

**Sol-Gel Encapsulation법에 의한 복합 알루미나 미분체의 제조 및 상변화에 관한 연구**

이정운, 유승준\*, 김선기, 채의석,  
 황운연, 박형상, 박달령\*\*, 윤호성\*\*\*, 김용렬\*\*\*\*  
 서강대학교 공과대학 화학공학과  
 서남대학교 공과대학 환경화학공학부\*  
 한국가스공사 연구개발원 이용기기연구실\*\*  
 한국지질자원연구원 자원활용 연구부\*\*\*  
 대전대학교 공과대학 화학공학과\*\*\*\*

**A Study of Preparation and Phase Transformation Evolution  
 for Composite Alumina Particles by Sol-Gel Encapsulation Method**

J. W. Lee, S. J. Yoo\*, S. K. Kim, U. S. Chae, U. Y. Hwang,  
 H. S. Park, D. R. Park\*\*, H.-S. Yoon\*\*\* and Y. R. Kim\*\*\*\*

Dept. of Chem. Eng., Sogang University

\*Faculty of Env. and Chem. Eng., Seonam University

\*\*Gas R&D Center, Division of Gas Util., Korea Gas Corporation

\*\*\*Div. of Min. Util., Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources

\*\*\*\*Dept. of Chem. Eng., Daejin University

**서론**

현재 생산 및 응용되고 있는 세라믹 재료의 대부분은 복합재료들로서 소재의 다기능성과 고기능성을 필요로 하고 있다. 특히 최근의 소재 개발전략은 과거의 구조-물성 관계에 의존한 개념을 넘어 제품의 형상화 및 응용성으로 이어지는 매우 복잡한 양상을 띠어가고 있다.

본 연구에서 시도하고자 하는 고기능성 복합 알루미나 미분체의 개발은 구조-물성의 상호관계를 바탕으로 분체공정의 공정변수를 고려한 분말 합성을 시도하고, 이렇게 합성된 분말을 구조-물성-공정 상호관계를 바탕으로 하여 우수한 특성(비표면적, 내열성, 내구성 등)을 지닌 고기능성 복합 알루미나 미분체의 개발을 목표로 하고 있다. 특히 시스템적으로는 완성되어있는 고온 환경에 대해 재료적인 측면의 접근이 무척 필요한 상황이므로 본 연구진은 고온재료의 필요성을 자각하여 고온에서 안정한 복합 알루미나 미분체에 대한 연구를 하고자 한다.

미국, 유럽, 일본 등지에서는 최근 고온 재료에 대한 연구개발이 한층 활기 띠고 있다[1-4]. 특히 미국에서는 Gas Research Institute의 후원으로 고온재료에 대한 연구개발이 진행되고 있다. 유럽의 경우, 고온 산화물 재료에 대해서는 독일, 프랑스, 이탈리아를 중심으로 연구 개발 중에 있으며, 스웨덴과 포르투갈도 고온 재료에 대한 국가적인 연구 개발 사업을 추진중에 있으나 아직 초보적인 수준에 머물러 있다. 하지만 해외에 있어서도 고온 재료 합성기술은 고온 안정성에 대해 아직 만족할 만한 성능을 보장하지 못하고 있다.

미국의 Catalytica Inc.에서 고온용 촉매연소를 이용한 가스터빈이 실용화 단계에 있고, 향후 환경규제가 심화됨과 더불어 고온용 촉매의 큰 시장이 형성될 것으로 기대되고 있다. 촉매연소기에 있어서 고온용 촉매 재료는 연소기의 심장과 같아 그 중요성을 충분히 짐작할 수 있으리라 생각된다. 따라서 본 연구에서는 현재까지 개발되지 않고 있는 1000°C 이상에서 내구성과 활성을 지닌 고온 재료를 개발하는 데 중점을 두고 있다.

고온용 복합 알루미나의 활용은 아직 재료합성의 문제가 남아 있을 뿐 공정 및 시스템적으로는 앞서나가고 있는 실정이다. 고온에서 안정한 재료가 개발되면, 에너지를 주는 보일러, 제트엔진과 같은 고온 촉매 연소 시스템에 고온용 재료가 탑재되어, 경제적 효과 뿐만 아니라 환경적인 측면에서도 크게 기여할 것으로 기대된다.

## 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 알루미나 졸(boehmite,  $\gamma$ -AlO(OH))을 합성한다. 이렇게 얻어진 졸용액을 기본으로 하여 아래와 같은 2가지 방법으로 팔라듐 담지 복합 알루미나 촉매를 제조하였다.

