

Bimetallic Pt-Au 촉매의 입자크기와 톨루엔 활성화: 소성온도에 의한 영향김기중¹, 강상준¹, 김용화¹, 최서희¹, 최영기², 안호근^{1,*}¹순천대학교 화학공학과, ²(주)한국환경사업단

(hgahn@sunchon.ac.kr*)

Particle size of bimetallic Pt-Au catalysts and its activity for toluene oxidation: Influence of calcination temperaturesKi-Joong Kim¹, Sang-Joon Kang¹, Yong-Hwa Kim¹, Seo-Hee Choi¹,Young-Key Choi², Ho-Geun Ahn^{1,*}¹Sunchon National University, ²Korea Agency of env., Co., Ltd.

(hgahn@sunchon.ac.kr*)

서론

휘발성유기화합물을 제거하는 기술로서 촉매산화법을 널리 이용하고 있고, 단일성분보다는 두 가지 이상의 혼합된 촉매성분이 활성도를 높인다고 알려져 있다[1]. 또한 촉매입자크기는 활성도에 가장 영향을 많이 미치고 입자크기는 소성온도에 따라 달라진다고 알려져 있다. 본 연구에서는 bimetallic Pt-Au 촉매를 함침법을 이용하여 제조하여 Pt와 Au 각각의 입자크기를 결정하기 위하여 CO 선택적 화학흡착법과 X-ray diffraction (XRD)과 이용하여 Au와 Pt의 입자크기를 각각 측정하였고, Pt-Au cluster 크기는 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 결정하였다[2]. 또한, 제조된 촉매의 톨루엔에 대한 산화활성을 조사하여 소성온도에 따른 Pt-Au 촉매의 입자크기와 활성도의 관계를 평가하였다.

실험

본 연구에서는 촉매 성분으로서 Pt와 Au를 일본참조촉매로부터 제공받은 알루미늄(JRC-ALO-4, >120mesh)에 함침법을 이용하여 제조하였다. 담지체인 ZnO(4wt%)/Al₂O₃는 일반적인 함침법으로 제조하였으며[3], Pt와 Au의 전구체는 H₂PtCl₆·5H₂O(Aldrich)와 HAuCl₄·3.7H₂O(Kojima)를 각각 사용하였고, Pt와 Au의 담지율은 ZnO/Al₂O₃의 무게비로서 2wt%가 되도록 하였다. 촉매제조과정은 전구체 수용액에 ZnO/Al₂O₃를 넣고 항온조를 이용해 물을 증발시킨 다음, 오븐에서 24시간 건조 후 공기분위기의 전기로에서 5시간 소성하여 얻었다. 제조된 Pt-Au 촉매의 Au의 입자크기는 XRD (36kV, 30mA, scan range; 10-100, step size; 0.04, D/Max 2200, Rigaku, Japan)의 line broadening을 이용하여 Scherrer's

equation에 적용하였다. Pt의 분산도와 입자크기는 CO 화학흡착은 pulse법을 이용하였으며, Pt 표면에 CO가 포화가 되는 시점은 가스크로마토그래피(GC-14B, Shimadzu, Japan)의 열전도도검출기(TCD)를 이용하여 확인하였다. Pt-Au cluster의 크기는 TEM (2010F, Jeol, Japan)을 이용하였다.

촉매산화특성을 조사하기 위한 실험 장치는 상압유동식으로 구성하였고, 톨루엔을 일정온도로 조절된 항온조를 이용하여 고순도 공기를 이용하여 동반증발 시켜 농도 (1.80mol%)를 조절하였다. 반응기는 내경이 8mm인 pyrex 재질의 U자 형태를 사용하였다. 사용된 촉매의 양은 0.1g이었으며, 총 유량은 40ml/min으로 조절하였다. 반응물의 촉매산화 시 반응온도에 따른 반응물과 생성물의 분석은 가스크로마토그래프(GC, HP-6890, USA)를 이용하였다. GC는 항상 기체 흐름을 분석하기 위해서 6-way valve를 장착하여 on-line으로 샘플을 채취하여 분석하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 ZnO/Al₂O₃에 담지된 Pt-Au 합금촉매의 소성온도에 따른 XRD pattern을 나타내었다. Fig. 1을 보면 Pt(111)의 2θ(39.8°)값이 알루미늄에 의해 pattern이 나타나지 않음을 확인할 수 있고, Au의 입자크기가 표면에 많이 존재할수록 peak intensity가 강함을 보였으며, Au(111)의 2θ(38.2°)의 peak intensity는 소성온도에 따라 다르게 나타났다.

