

균일용액침전법에서 수세여부와 건조온도가 망간이 첨가된 바륨헥사알루미늄에이트의 제조에 미치는 영향

박지윤* · 김서영** · 이영우***†

*충남대학교 에너지과학기술대학원 에너지과학기술학과
34134 대전광역시 유성구 대학로 99
**충남대학교 공과대학 응용화학공학과
34134 대전광역시 유성구 대학로 99

(2021년 2월 2일 접수, 2021년 3월 22일 수정본 접수, 2021년 3월 27일 채택)

Effect of Water Wash and Dry Temperature in Homogeneous Precipitation Method on the Manufacture of Mn-added Barium Hexaaluminates

Ji Yun Park*, Seo Young Kim** and Young Woo Rhee***†

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

**Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University,
99, Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34134, Korea

(Received 2 February 2021; Received in revised form 22 March 2021; Accepted 27 March 2021)

요 약

요소를 이용한 균일용액침전법으로 망간이 첨가된 바륨 헥사알루미늄에이트를 제조하였다. 합성 후 수세 여부와 건조 온도에 따른 영향을 열중량분석, X선 회절분석과 장방출 주사현미경으로 분석하였다. 수세하지 않은 여과단계만 거친 소성촉매가 수세단계를 거친 소성촉매보다 순수한 헥사알루미늄에이트 상을 얻을 수 있었다. 건조과정 동안 합성 후 잔존한 요소가 전구체에 탈수과정을 도와 주요 금속종인 김사이트를 순수한 헥사알루미늄에이트로 변환되기 쉬운 보에마이트로 상변이에 영향을 주었다. 제조된 촉매의 메탄 연소성능 평가는 WO200이 가장 우수하였으며, 모든 촉매연소반응에서 NOx가 배출되지 않았다. 헥사알루미늄에이트는 최고 CO 배출량을 감소시키는데 영향을 주는 것으로 확인되었다.

Abstract – Mn-added Barium hexaaluminates were manufactured by homogeneous precipitation method using Urea. The effects of water wash and dry temperature were analyzed by thermal weight analysis, X-ray diffraction analysis, and scanning electron microscopy. Catalysts that went through the filtration step only produced pure hexaaluminate images compared to those that went through the water wash step. During the drying process, it seems that the remaining urea helps dehydration of the precursor and affects the phase shift of gibbsite to boehmite, which is easy to convert to pure hexaaluminate. The catalyst WO200 gave the best performance in the methane combustion reaction, and NOx was not emitted in the reaction for all catalysts. Hexaaluminates were found to affect reducing the highest CO emissions.

Key words: Catalytic combustion, Homogeneous Precipitation, Hexaaluminate, Urea

1. 서 론

연소촉매란 천연가스나 탄화수소, 일산화탄소, 휘발성 유기화합물 등을 화염연소보다 낮은 온도에서 안정적으로 완전 산화시키는 촉매이다. 기존 상용화된 연소촉매는 귀금속 촉매인 백금 촉매를

사용하여, 저온 활성이 우수하나 600 °C 이상의 고온에서는 촉매의 비활성화가 급격히 일어나며, 귀금속 촉매인 만큼 가격이 비싼 단점이 있다.

망간 또는 코발트를 기본으로 한 페로브스카이트 산화물은 높은 완전 산화 활성을 보이며[1,2], 고온에서 소결로 인한 표면적의 급격한 저하를 동반한다고 보고되었다[3]. 그에 비하여 헥사알루미늄에이트 복합화합물 구조의 촉매는 1300 °C 이상의 고온에서도 넓은 표면적을 유지하여 뛰어난 열적 안정성을 보인다[3,4]. 위 문제점을 해결하기 위하여 상용으로 가장 널리 사용되는 알루미늄 지지체를 중심으로 고온 내열성을 향상시키기 위한 연구들이 진행되었다[5-

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ywrhee@cnu.ac.kr

‡ 이 논문은 포항공과대학교 강인석 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다. 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.

7]. 알루미늄나 담체에 금속원소를 첨가하여 알루미늄의 고온 결정성 장이나 상변이를 지연시켜 고온 내열성을 향상시킬 수 있다. Ba나 Sr이 첨가된 헥사알루미늄네이트 구조는 1200 °C 이상의 고온에서도 높은 내열성을 가지고 있는 것으로 보고된 바 있다[4,8]. 또 헥사알루미늄네이트 구조에 Mn과 같은 전이금속을 치환시킴으로써 고온에서 필요한 촉매 활성을 확보하였다.

첨가물 없이 알루미늄의 제조 조건과 전구체의 제법 등을 달리하면서 고온 내열성을 확보하려는 시도도 함께 진행되었다. Mizukami 등 [9,10]은 알콕사이드를 이용하여 알루미늄을 제조하였으며 사용된 용매에 따라 알루미늄의 상변이 온도가 높아짐을 보고하였다. 또한 Mao와 Vannice[11]은 알루미늄의 전구체인 α -diaspore로부터 높은 표면적의 α -알루미늄을 제조하였다고 보고하였다.

본 연구에서는 탄화수소 등의 촉매연소시스템의 사용할 헥사알루미늄네이트의 제조 과정에서 수세여부와 건조온도가 헥사알루미늄네이트의 특성에 미치는 영향을 분석하고자 하였다. 요소를 사용한 균일용액침전법으로 Ba이 첨가된 헥사알루미늄네이트를 제조하였으며 고온 활성을 높이기 위하여 헥사알루미늄네이트 구조에 치환할 전이금속으로 Mn을 사용하였다.

2. 실험

2-1. 시약

고온 연소촉매를 제조하기 위해 사용된 금속 전구체로 질산바륨(> 98.5%, 대정화금), 질산알루미늄(> 98%, 대정화금), 질산망간(> 50% 수용액, 대정화금)을 사용하였으며, 침전제로 요소(> 98%, 대정화금)를 사용하였다.

