

## 실리카에 담지된 초미세 Nb-Fe 혼합산화물의 제조 및 특성분석

김명환, 이석희, 천재기, 우희철  
부경대학교 화학공학과

Preparation and characterization of ultra fine Nb-Fe  
mixed oxides supported on silica

Myung Hwan Kim, Seok Hee Lee, Jae Kee Cheon, Hee Chul Woo  
Department of Chemical Engineering, Pukyong National University

### 서론

니오븀(Nb)은 원소 주기율 표상에서 그 주위 원소들과의 전기 음성도와 이온반경에는 큰 차이가 나지 않지만, 니오븀화합물의 산성적 성질과 담체 및 촉진체로서의 효과면에서는 주위 원소들과 많은 다른 점이 목격되고 있다[1-3]. 반면에 니오븀산화물( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )이나 니오븀 혼합산화물( $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_5$  등)들은 담체나 조촉매로서의 매우 흥미 있는 성질이나 역할을 하는 것으로 알려져 있다[4,5].

본 연구에서 사용한 철(Fe)의 경우에는 산화·환원 기능이 있어 암모니아 합성, 수성가스전환반응 및 탈수소화반응 등에 이미 산업적으로 널리 사용되어지고 있으며, 환원 분위기에 따라 3가, 2가 또는 0가의 각각 다른 산화수를 지닐 수 있다.

이러한 관점에서 본 연구에서는 산성적 성질을 가진 니오븀산화물과 산화·환원적 성질을 지닌 철산화물로 이루어진 Nb-Fe 이성분계 금속산화물을 reverse microemulsion 법을 이용하여 나노입자로 만들어 담체인 실리카( $\text{SiO}_2$ )에 담지하여 제조하고, 제조방법에 따른 이들 혼합산화물의 물리화학적 특성들을 조사하는데 그 목적이 있다.

또한, 제조한 나노입자에 대해 XRD, TEM, EDX, BET, GC 등의 기기분석방법을 적용하여 물성특성을 조사하였으며, 황화수소( $\text{H}_2\text{S}$ )의 선택적 산화반응을 수행하여 나노미터 크기 촉매의 반응특성을 살펴보고 기존의 bulk 한 촉매와 촉매활성을 종합적으로 비교 평가하고자 한다.

### 실험

#### 1) Reverse microemulsion 법에 의한 실리카에 담지된 초미세 Nb-Fe 혼합산화물의 제조

1000ml 비이커에 일정량의 계면활성제와 isooctane 을 넣고 교반시켜 용해시킨다. 다음에 미리 계산한 양의 niobium(V) chloride, iron(III)nitrate nonahydrate 의 혼합 수용액을 서서히 넣고 격렬히 교반하여 안정한 마이크로 에멀전을 만든다. 또 다른 비이커에 위와 같은 방법의 조작을 하여 담체인 실리카를 분산시킨 암모니아 수용액의 안정한 마이크로 에멀전을 만든다. 그 후 이 두 가지의 마이크로 에멀전을 섞어 격렬히 교반하면 niobium, iron 과 암모니아를 함유한 수용액 방울들이 서로충돌, 합체, 분리를 거듭하며

이 과정에서 반응을 일으켜 나노입자들이 생성되어 담체인 실리카에 담지되어 침전하게 된다. 얻어진 침전물을 여과하여 입자들을 회수하고 ethanol, acetone 과 증류수를 이용하여 입자표면에 존재하는 계면활성제와 미 반응물들을 세정한다. 이때 얻어진 입자들을 105°C에서 12시간동안 건조하고, 이어서 500°C 온도의 공기분위기에서 2시간 동안 소성하여 실리카에 담지된 초미세 Nb-Fe 혼합산화물을 제조한다.

## 2) Impregnation 법에 의한 실리카에 담지된 Nb-Fe 혼합산화물의 제조

미리 계산한 양의 niobium(V) chloride, iron(III)nitrate nonahydrate 의 혼합 수용액을 담체인 실리카에 impregnation 법으로 담지시킨 후 105°C에서 12시간동안 건조하고, 이어서 500°C 온도의 공기분위기에서 2시간 동안 소성하여 실리카에 담지된 Nb-Fe 혼합산화물을 제조한다.

