

## Ni-doped 감마알루미나의 제조방법과 그 특성

이 현\*, 이용국  
 포항산업과학연구원 환경에너지센터 에너지연구팀  
 (hyunlee@rist.re.kr\*)

### Preparation of Ni-doped Gamma Alumina and Its Characteristics

Hyun Lee\*, Y. K. Lee  
 Environment & Energy Research Center, Energy Lab.  
 Reaserch Institute of Industrial Science and Technology(RIST)  
 (hyunlee@rist.re.kr\*)

#### 1. 서론

화석연료의 소비증가와 함께 연소시 발생하는 공해문제가 대두되고 있으며, 특히, 각종 에너지 전환장치에서 연소과정을 거치면서 배출되는 NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, CO, HC 등 배가스의 농도규제가 강화되고 있다. 효율적으로 대기오염을 저감하는 방법에 적합한 촉매연소방식의 도입 및 개발이 추진되고 있다.<sup>1-2)</sup>

촉매연소는 연소온도에 따라 저온형(실온-400℃), 중온용(400-800℃) 및 고온용(800-1300℃)으로 구분하고 있으며, 연소반응시 완전연소가 가능하여 CO, HC 등이 발생되지 않는다. 불꽃연소에 비하여 무화염에서 안정적인 열전환으로 효율이 증대되고, 보다 저온에서 연소가 일어나므로 열(thermal) NO<sub>x</sub> 발생량이 현저히 감소된다고 보고되고 있다.

v-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 열적 안정성을 부여하기 위하여 첨가제를 이용한 연구가 다수 진행되었고, 첨가원소가 전이를 방해하여 확산에 의한 원자의 재배열을 억제함으로써 소결을 저지하는 효과가 있다고 보고<sup>3)</sup>하고 있다.

본 연구에서는 열적으로 불안정한 v-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 니켈을 전착침전법으로 첨가하고, 열처리하여 Ni-doped v-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제조한 후 열적 안정성에 관한 제특성에 대하여 검토하였다.

#### 2. 실험방법

##### 2.1. 고순도 v-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 제조

고순도v-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제조하기 위하여 공업용 gibbsite(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O: Showa Denko사)를 105℃에서 3시간 건조하여 부착수분을 제거하였다. 건조된 gibbsite 52.0g을 1M의 황산수용액 500ml에 혼합 후 가열하여 85℃에서 1시간 동안 교반하여 완전히 용해시켰다. 이 용액을 상온에서 냉각 후 잔존하는 불용성의 SS(suspended solid)불순물을 여과하여 제거하였다.

황산알루미늄 용액과 에틸알코올의 부피비를 0.25가 되는 조건에서 침전물을 형성, 여과 후 60℃에서 12시간 건조하여 수황산알루미늄을 얻었다. 이 수황산알루미늄을 800, 900, 1000, 1200℃에서 각각 2시간 열분해시켜 XRD분석을 행하였다. 한편 분당 5, 10, 15℃의 세가지 승온속도로 900℃까지 승온한 후 2시간 동안 열처리하여 제조된 v-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비표면적을 측정하였다.

##### 2.2. Ni-doped v-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 제조

전이금속중의 니켈을 v-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 피착하기 위하여 0.025M 농도의 황산니켈(NiSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O)과 수황산알루미늄[Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18H<sub>2</sub>O]용액을 제조하고, Ni<sup>2+</sup>와 Al<sup>3+</sup>의 농도비를 0.5가 되도록 황산니켈 용액 200ml에 황산알루미늄 용액 200ml을 혼합하여 v-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 Ni doping을 위한 용액으로 사용하였다.

Ni-doped v-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>표면의 산화니켈 몰수와 포함된 총Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰수의 비를 고려하여 Ni-doped량을 계산하였다. 혼합용액에 부가하는 v-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>분말의 양을 조절하여 Ni-doped량이 1, 3, 5, 7mol%가 되도록 혼합슬러리를 제조하였다. 여기에 우레아[(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO]를 Ni<sup>2+</sup>과 Al<sup>3+</sup>의 농도 합과 동일한 농도의 몰비로 첨가하였다. 혼합슬러리에 NH<sub>4</sub>OH를 첨가하여 pH를 9로 조절한 후 80℃에서

1000rpm으로 교반시키면서 Ni 피착반응을 시켰다. 시간에 따른 반응의 진행상태는 ORP(oxidation reduction potential), 전도도(conductivity) 그리고 pH 값의 변화를 측정하여 관찰하였다. 니켈 피착 반응시킨 전구체를 분당 10°C의 승온속도로 900°C에서 2시간 동안 대기분위기로 열처리하여 최종적으로 Ni-doped  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제조하였다.

