

Characterization of Alumina Doped with Lanthanum and Pluronic P123 via Sol-Gel Process

Miewon Jung^{*,**†} and Mihoe Lee^{*,**}

^{*}Department of Chemistry, Sungshin Women's University, Seoul 136-742, Korea
^{**}Institute of Basic Science, Sungshin Women's University, Seoul 136-742, Korea
(Received May 2, 2008; Accepted May 21, 2008)

고분자 P123와 란타넘이 도핑된 알루미나의 특성 연구

정미원^{*,**†} · 이미희^{*,**}

^{*}성신여자대학교 화학과
^{**}성신여자대학교 기초과학연구소
(2008년 5월 2일 접수; 2008년 5월 21일 승인)

ABSTRACT

To direct the evolution of nanostructure and immobilize γ - Al_2O_3 catalyst, nanocrystalline La-doped- Al_2O_3 powder were prepared by the sol-gel process with addition of an amphiphilic block copolymer template (pluronic P123: (poly(ethyleneoxide)₂₀-poly(propyleneoxide)₇₀-poly(ethyleneoxide)₂₀). The dried gel is amorphous, whereas heating at temperature above 700°C leads to the formation of nanocrystalline γ and δ - Al_2O_3 and these two phases is kept until 1100°C. α - Al_2O_3 starts to form at 1200°C with $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$. The surface morphology and crystal structure has been observed by field emission scanning electron microscope (FE-SEM) and X-ray diffraction (XRD). Solid state ^{27}Al MAS NMR indicates two types of local environment, i.e. octahedral and tetrahedral sites. The surface area and pore size was compared among these powders using the BET nitrogen adsorption measurements.

Key words : La-doped- Al_2O_3 , Amphiphilic block copolymer, ^{27}Al NMR

1. 서 론

다공성의 균질한 결정구조를 지닌, 높은 온도에서도 열적으로 안정한 알루미나에 대한 연구는 활발히 진행 중이다. 소결체로서 얻어지는 알루미나의 특성은 합성 방법, 전구체의 종류, 탈수, 산화 및 건조 과정에 따라 다르며 결정 구조의 결함, 화학적 반응성, 다공성과 비표면적 등에 영향을 미친다.¹⁻³⁾ 알루미늄 알콕사이드와 물과의 가수분해 및 중축합반응에 의해 생성된 보헤마이트 입자는 열처리 온도에 따라 $\text{AlO}(\text{OH})$, γ , δ , θ 상을 거쳐 α 상의 알루미나로 전이를 한다. Schapera와 Yokokwa 등에 의하면 γ - Al_2O_3 에서 α - Al_2O_3 로의 상전이는 입방 최밀 충전 (γ , δ , θ 상)에서 육방 최밀 충전 (α 상) 구조로의 변화로 산소의 재배열이 필요하다고 하였다.⁴⁻⁶⁾ 졸-겔 법으로 얻어진 알루미나 겔도 열처리 온도에 따라 다양하게 얻어지는 중간상 알루미나는 높은 비표면적과 메조 포러스한 성질을 지니며, 특히 γ - Al_2O_3 는 스피넬의 결함 구조를 지닌 다공질체로 촉매나 촉매 담체 또는 흡착제로 주로 사용된다.³⁾ 촉매 담체는 사용온도 범위에서 안정하며 표면적

이 넓고 적합한 공극구조를 가져 촉매성분을 균일하게 보유해야 한다. γ - Al_2O_3 는 담체가 갖추어야 할 조건을 충분히 갖춘 물질이며 표면 활성점이 많으나 900°C 이상의 고온에서는 활성점이 급격하게 줄어들어 촉매로서의 기능이 감소된다. 표면적의 변화는 녹는점과 상변화 그리고 증기압과 산소압 등에 영향을 받는다. 또한 온도의 상승과 소결에 따라 상변화를 가져오며 입자간의 회합이 야기되어 표면적의 감소를 초래한다. 고온에서의 소결 과정은 촉매의 비활성을 일으키므로 열적 안정성과 표면적을 향상시키기 위하여 Al_2O_3 에 란타넘, 마그네슘, 실리콘 등을 첨가시키는 연구가 진행 중이다.⁴⁾ 또한 촉매로서의 기능과 열적 안정성을 향상시키기 위하여 초거대 분자 지지체를 사용하거나 비이온성 및 이온성 계면활성제를 첨가하여 다공성을 조절하는 알루미나의 합성법에 대한 연구도 다양하게 진행 중이다.⁷⁾ 등방적인 매트릭스 안에 섞여진 비등방적인 도핑 물질에 따라 소결 과정에 영향을 미쳐 미세구조를 변화시킨다. 특히 란타넘의 첨가는 γ - Al_2O_3 를 안정하게 해주며, 란타넘과의 상호작용으로 사면체 대칭 안에서 알루미늄 이온이 존재할 수 있는 공간 배열을 만든다.⁶⁾ 따라서 합성 방법 및 초기 전구체 입자의 순도와 특성에 따라 중간상들이 다양하게 얻어지며 마지막에 얻어지는 소결된 분말의 미세구조, 크기, 모양 및 표

[†]Corresponding author : Miewon Jung
E-mail : mwjung@sungshin.ac.kr
Tel : +82-2-920-7191 Fax : +82-2-920-7191

면적 등에 영향을 주게 된다.