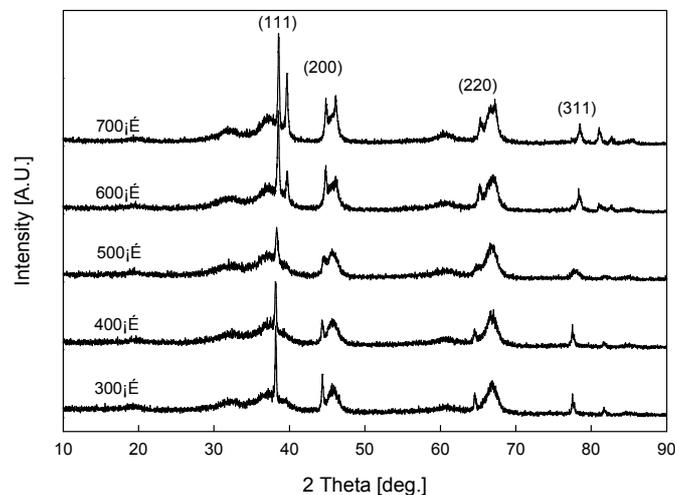


Fig. 1. XRD patterns of bimetallic Pt-Au catalysts.

Table 1을 보면 Au의 입자크기는 25~45nm의 크기를 가지고 있으며, 소성온도가 500℃일 때 가장 작은 입자크기를 가짐을 볼 수 있다. CO 화학흡착법을 이용하여 Pt의 분산도와 입자크기를 결정하였다. 담지체인 ZnO/Al₂O₃와 Au는 상온에서 CO를 흡착하지 않는 것을 확인하였다. CO 화학흡착을 이용한 Pt의 입자크기는 1.5~11.0nm 범위에 있으며, 소성온도가 증가함에 따라 Pt 입자크기는 커지고 분산도는 감소함을 보였다. 전체적으로 Au와 Pt

를 담지하게 되면 Au입자 크기가 작아졌으나 Pt의 분산도를 감소시킴을 알 수 있다. Au/Pt/ZnO/Al₂O₃는 Au가 Pt의 분산도를 전체적으로 감소시켜 입자크기가 커지는 현상을 보인다. Pt의 분산도가 가장 높은 촉매는 400°C에서 소성한 촉매이다.

Table 1. Determination of mean diameter by the XRD line broadening and CO chemisorption

Calcination Temperature [°C]	Au ^a		Pt ^b			Activation energy [kcal/mol]
	FWHM ^c	Mean diameter [nm]	CO uptake [umol/g]	Dispersion [%]	Mean diameter [nm]	
300	0.187	45.0	68.56	64	1.8	13.5
400	0.212	39.7	82.98	78	1.5	13.8
500	0.333	25.3	47.31	45	2.6	13.6
600	0.252	33.4	28.43	27	4.3	16.2
700	0.196	43.0	11.10	10	11.0	17.2

Mean diameter of Au^a and Pt^b estimated line broadening of powder XRD peak at $2\theta=38.2^\circ$ and CO pulse chemisorption (CO/Pt=1), respectively. ^cFull width at half maximum of the peak in radians.

Fig. 2는 Pt-Au cluster의 TEM image를 보여준다. 300°C에서 소성한 촉매의 경우 결정성이 조금 떨어지는 현상을 보이고 있으며, Pt-Au의 입자크기는 400°C와 500°C에서 소성한 촉매가 작고 고르게 분포함을 볼 수 있다. 그러나 소성온도가 증가할수록 Pt-Au cluster의 크기가 증가하였으며, 전체적인 Pt-Au cluster의 입자크기는 Au의 크기에 의해 결정됨을 알 수 있다. 결과적으로 XRD 결과의 Au 입자크기와 비슷한 크기를 보이고 있으며, 이것은 Pt의 입자가 Au 입자에 비하여 아주 작게 존재하기 때문에 전체적인 Pt-Au cluster의 크기는 Au의 입자크기에 강하게 의존함을 알 수 있다.

Fig. 3에는 Pt-Au/ZnO/Al₂O₃ 촉매의 소성온도에 따른 톨루엔에 대한 활성을 나타내었다. Fig. 2의 TEM image에서 보듯이 Pt-Au 촉매의 입자크기가 고르게 잘 분산된 소성온도인 400°C와 500°C에서 최대의 활성을 보였으며 활성화에너지는 소성온도가 증가할수록 증가하였다. 결과적으로 Pt의 분산도에 의해 톨루엔의 산화활성이 결정됨을 알 수 있다.

결론

Pt-Au/ZnO/Al₂O₃ 촉매의 소성온도에 따른 입자크기를 결정하기 위하여 X-ray line broadening, CO 선택적 화학흡착과 TEM을 이용하였다. Pt와 Au가 동시에 존재하는 cluster의 크기는 Au가 전체적인 크기를 결정하였고, Pt의 분산도가 톨루엔의 활성도를 결정하였다. 더불어 bimetallic Pt-Au 촉매제조 시 소성온도에 따라 입자크기와 활성도가 달라짐을 알 수 있었다.

