

## Pt를 담지한 $H_xMoO_3$ 촉매의 수소 이동 속도에 미치는 온도의 영향

김진걸\*

### Effect of Temperature on $H_2$ Spillover over Pt/ $H_xMoO_3$

Jin-gul Kim\*

**요약** 비소성 Pt/MoO<sub>3</sub>와 200°C에서 소성한 Pt/MoO<sub>3</sub>가 150°C에서 수소를 흡착하는 속도를 측정하였다. 소성된 Pt/MoO<sub>3</sub>의 수소 흡착량이 비소성 Pt/MoO<sub>3</sub>의 수소 흡착량보다 증가하는 것으로 관찰되었다. 상기 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.

**Abstract** Rates of  $H_2$  uptake into Pt/MoO<sub>3</sub> were measured for the noncalcined and 200°C calcined Pt/MoO<sub>3</sub>. Amount of  $H_2$  uptake for 200°C calcined Pt/MoO<sub>3</sub> was greater than the amount of noncalcined Pt/MoO<sub>3</sub>. From these two experiments, it was found that the rates of  $H_2$  desorption were proportional to the increase of desorption temperature. XPS demonstrated that Cl reduced more faster in ITR after calcination at 200°C. This induced smaller amount of residual chlorine at adlineation sites between Pt and MoO<sub>3</sub> substrates. This resulted in opening the more channel of hydrogen pathway into more MoO<sub>3</sub> particles and controled the kinetics of hydrogen uptake.

**Key words** : Pt/MoO<sub>3</sub>,  $H_2$  uptake, chlorine, calcination, adlineation sites

## 1. 서 론

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>5.5</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 활성

을 촉진하는 것으로 알려져 있다[11, 12]. Fripiat은 MoO<sub>3</sub>를 소성후 에틸렌 수소화 반응에서 MoO<sub>3</sub>에서 Pt으로의 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  $H_2$  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 in-situ 탈착 속도를 측정하였다.

## 2. 실험

### 2.1 촉매 제조 방법

이미 발표되어 있는 바와 같이 Aldrich사의 ammonium heptamolybdate를 전기로에서 500°C 하에 10시간 동안

\*순천향대학교 신소재화학공학부

소성하여 orthorhombic 구조의  $MoO_3$ 를 제조하였다. 상기 촉매는 X선 회절법에 의하여 orthorhombic상인 것으로 나타났다[13]. Aldrich 사의 Pt precursor인  $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ 를  $Pt/MoO_3$ 에 1 wt%의 구성비로 혼합한 후  $100^\circ C$  전기로에서 12시간 이상 건조시켰다. 제조된 시료는 Table 1에 나타난 바와 같이 소성 온도에 따라 1시간 동안 재소성한 후 등은 환원 실험에 사용하였다.

Table 1. Catalysts for isothermal reduction at  $50^\circ C$

Content	Calcination Temperature
$Pt/MoO_3$	noncalcined
$Pt/MoO_3$	$200^\circ C$ , 1hr
$Pt/MoO_3$	$400^\circ C$ , 1hr

본 실험에서는  $Pt/MoO_3$ 로 구성된 촉매계를 이용하여  $250^\circ C$  이하의 여러 온도에서 수소 흡착 반응 후 연속하여 탈착반응에 따른 수소 이동을 관찰하며, 이에 따른 수소 이동량 및 이동 속도를 조사하였다.

## 2.2 반응 실험

등온환원실험은 Union Gas사의 0.58%  $H_2/99.42\%$   $N_2$  가스를 사용하여 40 sccm 조건에서 진행되었다.  $Pt/MoO_3$ 를 30 mg 충전후 열분석기(TCD)를 사용하여 반응에 참가한  $H_2$ 의 양을 측정하였다.  $Pt/MoO_3$ 를 수소 처리하지 않은 상태에서 반응기에 넣은 후 비소성,  $200^\circ C$  소성 촉매의 흡착( $150^\circ C$ ), 탈착( $150^\circ C$ ,  $250^\circ C$ )의 온도에서 등은 환원실험과 연속적인 등은 탈착 실험을 수행하였다.

