

## 깁사이트로부터 니켈피착 감마알루미나의 제조 및 특성

이 현 · 정인성\* · 박희찬\*

포항산업과학연구원  
\*부산대학교 무기재료공학과

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

Hyun Lee, In-Sung Chung and Hee-Chan Park\*

Research Institute of Industrial Science and Technology (RIST), Pohang 790-330

\*Dept. of Inorg. Mater. Eng., Pusan National University, Pusan 609-735

(1998년 5월 25일 받음, 1998년 11월 3일 최종수정본 받음)

**초 록** 깁사이트를 황산수용액에 용해하여 제조된 황산알루미늄 용액에 에틸알코올을 사용하여 결정을 석출시킨 후 여과, 건조를 통하여 수황산알루미늄 결정  $[Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O]$  을 제조하였다. XRD 분석 결과 수황산알루미늄에 포함된 결정수는  $n=18, 16, 12, 6$  이었으며, TG 분석 결과 평균결정수 ( $n_{av}$ ) 는 14.7 이었다. 수황산알루미늄을 열처리한 결과 800 °C에서는 무수황산알루미늄, 900 °C와 1000 °C에서는  $\gamma-Al_2O_3$ , 1200 °C에서는  $\alpha-Al_2O_3$ 의 생성을 확인할 수 있었다.

$\gamma-Al_2O_3$ 에 니켈피착을 위하여 0.025M 농도의 황산알루미늄과 황산니켈을 사용하고  $Ni^{+2}$ 이온과  $Al^{+3}$ 이온의 농도비가 0.5인 혼합용액을 제조한 후  $\gamma-Al_2O_3$  분말을 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 제조된 혼합슬러리에 우레아와  $NH_4OH$  수용액을 첨가하여 pH를 9.0로 조절하고 80 °C에서 니켈피착을 하였으며, 니켈피착의 진행사항은 ORP (oxidation reduction potential), 전도도 그리고 pH값을 측정하여 관찰하였다.

니켈량에 따른 니켈피착  $\gamma-Al_2O_3$ 의 특성을 조사하기 위하여 피착된  $\gamma-Al_2O_3$ 를 900 °C에서 열처리하고 비표면적 변화와 열확산도를 측정하였다. 또한 1250 °C에서 니켈피착  $\gamma-Al_2O_3$ 의 열안정성은 비표면적과 XRD의 결정상변화로 확인하였다. 니켈피착  $\gamma-Al_2O_3$ 의 표면은 XPS 분석으로 Ni 2P<sub>3/2</sub>의 화학결합에너지의 변화를 확인한 결과  $NiAl_2O_4$  상의 화학결합에너지가 증가되었다. 본 연구 결과로 니켈피착  $\gamma-Al_2O_3$ 가 순수  $\gamma-Al_2O_3$ 에 비하여 열적 안정성을 지닌 것으로 확인 되었다.

**Abstract** Aluminium sulfate solution was prepared by sulfuric acid treatment from gibbsite. Aluminium sulfate hydrate  $[Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O]$  was precipitated from aluminium sulfate solution by adding it into ethylalcohol. From XRD analysis as-prepared  $Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$  was confirmed to have mixed-crystalization water ( $n=18, 16, 12, 6$ ). The average water of crystalization calculated from thermogravimetry (TG) was 14.7. Aluminium sulfate hydrate  $[Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O]$  was thermally decomposed and converted to  $Al_2(SO_4)_3$  at 800 °C,  $\gamma-Al_2O_3$  at 900-1000 °C, and  $\alpha-Al_2O_3$  at 1200 °C.

Ni-doped  $\gamma-Al_2O_3$  was synthesized from the slurry of as-prepared  $\gamma-Al_2O_3$  with the ratio of  $[Ni]/[Al]=0.5$ . The reaction conditions of synthesis were determined as initial pH 9.0 and temperature 80 °C. The basicity (pH) of slurry was controlled by using urea and  $NH_4OH$  solution. Urea was also used for deposition-precipitation. For determining termination of reaction, the data acquisition was performed by oxidation reduction potential (ORP), conductivity and pH value in the process of reaction. Termination of the reaction was decided by observing the reaction steps and rapid decrease in conductivity.

On the other hand, BET (Brunauer, Emmett and Teller) and thermal diffusivity of Ni-doped  $\gamma-Al_2O_3$  with various content of Ni were measured and compared. Thermal stability of Ni-doped  $\gamma-Al_2O_3$  at 1250 °C was confirmed from BET and XRD analysis.

The surface state of Ni-doped  $\gamma-Al_2O_3$  was investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The binding energy at Ni 2P<sub>3/2</sub> increased with increasing the formation of  $NiAl_2O_4$  phase.

