

## 소성 조건이 Pt/MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 촉매의 수소 흡착 및 탈착에 미치는 영향

조세정, 이주현, 조지은, 김성수\*, 김진걸  
충남 아산시 순천향대학교 신소재화학공학부

대전광역시 유성구 한국에너지기술연구원 청정에너지연구부\*

### Effect of Calcination on Hydrogen Adsorption and Desorption in Pt/MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>

Sae Jung Cho, Ju Heon Lee, Ji Eun Cho, Seong-Soo Kim\*, Jin Gul Kim

Division of Material and Chemical Eng., Soonchunhyang Univ., Asan 337-745, Korea

Clean Energy Research Dept., Korea Institute of Energy Research, Yusongku, Daejeon\*

요약 : 300°C 소성 Pt/MoO<sub>3</sub>가 수소를 흡착후 탈착하는 속도를 측정하였다. 두가지 흡착 속도를 나타내는 Pt/MoO<sub>3</sub> 촉매에서 탈착량은 흡착량과 탈착 온도의 증가에 비례하는 것을 알 수 있었다. 또한 X-Ray Photoelectron Spectroscopy(XPS) 결과로부터 Pt와 MoO<sub>3</sub>간의 활성점에 존재하는 Cl의 존재가 수소 이동 속도를 결정하는 것으로 판단되었다.

Key words : Pt/MoO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub> uptake, chlorine, calcination, adlineation sites

#### 1. 서론

수소가 Pt/MoO<sub>3</sub> 촉매의 Pt 표면에서 해리되어 원자 상태의 수소로 전환하여 MoO<sub>3</sub> 금속 산화물로 이동하는 현상을 수소 spillover 현상이라고 한다[1-8]. 순수한 MoO<sub>3</sub>는 400°C 이하에서는 수소 하에 환원되지 않지만, Pt/MoO<sub>3</sub>에서는 분자 상태의 안정한 수소가 수소 spillover 현상에 의하여 50°C에서 해리 후 원자 상태의 수소로 전환되어 화학 반응에 이용될 수 있으므로 산업적으로 중요한 의미를 가진다. 수소 첨가 및 탈수소 과정에 따른 수소 이동이 반응 중에 나타나는 hydrocracking, reforming 등의 공정에서 수소 spillover 현상은 반응 조건의 저온화를 이루는데 일조할 것으로 판단된다. Pt/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 Pt/MoO<sub>3</sub> 촉매 등의 소성 조건, Pt precursor 상태, Pt crystallites 크기가 수소 spillover 현상에 영향을 끼치는 것으로 보고되었다[9,10].

Pt/WO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 촉매의 소성 시에 Pt 표면 위에 형성되는 WO<sub>3</sub> overlayer는 NO와 CO의 반응에서 반응 활성을 촉진하는 것으로 알려져 있다[11,12]. Fripiat은 MoO<sub>3</sub>를 소성후 에틸렌 수소화 반응에서 MoO<sub>3</sub>에서 Pt로의 수소 spillover 속도가 크게 증가하고 반응 활성이 증가하는 것을 보고하였다[10]. 또한 Rh/MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 Rh 표면에 형성되는 MoO<sub>3</sub> overlayer도 NO와 CO 간의 반응을 촉진시키는 효과를 나타내었으며, 이러한 소성

과정에 의하여 형성되는 overlayer는 반응 속도 결정 단계로 추측되는 spillover 속도를 증가시키는 것으로 발표되었다[13,14]. 이에 따라, 본 실험의 목적은 Pt/MoO<sub>3</sub> 소성 조건이 수소 spillover에 따른 Pt에서 MoO<sub>3</sub>로의 H<sub>2</sub> 이동과 MoO<sub>3</sub>에서 Pt로의 수소 이동 속도를 조사하는 데 있다. 이러한 수소 이동에 따른 반응 속도 및 반응 기구를 조사하기 위하여 등은 흡착 실험후 연속하여 탈착 속도를 측정하였다.

#### 2. 실험

##### 2-1. 촉매 제조 방법

이미 발표되어 있는 바와 같이 Aldrich사의 ammonium heptamolybdate를 전기로에서 500°C 하에 10시간 동안 소성하여 orthorhombic 구조의 MoO<sub>3</sub>를 제조하였다. 상기 촉매는 X선 회절법에 의하여 orthorhombic상인 것으로 나타났다[13]. Aldrich 사의 Pt precursor인 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.xH<sub>2</sub>O를 Pt/MoO<sub>3</sub>에 1 wt%의 구성비로 함침한 후 100°C 전기로에서 12시간 이상 건조시켰다. 제조된 시료는 Table 1에 나타난 바와 같이 소성 온도에 따라 1시간 동안 재소성한 후 등은 환원 실험에 사용하였다.

