

## 고분산 담지 금속매 - I. 금의 첨가 효과 및 활성점 생성 -

안 호 근 · 히로오 니이야마\*

순천대학교 공과대학 화학공학과

\*동경공업대학 이공학국제교류센터

(1993년 9월 28일 접수, 1994년 1월 17일 채택)

### Highly Dispersed Supported Gold Catalysts - I. Effect of Gold Addition and Active Site Formation -

Ho-Geun Ahn and Hiroo Niiyama\*

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Sunchon Nat'l Univ., Sunchon 540-742, Korea

\*International Cooperation Center for Science and Technology,

Tokyo Institute of Technology, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152, Japan

(Received September 28, 1993, Accepted January 17, 1994)

**요 약 :** 몇 종류의 담지 금속매를 통상의 함침법과 공침법에 의하여 제조하였다. 금입자의 크기, 산소의 흡착량, CO와 NO의 흡착특성 그리고 산화환원 특성 등의 조사를 통하여, 금의 첨가효과와 활성점의 생성에 관해 연구하였다. 함침법에 의한 촉매의 금입자들은 30~100nm 정도로 크고 균일하지 않았으나, 공침법에 의한 촉매는 약 4nm인 초미립자의 상태로 매우 균일하게 분산되어 있었다. Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>촉매에 있어서, 불활성인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 금의 첨가로 N<sub>2</sub>O의 분해가 일어났으며, CO의 비가역흡착은 일어나지 않았으나, O<sub>2</sub>는 원자상으로 비가역흡착하였다. 산소의 흡착점은 활성점이 금입자 표면에 존재하는 원자 전부가 아니라 반구형인 금입자와 담체의 경계면 주위에 한정된 활성점이었다. 저온의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서는 CO의 가역흡착과 비가역흡착이 일어났지만, 소량의 금의 첨가에 의하여 어느 쪽의 흡착도 약해졌다. Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>촉매에서 CO에 대한 친화성은 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>에 비해 크게 감소하였다. 환원과정에서는 금의 첨가효과가 보이지 않고, 재산화과정에서 금의 첨가효과가 뚜렷하게 나타나, 첨가된 금은 환원상태의 코발트의 재산화를 촉진시켰다.

**Abstract:** Some supported gold catalysts were prepared by impregnation and coprecipitation methods. Effect of gold addition and active site formation were studied by investigating particle sizes of gold, amounts of oxygen adsorbed, adsorption properties of CO and NO, and reduction and oxidation properties, etc.. The gold particles of the catalyst by impregnation were irregular and very large as 30~100 nm, but those by coprecipitation were uniform and ultra-fine as about 4 nm. On Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, the addition of gold to inactive Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> caused the decomposition of N<sub>2</sub>O, and CO was not irreversibly adsorbed while O<sub>2</sub> was atomically and irreversibly adsorbed. The adsorption sites of oxygen were attributed to the active sites which were restricted to the circumference of hemispherical gold particle-support interface rather than all atoms on the surface of gold particle. Also, CO was reversibly and irreversibly adsorbed on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at low temperature, and the addition of gold weakened both reversible and irreversible adsorptions. The affinity for CO on Au/Co<sub>3</sub>

$O_4$  catalyst decreased conspicuously compared to  $Co_3O_4$ . The effect of gold addition did not appear in reduction step but did remarkably in reoxidation step; the added gold promoted the reoxidation of the reduced cobalt atoms.

## 1. 서 론

금은, VIII족의 Pt과 Pd이나 IB족의 Cu 또는 Ag과 같은 금속들에 비해, 불균일계 촉매로서 거의 응용되지 않고 있다. 이는 금은 완전히 채워진 5d 궤도( $4f^{14}5d^{10}5s^1$ )를 가지고 있어, 금의 불활성 특성과 화학종과의 약한 친화력 때문이다. 즉 수많은 촉매반응에 대해 금이 낮은 활성을 보이는 것은 부분적으로 채워진 5d 전자궤도가 없고, 그로 인해 분자의 화학흡착능력이 부족하기 때문이다.

일찍이 1925년에, 분말상태의 금은 에틸렌의 수소화에 활성을 보이는 것으로 알려진 이래[1], Au/ $Al_2O_3$  또는 Au/ $SiO_2$ 에서의 펜텐의 수소화[2-4]와 부타디엔의 수소화[2, 5], 시클로헥산의 탈수소[6], 그리고  $H_2$ 에 의한 NO의 환원[7, 8] 등에 관한 연구가 있으나, 사용된 촉매들은 통상의 함침법에 의한 것으로 금입자의 크기는 20~26.5nm 정도이며, 매우 낮은 활성때문에 촉매의 물질로서는 크게 주목받지 못했다.

그러나, 최근에 하루마[9-11] 등은  $Al_2O_3$ ,  $Co_3O_4$ , Ni나  $Fe_2O_3$ 과 같은 산화물 담체에 초미립자로서 존재하는 금은 CO 또는  $H_2$ 의 산화반응에 저온에서도 극히 높은 활성을 보이며, 금의 초미립자는 산화반응 속도를 촉진시킨다고 보고하였다. 그 후, 가능한 한 균일한 초미립자의 상태로 담지시키려는 연구가 계속되고 있다[12]. 또, Aida 등[13]은  $Co_3O_4$ 와 Au/ $Co_3O_4$ 상에서 NO의 분해 및 환원반응을 행한 결과,  $Co_3O_4$ 에 대한 금의 첨가로 인해 활성이 크게 증가되었음을 보고한 바 있다.

이러한 금촉매상에서의 산화반응에 대한 메카니즘에서는, 친화력이 부족한 금입자에 대한 반응물의 흡착여부 그리고 금 및 산화물 담체의 역할이 중요하게 되는데, 아직도 금의 역할, 메카니즘 및 활성점에 대하여는 명확한 규명이 이루어지지 않고 있다.

따라서, 본 논문에서는 산화반응에 높은 활성을 보이는 초미립자 금촉매에 대한 금입자의 크기, 산소의 흡착량, NO와 CO의 흡착 특성 그리고 산화환원 특성 등을 조사하여, 금의 역할과 활성점의 생성에 관해 보고하고자 한다.

