

## 균일용액침전법을 이용한 침전제의 농도와 합성 시간에 따른 Mn이 대체된 바륨 헥사알루미늄에이트의 합성의 영향

박지윤\* · 정유식\*\* · 이영우\*†

\*충남대학교 에너지과학기술대학원  
34134 대전광역시 유성구 대학로 99  
\*\*㈜지엔티엔에스  
25440 강원도 강릉시 과학단지 106-31  
(2017년 12월 12일 접수, 2018년 1월 3일 채택)

## Effects of Concentration of Precipitants and Aging Time on Synthesis of Mn-Substituted Barium Hexaaluminates by Homogeneous Precipitation

Ji Yun Park\*, You Shick Jung\*\* and Young Woo Rhee\*†

\*Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University, 99, Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Korea

\*\*GN TNS Co., Ltd., 106-31, Gwahakdanji-ro, Gangneung-si, Gangwon-do 25440, Republic of Korea

(Received 12 December 2017; accepted 3 January 2018)

### 요 약

BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>는 요소를 이용한 균일용액침전법으로 제조되었으며, X선 회절분석과 장방출 주사현미경으로 분석되었다. 침전제의 농도가 증가하면서 Al 종은 Al(OH)<sub>3</sub>에서 AlOOH로 변화되었으며, 소성과정에서 BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> 상으로 쉽게 변화하였다. 합성시간이 증가하면서 BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> 상의 비율은 크게 증가하지 않는 반면 BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 상의 비율은 급격하게 증가하였다. 급속염 전구체의 반응속도는 Al, Ba, Mn 순으로 빨라, 침전제의 농도와 합성 시간에 따라 BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> 상의 비율이 달라진다. BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>는 촉매 연소 성능을 향상시키고, BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> 만이 CO 배출을 억제시키는 것을 확인하였다.

**Abstract** – BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> was prepared by urea-induced homogeneous precipitation and characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. At increased precipitant concentrations, AlOOH replaced Al(OH)<sub>3</sub> as an Al precursor. BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> exhibited enhanced catalytic combustion performance and inhibited CO generation. Catalytic performance was also enhanced by the presence of BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>. Compared to BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> exhibited superior catalytic combustion activity.

**Keywords:** Catalytic combustion, Combustion catalyst, Homogeneous precipitation, Hexaaluminate, BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>

### 1. 서 론

전 세계적으로 환경오염에 대한 관심이 높아지고 있으며, 그에 따른 다양한 환경보전정책들이 개발 및 시행되고 있다. 우리나라의 경우 '24년까지 인구집중의 심화, 에너지 사용량의 증가에 따른 영향으로 오염물질 배출량이 다소 증가할 전망이다. 화석연료를 이용한 연소공정은 많은 산업현장에서 사용되고 있다. 석유, 석탄, 천연가스, 탄화수소, 휘발성유기화합물 등이 연소되면서 NO<sub>x</sub>와 CO 및 미연

가스가 배출되고 있다. 대기환경 관리 대상 물질 중 하나인 질소산화물은 인체에 유해할 뿐만 아니라 광화학적 반응으로 대기 중의 오존 농도를 증가시키고, 다른 오염물질인 휘발성 유기화합물과 반응하여 광화학스모그를 발생시키는 등 환경적인 문제를 일으킨다. 예를 들어 1100 °C 이상에서 운전되는 메탄의 연소공정은 고온으로 인해 주로 thermal NO<sub>x</sub>가 배출된다. 질소산화물 저감기술 중 하나인 촉매 연소는 기존의 연소물질을 화염연소보다 낮은 온도에서 안정적으로 완전 산화시키는 촉매를 이용한 기술이다. 상용화된 촉매는 백금과 같은 귀금속 촉매를 기반으로 한다. 우수한 저온 활성을 가지고 있는 백금 촉매는 600 °C 이상의 고온에서 비활성화가 급격히 일어나게 되며 가격 또한 고가이다. 망간과 코발트를 기반으로 한 페로브스카이트 산화물은 높은 완전 산화 활성을 나타내는 대체 연소 촉매로 주목받고 있다[1,2]. 하지만 페로브스카이트 산화물은

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ywrhee@cnu.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

고온에서 sintering으로 인한 표면적의 급격한 감소를 보인다고 보고되었다[3]. 반면 헥사알루미늄네이트는 1300 °C 이상의 고온에서도 높은 비표면적을 유지하여 뛰어난 열적 안정성을 나타내는 것을 보인다[3,4]. 알루미늄 기반의 연소촉매의 내열성을 향상시키는 시도가 많이 있었다[6,7]. 알루미늄 지지체에 다른 금속을 첨가하여 고온 결정 성장 및 상변이를 지연시켜 내열성을 향상 시켰다. Ba 또는 Sr이 첨가된 헥사알루미늄네이트의 구조는 1200 °C 이상의 고온에서도 높은 내열성을 가지는 것으로 보고하였다[4,8]. 또한 헥사알루미늄네이트 구조에 Mn 등 전이 금속을 치환시켜 촉매의 활성을 높이는 것을 보고하였다. 많은 연구자들은 알루미늄네이트 계열의 내열성을 향상시키기 위해 첨가제 없이 다양한 합성법을 시도하였다. Maeda 등 [9,10]은 용매의 변화가 알루미늄 상변화 온도를 증가시킨다고 보고하였으며, Mao와 Vannice [11]은 전구체로 diaspoire를 사용하여 높은 비표면적을 가진 알루미늄을 제조하였다.

본 연구에서는 기존의 합성법과 달리 요소를 이용한 균일용액 침전법을 이용하여 비귀금속 연소 촉매인 헥사알루미늄네이트 계열의 고온 연소촉매를 제조하였다. 고온 활성을 높이기 위해 Mn을 치환시켜 BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> 촉매를 제조하였고, 균일한 입자 및 대량 생산에 적합한 촉매 합성법 연구 및 제조된 촉매의 물성 및 연소 특성을 파악하였다.