본 연구에서는 촉매 또는 촉매 담체로 사용되는 중간상 알루미나 안정성을 향상시키고 다공성 분말을 만들기 위해 알루미나 전구체에 계면활성제인 P123 poly(ethyleneoxide)₂₀-poly(propyleneoxide)₇₀-poly(ethyleneoxide)₂₀와 란타늄을 첨가시켜 실험을 진행하였다. 합성 방법으로는 큰 비표면적을 가질 수 있고, 저온에서 합성하기가 쉬우며, 순도를 높일 수 있는 졸-겔 방법을 선택하였다. 소결 온도 변화에 따라 얻어진 분말의 결정구조와 Al의 배위수 및 중간상들의 국부적인 환경과 관련시켜 XRD (X-ray Diffractometer)와 고체 상태의 ²⁷Al MAS-NMR (Nuclear Magnetic Resonance) 측정기로 분석하였다. FE-SEM (Field-Emission Scanning Electron Microscopy) 및 BET (Brunauer-Emmett-Teller Surface Analyzer)로 결정의 형태 및 다공성과 표면적을 관찰하였다.

2. 실험 방법

Aluminum isopropoxide (Aldrich, 99%) 10.21 g (0.05 mol)를 증류수 45 ml (2.5 mol)에 첨가 하여 85°C에서 30분 동안 환류 시킨 후 HNO₃ 0.55 mL (0.008 mol)을 가하여 pH를 3.2로 맞추었다. 이 용액을 80°C에서 2시간 동안 환류 시킨 후 실온에서 24시간 교반시켜 불투명한 졸 용액을 얻었다. P123을 첨가시킨 졸 용액을 합성 할 경우에는 pH를 조절한 다음 단계에서 5 wt%의 P123 (MW=5.800) 1.50 g을 이소프로판올 28.5 ml에 녹인 뒤 합성용액에 첨가하였다.

란타넘이 첨가된 Al₂O₃ 졸 용액의 합성 시에는 Lanthanum(III) nitrate (Alfa Aesar, 99.99%) 1.08 g (0.0025 mol)을 초기에 같이 첨가시켜 합성하였다. 안정한 졸 용액에서 용매를 증발 시킨 뒤 150°C의 진공 오븐에서 24시간 동안 건조시켜 겔 분말을 얻었다. 건조된 겔 분말을 분쇄한 후

