

졸-겔법으로 제조된 복합 알루미나 미분체의 첨가제에 의한 구조적 특성 비교

이정운 · 윤호성* · 채의석 · 박한진 · 황운연 · 박형상 · 박달령** · 유승준***,†

서강대학교 화학공학과
121-742 서울시 마포구 신수동 1
*한국지질자원연구원 자원활용연구부
305-350 대전시 유성구 가정동 30
**한국가스공사 연구개발원 LNG기술연구센터
406-130 인천시 연수구 동춘동 973
***서남대학교 환경화학공학부
590-711 전북 남원시 광치동 720
(2004년 12월 27일 접수, 2005년 6월 13일 채택)

A Comparison of Structural Characterization of Composite Alumina Powder Prepared by Sol-Gel Method According to the Promoters

Jung-Woon Lee, Ho-Sung Yoon*, U-Suk Chae, Han-Jin Park, Un-Yeon Hwang,
Hyung-Sang Park, Dal-Ryung Park** and Seung-Joon Yoo***,†

Department of Chemical Engineering, Sogang University, 1, Shinsu-dong, Mapo-gu, Seoul 121-742, Korea

*Division of Minerals Utilization and Materials, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources,
30, Gajeong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-350, Korea

**LNG Technology Research Center, KOGAS, 973, Dongchun-dong, Yonsu-gu, Incheon 406-130, Korea

***Faculty of Environmental and Chemical Engineering, Seonam University, 720, Kwangchi-dong, Namwon, Chonbuk 590-711, Korea
(Received 27 December 2004; accepted 13 June 2005)

요 약

본 연구는 졸-겔법을 이용하여 복합 알루미나를 제조하였고, 다양한 첨가제의 첨가에 의한 복합 알루미나의 열적 안정성을 고찰하였다. 1,200 °C에서 소성시킨 복합 알루미나의 열적 안정성은 사용된 첨가제에 따라서 $\text{Si} \approx \text{La} > \text{Ti} > \text{Ba} \approx \text{Ce} > \text{Y} > \text{Zr} \approx \text{Mg}$ 순으로 나타났다. 특히 실리카 첨가시 α -알루미나로의 상전이 온도를 150 °C 이상 높여 1,200 °C에서 소성 후에도 γ -형에서 δ -형의 알루미나 상을 유지함을 알 수 있었고, 비표면적이 3 m²/g인 α -알루미나에 비해 71 m²/g(비표면적) 범위까지 증가됨을 보였다. 이러한 알루미나 입자의 특성변화는 실리카 첨가 알루미나의 경우 고온으로 소성시 Si-O-Al의 결합의 증가로 인하여 알루미나의 상전이를 지연시키는 결과로 나타나고, 란타넘 첨가 알루미나의 경우 LaAlO_3 구조의 존재로 인해 알루미나의 입자간 소결을 지연시킴을 알 수 있었다. 또한 란타넘 첨가시 1,000 °C 이하에서 소성시킨 경우 란타넘이 알루미나 표면에 La_2O_3 구조로 존재하나 1,000 °C 이상에서는 LaAlO_3 의 perovskite 구조로 존재하고, 1,300 °C 이상에서는 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ 의 magneto-plumbite 구조로 존재함을 XRD와 XPS 분석 결과에 의해 확인할 수 있었다.

Abstract – In this research, composite alumina was prepared to add the various promoters by sol-gel method and examined its thermal stability. After sintering at 1,200 °C, the thermal stability resulted in following order, $\text{Si} \approx \text{La} > \text{Ti} > \text{Ba} \approx \text{Ce} > \text{Y} > \text{Zr} \approx \text{Mg}$, in accordance with adding the promoters. Especially in case of silica-added alumina, a phase transformation temperature to α -alumina increased about 150 °C and after sintering at 1,200 °C, it showed to maintain in γ -form and δ -form alumina phase. Also it showed an increase of surface area from 3 m²/g to 71 m²/g compared with pure α -alumina. In the case of silica-added alumina, the characterization change of this alumina particle resulted in a delay of phase transformation because Si-O-Al bond was increased when sintered at high temperature. In case of lanthanum-added alumina, there was a sintering delay phenomenon in inter-particles as LaAlO_3 structure existed. The existence of lanthanum structure was confirmed by XRD and XPS analysis. It appeared on the alumina surface as La_2O_3 structure when it was sintered under 1,000 °C, as the perovskite structure of LaAlO_3 at above 1,000 °C and as the magneto-plumbite structure of $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ at above 1,300 °C.

Key words: Composite Alumina, Thermal Stability, Silica, Lanthanum, Sol-Gel

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sjyoo@seonam.ac.kr

1. 서 론

최근 고온 재료에 대한 연구가 미국, 유럽, 일본 등에서 활발히 진행되고 있는데 [1], 특히 미국에서는 Gas Research Institute를 중심으로 활발히 진행되고 있으며 유럽에서도 독일, 프랑스, 이탈리아를 중심으로 고온 산화물 재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 최근 세계적으로 환경규제와 에너지 절약의 일환으로 고온용 촉매연소를 이용한 가스터빈에 대한 관심이 고조되고 있다. 촉매연소기에 있어서 고온용 촉매 재료는 연소기의 심장과 같아 그 중요성을 충분히 짐작할 수 있으리라 생각된다. 따라서 본 연구에서는 현재까지 개발되지 않고 있는 1,000 °C 이상에서 내구성과 활성을 지닌 고온 재료를 개발하는 데 중점을 두고 있다.

상용으로 가장 넓게 사용되는 알루미나 지지체는 높은 비표면적, 표면 산성과 결정구조내의 결함을 가지고 있기 때문에 촉매 및 촉매 지지체로서 가장 범용적으로 사용되어 왔다. 특히 γ -알루미나는 높은 비표면적(100-400 m²/g)을 가지고 있지만 고온에서 열역학적으로 가장 안정한 α -알루미나로 상변화가 일어나 급격히 비표면적이 감소(5 m²/g 이하)하여 촉매 및 촉매 지지체로서의 활용이 어렵게 된다.

이는 Schaper와 Yokokwa 등 [2-3]의 보고에서 1,200 °C로 소성시 γ -알루미나에서 α -알루미나로의 상전이가 산소의 재배열에 의해 입방 최밀충진(γ , θ , δ 상)으로부터 육방최밀충진(α 상)으로의 변화가 일어나 알루미나 자체의 소결에 의한 비표면적을 저하시키게 된다.