2-2. 실험방법

균일용액침전법을 사용하여 헥사알루미늄네이트 촉매($\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{10}$)를 제조하였으며 침전제로 요소를 사용하였다. 균일용액침전법은 일반적인 공침법과 달리 금속염과 침전제를 용액에 같이 섞어 pH를 조절함으로써 균일한 입자를 얻을 수 있는 장점을 가지고 있지만, 과량의 요소가 필요한 단점이 있다. Wang 등 [12]은 침전제로 Cu의 100배 이상의 과량의 요소를 사용하여 Cu/TiO_2 촉매를 제조하였으며, Serantoni 등 [13]은 30배 이상의 요소를 사용하여 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 촉매를 제조하였다.

과량의 요소를 사용하게 되면 침전제인 요소가 느리게 분해되면서 침전되는 시간이 오래 걸리지만 불순물이 적고 밀도가 큰 침전을 생성하며, 여과 및 세정이 쉬운 장점을 가지고 있다. 예를 들어 공침법으로 암모니아수를 한 방울씩 떨어뜨려 수산화알루미늄을 침전시킬 경우, 용액 내 국부적으로 pH가 높은 부분에서 침전이 일어난다. 균일용액침전법으로 요소와 함께 가열하면, 처음에는 침전이 생기지 않다가 요소의 가수분해 반응으로 용액의 pH는 균일하게 상승하여 용액 전체에 균일한 입자를 갖는 침전물이 생성된다.

$\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ 촉매를 제조하기 위해 Ba:Al:Mn의 비를 양론비에 맞춰 1:11:1로 하였으며 질산바륨 2 M, 질산알루미늄 22 M, 질산망간 2 M이 되는 금속염 용액과 과량의 요소 용액을 준비하였다. 1 L 반응기에 금속염 용액 250 mL과 요소 용액 250 mL를 넣고 섞어주며 90 °C에서 24시간 동안 합성하였다. 반응이 끝난 용액은 여과 또는 수세 단계를 거친 후 오븐을 이용하여 110 °C에서 250 °C까지 24시간 건조하였다. 건조된 건교체는 1200 °C의 고온 소성로에서 소성

단계를 거쳐 연소촉매를 제조하였다.

촉매 명칭은 수세 여부에 따라 W 또는 WO를 앞에 붙이고, 뒤에 건조온도를 붙였다. 예를 들어 수세단계를 거쳐 110 °C에서 건조한 소성촉매의 이름은 W110으로 명명하였고, 수세하지 않고 여과단계만을 거쳐 180 °C에서 건조한 소성촉매의 이름은 WO180으로 명명하였다.

2-3. 촉매 특성 평가

본 연구에서 제조된 고온 연소촉매의 물리화학적 특성을 살펴보기 위하여, X선회절 분석과 주사현미경 분석, 질소 등은 흡탈착 측정을 진행하였다. 촉매의 결정상을 분석하기 위해 XRD 측정장비(Smartlab, rikaku)를 이용하였다. 제조된 촉매의 입자를 자세히 관찰하기 위하여 주사현미경(SU5000, Hitachi)을 이용하였다.

촉매의 연소특성은 대기압 하에서 고정층 반응기(내경 8 mm, 길이 30 cm)를 이용하여 평가되었다. 제조된 촉매를 분쇄하여 40~60 mesh 크기를 가진 입자 0.2 g를 반응기에 장입하였다. 반응가스로 1% 메탄과 공기를 주입하였으며, GHSV는 약 28000 1/hr 이다. 반응기에서 연소되고 나온 가스는 가스분석기(MK600, rbr)에 의해 실시간으로 성분과 양이 측정되었다. k 타입 열전대에 의해 측정된 반응기 내부의 온도를 400 °C부터 900 °C까지 승온시키면서 연소 성능을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 수세공정을 거친 촉매의 건조온도에 의한 영향

합성 후 여과 및 수세한 침전물을 오븐에서 110 °C에서 250 °C까지 건조한 건교체와 그 건교체를 1200 °C까지 소성한 촉매의 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 건교체는 건조온도가 증가하면서 분홍빛이 도는 편평한 액상과 고형이 혼합된 상태에서 온전한 검은색의 고체로 변화하였다. 소성촉매는 밝은 갈색을 띄는 상태에서 건조온도가 증가할수록 명도가 증가한 갈색 빛이 도는 고체 덩어리 형태를 보였다.

Fig. 2는 수세공정을 거친 건교체의 건조온도별 TGA 그래프이다. 900 °C까지의 무게 감량은 건조온도가 증가할수록 증가하였다. W110의 시료의 경우 약 180 °C에서 무게가 급격하게 감소하는데 이러한 이유는 수세를 했음에도 불구하고 침전물 사이에 남아있던

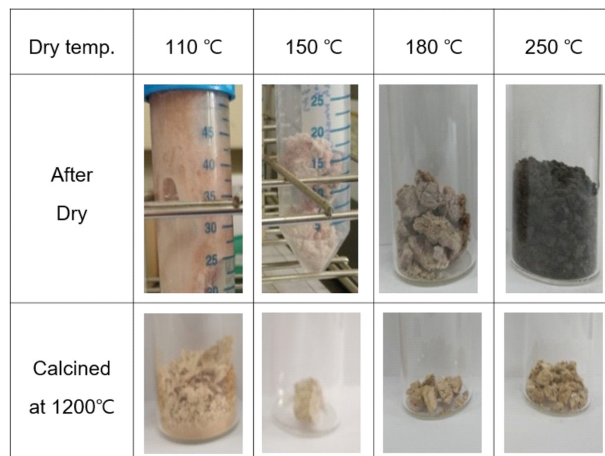


Fig. 1. Photographs of dried and calcined catalyst samples prepared with washing.

