

## 팔라듐 담지 복합알루미나의 제조방법에 따른 팔라듐 입자의 특성

박한진\*, 이정운, 채의석<sup>1</sup>, 유승준<sup>2</sup>, 황운연, 박달령<sup>3</sup>, 박형상, 윤호성<sup>4</sup>,  
 서강대학교 공과대학 화학공학과,  
<sup>1</sup>고등기술 연구원,  
<sup>2</sup>서남대학교 공과대학 환경화학공학부,  
<sup>3</sup>한국가스공사 연구개발원 이용기기연구실,  
<sup>4</sup>한국지질자원연구원 자원활용 연구부  
 (hanjinpark@sognag.ac.kr\*)

## Characterization of Palladium Particle on Pd/Composite-Alumina according to the Manufacturing Method

H. J. Park\*, J. W. Lee, U. S. Chae<sup>1</sup>, S. J. Yoo<sup>2</sup>,  
 U. Y. Hwang, D. R. Park<sup>3</sup>, H. S. Park and H. S. Yoon<sup>4</sup>  
 Dept. of Chem. Eng., Sogang University,  
<sup>1</sup>Institute for Advanced Engineering,  
<sup>2</sup>Faculty of Env. and Chem. Eng., Seonam University,  
<sup>3</sup>Gas R&D Center, Division of Gas Util., Korea Gas Corporation,  
<sup>4</sup>Div. of Min. Util., Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources  
 (hanjinpark@sognag.ac.kr\*)

## 서론

고온재료에 대한 관심이 높아지면서 가스터빈용 hybrid 촉매연소기의 촉매층을 1073K의 고온에서 메탄연소의 활성을 유지시키기 위한 연구가 시도되고 있다[1-2]. 연소 촉매 물질의 특성 가운데 메탄에 대한 완전 산화 능력을 보면 400°C에서의 활성능력이 백금일 경우 비금속 산화물에 비하여 약 10배 이상, 백금족 산화물로는 팔라듐이 백금에 비해 약 100배, 로듐은 약 5배 높은 것으로 나타났다. 그러므로 활성물질인 귀금속들 가운데 가장 낮은 휘발성을 가지며, 1200°C 온도에서 금속 증기압(metal vapor pressure)이 백금(Pt)에 비해 10% 이하인 팔라듐이 가장 적합하다. 즉 팔라듐은 다른 귀금속에 비해 높은 온도범위에서 촉매연소가 가능하지만 고온에서 활성이 급격히 저하되는 문제가 아직 해결해야할 문제로 남아있다.

팔라듐 금속이 연소반응에 우수한 활성물질임에도 불구하고, Arai 등[3]에 의하면 실제 지지체로 사용되는 알루미나 입자가 고온에서 소결(sintering)된다면 그 알루미나 촉매는 사용이 불가능하다고 보고하였다. 그러므로 우선 지지체로 활용되는 알루미나 입자에 대한 입자특성과 표면특성의 조절 없이는 우수한 특성을 갖는 촉매의 제조는 불가능하다. 현재 국내에서는 외국에서 상용화되어 시판되고 있는 촉매를 구입하여 이를 지지체로 사용하여 그 위에 첨가제나 활성물질을 첨가하여 촉매연소용 복합 알루미나 촉매를 제조하고 있으나 이러한 촉매 제조 방법으로는 추가적인 기능의 향상을 실현시키기란 대단히 어렵다. 또한 Furuya 등[4]은 고온에서 팔라듐 입자가 PdO→Pd로 상전이되어 촉매

로서의 활성이 저하된다고 보고하였다.

그러므로 본연구진이 적용한 졸-겔 encapsulation법은 졸 합성단계에서 첨가제와 활성성분을 첨가하여 졸 입자 내·외 표면 위에 첨가제와 활성성분을 담지 시킬 수 있는 방법이다. 즉, 졸-겔 encapsulation법에 의해  $\gamma$ -알루미나 졸 합성단계에서 첨가제와 활성성분을 첨가하게 되어 이렇게 제조된 알루미나 졸의 건조와 소성을 통해 최종적으로 제조되는 촉매의 경우, 입자의 내·외 표면에 첨가제와 활성성분의 담지를 가능하게 한다. 이는 촉매현상을 일으키는 활성성분의 담지 표면적을 크게 증가시키는 효과를 가져오게 할뿐만 아니라 입자의 내·외 표면에 첨가제까지 담지 되므로 전체적으로 활성성분에 의한 촉매로서의 기능성과 첨가제 첨가에 의한 열적 안정성의 부여가 가능하게 되는 것이다.

