Combustion Synthesis Process 에 의한 촉매연소용 Perovskite-type oxides 촉매의 제조 및 특성

김완수, 박창용, 조원일*, 백영순*, 김형진

한양대학교 공과대학 화학공학과
한국가스공사 연구개발원*

A study on the preparation and characterization of perovskite-type oxides by combustion synthesis process for catalytic combustion

Wan-Soo Kim, Chang-Yong Park, Won-Ihl Cho*, Young-Soon Baek*, Hyung-Jin Kim

Dept. of Chem. Eng. , College of Eng. , Hanyang University
Korea Gas Corporation R & D Center*

서 론

연소과정에서 발생되는 질산화물, 일산화탄소, 불완전 연소된 탄화수소 등은 심각한 공해의 원인으로 간주된다. 재래의 화염연소가 지니는 연소시의 공해물질 방출과 에너지 효율상의 문제점 등을 해결하기 위해 다양한 방식의 연소형태가 연구, 개발되어 실용화되고 있다. 그 중에서도 촉매연소방식은 실용가능성이 매우 높은 연소방식의 하나로 각광을 받고 있는 상황이다. 촉매연소방식에 사용되는 촉매로 높은 촉매활성을 지닌 noble metal catalyst가 선호되어 왔으나 고휘발도, 높은 산화성, 특히 고가의 비용으로 인하여 이에 대한 대체촉매 개발을 위한 노력이 계속되어 왔다. Libby, Pedersen 등이 백금촉매의 연소특성에 버금가는 $LaCoO_3$의 자동차 배기가스 정화용 촉매로서의 가능성을 제시한 이후[1] 전이금속(특히 Co, Mn)을 포함한 perovskite-type oxides가 메탄, 프로판 등의 완전산화에 대하여 높은 활성을 보임에 따라, noble metal catalyst를 대체할 수 있는 잠재성을 검토하게 되었다[2-3]. Perovskite-type oxides촉매의 제조방법으로는 공침법, 열분해법, 동결건조법, 기계혼합소성법 등이 있으며, 이외에도 다양한 변수를 고려한 제조방법들이 연구되고 있다[4-8]. 특히 combustion synthesis process는 다른 촉매제조방법에 비해 조성이 균일하고 제조과정이 보다 단순하다는 장점을 지니고 있다.

이번 연구에서는 $LaCoO_3$와 $LaMnO_3$촉매를 combustion synthesis process로 제조하여 보았으며, 촉매 제조시 citric acid의 혼합비율, 제조시 반응기의 내부온도, 그리고 소성온도 등이 촉매제조특성에 미치는 영향을 고찰해 보았다.

실 험

촉매 제조

Perovskite-type oxides 촉매의 제조를 위하여 Lanthanum nitrate와 Cobalt nitrate 또는 Manganese nitrate를 증류수에 넣고 stirring하여 완전 용해시킨다. 그 후 citric acid를 약간량 첨가하고 50~60℃정도로 가열하여 촉매용액을 제조한 후 일정 온도로 예열된 반응기에 분사하여 촉매를 제조하였다.
촉매제조에 있어 고려한 변수를 촉매 제조시 citric acid의 혼합비율, 제조시 반응기의 내부온도 , 그리고 소성온도로 가정하였다. 먼저, total metal nitrates의 mol에 대한 citric acid의 mol 비를 1:0.5, 1:1, 1:1.5, 1:2로 변화시키며 $LaCoO_3$ 촉매를 제조하여 그에 따른 영향을 관찰하였다. 그리고 반응기내 분무온도를 550℃, 600℃, 650℃, 700℃, 750℃로 다양화하여 실험하였으며, 마지막으로 제조촉매의 소성온도변화에 따른 영향을 살펴보기 위하여 650℃, 750℃, 850℃에서 각각 2hr씩 소성하여 그 특성을 비교하였다.

Perovskite-type Oxides 특성실험

combustion synthesis process로 제조한 촉매가 perovskite 구조를 가지는지 확인하기 위하여 X-ray diffraction으로 특성분석을 해 보았으며, 제조시 반응기의 온도, 소성온도 등이 제조된 촉매의 표면적의 변화에 미치는 영향을 질소흡착법으로 관찰하였다. 또한 촉매가 가지는 산소 흡·탈착능력을 보기 위하여 TPD, TPR분석을 해 보았다.

