

Cu-Ce-O/ γ -Al₂O₃계 CO선택산화촉매의 표면특성

서찬, 김철웅, 오기철

경애하는 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《과학연구부문에서는 나라의 경제발전과 인민생활향상에서 전망적으로 풀어야 할 문제들과 현실에서 제기되는 과학기술적문제들을 풀고 첨단을 돌파하여 지식경제건설의 지름길을 열어놓아야 합니다.》(《신년사》 주체103(2014)년 1월 1일 단행본 8페이지)

고분자 전해질막수소연료전지(PEMFC)에 공급하는 H₂중 미량의 CO를 선택산화하여 제거하는 촉매로 실용화된것은 Pt계의 귀금속촉매[2]이지만 자원이 제한되어있어 가격이 비싸다. 비귀금속계촉매인 Cu-Ce-O계촉매는 CO선택산화반응에서 Pt계촉매와 맞먹는 높은 활성과 선택성을 나타낸다.[3]

우리는 이미 Cu-Ce-O/ γ -Al₂O₃계촉매의 조성과 제조조건, 반응조건이 CO선택산화활성에 미치는 영향을 고찰하였다.[1]

본문에서는 Cu-Ce-O/ γ -Al₂O₃계촉매의 활성을 고찰하고 촉매의 표면특성이 H₂중에서 CO선택산화활성에 미치는 영향을 검토하였다.

실험 방법

촉매제조와 CO선택산화활성은 선행연구[1]에서와 같은 방법으로 평가하였다.

촉매의 표면특성연구는 다음과 같이 하였다.

비표면적측정 비표면적측정은 고진공중량법흡착장치에서 BET법으로 하였다. 촉매를 400℃, 10⁻²kPa에서 2h동안 탈기시킨 다음 방온도까지 식히고 액체질소온도(-196℃)에서 N₂흡착법으로 측정하였다.

XRD분석 X선회절분석은 X선회절분석기(《Rigaku-Miniflex》)에서 하였다. 대음극으로 CuK α 선(λ 0.154 051nm)을 쓰고 가속전압은 30kV, 전류는 8mA로 하였다.

XPS분석 X선광전자분광기(《ESCA-750》)에서 MgK α 선(전압 8kV, 전류 30mA)을 러기원으로 하여 분석하였다.

실험결과 및 고찰

촉매의 담지량과 소성온도에 따르는 Cu-Ce-O/ γ -Al₂O₃계촉매의 비표면적을 고찰한 결과는 표와 같다.

표에서 보는바와 같이 Cu-Ce-O/ γ -Al₂O₃촉매의 H₂중 CO의 선택산화활성은 Cu/Ce의 질량비가 2 : 8이면서 총담지량이 20질량%인 Cu-Ce(4 : 16질량%)/ γ -Al₂O₃촉매에서 높다.

담지량이 증가할수록 촉매의 비표면적은 작아지고 활성은 높아지다가 담지량 20질량% 이상에서 떨어진다.

표. 담지량과 소성온도에 따르는 Cu-Ce-O/ γ -Al₂O₃계촉매의 비표면적, T_{99} 구간의 변화

촉매	소성 온도/°C	비 표면적/(m ² ·g ⁻¹)	T_{99} 구간/°C	ΔT_{99}
Cu-Ce(2 : 8질량%)-O/ γ -Al ₂ O ₃	500	182	—	
Cu-Ce(3 : 12질량%)-O/ γ -Al ₂ O ₃	500	150	210~220	10
	400	145	205~225	20
	450	137	200~230	30
Cu-Ce(4 : 16질량%)-O/ γ -Al ₂ O ₃	500	131	190~230	40
	550	124	200~230	30
	600	105	205~225	20
Cu-Ce(5 : 20질량%)-O/ γ -Al ₂ O ₃	500	112	195~220	25

CO 1%, O₂ 1%, H₂ 60% 나머지 N₂, 공간속도 12 000h⁻¹

소성온도의 영향을 보면 담지량이 20%인 경우 소성온도가 높아질수록 비표면적이 감소하며 500°C에서 소성할 때 CO선택산화활성이 높다. 이것은 소성온도 500°C이상에서는 활성성분의 소결이 일어나립자크기가 커지고 표면활성중심의 수가 줄어들며 비표면적이 감소하기때문이라고 본다.