## 본론

### 1. 실험

본 연구에서는 출발물질로 알루미늄 알콕사이드를 사용하여 가수분해(hydrolysis) 및 축중합 반응(polymerization/ condensation), 그리고 숙성(aging) 및 해교반응(Peptization)을 거쳐 중간체인 알루미나 졸(boehmite,  $\gamma$ -AlO(OH))을 합성한다. 이렇게 얻어진 졸용액을 기본으로 하여 아래와 같은 2가지 방법으로 팔라듐 담지 복합 알루미나 촉매를 제조하였다.

첫 번째는 졸 용액 상태에서 고온 안정성을 위한 promoter(실리카, 란타늄 등)를 첨가하고 교반시킨후 활성물질인 팔라듐을 담지시킨후 건조와 소성과정을 거치는 졸겔 encapsulation법(이하 ENC로 표기)과 두 번째는 기본적으로 얻어지는  $\gamma$ -알루미나에 첨가제를 함침법에 의해 제조한 후 건조와 소성과정을 거친 시료를 다시 함침법으로 팔라듐을 첨가한 후 건조와 소성과정을 거쳐 촉매를 제조하는 방법(이하 IMP2로 표기)이다. 각각의 제조방법으로 제조된 촉매를 110°C에서 하루 동안 건조 과정 후 10/min의 승온 속도로 목표온도에서 1시간을 유지시키는 소성과정을 거쳐 고온 특성이 우수한 복합 알루미나 촉매를 제조하였다.

위의 방법들로 제조된 촉매의 고온에서의 열적 안정성을 알아보하고자 TPR, DRS 등의 분석기기를 통하여 알아보았다.

### 2. 결과

Fig. 1의 TPR(Gas Chromatography, Younglin 600D, Gas flow rate: 20m<sup>2</sup>/min(5Vol% H<sub>2</sub>/in Ar))의 결과는 제조방법에 따른 촉매의 화학적, 구조적 특성에 따라 다른 양상을 보인다. 1000°C와 1200°C로 소성한 경우에는 IMP2의 경우가 ENC보다 더 낮은 온도에서 피크를 보인다. 이는 1000°C 이상에서는 팔라듐의 소결과 휘발의 문제로

인해 외부 표면에만 팔라듐이 담지되어 있는 IMP2의 경우 ENC보다 고온에서의 급격한 비활성화를 보이는 결과로 사료된다. 그러므로 ENC로 제조된 촉매가 1000°C 이상의 고온에서 IMP2로 제조된 촉매보다 고온에 대한 저항성을 가지고 있다는 것을 보인다. Fig. 2는 팔라듐담지 란타늄첨가 알루미나의 제조방법에 따른 TPR의 곡선을 나타내는 그림이다. 1200°C에서 소성시킨 0.5wt% 팔라듐의 경우 IMP2로 제조된 촉매는 154.6°C에서 팔라듐의 환원 피크를 볼 수 있었으나, ENC로 제조된 촉매는 162.5°C에서 환원 피크를 볼 수 있었다. 이는 ENC로 제조된 촉매가 IMP2에 비하여 팔라듐의 환원 피크를 지연시키는 결과이다. ENC로 제조된 촉매가 팔라듐 담지시 균일한 혼합 및 반응에 의하여 팔라듐입자가 알루미나 격자에 가깝게 위치하여 둘 간의 interaction이 IMP2보다 증가됨으로 나타나는 결과이다. 또한 팔라듐을 5wt%로 담지한 촉매의 경우에서도 ENC로 제조된 촉매가 157°C, IMP2로 제조된 촉매가 147.5°C에서 팔라듐의 환원 피크를 나타내고 있다. 이는 촉매의 담지량에 관계없이 제조방법의 차이에 의해서 팔라듐과 지지체간의 interaction이 달라짐을 알 수 있다.

Fig. 2는 600°C에서 소성한 팔라듐 담지 복합알루미나 촉매의 제조방법별 비교를 나타내는 그림이다. 450nm 주위에서 나타나는 피크를 비교해보면 IMP2로 제조된 촉매가 ENC로 제조된 촉매보다 더 높은 intensity를 갖고, 실리카와 란타늄 첨가와 무관하게 제조방법의 차이에 따라서 IMP2로 제조된 촉매보다 ENC로 제조된 촉매가 낮은 파장에서 피크가 이동하여 PdO의 charge transfer region으로 이동함을 알 수 있다. 이는 IMP2로 제조된 촉매가 ENC로 제조된 촉매보다 지지체와 약한 상호작용을 하는 PdO가 표면에 많이 생성됨을 의미한다. 이는 앞에서 언급한 ENC로 제조된 촉매는 보헤마이트와의 혼합과 반응에 의하여 고온으로의 소성시 팔라듐이 알루미나 격자에 근접하게 되어 지지체와 팔라듐간의 강한 상호 작용에 의한 결과이고, IMP2로 제조된 촉매는 알루미나가 생성된 후에 팔라듐과의 혼합 및 반응에 의한 제조방법이므로 팔라듐과 지지체와의 강한 상호작용을 기대하기는 어렵다. 즉, 450nm PdO 피크가 IMP2로 제조된 촉매에서는 더 높은 파장에서 나타난 것으로 보아 지지체와의 상호작용이 적음을 알 수 있다. ENC로 제조된 촉매가 지지체와 팔라듐간의 강한 상호작용이 증가함을 알 수 있다.

