

솔-젤/Oil-Drop법을 이용한 이중 다공성 γ -알루미나 그래놀의 제조

최준서 · 김진수[†] · 이태규*

경희대학교 환경·응용화학대학, *연세대학교 화학공학과
(2007년 1월 10일 접수, 2007년 2월 9일 채택)

Synthesis of Bimodally Porous γ -Alumina Granules by Sol-Gel/Oil-Drop Method

Junseo Choi, Jinsoo Kim[†], and Tai-Gye Lee*

College of Environment and Applied Chemistry, Kyunghee University, Gyeonggi-do 449-701, Korea

*Department of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received January 10, 2007; accepted February 9, 2007)

메조기공(2~50 nm)과 매크로기공(>50 nm)의 이중 기공구조를 갖는 γ -알루미나 그래놀을 솔-젤법과 oil-drop법을 이용하여 제조하였다. 메조기공은 알루미나 결정입자간의 공간에서 생성되며, 매크로기공은 합성시 구형의 polystyrene(PS) 입자를 물리적 템플레이트로 혼합한 후 열처리 과정을 거쳐 PS 입자를 연소시킴으로 생성되었다. 제조된 γ -알루미나 그래놀은 평균 직경이 2 mm였으며, 화학적 물리적 특성은 FE-SEM, XRD, FT-IR, N₂ porosimetry, 만능시험기 등을 이용하여 살펴보았다.

Bimodally porous γ -alumina granules, including mesopores (2~50 nm) and macropores (>50 nm), were prepared by sol-gel and oil-drop method. Mesopores are made from the voids among the alumina crystallites, while macropores are from the space of the decomposed PS particles used as physical templates during the granulation process. The product γ -alumina granules with the average diameter of 2 mm were characterized by FE-SEM, XRD, FT-IR, N₂ porosimetry, and universal mechanical testing system.

Keywords: sol-gel, mesopore, macropore, granulation, oil-drop

1. 서 론

나노입자는 같은 화학적 조성을 갖는 벌크 재료와 비교하여 독특한 전기적, 자기적, 광학적, 기계적 성질들을 나타내기 때문에 전자재료, 센서, 흡착제, 크로마토그래피의 충전제, 촉매 담체 등의 광범위한 분야에서 응용되고 있다[1]. 나노입자를 제조하는 방법은 크게 기상법과 액상법으로 나뉜다. 기상법은 flame synthesis, spray pyrolysis 등에 의해 제조되는데, 고온에서 제조되기 때문에 결정성이 높은 재료를 제조할 수 있다[2]. 반면 액상법은 공침법, 솔-젤법, 수열합성법 등에 의하여 비교적 낮은 온도에서 제조되어 결정성은 적으나, 조성의 조절이 용이하고, 제조된 입자의 특성을 세밀하게 제어할 수 있다는 장점이 있다[3]. 현재, 많은 연구가 진행된 재료로는 알루미나, 지르코니아, 티타니아 등이 있다. 이중 특히 알루미나는 화학 산업에서 혼합물의 분리 및 정제, 유용성분의 회수, 불순물이나 오염물질의 제거, 촉매 반응 등을 위하여 흡착제 또는 촉매 담체로 사용되는 대표적인 물질이다. 흡착제와 촉매의 성능은 입자크기, 형상, 기공구조, 기계적 강도 등에 크게 영향을 받는다. 주로 산업에서 이용되는 흡착제와 촉매의 형상은 실린더 또는 펠렛 모양이 주종을 이루고 있으나, 이동층이나 유동층에 사용하기 위해서는 2~5 mm 크기의 구형재료가 이상적이다.

구형의 나노구조 알루미나를 제조하는 방법으로는 tumble growth, tableting 그리고 extrusion 방법이 있다[4]. 그러나 이렇게 제조된 그래놀은 기계적 강도가 나쁘고 마찰저항이 클 뿐 아니라 기공 조절도 용이하지 않다. 최근 Lin 등[5,6]은 Yoldas process[7]와 oil-drop 법을 결합하여 나노구조 알루미나 그래놀을 제조하였다. 제조된 그래놀은 5~10 mm 정도의 균일한 메조기공 크기를 보이며, 상용 알루미나 그래놀과 비교하여 한차원 향상된 기계적 강도와 마찰 저항을 나타내었다.