XRD분석 Cu-Ce(4 : 16질량%)-O/ γ -Al₂O₃촉매의 XRD회절도형은 그림 1과 같다.

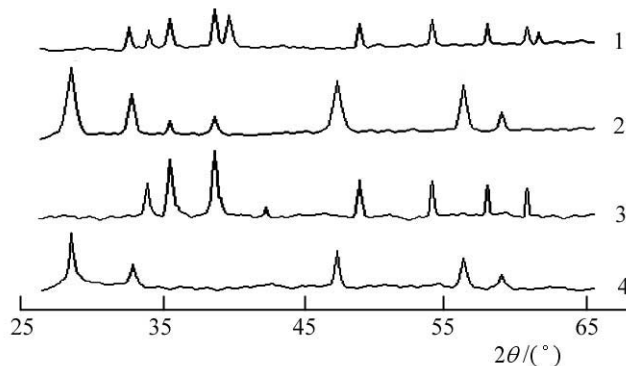


그림 1. Cu-Ce/ γ -Al₂O₃계 촉매의 XRD회절도형
1-4% CuO/ γ -Al₂O₃, 2-Cu-Ce-O/ γ -Al₂O₃, 3-CuO, 4-CeO₂

그림 1에서 보는바와 같이 4% CuO/ γ -Al₂O₃촉매에서는 2θ 32.9, 39.7, 61.8°에서 CuAl₂O₄스피넬의 봉우리가 나타난다. 그러나 Cu-Ce-O계촉매에서는 이 봉우리가 나타나지 않으며 CuO의 봉우리도 낮아지면서 넓어진다. 이것은 CeO₂이 고온소성과정에서 CuO와 Al₂O₃의 반응에 의하여 생기는 반응성이 낮은 CuAl₂O₄스피넬의 형성을 막고 CuO의 분산성을 높이며 안정화시킨다는것을 의미한다.

XPS분석 Cu-Ce(4 : 16질량%)-O/ γ -Al₂O₃촉매의 XPS스펙트르는 그림 2, 3과 같다.

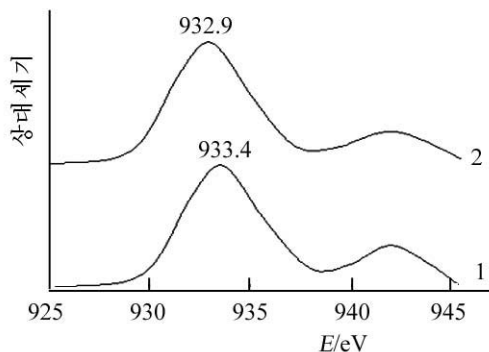


그림 2. Cu-Ce-O/ γ -Al₂O₃계 촉매의 Cu 2P_{3/2}의 XPS스펙트르

1—4% CuO/ γ -Al₂O₃, 2—Cu-Ce-O/ γ -Al₂O₃

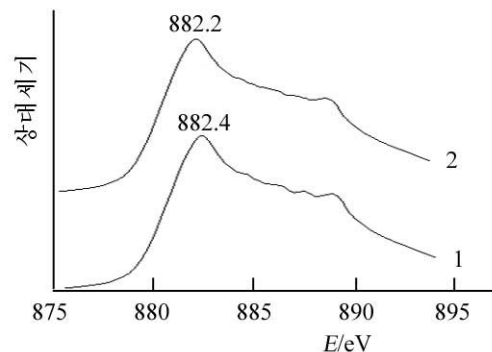


그림 3. Cu-Ce-O/ γ -Al₂O₃계 촉매의 Ce 3d_{5/2}의 XPS스펙트르

1—16% CuO/ γ -Al₂O₃, 2—Cu-Ce-O/ γ -Al₂O₃

선행연구[4]에 의하면 순수한 Cu₂O와 CuO의 Cu 2P_{3/2}결합에너지는 각각 932.6, 933.7eV이다.