### 1. 서 론

지구환경보전에 지대한 관심이 모아지면서 자연환경 파괴에 대한 국가간의 규제가 현실화되고 있는 즈음에 화석연료의 소비증가와 함께 연소시 발생하는 공해문제가 대두되고 있다. 특히, 자동차, 산업용 터빈 및 보일러 등의 각종 에너지 전환장치에서 연소과정을 거치면서 배출되는  $NO_x$ ,

$SO_x$ , CO, HC 등 배가스의 농도규제가 강화되고 있으며, 효율적으로 대기오염을 저감하는 방법이 절실히 요구되어 이에 적합한 촉매연소방식의 도입 및 개발이 추진되고 있다.<sup>1~3)</sup>

촉매연소는 연소온도에 따라 저온형 (실온-400 °C), 중온용 (400-800 °C) 및 고온용 (800-1500 °C) 으로 구분하고 있으며, 연소반응시 완전연소가 가능하므로 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.<sup>4)</sup>

중고온용의 촉매연소 담체로 활용되기 위해서는 사용온도에 적합한 내열성과 화학적 안정성이 요구되고, 큰 비표면적, 균일한 공극분포 및 표면활성이 우수한 재료가 선택되어야 한다.<sup>5, 6)</sup>

일반적으로 활성알루미나는 열적 안정성과 큰 비표면적으로 인하여 촉매담체용으로 널리 활용되고 있으나, 1000℃ 이상에서 상전이에 의한 비표면적이 크게 감소한다. 이는 입방정  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 산소이온들이 재배열하여 수반하여 최밀충진구조의  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 전이되기 때문으로 알려져 있다.<sup>7)</sup>

$\gamma$ -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 보고하고 있다.<sup>7)</sup> 첨가제로는 희토류, 알칼리류 및 알칼리토류 성분이 이용되고 있으며, 바륨헥사알루미늄에이트(barium hexa-aluminate)에 Mn이온을 치환한 Mn 치환 바륨알루미늄에이트는 특히 고온안정성이 우수하다고 보고되고 있다.<sup>8, 9)</sup>

본 연구에서는 열적으로 불안정한  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 니켈을 첨가하여 니켈이 피착된  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제조한 후 열적 안정성에 관한 제특성에 대하여 고찰하는 것을 목적으로 하고 있다.

## 2. 실험 방법

고순도  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제조하기 위하여 공업용 깁사이트(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O) (Showa Denko 사 제품)를 105℃에서 3시간 건조하여 부착수분을 제거하였다. 건조된 깁사이트 52.0g을 1M의 황산수용액 500ml에 혼합 후 가열하여 85℃를 유지하고 1시간 동안 교반하여 완전히 용해시켰다. 이 제조된 용액을 상온에서 냉각 후 잔존하는 SS (suspended solid) 불순물을 여과하여 제거하였다.

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

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 제조하여 Ni<sup>2+</sup>와 Al<sup>3+</sup>의 농도비를 0.5가 되도록 황산니켈 용액 200ml에 황산알루미늄 용액 200ml을 혼합하여  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 Ni 피착을 위한 용액으로 사용하였다.

니켈피착  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 표면의 산화니켈 물수와 포함된 총 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 물수의 비를 고려하여 피착량을 계산하였다. 혼합용액에 부가하는  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말의 양을 조절하여 니켈피착량이 1, 3, 5, 7mol%가 되도록 혼합슬러리를 제조하였다. 여기에

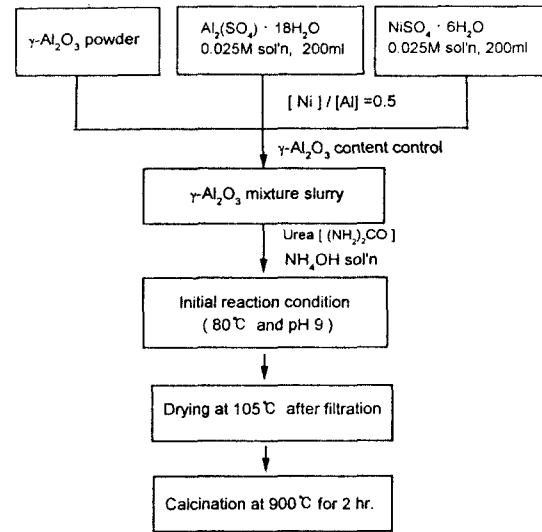


Fig. 1. Preparation process of Ni-doped  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

우레아[(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO]를 Ni<sup>2+</sup>과 Al<sup>3+</sup>의 농도비의 합과 동일한 몰비로 첨가하였다.

혼합슬러리에 NH<sub>4</sub>OH를 첨가하여 pH를 9로 조절한 후 80℃에서 1000rpm으로 교반시키면서 Ni 피착반응을 시켰다. 시간에 따른 반응의 진행은 ORP (oxidation reduction potential), 전도도 (conductivity) 그리고 pH 값의 변화를 측정하여 관찰하였다. 제조된 니켈 함유  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 분당 10℃로 900℃에서 2시간 동안 대기분위기로 열처리하여 최종 니켈이 피착된  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제조하였고, 일련의 제조공정을 그림 1에 나타냈다.

깁사이트로부터 제조된 수황산알루미늄 침전물을 온도변화에 따른 상변화를 관찰하기 위하여 TG/DTA (PTC-10A ; Rigaku Co. JPN) 분석을 하였다. 수황산알루미늄을 온도별로 열처리하여 제조된  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 니켈피착  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정상은 XRD (RINT-1400, Rigaku Co. JPN) 분석으로 확인하였다. 피착반응 진행중 화학결합상태 및 라디칼의 변화는 FT-IR (Perkin-Elmer, 1800FT) 분석으로 확인하였다. 또한 깁사이트 원료와 제조된  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 불순물의 성분은 ICP (BAIRD ICP AES PS-4)를 사용하여 정량분석하였다.