본 연구에서는 Lin 등이 발표한 알루미나 그래놀 제조법에 구형의 polystyrene (PS) 입자(직경 220 nm)를 첨가하여 그래놀을 제조한 후, 하소과정을 통하여 PS 입자를 완전 연소시켜 제거함으로써 메조기공과 매크로 기공의 이중 기공 크기 분포를 갖는 알루미나 그래놀을 제조하고자 한다. 알루미나 결정사이에서 생성된 메조기공(2~50 nm)은 높은 비표면적을 제공하는 반면, PS 입자를 이용해 생성되는 매크로 기공(> 50 nm)은 흡착과 촉매 반응 등에서 확산저항을 감소시켜 반응물의 이동을 손쉽게 하고 반응의 진행에 따라 기공의 막힘을 최소화하여 향상된 성능을 보일 것으로 기대된다. 본 연구에서는 PS의 조성에 따른 이중 다공성 알루미나 그래놀을 제조하고 그의 특성을 분석해 보았다.

[†] 주 저자 (e-mail: jkim21@khu.ac.kr)

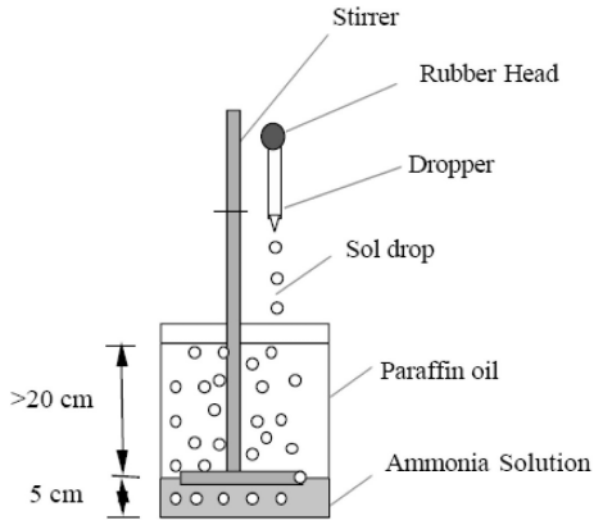


Figure 1. Schematic of oil-drop granulation method.

2. 실험

2 M boehmite sol과 직경이 220 nm인 구형 PS 입자를 원하는 질량 비로 혼합하여 분산시킨 후 oil-drop 법에 의해 그래놀로 제조하였다. 먼저 2 M의 안정한 boehmite sol은 aluminum isopropoxide (AIP, $(C_3H_7O)_3Al$, 98%, Aldrich)를 가수분해와 축합반응을 이용해 제조하였다. AIP를 80~85 °C의 증류수에 넣고 가수분해 시킨 후 1 h 동안 교반한다. 얻어진 AlOOH 슬러리를 1 M 질산과 $[HNO_3]/[AlOOH]=0.07$ 의 물비로 혼합하여 해교시키고 30 min 정도 더 교반한 후 95~100 °C에서 12 h 동안 리플렉스(reflux) 시킨다. 그런 후 남아있는 알코올을 제거하기 위해 85~95 °C에서 2 h 동안 더 교반한다[8,9]. 얻어진 2 M boehmite sol과 PS 입자를 원하는 질량비로 혼합한 뒤 초음파 균질기(ultrasonic homogenizers, 500 W, Cole-Parmer)를 이용해 30 min 동안 분산시키고 교반시킨다. 교반된 혼합 용액에 1 M 질산을 첨가한 후 70 °C에서 마그네틱바가 움직이지 않을 때까지 가열 교반한다.

젤화가 진행된 술을 직경이 5 mm인 dropper를 이용해 파라핀 오일(paraffin oil, Yakuri Pure Chemicals Co., Ltd.)과 암모니아수(10 wt% ammonia solution)층으로 이루어진 실린더에 한방울씩 떨어트린다(Figure 1). 떨어진 wet-gel은 암모니아수에서 1 h 정도 방치한 후 체를 이용해 걸러내고 알코올과 증류수를 이용해 수회 세척한다. 이렇게 얻어진 구형의 wet-gel은 40 °C에서 48 h 동안 건조시키고 450, 600 °C에서 3 h 동안 열처리시킨다.