본 실험에서는 Pt/MoO<sub>3</sub>로 구성된 촉매계를 이용하여 50°C에서 수소 흡착 반응 후 연속하여 탈착 반응에 따른 수소 이동을

관찰하며, 이에 따른 수소 이동량 및 이동 속도를 조사하였다.

2-2. 반응 실험

등온환원실험은 Union Gas 사의 0.58% H<sub>2</sub>/99.42% N<sub>2</sub> 가스를 사용하여 40 sccm 조건에서 진행되었다. Pt/MoO<sub>3</sub> 를 30 mg 충전후 열분석기(TCD)를 사용하여 반응에 참가한 H<sub>2</sub> 의 양을 측정하였다. Pt/MoO<sub>3</sub> 를 수소 처리하지 않은 상태에서 반응기에 넣은 후 촉매의 흡착 실험과 연속적인 탈착 실험을 수행하였다.

Figure 1 은 N<sub>2</sub> gas 가 A 와 B 두 지점의 3-way 밸브를 통과하여 두 개의 흐름으로 나누어지는 것을 보여주었다. B 지점을 통과한 N<sub>2</sub> gas 는 반응기를 거쳐서 TCD sample 부위로 들어간다. 반응기 내부의 촉매에 흡착될 0.58% H<sub>2</sub>, 40 sccm 조건으로 B 지점에서 3-way 밸브를 통하여 장치에 유입되었다.

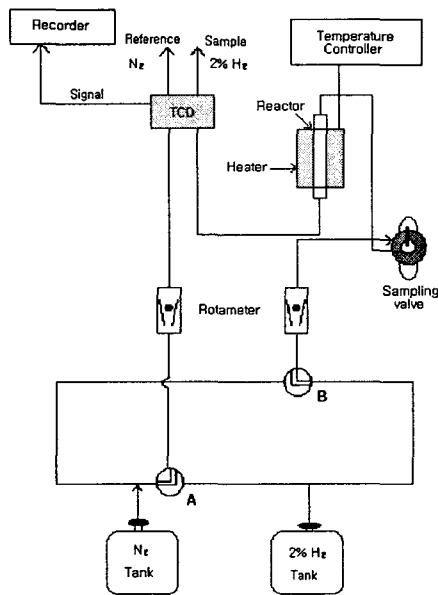


Figure 1. Schematic TPR apparatus

X-Ray Photoelectron Spectroscopy(XPS, Surface Science SSX-100)를 사용하여 Pt/MoO<sub>3</sub>표면의 성분을 분석하였다. 분석관 통과 에너지는 100eV, Flood gun 2eV 조건으로 설정되었다. 비소성 및 소성된 Pt/MoO<sub>3</sub>의 표면 성분을 50°C 환원 조건에서 15분 동안 전처리한 후 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

XPS로 측정된 비소성 Pt/MoO<sub>3</sub>와 200°C에서 소성한 Pt/MoO<sub>3</sub>의 Cl/Pt 상대비와, 50°C에서 15분 동안 환원후에 나타나는 Cl/Pt 상대비가 Figure 2에 나타나있다. XPS 결과로부터 비소성 Pt/MoO<sub>3</sub> 촉매의 Cl/Pt는 6에서 200°C 소성 후에는 Cl/Pt는 1.0으로 감소하였다. 이러한 Cl/Pt 비의 감소가 흡착 속도 증가의 원인인 것으로 알려져있다[13,14]. 이로부터 Figure 1에 나타난 200°C 소성 후의 흡착량 증가는 Cl/Pt 상대비의 감소에 기인하는 것으로 판단되었다[15,16].

