

크롬 및 구리가 담지된 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 계 복합산화물 촉매의 구조 및 열안정성

서정권[†] · 하백현

한양대학교 공과대학 화학공학과
(1994년 5월 17일 접수, 1994년 10월 6일 채택)

Structure and Thermal Properties of Cr and Cu Added $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ System

Jeong Kwon Suh[†] and Baik Hyon Ha

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Hanyang Univ.
(Received 17 May 1994; accepted 6 October 1994)

요 약

크롬, 구리가 담지된 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 계 복합산화물 촉매의 구조 및 열적 특성이 XRD, 질소 흡착, ESCA, TEM 및 DTA 등에 의해 조사되었다. 크롬이 담지된 경우에 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 계 복합산화물은 소성 과정에서 La- β - Al_2O_3 로의 상전이가 억제되었으나, 구리가 담지된 경우에는 상전이가 촉진되었다. $(\text{Cr}_2\text{O}_3)(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ 복합산화물의 경우에 $1,200^\circ\text{C}$ 에서 2시간 소성시킨 후에 비표면적은 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 정도였으나, $(\text{CuO})(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ 복합산화물은 같은 조건에서 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 정도의 낮은 비표면적 값을 나타내었다. $1,000^\circ\text{C}$ 에서 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 계 복합산화물의 sintering은 표면 확산 기구를 통하여 진행되며, 크롬이 담지된 경우에는 그 영향을 받지 않으나 구리가 담지되면 sintering은 유동 기구를 통하여 진행되었다. $1,200^\circ\text{C}$ 이상에서 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 계 복합산화물의 상전이에 따른 활성화 에너지는 크롬이나 구리의 담지에 관계없이 약 600 kJ/mol 정도로 거의 비슷하였다.

Abstract—The structure and thermal properties of Cr and Cu added $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ system were investigated using XRD, BET, ESCA, TEM and DTA. During calcination the addition of chromium retarded the phase transition of La- β - Al_2O_3 and improved the thermal stability of $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ system at highly temperature. However the addition of copper on $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ system accelerated the phase transition of support. The surface area after being calcined at $1,200^\circ\text{C}$ for 2 hours was $40 \text{ m}^2/\text{g}$ for $(\text{Cr}_2\text{O}_3)(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ oxide and $10 \text{ m}^2/\text{g}$ for $(\text{CuO})(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ oxide. The sintering of $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ system at $1,000^\circ\text{C}$ proceeded via surface diffusion and was not influenced by the Cr addition. The sintering of Cu added $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ system proceeded via viscous flow. The activation energy of the phase transition above $1,200^\circ\text{C}$ had a constant value about 600 kJ/mol , regardless of the Cr and Cu addition.

1. 서 론

최근에 가스터빈, 보일러, 제트엔진 등과 같은 고온에서 연소반응이 이루어지는 시스템에서 NO_x 등과 같은 대기오염 성분의 생성을 억제하기 위한 목적으로 촉매 연소반응 연구가 활발히 진행되고 있다[1, 2]. 고온

연소 시스템에 적용되는 촉매는 열적 안정성이 매우 중요한 인자가 된다. 지금까지 개발된 중, 저온 연소촉매의 경우 활성 성분으로는 Pt나 Pd 등 고가의 귀금속이 사용되고 있으며, 지지체(support)로는 주로 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 등과 같은 알루미늄이 사용되고 있다[3, 4]. 그러나 알루미늄은 $1,000^\circ\text{C}$ 이상에서 용이하게 상전이가 일어나

급격히 비표면적이 감소되며, 활성 성분과의 sintering으로 인한 촉매 활성이 저하되는 단점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 알루미늄에 여러 가지 산화물을 첨가하여 새로운 복합산화물을 형성함으로써 열적 안정성을 개선하려는 연구가 시도되고 있다. 특히 알루미늄과 알칼리토 금속 산화물 또는 알루미늄과 희토류 산화물 등으로부터 형성된 복합산화물은 1,200°C 이상의 고온에서도 α - Al_2O_3 로의 상전이가 억제되며 β - Al_2O_3 와 magnetoplumbite의 이중구조를 갖는 복합산화물을 형성함으로써 열적안정성이 우수한 것으로 알려져 있다[5-7]. 한편 크롬이나 구리 등과 같은 전이금속은 CO 및 NO분자간의 산화/환원 반응에 활성을 나타내기 때문에 연소촉매의 활성 성분으로서 사용가능성이 연구되고 있다[8-10]. 그러나 지금까지 이 분야의 연구는 주로 촉매 반응의 관점에서 시도되고 있으나, 지지체와의 상호작용에 의한 촉매의 구조 및 열적 특성에 미치는 효과에 대해서는 상세하게 검토된 적이 없었다.

