

일산화탄소의 선택산화반응용 CuO-CeO₂ 촉매의 활성에 미치는 귀금속 첨가 효과

정창렬, 한종희¹, 남석우¹, 임태훈¹, 홍성안¹, 이호인*

서울대학교 응용화학부 및 에너지 변환/저장 연구센터, ¹한국과학기술연구원 연료전지연구센터
(hilee@snu.ac.kr*)

Doping Effect of Precious Metal on the Activity of CuO-CeO₂ Catalyst for Selective Oxidation of CO

C. R. Jung, J. Han¹, S. W. Nam¹, T.-H. Lim¹, S.-A. Hong¹, H.-I. Lee *

School of Chemical Engineering and Research Center for Energy Conversion and Storage,
Seoul National University

¹Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology
(hilee@snu.ac.kr*)

서론

최근 배출가스를 거의 배출하지 않는 새로운 자동차 동력원으로 이용하기 위한 연료전지 연구들이 활발하게 진행되고 있으며, 이런 연료전지는 기존의 내연기관 엔진에 비하여 2~3배 이상 효율적인 것으로 알려져 있다[1]. 여러 가지 연료전지 중, 작동온도가 낮아 시동시간이 빠르고, 에너지 밀도가 높은 고분자 전해질 연료전지 (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)가 새로운 자동차 동력원으로 가장 유리한 것으로 보고되어 있다.

PEMFC는 일반적으로 수소를 연료로 사용하는 것이 가장 효율적이거나, 현재까지 자동차에 수소를 저장하고 분배하는 기술이 확립되어 있지 않기 때문에, 이런 문제를 해결하기 위하여, 천연가스, 가솔린, 메탄올 등과 같은 연료를 수증기 개질반응 (steam reforming)이나 부분산화반응 (partial oxidation) 또는 이 두 반응을 동시에 수행하는 자율개질반응 (autothermal reforming)을 통하여 on-board로 수소를 생산하여 공급하는 방법이 제시되고 있다. 그러나, 이런 반응의 생성물에는 다량의 일산화탄소가 포함되어 있으며, 일산화탄소는 PEMFC 연료극으로 사용되는 백금 전극에 비가역적 흡착을 통하여 전극을 피독시켜, 전지의 성능을 감소시키는 요인으로 작용하게 된다. PEMFC에 일반적으로 사용되는 연료극인 Pt/C 전극의 경우에는 10 ppm 이하로, 일산화탄소에 내성을 가지는 Pt-Ru/C 전극의 경우에는 100 ppm 이하로 일산화탄소를 제거하여야 한다고 보고되어 있다[2].

일산화탄소를 제거하기 위한 방법으로는 금속막을 이용한 정제방법과 일산화탄소의 선택산화반응 (selective oxidation, preferential oxidation, PROX) 등이 있다. 이 중 선택산화반응은 반응속도가 빠르고, 반응에 필요한 촉매량이 적어 반응장치가 간소하기 때문에, 비용면에서 유리한 이점이 있다.

최근 일산화탄소의 선택산화반응을 위한 촉매로, Al₂O₃에 담지된 Pt, Pd, Ru같은 귀금속 촉매[2, 3]와 여러 가지 전이금속 산화물에 담지된 Au 촉매[4-6]에 대한 연구가 진행되고 있으며, 값비싼 귀금속을 대체할 전이금속 촉매를 이용하는 연구도 활발히 진행되고 있다.

이전 연구[7]를 통하여 공침법으로 제조된 CuO-CeO₂ 촉매가 Cu-Ce-O의 고용체를 형성함으로써 일산화탄소의 선택산화반응에 우수한 활성을 보이는 것을 확인하였으며, 본 연

구에서는 공침법으로 제조된 CuO-CeO₂ 촉매에 귀금속을 첨가하여 일산화탄소의 선택산화반응의 활성에 미치는 영향을 조사하고, 귀금속 첨가에 따른 CuO-CeO₂ 촉매의 특성 분석을 수행하였다.