현재까지의 고온에 안정한 알루미나 제조를 위한 연구방향은 알루미나 담체에 첨가제로 금속원소를 첨가하여 알루미나의 고온에서의 결정성장이나 상전이를 지연시킴으로서 고온 내열성을 확보하는 방법과 첨가제의 첨가 없이 알루미나의 제조조건과 전구체의 제법 등을 달리하면서 고온 내열성을 확보하려는 시도가 함께 진행되고 있다 [4-5]. 복합 알루미나를 제조하는 방법은 여러 가지 알려져 있지만, 본 연구에서 이용하고자 하는 졸-겔법은 용액 내에서 화학적인 방법으로 무기재료를 합성하는 공정으로 출발물질로 금속 알콕사이드 가운데 하나인 알루미늄 이소프로폭사이드를 사용하여 가수분해와 축중합반응을 통하여 졸 입자를 유도하므로써 저온, 액상의 화학반응을 통하여 고체 상을 제조할 수 있고, 교반에 의하여 균질한 다성분계를 손쉽게 얻을 수 있으며, 미립화 및 고순도의 제품을 얻을 수 있는 방법이다. 또한 알루미나가 형성되기 전인 보헤마이트 상에서 첨가제를 첨가하여 복합 보헤마이트 졸을 형성한 후 건조와 소성단계를 거쳐 알루미나 구조 안에 첨가제를 포획하는 방법을 사용하였다. 이는 알루미나 입자가 형성된 후에 금속 입자를 첨가하는 기존의 방법에 비하여 γ -알루미나에서 α -알루미나로의 상전이를 늦추는 결과를 가져와 고온재료로서의 이용 가능성을 보였다. 알루미나의 열적 안정성을 향상시킬 수 있는 첨가물질로는 알칼리 금속, 알칼리토금속, 희토류원소, 실리콘, 세륨 등이 알려져 있으나 [6-9], 본 연구에서는 금속촉매와 지지체의 상호작용을 증가시키고 알루미나의 열적 안정성을 증가시킴으로서 고온연소 촉매성능을 향상시키기 위한 방법으로 지지체에 첨가제를 첨가하여 알루미나가 갖는 고온특성 문제를 해결하고자 하였으며 가장 열적 특성이 우수한 실리카와 란타늄을 중심으로 열적 안정성을 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 졸겔법에 의한 복합 알루미나의 제조

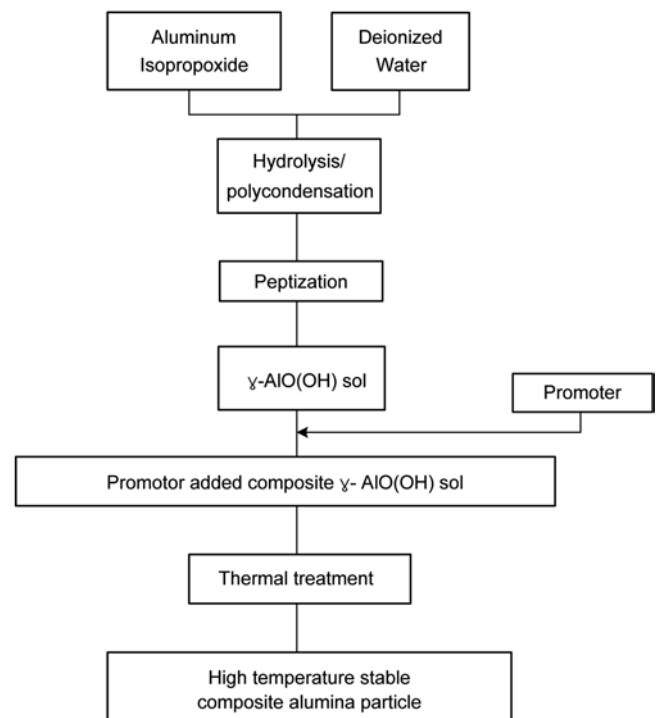


Fig. 1. Flow diagram for high temperature stable composite alumina particle preparation.

Fig. 1은 복합 알루미나 촉매를 합성하는 과정을 도식화한 그림으로서, 합성과정은 출발물질로 알루미늄 이소프로폭사이드[Fluka AIP, Al(OC₃H₇)₃, Fluka Chemie AG]를 사용하여 가수분해(hydrolysis) 및 축중합반응(polymerization/condensation) 그리고 해교반응(peptization)[10]을 거쳐 중간체인 알루미나 졸(boehmite, γ -AlO(OH))을 합성하였다. 반응온도 90 °C, 반응시간 30분으로 일정하게 고정하고 교반기를 이용하여 1,000 RPM으로 빠르게 교반하였다. 또한 안정한 알루미나 졸을 얻기 위하여 적정 산농도(0.07몰비 HCL/Al)를 가하여 해교반응을 진행시켰다 [11-12]. 이렇게 얻어진 알루미나 졸 용액에 첨가제를 졸 상태에서 첨가하여 격렬히 교반시켰다. 이렇게 얻어진 복합 알루미나 졸을 110 °C에서 하루동안 건조한 후 4 °C/min의 승온속도로 일정 소성온도까지 승온시킨 후, 최종온도에서 1시간 유지시켰다.

2-2. 복합 알루미나의 미세구조 및 특성 분석

다양한 첨가제를 첨가한 복합 알루미나의 특성을 분석하기 위하여 다음과 같은 분석을 수행하였다. 복합 알루미나의 결정도는 X선 회절분석기(X-ray diffraction analyzer, Rigaku)에 의해 파장 1.5406 Å의 CuK α target, scanning speed 2°/min, 30 kV, 20 mA, 10≤2 θ ≤90 scanning range 분석조건에서 분석하였다. 또한 복합 알루미나의 구조내 결합기를 분석하기 위하여 액체 적외선 흡광분석(FTS-60, Bio-Rad)을 400-4,000 cm⁻¹의 범위에서 분석하였으며, 비표면적과 기공특성은 질소 흡·탈착 분석기(BET, Micromeritics, ASAP 2010)를 이용하여 관찰하였다. 복합 알루미나 입자의 형상은 주사전자현미경(SEM, JSM-840A, 5.0 kV)을 이용하였다. 또한 복합 알루미나의 표면에서 첨가제와 알루미나간의 상호관계를 알아보기 위하여 XPS(ESCALAB 220i-XL, VG Scientific Instrument)를 이용하여 분석하였다.