본 연구에서는 란탄늄-알루미늄 복합산화물을 합성하고 이에 활성 성분으로 크롬이나 구리를 담지시켰을 경우에 촉매의 구조 및 열적 성질을 XRD, 비표면적, DTA, TEM 등을 측정하여 조사하였다.

2. 실험

2-1. 시료의 제조

란탄늄-알루미늄 복합산화물은 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 와 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 를 원하는 당량비(1:19)에 해당하도록 80°C 수용액에서 용해시킨 후 교반하면서 암모니아수를 첨가하여 수산화물로 공침시켜 제조하였다. 침전 후 여과액을 분석한 결과 실험 오차 내에서 100% 침전이 완료되는 것을 확인하였다. 침전물을 여과하여 회수하고 증류수로 pH 7정도 될 때까지 충분히 수세하였으며 120°C 건조기에서 24시간 건조시킨 후 유발에서 분쇄하고 700°C 대기 중에서 2시간 소성처리하여 질산염을 열분해하였다. 이렇게 제조된 시료를 이하에서 $(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ 로 표기하였다. 그리고 크롬 및 구리 성분은 1 N농도로 조제한 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 과 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 수용액을 앞서 제조한 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 복합산화물에 Al_2O_3 에 대하여 각각 Cr_2O_3 , CuO 로 환산하여 0-10 mol%와 되게 담지시켰다. 다음에 40°C 진공오븐에서 잔류수분을 제거한 후 다시 700°C 대기 중에서 2시간 소성 처리하여 크롬 및 구리가 담지된 촉매를 제조하였으며, 이하에서 $(\text{Cr}_2\text{O}_3)_x(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ 와 $(\text{CuO})_y(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ 로 표기하였다. 이렇게 처리된 촉매의 열안정성을 조사하기 위하여 각각의 시료를 800-1,600°C의 온도에서 승온속도 10°C/min로 0-8시간 동안 대기 중에서 열처리하였다.

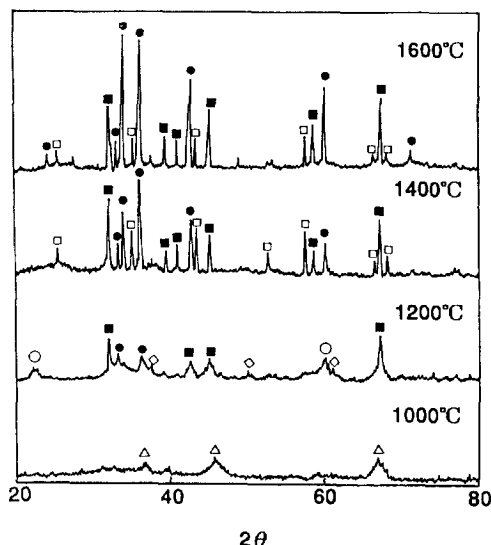


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ system treated at various calcination temperatures.

■: $\text{La}_2\text{A}_{24}\text{O}_{39.6}$ ●: $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ ○: LaAlO_3
□: α - Al_2O_3 ◇: γ - Al_2O_3 △: γ - Al_2O_3

2-2. 물성분석

제조된 시료의 상전이는 Rigaku제 D-MAX-3B형 장치, $\text{CuK}\alpha$ 선을 이용해서 분말 X선 회절법에 의해 조사하였다. 표면조성은 ESCA(V.G. Scientific, MK-2)를 사용하여 고진공 상태에서 분석하였다. 미세구조는 투과식 전자 현미경(JEOL, JEM-1200EX)을 사용하여 가속 전압 100 kV에서 관찰하였다. BET 질소 흡착 측정은 기체 흡착장치(Quantachrome, Autosorb 1)를 사용하여 시료를 300°C에서 5시간 진공 건조시킨 후 액체 질소 온도(77 K)에서 수행하였다. 시료의 표면적은 질소 흡착 등온선으로부터 구했으며, 미세 기공분포는 등온선의 탈착곡선으로부터 계산되었다. 시료의 열적 변화를 Setaram제 TG-DTA 92를 사용하여 조사하였다. 백금 셀을 사용하여 시료량 40 mg, 비교시료로서는 α - Al_2O_3 분말을 이용하여 대기 중에서 측정하였다. 승온속도는 2.5, 5.0, 10.0, 20.0°C/min로 각각 조절하여 1,600°C까지 승온시키면서 열적변화를 측정하였으며, 이로부터 Kissinger [11]가 보고한 방법에 의해 상전이에 따른 활성화 에너지를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 상전이 및 표면조성

