

기상 반응법에 의한 니오비움 산화물 나노 분말 제조

최재길, 박종관, 박균영
공주대학교 화학공학과

Synthesis of Niobium Oxide Nanoparticle by Gas Phase Reaction.

Jae Gil Choi, Jongkwan Park, and Kyun Young Park
Department of Chemical Engineering, Kongju National University

서론

니오비움 산화물(Nb_2O_5)은 electrochromic 코팅, 배터리, 나노결정성 태양전지, 촉매 분야에서 신소재로서의 가능성이 높은 물질의 하나로 알려져 있다. 본 연구에서는 고체 상태의 NbF_5 를 증발시켜 전기로에 의해 가열되는 튜브 반응기에서 산소와 반응시켜 Nb_2O_5 생성의 가능성을 알아보고, 전구체 농도, 반응온도, 반응기 체류시간이 입자의 크기, 모양, 결정성 등에 미치는 영향을 조사하였다. 공기 중의 수분과 접촉시 고체상태 NbF_5 전구체가 수화되는 것을 방지하기 위해 독특한 증발장치를 고안하여 사용하였다.

실험

1. 실험장치

실험에 사용된 나노입자 제조장치는 시료 증발 부분, 반응부분, 입자포집부분으로 나누어져 있다. Fig. 1에 실험장치의 전체적인 개략도를 나타내었다.

1) 시료 증발부분

시료 가스 주입 부분은 가스 청정장치, 가스 유량계 등으로 구성되어 있다. 실험에서 glove box(55cm×34cm×24cm)를 채우는 아르곤 가스(99.999%)는 수분 함량을 줄이는 흡착제와 기타 불순물을 제거하는 molecular sieve로 구성된 gas purifier(Hammond Drierite Co.)를 통과시키고, 산소가스는 운반가스(carrier gas)로서 반응가스이자 체류시간을 조절하기 위해서 쓰인다. 산소 가스 유량 측정에는 (0 ~ 5000 ml/min) rotameter와 (0 ~ 1000 ml/min) rotameter 두 가지를 사용하였다. Fig. 1에서 보면 공기와 밀폐된 glove box가 있고, boat를 올리고 내릴 수 있게 되어 있다. Boat에는 load cell(Minebea Co., Type UL-20 GR)이 연결되어 있어서 load cell에 연결된 indicator(Instech Co., Model SM-10)로 무게를 측정할 수 있다. Boat에 시약을 넣어서 증발관으로 내릴 수 있고 증발관에는 heating tape이 감겨져 있어서 정해진 온도까지 올릴 수 있다. 또한 thermocouple이 설치되어 있어서 증발관에서의 온도를 측정할 수 있게 되어 있다. Load cell로 가스가 역류하는 것을 방지하기 위해 산소가스를 주입한다.

2) 반응장치 부분

반응관의 재질은 석영이며, 전체 길이는 54cm, 내경은 2.7cm, 외경은 3cm이다.

3) 입자포집 부분

반응에 의해 생성된 입자는 직경이 3mm인 TEM nickel grid를 사용하여 채집하였다. 1/8 inch stainless tube의 끝에 TEM grid를 붙여서 입자를 포집한다. 반응 후 가스는 가스소다가 녹아있는 물을 통과한 후 대기로 방출되었다.

2. 실험방법

실험에 사용한 niobium fluoride(NbF_5)는 미국 Aldrich사의 시약을 사용하였다. 이 시약은 공기중의 수분과 민감하게 반응하므로, 실험 후 잘 밀봉해 보관하는 것이 매우 중요하다. NbF_5 로부터 Nb_2O_5 제조시 운반가스(carrier gas), 반응가스 및 체류시간 조절용 가스 모두 산소를 사용하였다.

