

MoO₃ Morphology 변화가 수소 Spillover에 미치는 영향

김진걸[†]

순천향대학교 공과대학 화학공학부
(1999년 2월 1일 접수, 1999년 11월 22일 채택)

Effect of MoO₃ Morphological Change over Hydrogen Spillover Kinetics

Jin Gul Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Soonchunhyang University, Asan 337-745, Korea
(Received February 1, 1999; accepted November 22, 1999)

요약: 함침법에 의하여 제조된 Pt/MoO₃와 Pt/MoO₃/SiO₂ 및 Pt^o와 MoO₃를 기계적으로 혼합한 촉매를 사용한 50 °C 등은 환원 실험에서 소성 온도가 증가할수록, H₂ spillover에 의하여 Pt로부터 MoO₃로 이동하여 저장되는 H₂가 증가하는 것을 측정하였다. 연속적으로 실행한 CO chemisorption에 의하여 H₂ spillover에 참가하는 H₂에 노출된 Pt 표면적이 감소하는 것을 알 수 있었다. 또한, TEM 결과로부터 400 °C에서 소성 후 Pt 결정 표면에 MoO_x overlayer가 형성되는 것을 관찰하였다. 그러므로, 표면 형상 변화에 따른 Pt과 MoO₃간의 활성점 접촉 증가가 H₂ spillover에 의한 MoO₃로의 H₂ 이동을 증가시키는 원인 중의 하나인 것으로 판명된다.

Abstract: Isothermal reduction at 50 °C using Pt/MoO₃ or Pt/MoO₃/SiO₂ made by dry impregnation or physical mixture of Pt^o and MoO₃ demonstrated that the H₂ uptake via H₂ spillover from Pt into MoO₃ was enhanced as calcination temperature was increased. Surface area of exposed Pt crystallites measured by CO chemisorption was decreased with higher calcination temperature. In addition, TEM showed that MoO_x overlayers were formed on Pt crystallites after calcination at 400 °C. Consequentially, it was found that this increased active contact sites between Pt and MoO₃ due to surface morphological change was one of the dominant factors for this increased H₂ uptake via H₂ spillover from Pt crystallites into MoO₃.

Keywords: hydrogen spillover, overlayer, calcination, Pt/MoO₃, Pt/MoO₃/SiO₂

1. 서 론

수소가 Pt/MoO₃ 촉매의 Pt표면에서 해리되어 원자 상태의 수소로 전환하여 MoO₃ 금속 산화물로 이동하는 현상을 수소 spillover 현상이라고 한다[1-8]. 순수한 MoO₃는 400 °C 이하에서는 수소하에 환원되지 않지만, Pt/MoO₃에서는 분자 상태의 안정한 수소가 수소 spillover 현상에 의하여 50 °C에서 해리후 원자 상태의 수소로 전환되어 화학 반응에 이용될 수 있으므로 산업적으로 중요한 의미를 가진다. 수첨 및 탈수 과정에 따른 수소 이동이 반응 중에 나타나는 hydrocracking, reforming 등의 공정에서 수소 spillover 현상은 반응 조건의 저온화를 이루는데 일조할 것으로 판단된다. 최근, Pt/V₂O₅, Pt/MV₂O_{5.5} 촉매 등의 소성 조건, Pt precursor 상태, Pt crystallites 크기가 수소 spillover 현상에 영향을 끼치는 것으로 보고되었다[9,10]. Pt/WO₃/SiO₂ 촉매의 소성 시에 Pt 표면 위에 형성되는 WO₃ overlayer는 NO와 CO의 반응에서 반응 활성을 촉진하는 것으로 알려져 있다[11,12]. 또한 Rh/MoO₃/Al₂O₃ 촉매의 Rh 표면에 형성되는 MoO₃ overlayer도 NO와 CO간의 반응을 촉진시키는 효과를 나타내었으며, 이러한 소성 과정에 의하여 형성되는 overlayer는 반응 속도 결정 단계로 추측되는 spillover 속도를 증가시키는 것으로 발표되었다[13].

본 실험의 목적은 Pt/MoO₃ 및 Pt/MoO₃/SiO₂ 촉매의 소성 조건에 따라 촉매 표면에 형성되는 overlayer가 수소 spillover에 따른 MoO₃로의 H₂ 이동에 미치는 영향을 조사하는 것에 있다. 이러한 수소 spillover에 따른 kinetics를 조사하기 위하여 50 °C에서 등은 환원 실험을 실행하였고, 촉매 표면의 변화를 조사하기 위하여 투과 전자 현미경과 CO chemisorption이 이용되었다.

