

## 전처리 조건이 bimetallic Pt-Au 촉매 입자크기와 톨루엔 산화활성에 미치는 영향

김기중<sup>1</sup>, 강상준<sup>1</sup>, 김용화<sup>1</sup>, 최서희<sup>1</sup>, 최영기<sup>2</sup>, 안호근<sup>1,\*</sup><sup>1</sup>순천대학교 화학공학과, <sup>2</sup>(주)한국환경사업단

(hgahn@sunchon.ac.kr\*)

**Effect of pretreatment conditions on activity of bimetallic Pt-Au catalysts supported on ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for toluene oxidation**Ki-Joong Kim<sup>1</sup>, Sang-Joon Kang<sup>1</sup>, Yong-Hwa Kim<sup>1</sup>, Seo-Hee Choi<sup>1</sup>,Young-Key Choi<sup>2</sup>, Ho-Geun Ahn<sup>1,\*</sup><sup>1</sup>Sunchon National University, <sup>2</sup>Korea Agency of env., Co., Ltd.

(hgahn@sunchon.ac.kr\*)

서론

일반적으로 Pt는 탄화수소류에 대하여 활성이 우수하다고 알려져 있고, Pt에 Au를 첨가함으로써 촉매의 활성도와 선택성을 증가시켜 탄화수소류 제거에 널리 이용되고 있다[1]. VIII 그룹의 백금과 IB그룹 금 사이에 형성되는 합금이 새로운 활성점을 형성하여 선택성을 증가시키고 불활성화율을 줄인다고 알려져 있으며[2], bimetallic Pt-Au 촉매의 Pt와 Au의 입자크기는 제조방법에 크게 의존하고 입자크기에 따라 촉매활성이 달라진다. 본 연구에서는 일반적인 함침법을 이용하여 bimetallic Pt-Au 촉매를 제조하여 입자크기와 톨루엔에 대한 활성도의 관계를 평가하였다.

실험

본 연구에서는 촉매 성분으로서 Pt와 Au를 일본참조촉매로부터 제공받은 알루미늄나 (JRC-ALO-4, >120mesh)에 함침법을 이용하여 제조하였다. 담지체인 ZnO(4wt%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 일반적인 함침법으로 제조하였으며[3], Pt와 Au의 전구체는 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·5H<sub>2</sub>O(Aldrich)와 HAuCl<sub>4</sub>·3.7H<sub>2</sub>O(Kojima)를 각각 사용하였고, Pt와 Au의 담지율은 ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 무게비로서 2wt%가 되도록 하였다. 촉매제조과정은 전구체 수용액에 알루미늄나를 넣고 항온조를 이용해 물을 증발시킨 다음, 100℃ 오븐에서 24시간 건조 후 수소흐름상태에서 3시간 소성하여 얻었다. 제조된 Pt-Au 합금촉매의 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 입자크기는 CO 화학흡착은 pulse법을[4] 이용하여 Pt의 분산도와 입자크기를 각각 결정하였고, CO/Pt의 비는 1로 가정하였다.

촉매산화특성을 조사하기 위한 실험 장치는 상압유동식으로 구성하였고, 톨루엔을 일정한 온도로 조절된 항온조를 이용하여 고순도 공기를 이용하여 동반증발 시켜 농도 (1.80mol%)를 조절하였다. 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

제조된 촉매의 XRD pattern을 Fig. 1에 나타내었다. Au 촉매 제조 시 수소로 소성하면 입자크기가 작아진다고 알려져 있다. XRD pattern을 보면 Au/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제외하고는 Au의 peak intensity가 감소함을 볼 수 있다.