NbF_5 는 수분과 민감하게 반응하므로, 공기 중에서 개봉할 수 없어서 공기와 밀폐된 glove box 안에서 작업을 해야한다. glove box를 진공펌프 작동과 아르곤 가스 채우기를 5회 이상 반복하여 수분이 거의 존재하지 않도록 한다. 미리 glove box 안에 넣어 있던 약수저를 이용하여 glove box 안에서 NbF_5 를 boat에 넣는다. 증발관(225°C)과 전기로(1000°C)가 정해진 온도에 도달하면 boat를 내려서 NbF_5 가 증발하도록 한다. NbF_5 가 증발하는 것은 load cell에 의해 NbF_5 의 무게변화를 알 수 있고, 증발관에는 thermocouple을 설치해서 온도를 측정하였다. 증발된 NbF_5 가 운반가스(carrier gas)에 의하여 전기로를 통과하게 한다. 기화된 NbF_5 와 O_2 는 반응기에서 반응하여 Nb_2O_5 를 생성하며 이 입자들은 TEM grid에 포집된다. NbF_5 의 특성과 실험조건은 Table 1과 같다.

Table 1. Physical Properties of NbF_5 and Experimental Condition

Physical properties of NbF_5		Experimental condition	
Precursor	NbF_5	Vaporizer temperature [$^\circ\text{C}$]	225
Molecular Weight[g/mol]	187.90	Reaction temperature [$^\circ\text{C}$]	1000
Density [g/cm ³]	3.293	Flow rate of O_2 gas [ml/min]	1400
Boiling point [$^\circ\text{C}$]	234.9	Concentration at reaction condition [mol/l]	1.075×10^{-5}
Vapor pressure. [mmHg]	$\log P = 8.439 - 2.824/T$	Residence time [sec]	3.1

결과 및 고찰

Fig. 2에서 load cell indicator에 의해 NbF_5 가 증발하는 양을 볼 수 있고, 기율기로부터 NbF_5 의 증발속도는 0.012 g/min으로 결정되었다. 생성된 Nb_2O_5 의 입자의 형태 및 크기는 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, Jeol Co.)에 의해 분석하였다. Fig. 3은 생성된 Nb_2O_5 의 입자의 TEM 사진을 각각 2만배와 15만배의 비율로 나타낸 것이다. 생성된 Nb_2O_5 의 입자는 입방(cubic)모양의 결정질과 구(sphere)모양의 비결정질 2가지 형태를 띄고 있다. 생성된 Nb_2O_5 의 EDX(Energy Dispersive X-ray)로 반정량분석을 해 본 결과 Si가 상당량 포함되어 있는 것으로 나타났다. 이것은 반응관의 재질이 석영이므로 Nb_2O_5 생성될 때 반응관의 재질인 석영이 일부 녹아서 함께 포집 되어진 것으로 생각된다.

NbF_5 증기와 산소와의 반응에 의해 생성이 확인되었으며 앞으로 입자 크기에 영향을 미치는 요인, 즉 반응온도, 농도, 체류시간 등을 변화시켜 입자의 크기를 비교하고, 불순물로 존재하는 Si, F의 출처를 확인하여 불순물 혼입을 방지할 것이다.

감사

본 연구는 과학 기술부 자원 국가 지정 연구실 연구비에 의해 수행되었다.

참고문헌

1. 박균영, 오의경, 김선근, 장희동, “기상반응에 의한 초미립 무기분말 제조시 입자성장 모델연구”, 화학공학, **34**, 534-542(1996)
2. Fairbrother. F., and Frith. W. C. (1951). The Halides of Niobium and Tantalum. Part III. The Vapor Pressures of Niobium and Tantalum Pentafluorides. *J. Chem. Soc.* 3051-3056