$(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ 복합산화물을 1,600°C까지 여러 소성조건에서 처리한 후 얻은 XRD 패턴을 Fig. 1에 나타

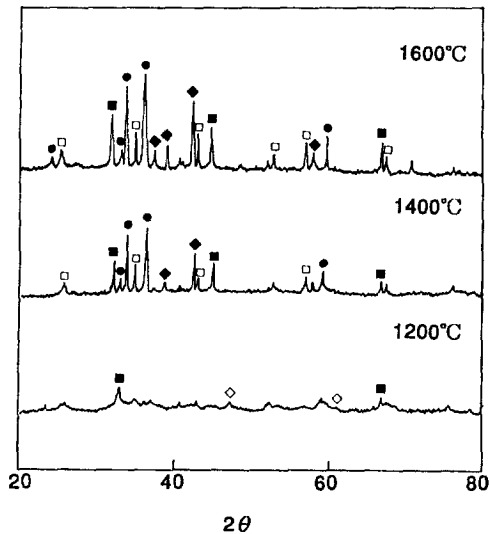


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of $(\text{Cr}_2\text{O}_3)(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ system treated at various calcination temperatures.

■: $\text{La}_2\text{Al}_{24}\text{O}_{39.6}$ ●: $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ □: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
◇: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ◆: $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$

내었다. 1,000°C에서는 일부 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 상을 포함하는 거의 무정형을 나타내었다. 1,200°C에서는 hexagonal 형태의 lanthanum aluminum oxide($\text{La}_2\text{Al}_{24}\text{O}_{39.6}$)와 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 형성되었으며, cubic perovskite구조를 갖는 lanthanum aluminate(LaAlO_3)도 일부 존재함을 알 수 있다. 1,400°C에서는 lanthanum aluminum oxide($\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$) 및 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 상이 우세하게 나타났으며 LaAlO_3 와 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 특성 피크는 소실되었다. 한편, 1,600°C의 경우는 대부분 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ 및 $\text{La}_2\text{Al}_{24}\text{O}_{39.6}$ 상이 나타났으며, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 특성 피크는 1,400°C의 경우에 비하여 약화되었다. 따라서 LaAlO_3 와 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 계 복합산화물 생산과정에서 중간단계 물질임을 알 수 있다[12]. $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ 및 $\text{La}_2\text{Al}_{24}\text{O}_{39.6}$ 은 모두 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 같은 층상 구조를 갖는 lanthanum hexa-aluminate계 화합물로서 거의 비슷한 물성을 나타내며 그 생성과정은 출발물질의 형태, 조성 등에 관계되어지는 것으로 알려져 있는데[13] 본 연구 결과 소성온도에도 영향을 받는 것으로 나타났다.

$(\text{Cr}_2\text{O}_3)(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ 와 $(\text{CuO})(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ 복합산화물의 소성온도 변화에 따른 XRD결과는 Fig. 2와 3에 나타내었다. 크롬을 담지시킨 경우에는 1,200°C에서는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 및 $\text{La}_2\text{Al}_{24}\text{O}_{39.6}$ 상이 주로 나타났으며, 1,600°C에서는 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ 과 층상구조를 갖는 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 생성으로 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 앞의 $(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ 복합산화물 생성과정과 비교하면 크롬이

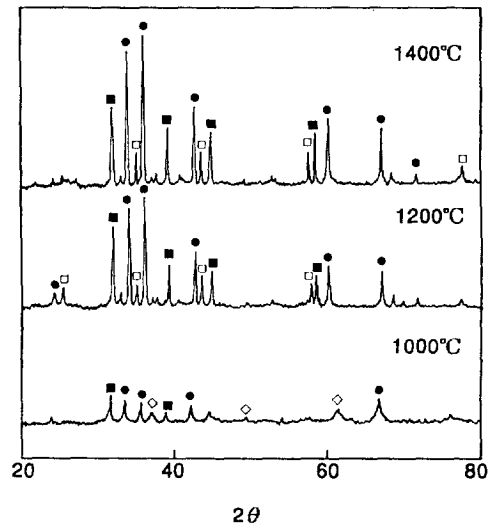


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of $(\text{CuO})(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ system treated at various calcination temperatures.