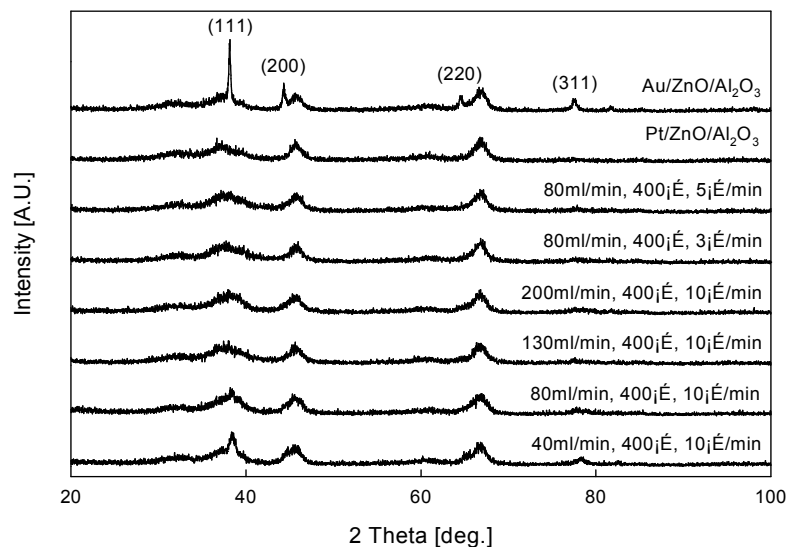


Fig. 1. XRD patterns of prepared catalysts.

Table 1에 bimetallic Pt-Au 촉매의 입자크기를 나타내었다. 전처리 조건에 의하여 입자크기가 달라짐을 볼 수 있다. Pt만 함침할 경우에는 2.4nm로 입자크기가 작게 분포하지만 Pt와 Au를 동시에 함침할 경우 Au는 10~17nm, Pt는 3.2~7.5nm로 존재하였다. Au와 Pt의 입자크기는 각각 승온속도와 유량에 영향을 받음을 알 수 있었다. 아래의 표는 유량에 의한 영향에서는 소성온도 400°C, 승온속도 10°C 이고, 승온속도에 의한 영향은 80ml/min, 400°C를 기준으로 하였다.

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

Pretreatment conditions		Au <sup>a</sup>		Pt <sup>b</sup>		
		FWHM <sup>c</sup>	Mean diameter [nm]	CO uptake [umol/g]	Dispersion [%]	Mean diameter [nm]
Flow rate [ml/min]	40	0.622	13.5	16.3	15.2	7.5
	80	0.600	14.0	19.8	18.6	5.4
	130	0.595	17.1	22.5	21.1	4.7
	200	0.500	16.8	36.8	34.5	3.3
Heating rate [°C/min]	3	0.856	10.1	38.6	36.2	3.2
	5	0.665	12.4	38.2	35.8	3.2
Pt/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		-	-	49.9	46.8	2.4
Au/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.460	18.3	-	-	-

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

Pt-Au/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매제조 시 전처리 조건에 의한 톨루엔 활성을 Fig. 2에 나타내었다. 온도에 따른 톨루엔의 활성도는 제조된 촉매마다 달리 나타났으나, light-off curve의 pattern은 비슷한 경향을 나타내었다. 톨루엔에 대한 최대의 활성은 유량은 80ml/min, 승온속도는 10°C/min의 조건으로 소성할 때이고, 참고로 Au/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 387°C에서 약 43%의 전환율을 보였다.

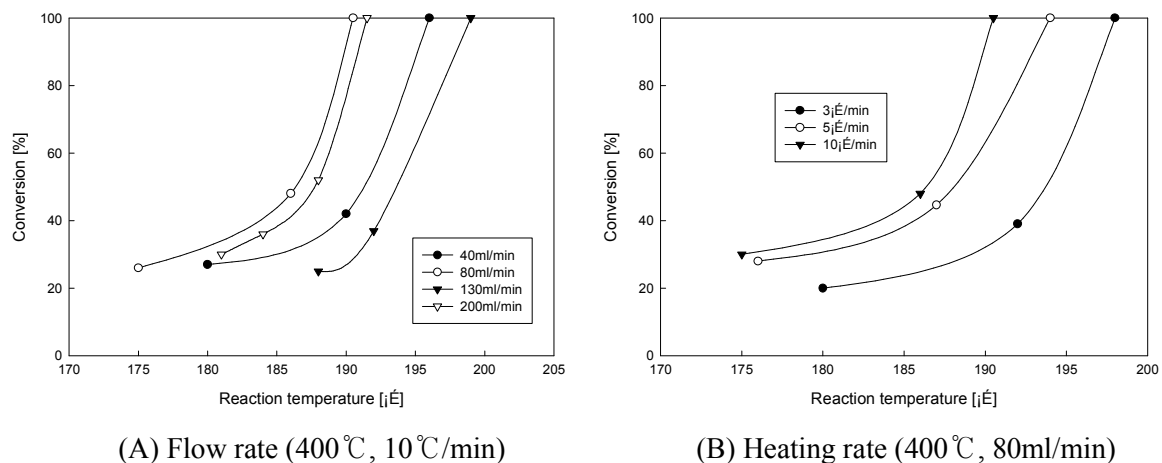
Fig. 2. Effect of reaction temperature on toluene conversion over Pt-Au/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst.