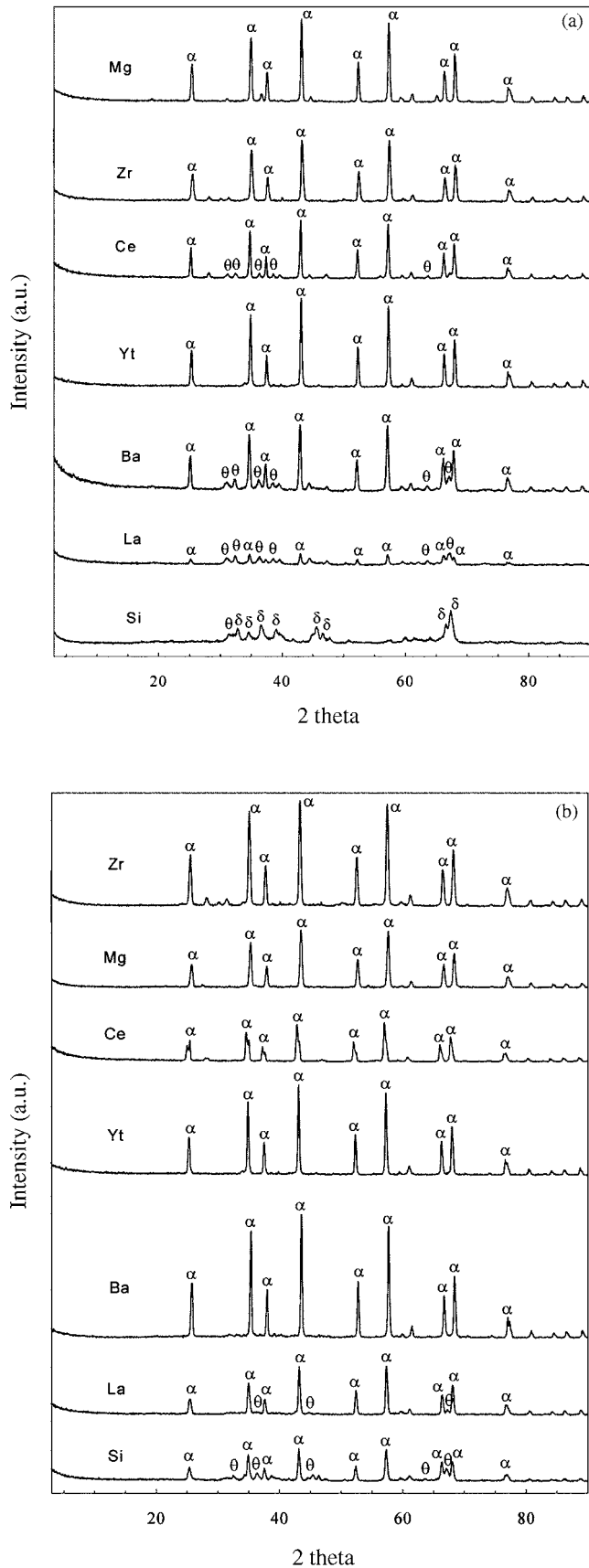


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Pd/composite-alumina according to the addition of various promoters sintered at two different temperature; (a) 1,200 °C, and (b) 1,300 °C.

3. 결과 및 고찰

3-1. 첨가제 첨가에 의한 열적 안정성

본 연구에서는 복합 알루미늄 촉매의 열적 특성을 향상시키기 위하여 열적으로 안정한 물질로 알려진 알칼리 금속, 알칼리토금속, 희토류 원소, 실리콘, 지르콘 등을 첨가하여 복합 알루미늄의 열적 안정성을 비교 평가하였다.

Fig. 2는 다양한 첨가제 첨가에 의해 제조된 복합 알루미늄 촉매를 1,200 °C와 1,300 °C에서 소성 후 열적 안정성을 비교 평가하기 위한 XRD 분석결과이다. 1,200 °C에서 소성시킨 란타넘 첨가 복합 알루미늄은 θ -형과 α -형을, 실리카 첨가 복합 알루미늄은 δ -형과 θ -형을 형성하고, 지르코니아, 마그네슘, 세륨, 이트륨, 바륨 등의 첨가시에는 pseudo α -형 또는 α -형을 형성하고 있음을 알 수 있다. 또한 1,300 °C에서 소성시킨 경우에는 실리카 첨가 복합 알루미늄은 θ -형과 α -형을, 란타넘 첨가 복합 알루미늄은 pseudo α -형을 나타내고 있다. 그리고 다른 첨가제의 경우는 모두 α -형으로 상전이 됨을 알 수 있다.

그러므로 XRD 분석에 의하면 실리카가 첨가된 복합 알루미늄과 란타넘이 첨가된 복합 알루미늄이 다른 첨가제를 첨가한 복합 알루미늄에 비해 1,200 °C의 고온에서도 지지체의 열적 안정성을 유지하고 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 3의 FT-IR 분석결과에 의하면 여러 첨가제를 첨가하여 1,200 °C에서 1시간 소성시킨 복합 알루미늄의 경우 3,600 cm^{-1} 과 1,635 cm^{-1} 주파수 부근에서의 흡수대에서의 피크를 비교하였다. 여

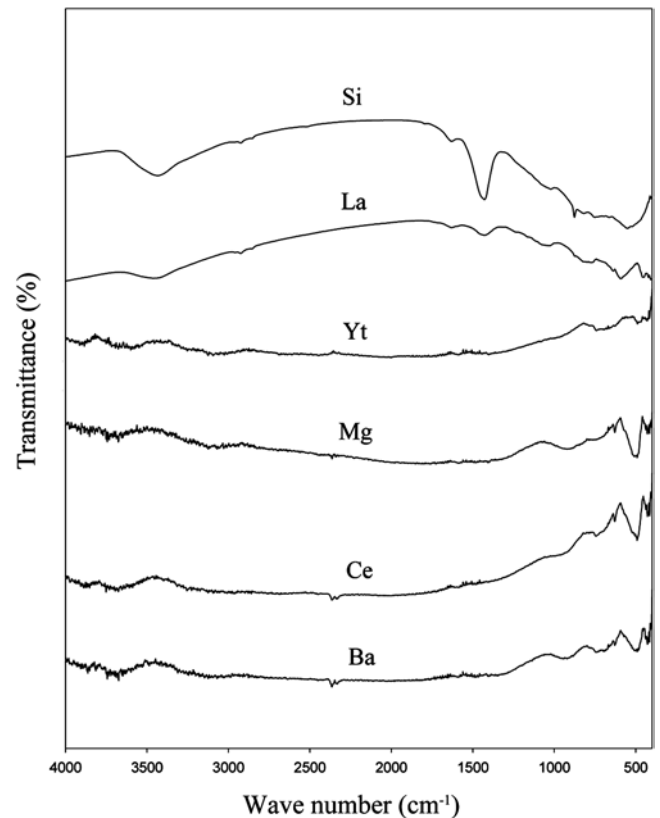


Fig. 3. FT-IR spectra of Pd/composite-alumina according to the addition of various promoters sintered at 1,200 °C.