## 3) Coprecipitation 법에 의한 Nb-Fe 혼합산화물의 제조

Niobium(V) chloride, iron(III)nitrate nonahydrate 의 혼합 수용액에 6N 암모니아 수용액을 pH가 약 8이 될 때까지 첨가하고, 이때 생성된 침전물을 filter하고 증류수를 이용하여 세정한다. 이때 얻어진 침전물을 105°C에서 12시간동안 건조하고, 이어서 500°C 온도의 공기분위기에서 2시간 동안 소성하여 Nb-Fe 혼합산화물을 제조한다.

## 4) 반응실험

반응은 고정층 반응기에 기체를 흘리면서 반응을 수행하는 흐름식 반응기를 사용하였다. 반응온도는 촉매층과 접촉하고 있는 thermocouple과 연결된 온도조절기를 이용하여 조절한다. 각 반응가스의 유량은 질량 유속 제어기(Brooks MFC 5850E)를 사용하여 조절하고, 고체 생성물을 응축하기 위한 trap을 반응기 하부에 부착하여 물은 응축되지 않고 고체 생성물만을 응축하기 위해 trap의 온도를 물의 끓는점과 액체 황의 이슬점 사이의 온도인 105°C로 유지하였다. 반응기를 빠져나가는 가스는 TCD(Thermal Conductivity Detector)가 장착된 GC(Gas Chromatograph, Simadzu 14A)를 사용하여 분석하였다. 분석에 사용한 column은 1.8m 길이의 Porapak T(80/100 mesh)이다. 반응에 사용된 촉매량은 0.3g 이며, 300°C 에서 He을 흘려주며(50 cc/min) 1시간 동안 전처리 과정을 거친 후 상온에서 부터 340°C 까지 2°C/min의 속도로 승온하며 촉매의 활성을 살펴 보았다. 반응에 적용된 공간속도(GHSV; Gaseous Hourly Space Velocity)는 30000 l/kg-cat./h 이며, 반응기체는 H<sub>2</sub>S 에 대한 O<sub>2</sub> 의 비율을 양론 비율인 2/1(2% H<sub>2</sub>S) 이 되도록 하여 대기압에서 수행하였다. 반응후의 배가스와 분석 후 GC로부터 유출되는 가스는 NaOH용액에 통과시켜 황 성분을 제거한 후 외부로 배출한다.

## 결과 및 고찰

Reverse microemulsion 법에 의해 실리카에 담지된 Nb-Fe 혼합산화물 입자는 500°C에서 소성한 경우 약 4~6nm의 크기를 갖는 초미세 입자를 제조할 수 있었으며 950°C에서 소성한 경우는 이보다 입자크기가 커지며 입자들 간에 서로 뭉치는 현상이 두드러지게 나타났으며, 이들의 TEM 사진을 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 2 에는 reverse microemulsion 법, impregnation 법에 의해 5%의 Nb-Fe 혼합산화물을 실리카에 담지한 것과 coprecipitation 법으로 제조된 Nb-Fe 혼합산화물을 H<sub>2</sub>S

의 선택적 산화반응에 적용시켜본 결과를 나타내었다. 이들 3가지 물질의 촉매활성은 서로 비슷한 것으로 나타났다. 이는 실리카에 담지된 물질들은 활성물질인 Nb-Fe 혼합산화물이 5% 밖에 되지 않지만 Nb-Fe 혼합산화물의 분산도 및 Nb-Fe 혼합산화물 입자사이의 상호작용에 의한 물리화학적 특성차로 생각된다.

## 결론

Coprecipitation 법으로 제조되어진 물질 보다 reverse microemulsion 법, impregnation 법을 이용하여 제조되어진 물질의 반응활성이 활성물질인 Nb-Fe 혼합산화물의 양에 비해 상대적으로 우수함을 알 수 있었다.