2. 실험

2.1. 촉매 제조 방법

이미 발표되어 있는 바와 같이 Aldrich사의 ammonium heptamolybdate(AHM)을 furnace에서 500 °C 하에 10시간 동안 소성하여 orthorhombic 구조의 MoO₃를 제조하였다[14]. 또한 SiO₂로 지지되는 MoO₃를 제조하기 위하여 Aldrich사의 AHM을 SiO₂에 함침한 후 Furnace에서 500 °C 하에 10시간 동안 소성하여 orthorhombic 구조의 MoO₃/SiO₂를 제조하였다. 상기 촉매군은 X선 회절법에 의하여 orthorhombic상인 것으로 나타났다[14]. Aldrich사의 Pt precursor인 H₂PtCl₆ × H₂O를 MoO₃에는 1 wt %의 구성비로 그리고 MoO₃/SiO₂에는 0.3 wt %의 구성비로 함침한 후 100 °C에서 12시간 동안 건조시켜 실험에 사용되는 촉매를 제조하였다. 제조된 시료는 Table 1에 나타난 바와 같이 소성 온도에 따라 1시간 동안 재소성한 후 등은 환원 실험에 사용하였다.

[†] 주 저자 (e-mail: jgsch@asan.sch.ac.kr)

Table 1. Catalysts for Isothermal Reduction at 50 °C

Content	소성 온도
Pt/MoO ₃	noncalcined
Pt/MoO ₃	100 °C, 1 h
Pt/MoO ₃	400 °C, 1 h
Pt/MoO ₃ /SiO ₂	100 °C, 1 h
Pt/MoO ₃ /SiO ₂	300 °C, 1 h
Pt/MoO ₃ /SiO ₂	450 °C, 1 h

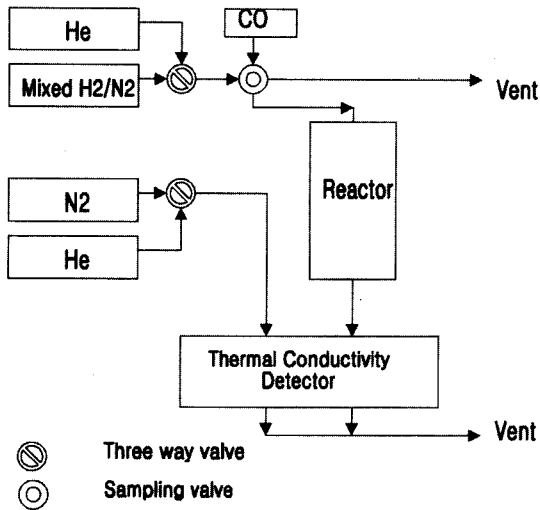


Figure 1. Schematic flow diagram.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 등온 환원 반응 및 CO Chemisorption

Pt/MoO₃ 시료를 사용하는 반응 온도 50 °C인 등온 환원 실험에서는 시료의 양은 300 mg을 충전하였고 반응물로는 Union Gas사의 2% H₂/ 98% N₂ 가스를 30 sccm 사용하였다. Pt/MoO₃/SiO₂ 시료를 사용하는 실험에서는 시료의 양은 100 mg을 충전하였고 반응물로는 Union Gas사의 0.5% H₂/ 99.5% N₂ 가스를 사용하여 동일 조건에서 실험하였다.

등온 환원 실험은 pyrex로 제작된 반응기를 사용하였으며 thermal conductivity detector(TCD)를 사용하여 MoO₃로 흡수되는 H₂의 변화량을 측정하였다. CO chemisorption에 사용된 가스는 Union Gas사에서 제조된 10% CO/ 90% He를 사용하였으며, dynamic pulse injecton 방법에 의하여 Pt 표면에 화학적으로 흡착되는 CO 량에 의하여 Pt 표면적을 측정하였다. 등온 환원 실험과 CO chemisorption을 실행한 장치의 공정도는 Figure 1에 나타나 있다.

2.2.3. 투과 주사 현미경

소성 조건에 따른 촉매 표면의 변화를 조사하기 위하여 투과 전자 현미경(Model JEOL 100CX)을 이용하여 100 KV의 가속 전압하에 시료 조건에 따라 각각 백만배 또는 오십만배 배율하에 관찰하였다. 시료는 탄소를 박막으로 한 gold grid위에 장착되었고, 소성 전에 Pt 결정과 MoO₃간의 표면 형상을 관찰하고, 400 °C에서 소성 후에 동일한 부위의 표면 변화를 관찰하였다.