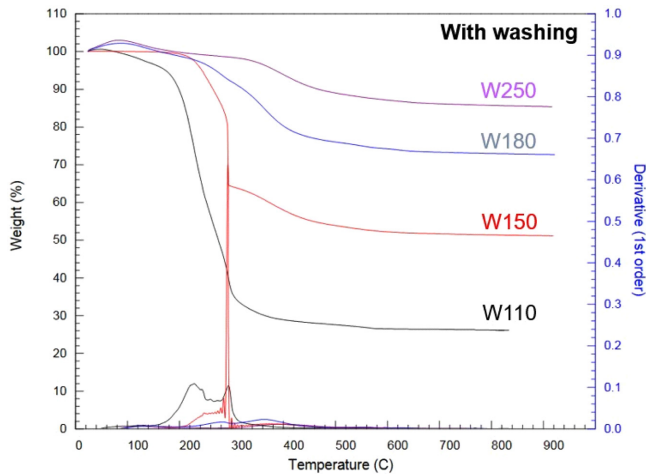


Fig. 2. TGA and DTG results of catalyst samples dried at different temperatures with washing.

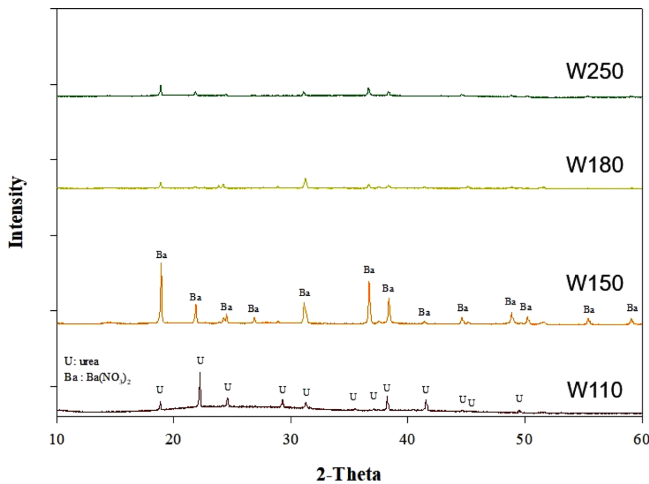


Fig. 3. XRD patterns of catalyst samples dried at different temperatures with washing.

요소의 분해에 기인한 것을 보인다. W150과 W180의 매우 비슷한 경향을 보이며 합성된 사용된 주요 금속염인 Al 중에 의한 것으로 W150에는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 상이 W180에는 AlOOH 상이 있을 것으로 판단

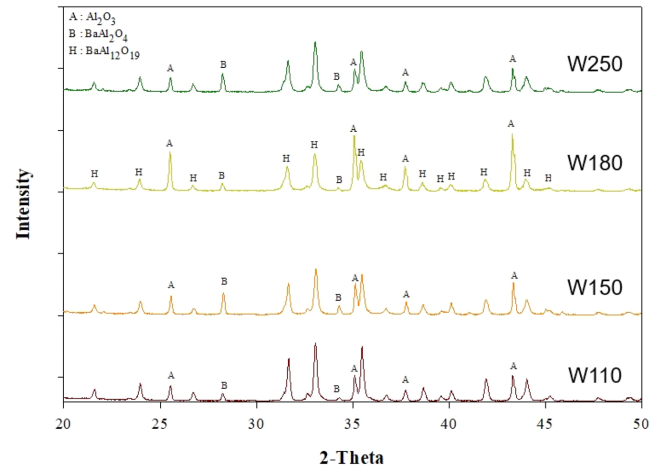


Fig. 4. XRD patterns of calcined catalyst dried at different temperatures with washing.

된다. Martino 등[14]은 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 와 AlOOH 의 열적 중량특성 평가에서 유사한 결과를 보고한 바 있다.

수세공정을 거친 건조온도별 XRD 상 패턴을 Fig. 3에 나타내었다. 모든 건조체의 XRD 패턴에서 Al 금속 종과 Mn 금속 종에 대한 상 패턴이 나타나지 않았으며, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 상의 패턴이 나타났다. Al종은 무정형으로 나타난 것으로 판단되며 수분 증발과 함께 다른 금속 종과의 분리가 나타난 것으로 판단된다[15]. W110은 요소 상만 나타났는데, 이로부터 수세단계를 거쳤음에도 요소가 남아있는 것을 확인하였다.

Fig. 4에 수세공정을 거친 건조온도별 소성촉매의 XRD상 패턴을 나타내었다. 헥사알루미늄에이트의 주회절면 2θ는 23.9, 31.8, 33.2, 35.3, 41.9°이며, 모든 촉매에서 헥사알루미늄에이트 상과 함께 BaAl_2O_4 또는 Al_2O_3 상이 존재하는 것을 확인하였다. Yin 등 [16]은 전이금속이 치환된 헥사알루미늄에이트는 순수한 헥사알루미늄에이트 구조를 가지며, 치환된 것에 의해 회절면에 미세한 차이를 보인다고 보고하였다. Park 등 [17]은 헥사알루미늄에이트 상 뿐만 아니라 BaAl_2O_4 와 Al_2O_3 상의 존재를 보고 하였다. Jana 등 [18]은 졸 겔 공정으로 란타넘 헥사알루미늄에이트를 합성하였으며 1300 °C 이상부터 헥사알루미늄에이트상이 나타났고 1600 °C에서 순수한 헥사알