분말의 형상 및 입도 상태는 SEM/EPMA (JEOL, JXA-733) 및 EDS 분석으로 확인하였고, 열처리 온도와 니켈 피착량에 따른 비표면적의 변화를 확인하기 위하여 BET (Micrometrics, ASAP2000) 법으로 비표면적을 측정하였다.

니켈피착량에 따른 표면분석은 AES (Auger electron spectroscopy, Perkin-Elmer PHI 600)를 사용하였다. 니켈피착  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 열확산도는 500kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 가압하여 시편을 제조하고 열확산도 측정장치 (Conductronic IV, Theta Industries INC.)를 이용하여 200℃와 400℃에서 열확산도를 측정하였다. 또한 니켈피착량에 따른 화학결합에너지의 변화를 파악하기 위하여 XPS (KRATOS Co. XSAM 800PCI)를 사용하여 분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 깁사이트로부터 고순도  $\gamma$ - $Al_2O_3$  제조

깁사이트로부터 제조된 수황산알루미늄  $[(Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O)]$ 의 XRD 분석 결과 그림 2에서 보는 바와 같이 18, 16, 12, 6의 결정수를 지닌 수황산알루미늄들이 혼재되어 있음을 알 수 있었다.

수황산알루미늄을 열중량분석(TG)과 시차열분석(DTA)한 결과는 그림 3과 같다. 수황산알루미늄을 열처리하면 황산알루미늄  $[Al_2(SO_4)_3]$ 이 생성되며 TG 분석결과 황산알루미늄의 중량이 전체의 56.3wt%이고 나머지가 결정수이므로 혼재한 수황산알루미늄의 평균결정수( $n_{av}$ )는 14.7이었다.

그림 3의 DTA에서 124.3°C의 강한 흡열피크는 6이상의 결정수가 분해하는 온도로  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ 의 생성 온도이다.<sup>10)</sup> 피크상에서는 정확한 확인이 어렵지만 미분에 의해서 변곡점의 온도인 220°C에서  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ 이 점차 열분해 되어 260°C 근처에서 무수황산알루미늄의 탈수가 활발히 일어나고 있다는 것을 알 수 있다.<sup>20)</sup> 833.2°C의 흡열피크는 황산알루미늄이 분해되어  $\gamma$ - $Al_2O_3$ 를 생성하는 온도이며, 1200°C 근처의 약한 발열피크는 산소이온이 재

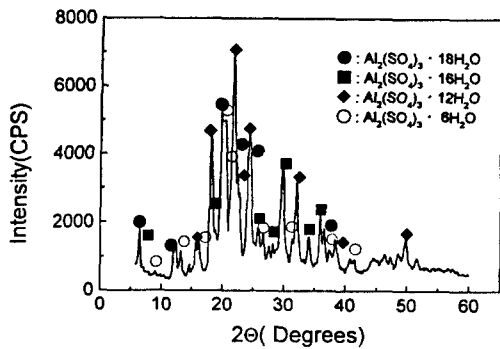


Fig. 2. XRD pattern of aluminium sulfate hydrate derived from gibbsite.

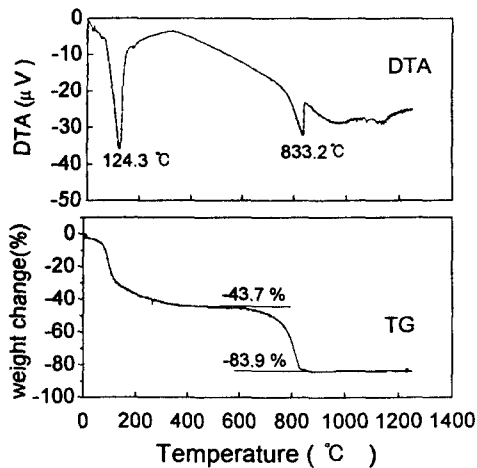


Fig. 3. Thermal analysis results of aluminium sulfate hydrate derived from gibbsite.

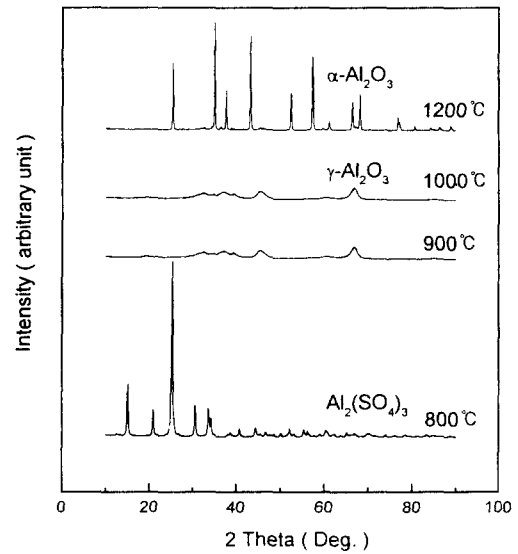


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of heat treated aluminium sulfate hydrate precipitate at various temperature.

배열에 의한  $\alpha$ - $Al_2O_3$ 로 전이되는 온도로 추정되며, 그림 4의 XRD 결과에서 확인되었다.