## 2. 실 험

### 2. 1. 촉매의 제조

공침법에 의한 Au/ $Co_3O_4$ 와 Au/ $Al_2O_3$ 촉매는 하루마[9, 11]의 방법에 따라 제조하였다. 먼저, 소정량의  $HAuCl_4$ (Kanto Chem., EP grade)와  $Co(NO_3)_2$ 를 포함하는 수용액을, 양론비 1.2배의  $Na_2CO_3$ 를 가지는 수용액(약 343K)에 교반시키면서 천천히 적하하여 공침시켰다. 그대로 1시간 동안 방치한 후, 5~7배되는 증류수로 5회 세정하고, 여과시켜 물중탕에서 증발 건조시켰다.

그리고 Au/ $Al_2O_3$ 제조시에는 침전제로서  $Na_2CO_3$  대신에 양론비 1.5~2배의  $NH_3$ 수용액을 사용하여, 소정량의  $HAuCl_4$ 와  $Al(NO_3)_3$ 를 포함하는 수용액을 공침시켰다. 한편, 담지 금촉매의 담체만의 활성을 비교하기 위하여  $Co_3O_4$ 와  $Al_2O_3$ 를, 위의 방법으로 각각  $HAuCl_4$ 를 첨가하지 않고 제조하였다. 이상에서 얻은 금촉매 및 담체들은 각각 383K에서 약 24시간 동안 건조시킨 후, 공기 분위기의 473K에서 1시간 동안 가열처리하고, 673K에서 3시간 동안 소성시켰다.

위의 촉매들과 비교하기 위하여 통상적인 함침법에 의해 2.0wt% Au/ $Al_2O_3$ 와 0.5wt% Pt/ $Al_2O_3$ 를 제조하였다. 이때 각각 소정량의  $HAuCl_4$ 와  $H_2PtCl_6$ (Wako Chem., EP grade)수용액이 사용되었고, 담체로서의 알루미늄이나 일본촉매학회로부터 제공받은 일본참조촉매(Japanese Reference Catalyst)의 JRC-ALO-4( $\gamma-Al_2O_3$ , 177m<sup>2</sup>/g, 60/80mesh)가 사용되었다. 그리고 Au/ $Al_2O_3$ 는 공침법의 촉매와 같은 조건에서 소성하였고, Pt/ $Al_2O_3$ 는 723K에서 1시간 동안 소성하였다.

그리고 실험에 사용하기 전에 위의 금촉매 및 담체들은 He(30cm<sup>3</sup>/min)으로 773K에서 1시간 동안, Pt/ $Al_2O_3$ 는  $H_2$ (30cm<sup>3</sup>/min)로 573K에서 3시간 동안 처리하였다. 이상에서 함침법과 공침법에 의해 제조된 촉매들은 각각 IM(Impregnation)과 CP(Coprecipitation)를 붙여 구별하였다.

### 2. 2. 투과전자현미경(TEM)에 의한 관찰

담지 금촉매의 미세구조 및 입자크기의 분석에는

200kV의 Transmission Electron Microscope(JEM-200CX, JEOL Co., Japan)를 사용하였다.

### 2.3. 산소의 흡착량

담지 금속매에 대한 산소의 흡착량은 펄스에 의한  $N_2O$ -CO적정법[14, 15]과  $CO-O_2$ 적정법으로 측정하였다.

$N_2O$ 는 673K의 금속매상에서  $N_2O \rightarrow Au-O_s + N_2$ 와 같이 분해되어, 원자상 산소가 촉매에 흡착한다. 포화에 달하면  $N_2$ 와  $O_2$ 가 양론비( $N_2/O_2=2/1$ )로 생성된다. 흡착되지 않은  $O_2$ 와  $N_2$ 를 기체크로마토그래피(GC-8A, Shimadzu Co., TCD)를 사용한 Porapak Q와 MS-5A상에서 정량적으로 분석하여 산소흡착량을 구하였다.  $N_2O$ 의 분해적정을 행한 후, 그 상태에서 CO펄스를 도입하여,  $CO + Au-O_s \rightarrow CO_2$ 와 같이 생성되는  $CO_2$ 의 양으로부터 산소 흡착량을 재확인하였다. 이와 같이 측정된 산소의 양은 금입자의 크기를 추정하는데 사용하였다.

$CO-O_2$ 적정법에서는 산소원으로써  $N_2O$  대신에  $O_2$ 를 사용하여,  $N_2O$ -CO 적정법과 유사하게 행하였다. 673K의 촉매상에 CO와  $O_2$ 를 각각 수회씩 교대로 도입하여 생성된  $CO_2$ 를 정량적으로 분석함으로써 산소 흡착량을 추정하였다. 금속매와의 비교를 위하여 Pt/ $Al_2O_3$ (IM)에 대하여도 동일한 실험을 수행하였다.

### 2.4. NO와 CO의 승온탈착실험

TPD(Temperature Programmed Desorption) 실험에는 펄스형 반응기를 사용하였다. 운반기체로는 He ( $30cm^3/min$ )를 사용하고, MnOx/ $SiO_2$ 컬럼에서 산소를 제거한 후 반응기에 도입하였다. NO(9.45vol% in He)나 CO(90vol% in Ar)는 실온에서 6방콕크를 사용하여 펄스로 도입하였으며, 촉매에 흡착하지 않은 기체는 열전도도 검출기(TCD)로 분석하였다. 촉매에 흡착된 기체의 탈착피크는 673K까지 5K/min으로 승온시키면서 TCD로 관찰하였다. 저온에서의 흡착에는 Dry ice/methanol(197K)을 사용하였으며, 승온은 냉매의 제거에 의하여 자연승온시킴으로써 행하였다. CO의 TPD 경우에는 TCD를 하나 더 사용하였는데, 최초의 TCD통과 후에 KOH트랩을 설치하여  $CO_2$ 를 제거함으로써 CO와  $CO_2$  각각의 탈착피크를 얻을 수 있었다. NO의 TPD 경우에는 탈착가스를 Gas-tight syringe로 취하여, 기체크로마토그

래피로 분석하였다.