알루미나 그래놀의 미세구조는 FE-SEM (Leo Supra 55, Carl Zeiss)을 이용해 관찰하였고, 결정상은 XRD (D5000, Siemens)와 FT-IR (System 2000, Perkin Elmer), 비표면적, 기공크기 분포 등은 액체질소 온도(77 K)에서 질소 흡탈착을 이용하는 표면분석기(ASAP2020, Micromeritics)를 통해 알아보았다. 알루미나 그래놀의 기계적 강도는 만능재료시험기(universal electromechanical testing systems 5800 series, Instron)를 이용하였다. 기계적 강도는 한 개의 그래놀에 만능재료 시험기로 일정한 힘을 가해주어 그래놀에 깨지는 순간의 힘을 측정하였다. 그래놀의 기계적 강도는 최소 15회 이상 반복 측정했으며 결과 값은 평균과 표준편차를 이용해 분석하였다.

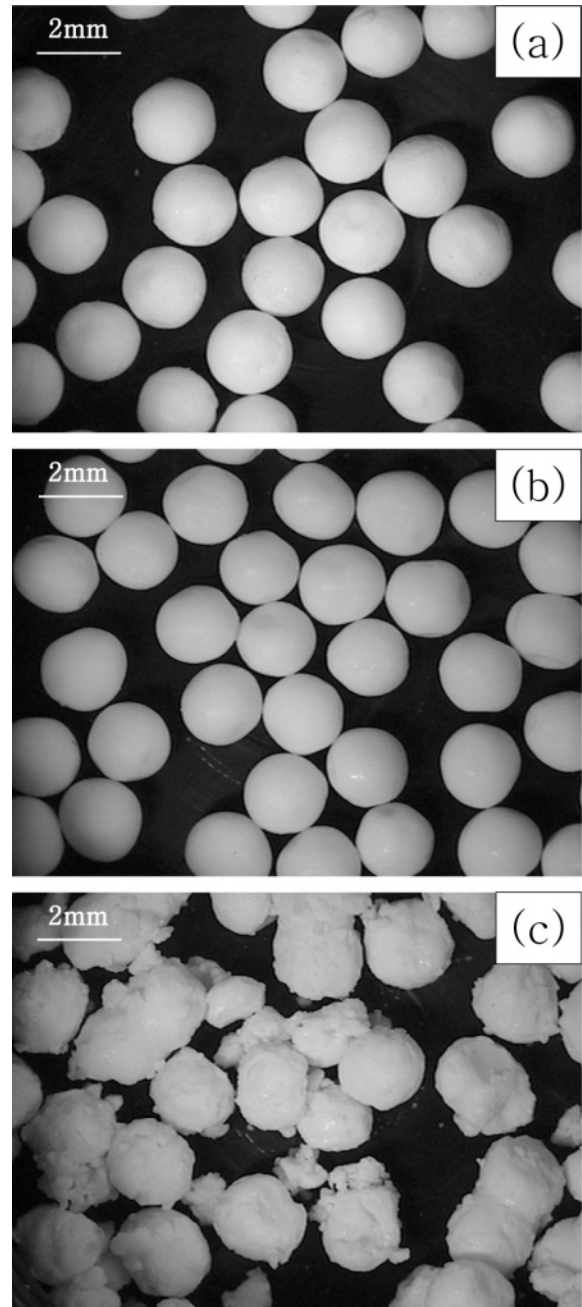


Figure 2. Optical photographs of alumina granules prepared with various PS concentrations: (a) 10 wt%, (b) 30 wt%, and (c) 50 wt%.

3. 결과 및 고찰

Figure 2는 다양한 조성의 PS를 함유한 boehmite sol을 oil-drop 법에 의해 구형 그래놀로 성형한 후 건조한 형상이다. Oil-drop 법은 70 °C에서 가수분해와 축합반응에 의해 젤화가 진행된 pseudo sol을 dropper를 이용하여 액적의 형태로 낙하시켜 가열된 파라핀 오일 층을 통과시키면서 표면장력에 의해 구형의 그래놀로 제조하는 방법이다. 최종 그래놀의 크기는 dropper에 의해 떨어지는 액적의 크기를 이용하여 조절이 가능하다. 본 실험에서 사용된 dropper를 이용하여 제조한 boehmite wet-gel은 직경이 5 mm인데, 40 °C에서 건조하는 과정