첫 번째는 졸 용액 상태에서 고온 안정성을 위한 promoter(실리카, 탄타늄 등)를 첨가하고 교반시킨 후 활성물질인 팔라듐을 담지시킨 후 건조와 소성과정을 거치는 졸겔 encapsulation법(이하 ENC로 표기)과 두 번째는 졸 용액에서 promoter를 첨가하고 반응이 종료된 후 110°C에서 하루동안 건조 과정 후 10/min의 승온 속도로 600°C까지 소성하여 복합  $\gamma$ -알루미나를 제조한 후 함침법으로 활성물질인 팔라듐을 담지시키고 건조와 소성과정을 거치는 방법(이하 IMP1으로 표기)이다. 각각의 제조방법으로 제조된 촉매를 1100-1400°C까지 목표온도에서 1시간을 유지시키는 소성과정을 거쳐 고온 특성이 우수한 복합 알루미나 촉매를 제조하였다.

위의 방법들로 제조된 촉매의 고온에서의 열적 안정성을 알아보려고, XRD, BET, FT-IR 등의 분석기기를 통하여 알아보았다.

### 2. 결과

Fig. 1의 (a)는 순수한 알루미나의 소성 온도에 의한 상변화를 나타내는 그림이다. 보헤마이트는 건조와 소성을 거치면서  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\theta$ -, 최종적으로는 열역학적으로 가장 안정한  $\alpha$ -form으로 상변화를 갖게 된다. 기존 산업에 가장 많이 쓰이는 알루미나는 소성 온도에 의한 고온에서의 상변화 때문에 비표면적이 급격히 줄어드는 등 지지체로서의 특성을 잃는 단점이 있다. 어떤 연구진들은  $\alpha$ -알루미나의 상변화 온도를 낮추기 위하여 seed( $\alpha$ -알루미나 등)를 첨가하여 보다 낮은 온도에서  $\alpha$ -알루미나상을 얻는 연구가 있는가 하면, 저희 연구진들은  $\alpha$ -알루미나로 상변화되는 것을 늦추어 1200°C 이상에서도 지지체로서 유용한  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\theta$ -form을 유지 시키기 위한 연구를 수행하고자 한다.

Fig. 1의 (b)는 promoter 첨가에 의한 1100°C로 소성된 복합알루미나의 xrd pattern이다. 순수한 알루미나와 Si 첨가 알루미나의 경우 같은 온도에서 소성시 Si첨가시 더 낮은 알루미나상을 지니고 있음을 알수있다. Si 첨가의 경우 알루미나의 상전이 온도를 100°C 이상 높이는 결과를 보였고, La첨가로 인하여 알루미나 상전이 온도를 50°C이

상 높여 두 promoter 모두 알루미나에 열적안정성을 향상시켰다. 1200°C 이상에서의 급격한 비표면적 감소를 위해 promoter의 첨가시 여러 변수(pH, 농도, 반응시간, 등)를 고려한 설계가 선행 되어야 할 것이다.

Fig. 2는 2가지 방법에 의해서 제조된 팔라듐 담지 복합 알루미나의 xrd pattern이다. Impregantion법으로 제조하여 소성한 팔라듐 담지 복합알루미나는 팔라듐의 활성상이라고 알려진 PdO 피크가 소성온도를 800°C에서 1000°C로 올리면 급격히 감소함을 보이고, 비활성상이라고 알려진 Pd 피크가 급격히 증가함을 보인다. 이것은 1000°C에서 급격한 활성저하를 나타내는 원인으로 고온 촉매로 적용하기 위해서는 팔라듐 입자의 휘발 및 비활성상으로 알려진 Pd상으로의 전이를 막는 것이 연구의 중점 과제이다. Encapsulaton법으로 제조된 팔라듐 담지 복합 알루미나의 경우는 팔라듐이 알루미나 입자의 내·외부에 고루 분포되므로 팔라듐 상의 큰 변화는 없었다. 이는 1000°C 이상의 고온에서의 팔라듐 입자의 휘발과 활성저하를 막을수 있는 제조 방법으로 기대된다.

## 결론

알루미나의 상변화를 늦추는 연구는 단순히 Promoter의 첨가 및 반응 조건들에 대한 연구가 있을뿐, 상변화를 늦추는 반응 메카니즘에 대한 연구는 매우 미흡한 실정이다. Levy 등은 La, Ba, Ce 등과 같은 이온 반지름이 큰 입자들이 첨가되면 surface diffusion을 억제시킨다고 보고하였으나 아직 구체적인 개념은 미비하다[5]. 왜냐하면 금속담지촉매가 고온에서 sintering하는 것은 결정자 이동(crystallite migration)과 원자 이동(atomic migration)에 의한 금속 결정 자체의 성장과 지지체 구조의 변화에 기인하기 때문이다.

또한 고온 안정한 지지체의 개발 못지 않게 고온에서 촉매로서의 기능을 갖게 하는 연구도 중요하다. 고온에서의 활성 저하를 막기 위해서는 지지체의 입자 또는 lattice에 noble metal을 가두는 방법 고안이 필요하다.