## 2. 실험방법

### 2-1. 촉매의 제조

고온 연소 촉매를 제조하기 위한 합성방법으로 균일용액침전법(homogeneous precipitation)을 사용하였다. 금속 전구체로는 질산바륨, 질산알루미늄, 질산망간을 사용하였다. 각 금속염의 몰비는 BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> 촉매의 양론비에 맞춰 몰비를 1:11:1로 사용하였다. 금속염을 침전시킬 침전제로 요소를 사용하였다. 요소와 총 금속염의 비율은 과량으로 9.88로 고정하였으며 반응물의 농도를 일정한 비율로 증가시켰다. 요소 용액 250 ml와 금속염 용액 250 ml를 1 L 반응기에 넣고 합성온도를 90 °C로 유지하면서 일정 시간동안 교반하였다. 모든 시료들은 합성 1~2 시간 사이부터 pH 2에서 급격히 올라가고 합성 4 시간부터 pH 7을 유지하며 겔화가 진행되었다. 일정 시간동안 유지하고 합성이 완료된 겔은 여과후 반응물의 3배의 증류수로 세척하였다. 세척된 시료는 110 °C의 오븐에서 하루 동안 건조되었고, 건교체는 1200 °C의 고온 소성로에서 소성과정을 거쳐 연소촉매로 제조하였다.

합성조건에 따라 시료의 명칭을 A24, B24, C24, D24 등으로 명명하였다. 명칭의 앞부분인 알파벳은 반응물의 농도를 나타냈으며 뒷부분인 숫자는 침전시간을 나타내었다. A 조건의 요소와 금속염의 농도는 각각 2.57 M, 0.26 M이다. B 조건의 요소와 금속염의 농도는 각각 5.14 M, 0.52 M이다. C 조건의 요소와 금속염의 농도는 각각 6.00 M, 0.61 M이다. D 조건의 요소와 금속염의 농도는 각각 10.3 M, 1.04 M이다. 예를 들어 A24 시료는 요소 2.57 M, 금속염 0.26 M을 24시간동안 침전시킨 것을 의미한다.

### 2-2. 촉매 특성 평가

본 연구에서 제조된 고온 연소촉매의 물리화학적 특성을 살펴보기 위하여, X선 회절분석(XRD)과 주사전자현미경(SEM) 사진 분석을 진행하였다. 촉매의 결정상을 분석하기 위해 XRD 측정장비

(Smartlab., rikaku)를 이용하였다. 제조된 촉매의 입자를 자세히 관찰하기 위해서 주사전자현미경(SU5000, Hitachi)를 이용하였다.

연소특성을 확인하기 위해 촉매 연소는 대기압하에 내경 8 mm 길이 30 mm의 고정층 반응기에서 평가되었다. 제조된 촉매는 분쇄하여 40~60 mesh 크기를 가진 입자 0.2 g을 반응기에 장입하였다. 반응 가스는 1%의 메탄과 공기를 주입하였으며, GHSV는 약 2,8000 h<sup>-1</sup>이다. 반응기를 통해 연소된 가스는 가스분석기(MK600, rbr)에 의해 성분과 양이 측정되었다. 촉매층 근처에 있는 k타입의 열전대에 의해 측정된 반응기의 온도는 400 °C부터 25 °C 간격으로 900 °C까지 단계별로 승온되었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 헥사알루미늄네이트로의 전환과 농도에 의한 영향

샘플 A24, B24, C24, D24의 합성시간은 24시간으로 동일하다. Fig. 1은 반응물 농도에 따른 건조된 건교체의 XRD 패턴을 나타내었다. BaCO<sub>3</sub> 또는 BaMn(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 상과 Al(OH)<sub>3</sub> 또는 AlOOH 상이 나타남으로써 수분 증발과 함께 바륨과 망간의 분리가 발생한다는 것을 나타낸다[14].

XRD 패턴은 두 가지 종류의 변화로 나타났다. 저농도의 샘플인 A24와 B24에서는 주로 Al(OH)<sub>3</sub> 상과 함께 BaCO<sub>3</sub> 상이 나타났으며, 농도가 A에서 B로 증가하면서 Al(OH)<sub>3</sub> 상의 주 피크들의 회절강도가 증가하고, BaCO<sub>3</sub> 상의 주 피크의 회절강도가 감소하는 것을 보였다. 이와 대조적으로 고농도의 샘플인 C24와 D24에서는 고농도의 Al 침전물의 형성에도 불구하고 Al(OH)<sub>3</sub> 상의 패턴이 나타나지 않았다. AlOOH 상의 패턴이 매우 약하게 나타났으며 이는 Al 상이 매우 넓게 분산되었음을 의미한다. 농도가 B에서 C로 증가하면서 BaCO<sub>3</sub> 상과 BaMn(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 상의 회절강도는 감소하는 것을 보였다.

금속염의 주요 성분인 Al은 저농도에서 Al(OH)<sub>3</sub> 상의 형태로 존재하고 고농도에서 AlOOH 상의 형태로 변화하였다. 이는 침전제의 농도의 증가에 따른 Al 상변이 온도의 감소로 인한 것으로 보인다 [9,10,15].