깁사이트로부터 제조된 수황산알루미늄을 여러온도에서 열처리한 시료의 XRD 결과는 그림 4와 같다. 열처리 온도에 따라서 결정상이 변화되는데 800°C에서는 무수황산알루미늄, 900°C와 1000°C에서는  $\gamma$ - $Al_2O_3$  결정, 1200°C에서는 완전한  $\alpha$ - $Al_2O_3$  결정상을 확인할 수 있으며, 그림 3의 DTA 결과와 일치함을 알 수 있었다.

900°C에서 2시간 열처리한 수황산알루미늄은 모두  $\gamma$ - $Al_2O_3$  결정이지만 승온속도의 차이로 입자의 비표면적은 다르게 나타났다. 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 감소하였으며, 이는 승온속도가 높을수록  $\gamma$ - $Al_2O_3$  입자의 성장속도가 증가하여 비표면적이 감소하는 것으로 생각된다. 열처리전의 수황산알루미늄과 900°C에서 열처리한 시료인  $\gamma$ - $Al_2O_3$ 의 SEM 사진과 EDS 결과인 그림 5에서 열처리 전 시료인 (a)에서는 유황의 피크가 강하지만 열처리한 시료인 (b)에서는 전혀 유황의 피크가 없었다. 이는 황산알루미늄이 분해되어 알루미늄 산화물을 형성함을 알 수 있으며, Sato<sup>10)</sup>의 발표 내용과 일치하고 있다.

본 연구에서 사용한 원료인 깁사이트에 포함된 불순물이 제조된  $\gamma$ - $Al_2O_3$ 에서 대부분이 제거된 것을 ICP 분석 결과 알았으며 결과는 표 1과 같다. 표 1에서 보는 바와 같이 제조된  $\gamma$ - $Al_2O_3$  중의 전체적인 불순물성분의 감소는 표면에 흡착되어 있거나 흡장(occlusion, 내포현상)되어 있는 깁사이트 불순물들이 수용액에 용해되어 결정 석출시에 용액중에 남게 되어 고순도의 수황산알루미늄이 제조된 것으로 사료된다. 이와 같은 고순도의 수황산알루미늄을 열분해하여 제조된  $\gamma$ - $Al_2O_3$ 는 고순도임을 알 수 있었다.

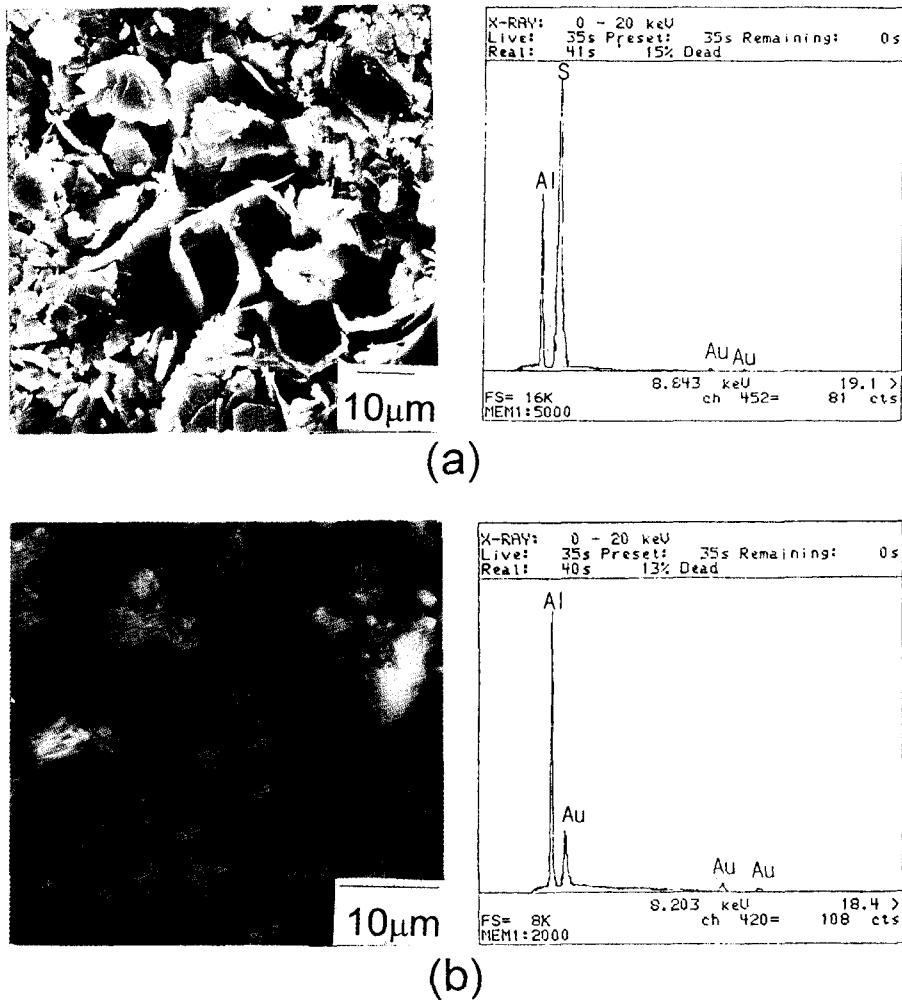


Fig. 5. SEM photographs and EDS results of (a) aluminium sulfate hydrate derived from gibbsite and (b) heat treated at 900°C.