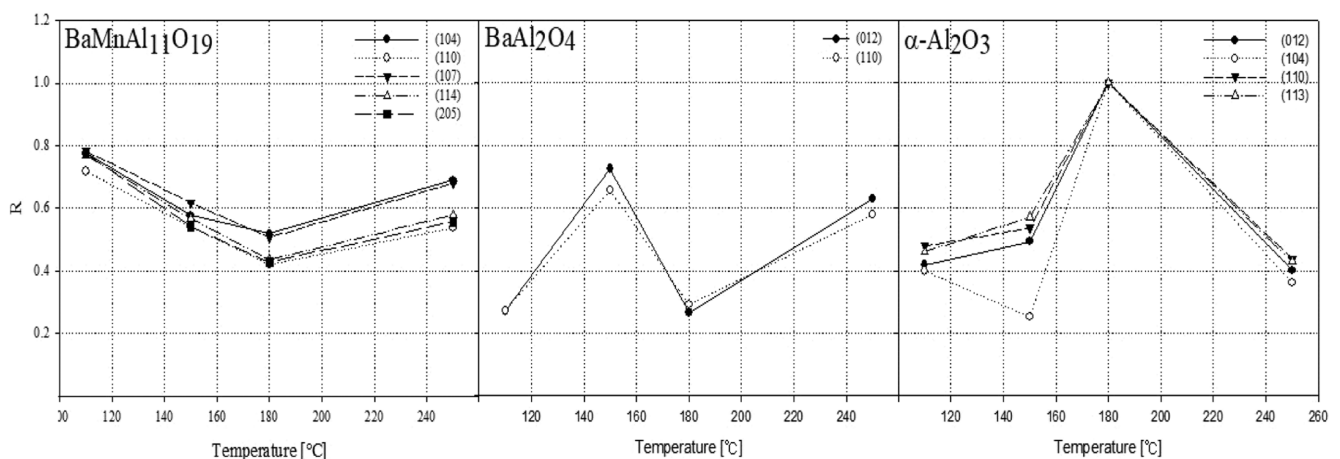


Fig. 5. Intensity variation of the XRD diffraction peaks of $\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$, BaAl_2O_4 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dried at different temperatures with washing.

루미네이트 상을 얻었다고 보고하였다. 그러나, 요소를 이용한 균일용액침전법으로는 더 낮은 온도에서 헥사알루미네이트 상을 얻을 수 있었다. 이는 균일한 반응물 혼합물과 요소의 존재 때문인 것으로 추론된다. Kundu와 Naskar [19]는 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 용액에 요소를 넣어 150°C 에서 2시간 가열하여 AlOOH 로 전환 후 550°C 에서 소성하여 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 합성하였다고 보고하였다.

수세공정을 거친 건조온도별 소성촉매의 각 상별 주요 회절면에 대한 강도 값을 비교한 그래프를 Fig. 5에 나타내었다. 건조온도가 110°C 에서 180°C 로 증가하면서 헥사알루미네이트 상의 주요 회절면의 강도 값은 감소하였고, Al_2O_3 상의 주요 회절면의 강도 값은 증가하였다. 건조온도가 180°C 에서 250°C 로 증가하면서 헥사알루미네이트 상의 주요 회절면의 강도 값은 증가하였고, Al_2O_3 상의 주요 회절면의 강도 값은 감소하였다. 건조온도가 110°C 에서 250°C 로 증가하면서 BaAl_2O_4 상의 주요 회절면의 강도 값은 서서히 증가하는 경향을 보였다.

Table 1은 수세공정을 거친 건조온도별 소성촉매의 질소 흡/탈착 측정값을 나타낸 것으로 BET 비표면적 값은 $3.0\sim 5.7\text{ m}^2/\text{g}$ 으로 나타났다.

Fig. 6에 수세공정을 거친 건조온도별 소성촉매를 2만배 확대한 SEM 이미지 사진을 나타내었다. 구조물은 불규칙한 형태의 결정 입자들의 복잡한 층을 보인다. 결정입자의 모양과 크기의 불규칙함은 $\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ 상, BaAl_2O_4 상, Al_2O_3 상이 혼재되어 있기 때문이

며 관찰된 형태의 입자들은 크게 세가지 형태 즉, 산호모양의 구형, 일정한 크기의 쌀알 모양, 길다란 막대 모양으로 분류되었다.

3-2. 수세없이 여과공정을 거친 촉매의 건조온도에 의한 영향

합성 후 여과단계만을 거친 침전물을 오븐에서 110°C 에서 250°C 까지 건조한 제로겔과 1200°C 까지 소성한 촉매의 사진을 Fig. 7에 나타내었다. 250°C 에서 건조한 제로겔을 제외한 모든 제로겔은 균일한 겔 상태를 보이며 110°C 에서 건조한 제로겔은 반투명한 색상을 띄고 150°C 에서 건조한 제로겔은 노란빛을 띄는 투명한 색을 띄며, 180°C 에서 건조한 제로겔은 백탁의 흰색의 색상을 보였다. 소성촉매는 건조온도가 증가할수록 밝은 노란빛에서 짙은 갈색빛이 도는 입자 형태로 색깔이 변하였다.

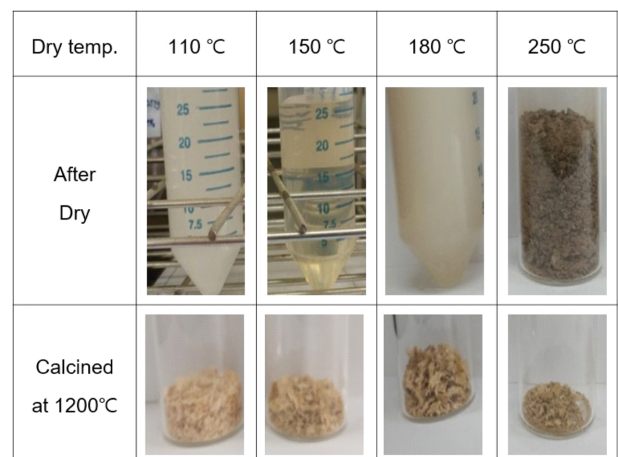


Fig. 7. Photographs of dried and calcined catalyst samples prepared without washing.

Table 1. Specific surface area of catalysts with washing

Drying temp.	SBET (m^2/g)	Vpore (cm^3/g)	dpore ($\text{\AA}$)
W110	3.8	0.018	193
W150	5.7	0.013	94
W180	3.7	0.008	91
W250	3.1	0.011	146