### 2.5. 승온환원-재산화 실험

$Co_3O_4$ (CP) 및 Au/ $Co_3O_4$ (CP)의 산화-환원 특성을 알아 보기 위하여 승온환원(TPR : Temperature Programmed Reduction) 및 승온재산화(TPO : Temperature Programmed re-Oxidation) 실험을 행하였다. 열중량 분석장치(TGA-50, Shimadzu Co., Japan)를 이용하고, 반응로 중의 분위기가스는 CO,  $O_2$ 나 NO 등으로 절환할 수 있게 하였다. MnOx/ $SiO_2$ 컬럼을 이용하여, 외부로부터의 산소유입은 1ppm 이하로 하였다.

먼저, 촉매 10mg을 반응로 내에 충전하여 873K에서 1시간 동안 헬륨으로 전처리하였다. 실온으로 냉각하여 CO(12vol% in He,  $15cm^3/min$ ) 분위기에서 10K/min으로 승온하여 중량변화를 기록하였다. TPO의 경우에는 환원 분위기 가스(CO) 중에서 실온으로 냉각하고  $O_2$ (2 vol% in He,  $15cm^3/min$ ) 또는 NO(0.7 vol% in He,  $15cm^3/min$ )로 절환한 후, 10K/min으로 승온시키면서 중량 변화를 기록하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 금입자의 크기

제조된 담지 금속매들의 금입자의 크기를 알아 보기 위해 투과형 전자현미경(TEM)을 이용하여 조사하였다. Fig. 1은 함침법에 의한 2.0wt% Au/ $Al_2O_3$ (IM)와 공침법에 의한 5.0wt% Au/ $Al_2O_3$ (CP) 및 16.9wt% Au/ $Al_2O_3$ (CP) 촉매에 대한 TEM사진을 나타낸 것이다. 검은 삼각형(a) 또는 점(b, c) 모양을 나타내는 것이 금입자에 해당된다. 고분해능의 TEM을 사용한 하루다 등[16]의 결과에 의하면 담체상의 금입자는 반구형을 나타낸다고 하였으나, 본 실험에서는 확인할 수 없었다.

또, 공침법에 의한 Au/ $Al_2O_3$ (CP)촉매들의 TEM 사진으로부터 약 200개의 입자경을 측정하여 각각의 입자경 분포를 얻었다. 금입자들은 담지량에 거의 무관하게 Fig. 2와 같은 경향을 보임을 알 수 있었다.

이러한 사실로부터 함침법 촉매의 금입자들은 30~100nm로 클 뿐만 아니라 균일하지 않았으나, 공침법의 경우에는 담지량에 관계없이 초미립자의 상태로 즉 약 4nm 정도의 크기로 매우 균일하게 분산되어 있음을 알 수 있었다.

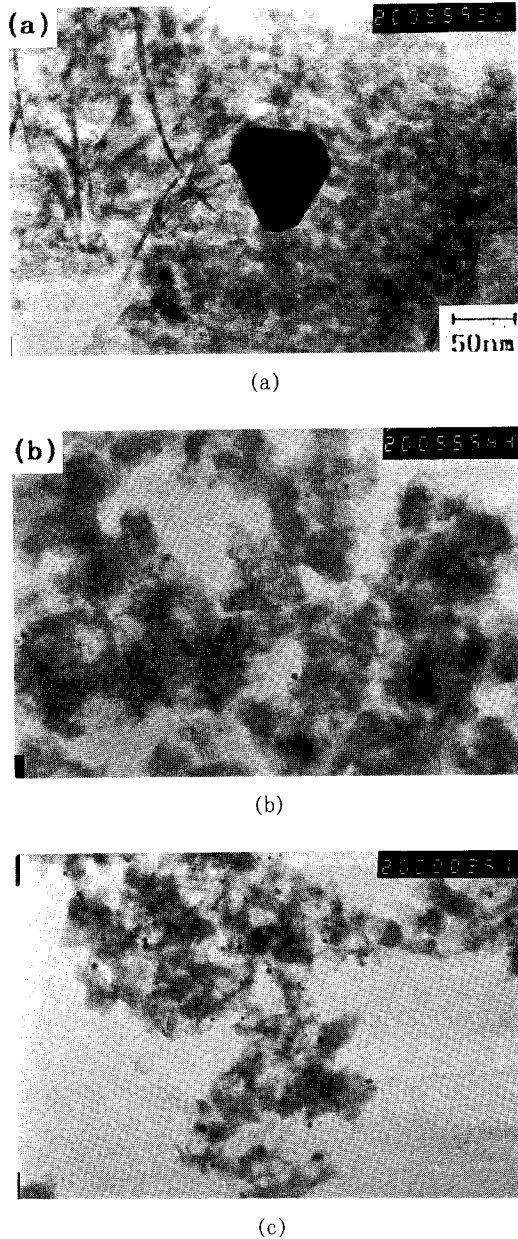


Fig. 1. Transmission electron micrographs(TEM) of 2.0wt% Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(IM), 5.0wt% Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(CP) and 16.9wt% Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(CP) catalysts. Magnification : ×200,000  
 (a) 2.0wt% Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(IM)  
 (b) 5.0wt% Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(CP)  
 (c) 16.9wt% Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(CP)

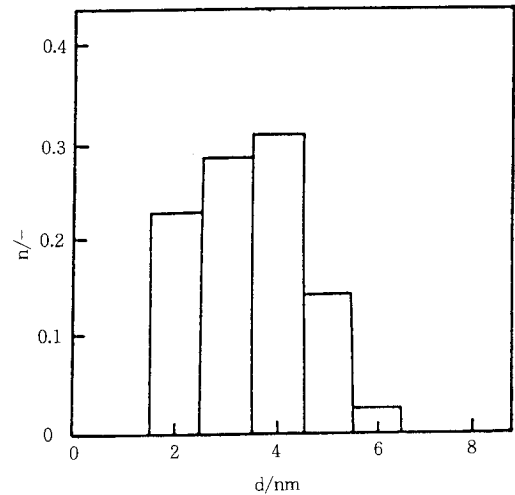


Fig. 2. Particle size distribution obtained from TEM photographs of 16.9wt% Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(CP) catalyst.

