

CO 선택적 산화반응을 위한 금 촉매에서의 활성점에 관한 연구

김명래, 우성일

한국과학기술원 생명화학공학과 & 초미세화학공정시스템 연구센터(CUPS)

The Study on active site in supported gold catalysts for CO oxidation

Myoung Rae Kim, Seong Ihl Woo

Department of Chemical & Biomolecular Engineering
& Center for Ultramicrochemical Process Systems,
Korea Advanced Institute of Science and Technology

서론

연료전지(Fuel Cell)는 연료의 화학에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 전기화학장치로서 효율이 높고 환경문제를 일으키는 배기가스 배출이 없다는 점에서 내연기관이나 현 발전설비를 대체할 기술로 각광을 받고 있다[1].

연료전지를 사용하기 위해서는 연료극에 수소를 공급해야 하며 수소 탱크로부터 직접 수소를 공급하지 않는 경우에는 용도에 따라 다양한 화석연료로부터 수소를 제조하는 것이 필요하다. 또한 화석연료를 개질하는 과정에서 필연적으로 발생하는 CO는 연료전지의 연료극 촉매로 사용되는 백금을 피독시켜 연료전지 성능을 급격히 감소시키므로 연료전지에 개질 가스를 공급하기 전 반드시 CO를 10ppm 이하로 제거하는 공정이 필요하다[2,3]. 이러한 공정은 개질가스중 CO의 함량을 1~0.5%까지 낮추는 water-gas shift 반응과 과량으로 존재하는 수소는 산화시키지 않으면서 CO만을 10ppm 이하로 선택적으로 산화시키는 PROX(preferential CO oxidation) 반응으로 이루어져있다. 이러한 PROX 반응에는 Ru, Rh, Pt등이 담지된 촉매가 많이 사용되고 있으나 최근에는 Au 담지 촉매가 많은 주목을 받고 있다[4,5].

금은 오랫동안 촉매활성이 없는 것으로 여겨졌으나 작은 입자로 분산된 담지 촉매의 경우 여러 반응에서 좋은 활성을 나타내는 것이 80년대 후반부터 보고되었다. 특히 Au/Fe₂O₃, Au/TiO₂와 같이 transition metal oxide를 담체로 한 금 촉매의 경우 낮은 온도에서도 CO 산화반응 활성이 높으며 수분에 의해 그 활성이 증가하고, 기존의 Pt group을 이용한 촉매보다 수소 산화반응에 대한 CO 산화반응의 선택도가 높다는 장점이 있어 주목받고 있다[6]. 하지만 금속산화물에 담지된 금 촉매에서 CO 산화반응이 가지는 메카니즘에는 여러 가지 의견들이 있으며 활성점 또한 명확히 밝혀지지 않은 상태이다[7-9]. 한편 Haruta group에서는 SO₂가 금촉매에서 CO 산화반응에 미치는 영향을 발표하였다[10]. 이 연구에서는 SO₂에 의한 금촉매의 피독현상을 살펴보고 fresh한 촉매와 피독된 촉매에 대해 반응실험 및 XPS, IR, TPD와 같은 technique을 이용한 특성화를 실시하고 서로 비교함으로써 금촉매에서의 CO 산화반응 메카니즘을 고찰해 보았다

실험

1. 촉매 제조

Au의 전구체로는 HAuCl₄ · 3H₂O를 증류수에 녹여서 이용하였으며 표면적 57 m²/g 의 TiO₂를 사용하여 Deposition-precipitation 방법으로 제조하였다. 1M NaOH를 이용하여 pH를 7로 맞추고 70 °C를 유지하면서 1시간동안 magnetic stirrer를 이용하여 저어주었고 제조된 촉매는 100 °C oven에서 하루동안 건조한 후, 산소를 흘리면서 400 °C에서 4 시간동안 소성하였다. ICP를 이용하여 조사한 담지된 Au의 양은 0.92 wt% 였다. 담체위

에 생성된 금입자의 크기를 조사하기 위해서는 TEM을 찍어보았다.