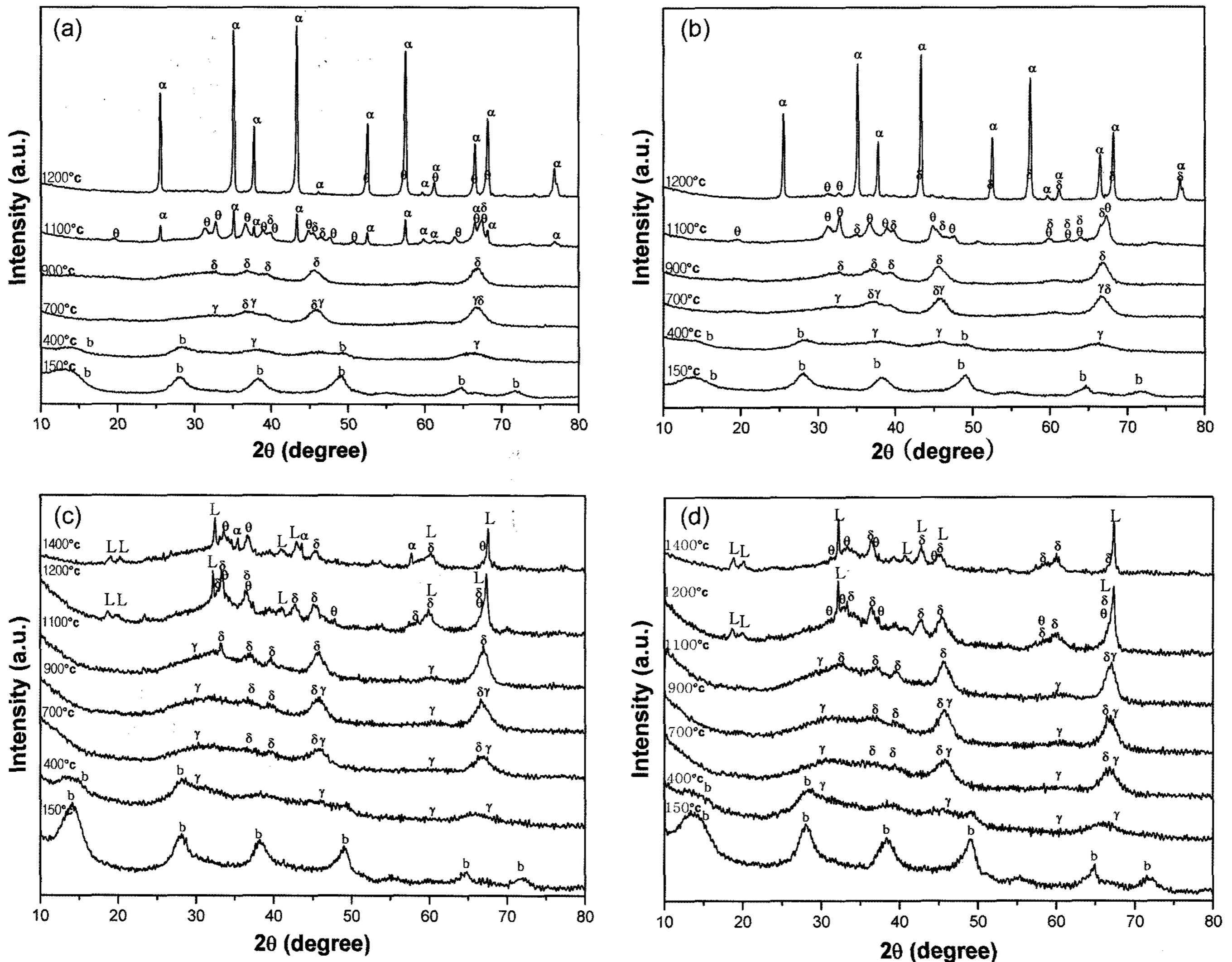


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (a) Al₂O₃-non, (b) Al₂O₃-P123, (c) La-Al₂O₃, and (d) La-Al₂O₃-P123 at various temperatures. (L, b, α, θ, δ and γ indicate LaAl₁₁O₁₈, bohemite, α-, θ-, δ- and γ-Al₂O₃.)

승온 속도를 5°C/min으로 하여 400에서 1400°C까지 200°C 간격으로 1시간 동안 열처리 하였다.

각각의 온도에서 구조의 변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절 분석기(X-ray diffractometer, Bruker D8 Focus)를 사용하였고, 검출기는 LynxEye로 CuK α , 40 kV, 40 mA에서, 주사범위는 2 θ =10~80°에서, scan step은 0.02° 그리고 scan time은 0.2 s의 조건에서 수행하였다. 결과의 상 분석은 토파즈 2.1을 이용하여 파울리 피팅을 하였고 R_{wp} (R-weighted pattern) 값은 8.0 이하로 정확도가 크게 얻어졌다. 분말의 분포, 입자 형태 등은 주사 전자 현미경(Field-Emission Scanning Electron Microscope, Hitachi S-48000)으로 가속전압 0.5~30 kV에서 측정하였다. 표면적 및 기공 크기를 알아보기 위하여 비표면적분석기(Brunauer-Emmett-Teller Surface Analyzer, Micromeritics ASAP-2010)로 측정하였다. Al의 국부적 환경과 배위 구조를 살펴 보기 위하여 고체 상태에서 ²⁷Al MAS-NMR (Nuclear

Magnetic Resonance, Varian NMR 500 MHz) 스펙트럼으로 라모어 진동수 156.4 MHz인 11.74 T의 자기장에서 회전 속도 9~15 kHz로 측정하였다. 스펙트럼은 외부 표준물질로 6배위 ²⁷Al 자리인 α -Al₂O₃를 구입하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

첨가제에 따른 Al₂O₃ 분말의 결정 구조를 분석하기 위하여 400에서 1200°C까지 열처리한 분말을 X-선 회절분석기로 측정하여 Fig. 1에 나타내었다. Al₂O₃는 AlO(OH) 형태의 알루미늄 수산화물의 보헤마이트(b) 구조에서 상전이가 일어남에 따라 γ , δ , θ 그리고 α 의 결정상을 갖게 되는데, 열처리 온도에 따라 보헤마이트에서 α 로 비가역인 상전이가 일어난다. 보헤마이트에서 α 까지의 상전이 온도는 150에서 1200°C 정도로 다양한데 이는 합성방법, 결정의 정도, 열처리 온도 및 존재하는 각종 이온에 의해