### 3. 2. 산소 흡착량

하루마 등[9-11]은 초미립자의 상태로 존재하는 금은 약 197K에서의 H<sub>2</sub> 또는 CO의 산화반응에 매우 유효하다고 보고하였으나, 산소의 흡착점 즉 활성점에 대하여는 거의 거론되지 않고 있다. 그래서 산소에 대한 친화력이 적은 금입자들의 산소흡착량으로부터 활성점에 관한 정보를 얻는 것은 매우 중요하다.

실온에서 Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(IM,CP)에 대한 O<sub>2</sub>의 흡착은 전혀 감지할 수 없었다. 따라서 보다 정확한 산소흡착량을 얻기 위하여, 원자상의 산소를 공급할 수 있으며, 천이금속에 대한 활성점의 측정에 이용되는 N<sub>2</sub>O의 분해에 의한 방법[14, 15]에 의존하였다. N<sub>2</sub>O를 산소원으로 하여, 673K에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(CP)와 16.9wt% Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(CP)에 대한 산소흡착량을 조사한 결과, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(CP)는 N<sub>2</sub>O의 분해가 전혀 일어나지 않는 반면, 16.9wt% Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(CP)에서는 분해반응이 일어남과 동시에 처음 몇 번의 펄스에서는 전혀 O<sub>2</sub>가 검출되지 않았으나, 펄스가 계속됨에 따라 산소의 양이 증가하여 O<sub>2</sub>에 대한 N<sub>2</sub>의 비가 2에 도달하였다. 이렇게 해서 얻어진 비가역 산소흡착량은 Table 1에 나타낸 바와 같이 45.8μmol/g-Au이었고, 673K에서 CO펄스에 의한 CO<sub>2</sub>의 생성량으로부터 재확인된 흡착량은 48.8μmol/g-Au이었다. 이 두 값은 잘 일치

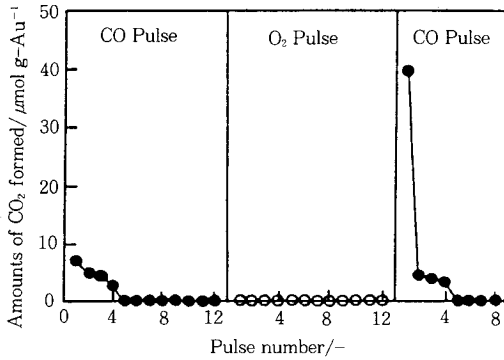


Fig. 3. Amounts of CO<sub>2</sub> formed from 16.9wt% Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(CP) catalyst by CO or O<sub>2</sub> pulses at 673K.

Table 1. Amounts of Oxygen Adsorbed on 16.9wt% Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(CP) Catalyst

Measuring method	Amount of oxygen adsorbed/ $\mu\text{mol g-Au}^{-1}$
N <sub>2</sub> O titration*	45.8
CO back titration*	48.8
CO-O <sub>2</sub> titration*	45.3
.....	
Estimation from TEM data**	
Moles of surface Au atoms	1420
Moles of interface Au atoms	220

\* At 670K, \*\* Fig. 2(Averaged particle size : 3.6 nm)

하였다. 이러한 결과로부터 불활성인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 금을 담지함으로써 N<sub>2</sub>O의 분해활성이 나타났으며, 산소가 분명히 원자상으로 비가역흡착을 하고, CO에 의해 쉽게 탈착됨을 알 수 있었다.

한편, N<sub>2</sub>O 대신에 O<sub>2</sub>를 산소원으로 하여, 분자상 산소에 의한 흡착산소가 N<sub>2</sub>O에 의한 흡착산소와 같은 성질을 보이는지 그리고 CO의 흡착성질에 대해 조사하였다. 실온에서 Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(IM, CP)에 대한 O<sub>2</sub>의 흡착은 전혀 감지할 수 없었다. 촉매상에 CO와 O<sub>2</sub>의 펄스(He : 35cm<sup>3</sup>/min)를 교대로 수회씩 주입하여 생성된 CO<sub>2</sub>를 정량하였다.

Fig. 3은 16.9wt% Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>촉매에 대한 결과이다. 촉매를 673K, He 중에서 전처리한 후, 673K에서 CO펄스를 도입하면 약간의 CO<sub>2</sub>가 생성되었다. 이는 전처리 중 탈착되지 않은 산소와 CO가 반응하여 생

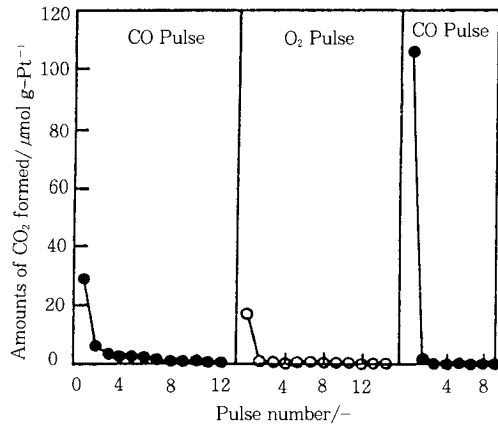


Fig. 4. Amounts of CO<sub>2</sub> formed from 1.0wt% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(IM) catalyst by CO or O<sub>2</sub> pulses at 673K.

성된 것으로 생각된다. 수회의 CO 펄스를 도입한 후, O<sub>2</sub>펄스를 수회 도입하여도 CO<sub>2</sub>는 전혀 생성되지 않았으며, 다시 CO펄스를 도입하면 CO<sub>2</sub>가 생성되었다.

이 결과로부터, 먼저 Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상에는 CO의 비가역흡착은 일어나지 않으며, O<sub>2</sub>는 비가역흡착을 일으킴을 분명히 알 수 있었다. 그리고 후자의 CO펄스에 의해 생성된 CO<sub>2</sub>의 양, 즉 산소흡착량은 Table 1에 나타낸 바와 같이, 45.3 $\mu\text{mol/g-Au}$ 으로 계산되어 N<sub>2</sub>O-CO적정법에서 구한 원자상 산소흡착량과 잘 일치하였다. 그래서 673K에서 흡착한 산소는 원자상으로 해리한 것으로, 산소의 흡착은 산소의 해리가 중요한 과정인 것으로 생각되었다.