## 결론

제조 방법을 달리하여 제조된 복합알루미나의 경우 ENC로 제조된 촉매가 IMP2로 제조된 촉매에 비하여 우수한 특성을 지니고 있음을 알 수 있었다. TPR과 DRS 등의 결과에서 같이 고온으로 소성시  $\alpha$ -알루미나로의 상전이를 지연시킬 뿐만 아니라 고온에서 지지체와 팔라듐간의 강한 상호작용(SMSI : Strong Metal-Support Interaction)을 증가시켜 팔라듐 입자의 표면 확산을 지연시키는 결과로 나타난다. 이는 팔라듐의 증발 및 소결이 제조방법에 의해서 억제되고, 메탄 연소에 있어서 상대적으로 높은 활성을 보일 수 있음을 의미한다.

## Reference

1. Y. Ozawa, Y. Tochihara, N. Mori, I. Yuri, T. Kanazawa, K. Sagimori, Trans. ASME J. Eng. Power 121 (1999) 422.
2. D.L. Trimm, Appl. Catal. 7 (1983) 249.
3. H. Arai, H. Fukuzawa, Catal. Today 26 (1995) 217.
4. T. Furuya, K. Sasaki, Y. Hanakata, T. Ohhashi, M. Yamada, T. Tsuchiya, Y. Furuse, Catal. Today 26 (1995) 345.

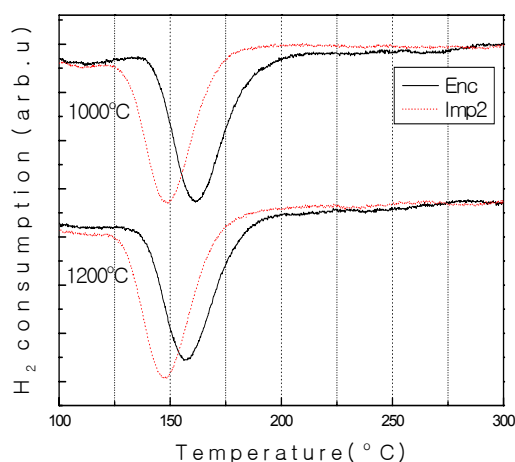


Fig. 1. TPR profiles of Pd/La doped alumina sintered at 1000°C & 1200°C according to the preparation methods.

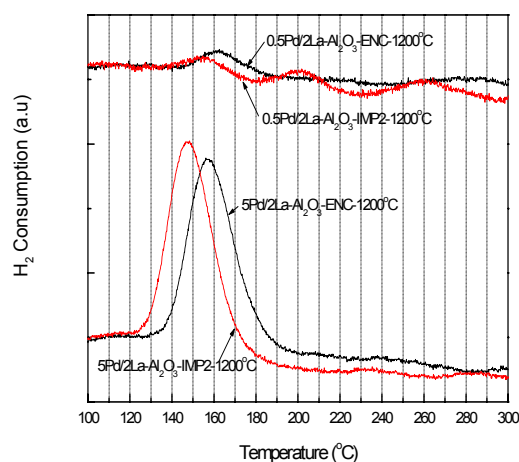


Fig. 2. TPR profiles of Pd/La doped alumina sintered at 1200°C according to the preparation methods and amount of palladium.

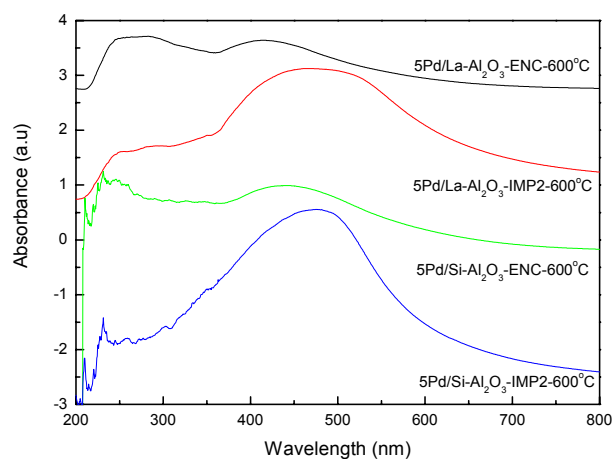


Fig. 3. UV-Vis diffuse reflectance spectra of Pd/composite alumina sintered at 600°C according to the addition of promoters.