

페로브스카이트 촉매에서 A-Site 치환에 따른 촉매활성 변화

김규성 · 안성환 · 신기석 · 김송형 · 박홍수 · 함현식[†]

명지대학교 공과대학 화학공학과
(2007년 3월 20일 접수 ; 2007년 9월 5일 채택)

Catalytic Activity Change of Perovskite Catalysts with A-Site Substitution

Kyu-Sung Kim · Sung-Hwan Ahn · Ki-Seok Shin · Song-Hyoung Kim
Hong-Soo Park · Hyun-Sik Hahm[†]

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea
(Received March 20, 2007 ; Accepted September 5, 2007)

Abstract : Catalytic activity changes of perovskite catalysts were examined with their A-site substitution. For the preparation of catalysts, Mn was used for B-site component and La, Ce, Sr, Ba, Ca, Ag were used for A-site component of the perovskite catalysts(ABO_3). The effect of calcination temperature on methane combustion and perovskite structure was also investigated. The surface area and adsorbed oxygen species were tested with BET apparatus and O_2 -TPD, respectively. Perovskite catalysts whose A-site was partially substituted needed higher calcination temperature than un-substituted one to form the perovskite structure. From O_2 -TPD experiment, it was found that methane combustion activity was directly related to the oxygen desorbing ability of the catalysts. The prepared catalyst(LM-7) was stable at 600°C for 72 hours of reaction.

Keywords : methane combustion, perovskite catalyst, calcination temperature, oxygen species

1. 서론

페로브스카이트 촉매는 진보에 발표한 것처럼 귀금속 물질들에 비해서 아주 저렴하고 열적 안정성이 좋기 때문에 대기오염 물질의 배출을 막는 완전연소 반응의 촉매로 연구되고 있다[1].

메탄은 이산화탄소에 비해 지구온난화에 미치는 영향이 약 21배 더 심한 것으로 알려져

있다 [2]. 따라서 대기 중으로 방출되는 메탄소 메탄 및 NO_x 의 방출을 막기 위한 촉매의 개발이 필요하다. 이를 위하여 귀금속 계열인 Pd, Pt, Rh, Ir 등이 우수한 촉매로 알려져 있다 [3-7]. 그러나 귀금속 촉매들은 매우 고가라는 단점을 지니고 있다. 따라서 열적 안정성이 있고 연소반응 활성이 우수하며 값이 싼 촉매 개발의 필요성이 있다. 이러한 필요에 부합하는 물질로 페로브스카이트가 있다. 이는 페로브스카이트가 귀금속 물질들에 비하여 아주 저렴하며 열적 안정성이 뛰어나기 때문이다[8].

[†]주저자 (e-mail : hahm@mju.ac.kr)

페로브스카이트는 ABO_3 의 형태로써 A-site에는 희토류 금속(La, Ce, Pr, Nd)과 알칼리토 금속(Ba, Sr, Ca)이 사용되고, B-site에는 전이 금속(Co, Fe, Mn, Cr, Cu, V) 또는 귀금속(Pd, Pt, Rh)이 사용된다[8]. 페로브스카이트 촉매의 A-site 및 B-site를 변화시킴으로써 촉매능의 변화를 유도할 수 있다.

A-site 일부를 다른 금속으로 치환시켜 활성을 증가시키려는 시도는 Berkstresser에 의하여 시도되었다. 그는 $LaCoO_3$ 의 A-site를 Ce로 치환하면 CO 산화활성이 증가한다고 보고하였다[9]. Gallagher는 CO의 산화반응에서 $La_{1-x}M_xMnO_3$ 촉매의 M에 따른 촉매활성은 $Ba \cong Sr \cong Ca > Pb$ 의 순서라고 보고하였다[10]. 따라서 A-site를 어떤 다른 원소로 치환하는 효과는 표면적의 변화 및 격자산소와의 결합력 변화를 가져와서 촉매활성에 변화를 주는 것으로 보고되었다[11]. Mccarty는 $AMnO_3$ 촉매에서 A-site 원소의 이온반경이 작을수록 촉매활성이 좋아진다고 보고한바 있다[12].