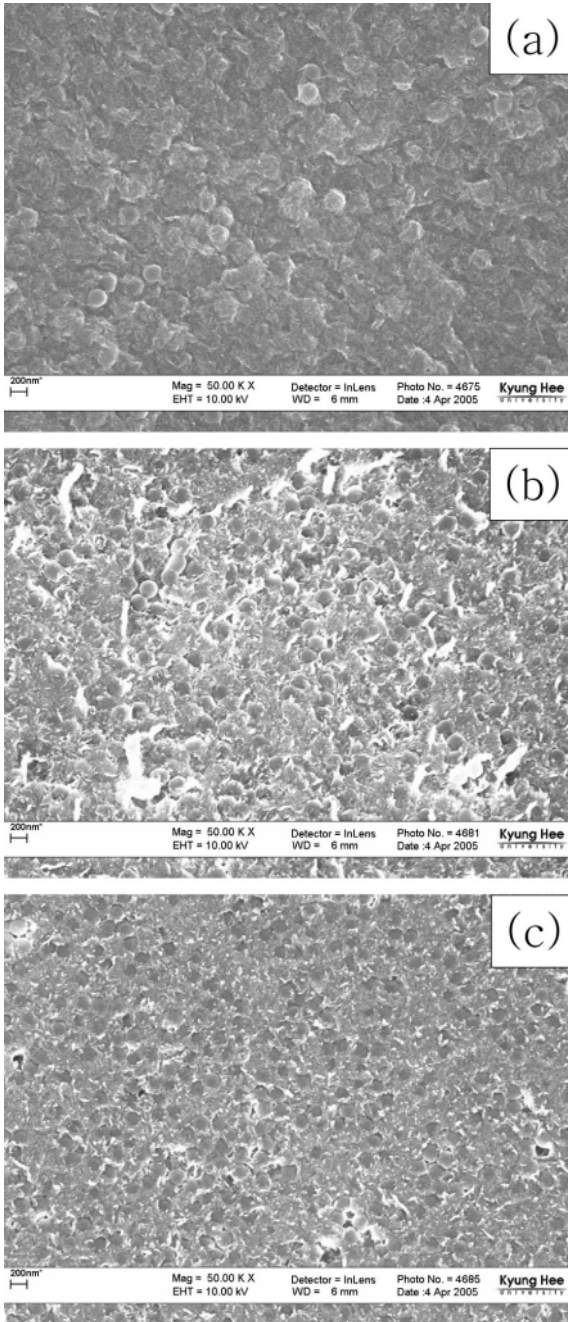


Figure 3. FE-SEM photographs of as-prepared alumina granules with various PS concentrations: (a) 10 wt%, (b) 30 wt%, and (c) 50 wt%.

과 450 °C 및 600 °C에서 열처리 하는 과정에서 젤상에 포함된 수분의 제거로 크기가 감소했다. Figure 2(a)와 (b)에서 보듯이 PS의 농도가 30 wt% 이하인 경우는 건조된 그래놀은 평균적으로 2 mm 정도의 크기를 가지고 있는 구형인 반면, PS의 농도가 50 wt%인 경우는 Figure 2(c)와 같이 구형에서 많이 벗어남을 볼 수 있다. PS의 농도가 낮은 경우는 액적 중 축합반응에 의한 젤 network을 형성하는 boehmite sol의 분율이 충분하여 구형의 그래놀을 형성한다. 반면, PS의 농도가 높은 경우는 액적중 젤 network이 충분치 않아 그래놀의 형상이 다소 불규칙하게 됨을 볼 수 있다.