한편, 1.0wt% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(IM)촉매에 대하여도 같은 실험을 행하여, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(CP)촉매와는 달리, CO 펄스 후의 O<sub>2</sub> 펄스에서도 CO<sub>2</sub>가 생성하는 현상이 나타났다. 이는 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상에는 CO도 O<sub>2</sub>와 같이 비가역흡착한다는 것을 의미한다.

Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(CP)에 대한 CO의 흡착량은 감지할 수 없었는데, CO가 비가역흡착하지 않는다는 사실은 FT-IR에 의한 조사에서도 확인할 수 있었다. 이상의 결과로부터 금입자는, 백금과 같이 CO와 산소를 활성화하는 것이 아니라 산소의 활성화에만 관여함을 알 수 있었다.

### 3. 3. 활성점

실험온도(실온-833K)에서 담체인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(IM, CP)

만에는 산소흡착이 일어나지 않아, 담체상의 금입자들은 분명히 산소에 대한 친화력을 가지고 있음을 알았다. 그런데, 원래 벌크의 금은 산소의 해리능을 가지지 않으므로 산소는 금입자의 어떤 위치에 흡착하는지 의문스럽다.

이상에서 금의 존재에 의해 산소의 해리가 일어나고, 그 원자상의 산소가 금입자상에 흡착하는 것을 알았다. 벌크의 금을 초미립자로 담지하면 산소해리능을 보이는 이유는 명확히 할 수 없지만, EXAFS에 의한 관찰로부터 초미립자상의 금표면에는 상당한 스트레인이 생기고, 평균배위수가 감소한다고 보고[17]되어 있어, 그러한 요인으로 산소의 해리능을 가지는 활성점이 생성될 가능성은 충분하다.

담지 금촉매의 활성점의 위치에 대해 좀 더 알아보기 위하여, 담체상의 금입자는 평평한 면에 반구형으로 존재하며[11], 담지된 모든 금원자가 표면에 입자로서 존재한다고 가정하고, Fig. 2의 입자경 분포를 근거로 해서 표면에 노출된 금원자의 몰수,  $G_s$  [mol/g-Au]를 다음 식에 의해 결정하였다.

$$G_s = \frac{6a_M \sum d_i^2}{N_A d_p \sum d_i^3}$$

여기서,  $a_M$ 는 표면의 Au 원자 농도( $1.15 \times 10^{15}$  atoms/cm<sup>2</sup>),  $d_p$ 는 Au의 벌크밀도(19.32g-Au/cm<sup>3</sup>),  $d_i$ 는 TEM사진으로부터 얻은 Au입자의 직경(nm)이고,  $N_A$ 는 아보가드로 수이다.

계산하여 얻은 값, 즉 입자의 표면에 존재하는 금의 원자수는  $1420 \mu\text{mol/g-Au}$ (Table 1)이었다. 이는  $\text{N}_2\text{O-CO}$ 적정법과  $\text{CO-O}_2$ 적정법에 의해 얻은 산소의 흡착량들(Table 1)보다 약 30배 큰 값이다. 이 사실은 산소는 표면의 모든 금원자에 흡착하는 것이 아니라 표면의 어떤 특정한 자리에 흡착함을 의미한다.

하루따 등[18]은 XPS와 EXAFS를 이용한 Au/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 촉매의 연구에서, 금의 초미립자는 전자 부족상태( $\text{Au}^{\delta+}$ )이며 Fe원자에 결합된 Au원자의 존재 가능성을 보고하였다. 그래서 전자 부족상태로 될 가능성이 높은 금입자와 담체의 경계면상의 금원자들을 특정한 자리로 기대할 수 있었다.

위에서와 같이 금-담체 경계면 주위의 금원자의 몰수,  $G_i$ (mol/g-Au)를 다음의 식에 따라 계산하였다.

$$G_i = \frac{12 \sum d_i}{N_A d_p \sum d_i^3}$$

여기서,  $d_c$ 는 Au원자의 직경( $2.88 \times 10^{-8}$ cm/atom)이다. 얻어진 값은  $220 \mu\text{mol/g-Au}$ 이었다. 이는  $\text{N}_2\text{O-CO}$ 적정법과  $\text{CO-O}_2$ 적정법에 의해 얻은 산소의 흡착량들(Table 1)보다 약 5배 정도 큰 값이지만, 실험적 오차와 여러 가정들을 고려하면 실험적 산소흡착량에 근사함을 알 수 있다.

그래서 산소의 흡착점 즉 활성점은 금입자 표면에 존재하는 원자 전부가 아니라 금-담체 경계면 주위의 금원자상에 위치한다고 추론할 수 있었다.

### 3.4. NO와 CO의 흡착 특성

산소의 해리능이 없는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 첨가된 금은  $\text{N}_2\text{O}$ 의 분해능을 생성시켰으며, CO는 흡착하지 않았으나 산소는 고온에서 해리흡착하였다. 그 산소가 산화반응에 있어서 활성종으로 작용할 수 있을 것이다. 이러한 활성점의 존재는 담체 자신이 산소의 해리능을 가진 Au/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ 의 경우도 충분히 생각될 수 있다.

Fig. 5에는  $\text{Co}_3\text{O}_4$ (CP)와 11.4wt% Au/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ (CP) 촉매에 대한 CO의 TPD스펙트럼을 나타내었다. 어느 촉매에서도 저온쪽에서 CO와 고온쪽에서 산화된  $\text{CO}_2$ 의 탈착피크가 얻어졌다. Au/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ (CP)촉매의 TPD스펙트럼에  $\text{Co}_3\text{O}_4$ (CP)의 성질이 크게 반영되어

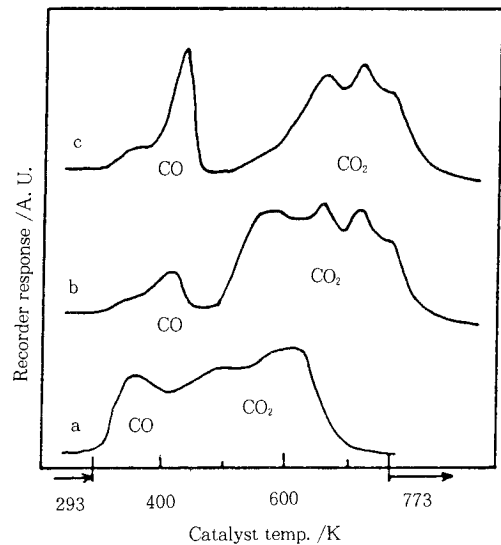


Fig. 5. TPD spectra of CO adsorbed on  $\text{Co}_3\text{O}_4$ (CP) and Au/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ (CP) catalyst.