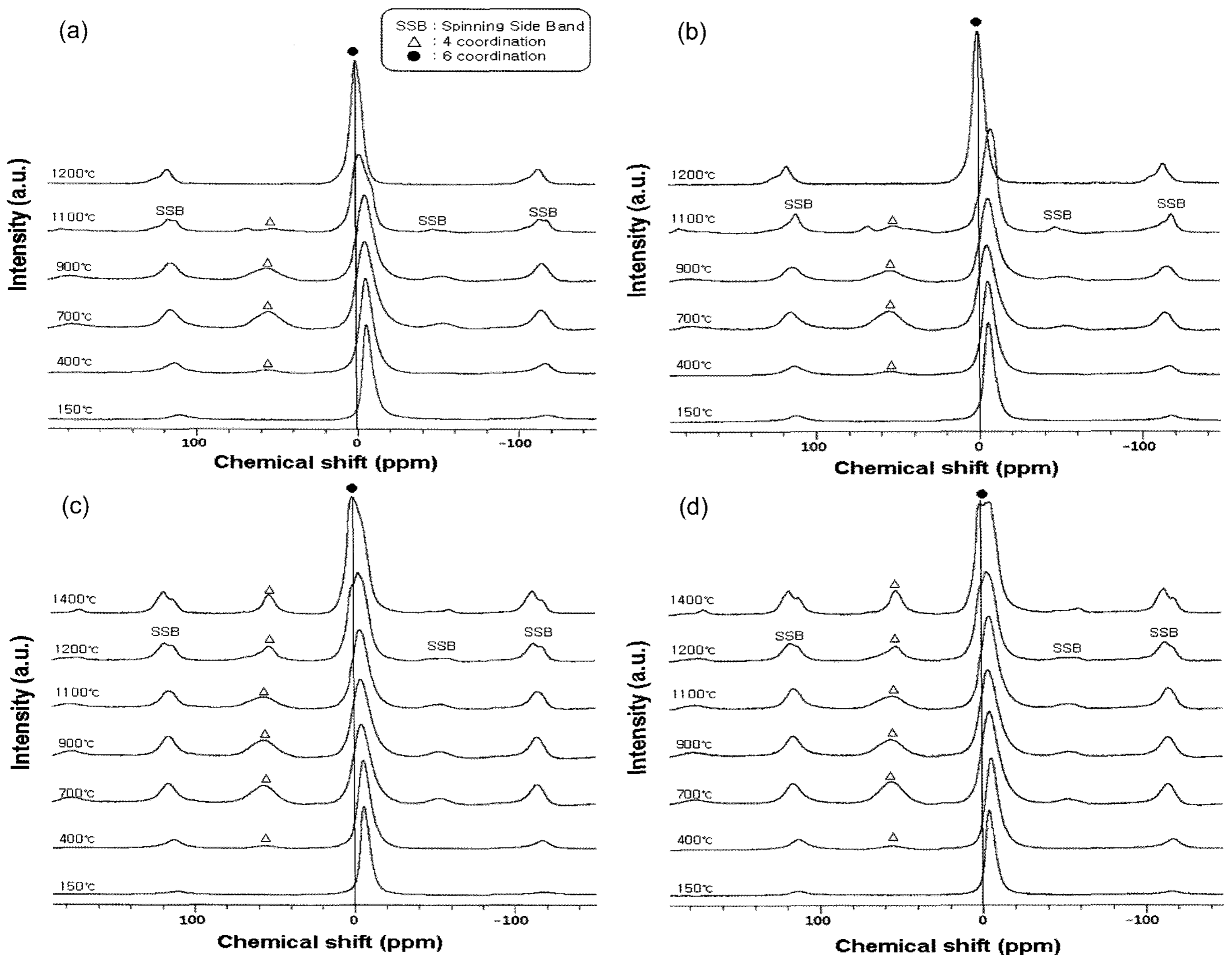


Fig. 2. Solid state ²⁷Al MAS-NMR spectra of (a) Al₂O₃-non, (b) Al₂O₃-P123, (c) La-Al₂O₃, and (d) La-Al₂O₃-P123 at various temperatures.

크게 영향을 받는다.⁶⁾ 첨가제를 사용하지 않고 합성한 Al₂O₃-non과 고분자를 첨가 시킨 Al₂O₃-P123인 Fig. 1(a)와 (b)에서 보면, 150°C에서 건조한 겔 분말에서는 무정형의 보헤마이트 상만이 (PDF:83-2384) 나타나며, 400°C에서는 γ 상 (PDF:50-0741)의 피크가 약하게 관찰된다. 700°C에서 900°C까지는 γ와 δ 상 (PDF:46-1215)이 공존하며, 1100°C로 열처리한 (a)에서는 δ 및 θ 상 (PDF:23-1009) 그리고 α 상 (PDF:46-1212)이 보이나 P123를 첨가시킨 (b)에서는 δ와 θ 상만이 보인다. 1200°C에서 열처리한 (a) 분말에서는 대부분이 α 상이나 P123를 첨가한 (b)에서는 상전이가 느려져 δ와 θ 상이 남아있다.

란탄을 첨가한 경우인 La-Al₂O₃의 (c)와 La-Al₂O₃-P123인 (d)에서 보면, 700과 900°C에서는 중간 상인 γ와 δ 상이 란탄을 첨가시키지 않은 (a)나 (c)보다 뚜렷하게 나타난다. 1200°C로 열처리한 (c)와 (d)에서는 γ 상이 사라지고 주로 중간상인 δ 상과 함께 란탄과 Al₂O₃와 반응하여 생긴 란탄 알루미늄 산화물인 LaAl₁₁O₁₈ (L:PDF: 33-0699)