본 연구에서 페로브스카이트 촉매의 A-site 변화에 따른 촉매활성 변화를 조사하여 보았다. 아울러 소성 온도에 따른 촉매활성 변화와 고온에서 페로브스카이트 촉매의 안정성을 살펴 보았다.

2. 실험

2.1. 촉매의 제조

촉매 제조를 위하여 아래의 시약들을 사용하였다: $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Junsei), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Duksan), $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Junsei), $Ce(NO_3)_3$ (Junsei), $AgNO_3$ (Inuisho), $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Duksan), Citric Acid(Shinyo), $Sr(NO_3)_2$ (Junsei), $Ba(NO_3)_2$ (Junsei). 촉매는 전과 같이 구연산법으로 제조하였다[1]. 제조한 촉매는 공기 분위기 하에서 3시간 동안 소성시켰으며 소성 온도는 Table 1에 나타내었다. 제조된 촉매를 분쇄한 후, 80~100 mesh 크기의 촉매를 실험에 이용하였다. 제조한 촉매 및 약칭을 Table 1에 나타내었다.

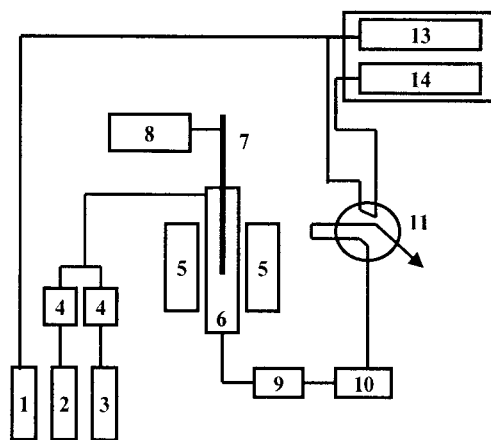
2.2. 실험 방법

반응기는 고정층 미분형 반응기로 석영관을 사용하였다. 반응기 출구에는 반응 중 생성되는

물을 제거하기 위해 아이스 배스와 실리카겔을 채운 수분 트랩을 설치하였다. 반응물 및 생성물의 분석을 위해서 반응기와 온라인으로 연결된 가스크로마토그래피(영인 680D)를 사용하였으며 반응 장치도를 Fig. 1에 나타내었다.

Table 1. Prepared Catalysts and Naming

Catalyst	Calcination Temp (°C)	Designation
$LaMnO_3$	700	LM-7
$La_{0.9}Ce_{0.1}MnO_3$	700	LCM-7
$La_{0.9}Ce_{0.1}MnO_3$	800	LCM-8
$La_{0.9}Ce_{0.1}MnO_3$	900	LCM-9
$La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$	700	LSM-7
$La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$	800	LSM-8
$La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$	900	LSM-9
$La_{0.9}Ba_{0.1}MnO_3$	700	LBM-7
$La_{0.9}Ca_{0.1}MnO_3$	700	LCaM-7
$La_{0.9}Ag_{0.1}MnO_3$	700	LAM-7



1. He gas; 2. CH_4 gas; 3. O_2 gas; 4. MFC;
5. Furnace; 6. Reactor; 7. Thermocouple;
8. Temperature controller; 9. Ice Bath;
10. Moisture Trap; 11. Sampling Valve;
12. GC; 13. Reference Column;
14. Carbosphere

Fig. 1. Experimental apparatus.

실험에 사용한 촉매의 양은 0.1 g이었으며, 반응물의 전체 유량은 40 ml/min(CH_4 , 2 vol%; O_2 , 21 vol%; He, balance gas)로 유지하였

으며 모든 실험은 상압에서 실시하였다. GC 칼럼은 CH₄, O₂, CO₂를 검출하기 위하여 Carbosphere를 사용하였으며 캐리어 가스로는 He를 사용하였다.