Figure 3과 4는 40 °C에서 건조된 그래놀과 450 °C에서 하소된 그래

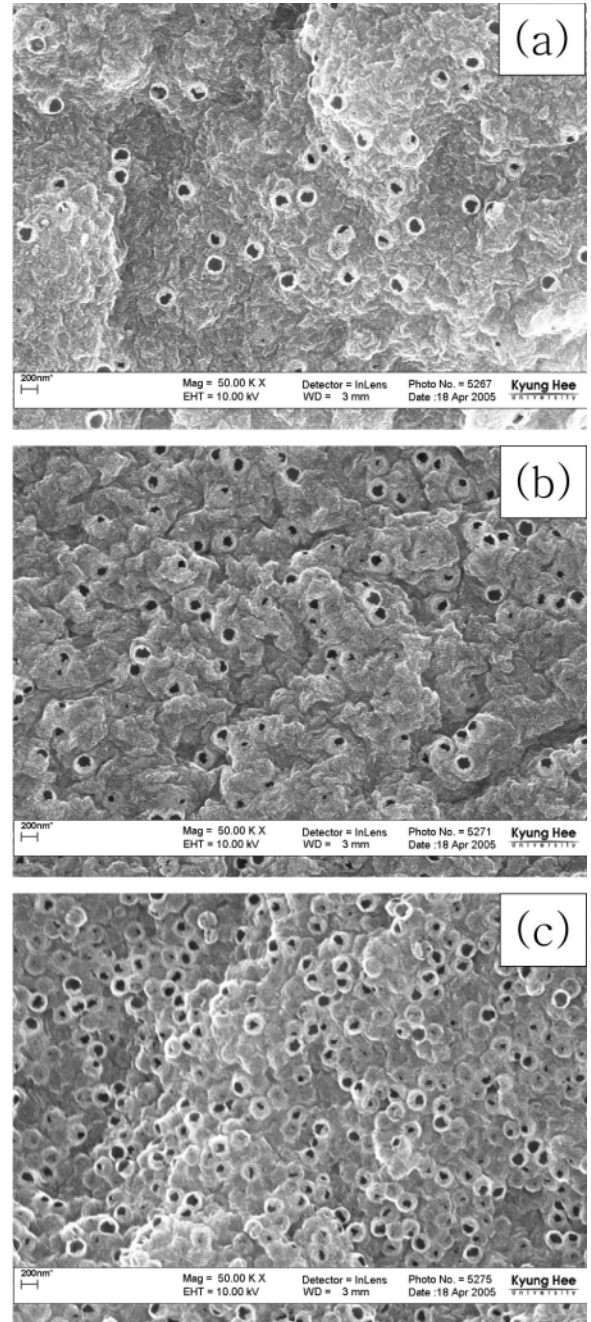


Figure 4. FE-SEM photographs of the alumina granules with various PS concentrations after calcination at 450 °C for 3 h: (a) 10 wt%, (b) 30 wt%, and (c) 50 wt%.

놀의 표면을 PS의 농도에 따라 나타낸 FE-SEM 사진이다. 건조후 크게 분산되어 있는 구형의 PS 입자는 450 °C에서 열처리하는 경우 완전히 연소되어 일정한 크기의 매크로기공을 형성하고 있음을 볼 수 있다. 또한 PS의 농도가 증가함에 따라 매크로기공의 수도 증가함을 볼 수 있다. 즉, boehmite sol에 포함시키는 PS 입자의 크기와 조성을 조절하면 매크로기공의 크기와 기공도(porosity)도 조절이 가능할 것으로 사료된다.

Figure 5는 PS을 30 wt% 포함한 알루미나 그래놀을 40 °C에서 건조한 경우와 450 °C 및 600 °C에서 열처리한 후의 XRD 패턴을 나타

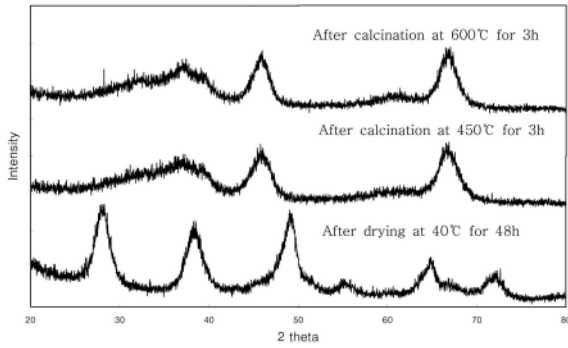


Figure 5. XRD patterns of the alumina granules with 30 wt% PS after calcination at various temperatures.

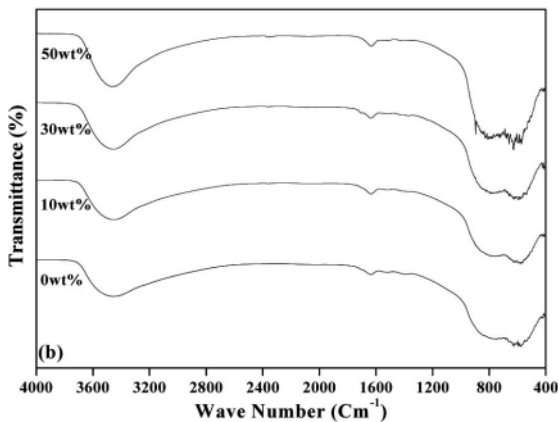
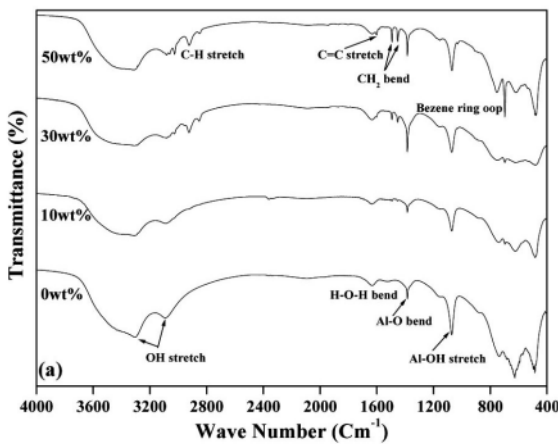