Fig. 1은  $N_2$  가스가 A와 B 두 지점의 3-way 밸브를 통과하여 두 개의 흐름으로 나누어지는 것을 보여주었다. B지점을 통과한  $N_2$  가스는 반응기를 거쳐서 TCD sample 부위로 들어간다. 반응기 내부의 촉매에 흡착될 0.58%  $H_2$ , 40 sccm 조건으로 B지점에서 3-way 밸브를 통하여 장치에 유입되었다.

X-Ray Photoelectron Spectroscopy(XPS, Surface Science SSX-100)를 사용하여  $Pt/MoO_3$ 표면의 성분을 분석하였다. 분석관 통과 에너지는 100eV, Flood gun 2eV 조건으로 설정되었다. 비소성 및 소성된  $Pt/MoO_3$ 의 표면 성분을  $50^\circ C$  환원 조건에서 15분 동안 전처리 한 후 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

$Pt/MoO_3$ 를 423K에서 환원한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 473K에서 1시간동안 소성한  $Pt/MoO_3$ 의 H/Mo

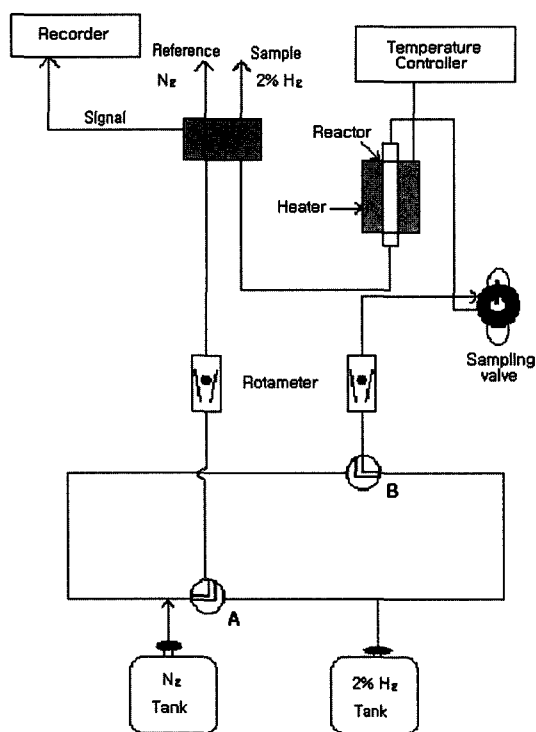


Fig. 1. Schematic TPR apparatus

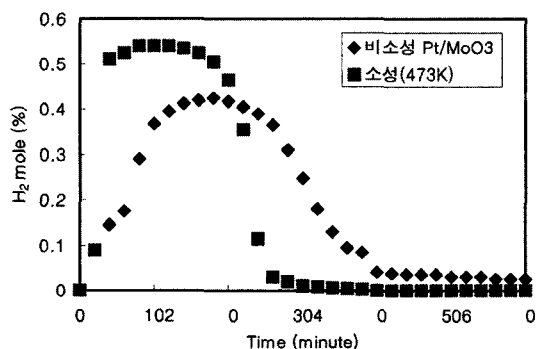


Fig. 2. Effect of calcination temperature on  $H_2$  uptake at  $150^\circ C$  over  $Pt/MoO_3$

흡착비는 1.9이며 비소성  $Pt/MoO_3$ 보다 높은 수소 흡착 속도를 나타내었다. 비소성  $Pt/MoO_3$ 의 H/Mo 흡착비는 1.7으로 나타났다.

Fig. 3에 423K에서 수소를 흡착한 비소성  $Pt/MoO_3$ 의 탈착 온도 변화에 따른 탈착 속도가 나타나있다. 탈착 온도 423K에서 H/Mo 탈착비 0.31이며, 탈착 온도 523K에서 H/Mo 탈착비 0.17인 것으로 나타난다.