Fig. 2는 반응물 농도에 따른 소성된 촉매의 XRD 패턴을 나타내었다. BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> 상은 순수한 BaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 상과 유사하다. Yin 등

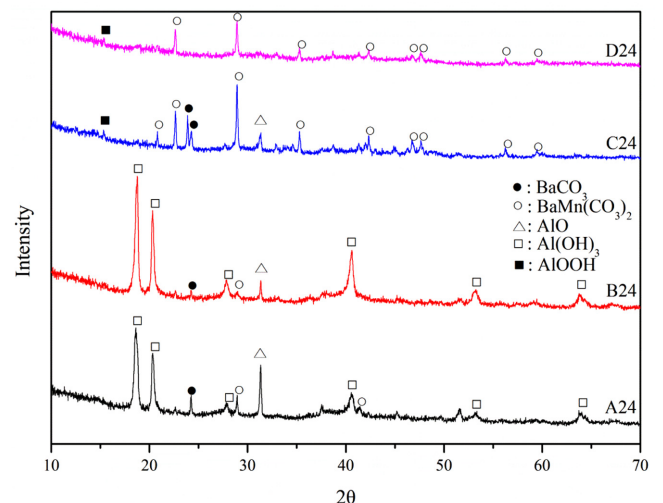


Fig. 1. XRD patterns of A24, B24, C24, and D24 xerogels.

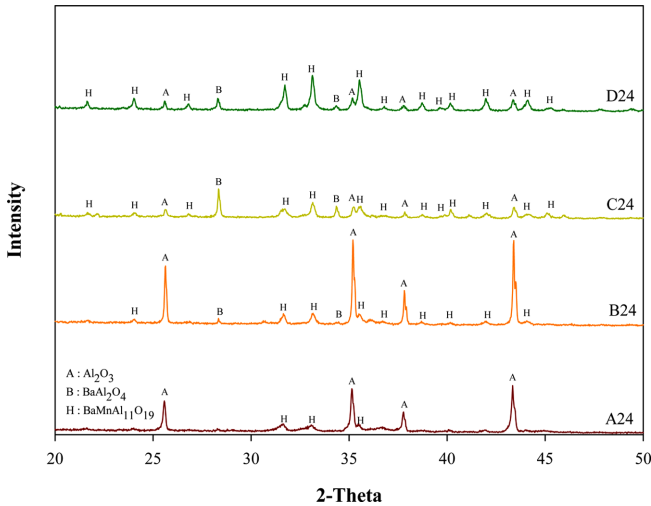


Fig. 2. XRD patterns of A24, B24, C24, and D24 catalysts.

[16]은 전이금속이 치환된 헥사알루미늄에이트는 순수한 헥사알루미늄에이트 구조를 가지며, 치환된 것에 의해 회절 피크에 미세한 차이를 보인다고 보고하였다. 모든 촉매들은  $BaMnAl_{11}O_{19}$  상을 가지고 있으며 순수한 헥사알루미늄에이트 상이 아니라  $BaAl_2O_4$  상과  $Al_2O_3$  상의 패턴 또한 보인다.

농도가 증가할수록  $BaMnAl_{11}O_{19}$  상의 회절면들의 강도는 증가하였다.  $BaAl_2O_4$  상의 회절면들의 강도는 농도가 A24에서 C24로 증가하면서 급속도로 증가하다 D24에서 감소하였다. 농도가 A24에서 B24로 증가할 때  $Al_2O_3$  상의 회절면들의 강도는 증가하고 C24 이상의 농도에서는 낮은 회절강도를 보였다. D24이상의 고농도에서  $BaAl_2O_4$

상과  $Al_2O_3$  상의 함량이 줄고 주로 헥사알루미늄에이트 상으로 존재하게 되는 것을 확인하였다.

Fig. 1과 Fig. 2의 패턴을 비교하면,  $AlOOH$ 는  $BaCO_3/BaMn(CO_3)_2$ 와 함께 소성과정을 통해  $BaMnAl_{11}O_{19}$ 로 전환되었음을 확인하였다.  $Al(OH)_3$ 는  $BaCO_3$ 와 함께 헥사알루미늄에이트로 일부 전환되었고, 과량의  $Al(OH)_3$ 는  $Al_2O_3$ 로 변환된 것을 확인하였다. 1200 °C의 소성과정을 통해 헥사알루미늄에이트로 형성되기 위해서는 주요 금속인 Al 종은  $Al(OH)_3$  보다  $AlOOH$ 가 유리할 것으로 사료된다. Casapu 등[13]은 1200°C의 소성과정을 통해 샘플에 존재하는  $BaCO_3$ 가 사라지고,  $BaAl_2O_4$ 로 대체된다고 보고하였다. Mishra 등[12]는 열수 침전을 통해  $Al(NO_3)_3$ 와  $Ba(NO_3)_2$ 로부터 얻은  $AlOOH$ 와  $BaCO_3$ 는 소성 후  $Al_2O_3$ 와  $BaAl_{12}O_{19}$ 를 얻었다고 보고하였다. Wang 등[14]은  $Al(OH)_3$ 가 헥사알루미늄에이트로 형성되는 온도는  $AlOOH$ 보다 높다고 보고하였다.

Fig. 3은 농도별 비교를 위해 소성된 A24, B24, C24, D24 촉매의 표면 형태를 보여주는 SEM 이미지 사진을 나타내었다. 구조물은 불규칙한 형태의 결정 입자들의 복잡한 층을 보인다. 결정입자의 모양과 크기의 불규칙함은  $BaMnAl_{11}O_{19}$ ,  $BaAl_2O_4$ ,  $Al_2O_3$  상이 혼재되어 있기 때문이며 관찰된 형태의 입자들은 산호모양의 구형, 일정한 크기의 쌀알 모양, 길다란 막대 모양으로 크게 세 가지 형태로 분류되었다. A24와 B24의 이미지에서 각각 산호모양의  $Al_2O_3$  입자와, 곡물 모양의 헥사알루미늄에이트 입자가 보였다. 또한 작은 입자들의 유착에 의한 세공의 발달이 명확하게 보였다. C24 시료의 이미지에서 Zhang 등[17]이 보고한 것과 같은  $BaAl_2O_4$  상의 단사정계의 결정 구조를 가진 입자들이 주로 나타났다. D24의 이미지에서는 XRD에서 확인된 바와 같이  $BaMnAl_{11}O_{19}$ 로 보이는 균일한 곡물 모양을 가진 입자들을 가진다. 특히 농도가 A24에서 D24로 증가하면서 결