■: $\text{La}_2\text{Al}_{24}\text{O}_{39.6}$ ●: $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ □: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ◇: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

$\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ 복합산화물 생성과정과 비교하면 크롬이 담지됨으로서 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 계 복합산화물의 lanthanum hexa-aluminate계 화합물 형성이 억제되는 것을 알 수 있다. 또한 1,200-1,600°C의 소성온도에 걸쳐서 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 거의 형성되지 않는 것으로 보아 소성온도의 증가에 따라 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로의 상전이를 거쳐 대부분 란탄늄 성분과 결합하여 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ 이 생성되며 일부는 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 다시 상전이가 일어나는 것으로 보인다. 한편 Cr_2O_3 나 LaCrO_3 등과 같은 특성 피크는 거의 나타나지 않는 것으로 보아 대부분의 크롬 성분이 $(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ 복합산화물의 결정화 과정에서 표면에 작은 입자 상태로 분산되는 것으로 보인다. 구리를 담지시킨 경우에는 1,000°C에서도 결정화가 어느정도 진행되어 $\text{La}_2\text{Al}_{24}\text{O}_{39.6}$ 과 $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 특성 피크를 확인할 수 있었다. 1,200°C에서는 $\text{La}_2\text{Al}_{24}\text{O}_{39.6}$, $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ 및 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 생성되었으며, 1,400°C에서는 대부분 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ 과 일부 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 특성 피크만이 확인되었다.

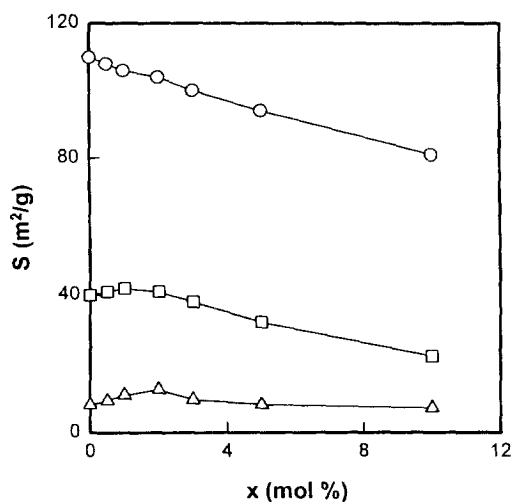
$(\text{Cr}_2\text{O}_3)(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ 와 $(\text{CuO})(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ 복합산화물을 여러 소성온도에서 처리하였을 경우에 XPS 분석결과를 Table 1 및 2에 나타내었다. 크롬을 담지시킨 경우에는 1,000-1,400°C의 소성온도에 걸쳐서 표면조성이 거의 일정하게 유지되었으며 bulk상태에서의 조성과 비교할 때 크롬 성분이 촉매내부 보다 표면에 많이 존재하는 것으로 나타났다. 한편 $\text{Cr}2p_{3/2}$ spectral은 585.5 eV 정도의 일정한 binding energy 값을 나타냈으

Table 1. XPS surface composition of Cr impregnated $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxides

Calcination temperature (°C)	B.E./eV				Surface cation conc.(atomic %)		
	La3d _{5/2}	Cr2p _{3/2}	Al2p	O1s	La	Cr	Al
1,000	846.6	585.5	82.2	539.3	4.6	7.5	87.9
1,200	843.7	585.5	82.4	539.3	4.6	7.4	88.0
1,400	844.1	585.4	82.8	539.7	4.8	7.5	87.7

Table 2. XPS surface composition of Cu impregnated $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxides

Calcination temperature (°C)	B.E./eV				Surface cation conc.(atomic %)		
	La3d _{5/2}	Cu2p _{3/2}	Al2p	O1s	La	Cu	Al
1,000	847.6	943.6	83.2	540.1	5.2	5.4	89.4
1,200	847.0	942.4	82.6	539.4	5.2	5.1	89.7
1,400	846.6	942.7	82.4	539.4	5.3	4.2	90.5

Fig. 4. Variation of surface area of $(\text{Cr}_2\text{O}_3)_x(\text{La}_2\text{O}_3)_{19}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ system with chromium content.

○: 1,000°C □: 1,200°C △: 1,400°C

며, Cr^{3+} 에 의한 576.7 eV 보다 더 높은 binding energy 값을 나타내었다. 이것은 크롬 성분이 불충분하게 배워진 상태로 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 계 복합산화물 표면에 존재하기 때문으로 추정된다. 구리를 담지시킨 경우는 표면에서의 구리의 조성은 1,000°C에서 1,400°C까지 소성온도가 증가함에 따라 25%정도 감소하였으며 $\text{Cu}2p_{3/2}$ spectral도 1.5 eV 정도 더 낮은 binding energy로 shift되는 것으로 나타났다. 이것은 촉매 표면에 존재하는 구리 성분의 일부가 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 계 복합산화물 결정구조에 penetration되어 촉매표면과 내부의 조성이 점차 균일해지는 것으로 추정된다.