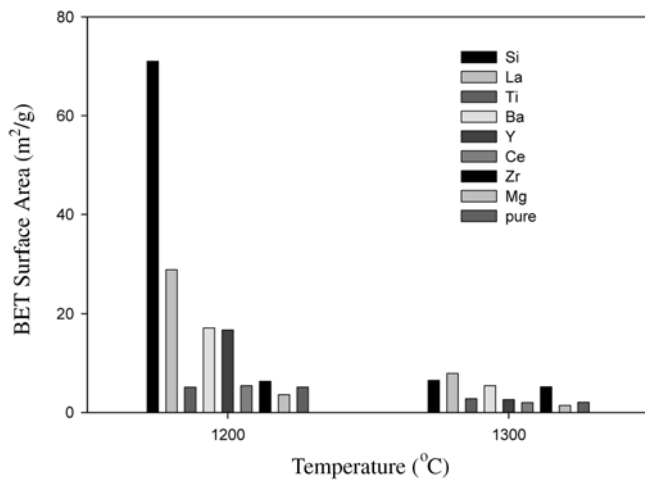


Fig. 4. BET surface area of Pd/composite-alumina according to the addition of various promoters sintered at 1,200 °C and 1,300 °C.

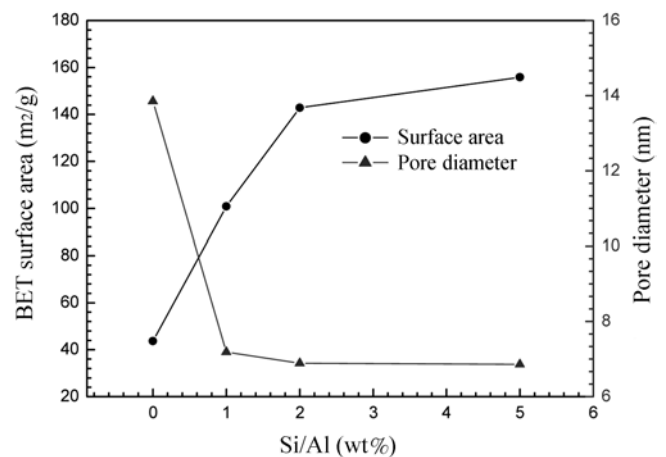


Fig. 5. Comparison of BET surface area and pore diameter of Si doped alumina particles sintered at 1,100 °C according to the various Si amounts.

기서 $3,600\text{ cm}^{-1}$ 주파수대에서 나타난 흡수대는 졸 제조공정시 생성된 흡착수의 Al-OH의 신축진동에 의한 흡수대이고, $1,635\text{ cm}^{-1}$ 주파수 부근에서 나타난 흡수대는 굽힘 진동에 의한 흡수대이다[13]. 실리카 첨가 복합 알루미늄과 란타넘 첨가 복합 알루미늄의 경우 Al-OH 흡수대가 나타난 것으로 보아 Al-OH의 결합이 존재함을 보였고, 다른 첨가제를 첨가한 복합 알루미늄의 경우에는 Al-OH의 결합이 거의 존재하지 않는 것으로 보아 Fig. 2의 XRD 결과와 마찬가지로 pseudo α -형 또는 α -형을 지니고 있음을 알 수 있다. 실리카 첨가와 란타넘 첨가한 복합 알루미늄의 경우에는 상당한 양의 OH기를 포함한 것으로 보아 다른 첨가제에 비해서 높은 비표면적과 미세구조를 갖는 γ -형을 유지하고 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 여러 첨가제에 따른 1,200 °C와 1,300 °C에서 소성된 복합 알루미늄의 질소 흡·탈착 분석에 의한 비표면적을 나타내는 결과이다. 고온 촉매연소 같은 1,000 °C 이상의 온도에서 촉매의 지지체로서의 역할을 하기 위해서는 적당한 비표면적이 필요한데 반하여, 순수한 알루미늄은 1,200 °C 소성시에 $5.1\text{ m}^2/\text{g}$, 1,300 °C 소성시에는 $2.1\text{ m}^2/\text{g}$ 의 비표면적 값을 가지고 있다. 반면 실리카 첨가 복합 알루미늄은 1,200 °C 소성시에 $71\text{ m}^2/\text{g}$, 1,300 °C 소성시에는 $6.5\text{ m}^2/\text{g}$ 의 비표면적 값을 가지고 있고, 란타넘 첨가 복합 알루미늄의 경우에는 1,200 °C 소성시에 $28.9\text{ m}^2/\text{g}$, 1,300 °C 소성시에는 $7.9\text{ m}^2/\text{g}$ 의 비표면적 값을 가지고 있다. 이는 순수한 알루미늄과 다른 첨가제를 첨가한 복합 알루미늄에 비해 월등한 비표면적을 가지고 있음을 알 수 있고, 앞의 XRD와 FT-IR결과를 뒷받침할 수 있는 결과를 보이고 있다.

3-2. Si 첨가에 의한 지지체의 열적 특성 고찰

Fig. 5는 알루미늄에 실리카 첨가시 첨가량에 따른 실리카 첨가 복합 알루미늄의 미세구조 특성의 영향을 고찰한 결과로 본 실험조건에서는 상대적으로 2 wt% (Si/Al)를 첨가한 복합 알루미늄의 경우까지 비표면적이 증가하다가 더 많은 양의 실리카 첨가시 거의 비표면적의 변화가 없이 나타났고, 기공 크기도 2 wt%를 첨가했을 경우 가장 미세한 기공을 가지고 있었다. 본 실험에서는 2 wt%의 실리카를 첨가조건으로 하였다.

Fig. 6은 1,100 °C에서 소성한 순수한 알루미늄과 실리카 첨가 복합

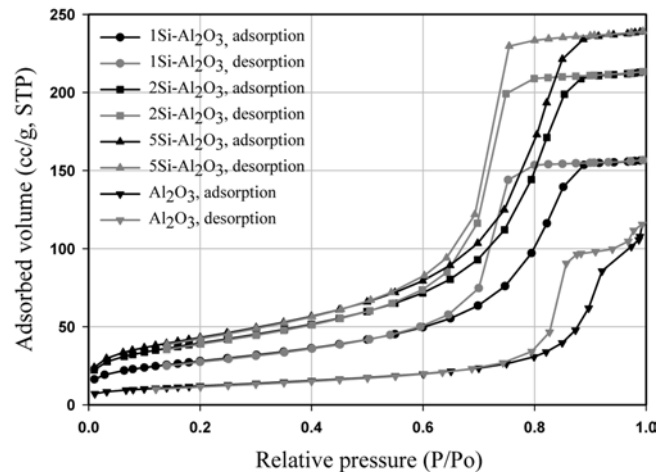


Fig. 6. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of pure alumina and Si doped alumina at 1,100 °C according to the various Si amounts.