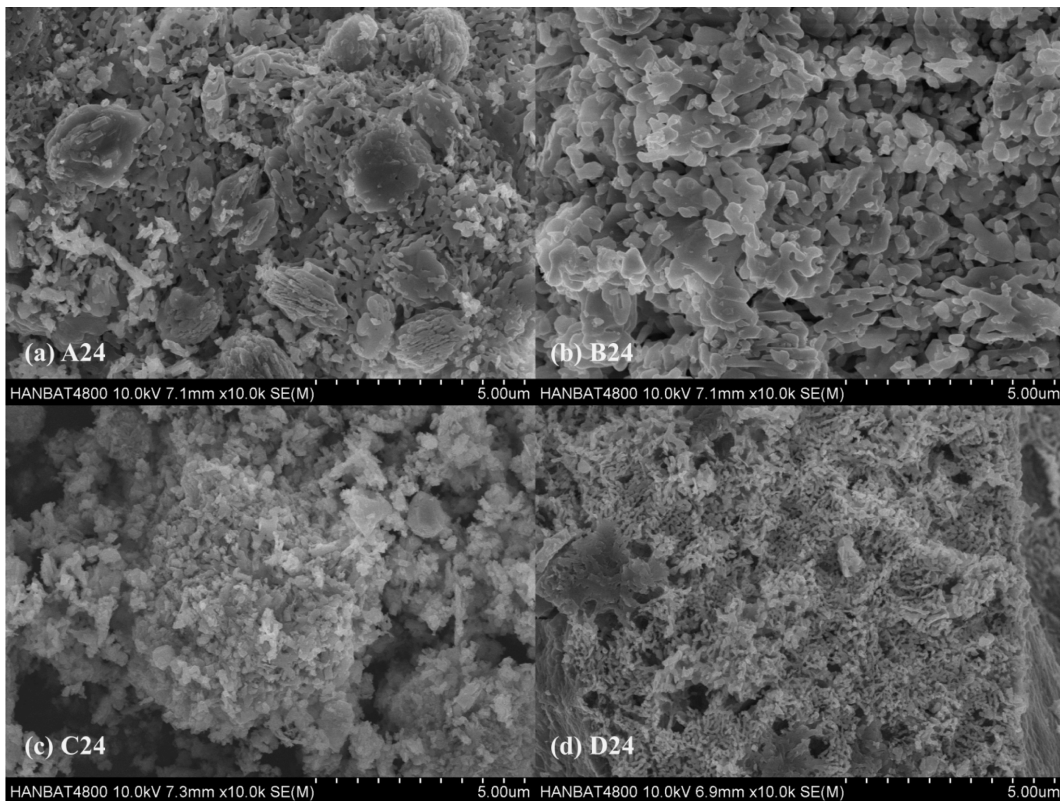


Fig. 3. SEM images of (a) A24, (b) B24, (c) C24 and (d) D24 catalysts.

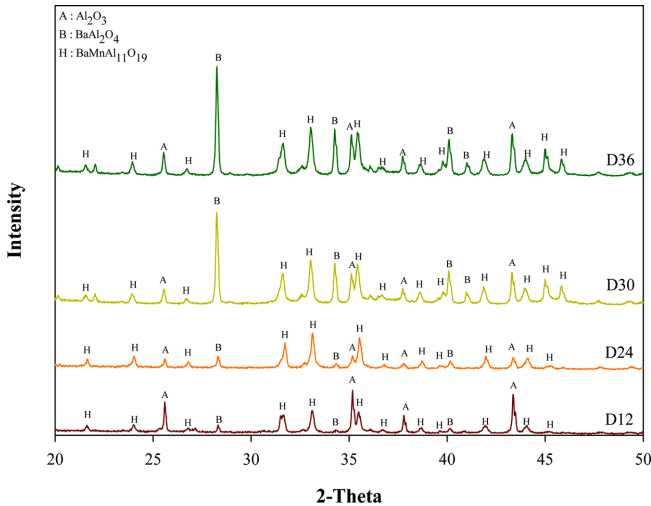


Fig. 4. XRD patterns of catalysts obtained at various precipitation times (Mt = 1.042 M, U = 10.3 M, and U/Mt = 9.88).

정입자의 크기가 감소하는 것이 확인되었다. Dechmukh 등[18]과 Yin 등[16]은 헥사알루미늄에이트내에 치환된 알칼리 토금속이 입자의 크기를 줄인다고 보고하였다.

### 3-2. 합성시간에 따른 헥사알루미늄에이트의 형성에 대한 영향

Fig. 4는 D농도 조건에서 합성시간에 따른 소성촉매의 XRD 패턴을 나타내었다. 모든 조건에서 BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> 상과 함께 BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 상과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상이 존재하였다. 합성시간이 12시간에서 24시간으로 증가하면서 BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> 상의 회절면들의 회절강도는 증가하다가 이후

일정한 크기로 유지하였다. BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 상의 회절강도는 합성시간이 증가하면서 급격하게 증가하였다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상의 회절강도는 합성시간이 12시간에서 24시간으로 증가하면서 감소하고 이후 합성 36시간까지 증가하였다. 이러한 결과는 요소와 각 금속염 사이의 반응속도가 달라 침전된 금속염들의 비율이 달라지기 때문이라고 사료된다.