Fig. 4에 423K에서 수소를 흡착한 소성  $Pt/MoO_3$ 의 탈착 온도 변화에 따른 탈착 속도가 나타나있다. 탈착

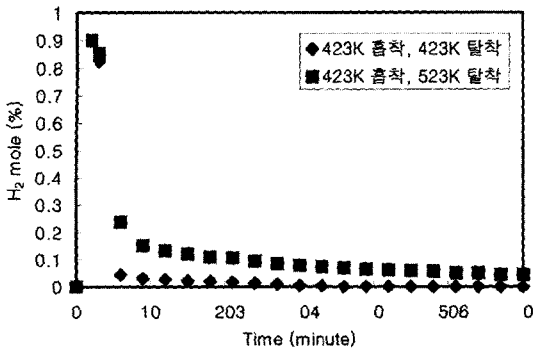


Fig. 3. Effect of temperature on desorption of Pt/HxMoO<sub>3</sub> formed from reduction of noncalcined Pt/MoO<sub>3</sub>

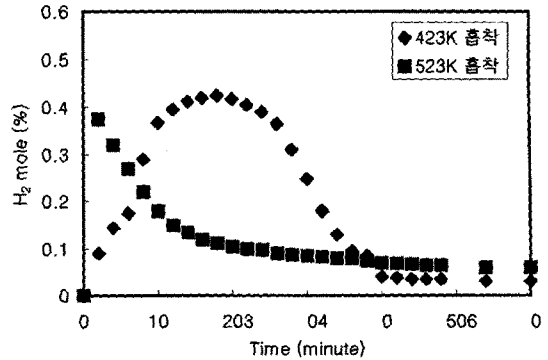


Fig. 5. Effect of reduction temperature on H<sub>2</sub> uptake over noncalcined Pt/MoO<sub>3</sub>

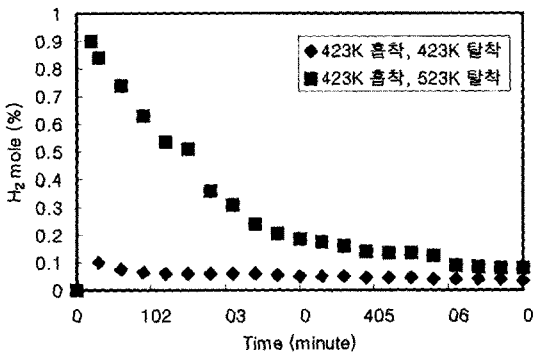


Fig. 4. Effect of temperature on desorption of Pt/HxMoO<sub>3</sub> formed from reduction of 200°C calcined Pt/MoO<sub>3</sub>

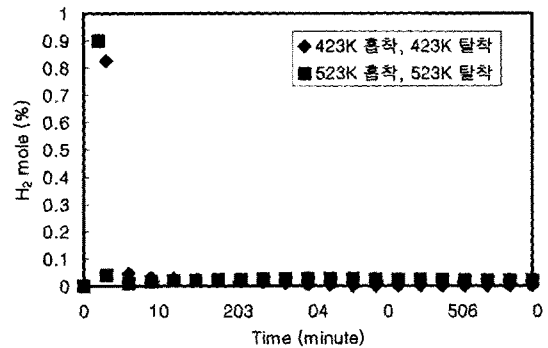


Fig. 6. Effect of temperature on desorption of Pt/HxMoO<sub>3</sub> formed from reduction of noncalcined Pt/MoO<sub>3</sub>

온도 423K에서 H/Mo 탈착비 0.45이며, 탈착 온도 523K에서 H/Mo 탈착비 2.69인 것으로 나타내었다. 탈착 온도가 증가함에 따라 탈착 속도가 증가하는 것을 알 수 있었다.

Fig. 3, 4를 비교할 시 소성 Pt/MoO<sub>3</sub>의 탈착 속도가 비소성 Pt/MoO<sub>3</sub>의 탈착 속도보다 증가하는 것을 알 수 있었다. 따라서 탈착 속도는 소성온도, 탈착 온도에 비례하는 것을 알 수 있었다.

Fig. 5에 비소성 Pt/MoO<sub>3</sub>의 흡착 온도 변화에 따른 흡착 속도를 나타내었다. 423K에서 H/Mo 흡착비는 1.7이며, 523K에서 H/Mo 흡착비는 1.02이다. 흡착 온도가 423K에서 523K로 증가할 시 흡착 속도는 증가하지만 흡착량은 감소하는 것을 알 수 있었다.