합 알루미늄의 질소 흡·탈착 등온곡선이다. 순수한 알루미늄과 실리카 첨가 복합 알루미늄은 BDDT[14]가 분류한 5가지의 대표적인 흡착등온선 중에서 미세기공 보다는 mesopore(2-50 nm by IUPAC)의 특성을 나타내는 S자형의 흡착등온선이 나타났음을 알 수 있다. 또한 히스테리시스의 형태는 de Boer[15]가 분류한 대표적인 5가지 중, 실리카 첨가 복합 알루미늄은 작은 입자들의 치밀한 충전에 의해서 공간이나 타원체의 곡면에 의해서 생성되는 잉크병 모양의 기공을 나타내는 Type E이고, 순수한 알루미늄은 큰 입자들의 응집에 의해서 생기는 열린 실린더 모양의 기공을 나타내는 Type A에 가깝다.

$P/P_o=0.2$ 일때 질소의 흡착량을 비교해 보면 알루미늄이 15, 1 wt% 실리카 첨가 복합 알루미늄이 25, 2와 5 wt% 실리카 첨가 복합 알루미늄이 $40(\text{cm}^3\text{ N}_2\text{ gas at STP})$ 의 흡착부피를 갖는 것으로 보아 2 wt%와 5 wt%의 실리카 첨가시 다른 지지체에 비해 훨씬 우수한 비표면적을 가지고 있음을 알 수 있다.

또한 알루미늄과 실리카 첨가 복합 알루미늄은 탈착 곡선에서의 기울기가 수직방향으로 가파른 것을 볼 수 있는데, 이것은 기공의 직경이 균일하게 분포하고 있음을 예측할 수 있다. 이것은 Fig. 7에

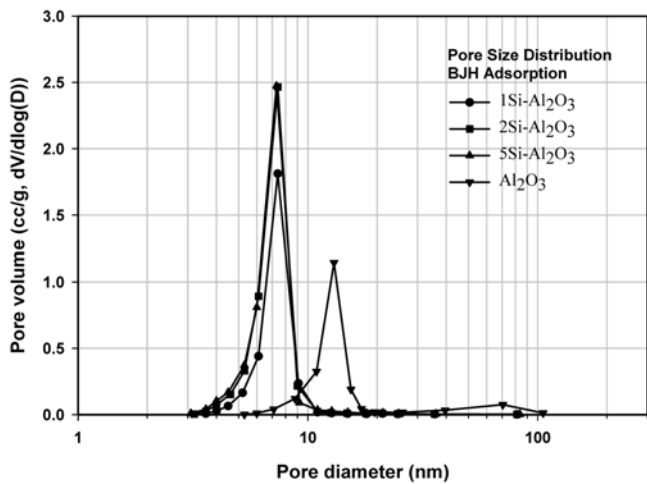


Fig. 7. Pore diameter distributions of pure alumina and Si doped alumina at 1,100 °C according to the various Si amounts.

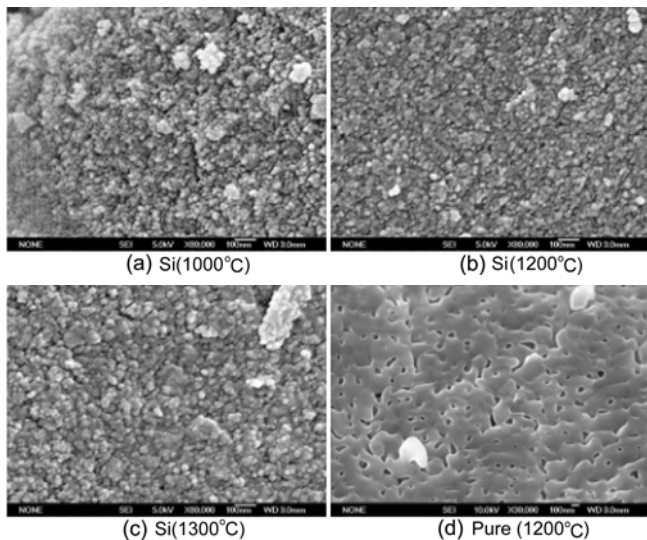


Fig. 8. SEM image of various aluminas; (a) Si doped alumina sintered at 1,000 °C, (b) Si doped alumina sintered at 1,200 °C, (c) Si doped alumina sintered at 1,300 °C, and (d) pure α -alumina at 1,200 °C.

서 보는 바와 같이 평균기공경 분포 분석결과, 실리카 첨가 복합 알루미늄의 경우에는 약 7-8 nm의 미세한 기공경이 고르게 분포한 것을 알 수 있었고, 순수한 알루미늄의 경우에는 대부분 10-20 nm의 기공경이 분포하면서 70 nm의 기공경이 적은 비율로 분포하는 두 가지 크기의 기공 분포를 띠고 있다. 또한 실리카를 2 wt%나 5 wt%를 첨가한 복합 알루미늄은 기공경과 기공부피가 거의 일치함으로 본 실험에서 선정 한 2 wt%의 실리카가 고온에서 안정한 지지체를 위해 적절한 양의 첨가로 여겨진다. 촉매나 지지체의 기공구조는 촉매의 활성을 결정하는 매우 중요한 요인 중의 하나이기 때문에 알맞은 기공구조 및 기공크기와 분포의 선정은 무척 중요하다.

Fig. 8은 1,000 °C, 1,200 °C, 1,300 °C에서 소성한 순수한 알루미늄과 실리카 담지 복합알루미늄의 SEM(JSM-840A, 5.0 kV) 사진이다. 1,200 °C에서 소성한 순수한 알루미늄과 1,300 °C로 소성된 실리카 담지 복합 알루미늄에 비해 입자의 크기가 크게 나타난다. 이