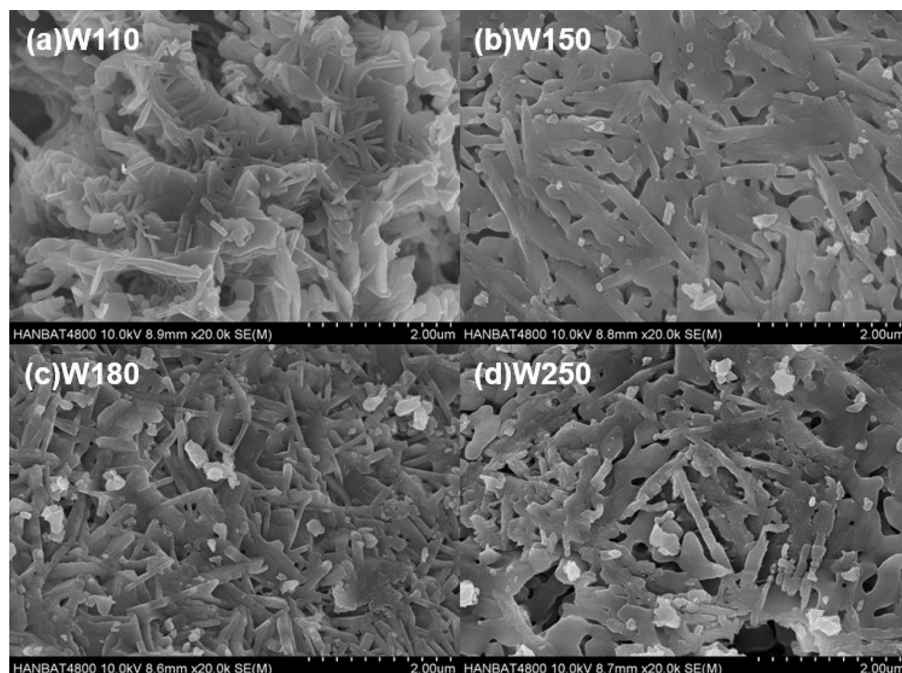


Fig. 6. SEM images of (a) W110, (b) W150, (c) W180, and (d) W250 catalysts with washing.

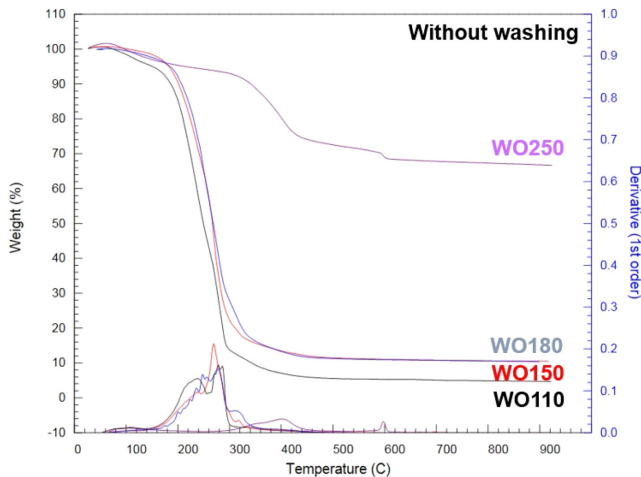


Fig. 8. TGA and DTG results of catalyst samples dried at different temperatures without washing.

Fig. 8에 수세없이 여과단계를 거친 건조온도별 제로겔의 TGA 그래프를 나타내었다. WO250을 제외한 모든 제로겔은 비슷한 경향을 보였다. 140 °C부터 급격한 무게 감소가 나타났으며 Fig. 2에서 가장 무게 감소가 강한 W110은 73 wt.%보다 더 많은 무게 감소가

나타났는데 이는 수세를 거치지 않아 시료 내에 남아있는 요소의 열분해로 인한 무게 감소로 판단된다. WO250의 경우 300 °C부터 무게 감소가 나타나며 600 °C에서도 무게 변화가 나타났다.

수세없이 여과단계를 거친 건조온도별 제로겔의 XRD 상 패턴을 Fig. 9에 나타내었다. 모든 제로겔의 XRD 패턴에서는 Al 금속 종과 Mn 금속 종에 대한 상 패턴이 나타나지 않았다. WO110은 요소 상만 나타났으며, W110에서 나타난 요소 상의 주요 회절면의 회절강도보다 강하게 나타난 것을 확인할 수 있었다. WO150에서는 특이한 패턴이 나타나지 않는 무정형의 상을 얻었다. WO180과 WO250에서는 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 상의 패턴이 나타났으며 특이하게 WO180에서는 알 수 없는 패턴의 상이 나타났다. 이는 요소가 분해되면서 무수히 많은 복합 구조물이 생성되어 미지의 상이 나타난 것으로 판단된다. Andreas 등[20]은 요소가 분해되면서 NH_3 나 CO_2 등 기체뿐만 아니라 중간 생성물인 복합적인 성분들을 생성한다는 것을 보고하였다. Bell 등[21]은 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 가 170 °C 이상에서 열수반응을 통하여 AlOOH 로 상변이하며 Chen 등[22]은 pseudo-boehmite가 180 °C에서 보에마이트로 상변이한다고 보고하였다.

Fig. 10에 수세없이 여과단계를 거친 건조온도별 소성촉매별 XRD상 패턴을 나타내었다. 모든 촉매에서 헥사알루미네이트 상이 나타난 것을 확인하였다. 건조온도 180 °C 이상에서 Al_2O_3 상과 BaAl_2O_4 상이 나타나기 시작하였다. 세부적인 분석을 위하여 Fig. 11에

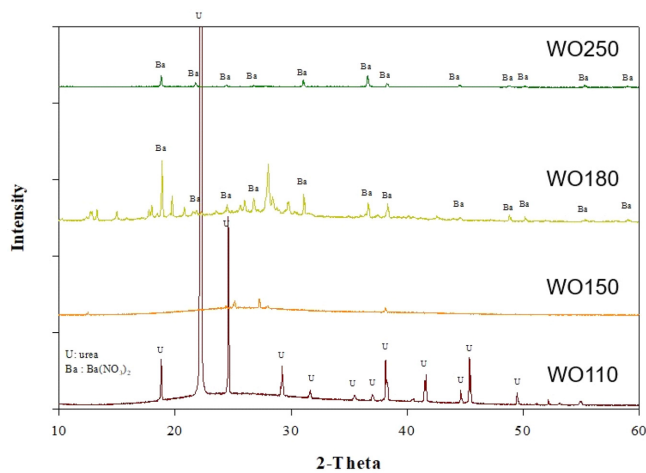


Fig. 9. XRD patterns of catalyst samples dried at different temperatures without washing.