3. 결 과

Figure 2에 나타난 바와 같이 X선 회절 분석에 의하여 나타난

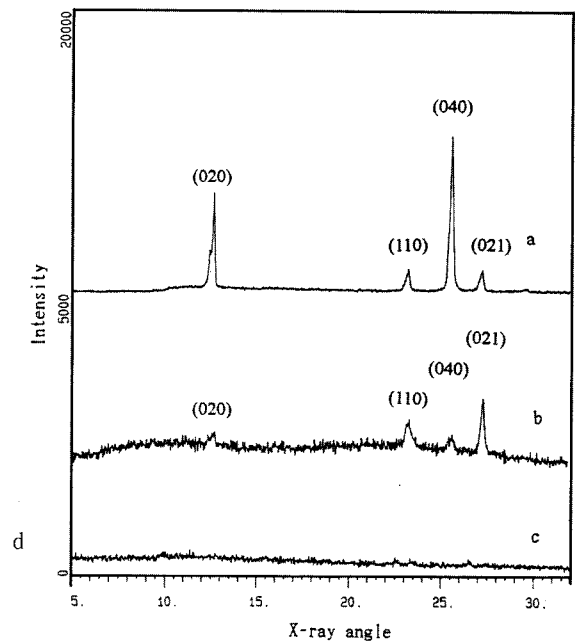


Figure 2. X-ray powder diffraction: (a) orthorhombic MoO₃; (b) orthorhombic MoO₃/SiO₂; (c) SiO₂.

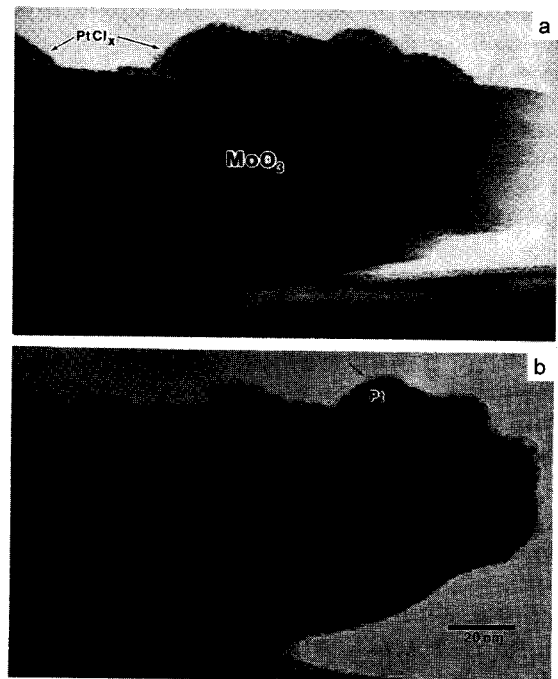


Figure 3. Effect of calcination on morphology of Pt/MoO₃: (a) PtCl_x precursor before calcination; (b) overlayer formation over Pt after calcination at 400 °C.

결과를 보면 MoO₃는 결정면이 회절각 12, 23, 25, 27에서 나타난다. MoO₃와 비교하여 SiO₂에 담지된 MoO₃는 결과 peak들의 강도의 차이는 있지만 같은 X선 회절면 020, 110, 040, 021 plane에서 나타나는 것을 알 수 있다. 따라서, 소성 후 AHM이 orthorhombic MoO₃로 전환한 것을 알 수 있다.

