

## 란타넘 첨가 복합 알루미나 미분체에서 란타넘 화합물의 열적 특성

채의석\*, 이정운, 박한진, 유승준<sup>1</sup>,  
 황운연, 박형상, 박달령<sup>2</sup>, 윤호성<sup>3</sup>,  
 서강대학교 공과대학 화학공학과  
 서남대학교 공과대학 환경화학공학부<sup>1</sup>  
 한국가스공사 연구개발원 이용기기연구실<sup>2</sup>  
 한국지질자원연구원 자원활용 연구부<sup>3</sup>  
 (iri2989@sogang.ac.kr\*)

### Thermal property of Lanthanum compound at Pd/La-alumina particle

U. S. Chae\*, J. W. Lee, H. J. Park, S. J. Yoo<sup>1</sup>,  
 U. Y. Hwang, H. S. Park, D. R. Park<sup>2</sup> and H.-S. Yoon<sup>3</sup>  
 Dept. of Chem. Eng., Sogang University  
 Faculty of Env. and Chem. Eng., Seonam University<sup>1</sup>  
 Gas R&D Center, Division of Gas Util., Korea Gas Corporation<sup>2</sup>  
 Div. of Min. Util., Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources<sup>3</sup>  
 (iri2989@sogang.ac.kr\*)

### 서론

활성 알루미나 중에서  $\gamma/\eta$ -알루미나는 우수한 표면화학적 특성으로 인해 지지체로서 가장 적합하여, 지지체 수요의 약 50%를 차지하고 있다. 우리가 다루고자 하는 알루미나는 높은 비표면적, 표면 산성과 결정 구조내의 결함을 가지고 있기 때문에 촉매 및 지지체로서 가장 범용적으로 사용되어 왔다. 특히  $\gamma$ -알루미나는 높은 비표면적(300~400m<sup>2</sup>/g)을 가지고 있지만 고온에서 열역학적으로 가장 안정한  $\alpha$ -알루미나로 상변화가 일어나 급격히 비표면적이 감소(3m<sup>2</sup>/g)하여 촉매나 지지체로서의 활용이 불가능하게 된다. 따라서 내열성 지지체 개발에 있어서 상전이를 억제하는 방향 또는 상전이가 일어나더라도 급격한 비표면적의 변화가 없도록 열적 안정성을 지닌 증진제의 첨가나 제조방법의 개선이 시급하다.

복합 알루미나 미분체 제조의 경우,  $\gamma$ -알루미나 지지체를 사용하여 활성성분이나 증진제(promoter)를 담지하는 함침법(impregnation method)이 주를 이루고 있으나, 본 연구에서는 졸-겔 encapsulation법에 의한 고기능성 복합 알루미나 미분체를 제조하고자 한다. 졸-겔 encapsulation법을 통한 여러 형태의 알루미나 합성( $\gamma$ -AlO(OH),  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)은 저온·액상의 화학반응을 통하여 알루미나 졸(boehmite,  $\gamma$ -AlO(OH)) 단계를 거쳐 유도되기 때문에 입자의 물리·화학적 특성을 졸 제조 공정변수 조절에 의해 효과적으로 조절할 수 있다. 또 이 방법은 증진제 및 활성성분 첨가시 함침법에 비해 알루미나에 열적 안정성을 주는 것 이외에도 활성물질을 담지시 고온에서 활성물질의 휘발을 막는 효과적인 방법으로 제안되고 있다.

그러므로 본 연구에서는 고온 내열성을 증진시키기 alumina 담체에 열적 안정성이 있다고 알려진 란타넘을 첨가하여 alumina의 고온에서의 결정성장이나 상변이를 지연시킴으로서 고온 내열성을 확보하는 방법이 진행되고 있다.

## 본론

### 1. 실험

본 연구에서는 출발물질로 알루미늄 알콕사이드를 사용하여 가수분해(hydrolysis) 및 축중합 반응(polymerization/ condensation), 그리고 숙성(aging) 및 해교반응(Peptization)을 거쳐 중간체인 알루미늄 졸(boehmite,  $\gamma$ -AlO(OH))을 합성한다. 이렇게 얻어진 졸용액을 기본으로 하여 아래와 같은 2가지 방법으로 복합 알루미늄을 제조하였다.

첫 번째는 졸 용액 상태에서 고온 안정성을 위한 promoter(실리카, 란타늄 등)를 첨가하고 교반시킨 후 건조와 소성과정을 거치는 졸겔 encapsulation법(이하 ENC로 표기)과 두 번째는 중간체인 알루미늄 졸(boehmite,  $\gamma$ -AlO(OH))를 제조한 후 110°C에서 하루 동안 건조 과정 후 600°C까지 소성하여  $\gamma$ -알루미늄을 제조한 후 함침법으로 promoter를 담지시키고 건조와 소성과정을 거치는 방법(이하 IMP1으로 표기)이다. 각각의 제조방법으로 제조된 복합 알루미늄을 1000-1400°C까지 목표온도에서 1시간을 유지시키는 소성과정을 거쳐 고온 특성이 우수한 복합 알루미늄을 제조하였다.