이상의 표면 분석결과로부터 $(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ 복합산화물에 활성 성분으로서 구리나 크롬을 담지시킬 경우에 크롬이 보다 열적으로 안정하다는 것을 알 수 있다.

3-2. 비표면적 및 미세 구조

Fig. 4는 1,000°C, 1,200°C, 1,400°C에서 각각 2시간씩 소성처리한 $(\text{Cr}_2\text{O}_3)_x(\text{La}_2\text{O}_3)_{19}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ 복합산화물의 비표면적과 담지된 크롬 함량과의 관계를 나타낸 것이다. 비표면적은 1,000°C에서 담지된 크롬 함량이 증가함에 따라 점차로 감소하였으나, 1,200°C에서는 담지된 크롬 함량이 3 mol%정도까지는 약 40 m²/g의 비슷한 비표면적 값을 나타내었으며, 그 이상에서는 완만하게 감소하였다. 1,400°C의 경우 크롬을 첨가하지 않은 시료의 비표면적은 약 8 m²/g정도였으나, 2 mol%의 크롬을 담지시킨 시료는 약 10 m²/g정도의 최대치를 보였으며 담지된 크롬 함량이 그 이상 증가하게 되면 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 앞에서 언급한 XRD, 표면 조성 분석에서 나타난 바와 같이 소성과정에서 크롬 성분이 어느정도까지는 표면에 미세하게 분산되어 있어 고온에서 $(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ 복합산화물의 sintering현상을 억제하는 효과를 나타내기 때문으로 볼 수 있다.

한편 같은 소성 조건에서 $(\text{CuO})_y(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ 복합산화물의 비표면적과 담지된 구리 함량과의 관계를 Fig. 5에 나타내었다. 비표면적은 1,000°C의 경우에 담지된 구리 함량이 증가함에 따라 거의 비례적으로 감소하였으며, 1,200°C에서는 1,000°C보다도 더욱 급격히 감소하였다. 1,400°C의 경우는 담지된 구리 함량이 3 mol% 이상에서 비표면적이 1 m²/g이하의 값을 나타내었다. 이로부터 $(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ 복합산화물에 구리를

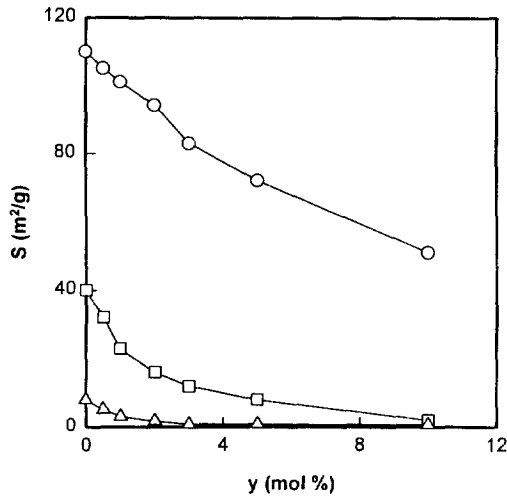


Fig. 5. Variation of surface area of $(\text{CuO})_y(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ system with copper content.

○: 1,000°C □: 1,200°C △: 1,400°C

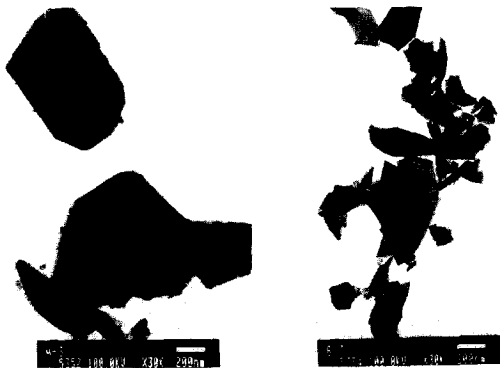


Fig. 6. TEM photographs of several samples calcined at 1,400°C.

A-3: $(\text{CuO})(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ B-3: $(\text{Cr}_2\text{O}_3)(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$

첨가하게 되면 크롬의 경우와는 정반대로 sintering이 촉진되는 것을 알 수 있다.

Fig. 6은 1,400°C에서 2시간 소성처리한 시료의 결정 입자 형태를 TEM으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다. $(\text{Cr}_2\text{O}_3)(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ 복합산화물은 직경이 약 200-300 nm 정도이고, 두께가 30 nm 정도되는 미세하고 매우 잘 분산된 판상구조를 하고 있으며 $(\text{CuO})(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ 복합산화물의 경우는 결정성장이 많이 진행된 입자 형태를 나타내었다.