- a.  $\text{Co}_3\text{O}_4$ (CP) b. Au/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ (CP), 1st run  
c. Au/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ (CP), 2nd run

있어 금의 역할을 명확히 구별하기 어려웠으나, Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(CP)촉매상에서의 CO<sub>2</sub>의 탈착은 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(CP)에서 보다 고온쪽에서 일어나고 피크의 모양도 달라, 담지된 금이 CO의 탈착과정에 영향을 미침을 알 수 있다.

Fig. 6에는 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(CP)와 11.4wt% Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(CP) 촉매에 대한 NO의 TPD스펙트럼을 나타내었다. 스펙트럼의 모양은 금의 첨가 유무에 관계없이 거의 같고, 주로 420K(NO, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>), 570K(NO, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>), 700K(NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) 부근에서 3개의 피크가 얻어졌다. NO의 TPD의 결과에서는 담체인 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 자신이 산소의 해리능을 가지므로 Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(CP)촉매는 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 성격을 강하게 반영하고 있어 금의 첨가효과가 분명히 구별되지 않았으나, 고온에서 O<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>로 분해됨을 알 수 있었다. 이 결과는 3.5의 승온환원-재산화 실험의 결과와 함께 다시 의론된다.

Fig. 7은 197K의 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(CP)와 Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(CP)에 CO(90vol% in Ar)를 펄스로 도입하여 흡착시킨 후, 냉매를 제거함으로써 얻은 스펙트럼을 나타낸 것이다. 왼쪽의 피크(Ar+CO)는 최종의 펄스의 크로마

토그램이고, 우측의 피크는 자연승온에 의한 CO의 탈착피크이다. 크로마토그램에서는 금의 유무에 따른 차이는 없지만, CO의 탈착량은 Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(CP)에서는 적어 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(CP)의 약 5분의 1이었다. 또, 11.4 wt% Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(CP)의 비표면적(104m<sup>2</sup>/gr)이 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(CP)(54m<sup>2</sup>/gr)의 약 2배임을 고려하면, Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(CP)의 CO에 대한 친화성은 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(CP)의 약 10분의 1이라는 것을 의미한다.

Fig. 8에는 Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(CP)에 대한 197K에서의 CO의 TPD 결과를 나타내었다. 좌측의 그림은 CO(90 vol% in Ar)펄스의 크로마토그램이고, 우측은 CO의 탈착피크이다. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>계의 촉매와는 달리 거의 모든 경우, Ar과 CO가 분리된 크로마토그램이 얻어졌다. 크로마토그램에 있어서의 CO의 분리는 197K에서의 CO의 가역흡착의 정도를, 그리고 TPD 스펙트럼은 CO의 비가역흡착의 정도를 나타낸다고 생각할 수 있다.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(a)에서는 자체만으로도 CO의 가역흡착과 비가역흡착이 일어나지만, 소량의 금의 첨가(c, d)에 의하여 어느쪽의 흡착도 약하게 되는 경향을 보였다. 보다 금의 담지량이 증가된 16.9wt% Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(d)에서는 CO의 분리는 일어나지 않고, CO의 탈착량도 적어 CO의 가역 및 비가역흡착 모두 크게 약해졌음을 알 수 있다. 이러한 경향은 앞의 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>담체의 경

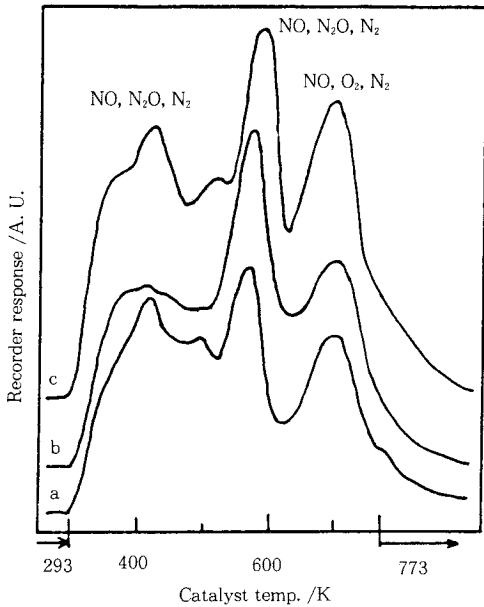


Fig. 6. TPD spectra of No adsorbed on Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(CP) and Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(CP) catalyst.  
a. Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(CP), 2nd run  
b. Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(CP), 1st run  
c. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(CP)

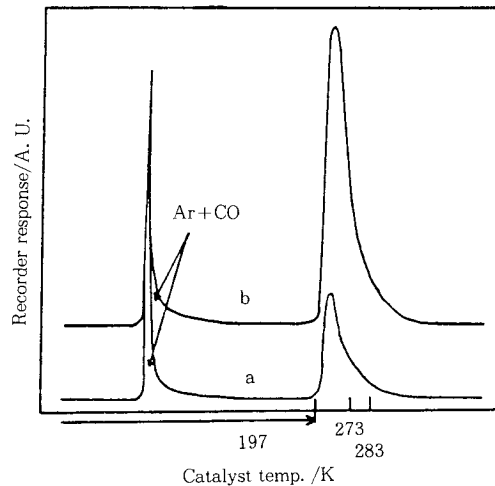


Fig. 7. TPD spectra of CO for Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(CP) and Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(CP) catalyst.  
CO : Adsorbed at 197K  
a. 11.4wt% Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(CP) b. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

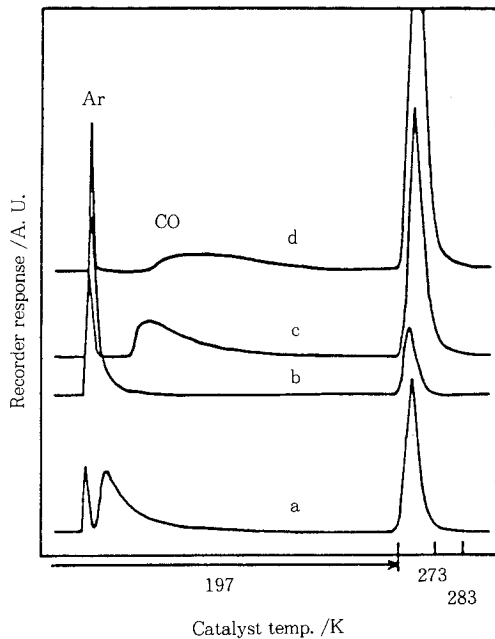


Fig. 8. Chromatogram and TPD spectra of CO for  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{CP})$  catalysts.