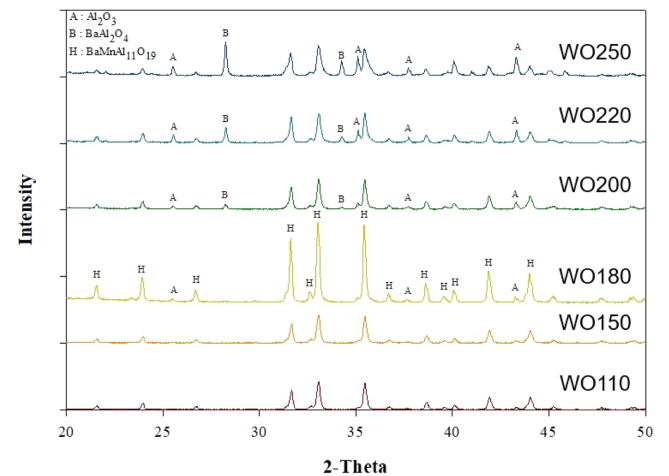


Fig. 10. XRD patterns of calcined catalyst dried at different temperatures without washing.

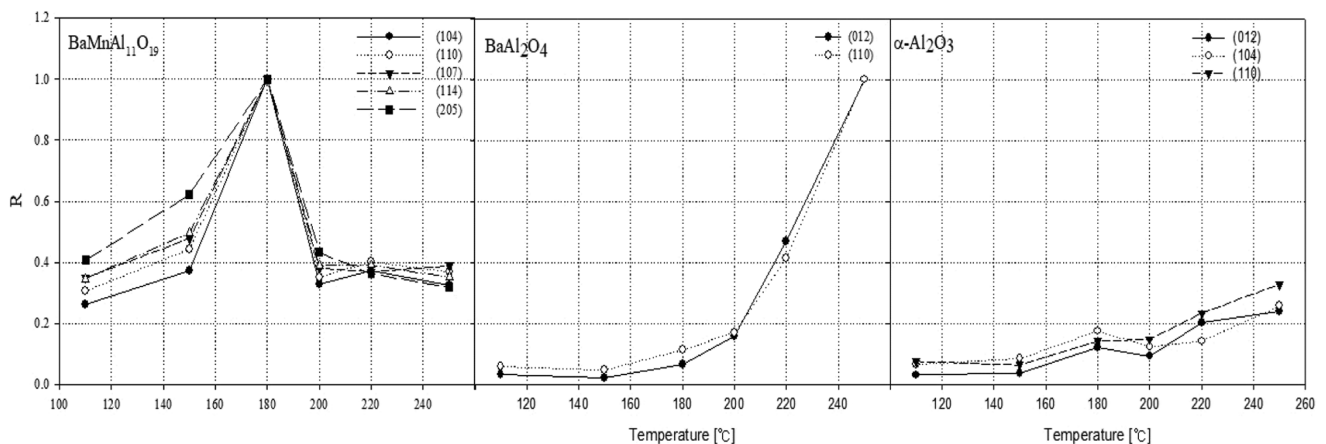


Fig. 11. Intensity variation of the XRD diffraction peaks of $\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$, BaAl_2O_4 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dried at different without washing.

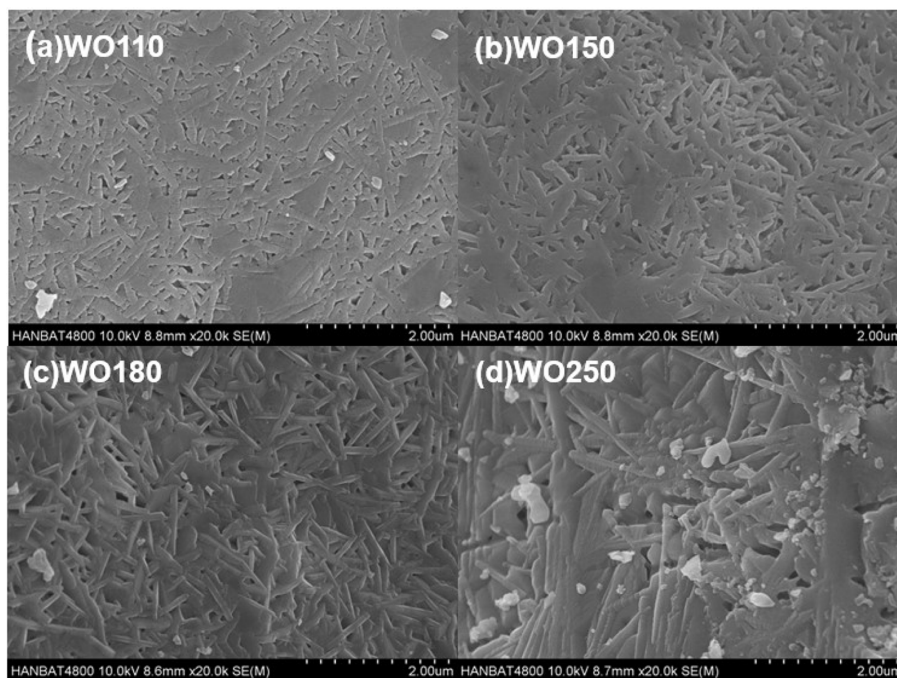
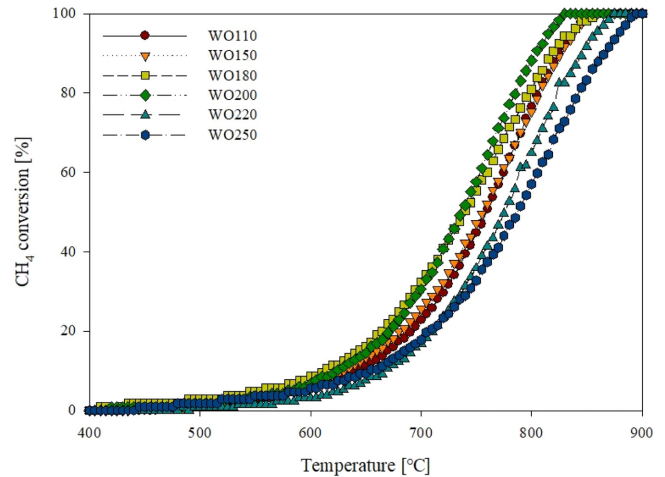
Table 2. Specific surface area of catalysts without washing