투과 전자 현미경(TEM)을 사용하여 100 KV하에 각각 백만배

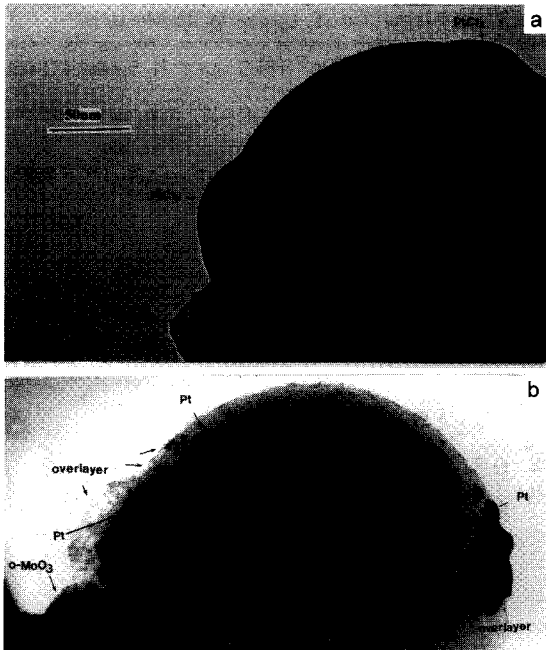


Figure 4. Effect of calcination on morphology of Pt/MoO₃/SiO₂: (a) PtCl_x precursor before calcination; (b) overlayer formation over Pt after calcination at 400 °C.

및 오십만배로 확대된 소성 전과 400 °C에서 소성 후의 Pt/MoO₃ 및 Pt/MoO₃/SiO₂ 표면 형상 변화를 Figures 3과 4에 나타내었다.

Figure 3(a)는 Pt/MoO₃를 소성하기 전의 상태이며 Figure 3(b)는 400 °C에서 1시간 동안 소성시킨 후의 상태이다. Figure 4(a)는 Pt/MoO₃/SiO₂를 소성하기 전의 상태이며 Figure 4(b)는 400 °C에서 1시간 동안 소성시킨 후의 상태이다. Pt/MoO₃와 PtCl_x/MoO₃/SiO₂층매 모두 소성후에 Pt crystallites 표면 위에 MoO₃ overlayer가 형성되는 것을 관찰할 수 있다. 이에 따라, 노출된 Pt 표면적이 감소되는 것을 관찰할 수 있으며, 소성 후에 Pt와 MoO₃간의 접촉이 개선되는 것을 알 수 있다.

Figure 5에 MoO₃/SiO₂ 층매의 소성 전과 소성 후의 표면 형상의 TEM결과가 나타나 있다. 400 °C에서 소성 후에도 overlayer는 형성되지 않는 것을 알 수 있다. Figure 6에 Pt/SiO₂ 층매의 소성 전과 소성 후의 표면 형상의 TEM결과가 나타나 있다. 400 °C 소성 후에도 Pt 표면위에 overlayer는 형성되지 않는 것을 알 수 있다. 따라서 Figures 3~5를 비교하여 보면 overlayer는 Pt과 MoO₃가 공존할 시에 형성되는 것으로 관찰된다.

Figure 7에 50 °C에서 실시된 등온 환원 실험 결과가 나타나 있다. Pt/MoO₃ 층매의 소성 조건에 따라 MoO₃로 흡수되는 H₂ 흡수량이 나타나 있다. 소성 후에는 소성되지 않은 시료와 비교할 시 수소 spillover에 따른 증가된 초기 H₂ 흡수 속도를 나타내는 것을 볼 수 있고, H₂ 흡수량 또한 현저히 증가하는 것을 알 수 있다.

등온 환원 실험 후 연속하여 He, 200 °C 조건에서 처리한 후, 상온에서 TCD를 이용하여 측정된 CO의 화학 흡착량이 Figure 8에 나타나 있다.

Figure 7, 8로부터, 소성 온도에 따른 H₂ 흡수량, 초기 H₂ 흡수 속도 및 CO를 이용한 화학 흡착에 의하여 측정된 Pt 표면적과의 상관 관계가 Table 2에 나타나 있다.

Figure 9은 Pt/MoO₃/SiO₂ 층매의 소성 조건에 따라 MoO₃로 흡수되는 H₂를 나타낸 것이다. 소성하지 않은 층매와 300, 450 °C에서 소성된 층매의 H₂ 흡수를 나타내었으며 높은 온도에서 소성된