실험

본 실험에서는 담지량의 변화에 따라 가장 우수한 활성을 보여준 5 wt% CuO-CeO₂ 촉매를 공침법 (co-precipitation method)으로 제조하였으며, 700 °C에서 4시간동안 공기분위기에서 소성 처리한 후, Pt, Pd, Ru의 전구체용액을 초기함침법으로 촉매에 담지하였다. 귀금속을 담지시킨 후 500 °C에서 2시간동안 공기분위기에서 다시 소성하였으며, 소성 후 고정층 반응기를 이용하여 상압에서 일산화탄소의 선택산화반응에 적용하였으며, 반응 후 출구조성은 CO analyzer (SIEMENS, ULTRAMAT23)를 이용하여 분석하였다.

반응물은 메탄올 수증기 개질반응의 출구가스 조성 (H₂ / CO₂ / CO = 75.3 / 23.9 / 0.8 vol%)으로 공급하였으며, 산화제는 공기를 이용하였다. 공기를 포함한 전체 유속은 156 cc/min, 반응온도는 110 ~ 190 °C로 하여 실험을 수행하였다.

공침법으로 제조된 CuO-CeO₂ 촉매의 Cu 담지량을 AA/ICP 분석을 통하여 확인한 결과, CuO로 하여 5 wt%였으며, 귀금속은 촉매 전체 무게에 대하여 0.05 wt%를 첨가하였다. 귀금속 첨가된 촉매의 물리적 성질은 질소 흡착법을 이용하여 조사하였으며, CuO와 CeO₂ 간의 화학적인 상태를 확인하기 위하여 X선 회절분석 (X-ray diffraction, XRD), 승온환원 실험 (temperature-programmed reduction, TPR), X선 광전자 분광분석 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)과 일산화탄소의 화학흡착 (CO chemisorption) 실험을 수행하였다.

결과 및 토론

일산화탄소의 선택산화반응을 수행하기 위하여 사용한 산화제는 공기였으며, 이 때 산소와 일산화탄소의 비(O₂/CO)가 1이 되게 고정하였으며, 촉매는 소성 후 다른 전처리 없이 일산화탄소의 선택산화반응에 이용하였다.

귀금속이 첨가된 CuO-CeO₂ 촉매의 일산화탄소 선택산화반응의 활성을 Fig. 1에 도시하였다. Pt가 첨가된 경우, 귀금속이 첨가되지 않은 CuO-CeO₂ 촉매에 비해 반응활성이 증가하였으며, 촉매를 이용할 수 있는 온도창도 증가하였다. 반면, Pd나 Ru가 첨가된 경우, 반응활성이 오히려 감소하였으며, 촉매를 사용할 수 있는 온도창도 존재하지 않았다.

질소 흡착법과 XRD 분석을 통하여, 제조된 CuO-CeO₂ 촉매에 귀금속을 첨가함에 따른 물리적 성질과 결정구조의 변화를 관찰하고자 하였으나, 귀금속이 첨가되어도 BET 표면적이나 세공부피는 거의 일정하게 유지되었으며, XRD 분석으로도 촉매의 결정구조의 변화는 관찰할 수 없었다.

Table 1은 귀금속 첨가에 따른 CuO-CeO₂ 촉매의 XPS 분석 결과로, Cu와 Ce의 결합에너지가 나타나있다. XPS 분석 결과, 귀금속이 첨가됨에 따라 CuO-CeO₂ 촉매에서 구리의 결합에너지는 증가하였으나, 세륨의 결합에너지는 귀금속 첨가의 여부에 무관하게 거의

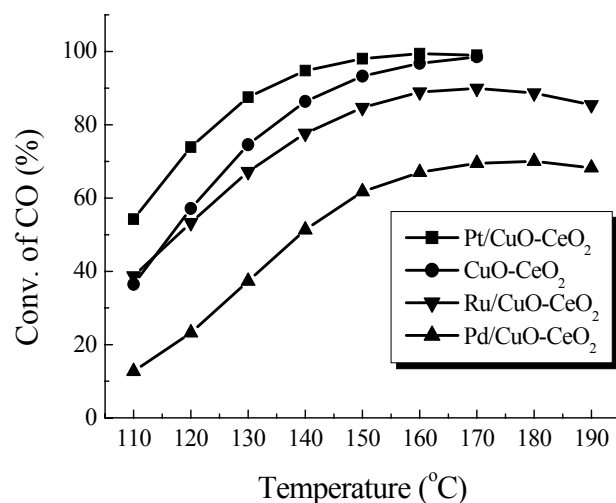


Fig. 1. Activity of PM-CuO-CeO₂ catalyst (PM: Pt, Pd, Ru).