2. 반응 실험

반응 실험은 상온에서 300 °C의 온도범위에서 수행하였다. 반응 기체는 1 vol% CO를 air balance로 주입하였고 15,000-120,000 cc/h·gcat의 여러 유속으로 수행하였다. SO₂ 피독 실험의 경우 산소 전처리 후 0.5 % SO₂ (He balance) 기체를 15 cc/min의 유속으로 1시간동안 흘려 주었고 상온과 300 °C에서 각각 흘려주어 온도에 따른 영향도 살펴보았다. 반응생성물은 TCD가 장착된 Gas Chromatography (Hewlett Packard 5840A)를 이용하여 분석하였고 Molecular sieve 5A 칼럼을 사용하였다.

3. XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

사용한 surface analyser는 Specs LHS 10 (Germany)였다. 200W의 Mg K α (1256.6eV) X-ray를 주사하였고, x축의 결합에너지 값은 C 1s (284.5 eV)를 이용하여 보정하였다. XPS 실험은 fresh한 상태의 촉매와 SO₂ 피독 처리한 후의 촉매에 대해서 각각 수행하였으며 반응실험과 같이 SO₂ 피독처리 온도는 상온과 300 °C에서 각각 수행하였다. SO₂ 기체를 in-situ reactor에 주입하면서 원하는 온도에서 30분씩 유지 하였고 처리가 끝난 후 공기 노출없이 chamber에 넣어 배기하였다.

4. In-situ FT-IR

제조한 촉매에서의 CO 흡착형태를 알아보기 위해 in-situ cell을 이용하여 FT-IR (Magna 560, Nicolet, USA) 실험을 하였다. 각 spectrum은 4 cm⁻¹의 resolution의 조건으로 500회 scanning 하여 얻었다. Sample은 CO 흡착전에 250 °C에서 1시간동안 산소나 헬륨 전처리를 하였으며 30분 동안 CO나 CO+O₂ mixture를 흘린후 He으로 퍼지하면서 CO 흡착 피크의 변화를 관측했다. CO + O₂ mixture를 흘릴 때는 1 : 2의 stoichiometric ratio로 혼합가스를 구성하였다. SO₂의 CO 흡착에 대한 영향은 위의 과정에 상온과 300 °C에서 각각 0.5 % SO₂를 흘린 후 헬륨으로 퍼지하는 과정을 더하여 알아보았다.

5. CO TPD (Temperature Programmed Desorption)

CO TPD (Temperature Programmed Desorption)을 mass spectrometer (Hiden, USA)를 이용하여 수행하였다. 상온에서 600°C 까지 10K/min의 승온속도로 가열하였고, 이때 탈착되어 나오는 O₂, CO, CO₂의 농도는 mass spectrometry에서 측정되어 기록되었다. 전처리 후 상온에서 0.5 % SO₂를 흘린 후 헬륨으로 퍼지하는 과정을 거친 후에 같은 방법으로 CO TPD를 실시하여 SO₂ 처리 전과 비교하였다.

결과 및 고찰

금 촉매에서 금 입자의 크기가 활성에 큰 영향을 준다는 사실은 잘 알려진 사실이다. DP 방법으로 만들어진 촉매가 기존 문헌에서 밝혀진 바와 같이 작은 입자로 만들어졌는지를 알아보기 위해 TEM을 찍어본 결과 pH 7에서 만들어진 촉매의 경우 5nm 이하의 입자크기를 가지고 있었으며 pH 3에서 만들어진 촉매는 이보다 훨씬 큰 입자크기를 가지고 있었다.