### 2.3. 특성분석

gibbsite로부터 제조된 수황산알루미늄 침전물을 온도변화에 따른 상변화를 관찰하기 위하여 TG/DTA(PTC-10A; Rigaku Co. JPN)분석을 행하였다. 수황산알루미늄을 온도별로 열처리하여 제조된  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Ni-doped  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정상은 XRD(RINT-1400, Rigaku Co. JPN)분석으로 확인하였다.

피착반응 진행중 화학결합상태 및 radical의 변화는 FT-IR(Perkin-Elmer, 1800FT)분석으로 확인하였다. 또한 gibbsite원료와 제조된  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 불순물 성분은 ICP(BAIRD ICP AES PS-4)를 사용하여 정량분석하였다.

열처리 온도와 Ni-doped량에 따른 비표면적의 변화를 확인하기 위하여 BET(Micrometrics, ASAP2000)법으로 비표면적을 측정하였다. Ni-doped량에 따른 화학결합에너지의 변화를 파악하기 위하여 XPS(KRATOS Co. XSAM 800PCI)를 사용하여 분석을 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 고순도 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 제조

Gibbsite로부터 제조된 수황산알루미늄[(Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O)]은 XRD분석에서 18, 16, 12, 6의 다양한 결정수를 지닌 수황산알루미늄들로 구성되어 있음을 알 수 있었으며, 수황산알루미늄을 시차 열중량분석(TG/DTA)한 결과는 Fig. 1과 같다. 수황산알루미늄을 열처리하면 무수황산알루미늄[Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]이 생성되며 TG 분석결과 황산알루미늄의 중량이 전체의 56.3wt%이고 나머지가 결정수이므로 혼재한 수황산알루미늄의 평균 결정수(n<sub>av</sub>)는 14.7이다.

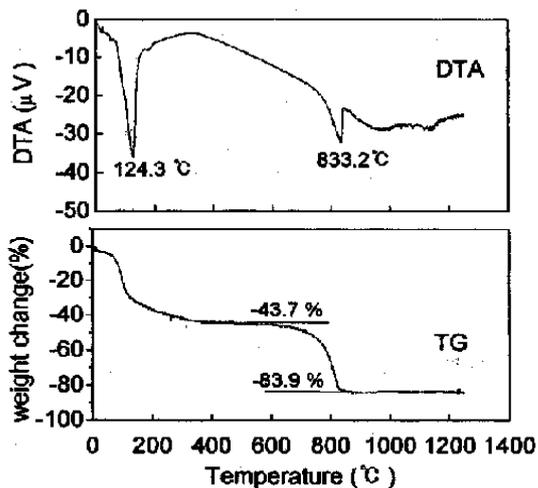


Fig.1 Thermal analysis results of aluminium sulfate hydrate derived gibbsite

Fig. 1의 DTA에서 124.3°C의 강한 흡열피크는 6이상의 결정수가 분해하는 온도로 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O의 생성온도이다. 피크상에서는 정확한 확인이 어렵지만 미분에 의해서 변곡점의 온도인 220°C에서 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O이 점차 열분해되어 260°C 근처에서 무수황산알루미늄으로의 탈수가 활발히 일어나고 있다는 것을 알 수 있다.<sup>10)</sup> 833.2°C의 흡열피크는 황산알루미늄이 분해되는 탈황과정에 기인하며, 900°C 이상에서  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 생성되며, 1200°C 이상에서는  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 전이가 일어남을 XRD분석결과에서 확인되었다.

900°C에서 2시간 열처리한 수황산알루미늄은 모두  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>결정으로 존재하지만 승온속도의 차이에 따라서 입자의 비표면적은 달랐다. 승온속도가 분당 5, 10, 15°C일 때 비표면적 값은 각각 152.3m<sup>2</sup>/g, 138.5m<sup>2</sup>/g 및 112.3m<sup>2</sup>/g으로 승온속도가 높을수록 비표면적이 감소하였다. 이는 승온속도가 높을수록  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>입자의 성장속도가 증가하여 비표면적이 감소하는 것으로 생각된다.