Fig. 5는 합성시간 변화에 따른 D12, D24, D30, D36의 소성촉매의 SEM 이미지 사진을 나타내었다. D12의 이미지에서는 산호모양의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자와 함께 좁쌀 모양의 BaAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> 입자가 보였다. D36의 이미지에서 보이는 바와 같이 헥사알루미늄에이트 입자와 함께 사각형 막대 모양의 BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 입자들이 보였다. 합성시간이 증가하면서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자는 감소한 반면 BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 입자는 증가하였고, 이들 결정 입자의 크기는 감소하였다.

BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>는 Ba, Al, Mn의 전구체들이 함께 소성되어 형성된다. 각 금속염의 침전 속도는 Al, Ba, Mn 순으로 빠른 것으로 사료된다. 다른 금속염들 보다 매우 느린 Mn의 침전 속도는 D12에서 BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> 형성의 율속단계(rate-determining step, RDS)로 작용하였다. 침전시간이 증가하면서 Mn의 전구체 양 만큼 BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>는 점차 성장하고, 남아있는 Ba와 Al 전구체들은 BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>로 전환된다. Ba의 침전속도는 Al보다 느리기 때문에 BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형성에 RDS로 작용한다. BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 형성된 후 과량의 Al 전구체는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 존재한다.

### 3-3. Al 비율의 변화

Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>의 침전 속도를 조절하기 위해 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>과 Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>를 0.04 M, 요소 8.00 M로 유지하고 Ba:Al:Mn 비를 1:2:1에서 1:10:1로 변화를 주었다. Fig. 6은 다양한 Al 비율에 따른 소성 촉매의 XRD 패턴을 나타내었다. Al 비율이 2에서 6으로 증가하면서 BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>

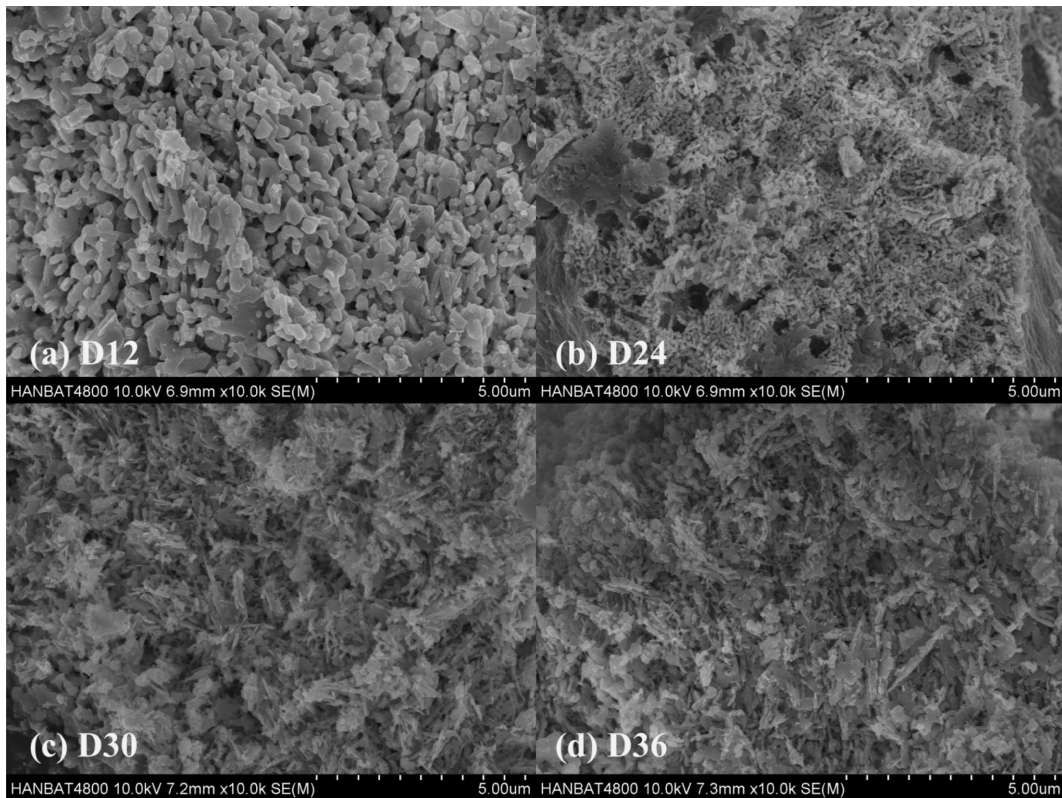


Fig. 5. SEM images of (a) D12, (b) D24, (c) D30, and (d) D36 catalysts obtained at various precipitation times (Mt = 1.042 M, U = 10.3 M, and U/Mt = 9.88).

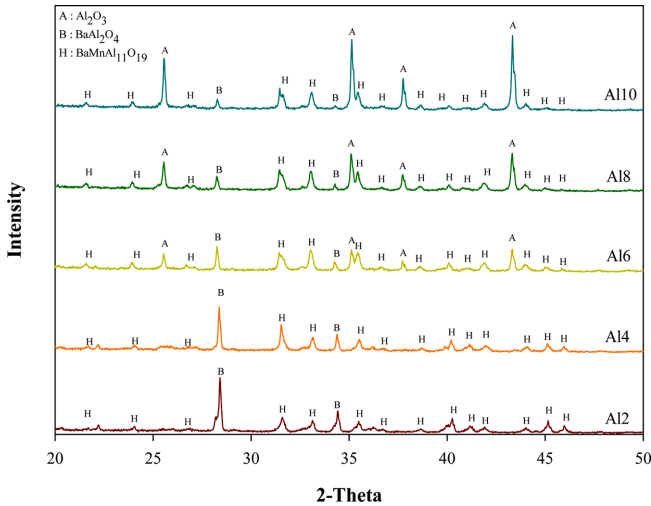


Fig. 6. XRD patterns of catalysts prepared by changing the Al ratio from 2 to 10.