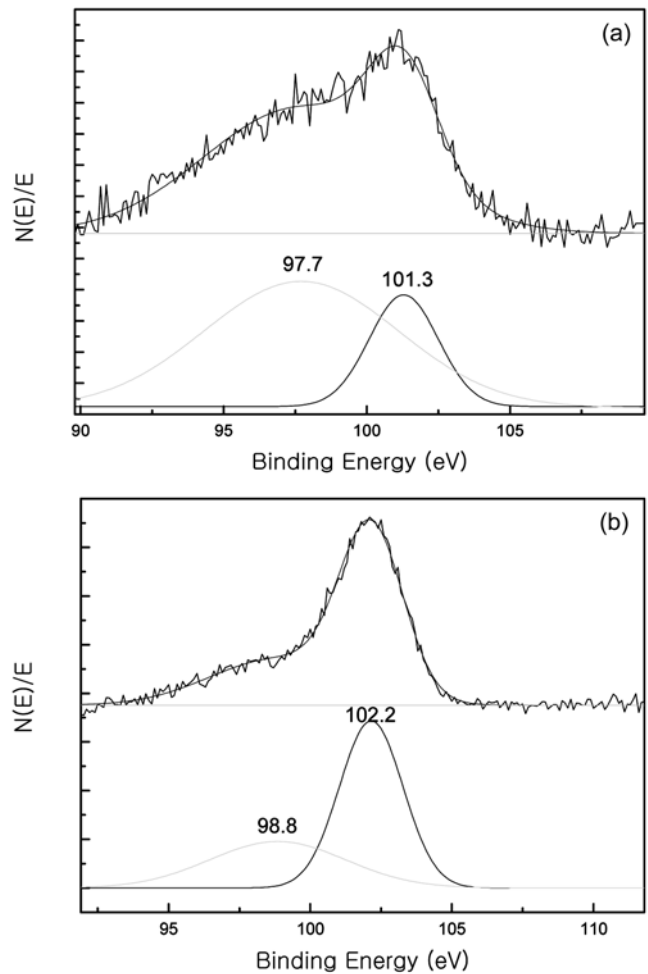


Fig. 9. XPS Si 2p core level spectra of Pd/Si doped alumina sintered at two different temperature conditions; (a) 1,000 °C and (b) 1,200 °C.

는 실리카 첨가로 인해 알루미늄 입자간의 표면 확산을 방해하여 알루미늄이 α -형으로 상전이 되는 것을 지연시킨 결과이다.

Fig. 9는 팔라듐 담지 실리카 첨가 알루미늄을 1,000 °C와 1,200 °C에서 소성시켜 Si 2p의 core level을 XPS로 분석한 결과이다. 위의 두 그래프를 비교해 보면 소성온도를 1,000 °C에서 1,200 °C로 높였을 경우 102.2 eV 부근의 Si-O의 결합을 나타내는 피크의 세기가 증가하고, binding energy가 101.3 eV에서 102.2 eV로 증가함을 볼 수 있었다. 이는 소성 온도를 높임에 따라서 실리콘 주위에 산소의 결합이 증가되고, 실리카 첨가의 경우 고온에서 Si-O-Al의 결합이 증가하여 알루미늄의 고온에서의 소결을 억제하는 매개체가 됨을 의미한다. 또한 Table 1에 의하면, Al 2p core level에서 소성온도를 높임에 따라서 Al-O의 결합을 나타내는 binding energy가 73.7 eV에서 74.2 eV로 증가함을 보이고, $I_{Si(Si-O)}/I_{Al(Al-O)}$ 의 세기 비가 1,000 °C에서 1,200 °C로 소성온도를 높였을 때 4.4배 증가함을 보이고 있다. 이는 1,000 °C 이상 소성시 실리카가 알루미늄 주위의 산소와 결합하여 실리카 화합물을 형성하는 것을 의미한다. 이렇게 생성된 Al-O-Si 결합의 증가로 인하여 앞서 언급한 알루미늄 소결의 주 원인인 Al-OH기의 감소를 유도하여 알루미늄의 상전이를 지연시키는 결과로 나타난다.

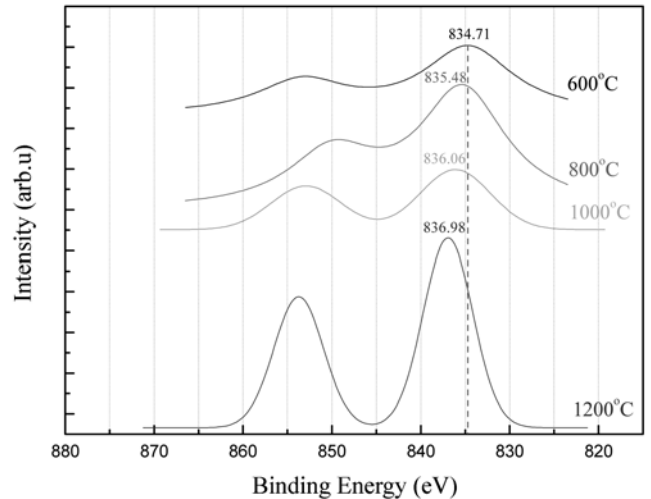
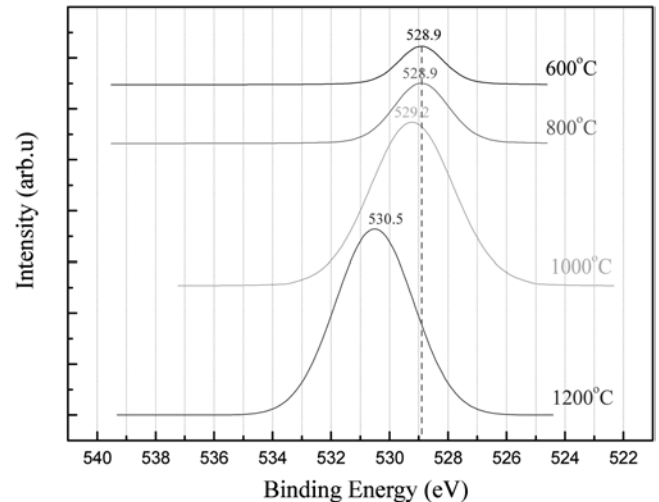
Table 1. XPS Si 2p and Al 2p core level binding energy and intensity ratio of Pd/Si-Al₂O₃ catalysts at different temperature

Prepared catalyst	Binding energy (eV)		Intensity ratio $I_{Si(Si-O)}/I_{Al(Al-O)}$
	Si _{2p} (Si-O)	Al _{2p} (Al-O)	
Pd/Si-Al ₂ O ₃ -1,000 °C	101.3	73.7	0.056
Pd/Si-Al ₂ O ₃ -1,200 °C	102.2	74.2	0.246

3-3. La 첨가에 의한 지지체의 열적 특성 고찰

Fig. 10은 소성온도에 따른 란타늄을 첨가한 복합 알루미나의 XRD 분석결과이다. Bettman 등[16]은 알루미나에 란타늄 첨가시 소성온도 800 °C 이하에서는 La₂O₃로서 존재하고, 그 이상의 온도에서는 LaAlO₃로 존재한다고 보고했다. 본 실험에서는 La₂O₃의 경우 γ - 또는 δ -알루미나 피크와 겹치는 부분이 있어서 XRD 분석 결과에서는 확인할 수 없었고, 다음의 XPS결과에서 La₂O₃의 존재를 확인하였다. Schaper 등[17-18]는 알루미나 표면 위에 있는 lanthanide aluminate의 perovskite-type(LaAlO₃) 구조의 존재가 전이 알루미나의 열적 안정성을 유지시키는 요인이 된다고 보고하였다. 또한 LaAlO₃가 LaAl₁₁O₁₈(magneto-plumbite 구조)를 형성시키는 전구체 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서도 란타늄 첨가 복합 알루미나의 경우 1,200 °C에서 소성시에 LaAlO₃구조가 형성되는 것을 확인하였다. 1,200 °C에서 α -알루미나와 LaAlO₃의 공존으로 인하여 비표면적 및 미세구조의 특성 향상을 가지고 왔으나, 1,300 °C 이상에서 급격한 비표면적의 저하를 보이는 데 이는 magneto-plumbite 구조가 형성되면서 촉매의 지지체로서의 특성이 사라짐을 보여주는 결과이다.