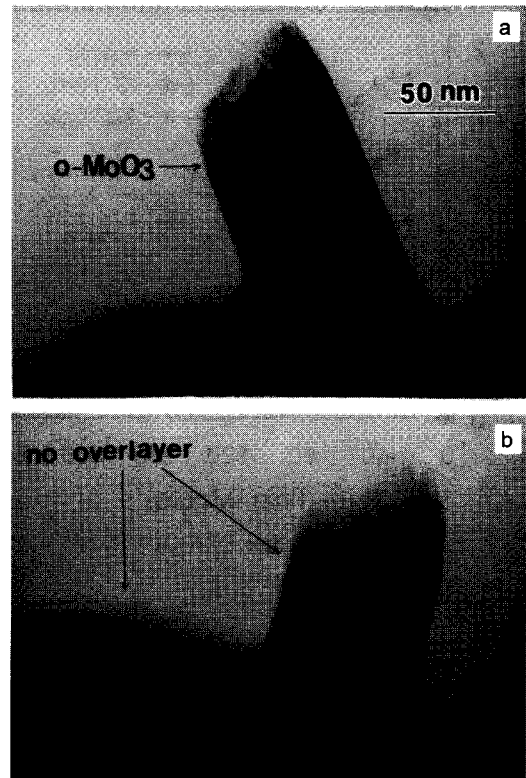


Figure 5. Effect of calcination on morphology of MoO₃/SiO₂: (a) MoO₃ before calcination; (b) no overlayer formation over MoO₃ after calcination at 400 °C.

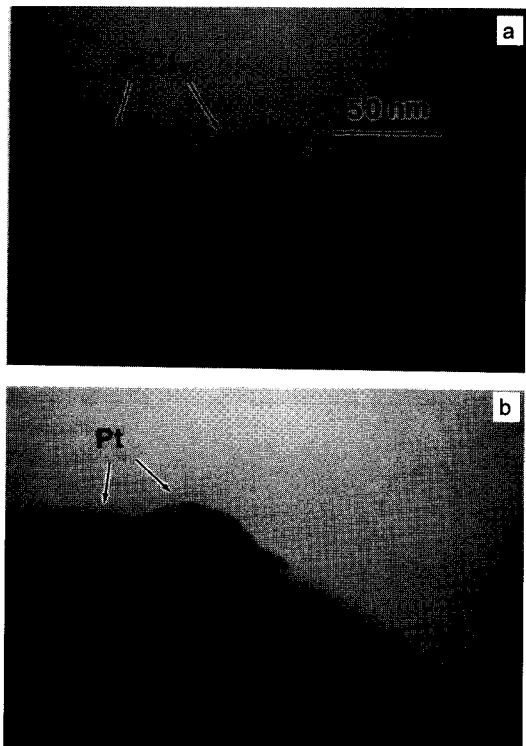


Figure 6. Effect of calcination on morphology of Pt/SiO₂: (a) PtCl_x/SiO₂ before calcination; (b) no overlayer formation over Pt/SiO₂ after calcination at 400 °C.

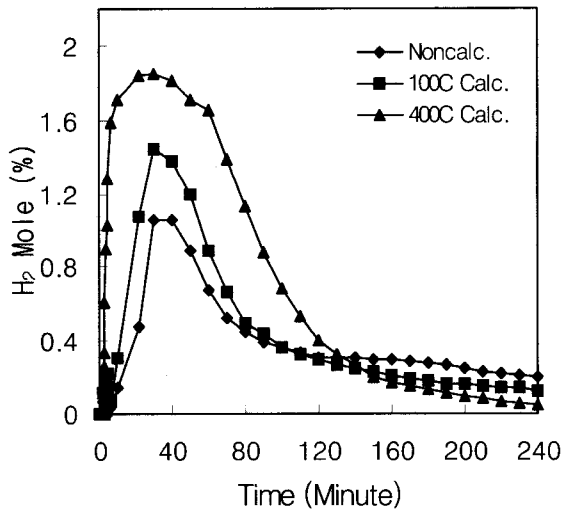


Figure 7. H₂ uptake at 50 °C over Pt/MoO₃.

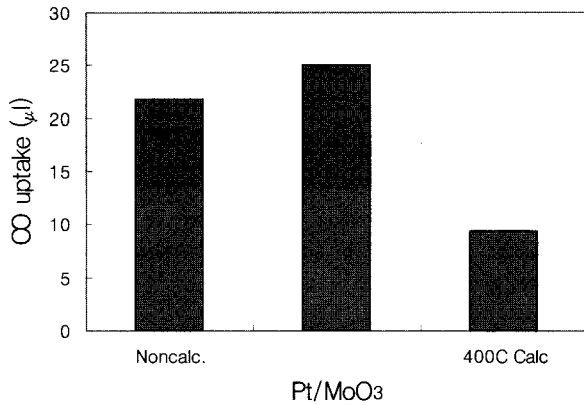


Figure 8. CO chemisorption for Pt/MoO₃.