가 나타난다. L의 공간군은 P63/mmc으로 a=5.56 Å c=22.22 Å을 갖는 육방정계이다.⁸⁾ 이 화합물이 1200°C 이후에 관찰되는 것으로 보아 고온에서 고체상의 반응으로 생성되었음을 알 수 있으며, La-Al₂O₃-P123인 (d)의 1200°C에서는 L은 보이나 Al₂O₃는 α 상으로 전이되지 않아 중간상인 δ 상이 주로 존재하며, 피크의 세기도 (b)나 (c) 보다는 강하다. 란탄만을 첨가시킨 (c)에서는 1400°C에서 α 상이 다른 상들과 함께 나타나기 시작하나, 란탄과 P123를 첨가시킨 (d)에서는 상전이 온도가 높아져 1400°C에서도 α 상은 전혀 관찰되지 않는다. 란탄을 첨가시키지 않은 분말은 700°C까지 γ 상이, 900°C에서는 δ 상으로 전이되나, 란탄을 첨가시키면 상전이 온도가 상대적으로 높아져 1100°C까지 γ 상이 존재한다. 저온에서는 피크들이 약하고 넓은데 이는 중간상으로 존재하는 분말들이 나노미터 크기의 작은 결정 구조를 지니기 때문이다. 상전이 온도를 높이기 위해 란탄과 P123 고분자를 동시에 첨가시키면 γ에서 δ 및 θ 그리고 α로의 전이 속도

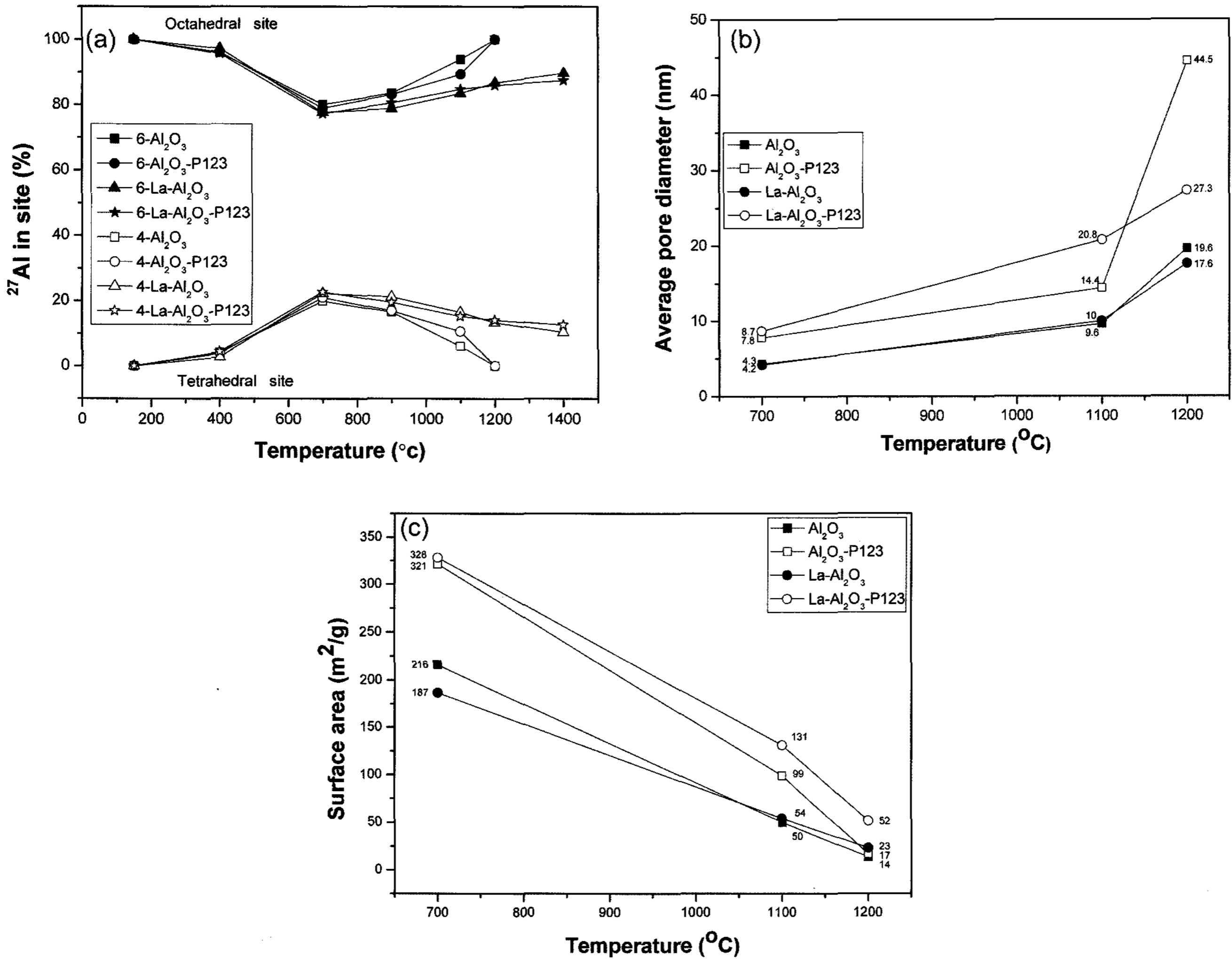


Fig. 3. Diagrams of (a) the local coordination environments, (b) average pore diameter, and (c) surface area curves of the alumina powders as a function of heating temperature.