$(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$, $(\text{Cr}_2\text{O}_3)(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ 및 $(\text{CuO})(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ 복합산화물을 1,200°C에서 2시간 소

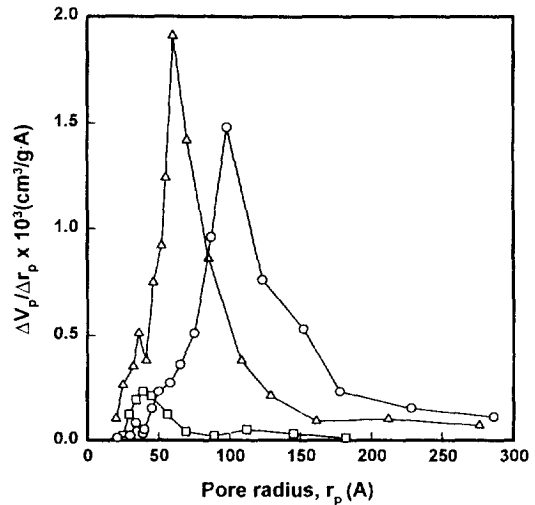


Fig. 7. Pore size distributions of several samples calcined at 1,200°C.

○: $(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ □: $(\text{CuO})(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ △: $(\text{Cr}_2\text{O}_3)(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$

성처리한 시료에 대하여 질소 흡탈착 등온선의 탈착곡선으로부터 구한 세공 크기 분포를 Fig. 7에 나타내었다. 각 시료의 세공 구조는 Pierce가 제시한 수치적분법[14]에 의하여 해석되었으며, 다층 흡착두께는 Hasley식[14]이 적용되었다. 지지체로 사용되어지는 $(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ 복합산화물의 경우에 기공 반경이 30-180 Å 범위의 넓은 세공 크기 분포를 나타내었으며, 상대압 $p/p_0 = 0.9923$ 에서 기공반경이 1054 Å 이하의 기공에 대한 총 부피는 0.145 ml/g이었다. $(\text{Cr}_2\text{O}_3)(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ 는 세공 크기 분포가 20-130 Å 정도로서 지지체보다 미세하고 균일한 세공이 형성되었음을 알 수 있으며, 이는 지지체 표면에 분산되어 있는 크롬 성분이 세공벽의 일부를 둘러싸고 있기 때문으로 추정된다. 한편 상대압 $p/p_0 = 0.9923$ 에서 기공반경이 1023 Å 이하의 기공에 총 부피는 0.148 ml/g으로서 지지체와 거의 비슷한 값을 나타내었다. $(\text{CuO})(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ 복합산화물의 경우에는 입자 내부에 기공 구조가 거의 없는 것으로 보아 sintering이 많이 진행되었음을 알 수 있으며, 이와 같은 결과는 기존에 보고된 알루미늄의 경우[15]와 유사하다.

3-3. Sintering 기구

1,000°C에서 $(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$, $(\text{Cr}_2\text{O}_3)(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ 및 $(\text{CuO})(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ 복합산화물의 비표면적 감소와 소성처리 시간과의 관계를 Fig. 8에 나타내었다. 소성처리시간 동안에 sintering의 유속과정을 조사하기 위하여 German 등[16]에 의하여 유도되어진

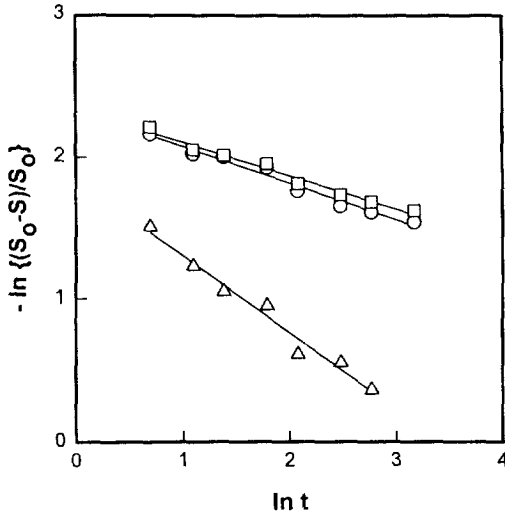


Fig. 8. The kinetics of the sintering of various samples at 1,000°C.