Table 1. The impurities of as-received gibbsite and as-synthesized  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

component	gibbsite( $\mu\text{g/ml}$ )	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $\mu\text{g/ml}$ )
Si	0.91	0.32
Na	50.92	18.50
K	1.56	0.48
Ca	1.52	0.72
Mg	0.32	0.28
Fe	3.29	0.80

본 연구에서 사용한 원료인 gibbsite에 포함된 불순물이  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 제조 과정에서 대부분이 제거됨을 ICP 분석으로 확인하였다(Table 1).

Table 1에서 보는 바와 같이 제조된  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>중의 전체적인 불순성분의 감소는 표면에 흡착되어 있거나 흡장(occlusion, 내포현상)되어 있는 gibbsite중의 불순물들이 수용액에 용해되어 수황산알루미늄 결정 석출시에 용액 중에 남게 된다. 따라서 제조된 고순도의 수황산 알루미늄을 열분해하여 얻은  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 고순도임을 알 수 있다.

### 3.2. Ni-doped $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 제조 및 특성

니켈피착제조 공정으로 피착 반응시간에 따라서 측정된 ORP (oxidation reduction potential), 전도도 및 pH값을 확인하여 시험을 실시하였다. ORP가 -600mV까지 떨어지는 처음 50분 동안은 용액속의 Ni<sup>2+</sup>와 Al<sup>3+</sup>이온이 수산화(OH<sup>-</sup>)와 결합하는 화학결합 진행의 반응초기단계(I), 50분에서 270분까지는 화학결합의 재배열이 일어나는 반응중기단계(II), 270분이후는 화학결합의 재배열이 끝나는 반응종결단계(III)로 구분지을 수 있다. 또한 Fig. 3-7(b)의 반응시간에 따른 pH값 변화에서, 반응초기에는 높은 pH값을 지니지만 반응의 진행이 종결되면 pH값의 변화가 없는 것을 알 수 있다.

반응시간에 따른 전도도 변화에서는 반응종결 단계에서 급격하게 전도도가 감소함을 보이는데, 이는 수용액 중에 금속이온이 거의 존재하지 않아 반응용액의 전도도가 감소하는 것으로 생각되고, 이로부터 반응종결 시간의 예측이 가능함을 확인하였다.<sup>11)</sup>

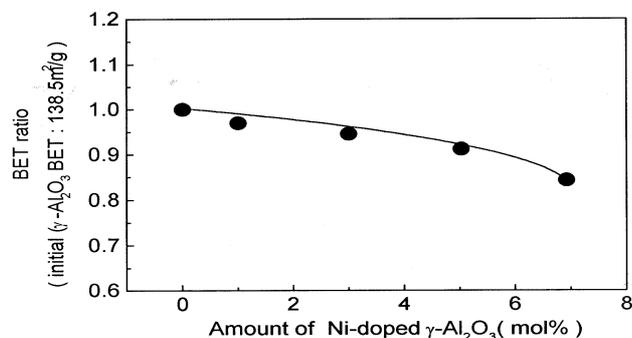


Fig. 2. BET(m<sup>2</sup>/g) results of Ni-doped  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with various Ni mol% after heat treatment at 900°C for 2hr.

반응중기단계(II)와 반응종결단계(III)의 용액에 대한 FT-IR 분석 결과에서는 거의 유사한 스펙트럼 경향을 나타내고 있으므로 존재하는 이온의 종류에는 변화가 없음을 알 수 있었다. 상기 반응 과정은 urea에 금속이온인 Al<sup>3+</sup>과 Ni<sup>2+</sup>가 전착되어 침전을 형성하는 과정인 deposition-precipitation으로 파악될 수 있다.