촉매의 표면적 측정을 위하여 표면적 측정장치(Micrometrics, pulse chemisorb 2700)를 이용하였다. 그리고 페로브스카이트 구조 형성과 조성의 확인을 위하여 XRD(Simazu)를 이용하였다.

또한 온도에 따른 산소의 흡·탈착 특성을 알아보기 위하여 O₂-TPD 실험을 수행하였으며 실험방법은 다음과 같다. 촉매 0.05 g을 측정관에 넣고 He를 20 ml/min로 흘려주면서 10°C/min로 300°C까지 승온하여 2시간동안 유지시켜 전처리시킨 후 산소/He (10 vol% 산소) 혼합가스를 40 ml/min로 흘려주면서 50°C까지 냉각시키고, 50°C에서 1시간 동안 유지시켜 산소를 충분히 흡착시킨다. 그 후 He를 20 ml/min의 속도로 1시간 동안 흘려주면서 물리흡착된 산소를 제거 한 다음, 10°C/min의 속도로 900°C까지 승온하면서 탈착하는 산소를 검출 및 기록하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. A-site 부분치환에 따른 촉매특성 및 활성변화

전의 실험에서 B-site 변화에 따른 촉매 활성이 가장 좋았던 LM-7 촉매를 기본으로 하여 [1], A-site에 희토류금속(Ce), 알칼리토류금속(Ba, Sr, Ca) 및 전이금속(Ag) 들을 부분 치환한 촉매들을 제조하고, 이 촉매들을 이용하여 메탄 연소반응의 활성 및 촉매특성을 조사하여 보았다.

부분 치환된 촉매들의 메탄연소반응에 대한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서와 같이 La의 일부를 Sr로 부분 치환시킨 LSM-7촉매의 경우 전환율이 약 70%정도로 가장 좋았고, LAM-7, LBM-7순으로 나타나는 것을 볼 수 있다. 그러나 부분 치환된 촉매들은 ABO₃의 기본구조에 구조적 결함을 일으키게 됨으로서 산화활성을 높일 수 있다고 보고된 바가 있어서 [9], 부분치환 촉매의 반응활성을 기대하고 실험한 결과, 기대했던 것과는 달리 Fig. 3에 나타난 바와 같이 반응온도 500°C와 550°C에서는

LM-7 촉매보다 치환촉매의 반응활성이 낮은을 확인할 수 있었다.

소성온도에 따른 촉매활성 변화를 알아보기 위하여 700, 800, 900°C에서 소성한 LCM 촉매를 이용하여 메탄연소 반응을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 것과 같이 700°C에서 소성한 경우 약 60%, 800°C의 경우 약 70%, 900°C의 경우 약 50% 정도의 메탄 전환율을 나타내었다. LSM 촉매에 대한 소성온도의 영향은 Fig. 5에 나타내었다.

LSM 촉매의 경우 LCM 촉매와 유사한 추세를 보였으나 800°C에서 소성한 촉매의 메탄 전환율이 약 15%정도 높았다. 두 촉매 모두에서 소성온도가 800°C인 경우 메탄 전환율이 가장 높음을 알 수 있었다.

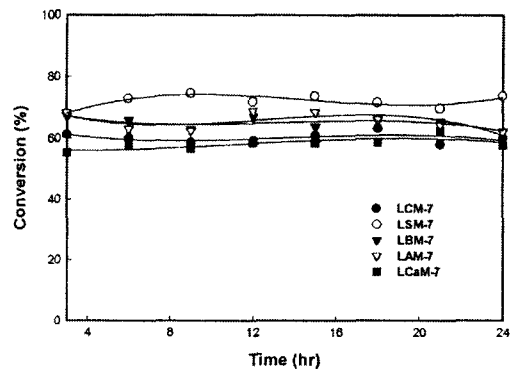


Fig. 2. Effect of A-site substitution on catalytic activity at 600°C.