○: $(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ △: $(\text{CuO})(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ □: $(\text{Cr}_2\text{O}_3)(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$

등은 sintering 과정에서 비표면적 변화를 나타내는 속도식을 적용하였다. 이에 따르면 비표면적 감소 과정에서 $(S_0 - S)/S_0$ (여기서, S_0 는 초기의 비표면적, S 는 각 소성처리 시간에서의 비표면적)와 소성처리 시간과의 관계는 다음과 같다.

$$\ln \{(S_0 - S)/S_0\} = (1/n) \ln t + C \quad (1)$$

여기서, C 는 정수로서 온도, 입자경, 배위수 등과 관계되는 양으로서 동일한 시료에 대해서는 일정한 값을 가진다[16].

n 은 sintering 기구에 의하여 결정되어지는 정수로서 $n=1.1$ 정도이면 유동기구, $n=1.4-1.6$ 이면 증발응고기구, $n=2.7$ 정도에서 체적확산기구, $n=3.2-3.3$ 이면 입계확산기구, $n=3.4-3.6$ 이면 표면확산기구에 대응한다.

Fig. 8에서 $\ln (S_0 - S)/S_0$ 대 $\ln t$ 는 모두 직선 관계를 나타내었다. $(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ 복합산화물의 경우에 $n=3.5$ 정도로서 sintering은 표면확산기구를 통하여 진행됨을 알 수 있으며, 이와 같은 경향은 Schaper 등[17]이 보고한 La성분을 doping시킨 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 경우와 일치한다. $(\text{Cr}_2\text{O}_3)(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ 복합산화물의 경우에도 n 의 값은 3.6 정도로서 역시 표면확산기구임을 시사하며, 크롬 성분이 담지되어도 지지체의 sintering 기구는 변하지 않음을 알 수 있다. 한편 구리가 담지된 경우에 그 기울기는 $n=1.2$ 정도로서 $(\text{CuO})(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ 복합산화물의 sintering이 유동기구를 통하여 진행되는

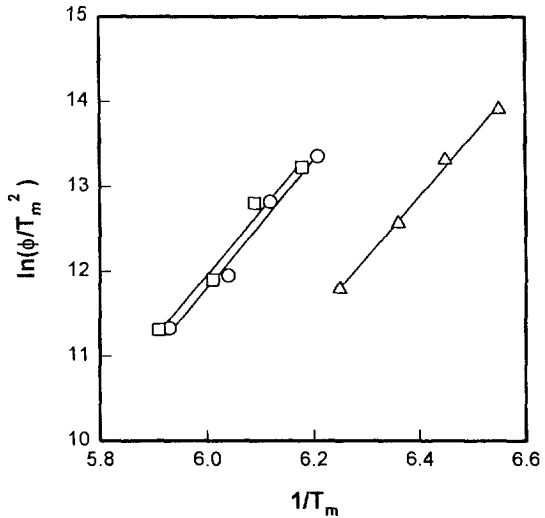


Fig. 9. Relationship between heating rate and phase transition temperature.

○: $(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ △: $(\text{CuO})(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ □: $(\text{Cr}_2\text{O}_3)(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$

것으로 추정된다. 이는 Raman 등[18]이 보고한 1,200°C에서의 알루미늄의 sintering 기구와 같은 경향을 나타내는 것으로서 $(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ 복합산화물에 구리 성분이 담지되면 그 sintering 기구는 변하게 되며, 1,000°C에서조차 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 보다는 sintering이 급격히 진행됨을 알 수 있다.

3-4. 열분석

시차열분석에 의하여 $(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$, $(\text{Cr}_2\text{O}_3)(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ 및 $(\text{CuO})(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ 복합산화물의 상전이 온도를 조사하였는데, 1,200°C 이상에서 La- β - Al_2O_3 로의 상전이에 따른 발열 피크를 관찰할 수 있었다. Kissinger 등[11]은 DTA데이터로부터 상변화에 따른 활성화에너지를 구하는 방법을 다음과 같이 보고하였다.

$$\Phi/T_m^2 = A \exp(-E/RT_m) \quad (2)$$

여기서 Φ : 승온속도, T_m : 피크온도, E : 활성화에너지, R : 기체상수, A : 상수를 가리킨다.

따라서 $-\ln(\Phi/T_m^2)$ 대 $1/T_m$ 의 관계로부터 그 기울기는 E/R 을 나타낸다.