결과 및 토의

Citric acid의 촉매 제조과정에서의 역할은 그것을 구성하고 있는 carboxyl groups의 수소들이 metal cation에 의해 대체되어 citrate complex을 형성하도록 하는 것이다. citric complex는 구성되는 metal cation을 균일하게 분산시키며, pervoskite-type oxides의 생성을 더욱 쉽게 한다고 알려져 있다[4-5]. Figure 1 은 citric acid의 함량에 따른 $LaCoO_3$ 촉매의 표면적의 변화를 나타낸 그림이다. 그림에서 볼 때 total metal nitrates에 대한 citric acid의 mol비가 증가할수록 표면적이 커지다가 몰비가 1:1인 점에서부터 1:1.5인 점까지는 거의 변화를 보이지 않다가, 몰비를 증가시키면 다시 감소하는 경향을 보였다. 따라서 1:1에서 1:1.5의 비가 넓은 표면적의 촉매를 제조할 수 있는 조건으로 보인다.
Figure 2 는 600℃에서 제조된 촉매를 소성온도를 달리하면서 관찰한 표면적의 변화를 나타낸 것이다. 소성온도가 높을수록 표면적이 감소하는 일반적인 경향

을 나타내었다. 또한 $LaCoO_3$보다 $LaMnO_3$가 더 높은 표면적을 지님을 알 수 있었다.

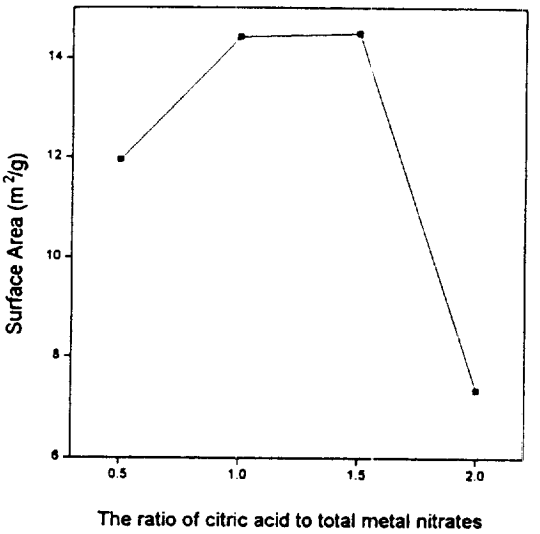


Figure 1. The effects of citric acid concentration.

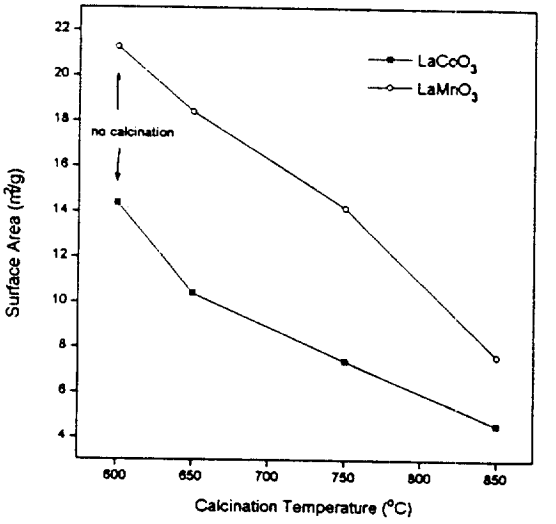
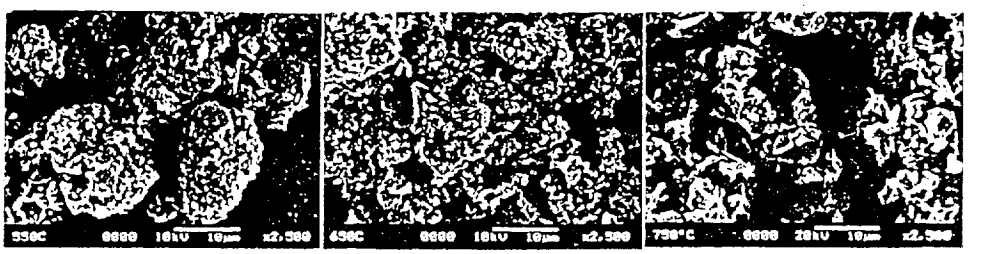


Figure 2. The comparison of surface area to various calcination temperatures.