가 느려진다. 또한 소결 과정에서 γ 상이 소멸하면서 1200°C 이상의 고온에서는 6배위인 L화합물의 결정화가 뚜렷하게 나타난다. 란탄의 도핑은 γ -Al₂O₃에서 α -Al₂O₃로의 상전이 온도를 상승시켜 중간상의 열적 안정성은 증가시키며, 핵을 형성하는 활성화 에너지는 높이고 핵의 자리수는 감소시킴으로써 상전이 속도를 늦추어 준다고 알려져 있다.⁶⁾

150에서 1400°C까지 열처리한 Al₂O₃ 분말에 대하여 배위수와 Al 주변의 국부적 환경을 조사하기 위하여 ²⁷Al MAS-NMR 스펙트럼으로 관찰하여 Fig. 2에 나타내었다. 기준 물질로는 6배위 단일상인 α -Al₂O₃를 구입하여 외부기준물질로 사용 하였고 0 ppm에서 단일 피크가 보였다. 일반적으로 Al-O의 배위에 의해 $\pm 0 \sim 10$ ppm에서는 6배위 (AlO₆), $\pm 40 \sim 80$ ppm에서는 4배위(AlO₄)의 Al 피크들이 나타나며, 중간상들 구조인 A²⁺B³⁺₂O₄의 스피넬 구조에서 Al³⁺에 부족한 수만개의 OH기가 존재하게 되면 약간 고자장 방향으로 이동된다고 알려져있다.^{8,9)} Fig. 2의 Al₂O₃-non과 Al₂O₃-P123 분말들인 (a)와 (b)의 스펙트럼에서 보면, 150°C에서 관찰되는 -5 ppm 근처의 강한 피크는 보헤마이트의 6배위에 의한 것이다. 이 피크와 함께 400에서부터 1100°C까지 열처리 한 분말에서는 고자장 위치인 55 ppm 근처에서 4배위에 의한 피크가 약하게 나타난다. 약한 피크는 면심 입방구조를 지닌 중간상의 존재에 의해 이 피크가 나타나는데, 4배위와 6배위 피크의 세기는 1:3으로서 6배위 환경의 피크가 강하게 나타난다. 나머지 피크들은 스피닝 사이드 밴드(Spinning Side Band)로 SSB로 표기하였다. 1100°C로 열처리한 후에는 4배위 피크가 약하게 보이다가 1200°C에서는 상전이가 일어나 α 상의

Al₂O₃에 의한 6배위의 피크만이 0 ppm에서 강하게 관찰된다. Fig. 2의 (c)와 (d)는 란탄 및 란탄과 P123를 첨가한 분말들의 결과로 1100°C까지도 중간상들이 존재하므로 0과 56 ppm 근처에서 두 종류의 피크가 관찰되며, 1200와 1400°C에서 열처리한 후에도 중간상들에 의한 피크들이 나타난다. 0 ppm 근처의 6배위 환경의 피크들은 란탄에 의한 사중극자의 영향도 있지만 다양한 상과 함께 L화합물이 존재하므로 피크들이 겹쳐 보이며 그 모양도 넓다. XRD 결과와 관련시켜 보면 란탄을 첨가한 La-Al₂O₃와 La-Al₂O₃-P123에서는 상전이 온도가 높아져 다양한 중간상이 1400°C에서도 존재하였는데, NMR 결과도 고온에서 중간상들에 의한 4와 6배위 피크가 동시에 존재하였고 4배위에 의한 기여도도 높았다.

열처리 온도 변화에 따른 두 가지 배위 환경의 변화를 Fig. 3(a)에서 볼 수 있다. XRD 결과에서와 같이 란탄의 첨가는 Al₂O₃를 안정화시켜 중간상들이 높은 온도에서도 존재하므로 두 종류의 Al 환경이 NMR 스펙트럼에서도 관찰된다. 700°C에서는 4배위/6배위 비율이 가장 높은 변곡점이 관찰되며 이는 중간상인 γ 과 δ 상의 존재 비율이 높기 때문이다. 4배위 Al 환경의 비율은 란탄이 첨가된 La-Al₂O₃와 La-Al₂O₃-P123에서 상대적으로 높고, 700°C 이상에서는 기울기가 완만히 감소하여 1400°C에서도 이 피크들이 관찰되며 비율 또한 높다. 특히 P123가 동시에 첨가된 La-Al₂O₃-P123 경우에 비율이 가장 높았는데 L화합물과 여러 상의 Al₂O₃가 고온에서도 존재하기 때문이다.