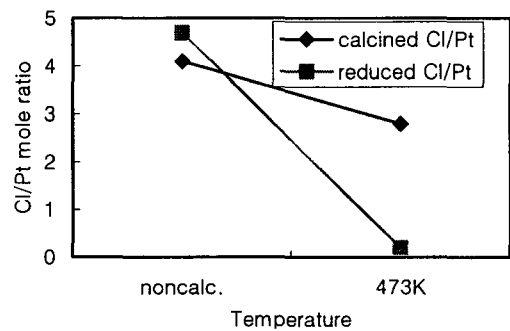


Figure 2. Effect of treatment temperature on Cl/Pt ratio of Pt/MoO<sub>3</sub>

Figure 3에 XPS로 측정된 비소성 Pt/MoO<sub>3</sub>와 200°C에서 소성한 Pt/MoO<sub>3</sub>의 50°C에서 15분 동안 환원된 Pt의 전하값이 나타나있다. 200°C에서 소성된 Pt/MoO<sub>3</sub>의 Pt<sup>0</sup>의 상대비가 증가하는 것을 관찰하였다. 이로부터, Figure 7에 나타난 Pt 결정에 함유된 Cl/Pt 상대비의 감소는 Pt와 MoO<sub>3</sub>간의 활성점에 존재하는 Cl/Pt의 감소로 나타나는 것을 관찰하였다

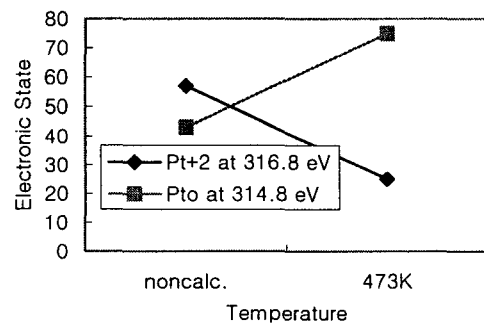


Figure 3. Effect of treatment temperature on XPS result for an electronic state of Pt

따라서, 또한 수소 이동 단계의 속도 결정 단계는 Pt와 MoO<sub>3</sub>간의 수소 이동으로 보고되는바, Pt와 MoO<sub>3</sub>간의 활성점에 존재하는 Cl의 존재가 수소 이동 속도를 결정하는 것으로 판단되었다 [15,16].

#### 4. 결론

1. 비소성 촉매보다 473K에서 소성한 Pt/MoO<sub>3</sub> 촉매의 흡착 속도와 흡착량은 증가하였다.
2. 탈착 속도는 소성 온도, 탈착 온도에 비례하는 것으로 나타났다.
3. Pt와 MoO<sub>3</sub>간의 수소 이동으로 보고되는바, Pt와 MoO<sub>3</sub>간의 활성점에 존재하는 Cl의 존재가 수소 이동 속도를 결정하는 것으로 판단되었다.

#### 5. 참고문헌

1. A. Lueking and R. T. Yang, *J. Catal.*, 211, 2, 565 (2002)
2. N. I. Najafabadi, G. Chattopadhyaya and K. J. Smith, *Appl. Catal.*, 235, 1, 47 (2002)
3. M. A. Ali, T. Kimura and Y. Suzuki, *Appl. Catal.*, 227, 1, 63 (2002)
4. R. Ueda, T. Kusakari, K. Tomishige and K. Fujimoto, *J. Catal.*, 194, 1, 14 (2000)
5. E. Baumgarten and L. Maschke, *Appl. Catal.*, 202, 14, 171(2000)
6. O. E. Lebedeva, W. A. Chiou and W. M. Sachtler, *J. Catal.*, 186, 2, 365 (1999)
7. F. Roessner, T. Braunschweig and U. Roland, *J. Mol. Catal.*, 127, 1, 61 (1997)
8. E. Bittner and B. Bockrath, *J. Catal.*, 170, 2, 325 (1997)
9. X. Lin, J. Francois, H. Lambert, and J. J. Fripiat, *Catal. Lett.*, 3, 169 (1989)
10. J. P. Marcq, G. Poncelet, and J. J. Fripiat, *J. Catal.*, 87, 339 (1984)
11. J. R. Regalbuto, C. W. Allen, and E. E. Wolf, *J. Catal.*, 108, 304 (1987)
12. J. R. Regalbuto, T. H. Fleisch, and E. E. Wolf, *J. Catal.*, 107, 114 (1987)
13. J. G. Kim, J. Z. Shyu, and J. R. Regalbuto, *J. Catal.*, 139, 153 (1993)
14. J. G. Kim and J. R. Regalbuto, *J. Catal.*, 139, 175 (1993)
15. 김진결, *공업화학*, 10, 8, 1109 (1999)
16. 김진결, *공업화학*, 11, 5, 541 (2000)