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

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

그림 1의 제조공정으로 피착반응중 시간에 따라 측정된 ORP (oxidation reduction potential), 전도도 및 pH값은 그림 6과 같다.

그림 6(a)에서 보는 바와 같이 ORP가 -600mV까지 떨어지는 처음 50분은 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 끝나

는 반응종결단계(III)로 구분지을 수 있다. 또한 그림 6(b)의 반응시간에 따른 pH값 변화에서 반응초기에는 높은 pH값을 지니지만, 반응의 종결이되면 pH값 변화가 없는 것을 알 수 있다. 그림 6(c)의 반응시간에 따른 전도도 변화에서는 반응종결 단계에서 급격하게 전도도가 감소함을 보이는 데, 수용액중에 금속이온이 거의 존재하지 않아 반응용액의 전도도가 감소하는 것으로 사료되어 반응종결 시간의 예측이 가능함을 확인하였다.<sup>11)</sup> 반응중기단계(II)와 반응종결 단계(III)의 용액에 대한 FT-IR분석 결과인 그림 7에서 보는 바와 같이 거의 유사한 스펙트럼 경향을 나타내고 있어 존재하는 이온의 종류에는 변화가 없음을 보여주고 있다. 상기 반응과정에서 우레아에 금속이온인 Al<sup>3+</sup>과 Ni<sup>2+</sup>가 전착되어 침전을 형성하는 과정 (deposition-precipitation)으로 파악될 수 있으며, 그림 7의 FT-IR의 반응단계에서 존재하는 이온 종류를 검토하면  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 니켈피착  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로의 반응 모델은 그림 8과 같이 생각할 수 있다.<sup>12)</sup>

니켈피착량에 따른 니켈피착  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 비표면적과 초기  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비표면적 비율은 그림 9와 같다. 초기의  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 니켈피착을 하지 않은 순수  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 시료의 비표

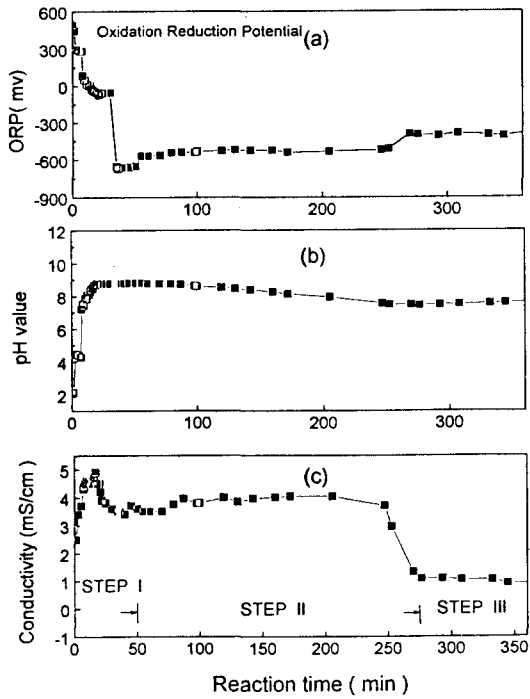


Fig. 6. Variations of ORP(a), pH value(b) and ion conductivity (c) in the process of reaction at 80°C with time.

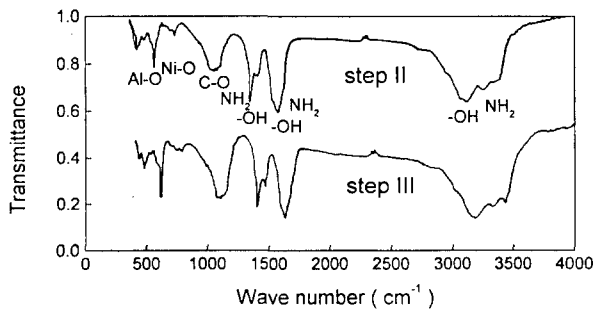


Fig. 7. FT-IR spectra of reactants of reaction step(II) and step(III).

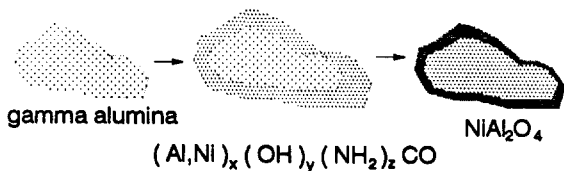


Fig. 8. Preparation model of Ni-doped  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

면적은 138.5m<sup>2</sup>/g이다. 그림 9에서 보는 바와 같이 니켈피착량이 증가함에 따라서 초기  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비표면적과 니켈피착  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비표면적의 비는 감소하고 있으며, 이는 니켈피착 반응중 Ni<sup>2+</sup>이  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 공공에 고용되어 비표면적이 감소되는 것으로 파악될 수 있다. 니켈 피착량이 7mol% 일때의 비표면적의 비는 0.845를 나타냈다.