Fig. 11은 팔라듐 담지 란타늄 첨가 복합 알루미나 촉매의 소성 온도에 따른 촉매 표면에서의 La 화합물의 상태와 구조를 규명하기 위한 XPS 분석결과이다. 이들 촉매의 La 3d_{5/2}에서의 결합에너지가 소성온도를 600 °C에서 1,200 °C로 높임에 따라서 각각 834.71, 835.48, 836.06와 836.98 eV로 결합에너지의 증가를 보임을 알 수 있다. La 3d_{5/2}의 결합에너지가 증가한다는 의미는 란타늄 화합물의 산화력 증가, 즉 란타늄 주위에 산소원자의 수가 증가함을 의미한다. La 3d_{5/2}에서 La₂O₃의 형태를 갖는 화합물의 결합에너지는 833.7,

**Fig. 11. XPS La 3d_{5/2} core level spectra of pd/La doped alumina sintered at various temperature.****Fig. 12. XPS O 1s core level spectra of pd/La doped alumina sintered at various temperature.**

834.8, 835.1 eV에서 나타난다. 600 °C와 800 °C로 소성된 촉매에서 나타난 La 3d_{5/2}의 결합에너지는 La₂O₃의 형태를 갖고 있지만, 1,000 °C와 1,200 °C로 소성된 촉매에서는 La₂O₃의 형태를 갖는 결합에너지 보다 커짐을 알 수 있다. 이는 1,000 °C와 1,200 °C에서는 La₂O₃와는 다른 결합에너지를 갖는 란타늄 화합물을 형성하고 있다는 증거이다. Fig. 12에서도 O 1s core level이 소성온도에 따라서 O 1s 피크 중의 란타늄 화합물에 대한 결합에너지가 528.9, 528.9, 529.2, 530.5 eV로 증가함을 보인다. O 1s core level에서의 결합에너지의 증가는 산소 주위에 금속의 원자수가 감소함을 의미한다. O 1s에서 La₂O₃의 형태를 갖는 화합물의 결합에너지는 528.4, 528.8 eV 주위에서 피크가 나타난다. 600 °C와 800 °C에서 소성된 촉매에서의 O 1s에 대한 결합에너지 값은 La₂O₃의 형태를 갖는 화합물의 결합에너지를 가지고 있으나 1,000 °C와 1,200 °C에서는 La₂O₃의 binding energy 보다 큰 값을 갖는 란타늄 화합물을 가지고 있음을 예측할 수 있다.

Table 2는 소성온도에 따른 팔라듐 담지 복합 알루미나 촉매의 O 1s

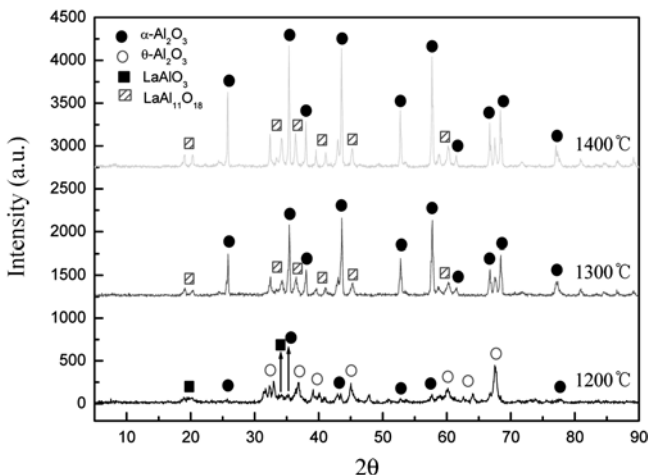
**Fig. 10. X-ray diffraction patterns of La doped alumina sintered at various temperature.**

Table 2. XPS O 1s core level binding energy and intensity ratio of Pd/La-Al₂O₃ catalysts at various temperature

Prepared catalyst	Binding energy (eV)		Intensity ratio $I_{O(La)}/I_{O(Al_2O_3)}$
	O 1s(La)	O 1s(Al ₂ O ₃)	
Pd/La-Al ₂ O ₃ -600 °C	528.9	531	0.0522
Pd/La-Al ₂ O ₃ -800 °C	528.9	531	0.097
Pd/La-Al ₂ O ₃ -1,000 °C	529.2	531	0.5927
Pd/La-Al ₂ O ₃ -1,200 °C	530.5	531.9	0.8241

core level에서의 XPS 분석 결과에 의해서 결합에너지와 피크 크기 비를 나타내고 있다. 소성 온도를 높임에 따라 O 1s의 란타늄 화합물 피크와 알루미늄 피크의 결합에너지가 증가함을 보이고, 피크 크기 비($I_{O(La)}/I_{O(Al_2O_3)}$)도 증가하고 있음을 나타내고 있다. 이는 소성 온도를 높임으로 인해 알루미늄의 정량적인 비가 감소하고 란타늄 화합물의 비가 증가함을 보여준다.

Fig. 11과 12 및 Table 2의 결과를 종합해 보면 팔라듐 담지 란타늄 첨가 복합 알루미늄 촉매의 경우 600 °C와 800 °C로 소성한 경우에는 란타늄이 La₂O₃의 형태를 갖는 화합물로 존재함을 확인할 수 있었다. 또한 1,000 °C 이상으로 소성시 란타늄 주위에 산소 원자가 많아지고 알루미늄의 비가 줄고 란타늄 화합물이 증가함으로써, 이전의 XRD 분석과 마찬가지로 La₂O₃가 LaAlO₃로 존재하고 최종적으로는 1,300 °C 이상에서 LaAl₁₁O₁₈로 구조가 변화함을 확인할 수 있었다. 이는 Chen 등[19]이 보고한 란타늄 첨가 알루미늄의 XPS 분석 결과에서 O 1s에서 La₂O₃가 528.4 eV, LaAlO₃가 529.6 eV의 값을 가짐을 보이는 결과와 일치함을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서 sol-gel encapsulation법으로 제조된 실리카 첨가 알루미늄과 란타늄 첨가 알루미늄은 순수한 알루미늄과 열적 안정성이 있다고 알려진 다른 첨가제 첨가 알루미늄에 비해 고온에서의 미세구조 특성과 열적 안정성을 매우 향상시키는 다음의 결과를 보였다.