Figure 6. FT-IR spectra of the alumina granules with various PS concentrations: (a) after drying at 40 °C for 48 h, and (b) after calcination at 450 °C for 3 h.

낸다. 40 °C에서 건조시킨 경우 boehmite 상($2\theta=28, 38, 49, 65, 72^\circ$)이 생성된 것을 알 수 있다. 반면, 450 °C 이상에서 열처리한 경우 boehmite 피크들이 사라지며, $2\theta=37, 47, 67^\circ$ 에서 γ -알루미나 상의 피크를 보여 γ -알루미나 상으로 상전이가 일어났음을 알 수 있다. 특히 γ 상의 주 피크 반가폭(FWHM, full width at half maximum)을 이용하면 결정크기를 예측할 수 있는데, 열처리 온도를 450 °C에서 600 °C로 증가시킴에 따라 반가폭이 감소하는 경향을 보이는데 이것은 열처리 온도 증가에 따라 결정크기가 성장하기 때문이다.

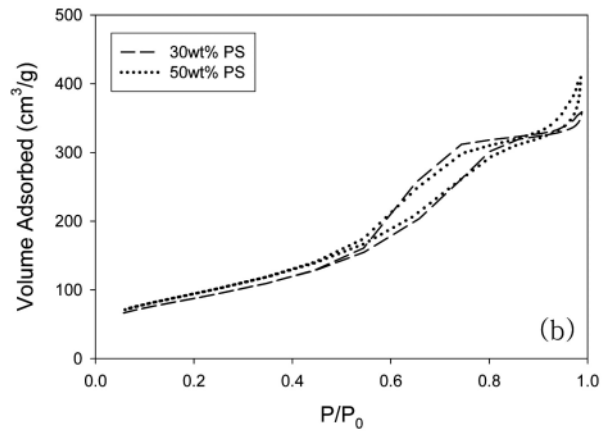
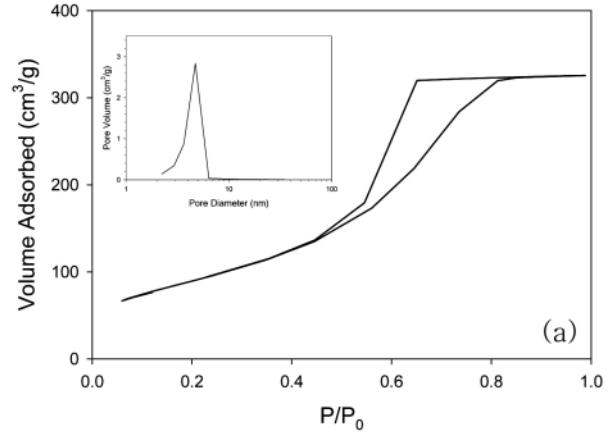


Figure 7. (a) Isotherm of the pure alumina granules after calcination at 450 °C for 3 h. Insert is the pore size distribution, and (b) Isotherms of alumina granules with 30 wt% PS and 50 wt% PS after calcination at 450 °C for 3 h.