그림 1은 함침법으로 제조된 Pt 촉매와 pH가 각각 3과 7일 때 만들어진 촉매를 사용하여 30,000 cc/h·gcat의 유속으로 반응가스를 흘렸을 때 나타난 CO 전환율이다. Pt 촉매의 경우 150°C 이상에서 활성이 증가하기 시작해서 200°C에서는 100% CO₂로 전환되었으며 Au 담지 촉매의 경우 pH 조건에 따라 매우 큰 활성 차이를 보여주었다. pH가 7인 조

건에서 제조된 촉매의 경우 상온에서부터 반응물의 CO가 모두 CO₂로 전환되었지만 pH가 3인 조건에서 제조된 촉매의 경우에는 300°C에서 100% 전환율을 보여 오히려 Pt 촉매보다도 활성이 떨어지는 모습을 보였다. TEM 결과와 이미 보고된 결과들을 비교해 봤을 때 수 나노 수준의 작은 입자크기가 CO 산화반응에서 고효성을 띠기 위한 필수 조건임을 확인할 수 있었다. 또한 pH가 7일 때 제조된 Au/TiO₂ 촉매의 경우 120,000cc/h · gcat의 유속으로 반응가스를 흘렸을 때도 50°C에서 100% 전환율을 보였으며 60,000cc/h · gcat의 유속으로 24시간동안 반응기체를 흘렸을 때도 그 활성을 유지하였다.

그림 2는 pH가 7일 때 제조된 0.92 wt% Au/TiO₂ 촉매에서 60,000cc/h · gcat의 유속으로 반응가스를 흘렸을 때 RT와 300°C SO₂ 처리에 따른 CO 산화 반응의 활성저하를 보여주고 있다. SO₂ 처리를 하지 않은 fresh 촉매의 경우 상온에서 100% CO₂로 전환되었으며 250°C 까지 그 활성이 그대로 유지되었다. 한편 반응가스를 흘려주기 전에 1시간동안 RT에서 0.5% SO₂ 처리를 한 촉매의 경우 그 활성이 저하되어 50°C 까지는 전혀 활성을 보이지 않다가 150°C에서 크게 활성이 증가하고 250°C 에서야 100% 전환율을 나타내었다. 300°C에서 SO₂ 처리를 한 촉매의 경우는 그 활성 저하가 더욱 심하여 150°C 까지 반응활성을 거의 보이지 못했고 250°C에서도 전환율이 80%가 안되는 저조한 활성을 보였다. Haruta group의 경우 반응가스를 흘려주기전에 SO₂ 처리를 한 경우는 활성저하가 보이지 않고 반응가스와 함께 SO₂를 흘려주었을 때 활성저하가 나타났다고 보고하였지만 우리 실험에서는 그렇지 않았다.

SO₂를 흘려주었을 때 나타나는 이와같은 활성저하 현상을 XPS, in-situ FT-IR, TPD 등을 통해 고찰하여 Au의 산화상태와 CO 흡착점 및 흡착세기를 알 수 있었고 이를 통해 Au와 담체의 perimeter site가 Au 촉매에서의 CO 산화반응에 중요한 활성점으로 작용하고 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 초미세화학공정시스템연구센터의 연구지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Hohlein, B., von Andrian. S., Grube, T., and Menzer, R.: *J. Power Sources*, **86**, 243(2000).
2. Grise, R.J.H., and Nieuwenhuys, B.E.: *J. Catal.*, **199**, 48(2001).
3. Oetjen, Schmidt, and Trila F.: *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3838(1996).
4. Haruta M.: *Catalysis Today.*, **36**, 153(1997).
5. Okumura M., Nakamura S., Haruta M.: *Catalysis Letters*, **51**, 53(1998).
6. Jan-Dierk Grunwaldt, Kiener C., and Baiker A.: *J. Catal.* **181**, 223(1999).
7. Valden M., Pak S., Lai X. and Goodman D.W.: *Catalysis Letters*, **56**, 7(1998).
8. Eun duk P. and Jae Sung L.: *J. Catal.*, **186**, 1(1999).
9. Minico S., Scire S., Visco A.M., and Galvagno S.: *Catalysis Letters*, **47**, 273(1997).
10. K. Ruth, M. Hayes, R. Burch, S. Tsubot, M. Haruta: *Applied Catalysis B*, **24**, L133(2000)