Fig. 3 (b)와 (c)는 각각의 분말을 700, 1100 그리고 1200°C에서 열처리하여 기공지름과 표면적의 변화를 관찰한 결과이다. 나노 크기의 결정은 표면적을 크게 하는

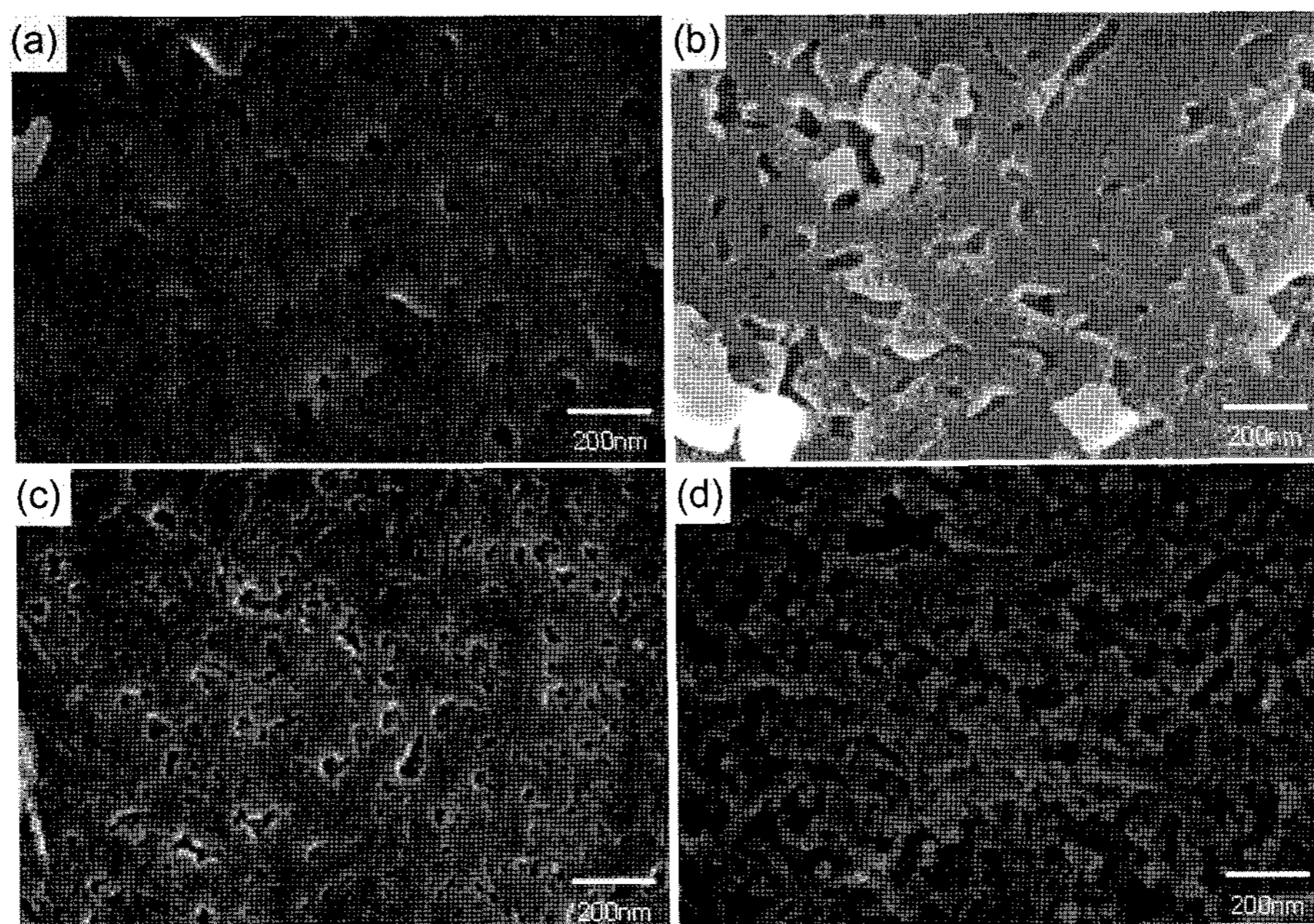


Fig. 4. FE-SEM micrographs of the (a) Al₂O₃-non, (b) Al₂O₃-P123, (c) La-Al₂O₃, and (d) La-Al₂O₃-P123 powders obtained at 1200°C.

데, 표면적이 큰 분말은 고분자를 첨가시킨 La-Al₂O₃-P123과 Al₂O₃-P123 분말로서 700°C에서 열처리했을 때 표면적은 328과 321 m²/g이었고, 기공의 지름은 8.7과 7.8 nm로서 P123를 첨가시킨 경우가 Al₂O₃-non (216 m²/g, 4.3 nm)과 La-Al₂O₃ (187 m²/g, 4.2 nm)보다 표면적이 컸다. 또한 1100°C까지 존재하던 중간상이 고온으로 감에 따라 α 상의 Al₂O₃과 L화합물로 변화되어 표면적의 감소도 뚜렷해진다(Fig. 3(c)). 무기 알루미늄 알콕사이드 전구체에 구조 지지체인 P123의 첨가는 용매의 증발 속도를 늦추어 가수분해 및 축합 반응 속도를 느리게 함으로서 유-무기 성분들 사이에 상 분리를 제어하고 전구체 분자들 사이에서 형성된 복합 망상 구조 간에 가교를 증진시켜 다공성 알루미늄을 형성하게 함으로써 표면적의 증가를 가져온다.⁷⁾ 온도의 증가와 함께 표면적의 감소도 가파르게 변화하는데 열처리와 소결 과정에서 입자의 성장과 상변화가 일어나면서 잔존하는 유기 고분자가 제거되어 표면적의 감소를 가져오기 때문이다.