Drying temp.	SBET (m ² /g)	Vpore (cm ³ /g)	dpore (Å)
WO110	2.9	0.018	247
WO150	2.69	0.011	168
WO180	1.69	0.007	170
WO250	0.04		

각 상의 주요 회절면에 대한 강도값을 비교한 데이터를 나타내었다. 건조온도가 180 °C까지 증가할수록 헥사알루미늄네이트의 주요 회절면들의 회절강도는 증가하다가 건조온도가 250 °C로 증가하면서 회절강도는 감소하는 경향을 보였다. BaAl₂O₄ 상의 주요 회절면의 회절강도는 건조온도가 180 °C까지 증가할수록 서서히 증가하다가 180 °C이상부터 급격하게 증가하는 경향을 보였다. Al₂O₃ 상의 주요 회절면의 회절강도는 건조온도가 증가할수록 증가하는 경향을 보였다. Park 등 [17]은 90 °C의 합성조건에서 시간의 변화에 따라 헥사알루미늄네이트를 제조하였고, 헥사알루미늄네이트 상과 함께 BaAl₂O₄ 상과 Al₂O₃ 상이 존재한다고 보고하였다. 합성시간이 증가할수록 헥사알루미늄네이트 상의 주요 회절면의 회절강도가 증가하였으며, BaAl₂O₄ 상의 주요 회절면의 회절강도는 급격하게 증가하였다고 보고하였다.

Table 2에 수세없이 여과단계를 거친 건조온도별 소성촉매의 BET 분석결과를 나타내었다.

Fig. 12에 수세없이 여과단계를 거친 건조온도별 소성촉매를 2만 배 확대한 SEM 이미지 사진을 나타내었다. 모든 촉매는 매우 규칙적으로 기다란 막대모양의 입자들이 배열되어 있는 상태를 확인할 수 있었다. 건조온도가 증가할수록 결정입자는 길이와 두께가 증가하며 성장하는 것을 확인할 수 있었으며, 이것이 촉매의 비표면적과 기공부피, 기공크기에 영향을 주는 것으로 판단된다.

**Fig. 12.** SEM images of (a) W110, (b) W150, (c) W180, and (d) W250 catalysts without washing.**Fig. 13.** Catalytic combustion of methane over WO110, WO150, WO180, WO200, WO220 and WO250.

3-3. 고온 연소촉매의 연소 성능 평가

Fig. 13에 수세없이 여과단계를 거친 건조온도별 소성촉매의 온도에 따른 메탄 전환율을 나타내었다. 건조온도가 110 °C에서 200 °C까지 증가할수록 메탄이 50% 전환되는 온도인 T50은 감소하다가 건조온도가 250 °C로 증가할수록 T50은 감소하는 경향을 보였다. 건조온도 200 °C까지 활성화되는 온도가 감소한 이유는 수세되지 않고 잔존한 요소가 건조과정에서 분해되면서 pH가 조절되고 주요 합성물인 Al 중 킵사이트가 보에마이트로의 상변이를 도와주기 때문인 것으로 판단된다. Yin 등 [23]은 요소를 이용한 연소합성을 통해 헥사알루미늄네이트를 제조하였다고 보고하였다. 성능이 우수한 촉매인 WO180과 WO200의 활성화에너지는 각각 약 124, 138 kJ/mol이다.

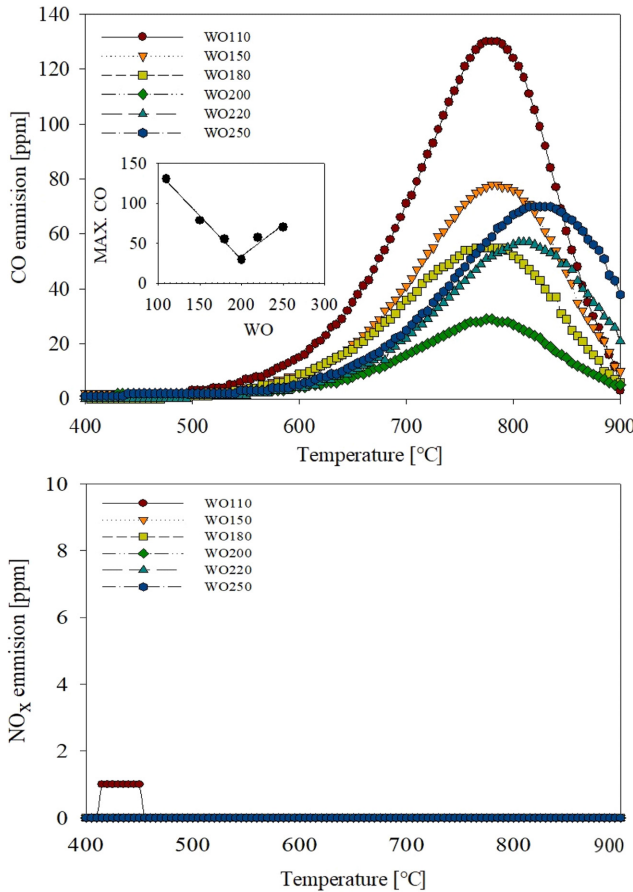


Fig. 14. Emissions observed for catalysts prepared at different dried temperatures; (a) CO, (b) NO_x.