## Reference

1. D. Lafarga, A.Lafuente, M. Menendez and J. Santamaria, J. of Membrane Science, 147, 173(1998)
2. C. -K. Loong, J. W. Richardson Jr. and Masakuni Ozawa, J. of Alloys and Compounds, 250, 356(1997)
3. Masakuni Ozawa, Mareo Kimura and Akio Isogai, J. of the Less-Common Metals, 162, 297(1990)
4. R. M. Levy and D. J. Bauer, J. of Catalysis, 9, 76(1967)
5. C. H. Shek, J. K. L. Lai, T. S. Gu and G. M. Lin, Nanostructured Materials, 8(5), 605(1997)

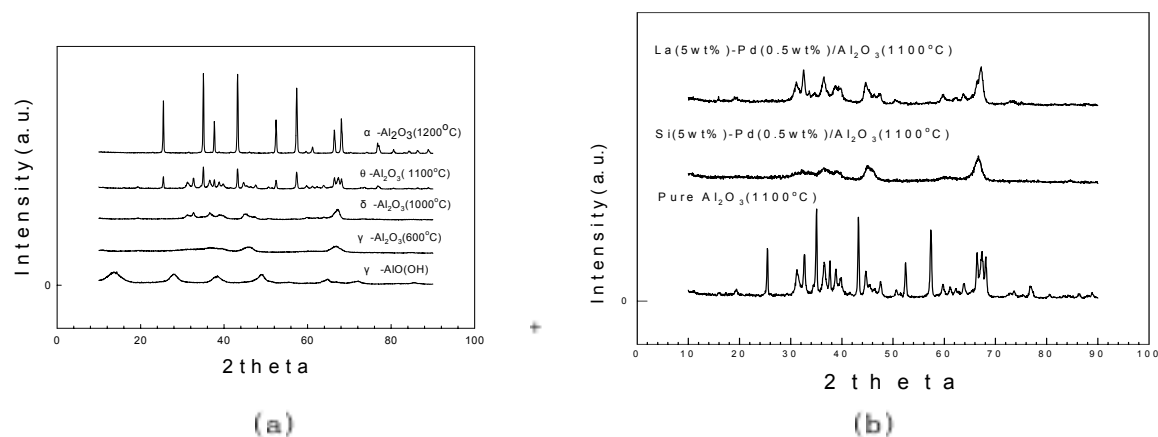


Fig.1. X-ray diffraction patterns of (a) pure alumina calcined at various temperature, (b) composite alumina calcined at 1100°C according to the addition of promoters.

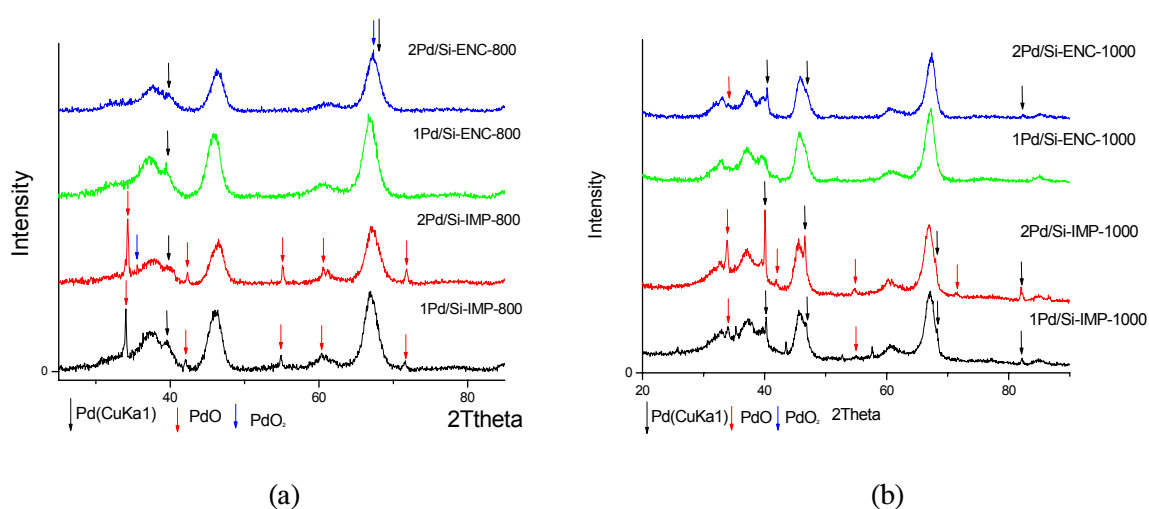


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Pd/ composite alumina (a) calcined at 800°C & (b) 1000°C according to the preparation methods.