Table 2. CO Uptake and H₂ Uptake for Pt/MoO₃

Calcination temp.	Final comp.	Initial rate of H ₂ uptake	CO uptake
noncalcined	H _{0.90} MoO ₃	2.87 × 10 ⁻⁷ mole/min	22.0 μL
100 °C	H _{1.05} MoO ₃	6.38 × 10 ⁻⁷ mole/min	25.0 μL
400 °C	H _{1.38} MoO ₃	3.35 × 10 ⁻⁶ mole/min	9.5 μL

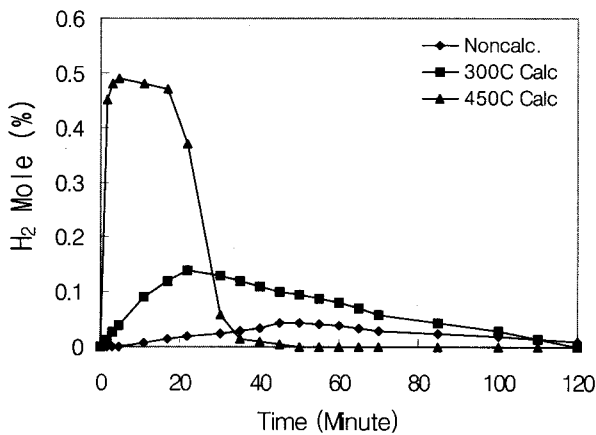


Figure 9. H₂ uptake at 50 °C over Pt/MoO₃/SiO₂.

Table 3. CO Uptake and H₂ Uptake for Pt/MoO₃/SiO₂

Calcination temp.	Final comp.	Initial rate of H ₂ uptake	CO uptake
noncalcined	H _{0.035} MoO ₃	1.27 × 10 ⁻⁸ mole/min	unreduced
300 °C	H _{0.35} MoO ₃	1.06 × 10 ⁻⁷ mole/min	2.5 μL
450 °C	H _{0.83} MoO ₃	3.13 × 10 ⁻⁶ mole/min	0.45 μL

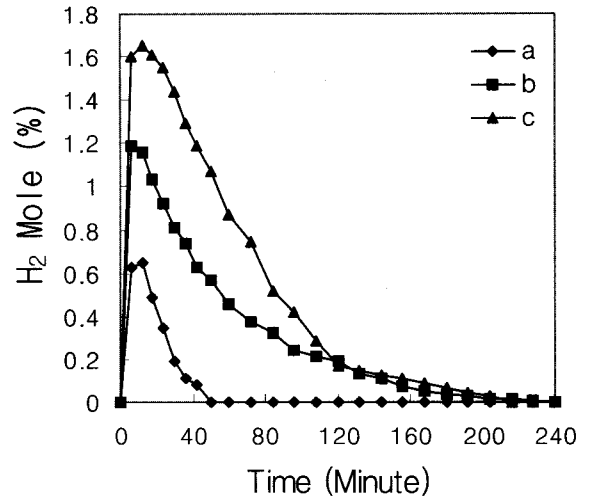


Figure 10. Effect of enhanced contact by calcination on H₂ uptake at 50 °C over Pt/MoO₃: (a) Noncalcined Pt/MoO₃; (b) Pt/MoO₃ calcined at 400 °C; (c) Pt/MoO₃ calcined at 400 °C, reduced at 50 °C and reoxidized at 150 °C.

촉매의 H₂ 흡수 능력이 더욱 우수한 것을 알 수 있다.

Figure 9로부터 산출되는 H₂의 MoO₃로의 흡수량과 초기 흡수 속도 및 CO를 이용한 화학 흡착에 의하여 측정된 Pt 표면적과의 상관 관계가 Table 3에 나타나 있다. 등은 환원 실험후 He, 30 sccm 조건으로 200 °C에서 2시간 동안 처리후 시행된 CO chemisorption에서 450 °C에서 소성된 촉매의 CO 흡착량이 300 °C에서 소성된 촉매의 CO 흡착량보다 작은 것을 알 수 있다. 따라서 고온에서 소성할수록 노출된 Pt의 표면적이 감소하는 것을 알 수 있다.