(1) 지지체에 고온 안정성을 부여하기 위하여 첨가제를 첨가해 본 결과, 다른 희토류 산화물과 알칼리토금속류에 비하여 실리카와 란타늄 첨가 복합 알루미늄이 고온에서의 안정성이 가장 우수함을 알 수 있었다. 본 연구에서는 고온에서 안정성을 향상시키는 첨가제가 다음과 같은 순서(Si≒La>Ti>Ba≒Ce>Y>Zr≒Mg)로 고온 안정성을 유지한다.

고온 안정성을 위한 실리카 첨가로 인해 α-알루미늄으로의 상전이 온도를 150 °C 이상 높여 1,200 °C에서 소성 후에도 γ-알루미늄에서 δ-알루미늄 상을 유지함을 알 수 있었고, 비표면적이 3 m²/g인 순수한 알루미늄에 비해서 실리카 첨가 복합 알루미늄의 경우 71 m²/g(비표면적) 범위까지 증가되어 고온 특성을 향상시켰다.

(2) 란타늄 첨가 알루미늄의 상전이시 구조적 변화를 확인할 수 있었다. XRD와 XPS 분석 결과에 의해서 1,000 °C 이하에서는 란타늄이 알루미늄 표면에 La₂O₃ 구조로 존재하나 1,000 °C 이상에서는 LaAlO₃의 perovskite 구조로 존재하고, 1,300 °C 이상에서는 LaAl₁₁O₁₈의 magneto-plumbite 구조로 존재함을 확인할 수 있었다. 특히 알루미늄의 상전이를 지연시키는 원인으로는 LaAlO₃구조의

존재로 인하여 알루미늄의 입자간 소결을 지연시킴을 알 수 있었다. 또한 실리카 첨가 알루미늄의 경우는 고온으로 소성시 Si-O-Al의 결합의 증가로 인하여 알루미늄의 상전이를 지연시키는 결과로 나타난다.

이러한 본 연구결과를 통해 제조된 복합 알루미늄이 고온 촉매연소용 촉매로서의 적용 가능성은 물론 흡착제, 분리 막 그리고 촉매 막 반응기에 이르기까지 폭 넓은 범위에서 응용 가능하리라 기대된다.

감 사

본 연구는 에너지관리공단의 2002년 자원학술진흥사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Lafarga, D., Lafuente, A., Menendez, M. and Santamaria, J., "Thermal Stability of γ-Al₂O₃/α-Al₂O₃ Mesoporous Membranes," *J. of Membrane Science*, **147**(2), 173-185(1998).
- Schaper, H., Doesburg, E. B. M. and Reijen, Van, L. L., "The Influence of Lanthanum Oxide on The Thermal Stability of Gamma Alumina Catalyst Supports," *Applied Catalysis*, **7**(2), 211-220(1983).
- Yokokawa, T. and Kleppa, O. J., "A Calorimetric Study of the Transformation of Some Metastable Modifications of Alumina to α-Alumina," *J. of Physical Chemistry*, **68**(11), 3246-3249(1964).
- Rossignol, S. and Kappenstein, C., "Effect of Doping Elements on the Thermal Stability of Transition Alumina," *International J. of Inorganic Materials*, **3**(1), 51-58(2001).
- Xue, L. A. and Chen, I. W., "Influence of Additives on the Gamma-to-Alpha Transformation of Alumina," *J. of Materials Science Letters*, **11**(8), 443-445(1992).
- Oudet, F., Vejux, A. and Courtine, P., "Evolution During Thermal-Treatment of Pure and Lanthanum-Doped Pt/Al₂O₃ and Pt-Rh/Al₂O₃ Automotive Exhaust Catalysts-transmission Electron-microscopy Studies on Model Samples," *Applied Catalysis*, **50**(1), 79-86(1989).
- Church, J. S. and Cant, N. W., "Stabilization of Aluminas by Rare-Earth and Alkaline-Earth Ions," *Applied Catalysis A: General*, **101**(1), 105-116(1993).
- Gonzalez, R. D. and Zou, W., "Thermal-Stability of Silica-Supported Palladium Catalysts Prepared by the Sol-Gel Method," *Applied Catalysis A: General*, **126**(2), 351-364(1995).
- Ozawa, M. and Kimura, M., "Effect of Cerium Addition on the Thermal-Stability of Gamma-Alumina Support," *J. Mater. Sci. Lett.*, **9**(3), 291-293(1990).
- Yoo, S. J., Lee, J. W., Hwang, W.-Y., Yoon, H.-S. and Park, H.-S., "A Study on the Peptization Reaction Accompanied with γ-Al₂O₃ Particles Preparation by Sol-Gel Method," *HWAHAK KONG-HAK*, **36**(5), 695-700(1998).
- Yoldas, B. E., "A Transparent Porous Alumina," *Ceramic Bulletin*, **54**(3), 286-288(1975).
- Yoldas, B. E., "Alumina Sol Preparation From Alkoxides," *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **54**(3), 289-290(1975).
- Peri, J. B., "Infrared and Gravimetric Study of the Surface Hydrate

- tion of γ -alumina," *J. of Physical Chemistry*, **69**(1), 211-219(1965).
14. Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. S. and Teller, E., "On A Theory of the Van Der Waals Adsorption of Gases," *J. Am. Chem. Soc.*, **62**(7), 1723-1732(1940).
 15. de Boer, J. H., "The Structure and Properties of Porous Materials," Butterworths, London, 10, 68(1958).
 16. Bettman, M., Chase, R. E., Otto, K. and Weber, W. H., "Dispersion Studies on the System $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Gamma-Al}_2\text{O}_3$," *J. of Cat.*, **117**(2), 447-454(1989).
 17. Schaper, H., Doesburg, E. B. M. and Van Reijen, L. L., "The Influence of Lanthanum Oxide on The Thermal Stability of Gamma Alumina Catalyst Supports," *Applied Catalysis*, **7**(2), 211-220 (1983).
 18. Schaper, H., Doesburg, E. B. M. and Van Reijen, L. L., "The Influence of High Partial Steam on the Sintering of Lanthanum Oxide Doped Gamma Alumina," *Applied Catalysis*, **9**(1), 129-132 (1984).
 19. Chen, X., Liu, Y., Niu, G., Yang, Z., Bian, M. and He, A., "High Temperature Thermal Stabilization of Alumina Modified by Lanthanum Species," *Applied Catalysis A: General*, **205**(1-2), 159-172 (2001).