니켈피착  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 표면의 AES분석 결과를 그림 10에 나타냈다. 니켈피착량에 대비하여 3mol% 이하에서는 니켈이 검출되지 않음을 알 수 있으나, 5mol% 이상에서는

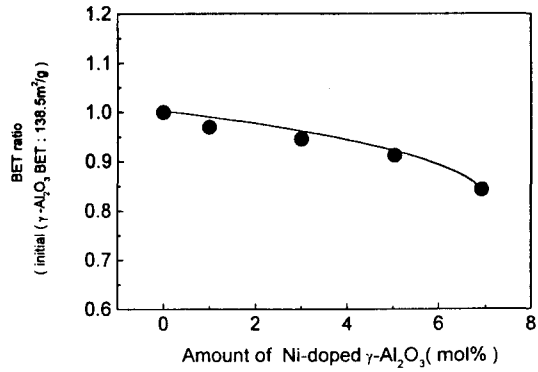


Fig. 9. BET (m<sup>2</sup>/g) results of Ni-doped  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with various Ni mol% after heat treatment at 900°C for 2hr.

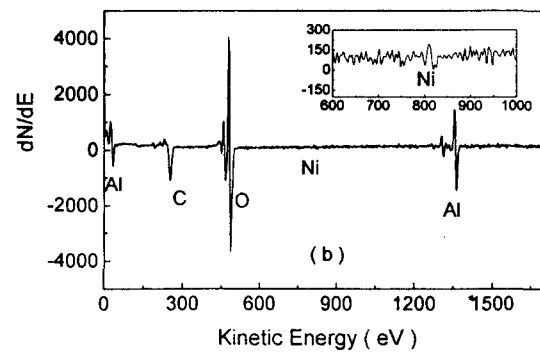
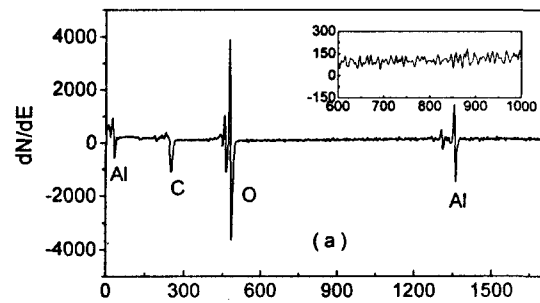


Fig. 10. AES results of 3mol% (a) and 5mol% (b) Ni-doped  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

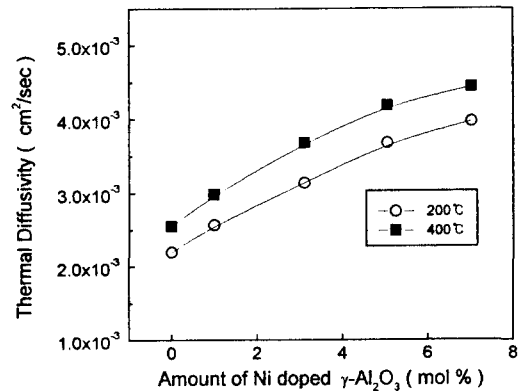


Fig. 11. Thermal diffusivity of Ni-doped  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellet pressed on 500kg/cm<sup>2</sup> at 200 and 400°C.

니켈이 검출되었다.

촉매담체 재료로 사용시 반응물질이 발열반응인 경우 시

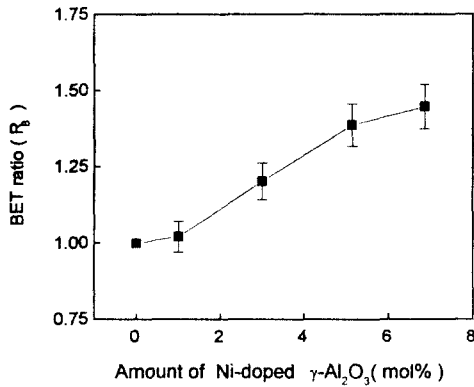


Fig. 12. BET results of Ni-doped  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  with various Ni mol% after heat treatment at 1250°C for 1hr.

스텝의 반응열을 제거하지 않으면 촉매내에 열이 축적되어 촉매가 소결이 일어나며, 이로 인하여 비표면적이 감소하게 되어 촉매특성을 저하하게 되므로 방열면적 및 열전도도가 크고 내열성을 갖는 촉매가 요구된다. 이러한 열적 특성을 알아보기 위하여 니켈이 피착된  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 피착되지 않은 순수  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 열확산도를 측정한 결과는 그림 11과 같다. 열확산도( $\alpha$ )와 열전도도( $k$ ) 사이의 관계는 식 (1)과 같으며 여기서  $C_p$ 는 물질의 비열,  $\rho$ 는 물질의 밀도이다.<sup>13)</sup>

$$\alpha = k / \rho C_p \quad (1)$$

식 (1)에서 보는 바와 같이 열확산도와 열전도도는 비례하며, 니켈피착  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에서 니켈피착량이 증가함에 따라 열확산도가 증가하므로 니켈의 피착량이 많을 수록 열전도도가 증가하여 열적 특성이 우수할 것으로 사료된다.

니켈피착을 하지 않은 순수  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 니켈피착  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 1250°C에서 1시간 동안 열처리 한 후 비표면적의 비를 BET ratio,  $R_b$ 로 나타내고, 그 결과를 그림 12에 나타냈다. 니켈피착량 7mol% 이하에서는 거의 직선적으로 증가하고 있으며 1250°C의 고온에서 니켈피착  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 니켈피착량이 증가함에 따라서 큰 비표면적을 유지하여 열적으로 안정하게 된다.