Pt 결정과 MoO₃간의 접촉 개선이 H₂ 흡수에 미치는 영향을 조사하기 위하여 Pt⁰와 MoO₃를 혼합한 Pt⁰/MoO₃를 제조하였다. Figure 10에 나타난 바와 같이 Pt⁰와 MoO₃ 간의 접촉 상태의 개선이 H₂ 흡수에 미치는 영향을 나타내었다. 기계적인 혼합에 의하여 제조된 Pt⁰/MoO₃를 400 °C에서 소성한 후 H₂ spillover에 의한 MoO₃로의 H₂ 흡수가 증가하는 것을 볼 수 있다. 50 °C에서 H₂ 흡수가 관찰된 상기 400 °C에서 소성한 Pt/MoO₃를 연속하여 150 °C에서 재소성한 후 시행된 등은 환원 실험에서 Pt으로부터 MoO₃로의 H₂ spillover에 의한 H₂ 흡수가 더욱 증가하는 것을 알 수 있다.

상기 등은 환원 실험 후에 He 30 sccm 조건으로 200 °C에서 2시간 동안 처리 후 시행된 CO chemisorption에서 Figure 11에 나타난 바와 같이 400 °C에서 소성된 촉매의 CO 흡착량이 소성되지 않은 촉매의 CO 흡착량보다 작은 것을 알 수 있다. 또한 400 °C에서 소성 후 50 °C에서 H₂ 흡수가 관찰된 상기 400 °C에서 소성한 Pt/MoO₃를 연속하여 150 °C에서 재소성한 후에 He 30 sccm 조건으로 200 °C에서 2시간 동안 처리한 후 시행된 CO chemisorption에서 CO 흡착량이 400 °C에서 소성한 촉매의 CO 흡착량보다 더욱 감소하는 것을 알 수 있다.

따라서 환원 및 재소성 과정에 따른 소성 조건에 따라 노출된 Pt의 표면적이 감소하는 것을 알 수 있다. Figure 10, 11로부터 산

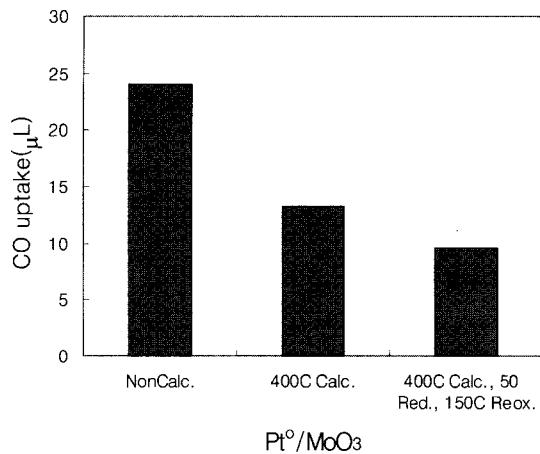


Figure 11. CO chemisorption for Pt°/MoO₃.

Table 4. CO Uptake and H₂ Uptake for Pt°/MoO₃

Calcination temp.	Final comp.	Initial rate of H ₂ uptake	CO uptake
noncalcined	H _{0.10} MoO ₃	1.40 × 10 ⁻⁶ mole/min	24.0 μL
400 °C	H _{0.53} MoO ₃	2.68 × 10 ⁻⁶ mole/min	13.0 μL
400, 50 °C Red., 150 °C reox.	H _{0.81} MoO ₃	3.57 × 10 ⁻⁶ mole/min	9.5 μL

출되는 H₂의 MoO₃로의 흡수량과 초기 흡수 속도 및 CO 흡착에 의하여 측정된 Pt 표면적과의 상관 관계가 Table 4에 나타나 있다.

4. 고 찰

Table 2과 3에 나타난 바와 같이 소성 온도가 증가할수록 Pt/MoO₃와 Pt/MoO₃/SiO₂의 MoO₃ mole당 H₂ 흡착량과 흡착 속도가 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한, CO chemisorption 결과에 나타난 바와 같이 고온에서 소성된 Pt/MoO₃ 촉매의 등은 환원 후의 CO 흡착량 감소는 측정된 Pt 표면적의 감소를 나타내는 것을 알 수 있다. 따라서 소성 온도의 증가에 따른 H₂ 흡수의 증가는 Pt의 분산도 증가에 의한 것이 아닌 것을 알 수 있다[15].