Ni-doped량에 따른 Ni-doped  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 비표면적과 초기  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비표면적 비율은 Fig. 2와 같다. 초기의  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 Ni-doped을 하지 않은 순수  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 시료의 비표면적은 138.5m<sup>2</sup>/g이다. Ni-doped량이 증가함에 따라서 초기  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비표면적과 Ni-doped  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의

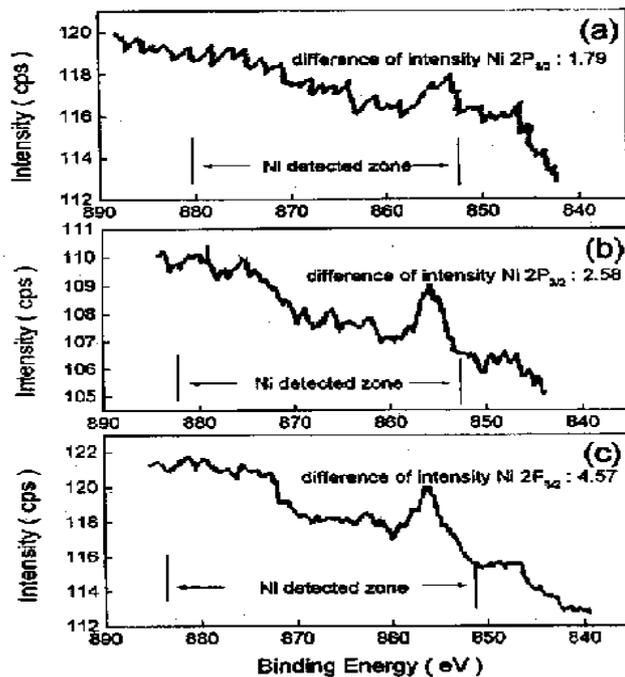


Fig. 3. XPS results of Ni-doped  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : (a) Ni 1 mol%, (b) Ni 3 mol%, (c) Ni 5 mol%.

비표면적의 비는 감소하고 있으며, 이는 Ni-doped 반응 중 Ni<sup>2+</sup>이  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 공공에 침투되어 비표면적이 감소되는 것으로 파악될 수 있다. 니켈 피착량이 7mol% 일 때의 비표면적의 비는 0.845를 나타내었다.

Ni-doped량이 1, 3, 5mol%인  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 시료를 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)를 통하여 Mg Ka X-ray를 사용하여 분석한 결과를 탄소(C), 1s = 284.5 eV로 보정한 결과를 Fig. 3에 나타내었으며, Fig. 3에서 Ni 2P<sub>3/2</sub>의 화학결합에너지는 853.8 eV 표준값으로 Ni-doped량이 증가할수록 강도가 증가함을 알 수 있다. 피착량이 1, 3, 5 mol%인 경우에 결합에너지는 각각 854.2 eV, 855.9 eV, 856.5 eV로 피착량의 증가에 따라 결합에너지가 증가하였으며, 피크의 강도차도 각각 1.79, 2.58, 4.57로 증가됨을 알 수 있다. 또한 니켈이 감지되는 구간이 넓어지는 효과도 동반하고 있음을 확인할 수 있었다. NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 경우 Ni 2P<sub>3/2</sub>의 결합에너지는 857.4 eV로 XRD 결과와 관련지어 보면 피착된 니켈은 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 생성함을 확인 가능하였다.

#### 4. 결론

gibbsite로부터 제조된 수황산알루미늄을 열분해하여 순수  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제조한 후 Ni를 피착한  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 열적 안정성 및 제특성을 검토하였다.

1) gibbsite로부터 제조된 수황산알루미늄[Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O] 결정수는 18, 16, 12, 6이 혼재되어 있었으며, 평균결정수(n<sub>av</sub>)는 14.7이었다.

2) 1250°C에서 열처리한 Ni-doped  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비표면적은 Ni-doped량이 증가함에 따라서 비표면적이 증가한 경향을 보였으며, 따라서 열적으로도 안정함을 알 수 있었다.

3) Ni-doped  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>표면의 XPS분석결과 Ni 2P<sub>3/2</sub>의 화학결합에너지는 Ni-doped량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었고, 그 결과 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 생성량도 증가되었다.

#### References

1. Z. R. Ismagilov and M. A. Kerzhentsev, Catal. Rev. Sci. Eng., 32(1&2), 51 (1990).
2. M. Ozawa, H. Toda and S. Suzuki, J. Mater. Sci. Lett., 14, 327(1995).
3. T. Fukui and M. Hori, J. Mater. Sci. Lett., 13, 413 (1994).
4. M. Machida, K. Eguchi and H. Arai, Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, 3659 (1988).
5. M. Machida, K. Eguchi and H. Arai, Chemistry Letters, 1987, 5, 767(1987).