순수  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 니켈피착  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 1250°C에서 1시

간 동안 열처리한 시료의 XRD 결과를 그림 13에 나타냈다. 열처리전의 시료가 순수  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 인 (a)에서는 완전한  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 전이됨을 확인할 수 있었고, 피착량 3mol% (b), 5mol% (c)에서는  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 상이  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 전이되는 것이 억제됨을 알 수 있었다.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 회절강도는  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  회절강도에 비하여 매우 적게 되는데, 이는 결정성의 발달이 저조하기 때문이고 비표면적의 변화 관점에서 살펴보면 상당량의  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  결정이 존재한다고 볼 수 있다. 니켈피착 5mol%  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 표면피착 상태를 관찰하기 위하여 SEM사진, EPMA 및 EDS 결과를 그림 14에 나타냈고, SEM/EPMA 결과에서 니켈이온의 균일한 분포를 확인할 수 있었다. EDS 결과에서 Al 및 Ni 이외의 불순물은 존재

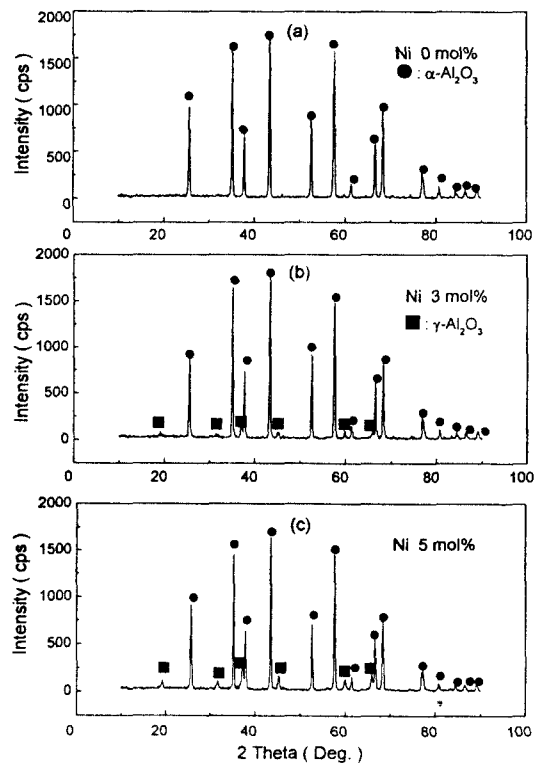


Fig. 13. X-ray diffraction patterns of heat treated Ni-doped  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  at 1250°C. (a) Ni 0mol%, (b) Ni 3mol% and (c) Ni 5mol%

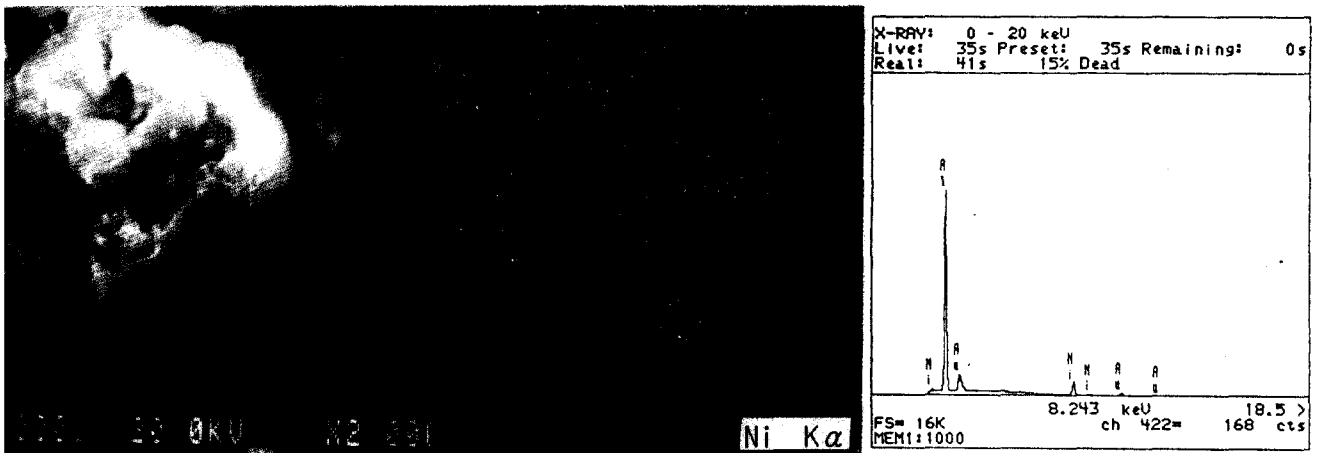


Fig. 14. SEM/EPMA and EDS results of Ni 5mol% doped  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