Figure 3과 Figure 4의 TEM 결과에 나타난 바와 같이, 소성 온도가 증가하면 PtCl_x precursor중 Cl이 분해되어 제거되므로 결정의 크기는 다소 작아지지만, Pt 결정간의 sintering에 의한 소결 현상은 관찰되지 않는다. 반면, MoO₃가 Pt 표면으로 이동하여 Pt 과 MoO₃간의 접촉이 개선되는 것을 살펴볼 수 있다. Figure 5에서 Pt가 함침되지 않은 MoO₃/SiO₂의 소성 후에는 overlayer의 형성을 관찰할 수 없다. Figure 6에서 MoO₃가 함침되지 않은 Pt/SiO₂의 소성 후에도 overlayer의 형성을 관찰할 수 없다. 이와 반대로, Pt/MoO₃ 및 Pt/MoO₃/SiO₂ 촉매의 소성시 Pt과 MoO₃가 공존할 시에만 overlayer의 형성되는 것을 관찰할 수 있다. 따라서 Pt/MoO₃ 촉매에서 소성 온도의 증가에 따른 Pt 표면적의 감소는 overlayer의 형성에 의한 것으로 이해된다.

Overlayer가 H₂ spillover에 따른 MoO₃로의 H₂ 저장에 미치는 영향을 조사하기 위하여, Pt°C와 MoO₃를 혼합한 후 소성되지 않은 시료와 비교하여 소성 후 시료의 H₂ spillover 현상이 개선된 것을 Figure 10를 살펴보면 알 수 있다. Table 4에 나타난 바와 같이 Pt를 MoO₃에 혼합한 후의 초기 H₂ 흡수 속도는 소성 조건에 관계없이 거의 같은 것으로 나타난다. 400 °C에서 소성된 시료 및 150 °C에서 재차 소성된 시료의 H₂ spillover에 따른 MoO₃로의 H₂ 이동량은 더욱 증가하고, CO chemisorption에 의하여 측정된 Pt 표면

적은 더욱 감소하는 것을 알 수 있었다. 그러므로, Pt/MoO₃ 및 Pt/MoO₃/SiO₂ 촉매의 소성 후 형성되는 Pt 표면에 형성되는 overlayer가 수소 이동을 향상시키는 것을 이해할 수 있다. 따라서, 소성 후 Pt와 MoO₃간의 접촉 개선에 따른 overlayer 형태의 접촉 활성점의 증가가 Pt 표면으로부터 H₂ spillover에 의한 MoO₃로의 H₂ 이동량 증가의 원인 중 하나인 것으로 사료된다.

5. 결 론

- 1) Pt/MoO₃와 Pt/MoO₃/SiO₂ 촉매에서 소성 온도가 증가할수록 MoO₃ mole당 H₂ 흡수량과 흡수 속도가 증가하는 것을 알 수 있다.
- 2) TEM 결과로부터 소성 온도가 증가할수록 Pt crystallites의 크기는 일정한 반면, Pt와 MoO₃간의 활성 접촉점이 overlayer 형성에 의하여 증가하는 것을 관찰할 수 있으며 CO chemisorption으로부터 Pt 노출 면적이 감소하는 것을 알 수 있다.
- 3) 소성 온도가 증가함에 따라 Pt 표면으로부터 H₂ spillover에 의한 MoO₃로의 H₂ 이동 현상의 개선은 표면 형상 변화에 따른 Pt와 MoO₃간의 활성 접촉점 증가가 원인중의 하나인 것으로 나타난다.

감 사

이 논문은 1999년도 순천향대학교 산업기술연구소 지원에 의한 연구이며, 일반연구과제 학술연구비(과제번호 9910032)에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. D. Tinet and J. J. Fripiat, *J. Chim. Phys. Chim. Biol.*, **76**, 867 (1976).
2. P. A. Sermon and G. C. Bond, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, **72**, 730 (1976).
3. P. A. Sermon and G. C. Bond, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, **72**, 933 (1976).
4. J. J. Fripiat, R. Erre, and H. Van Damme, *Surface Science*, **54**, 365 (1983).
5. G. C. Bond and J. B. P. Tripathi, *J. Less-Common Metal.*, **36**, 31 (1974).
6. M. Boudart, M. A. Vannice, and J. E. Benson, *Z. Phys. Chem.*, Ne. Folg. Bd. **64**, 171 (1969).
7. R. B. Levy and M. Boudart, *J. Catal.*, **32**, 304 (1974).
8. G. C. Bond and J. B. P. Tripathi, *J. Chem. Soc. Farad. Trans. I.*, **72**, 933 (1976).
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. H. S. Gandhi and coworkers, ACS Symposium series, 178, 143 (1982)
14. A. K. Datta, J. W. Ha, and J. R. Regalbuto, *J. Catal.*, **133**, 55 (1992).
15. J. G. Kim, and J. R. Regalbuto, *J. Catal.*, **139**, 153 (1993).