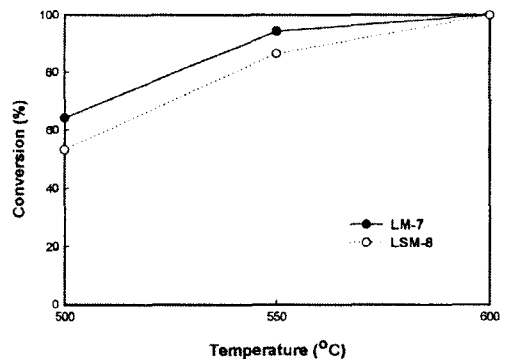


Fig. 3. Effect of reaction temperature on methane conversion.

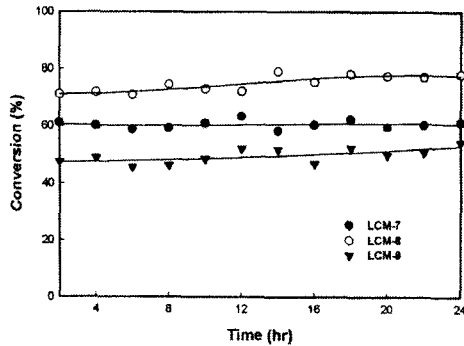


Fig. 4. Effect of calcination temperature on methane conversion for LCM catalysts at 550°C.

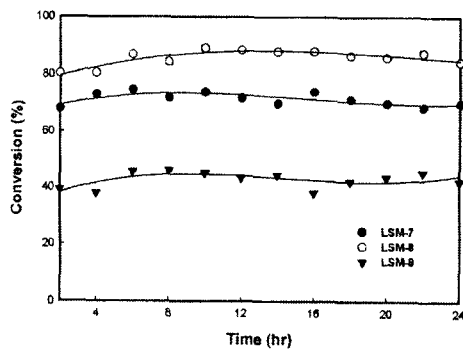


Fig. 5. Effect of calcination temperature on methane conversion for LSM catalysts at 550°C.

여러 가지 페로브스카이트 촉매들의 BET 표면적을 Table 2에 나타내었다. LCaM-7이 가장 넓은 표면적을 갖는 것으로 나타났지만, 구조형성이 잘 되지 않아서 촉매 활성이 좋지 못함을 알 수 있었다[1]. 또한 페로브스카이트 구조가 형성된 촉매들을 비교해보면 LCM-8과 LM-7이 다른 촉매들보다 높은 표면적을 가짐을 확인할 수 있었고, 이들 촉매가 다른 촉매들에 비해 좋은 활성을 나타내는 것을 알 수 있었다[15]. 단순한 BET 표면적과 반응활성을 연관시킬 수는 없었고, 페로브스카이트 구조의 형성이 반응활성에 매우 중요한 요소임을 알 수 있었다.

LSM 촉매들의 O₂-TPD 결과를 Fig. 5에 나타내었다. LSM-7 촉매의 경우 저온에서 탈착

하는 산소의 양이 LSM-8, LSM-9 촉매의 경우보다 많은 것을 확인할 수 있다. 그러나 구조가 잘 형성되지 않았던 LSM-7 촉매는 산소의 탈착량이 매우 많이 나타났으나 페로브스카이트 구조를 형성하지 못하였기 때문에 촉매활성은 낮게 나타난 것으로 추정된다. 반응활성이 좋았던 LSM-8의 경우에는 600°C 이상에서 큰 산소 탈착피크를 확인할 수 있었다. Arai 등 [13]에 의하면 흡착산소종은 400~600°C의 저온영역에서 메탄 연소반응에 영향을 미치고, 그 흡착산소량은 점차 감소되어 600°C 이상에서 메탄연소반응에 대한 기여는 상당히 감소되는 것으로 나타나는 반면, 격자산소는 500~600°C 부근에서 그 영향을 미치기 시작하여 그 이상의 온도에서 온도가 상승함에 따라 계속적으로 그 영향이 증대되는 경향을 보인다고 발표하였다. 따라서 Fig. 3에 나타난 바와 같이 600°C에서 LSM-8 촉매가 500°C와 550°C에서는 LM-7보다 낮은 활성을 보였지만 600°C에서는 완전 연소를 이룰 수 있는 것은 Arai 등에 의한 보고와 관련이 있음을 확인할 수 있었다. 또한 Yamazo 등도 같은 결과를 얻었음을 보고하였다[14]. 즉, 400~600°C의 저온영역에서의 산소탈착량이 많은 경우에 메탄 연소활성이 보다 좋은 것으로 나타났으며 메탄 연소활성은 촉매의 산소 탈착능과 직접적인 연관성이 있는 것으로 추정된다.