위의 방법들로 제조된 란타늄첨가 복합 알루미늄의 소성온도에 의한 구조적 특성을 알아보려고, XRD, SEM, TGA, XPS 등의 분석기기를 통하여 알아보았다.

### 2. 결과

Fig.1은 소성온도에 따른 란타늄 첨가 복합알루미늄의 XRD 분석결과이다.  $\text{LaAlO}_3$ 가  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  (magneto-plumbite 구조)를 형성시키는 전구체 역할을 하는 것으로 알려져 있는데 본 연구에서도 란타늄 첨가 복합알루미늄의 경우 1200°C에서 소성시에  $\text{LaAlO}_3$ 구조가 형성되는 것을 확인하였다. 1200°C에서  $\alpha$ -알루미늄과  $\text{LaAlO}_3$ 의 공존으로 인하여 비표면적 및 미세구조의 특성 향상을 가지고 왔으나, 1300°C 이상에서 급격한 비표면적의 저하를 보이는데 이는 magneto-plumbite 구조가 형성되면서 촉매의 지지체로서의 특성이 사라짐을 보여주는 결과이다.

Fig. 2는 팔라듐담지 란타늄 첨가 복합알루미늄 촉매의 소성 온도에 따른 촉매 표면에서의 La 화합물의 상태와 구조를 규명하기 위한 XPS 분석이다. 이들 촉매의 La  $3d_{5/2}$ 에서의 결합 에너지가 소성온도를 600에서 1200°C로 높임에 따라서 각각 834.75, 835.5, 835.95와 837.05eV로 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  $\text{La}_2\text{O}_3$ 의 형태를 갖는 화합물의 결합에너지는 833.7, 834.8, 835.1eV에서 나타난다. 600°C와 800°C로 소성된 촉매에서 나타난 La  $3d_{5/2}$ 의 결합에너지는  $\text{La}_2\text{O}_3$ 의 형태를 갖고 있지만, 1000°C와 1200°C로 소성된 촉매에서는  $\text{La}_2\text{O}_3$ 의 형태를 갖는 결합에너지 보다 커짐을 알 수 있다. 이는 1000°C와 1200°C에서는  $\text{La}_2\text{O}_3$ 와는 다른 형태의 화합물을 형성하고 있다는 증거이다.

Fig. 3에서도 O 1s core level이 소성온도에 따라서 O 1s 피크 중의 란타늄화합물에 대한 결합 에너지가 528.9, 528.9, 529.2, 530.5eV로 증가함을 보인다. O 1s core level에서의 결합에너지의 증가는 산소 주위에 금속의 원자수가 감소함을 의미한다. O 1s에서  $\text{La}_2\text{O}_3$ 의 형태를 갖는 화합물의 결합에너지는 528.4, 528.8eV 주위에서 피크가 나타난다. 600°C와 800°C에서 소성된 촉매에서의 O 1s에 대한 결합에너지값은  $\text{La}_2\text{O}_3$ 의 형태를 갖는 화합물의 결합에너지를 가지고 있으나 1000°C와 1200°C에서는 다른 형태의 란타늄 화합물을 가지고 있음을 예측할 수 있다.

Table 1은 소성온도에 따른 팔라듐 담지 복합알루미늄 촉매의 O 1s core level에서의 XPS 분석 결과에 의해서 결합에너지와 피크 크기 비를 나타내고 있다. 소성 온도를

높임에 따라 O 1s의 란타늄화합물 피크와 알루미나 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 알루미나의 정량적인 비가 줄고 란타늄화합물의 비가 늘어남을 보여준다.

## 결론

란타늄 첨가 알루미나의 상전이시 구조적 변화를 확인할 수 있었다. XRD와 XPS 분석 결과에 의해서 1000°C이하에서는 란타늄이 알루미나 표면에  $La_2O_3$  구조로 존재하나 1000°C이상에서는  $LaAlO_3$ 의 perovskite 구조로 존재하고, 1300°C이상에서는  $LaAl_{11}O_{18}$ 의 magneto-plumbite 구조로 존재함을 확인할 수 있었다. 특히 알루미나의 상전이를 지연시키는 원인으로서는  $LaAlO_3$ 구조의 존재로 인하여 알루미나의 입자간 소결을 지연시킴을 알 수 있었다.