열처리 온도에 따른 상전이는 FT-IR 결과를 이용하여서도 확인할 수 있다. Figure 6은 40 °C에서 건조한 경우와 450 °C에서 열처리한 경우의 그래놀의 FT-IR 분석결과를 나타낸다. 열처리 전 PS이 포함된 알루미나 그래놀은 PS과 boehmite 상의 피크를 함께 가지고 있으나, 열처리 후에는 PS의 피크는 사라지고 γ -알루미나상의 피크만 가지고 있음을 알 수 있다. Figure 6(a)에서 PS의 피크는 2920 cm^{-1} 에서 C-H 기의 신축진동, 1590 cm^{-1} 에서 C=C기의 신축진동, 1496, 1447 cm^{-1} 에서 CH_2 굽힘, 698 cm^{-1} 에서 벤젠고리의 흡수대를 나타낸다[10]. 반면, boehmite상은 3000~3800 cm^{-1} 범위에서 비교적 넓은 흡수대를 가지는데 이것은 OH기의 신축진동을 나타낸다. 그리고 3308, 3090 cm^{-1} 에서 OH기의 신축진동에 의한 흡수 피크가 나타나며, 1637 cm^{-1} 은 H-O-H 굽힘모드, 1385 cm^{-1} 은 Al-O 신축진동, 1070 cm^{-1} 와 770 cm^{-1} 부근에서의 흡수 피크는 Al-OH 굽힘진동에 의한 것으로 사료된다. 또한, 624 cm^{-1} 에서의 넓은 흡수대는 Al-O 신축진동 때문이다[11]. Figure 6(b)에서 450 °C에서 열처리된 알루미나 그래놀의 경우는 boehmite 결정 내의 Al-OH의 굽힘진동에 의한 1070 cm^{-1} 와 770 cm^{-1} 의 흡수대 피크가 사라짐을 알 수 있는데 이것은 Figure 5의 XRD 분석에서 확인할 수 있듯이 boehmite 상이 사라지고 γ -알루미나 상이 생성되었기 때문이다.

Figure 7(a)는 순수한 알루미나 그래놀을 450 °C에서 3 h 동안 열처리한 후의 등온선 그래프를 나타낸다. 순수한 알루미나 그래놀의 등

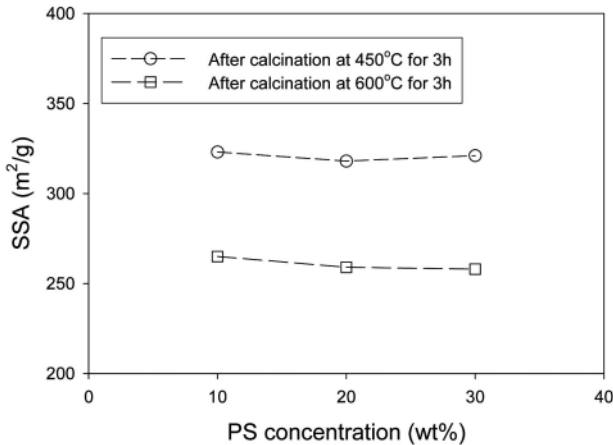


Figure 8. Specific surface areas of the alumina granules with various PS concentrations after calcination at 450 °C and 600 °C for 3 h.

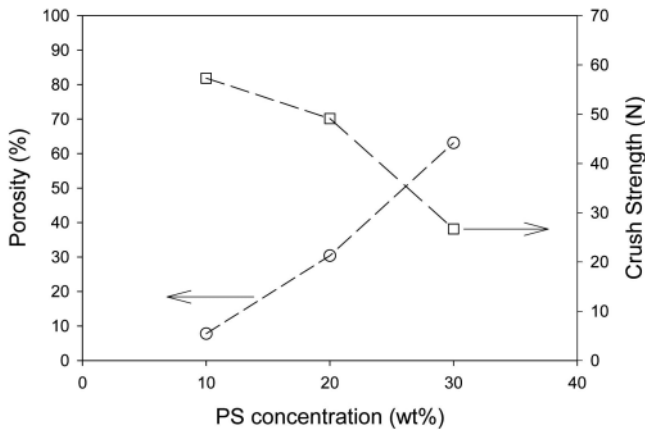


Figure 9. Porosity and crush strength of the alumina granules after calcination at 600 °C for 3 h as a function of PS concentration.

온선은 BDDT 분류법[12]에 의하면 전형적인 type IV에 해당함을 알 수 있다. 또한 이 등온선의 hysteresis 곡선은 de Bore[13]가 제안한 hysteresis 곡선 중 type A와 유사한 형태를 가지므로, 기공은 ‘병목 (bottle-neck)’ 형태인 것으로 추정되며 작은 그림에 나타난 것과 같이 단일(monomodal) 기공 크기 분포를 가짐을 알 수 있다. 기공의 크기는 2 nm에서 6 nm 정도의 메조기공임을 확인할 수 있다.