상의 회절강도는 증가하였고, Al 비율이 6 이상에서는 BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> 상의 회절강도는 비슷한 크기를 보였다. Al 비율이 증가하면서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상의 회절강도는 증가하였고, BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 상의 회절강도는 감소하였다. Al 비율이 2에서 6으로 증가할 때에는 Al의 침전속도가 BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> 형성에 RDS로 작용하여 Al의 비율이 증가하면서 BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>를 성장시킨다. Al 비율이 6 이상에서는 고정된 Mn의 침전 속도가 RDS로 작용하여 일정한 크기의 BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>를 유지한다. Matsui 등[20]은 Al 비율이 1에서 5로 증가하면서 헥사알루미늄에이트 상의 회절강도가 증가하는 것을 보였다.

Fig. 7은 BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> 상의 비슷한 회절강도를 가지는 Al6, Al8, Al10의 SEM 이미지 사진을 나타내었다. Al10의 경우 B24와 D12의 이미지와 유사하게 입자 표면에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 보이는 입자들이 주로 보인다. Al 비율이 10에서 6으로 감소하면서 둥근 모양의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자가 감소하고 막대모양의 BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 입자가 증가하였다. 특히 Al6과 Al8의 이미지에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자가 줄어들면서 BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>로 보이는 얇은 판형이 적층된 구조가 들어났다. BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> 입자가 형성된 후 그 위에 BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자가 쌓이는 형태로 보여진다. Chen 등 [19]은 Mn<sup>2+</sup> 이온이 수산화알루미늄 겔에 의해 흡착되어 헥사알루미늄에이트의 활성화 부위에서 반응을 일으키는 전구체를 형성한다고 보고하였다. 또한 표면층에서 흡착된 Mn<sup>2+</sup> 이온은 수산화 알루미늄과 반응하여 헥사알루미늄에이트로 성장한다.

### 3-4. 촉매 연소평가

Fig. 8은 Al2, Al4, Al6, Al8, Al10과 Mn-free Al8 소성촉매의 온도에 따른 메탄의 전환율을 나타내었다. Mn-free Al8의 완전 연소 온도는 900 °C인 반면 Mn이 첨가된 모든 시료의 완전 연소 온도는 낮아졌으며 Al8는 650 °C로 매우 낮은 값을 가졌다. Li 등[21]은 Mn을 치환할 경우 순수한 헥사알루미늄에이트보다 연소 활성을 높인다고 보고하였다. 또한 Yin 등[16]은 Mn이 대체된 La-헥사알루미늄에이트와 Sr-헥사알루미늄에이트는 순수한 헥사알루미늄에이트들보다 높은 활성과 넓은 비표면적 값을 가진다고 보고하였다. Al 비율이 2에서 6으로 증가하면서 촉매 BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 줄어들면서 촉매 활성은 감소하였다. Yang 등[22]는 BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 연소 성능을 향상시킨다고 보고하였다. Al 비율이 6에서 10으로 증가하면서 촉매 활성은 증가하였다.

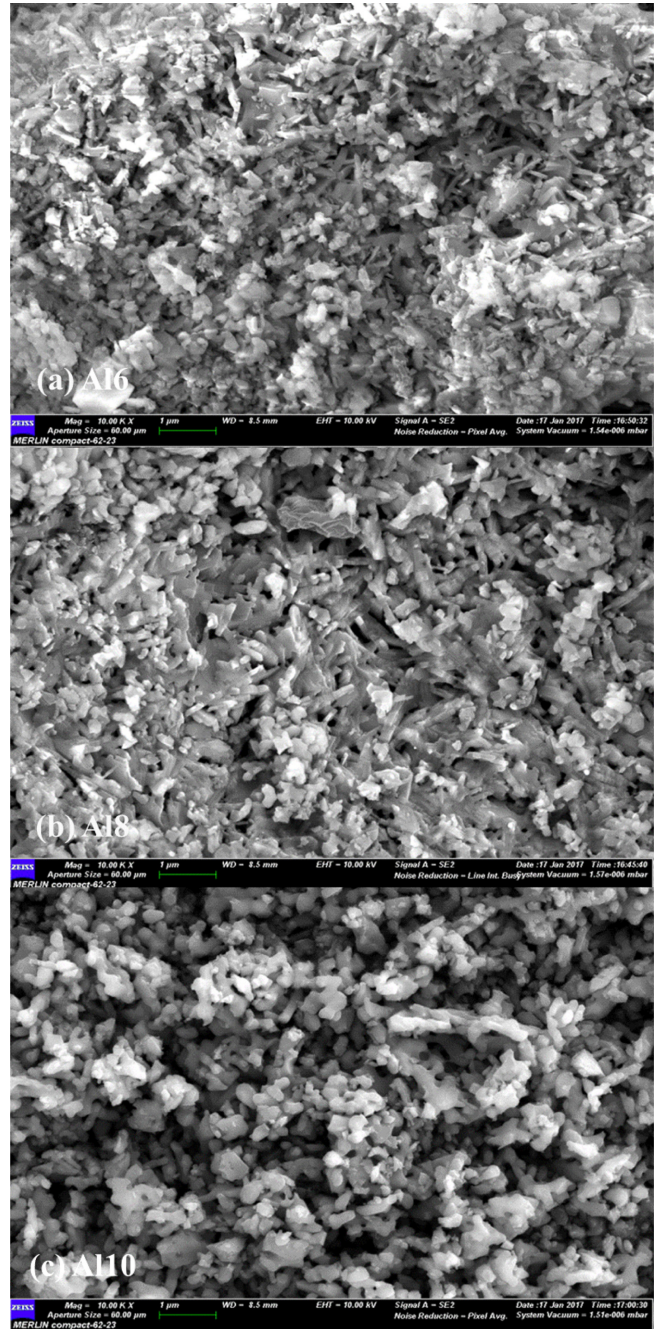


Fig. 7. SEM images of (a) Al6, (b) Al8, and (d) Al10 catalysts prepared by changing the Al ratio from 2 to 10.