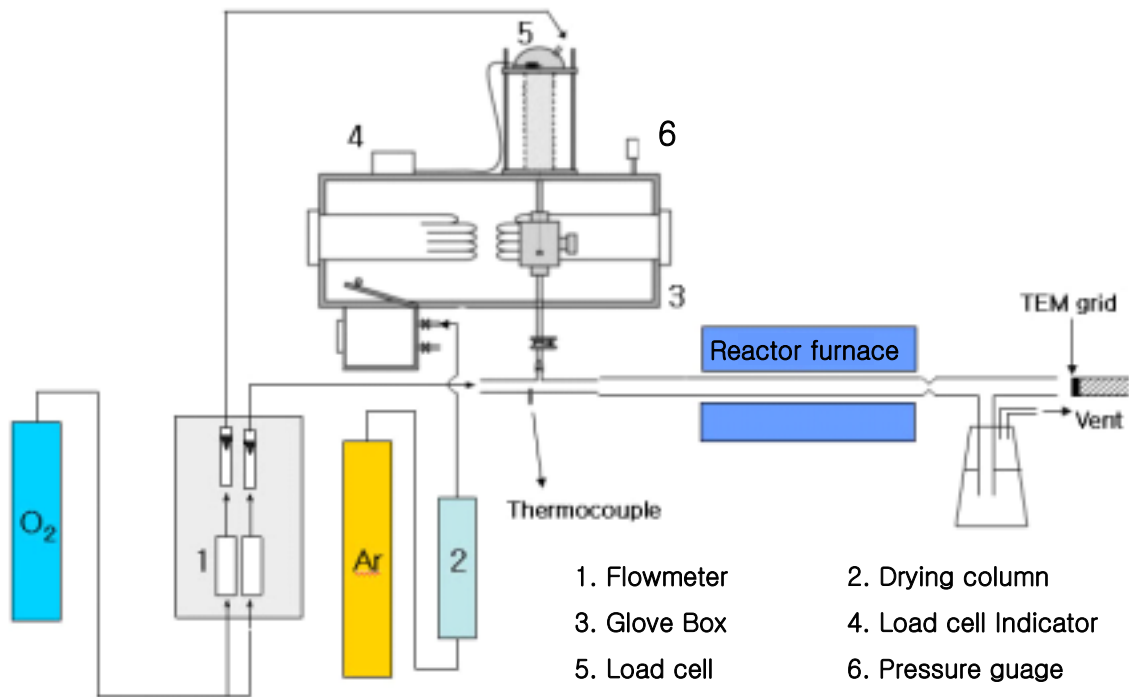


Fig. 1. Schematic of experimental apparatus for synthesis of Nb_2O_5 nanoparticles.