Figure 7(b)는 PS를 포함하여 제조한 알루미나 그래놀의 등온선을 나타낸다. 순수한 알루미나 그래놀의 경우와는 달리 두 개의 hysteresis loop이 형성된 것을 확인할 수 있는데 이것은 이중(bimodal) 기공 크기 분포를 가지고 있기 때문이다. 즉, 상대압력이 낮은 0.5~0.8의 범위에서는 순수한 알루미나 그래놀과 같이 γ -알루미나 결정입자 사이에 존재하는 공간을 의한 메조기공 크기의 분포가 존재하고, 상대압력이 높은 범위에서의 hysteresis loop은 Figure 4에서 살펴본 것과 같이 PS에 의해 생성된 매크로기공 때문으로 사료된다.

Figure 8은 다양한 PS 농도를 포함한 그래놀을 450 °C와 600 °C에서 3 h 열처리 한 후의 비표면적을 나타낸다. 450 °C에서 3 h 동안 열처리된 그래놀은 PS 농도에 상관없이 320 m²/g 정도의 비표면적을 나타내고, 600 °C에서 3 h 동안 열처리된 그래놀은 260 m²/g 정도의 비표면적을 나타낸다. 즉, 그래놀의 비표면적은 열처리 온도에 주로 영향을 받으며, PS의 농도에 대한 영향은 거의 없는 것을 볼 수 있다.

메조기공과 매크로기공을 포함한 그래놀에서 대부분의 표면적은 메조기공에서 나오기 때문이며 열처리 온도에 따라 알루미나 결정입자의 크기가 변화하기 때문에 온도에 더 민감한 것을 알 수 있다.

Figure 9는 다양한 PS 농도를 포함한 그래놀을 600 °C에서 3 h 열처리 한 후의 기공도의 변화와 기계적 강도를 나타낸다. PS의 농도를 10, 30, 50 wt%로 증가시킴에 따라 매크로 기공의 부피가 증가하여 기공도는 각각 8%, 30%, 63%로 급격히 증가함을 볼 수 있다. 알루미나 그래놀의 파괴되는 힘의 크기는 기공도가 증가함에 따라 기계적 강도가 감소하여 급격히 감소함을 보인다. 즉, PS의 농도가 10, 30, 50 wt%로 증가함에 따라 crush strength는 57.3 N, 49.1 N, 26.7 N으로 점점 감소함을 보인다.

4. 결 론

이중 다공성을 가진 구형의 γ -알루미나 그래놀은 솔-젤법과 Oil-Drop법을 이용하여 제조되었다. 일반 솔-젤법을 이용하여 제조한 그래놀은 메조기공만을 보였으나, 220 nm 크기의 PS 입자를 템플레이트로 사용하여 제조된 그래놀은 이중 기공 구조를 보였다. PS를 첨가하여 제조한 그래놀을 600 °C에서 열처리한 경우, PS의 조성을 10 wt%에서 50 wt%로 증가시킴에 따라 기공도는 8%에서 63%로 급격히 증가하였으며, 이에 따라 crush strength는 57.3 N에서 26.7 N로 감소하였다. 그러나, 비표면적은 PS 조성에 상관없이 260 m²/g을 유지하였다. 메조기공과 매크로기공의 이중 기공 구조를 갖는 알루미나 그래놀은 메조기공만을 포함한 그래놀과 비교하여 한층 향상된 물질 전달 효과를 보일 것으로 기대된다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구(R01-2006-000-10007-0) 지원으로 수행 되었음.

참 고 문 헌

- H. Gleiter, *Adv. Mater.*, **4**, 474 (1992).
- S. E. Pratsinis, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **24**, 197 (1998).
- C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, New York (1990).
- G. Buelna, Ph. D. Dissertation, University of Cincinnati, Cincinnati, USA (2001).
- Z. M. Wang and Y. S. Lin, *J. Catal.*, **174**, 43 (1998).
- G. Buelna and Y. S. Lin, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **30**, 359 (1999).
- B. E. Yoldas, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **286**, 54 (1975).
- J. Choi, B. Kim, and J. Kim, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **39**, 1000 (2006).
- S.-S. Kim, J. Choi, J. Kim, H. Lee, and H. K. Song, *J. Ind. Eng. Chem.*, **11**, 533 (2005).
- D. Mishra, S. Anand, R. K. Panda, and R. P. Das, *Mater. Lett.*, **42**, 38 (2000).
- J. A. Gadsden, *Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds*, Butterworths, Reading, Mass (1975).
- K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603 (1985).
- J. H. de Boer, *The Structure and Properties of Porous Materials*, Butterworths, Reading, Mass (1975).