여과단계를 거친 건조온도별 소성촉매의 온도에 따른 (a) CO 배출량과 (b) NO_x 배출량을 Fig. 14에 나타내었다. 건조온도가 110 °C에서 200 °C까지 증가할수록 최고 CO 배출량은 775 °C를 기준으로 감소하는 경향을 보였으며, 건조온도가 250 °C로 증가할수록 최고 CO 배출량은 증가하였으며, CO 배출농도 범위 또한 증가하는 경향을 보였다. 건조온도에 따른 헥사알루미늄에이트의 주요 회절면의 강도 값은 최고 CO 배출량 경향과 일치하는 것으로 판단되며, CO 배출농도 범위의 증가는 BaAl₂O₄에 의한 영향으로 판단된다. WO110 촉매를 사용한 450 °C 이하의 경우를 제외하고 모든 촉매 연소 실험에서 NO_x가 검출되지 않아 본 연구에서 합성한 촉매가 메탄 연소에 유용하게 적용될 수 있음을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 요소를 이용한 균일용액침전법으로 BaMnAl₁₁O₁₉ 촉매를 제조하였으며, 합성 후 수세여부와 건조온도에 따른 물성 및 연소성능 평가를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 요소를 사용한 균일용액침전법으로 제조된 전구체로부터 소성단계를 거쳐 BaMnAl₁₁O₁₉ 촉매를 제조하였으며, 수세단계를 거치지 않은 촉매 제조에서 더 순수한 헥사알루미늄에이트를 얻을 수 있었다.
- (2) 요소는 200 °C 이하의 건조온도에서 합성된 전구체에 영향을

주어 소성후 헥사알루미늄에이트의 형성에 영향을 주었으며, 건조온도가 증가할수록 소성촉매의 결정입자들은 길이와 두께가 증가하며 성장하는 경향을 보이며 비표면적과, 기공부피, 기공크기에 영향을 주었다.

(3) 메탄 연소성능 평가 시 최적의 성능을 가진 촉매는 WO200이었으며, 활성화에너지는 약 138 kJ/mol이다.

(4) BaMnAl₁₁O₁₉ 입자가 성장할수록 최고 CO 배출량을 감소시키며, BaAl₂O₄ 입자가 성장할수록 CO 배출 폭이 증가하는 경향을 보였다.

감 사

이 연구는 2019년 충남대학교 학술연구비에 의해 지원되었음.

References

1. Prefferle, L. D. and Prefferle, W. C., "Catalytically Stabilization Combustion," *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **29**(2&3), 219-267(1987).
2. Arai, H., Yamada, T. and Eguchi, K., "Catalytic Combustion of Methane over Perovskite-Type Oxides," *Appl. Catal.*, **26**, 265-276(1986).
3. McCarty, J. G. and Wise, H., "Perovskites Catalyst for Methane Combustion," *Catal. Today*, **8**, 231-248(1990).
4. 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).
5. Béguin, B., Garbowski, E. and Primet, M., "Stabilization of Alumina by Addition of Lanthanum," *Appl. Catal.*, **75**(1), 119-132(1991).
6. 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).
7. Beguin, B., Garbowski, E. and Primet, M., "Stabilization of Alumina toward Thermal Sintering by Silicon Addition," *J. Catal.*, **127**(2), 595-604(1991).
8. Groppi, G., Bellotto, M., Cristiam, C., Forzatti, P. and Villa, P. L., "Preparation and Characterization of Hexaaluminate-Based Materials for Catalytic Combustion," *Applied Catalysis A: General*, **104**(2), 101-108(1993).
9. 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. S.C., Faraday Trans.*, **88**(1), 97-104(1992).
10. 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).
11. 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).
12. 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).
13. Serantoni M., Costa, A. L., Zanelli, C. and Esposito, L., "Crystallization Behaviour of Yb-doped and Undoped YAG Nanoceramics Synthesized by Microwave-Assisted urea Precipitation,"

- Ceram. Int.*, **40**(8), 11837-11844(2014).
14. Martino, C. J. and Fondeur, F. F., "Gibbsite/Bayerite and Uranium in Tank 41H," WSRC-RP-2002-00530(2002).
 15. Casapu, M., Grunwaldt, J. D., Maciejewski, M., Wittrock, M., Göbel, U. and Baiker, A., "Formation and Stability of Barium Aluminate and Cerate in NO_x Storage-reduction Catalysts," *Appl. Catal., B*, **63**, 232-242(2006).
 16. Yin, F., Ji, S., Wu, P., Zhao, F. and Li, C., "Preparation, Characterization, and Methane Total Oxidation of AAl₁₂O₁₉ and AMAl₁₁O₁₉ Hexaaluminate Catalysts Prepared with Urea Combustion Method," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **294**, 27-36(2008).
 17. Park, J. Y., Jung, Y. S. and Rhee, Y. W., "Effects of Concentration of Precipitants and Aging Time on Synthesis of Mn-Substituted Barium Hexaaluminates by Homogeneous Precipitation," *Korean Chem. Eng. Res.*, **56**(3), 349-355(2018).
 18. Jana, P., Jayan, P. S., Mandal, S. and Biswas, K., "Effect of Seeding on the Formation of Lanthanum Hexaaluminates Synthesized Through Advanced Sol Gel Process," *Journal of Crystal Growth*, **408**, 7-13(2014).
 19. Kundu, S. and Naskar, M. K., "Microwave-hydrothermal Synthesis of Mesoporous γ -Al₂O₃ and Its Impregnation with AgNPs for Excellent Catalytic Oxidation of CO," *Bulletin of Materials Science*, **41**, 161(2018).
 20. Bernhard, A. M., Peitz, D., Elsener, M., Wokaun, A. and Kröcher, O., "Hydrolysis and Thermolysis of Urea and Its Decomposition Byproducts Biuret Cyanuric Acid and Melamine over Anatase TiO₂," *Appl. Catal. B Environ.*, **115**, 129-137(2012).
 21. 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).
 22. Bell, T. E., Gonzalez-Carballo, J. M., Tooze, R. P. and Torrente-Murciano, L., " γ -Al₂O₃ Nanorods with Tuneable Dimensions – a Mechanistic Understanding of Their Hydrothermal Synthesis," *RSC Adv.*, **7**, 22369-22377(2017).
 23. Yin, F., Ji, S., Wu, P., Zhao, F. and Li, C., "Preparation, Characterization, and Methane Total Oxidation of AAl₁₂O₁₉ and AMAl₁₁O₁₉ Hexaaluminate Catalysts Prepared with Urea Combustion Method," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **294**, 27-36(2008).