CO : Adsorbed at 197K

- a.  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{CP})$     b. 16.9wt%  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{CP})$   
 c. 2.0wt%  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{IM})$   
 d. 2.0wt%  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{CP})$

우와 같다.

### 3.5. 산화-환원 특성

$\text{Co}_3\text{O}_4(\text{CP})$ 와  $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4(\text{CP})$  촉매에 대한 CO와 NO의 TPD 실험의 결과 금의 첨가효과는  $\text{Co}_3\text{O}_4$  자신이 산소의 해리능을 가지고 있어 뚜렷하게 나타나지 않았다. 그래서 산소해리능을 가진 담체상에서의 금의 첨가효과를 분명히 하기 위해서 승온환원(TPR) 및 승온재산화(TPO) 실험을 행하였다. 이는 환원제 기류 중에서 촉매를 실온으로부터 승온하면 어느 온도에서 환원이 일어나며, 또 그 환원된 촉매를 산화제 기류 중에서 실온으로부터 승온하면 재산화가 일어난다는 것이다.

CO 분위기에서 승온하면서 얻은 전형적인 열중량 변화의 곡선을 보면, 먼저 500K 부근에서 중량의 감소가 시작되고, 580~630K에서 일정하게 되었다. 이것이 CoO 상태이다. 더욱 승온하면, 630K 부근에서부터 다시 중량의 감소가 일어나고, 700K 부근에

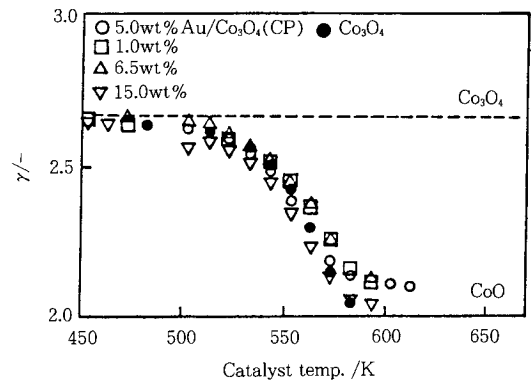


Fig. 9. Reduction of  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{CP})$  and  $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4(\text{CP})$  catalyst in the stream of CO.

Temperature rising rate : 10K/min

Feed : 12vol% CO in He

Total flow rate :  $15\text{cm}^3/\text{min}$

서 금속의 Co 상태로 된다. 여기서 공급가스에 산소를 동반시키면, 중량은 증가하였다. 이때 금을 담지한 경우에는 원래의  $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 의 중량으로 빨리 되돌아왔지만, 금이 담지되지 않은 경우에는 늦었다.

이상의 사실만으로도  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 의 재산화에 대한 금의 효과는 분명하지만, 실제의 반응에서는 금속의 Co 상태까지 환원되지 않으므로,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 와 CoO 사이에서 보다 정밀하게 환원-재산화에 대하여 조사하였다.

Fig. 9는 CO에 의한 승온환원의 결과를 나타낸 것이다. 종축은 중량의 변화로부터 계산한 Co의 평균 원자가( $\gamma$ )를 나타낸 것이다( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; 8/3가,  $\text{CoO}$ ; 2가). 금의 첨가유무에 관계없이 500K 부근에서부터 환원이 시작되고, 600K 부근에서  $\text{CoO}$ 의 상태로 되었다. 승온환원에서는 역시 금의 첨가효과가 보이지 않았다. CO 대신에  $\text{H}_2$ 를 환원제로 한 경우에도 유사한 경향을 보였다.

Fig. 10에는 CoO 상태까지 환원한 촉매를  $\text{O}_2$  분위기 중에서 승온재산화한 결과를 나타내었다. 승온산화에서는 금의 첨가효과가 분명하게 보였다. 금을 첨가하지 않은 경우에는 450K 부근에서부터 재산화가 시작되고, 650K 부근에서  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 의 상태로 되었다. 공침법에 의한 금촉매의 경우, 재산화가 시작되는 온도는 거의 변함없으나 재산화가 훨씬 빨라 550K 부근에서  $\text{Co}_3\text{O}_4$  상태로 되었다. 그리고 함침법에 의한 촉매는 공침법의 것에 비해 그 효과는 적어,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  까지 산화되는 온도는 약 580K이었다. 이는 금을 담



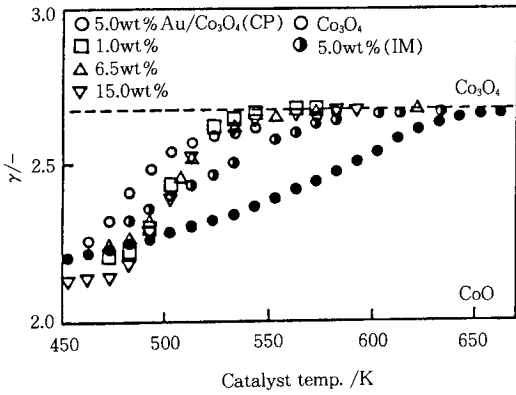


Fig. 10. Reoxidation of the reduced  $\text{Co}_3\text{O}_4$ (CP) and  $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$ (CP) in the stream of  $\text{O}_2$ .  
 Temperature rising rate : 10K/min  
 Feed : 2 vol%  $\text{O}_2$  in He  
 Total flow rate :  $15\text{cm}^3/\text{min}$