Fig. 9는 Al2, Al4, Al6, Al8, Al10과 Mn-free Al8 소성촉매의 온도에 따른 (a) CO 배출 농도와 (b) NOx 배출 농도를 나타내었다. Mn-free Al8은 온도가 증가하면서 CO 배출량은 급격하게 증가하는 것을 보였다. 반면 Mn이 대체된 시료들의 경우 최대 CO 배출량은 88~18 ppm 범위의 매우 낮은 농도를 나타냈으며, Al 비율이 증가하면서 최대 CO 배출 농도가 감소하는 정도가 BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>의 회절강도가 증가하는 경향과 일치하였다. 모든 촉매에서 NOx 배출량은 1-2 ppm으로 낮은 수치를 나타내었다. Ba와 Mn의 혼합에 의한 연소 성능 향상을 설명하기 위해 Yang 등[22]는 바륨이 NO를 잡아 질산바륨형태로 가두고, 활성화된 망간 산화물과 함께 반응하여 질소와 이산화탄소로 전환되는 시너지 반응 메커니즘을 제안하였다.

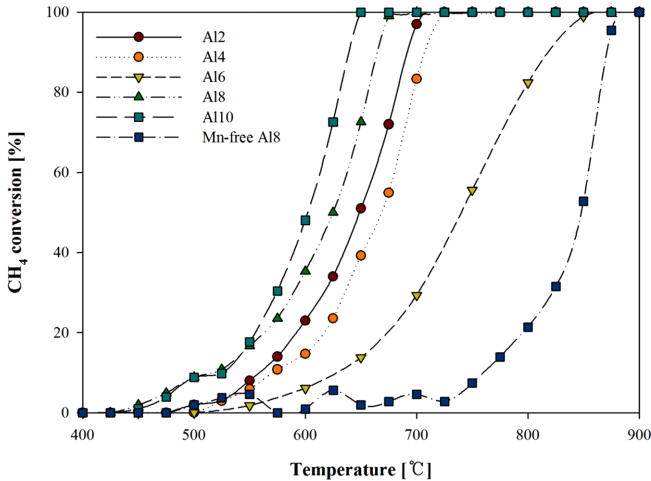


Fig. 8. Catalytic combustion of methane over Al<sub>2</sub>, Al<sub>4</sub>, Al<sub>6</sub>, Al<sub>8</sub>, Al<sub>10</sub> and Mn-free Al<sub>8</sub> catalysts.

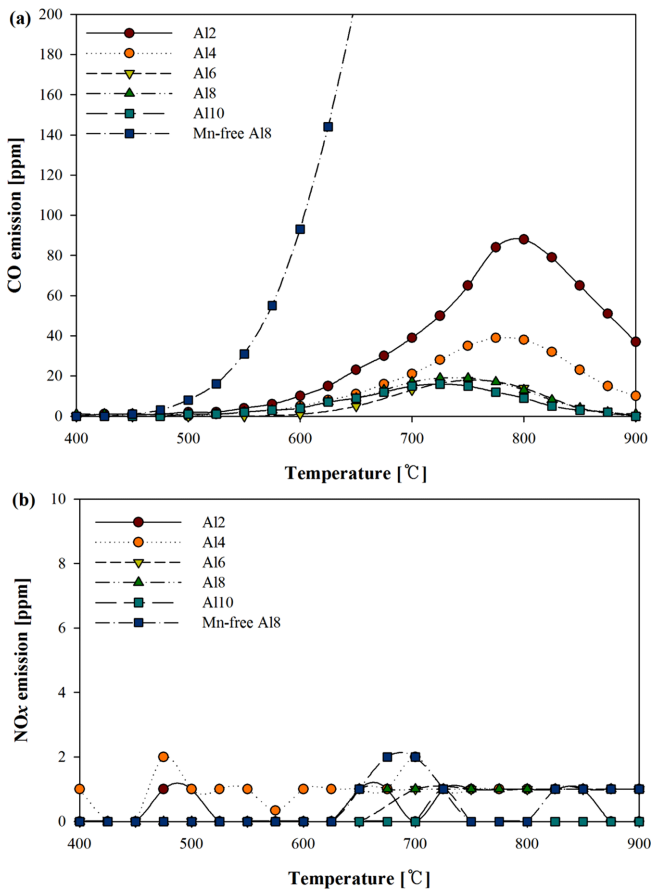


Fig. 9. CO (a) and NO<sub>x</sub> (b) emissions observed for catalysts with different Al ratio.

#### 4. 결 론

본 연구는 요소를 이용한 균일용액침전법을 사용하여 BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>의 제조에 대한 내용이다. 침전제의 농도와 합성시간, Al 비율에 따른 BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>의 형성 조건과 제조된 촉매의 물성 및 연소 성능을 관찰하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 균일용액침전법을 통해 얻은 Al(OH)<sub>3</sub>와 BaCO<sub>3</sub>/BaMn(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 전구체는 1200 °C의 소성을 거쳐 BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>를 형성할 수 있다.

(2) 침전제의 농도가 증가할수록 Al 전구체는 Al(OH)<sub>3</sub>에서 AlOOH로 전환된다.

(3) Al 전구체의 침전 속도는 Ba와 Mn 전구체의 침전 속도보다 빠르며, Mn의 침전속도가 BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>에 율속단계로 작용한다.