Fig. 9에 지지체 및 크롬, 구리 성분이 첨가된 시료의 측정 데이터를 나타내었다. 이로부터 구한 활성화에너지는 $(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ 의 경우에 602 kJ/mol, $(\text{Cr}_2\text{O}_3)(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ 는 605 kJ/mol이었으며, $(\text{CuO})(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ 는 598 kJ/mol 정도였다. Ozawa 등[19]이 보

고한 바에 따르면 Ce를 첨가한 알루미늄의 경우에 1,200°C 이상의 소성과정에서 상전이에 따른 활성화에너지는 590 kJ/mol 정도이고, Schaper 등[17]은 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 La 성분을 doping시킨 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 경우에 1,300°C 이상의 소성 과정에서 상전이에 따른 활성화에너지는 600 kJ/mol 정도라고 하였는데 본 연구결과도 앞에서 언급한 바와 같이 세 가지 시료 모두 이와 비슷한 값을 나타내었다. 이와 같은 결과는 앞에서 언급한 sintering 기구와 연관지어 볼 때 $(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ 에 첨가된 크롬이나 구리성분이 복합산화물의 결정화를 억제하거나 가속화시켜 주는 효과를 보이지만, 그렇다고 해서 결정화 핵형성기구에 영향을 주는 것은 아니며 단지 복합산화물 표면에서 결정화나 핵형성이 가능한 site수에 영향을 미치는 것으로 볼 수 있다.

4. 결 론

침전법으로 제조한 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 계 복합산화물에 크롬, 구리 등을 담지시킨 후 대기 중에서 소성하여 얻은 촉매의 구조 및 열적 특성을 XRD, 질소 흡착, ESCA, TEM 및 DTA 등으로 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

크롬이 담지된 경우에 $(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ 복합산화물은 소성 과정에서 $\text{La-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로의 상전이가 억제되었으나, 구리가 담지된 경우에는 상전이가 촉진되었다. $(\text{Cr}_2\text{O}_3)(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ 복합산화물의 경우에 1,200°C에서 2시간 소성시킨 후에 비표면적은 40 m²/g 정도였으나, $(\text{CuO})(\text{La}_2\text{O}_3)(\text{Al}_2\text{O}_3)_{19}$ 복합산화물은 같은 조건에서 10 m²/g 정도의 낮은 비표면적 값을 나타내었다. 1,000°C에서 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 계 복합산화물의 sintering은 표면 확산 기구를 통하여 진행되며, 크롬이 담지된 경우에는 그 영향을 받지 않으나 구리를 담지하게 되면 sintering은 유동 기구를 통하여 진행되었다. 1,200°C 이상에서 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 계 복합산화물의 상전이에 따른 활성화에너지는 크롬이나 구리의 담지에 관계없이 약 600 kJ/mol 정도로 거의 비슷하였다.

참고문헌

1. Dwyer, F. G.: *Catal. Rev.*, **6**, 261(1972).
2. Shelef, M.: *Catal. Rev.*, **11**, 1(1975).
3. Trimm, D. L.: *Appl. Catal.*, **7**, 249(1983).
4. Prasad, R., Kennedy, L. A. and Ruckenstein, R.: *Catal. Rev.*, **26**, 1(1984).
5. Matsuta, S., Kato, A., Mizumoto, M. and Yamashita, H.: "Proceedings, 8th International Congress on Catalysis", Berlin, vol. 4, p. 879, Dechema Frankfurt(1984).
6. Machida, M., Eguchi, K. and Arai, H.: *J. Catal.*, **103**, 385(1987).
7. Kato, A., Yamashita, H., Kawagoshi, H. and Matsuta, S.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, C157(1987).
8. Shelef, M., Otto, K. and Gandhi, H.: *J. Catal.*, **12**, 361(1968).
9. Clark, A.: *Catal. Rev.*, **3**, 145(1969).
10. McDaniel, M. D.: *Adv. Catal.*, **33**, 47(1985).
11. Kissinger, H. E.: *Anal. Chem.*, **29**, 1072(1957).
12. Ropp, R. C. and Carroll, B.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 416(1980).
13. Frische, E. T. and Tensmeyer, L. G.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 167(1967).
14. Lowell, S. and Shields, J. E.: "Powder Surface Area and Porosity", Chapman and Hall, New York, p. 62(1984).
15. Suh, J. K., Ha, B. H., Koh, J. C. and Lee, J. M.: *J. Korean Inst. Chem. Eng.*, **31**, 667(1993).
16. German, R. M. and Munir, Z. A.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 379(1976).
17. Schaper, H., Doesburg, E. B. M. and van Reijen, L. L.: *Appl. Catal.*, **7**, 211(1983).
18. Raman, S. V., Doremus, R. H. and German, R. M.: "Sintering and Heterogeneous Catalysis", Ed. Plenum Press, New York, p. 253(1984).
19. Ozawa, M. and Kimura, M.: *J. Japan Soc. Powder and Powder Metallurgy*, **37**, 466(1990).