제조된 촉매를 SEM으로 분석한 결과 550℃ 에서는 granule형태를 띠며 porous한 구조를 가지고 있으나 750℃에서는 판상형태의 구조로 변화됨을 관찰하였다. 이것은 고온으로 소성할수록 표면적이 줄어드는 사실과 일치한다.



(a) (b) (c)

Figure 3. Scanning electron micrograph of $LaCoO_3$ prepared by combustion synthesis process at various temperatures.
(a) 550℃ (b) 650℃ (c) 750℃

제조된 촉매가 perovskite-type의 구조를 가지는지 확인하기 위하여 분석한 X-ray diffraction결과를 figure 4.에 나타내었다. 550℃에서는 뚜렷한 peak가 나타나지는 않았으나 제조 온도가 높아질수록 선명한 perovskite 구조를 나타내는 특성 peak가 나타났다.

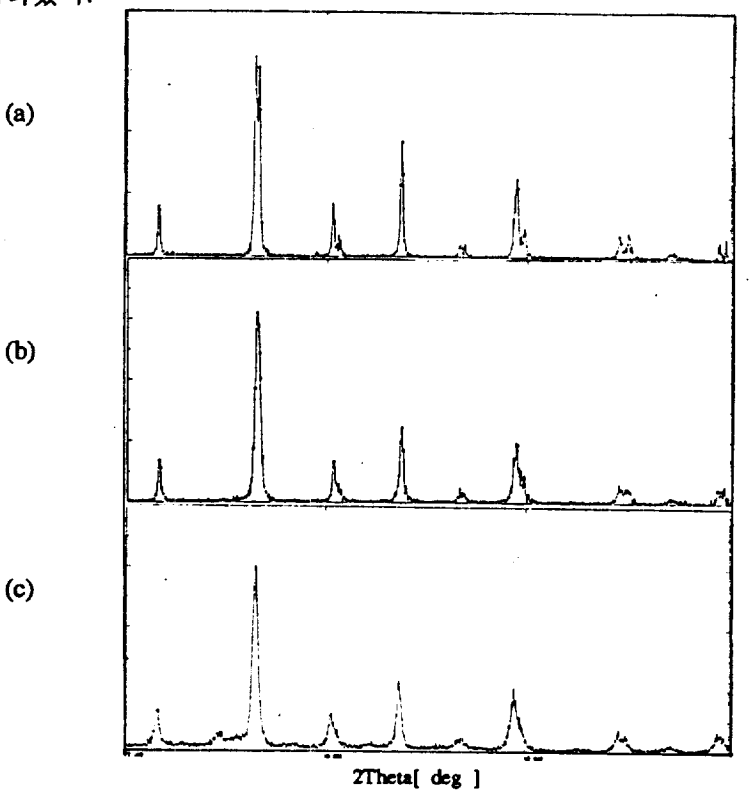


Figure 4. X-ray diffraction of $LaCoO_3$ prepared by combustion synthesis process at various temperatures.
(a) 750℃ (b) 600℃ (c) 550℃

참 고 문 헌

1. W. F. Libby, *Science*, 171, 499 (1971).
2. H. Arai, T. Yamada, K. Eguchi, and T. Seiyama, *Applied catal.*, 26, 265-276 (1986).
3. A. Baiker, P. E. Marti, P. Keusch, *J. catal.*, 146, 268-276 (1994).
4. H. M. Zhang, Y. Teraoka, N. Yamazoe, *Chemistry Letters*, 665-668 (1987).
5. K. R. Barnard, K. Foger, and T. W. Turney, *J. catal.*, 125, 265-275 (1990).
6. H. M. Zhang, Y. Teraoka, N. Yamazoe, *Applied catal.*, 41, 137-146 (1988).
7. P. R. Watson, G. A. Sormorjai, *J. catal.*, 74, 282-295 (1982).
8. Zhimin Zhong, *J. Mat. Res.*, 11, no.1, 162-168 (1996).