Fig. 3에는 본 연구에서 제조된 모든 촉매의 입자크기와 톨루엔에 대한 활성도의 관계를 나타내었다. Au와 Pt의 각각의 입자크기를 보면 톨루엔 활성과의 상관된 관계를 볼 수  
 화학공학의 이론과 응용 제14권 제1호 2008년

없지만, 특이하게 Au와 Pt의 전체입자크기(Au+Pt)를 보게 되면 입자크기가 약 18nm 부근에서 최대의 활성을 보이는 현상을 나타낸다. 이것은 입자크기에 따른 반응물과 두 금속간의 상호작용에 의한 것으로 생각되며, 양자효과에 의한 자세한 현상을 이해하기 위해서는 향후 좀더 연구가 필요하다.

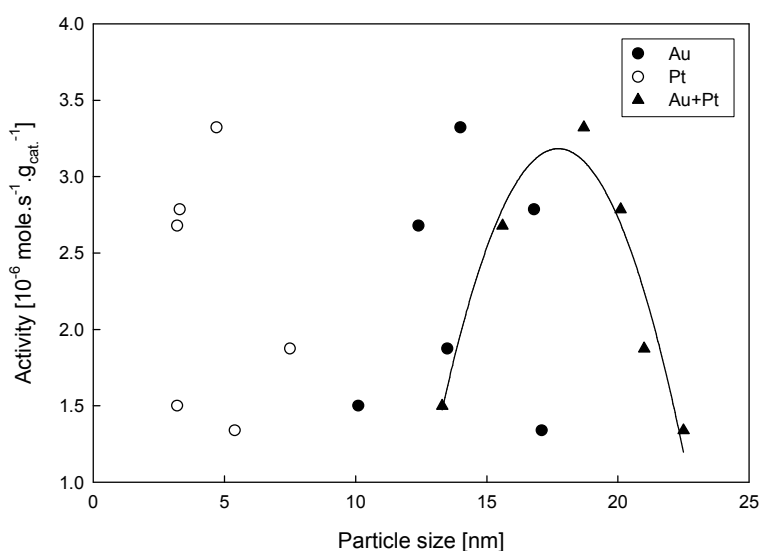


Fig. 3. Relationship between the particle size and activity at 188°C.

## 결론

Bimetallic Pt-Au 촉매제조 시 소성유량과 승온속도가 Au와 Pt 입자크기에 미치는 영향을 평가하였다. 이 결과 소성조건에 따라 촉매입자크기가 다르게 존재하였으며 톨루엔에 대한 활성도도 다르게 나타났다. 전체적인 입자크기와 활성도가 일정한 pattern을 가지는 것을 알 수 있었으며, 입자크기와 활성도는 두 금속간의 상호작용에 의한 것으로 생각된다.

## 참고문헌

- [1] V. Ponc and G.C. Bond, Stud. Surf. Sci. Catal., 95, Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [2] V. Ponc., Appl. Catal. A, 222, 31, 2001.
- [3] K.-J. Kim et al., J. Nanosci. Nanotechnol., 6(11), 3589, 2006.

## 사사

본 연구는 2007년도 순천대학교 산·학협력기업부설연구소 설치지원사업에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.