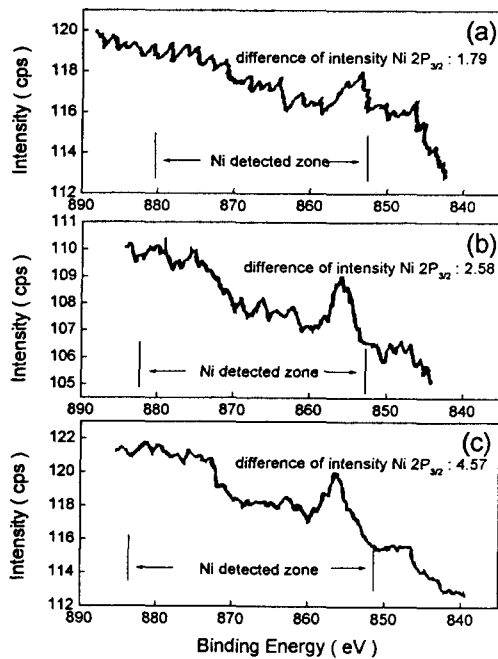


Fig. 15. XPS results of Ni-doped  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ : (a) Ni 1mol%, (b) Ni 3mol%, (c) Ni 5mol%.

하지 않은 고순도의 니켈피착  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 임을 알 수 있었다.

니켈피착량이 1, 3, 5mol%인 니켈피착  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 시료를 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 통하여 Mg  $K\alpha$  X-ray를 사용한 분석한 결과를 탄소(C), 1s=284.5 eV를 기준으로 보정한 결과를 그림 15에 나타냈으며, 그림 15에서 보는 바와 같이 Ni  $2P_{3/2}$ 의 화학결합에너지는 853.8 eV 표준값으로 니켈피착량이 증가하면 강도가 증가함을 알 수 있었다. 피착량이 1, 3, 5mol%인 경우에 결합에너지는 854.2eV, 855.9eV, 856.5eV로 피착량증가에 따라 결합에너지가 증가됨을 확인할 수 있었으며, 피크의 강도차(cps)도 1.79, 2.58, 4.57로 증가됨을 알 수 있었다. 또한 니켈이 검지되는 구간이 넓어지는 효과도 동반하고 있음을 확인할 수 있었다.  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ 의 경우 Ni  $2P_{3/2}$ 의 결합에너지는 857.4eV로 피착된 니켈은  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ 로 생성되어 있음을 XRD결과와 함께 확인이 가능하였다.

#### 4. 결 론

집사이트로부터 제조된 수황산알루미늄을 열분해하여 순수  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 제조한 후 니켈피착을 한  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 열적 안정성 및 제특성을 연구한 결론은 다음과 같다.

1) 집사이트로부터 제조된 수황산알루미늄  $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$  결정수는 18, 16, 12, 6이 혼재되어 있었으며 평균 결정수( $n_{av}$ )는 14.7이었다.

2) 수황산알루미늄의 열처리한 결과 800°C에서 무수황

산알루미늄, 900°C와 1000°C에서  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1200°C에서는 완전한  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 변화하였다.

3) 승온속도를 10°C/min로 900°C에서 2시간 유지한  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비표면적은 138.5m<sup>2</sup>/g이었으며, 비표면적은 승온속도와 유지시간에 따라 변화하였다.

4) 니켈피착  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 제조하기 위하여 우레아와  $\text{NH}_4\text{OH}$  수용액을 사용하여 전착침전(deposition-precipitation) 방법으로 피착반응을 실시하였고, ORP, 전기전도도 및 pH를 통하여 반응종결시간의 예측이 가능함을 확인하였다.

5) 200°C와 400°C에서 니켈피착  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 열확산도를 측정된 결과 니켈피착량의 증가에 따라 열확산도는 증가하는 경향을 나타내어 열적 특성이 우수할 것으로 사료된다.

6) 1250°C에서 열처리한 니켈피착  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비표면적은 니켈피착량의 증가에 따라 비표면적이 증가한 경향을 보이고 열적으로 안정하였다.

7) 니켈피착  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 표면의 니켈피착량의 증가에 따라 XPS분석결과 Ni  $2P_{3/2}$ 의 화학결합에너지는 증가하는 경향을 나타내고 그 결과  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ 의 생성량이 증가되었다.

#### 참 고 문 헌

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. M. Machida, K. Eguchi, and H. Arai, Journal of Catalysis, **103**, 385 (1987)
4. M.M. Zwinkels, S.G. Jaras, and P.G. Memon, Catal. Rev. Sci. Eng., **35** (3), 319 (1993)
5. M. Ozawa, M. Kimura, and A. Isogai, J. Less-Comm, Metals, **162**, 297 (1990)
6. D.S. Tucker, J. Am. Ceram. Soc., **68**, C163 (1985)
7. T. Fukui, and M. Hori, J. Mater. Sci. Lett., **13**, 413 (1994)
8. M. Machida, K. Eguchi, and H. Arai, Bull. Chem. Soc. Jpn., **61**, 3659 (1988)
9. M. Machida, K. Eguchi, and H. Arai, Chemistry Letters, 1987, **5**, 767 (1987)
10. T. Sato, F. Ozawa, and S. Ikoma, J. Appl. Chem. Biotechnol., **28**, 811 (1978)
11. 박기채, 정량분석화학, 탐구당, **358** (1976)
12. P.C.M. van Stiphout, H. Donker, C.R. Bayense, and J.W. Geus, Preparation of Catalysts IV, **55** (1987)
13. W.D. Kingery, H.K. Bowen, and D.R. Uhlmann, John Wiley & Sons, Introduction to Ceramics, **585** (1976)