## Reference

1. Yokokawa, T. and Kleppa, O.J., J. of Physical Chemistry, **68**(11), 3246, 1964
2. Lippens, B.C., Ph. D. thesis, Technical University of Delft, The Netherlands, 1961
3. Jeffrey S.Church and Noel W.Cant, Applied Catalysis A: General, **101**, 105, 1993
4. Chen, X., Liu, Y., Niu, G., Yang, Z., Bian, M. and He, A., Applied Catalysis A: General, **205**, 159, 2001
5. J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol and K.D.Bomben, Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, Physical Electronics, Inc., 1995

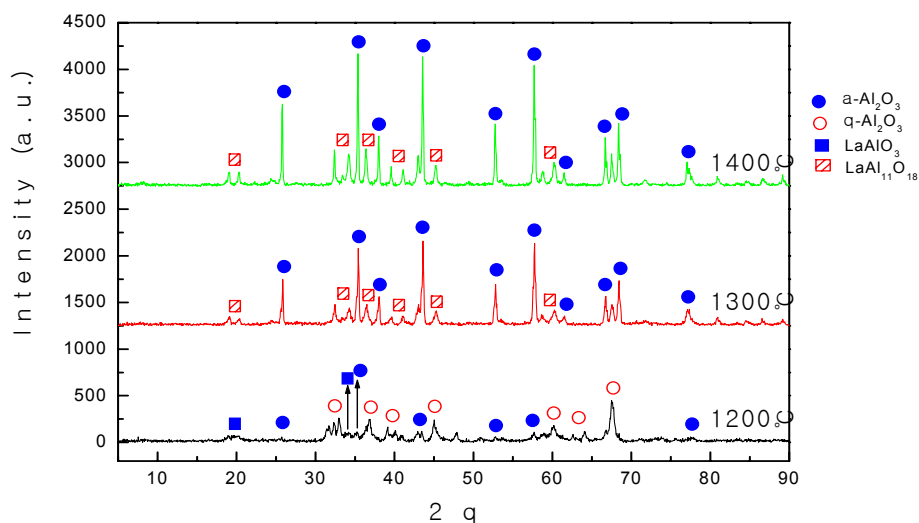


Fig.1. X-ray diffraction patterns of La doped alumina according to the various sintered temperature.

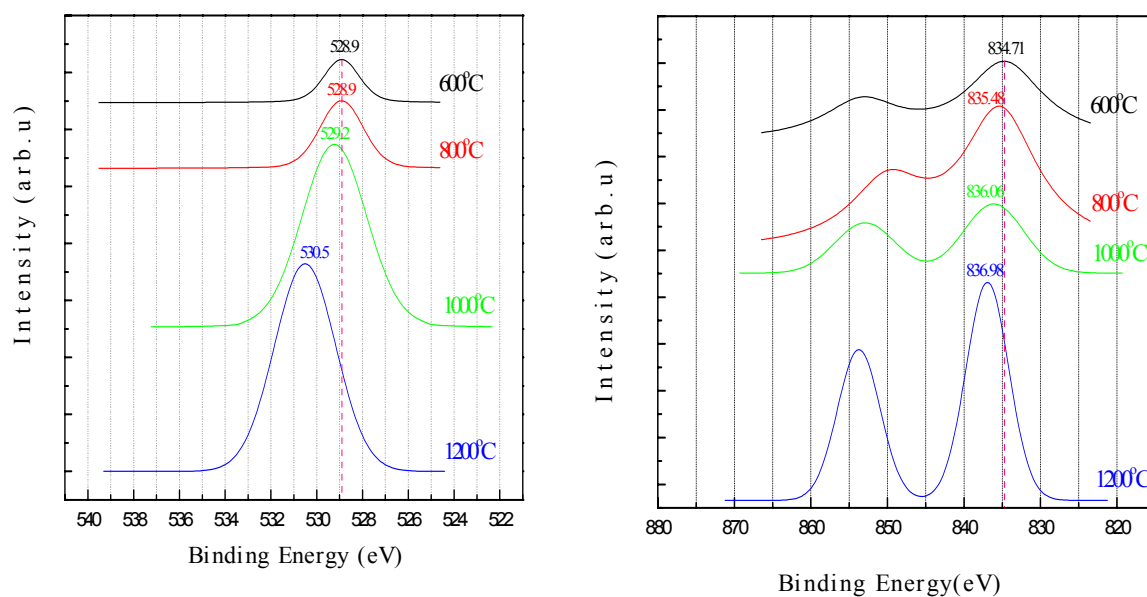


Fig.2. XPS La 3d<sub>5/2</sub> core level spectra of pd/La doped alumina sintered at various temperature.

Fig.3. XPS O 1s core level spectra of pd/La doped alumina sintered at various temperature.

| Prepared Catalyst                            | Binding Energy (eV) |  | Intensity Ratio   |
|--|---------------------|--|---|
|  | O <sub>1S(La)</sub> | O <sub>1S(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</sub> | I <sub>O(La)</sub> /I <sub>O(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</sub> |
| Pd/La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -600°C  | 528.9               | 531  | 0.0522  |
| Pd/La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -800°C  | 528.9               | 531  | 0.097   |
| Pd/La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1000°C | 529.2               | 531  | 0.5927  |
| Pd/La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1200°C | 530.5               | 531.9  | 0.8241  |

Table.1 XPS O 1s core level binding energy and intensity ratio of Pd/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts at various temperature.