일정하였다. 즉, 귀금속이 첨가됨에 따라, Cu의 산화상태가 +1가에서 +2가로 변하고 있으며, 첨가되는 귀금속의 종류와 양에 따라 Cu의 산화상태가 다름을 확인할 수 있었다.

Table 1. Binding energy of Cu and Ce in the PM-CuO-CeO₂ catalyst (PM: Pt, Pd, Ru)

Catalyst	Cu 2p _{3/2} (eV)	Ce 3d _{7/2} (eV)
CuO-CeO ₂	931.9	881.7
0.05 wt% Pt/CuO-CeO ₂	932.7	881.6
0.05 wt% Pd/CuO-CeO ₂	933.3	882.0
0.05 wt% Ru/CuO-CeO ₂	933.5	882.3
0.02 wt% Ru/CuO-CeO ₂	933.1	882.0

이렇게 구리의 산화상태가 변하는 것은 공침법으로 제조된 CuO-CeO₂ 촉매가 Cu-Ce-O의 고용체를 형성하고 있는 상태에서 귀금속이 첨가됨에 따라 Cu가 조금씩 상분리(phase separation)되어 촉매 표면에 CuO가 형성되기 때문으로 생각된다. 그러나 XRD 분석 결과로부터 촉매 표면에 CuO의 특성 피크는 관찰할 수 없었으며, 이는 상분리되어 생성되는 CuO의 양이 매우 적기 때문으로 추정된다.

귀금속 첨가에 따른 CuO-CeO₂ 촉매의 환원 특성을 관찰하기 위하여 TPR 실험을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 도시하였다. 공침법으로 제조된 CuO-CeO₂ 촉매는 3개의 환원피크를 보였다. 저온부 2개의 피크(α , γ)는 capping 산소의 환원에 의한 피크이며, 고온부의 피크(δ)는 CeO₂가 Ce₂O₃로 환원되는 피크이다. 저온부의 피크는 다시 두개로 나누어지며, 이는 각각 표면과 bulk에 존재하는 capping 산소의 환원에 의한 것으로 보고되어 있다[8].

귀금속이 첨가됨에 따라 귀금속에 의한 환원피크가 추가되어 4개의 환원피크를 보였으며, 고온부의 환원피크는 전혀 변화되지 않고 일정하게 유지되었으나, 저온부의 피크는 첨가되는 귀금속 종류에 따라 다른 영향을 받음을 알 수 있었다. 즉, Pt가 첨가된 경우, 표면 산소종에 의한 환원피크는 일정하게 유지되었으나, bulk 산소종에 의한 환원피크는 약간 저온으로 이동하였으며, 그 세기는 절반 이하로 감소하였다. Pd가 첨가된 경우, 산소종의 환원피크가 저온으로 이동하였으며, 표면 산소종에 의한 환원피크는 거의 사라짐을 확인할 수 있었다. Ru가 첨가된 경우, 산소종에 의한 환원피크는 저온으로 이동하였으며, Pd와 반대로 bulk 산소종의 환원피크가 거의 사라짐을 관찰하였다. 이는 첨가되는 귀금속의 종류에 따라 제조된 CuO-CeO₂ 촉매와 다른 상호작용을 하는 것으로 생각되어 진다.

일산화탄소의 화학흡착 실험을 통하여 귀금속이 첨가된 CuO-CeO₂ 촉매의 유효 표면적,

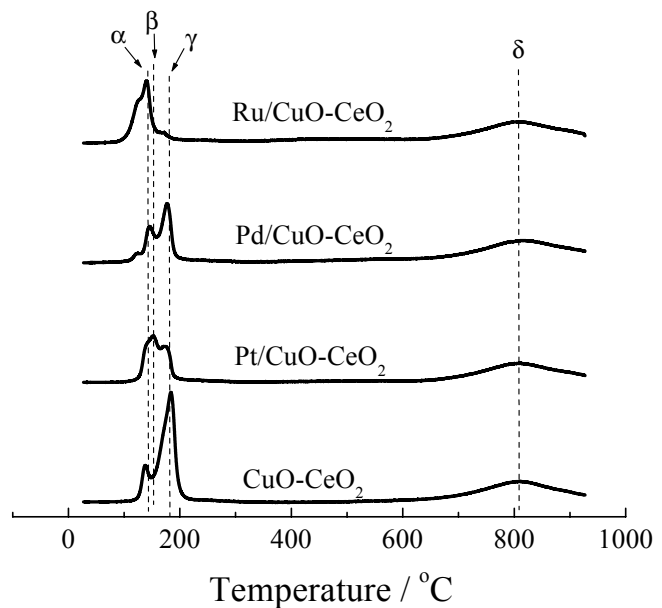


Fig. 2. TPR profiles of PM-CuO-CeO₂ catalyst (PM: Pt, Pd, Ru).