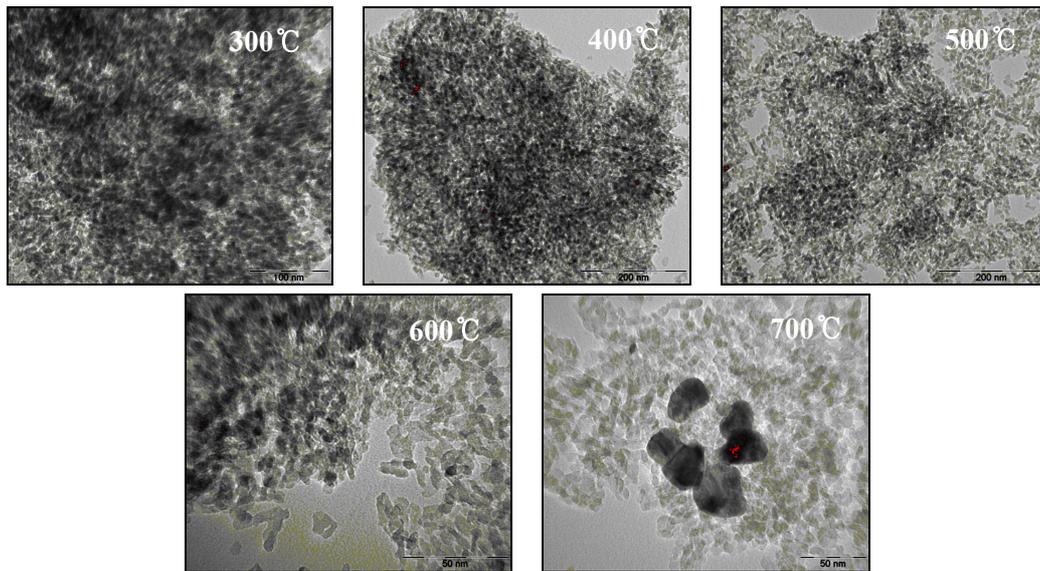
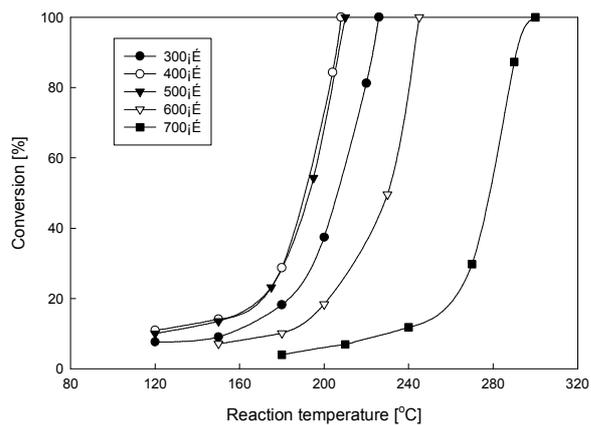
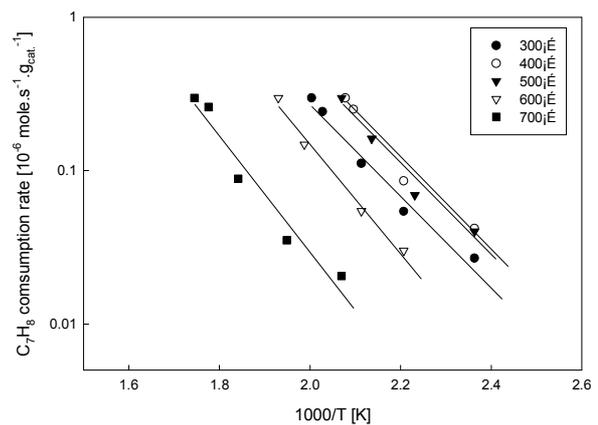


Fig. 2. TEM images of bimetallic Pt-Au catalysts.

Fig. 3. Effect of reaction temperature on toluene conversion over Pt-Au/ZnO/Al₂O₃ catalyst of variable calcinations temperatures.Fig. 4. Arrhenius plots of reaction rates over Pt-Au/ZnO/Al₂O₃ catalyst of variable calcination temperatures.

사사

본 연구는 중소기업청의 “중소기업기술혁신개발사업” 으로 지원받은 과제입니다.

참고문헌

- [1] V. Ponc and G.C. Bond, Stud. Surf. Sci. Catal., 95, Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [2] G. Bergeret, P. Gallezot, in: G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp (Eds.), Handbook of heterogeneous catalysis, VCH, Weinheim, 2, 442, 1997.
- [3] K.-J. Kim et al., J. Nanosci. Nanotechnol., 6(11), 3589, 2006.