Table 2. Surface Areas of Prepared Perovskite Catalysts

Catalyst	Surface area (m ² /g)
LM-7	24.83
LCaM-7	31.41
LCM-7	29.10
LCM-8	26.10
LCM-9	14.72
LAM-7	19.07
LBM-7	28.22
LSM-7	17.79
LSM-8	17.52
LSM-9	11.28

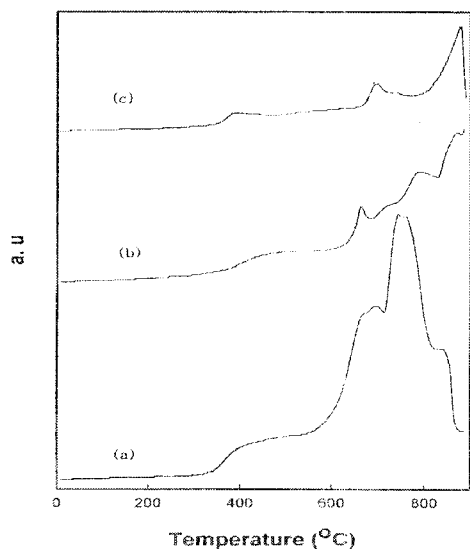


Fig. 6. O_2 -TPD curves for (a) LSM-7, (b) LSM-8, (c) LSM-9 catalysts.

3.2. 촉매의 안정성 실험

Pd나 Pt같은 귀금속 촉매는 500°C 이상에서 연속 반응시 귀금속의 휘발 및 소결 등으로 인하여 촉매활성이 떨어지지만, 페로브스카이트 촉매는 열적내구성이 우수한 촉매로서 고온에서도 안정한 활성을 나타낸다고 알려져 있다. 따라서 페로브스카이트 촉매의 가장 큰 특징인 열적 내구성을 확인해보기 위하여 가장 좋은 활성을 보여준 LM-7 촉매를 사용하여 72시간 동안 연속반응을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 600°C에서 72시간 동안 반응에도 불구하고 촉매 활성이 떨어지지 않고 그대로 유지됨을 확인 할

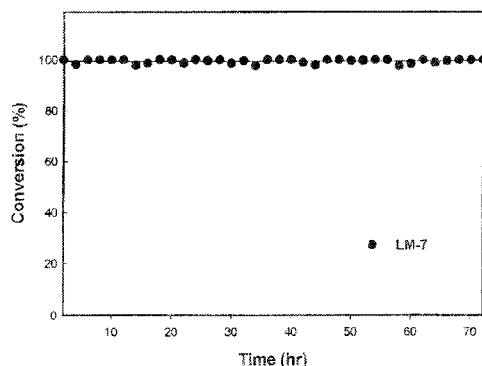


Fig. 7. Stability test for LM-7 catalyst at 600°C for 72 hours.

수 있었다. 따라서 LM-7촉매는 메탄 연소반응에 대한 활성뿐만 아니라 열적 내구성도 우수함을 알 수 있었다.