비소성 Pt/MoO<sub>3</sub>의 흡착, 탈착 온도 변화에 따른 탈착 속도는 Fig. 6에 나타나있다. 탈착 온도가 증가함에 따라 탈착 속도의 차이가 크게 다르지 않는 것으로 측정되었다. 이는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 비소성 Pt/MoO<sub>3</sub>의 수소 흡착량은 423K와 비교하여 523K에서 더

욱 감소하는 것으로 나타났다. 이에 따라, 탈착 온도가 423K에서 523K로 증가하여도 탈착량 및 탈착 속도가 증가하지 않는 것으로 판단되었다.

XPS로 측정된 비소성 Pt/MoO<sub>3</sub>와 200°C에서 소성한 Pt/MoO<sub>3</sub>의 Cl/Pt 상대비와, 50°C에서 15분동안 환원후에 나타나는 Cl/Pt 상대비가 Fig. 7에 나타나있다. XPS 결과로부터 비소성 Pt/MoO<sub>3</sub> 촉매의 Cl/Pt는 6에서 200°C에서 소성후에는 1.0으로 감소하였다. 이러한 Cl/Pt 비의 감소가 흡착 속도 증가의 원인인 것으로 알려져있다[13, 14]. 이로부터 Fig. 1에 나타난 200°C 소성후의 흡착량 증가는 Cl/Pt 상대비의 감소에 기인하는 것으로 판단되었다[15, 16].

Fig. 8에 XPS로 측정된 비소성 Pt/MoO<sub>3</sub>와 200°C에서 소성한 Pt/MoO<sub>3</sub>의 50°C에서 15분동안 환원된 Pt의 전하값이 나타나있다. 200°C에서 소성된 Pt/MoO<sub>3</sub>의 Pt의 상대비가 증가하는 것을 관찰하였다. 이로부터, Fig. 7에 나타난 Pt 결정에 함유된 Cl/Pt 상대비의 감소는 Pt와 MoO<sub>3</sub>간의 활성점에 존재하는 Cl/Pt의 감소로 나타나는 것을 관찰하였다.

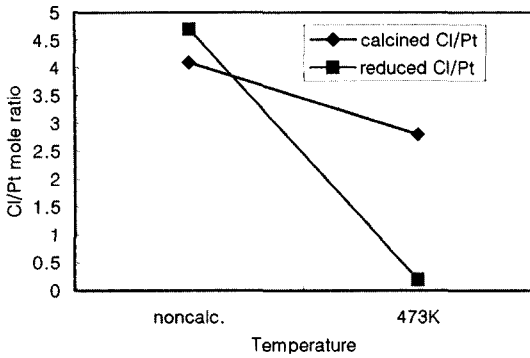


Fig. 7. Effect of treatment temperature on Cl/Pt ratio of Pt/MoO<sub>3</sub> as function of

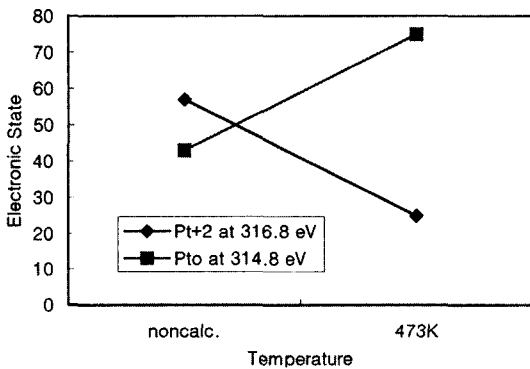


Fig. 8. Effect of treatment temperature on XPS result for an electronic state of Pt

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. 결 론

1. 비소성 촉매보다 473K에서 소성한 Pt/MoO<sub>3</sub> 촉매의 흡착 속도와 흡착량은 증가하였다.

2. 탈착 속도는 소성온도, 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] 김진걸, *공업화학*, 10, 8, 1109, 1999.
- [16] 김진걸, *공업화학*, 11, 5, 541, 2000.