제조방법에 따른 반응활성의 차이는 크지 않았으나 reverse microemulsion 법을 이용하여 약 4~6nm의 크기를 갖는 초미세 Nb-Fe 혼합산화물을 제조할 수 있었다. 이에 본 연구에서는 TEM, XRD, BET, EDX, XPS, TPR 과 같은 여러 가지 분석방법을 통하여 나노 입자에 의한 효과 및 담체에 따른 반응성 등을 점차적으로 알아보하고자 한다.

## 참고문헌

- [1] K. Tanabe, Mater. Chem. Phys., **17**, 217(1987).
- [2] R. M. Pittman and A. T. Bell, Catal. Lett., **24**, 1(1994).
- [3] M. Bowker, "The Basis and Application of Heterogeneous Catalysis", Oxford Science Publications, Oxford, 1998.
- [4] K. Tanabe, Catal. Today, **8**, 1(1990).
- [5] K. Tanabe and S. Okazaki, Appl. Catal. A: General, **133**, 191(1995).

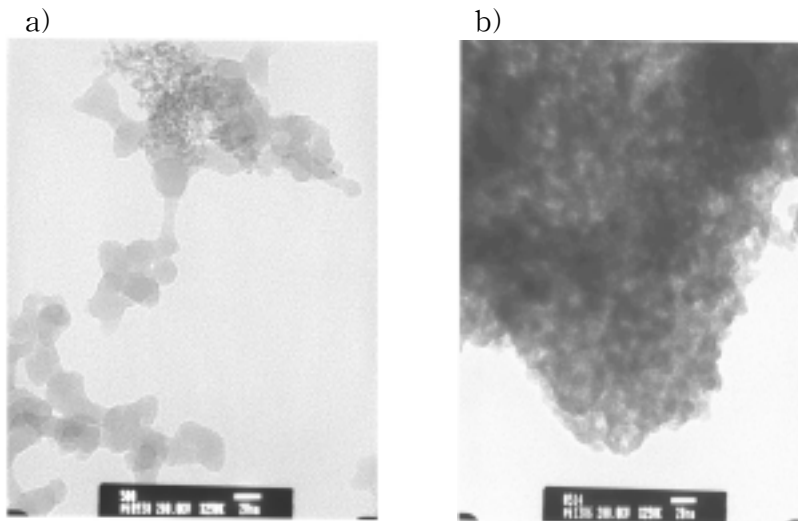


Fig. 1 TEM image of Nb-Fe mixed oxides supported on silica calcined at 500°C (a) and 950°C (b).

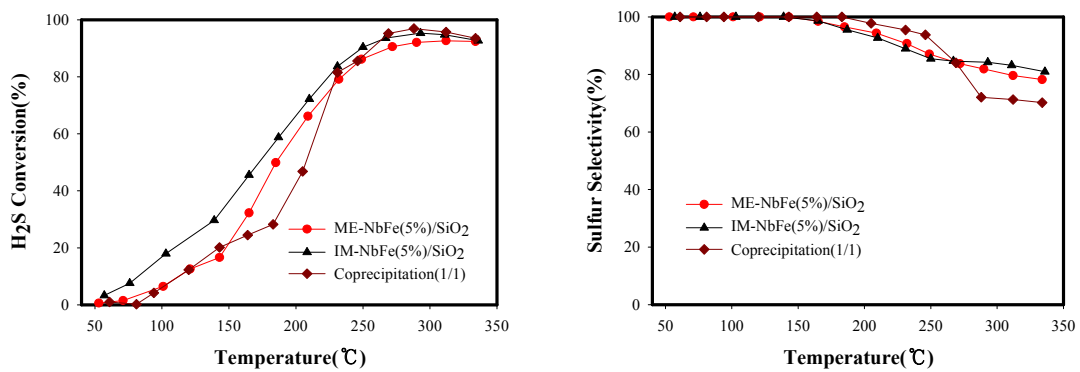


Fig. 2 Comparison of activities over supported Nb-Fe mixed oxides prepared by different preparation method (2°C/min ramp, H<sub>2</sub>S/O<sub>2</sub>=2, GHSV=30000 l /kg-cat./hr).