4. 결론

지구 온난화 원인 중 하나인 메탄의 완전 연소를 위하여 페로브스카이트의 A-site를 변화시키면서 이에 따른 촉매활성과 촉매 특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. A-site 부분치환 촉매들은 ABO_3 기본식을 갖는 촉매들보다 더 높은 소성온도가 필요함을 알 수 있었다. A-site 부분치환 촉매들은 예상과 달리 LM-7 촉매에 비해 촉매활성이 좋지 못하였다. 이는 페로브스카이트 구조 형성을 위해서는 더 높은 소성 온도가 필요했으며 그 결과 표면적 감소 때문에 생긴 현상으로 판단된다.
2. O_2 -TPD 결과 400~600°C의 저온영역에서의 산소탈착량이 많은 경우에 메탄 연소활성이 보다 좋은 것으로 나타났으며 메탄 연소활성은 촉매의 산소 탈착능과 직접적인 연관성이 있는 것으로 판단된다.
3. 72시간 동안 600°C에서 연속 반응실험을 한 결과 활성에 큰 변화가 없는 것으로 보아 LM-7 촉매는 열에 매우 안정한 촉매임을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 지정 경기도 후원 명지대학교 천연 신기능성 소재 연구센터(RRC)의 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. K. S. Kim, S. H. Ahn, K. S. Shin, S. H. Kim, H. S. Park, and H. S. Hahm, Preparation of Perovskite Catalysts and Its Application to Methane Combustion, *J. of Kor. Oil Chem. Soc.*, **24(1)**, 67 (2007).

2. E. S. Rubin, R. N. Cooper, R. A. Frosch, T. H. Lee, G. Marland, A. H. Rosenfield, and D. D. Stine, Surface Analysis of doped Lanthanide Cobalt Perovskites by X-ray Photoelectron Spectroscopy, *Science*, **257**, 248 (1992).
3. P. Briot and M. Primet, Catalytic Oxidation of Methane over Palladium Supported on Alumina, *Appl. Catal.*, **68**, 301 (1991).
4. R. B. Anderson, K. C. Stein, J. J. Feenan, and L. J. Hofer, Catalytic Oxidation of Methane, *Eng. Chem.*, **53**, 809 (1961).
5. V. A. Drozdov, P. G. Tsyrunnikov, V. V. Popovski, N. N. Bulgakov, E. M. Moroz, and T. G. Galeev, Methane combustion on Some Perovskite-Like Mixed Oxides, *Catal. Lett.*, **27**, 425 (1985).
6. A. Schwartz, L. H. Holbrook, and H. Wise, The Oxidation of Hydrocarbons on Perovskite Oxides, *J. Catal.*, **21**, 199 (1971).
7. J. G. Firth, Catalytic Oxidation of Methane over Noble Metals, *Chemistry Letters*, 2119 (1992).
8. J. Kirchnerova, Materials for Catalytic Gas Combustion, *Kor. J. Chem. Eng.*, **16**(4), 427 (1999).
9. G. B. Berkstresser, M. S. Thesis, University of Southern California, (1973).
10. P. K. Galalagher, D. W. Johnson, J. P. Remeika, F. Schrey, L. E. Trimble, E. M. Vogel, and R. J. H. Voorhoeve, The activity of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ without Pt and $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ with Pt for the catalytic oxidation of CO, *Mater. Res. Bull.*, **10**, 529 (1975).
11. D. W. Johnson and J. P. Remeika, Perovskite oxides; Material Science in Catalysis, *Science*, **275**, 195 (1997).
12. J. Q. Mccarty, M. A. Quinlan, and H. Wise, Catalytic combustion of methane by complex oxides, *Catalysis*, **4**, 1818 (1988).
13. H. Arai, T. Yamada, K. Euchi, and T. Seiyama, Hydrogenolysis of n-Butane on Silica-Supported Ru-Ir Bimetallic Catalysts, *Appl. Catal.*, **26**, 265 (1986).
14. N. Yamazo and Y. Teraoka, Oxidation catalysis of perovskites- relationship to bulk structure and composition, *Catal. Today*, **8**, 175 (1990).
15. K. S. Kim, S. B. Kim, W. J. Choi, T. O. Kim and H. S. Hahm, Methane Combustion over Lanthanoid Perovskite Catalysts, *J. Ind. Eng. Chem.*, **7**(2), 110 (2001).