluminate를 제조하였으며, 합성조건에 따른 barium hexaaluminate의 물성변화를 실험 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 복합 알콕사이드 전구체의 입자크기는 반응시간에 따라 약간 증가하나 반응초기에 거의 형성됨을 알 수 있고, 가수분해 반응온도는 barium hexaaluminate의 평균 입자크기 및 비표면적에 거의 영향을 주지 못함을 알 수 있다.

2) 복합 알콕사이드 합성시 용매 및 원료로 사용되는 알코올 양을 증가시킴에 따라 barium hexaaluminate의 평균 입자크기는 점점 감소하고 비표면적은 점점 증가하다 R' 값이 20 부근에서 최고점이 24 m²/g이다.

3) Barium hexaaluminate의 평균 입자크기는 isopropanol, ethanol, methanol로 부터 합성한 것이 크며, 비표면적은 역 순이었다.

4) 가수분해 반응시 사용한 물의 양을 증가시켜도 전체적인 입자크기에는 큰 차이가 없었으며, 비표면적은 증가하다가 감소하는 경향을 보이고 R 값이 1.0에서 최대치 약 24 m²/g를 나타냈다.

5) 가수분해 반응 후 숙성시간에 따른 비표면적은 시간증가에 따라 증가하다 12시간 이상에서는 일정하고 1시간에 비해 최적조건이 12시간에서 1.5배인 18.5 m²/g를 유지한다.

참 고 문 헌

- [1] L.D. Pfefferle and W.C. Pfefferle, Catalysis Review 29 (1987) 219.
- [2] S.H. Oh, P.J. Mitchell and R.M. Siewert, J. Catal. 287 (1991) 132.
- [3] P. Burtin, App. Catal. 34 (1987) 225.
- [4] P. Burtin, App. Catal. 34 (1987) 239.
- [5] A. Kato, H. Yamashita and S. Matsuda, Studies in Surf. Sci. Catal. 44 (1988) 25.
- [6] R.J.H. Voorhoeve, Advanced Materials in Catalysis, J.J. Burton and R.L. Garten, Eds., 129, (Academic Press, New York, 1977).
- [7] H.M. Zhang, Y. Shimizu, Y. Teraoka,

- N. Miura and N. Yamazoe, *J. Catalysis* 121 (1990) 432.
- [8] L.L Hench and J.K. West, *Chem. Rev.* 90 (1990) 33.
- [9] M. Machida, K. Eguchi and H. Arai, *Chem. Lett.* 151 (1987).
- [10] M. Machida, K. Eguchi and H. Aral, *J. Catal.* 120 (1987) 377.
- [11] 山下, 加藤, 松田, *日本化学會誌* 1169 (1986).
- [12] 小形, 柳川, 吉田, *日本 ヒラミ-ク 學會誌*, 101 (1993) 315.
- [13] C.J. Brinker, *J. Non-Crystalline Solids* 100 (1988) 31.
- [14] N.J. Jubb and H.K. Bowen, *J. Mat. Sci.* 22 (1987) 1963.
- [15] K. Shinozaki, N. Mizutani and S.K. Lee, *J. Ceramic Soc., Japan* 100 (1989) 1140.