(4) 메탄의 연소활성은 BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>와 BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 높여주며, CO 배출을 억제하는 것은 BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>로 확인되었다.

(5) Ba-헥사알루미늄에이트에 치환된 Mn은 CO 배출과 연소 성능을 향상시킨다.

균일용액침전법을 이용하여 제조된 BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> 촉매는 고온 연소 촉매로서 사용 될 수 있으며, BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>보다 더 강한 CO 배출을 억제하는 결과를 얻었다.

#### 감 사

이 연구는 2017년 충남대학교 학술연구비에 의해 지원되었음.

#### References

- Prefferle, L. D. and Prefferle, W. C., "Catalytically Stabilization Combustion," *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **29**(2&3), 219-267(1987).
- Arai, H., Yamada, T. and Eguchi, K., "Catalytic Combustion of Methane over Perovskite-Type Oxides," *Appl. Catal.*, **26**, 265-276(1986).
- McCarty, J. G. and Wise, H., "Perovskites Catalyst for Methane Combustion," *Catal. Today*, **8**, 231-248(1990).
- Machida, M., Eughi, K. and Arai, H., "Effect of Additives on the Surface Area of Oxide Supports for Catalytic Combustion," *J. Catal.*, **103**, 385-393(1987).
- Béguin, B., Garbowski, E. and Primet, M., "Stabilization of Alumina by Addition of Lanthanum," *Appl. Catal.*, **75**(1), 119-132(1991).
- Machida, M., Eguchi, K. and Arai, H., "Effect of Structural Modification on the Catalytic Property of Mn-substituted Hexaaluminates," *J. Catal.*, **123**(2) 477-485(1990).
- Béguin, B., Garbowski, E. and Primet, M., "Stabilization of Alumina Toward Thermal Sintering by Silicon Addition," *J. Catal.*, **127**(2), 595-604(1991).
- Groppi, G., Bellotto, M., Cristiam, C., Forzatti, P. and Villa, P. L., "Preparation and Characterization of Hexaaluminate-based Materials for Catalytic Combustion," *Appl. Catal. A: Gen.*, **104**(2), 101-108(1993).
- Maeda, K., Mizukami, F., Niwa, S., Toba, M., Watanabe, M. and Masuda, K., "Thermal Behaviour of Alumina from Aluminium Alkoxide Reacted with Complexing Agent," *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88**(1), 97-104(1992).
- Maeda, K., Mizukami, F., Watanabe, M., Arai, N., Toba, M. and Shimizu, K., "Synthesis of Thermostable High-surface-area Alumina for Catalyst Support," *J. Mater. Sci. Lett.*, **9**(5), 522-523(1990).
- Mao, C. F. and Vannice, M. A., "High-Surface-Area Alpha-Alumina. 1. Adsorption Properties and Heats of Adsorption of Carbon-Monoxide, Carbon-Dioxide, and Ethylene," *Appl. Catal.*, **A**, **111**(2), 151-173(1994).
- Mishra, D., Anand, S., Panda, R. K. and Das, R. P., "Preparation of Barium Hexa-aluminate Through a Hydrothermal Precipitation-

- calcination Route and Characterization of Intermediate and Final Products,” *Mater. Lett.*, **56**(6), 873-879(2002).
13. Casapu, M., Grunwaldt, J. D., Maciejewski, M., Wittrock, M., Göbel, U. and Baiker, A., “Formation and Stability of Barium Aluminate and Cerate in NO<sub>x</sub> Storage-reduction Catalysts,” *Appl. Catal., B*, **63**, 232-242(2006).
  14. Wang, J., Tian, Z., Xu, J., Xu, Y., Xu, Z. and Lin, L., “Preparation of Mn Substituted La-hexaaluminate Catalysts by Using Supercritical Drying,” *Catal. Today*, **83**, 213-222(2003).
  15. Martino, C. J. and Fondeur, F. F., “Gibbsite/Bayerite and Uranium in Tank 41H,” WSRC-RP-2002-00530(2002).
  16. Yin, F., Ji, S., Wu, P., Zhao, F. and Li, C., “Preparation, Characterization, and Methane Total Oxidation of AAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> and AMAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> Hexaaluminate Catalysts Prepared with Urea Combustion Method,” *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **294**, 27-36(2008).
  17. Zhang, J., Xiao, Q. and Liu, Y., “Synthesis and Characterization of Needle-like BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu, Dy Phosphor Via,” *J. Rare Earths*, **31**(4), 342-346(2013).
  18. Deshmukh, A. D., Valechha, A., Valechha, D., Kumar, A., Peshwe, D. R. and Dhoble, S. J., “Effect of Ca<sup>2+</sup> and Sr<sup>2+</sup> Alkaline Earth Ions on Luminescence Properties of BaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:Eu Nanophosphor,” *J. Lumin.*, **129**, 691-695(2009).
  19. Chen, D., Zhang, L. H., Li, H. Z. and Liu, Y., “A Simple Method for Growing Hexaaluminate on the Surface of FeCrAl Alloy,” *Appl. Surf. Sci.*, **301**, 280-288(2014).
  20. Matsui, K., Arima, M. and Kanno, H., “Luminescence of Barium Aluminate Phosphors Activated by Eu<sup>2+</sup> and Dy<sup>3+</sup>,” *Opt. Mater.*, **35**, 1947-1951(2013).
  21. Li, S. and Wang, X., “The Ba-hexaaluminate Doped with CeO<sub>2</sub> Nanoparticles for Catalytic Combustion of Methane,” *Catal. Commun.*, **8**, 410-415(2007).
  22. Yang, G., Li, Y. and Men, Y., “Synergistic Catalysis Effect of Mn-promoted BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Catalysts on Catalytic Performance for Soot Combustion,” *Catal. Commun.*, **69**, 202-206(2015).