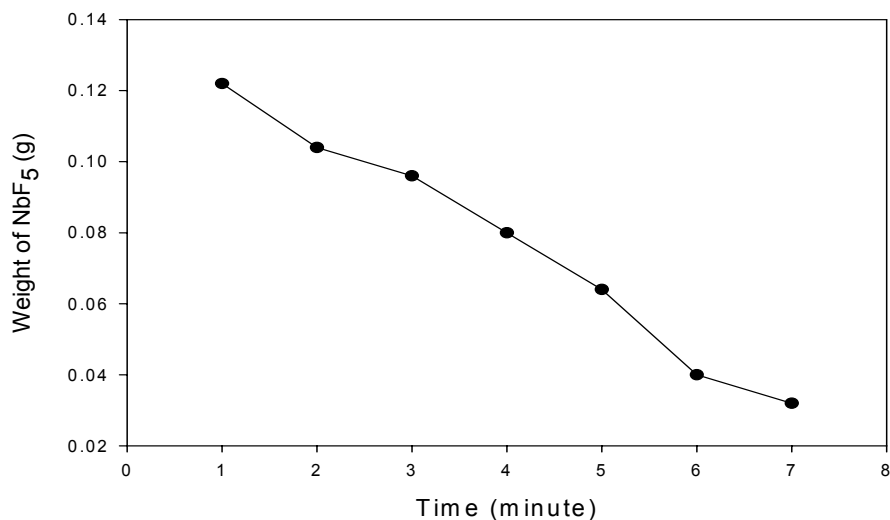


Fig. 2. Vaporization of NbF_5

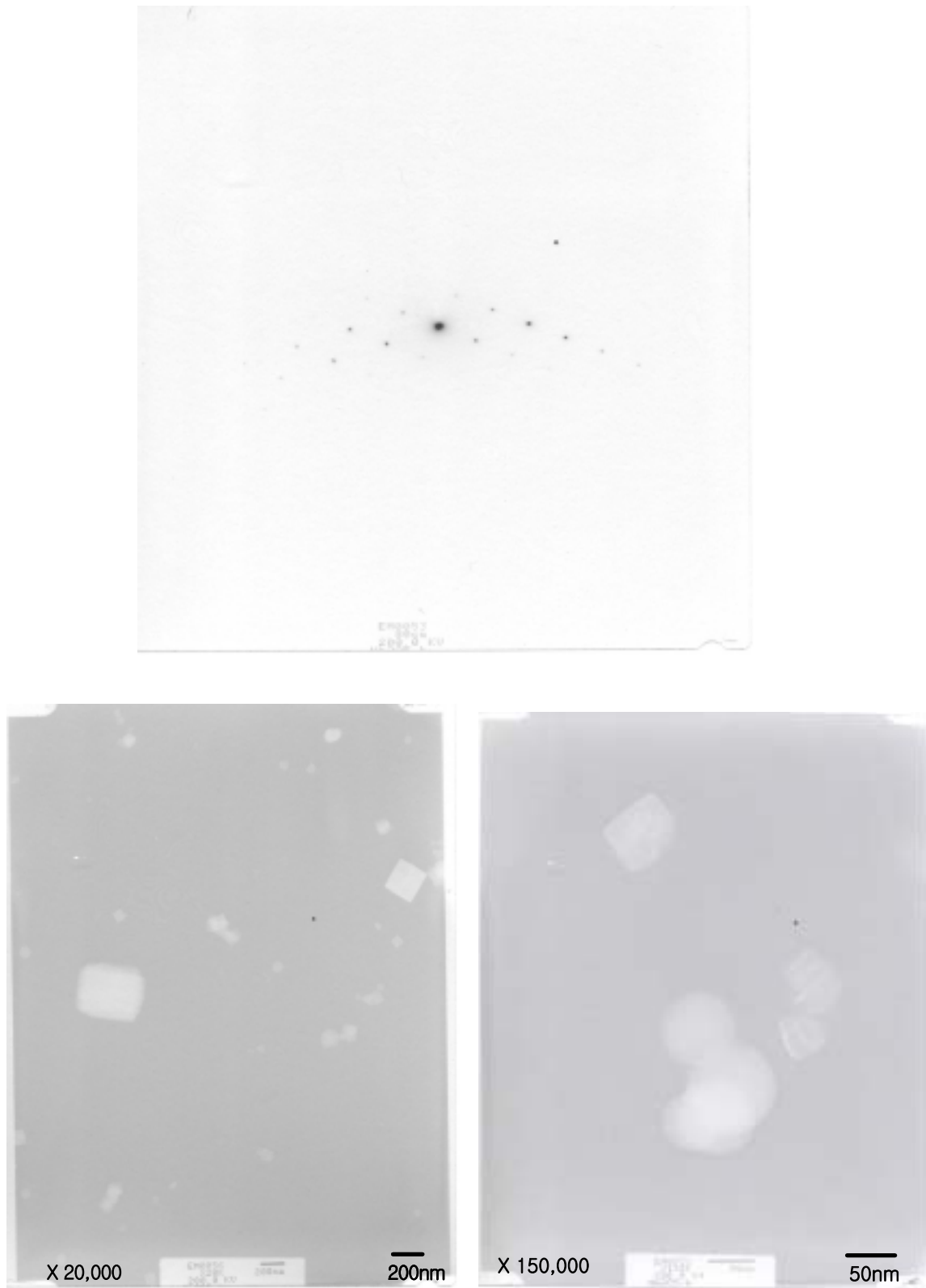


Fig. 3. TEM images and electron diffraction pattern of Nb_2O_5 particles prepared from NbF_5 .