Fig. 4의 (a), (b), (c) 그리고 (d)는 각각의 Al₂O₃ 분말들을 1200°C로 열처리 한 후에 FE-SEM을 이용해 100,000 배율로 관찰한 사진들이다. P123을 첨가시킨 분말들인 (b)와 (d)는 첨가시키지 않은 (a)와 (c)의 분말들과 형태는 비슷하나 고온에서 응축되어 입자 간의 경계가 뚜렷해지고 빈 공간이 더 많아졌음을 관찰할 수 있다. 빈 공간이 많이 생성된 것은 졸 용액 내에서 미세한 에멀전을 형성했던 P123의 증발에 기인한다. La와 P123 같은 첨가제를 사용하여 소결 온도를 조절하면 높은 비표면적과 기공을 갖는 촉매 또는 촉매 담체로서의 활용도를 높일 수 있을 것이다.

4. 결 론

유기 고분자 P123와 무기 금속 란탄을 첨가시켜 합성한 Al₂O₃ 분말의 열처리 온도에 따른 상전이의 변화와 구조 및 표면적을 분석 하였다. 란탄과 P123를 첨가시킨 알루미늄은 상전이 온도가 높아져 1100°C까지 γ와 δ 상으로 존재 하며 1400°C에서도 LaAl₁₁O₁₈은 생성되지만 α 상으로 전이되지 않고 중간상으로 존재한다. ²⁷Al MAS-NMR의 분석 결과 400°C에서 1100°C까지 열처리 한 Al₂O₃-non과 Al₂O₃-P123 분말에서는 γ, δ, θ 상의 존재로 인해

4배위와 6배위 피크들이 관찰 되지만 1200°C에서는 α 상으로 전이되어 6배위 피크만이 보인다. 란탄 및 P123를 첨가시키면 1400°C까지도 다양한 중간상이 존재하므로 4배위와 6배위 피크들이 동시에 관찰된다. 열처리 온도가 높아짐에 따라 입자 간의 회합에 의해 크기가 커졌고 경계도 뚜렷하였다.

REFERENCES

1. C. Bousquet, C. Elissalde, C. Aymonier, M. Maglione, F. Cansell, and J. M. Heintz, "Tuning Al₂O₃ Crystallinity under Supercritical Fluid Conditions: Effect on Sintering," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28** [1] 223-28 (2008).
2. A. Raveh, Z. K. Tsameret, and E. Grossman, "Surface Characterization of Thin Layers of Aluminium Oxide," *Surf. Coat. Technol.*, **88** [1-3] 103-11 (1997).
3. J. A. Wang, X. Bokhimi, A. Morales, and O. Novaro, "Aluminum Local Environment and Defects in the Crystalline Structure of Sol-Gel Alumina Catalyst," *J. Phys. Chem.*, **B103** [2] 299-303 (1999).
4. H. Schapera, E. B. M. Doesburga, and L. L. Van Reijen, "The Influence of Lanthanum Oxide on the Thermal Stability of Gamma Alumina Catalyst Supports," *Appl. Catal.*, **7** [2] 211-20 (1983).
5. T. Yokokawa and O. J. Kleppa, "A Calorimetric Study of the Transformation of Some Metastable Modifications of Alumina to α-Alumina," *J. Phys. Chem.*, **68** [11] 3246-249 (1964).
6. A. Vázquez, T. López, R. Gómez, X. Bokhimi, A. Morales, and O. Novaro, "X-Ray Diffraction, FTIR, and NMR Characterization of Sol-Gel Alumina Doped with Lanthanum and Cerium," *J. Solid State Chem.*, **128** [2] 161-68 (1997).
7. H. Yun, K. Miyazawa, I. Honma, H. Zhou, and M. Kuwabara, "Synthesis of Semicrystallized Mesoporous TiO₂ Thin Films using Triblock Copolymer Templates," *Mat. Sci Eng.*, **C23** [4] 487-94 (2003).
8. L. A. O'Dell, S. L. P. Savin, A. V. Chadwick, and M. E. Smith, "A ²⁷Al MAS NMR Study of Sol-Gel Produced Alumina: Identification of NMR Parameters of the θ-Al₂O₃ Transition Alumina Phase," *Solid State NMR.*, **31** [4] 169-73 (2007).
9. D. Muller, W. Gessner, H. J. Behrens, and G. Scheler, "Determination of the Aluminium Coordination in Aluminium-oxygen Compounds by Solid-state High-resolution ²⁷Al NMR," *Chem. Phys. Lett.*, **79** [1] 59-62 (1981).