그림 2에서 보는바와 같이 4질량% CuO/ γ -Al₂O₃촉매의 Cu 2P_{3/2}결합에너지는 933.4eV로서 CuO와 Cu₂O의 결합에너지사이에 놓이며 CuO의 Cu 2P_{3/2}결합에너지에 가깝다. 이것은 4질량% CuO/ γ -Al₂O₃촉매에서 활성성분은 Cu²⁺과 Cu⁺의 두가지 상태로 존재하며 Cu²⁺상태가 기본이라는것을 보여준다.

그러나 Cu-Ce-O/ γ -Al₂O₃계 촉매의 Cu 2P_{3/2}결합에너지는 932.9eV로서 Cu₂O의 Cu 2P_{3/2}결합에너지에 가깝다. 이것은 Cu-Ce(4 : 16질량%)-O/ γ -Al₂O₃촉매에서 산화동이 Cu⁺상태로 존재한다는것을 보여준다.

한편 그림 3에서 보는바와 같이 Cu-Ce-O/ γ -Al₂O₃계 촉매의 Ce 3d_{5/2}결합에너지는 882.2eV로서 순수한 16질량% CeO₂/ γ -Al₂O₃촉매의 Ce 3d_{5/2}결합에너지(882.4eV)보다 작다. 이것은 CeO₂이 Ce⁴⁺과 Ce³⁺의 두가지 상태로 존재하는데 Ce⁴⁺이 기본이라는것을 보여준다.

위의 결과를 보면 산화환원쌍 Ce⁴⁺/Ce³⁺의 작용으로 Cu의 결합에너지는 낮은쪽으로 이동하고 환원성이 증가되어 활성상태인 1가동 Cu⁺의 함량을 증가시킨다. 쉽게 환원될수 있는 Cu⁺의 함량이 많을수록 선택산화활성이 높다.

맺 는 말

Cu-Ce-O/ γ -Al₂O₃계 촉매의 비표면적은 담지량이 증가하는데 따라 감소하지만 CO선택산화활성은 높아지며 담지량 20%이상에서는 T₉₉구간이 좁아지기 시작하면서 활성이 떨어진다. 또한 소성온도가 증가할수록 비표면적은 감소하며 500℃에서 소성할 때 CO선택산화활성이 가장 높다.

Cu-Ce-O/ γ -Al₂O₃촉매에서 CeO₂은 반응성이 낮은 CuAl₂O₄스피넬의 형성을 막고 CuO의 분산성을 높이며 촉매를 안정화시킨다. 그리고 산화환원쌍 Ce⁴⁺/Ce³⁺의 작용으로 하여 Cu의 결합에너지는 낮은쪽으로 이동하며 환원성을 증가시켜 기본활성상인 Cu⁺의 함량을 증가시킨다.

참 고 문 헌

- [1] 김일성 종합대학학보(자연과학), 55, 5, 114, 주체98(2009).
- [2] C. Pedrero et al.; J. Catal., 233, 242, 2005.
- [3] G. Avgouropoulos et al.; Catal. Today, 75, 157, 2002.
- [4] Chen Yangchao et al.; Chin. J. Catal., 15, 158, 1994.

주체103(2014)년 4월 5일 원고접수

Surface Property of Cu-Ce-O/ γ -Al₂O₃ Catalysts for the Selective Oxidation of CO

So Chan, Kim Chol Ung and O Ki Chol

The change of activity for the selective oxidation of CO over Cu-Ce-O/ γ -Al₂O₃ catalyst prepared using impregnation method in the different condition was considered and the relations between the activity for the selective oxidation of CO and the surface property of Cu-Ce-O/ γ -Al₂O₃ catalyst through BET, XRD and XPS analysis were investigated.

Key words: CO selective oxidation, surface property, CuO, CeO₂