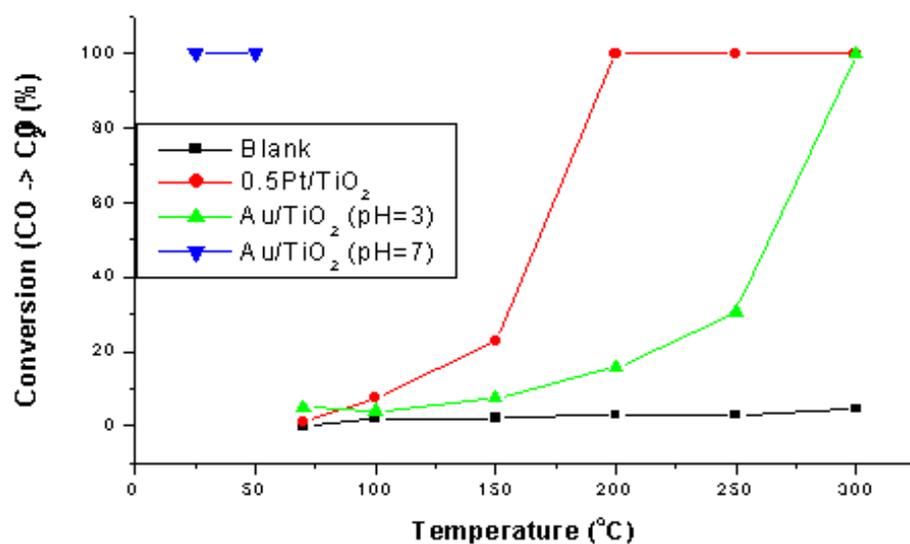


Fig 1. CO oxidation over various catalysts1

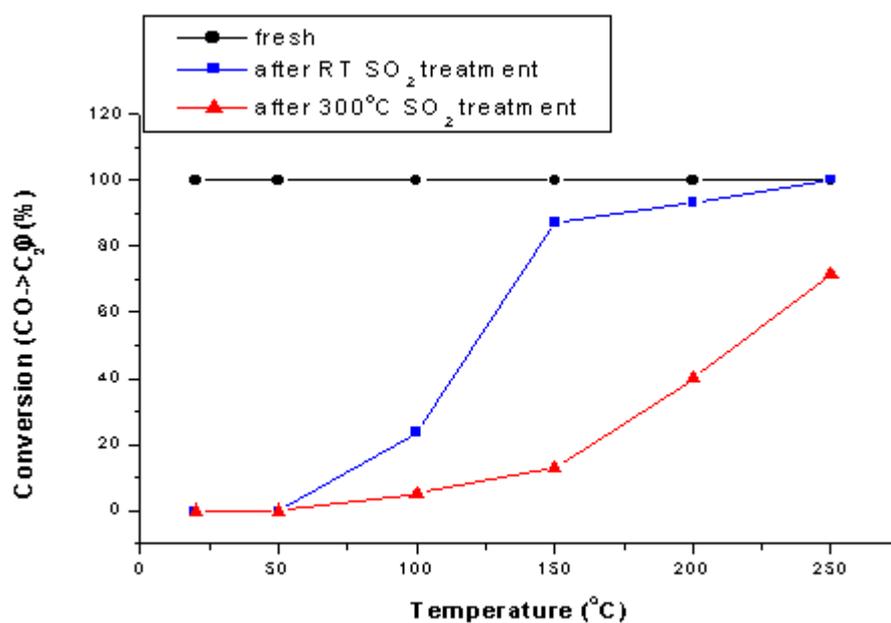


Fig 2. CO oxidation over 0.92 wt% Au/TiO₂ before and after SO₂ treatment