일산화탄소의 전체 흡착량, 그리고 일산화탄소의 가역 흡착량을 측정하였으며, 그 결과를 Table 2에 표시하였다.

첨가된 귀금속의 종류에 따라 일산화탄소가 흡착할 수 있는 유효 표면적은 거의 유사하였으나, 일산화탄소의 전체 흡착량과 가역 흡착량은 다른 경향을 보였다.

Table 2. CO chemisorption behavior of PM-CuO-CeO₂ catalyst (PM: Pt, Pd, Ru)

Catalyst	Effective surface area	CO uptakes (cm ³ /g-cat.)	
		Total	Reversible
CuO-CeO ₂	3.7 m ² /g-cat.	2.05	0.81
Pt/CuO-CeO ₂	3.2 m ² /g-cat.	1.75	0.89
Pd/CuO-CeO ₂	3.6 m ² /g-cat.	1.94	0.79
Ru/CuO-CeO ₂	3.5 m ² /g-cat.	1.93	0.99

이전 연구[7]에서도 제조된 CuO-CeO₂ 촉매에 가역적으로 흡탈착 가능한 일산화탄소의 양이 일산화탄소의 선택산화반응에 영향으로 주는 것으로 확인되었으며, 일산화탄소의 흡착세기도 반응에 영향을 주는 주요인자 중의 하나로 생각된다. Capping 산소의 결합력과 양, 그리고 일산화탄소의 흡착력이 활성에 미치는 영향에 대한 연구가 진행중이다.

결론

1. 공침법으로 제조한 5 wt% CuO-CeO₂ 촉매에 Pt를 첨가한 촉매의 경우, 일산화탄소의 선택산화반응의 활성이 증가하였으며, 일산화탄소의 출구 조성이 10 ppm 이하로 되는 구간도 증가하였다.
2. CuO-CeO₂ 촉매에서 Cu의 결합에너지는 귀금속이 첨가됨에 따라 점차 증가하였으며, 첨가하는 귀금속의 종류에 따라 증가하는 정도가 달랐다.
3. 귀금속이 첨가된 CuO-CeO₂ 촉매는 새로운 환원피크를 보였으며, 첨가되는 귀금속의 종류에 따라 capping 산소종의 환원은 다른 영향을 받았다.
4. CuO-CeO₂ 촉매는 귀금속이 첨가됨으로써 Cu가 상분리되어 촉매 표면에 CuO를 형성하였으며, 일산화탄소의 흡탈착 성질에 많은 영향을 주었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학기술연구원과 더불어 에너지 변환/저장 연구센터를 통하여 한국과학재단으로부터 지원받아 수행되었습니다.

참고문헌

1. S. Velu and K. Suzuki, *Topics in Catal.*, 22, (2003) 235.
2. H. Igarashi, T. Fujino, and M. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.* **391**, (1995) 119.
3. M. J. Kahlich, H. A. Gasteiger, and R. J. Behm, *J. Catal.* **171**, (1997) 93.
4. M. J. Kahlich, H. A. Gasteiger, and R. J. Behm, *J. Catal.* **182**, (1999) 430.
5. R. J. H. Grisel and B. E. Nieuwenhuys, *J. Catal.* **199**, (2001) 48.
6. G. K. Bethke and H. H. Kung, *Appl. Catal.* **194**, (2000) 43.
7. C.-R. Jung, J.-H. Han, S.-W. Nam, T.-H. Lim, S.-A. Hong, and H.-I. Lee, *Appl. Chem.* **6**, (2002) 851.
8. Q. Fu, S. Kudriavtseva, H. Saltsburg and M. Flytzani-Stephonopoulos, *Chem. Eng. J.*, **93**, (2003) 41.