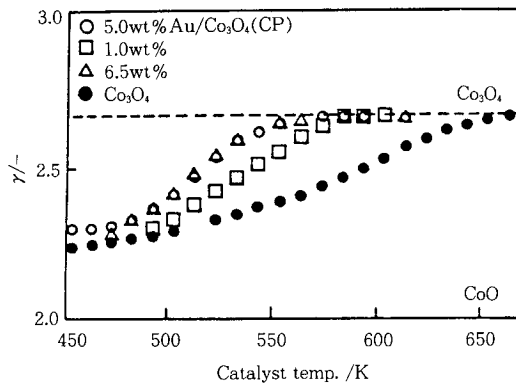


Fig. 11. Reoxidation of the reduced  $\text{Co}_3\text{O}_4$ (CP) and  $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$ (CP) in the stream of  $\text{NO}$ .  
 Temperature rising rate : 10K/min  
 Feed : 0.7vol%  $\text{NO}$  in He  
 Total flow rate :  $15\text{cm}^3/\text{min}$

체인  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 에 담지한 것만으로 금이 담체의 산화에 크게 관계되며, 초미립자 상태의 금이 훨씬 효과적임을 의미한다. 그리고, NO의 TPD에서 금의 첨가효과가 뚜렷하게 나타나지 않은 것은 금이 주로  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 의 재산화과정에 영향을 미치지 때문이며, 그 효과가  $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 촉매에 의한 NO의 분해활성의 증가[13]로 나타난 것으로 생각되었다.

또, 산화제로서 NO를 사용한 승온재산화의 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 재산화가 일어나는 온도영역

은 산소를 사용한 경우와 거의 같고, 금의 첨가효과도 충분히 보였다.

이러한 결과는 승온산화환원에 한 번 사용한 촉매들을 다시 사용한 경우에도 좋은 재현성을 보였다. 이는 산화환원에 동반되는 결정상태의 변화가 산화환원의 속도에 큰 영향을 주지 않음을 시사한다. 또, 환원과정에서는 금의 첨가효과가 보이지 않고, 재산화과정에서 금의 첨가효과가 나타난 것은, 산소가 금으로부터  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 로 스필오버한다는 가능성을 시사함과 동시에 금이 산소 음이온의 벌크 내 확산에 영향을 주지 않으며,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 로부터 금입자로 역스필오버 현상은 일어나지 않는다고도 생각할 수 있다. 이러한 금의 첨가효과는,  $\text{Au}/\text{MgO}$ 상에서의 산소동위체 교환에 있어서 금의 존재에 의해 MgO의 격자산소가 기상산소와 교환한다는 Schwank 등[19]의 연구에서도 볼 수 있다.

따라서 본 연구에서 사용한 여러 금촉매들, 산소의 해리와 흡착 NO의  $\text{O}_2$ 와  $\text{N}_2$ 로의 탈착이 가능한 고온(약 673K)에서 NO의 환원반응이나 산화반응에 응용하면 현저하게 활성이 증가할 것으로 기대된다.

#### 4. 결 론

담지 금촉매를 통상의 함침법과 공침법에 의하여 제조하였다. 금입자의 크기, 산소의 흡착량, NO와 CO의 흡착특성 그리고 산화환원 특성 등의 실험을 통하여 금의 첨가효과와 활성점의 생성에 관해 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 공침법에 의한 담지 금촉매는 함침법에 의한 촉매와는 달리 약 4nm인 초미립자의 상태로 매우 균일하게 분산되어 있었다.
2.  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매에 있어서, CO의 비가역흡착은 일어나지 않았으나  $\text{O}_2$ 는 원자상으로 비가역흡착하였다.  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 나  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 금의 첨가는 CO에 대한 친화성을 크게 감소시켰다.
3. 담지 금촉매의 활성점은 금입자 표면에 존재하는 원자 전부가 아니라 금입자와 담체의 경계면 주위의 금원자들인 것으로 추정되었다.
4.  $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 촉매에서 첨가된 금은 환원과정보다는 재산화과정을 촉진시켰다.

#### 참고문헌

1. O. Schmidt, *Z. Phys. Chem.*, **118**, 193(1925).

2. G. C. Bond, P. A. Sermon, G. Webb, D. A. Buchanan, and P. B. Wells, *J. C. S. Chem. Commun.*, **1973**, 444.
3. G. C. Bond and P. A. Sermon, *Gold Bulletin*, **6**, 102(1973).
4. P. A. Sermon, G. C. Bond, and P. B. Wells, *J. C. S. Farad. Trans. I*, **71**, 385(1975).
5. D. A. Buchanan and G. Webb, *J. C. S. Farad. Trans. I*, **71**, 134(1975).
6. R. P. Chambers and M. Boudart, *J. Catal.*, **5**, 527(1966).
7. J. Schwank, *Gold Bulletin*, **16**, 103(1983).
8. S. Galvagno and G. Parravano, *J. Catal.*, **55**, 178(1978).
9. M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, and N. Yamada, *Chem. Lett.*, **1987**, 405.
10. M. Haruta, T. Kobayashi, S. Iijima, and F. Delannay, Proc. 9th ICC, 1206(1988).
11. M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, and S. Iijima, *J. Catal.*, **115**, 301(1989).
12. T. Fukushima, T. Kikuta, K. Shindo, and Y. Hattori, *Catal. Sci. & Technol.*(Proc. TOCAT 1), Ed. by S. Yoshida, N. Takezawa, and T. Ono, Kodansha, **1**, 483(1991).
13. T. Aida, H. G. Ahn, and H. Niiyama, *Catal. Sci. & Technol.*(Proc. TOCAT 1), Ed. by S. Yoshida, N. Takezawa, and T. Ono, Kodansha, **1**, 495(1991).
14. B. Denise, R. P. A. Sneed, B. Beguin, and D. Cherifi, *Appl. Catal.*, **30**, 353(1987).
15. E. Giamello, B. Fubin, P. Lauro, and A. Bossi, *J. Catal.*, **87**, 443(1984).
16. 春田 正毅, *化學と工業*, **40**, 306(1987).
17. C. Solliard and M. Flueli, *Surf Sci.*, **156**, 487 (1985).
18. M. Haruta, H. Kageyama, N. Kamiyo, T. Kobayashi, and F. Delannay, US-Japan Catal. Seminar, Philadelphia, 5 July(1988).
19. J. Schwank, S. Galvagno, and G. Parravano, *J. Catal.*, **63**, 415(1980).