한국수소 및 신에너지학회 논문집(2011. 2), 제22권 제1호
Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society(2011. 2), Vol. 22, No. 1, pp. 35~41

철과 코발트 산화물의 수소 환원에 니켈 및 팔라듐 첨가의 효과

김종팔*†
*동의대학교 화학공학과

Hydrogen Induced Reduction of Fe- and Co-Oxides with Addition of Ni and Pd

JONGPAL KIM*†
**Chemical Engineering Department, Dongeui University, San 24, Gaya-Dong, Pusanjin-Gu, Pusan 614-714, Korea*

ABSTRACT

Temperature programmed reduction experiments for Fe- and Co-oxides were performed and weight losses were carefully measured to calculate the extent of reduction. Addition of nickel and palladium affected the reduction by lowering the DTG peak temperature. Reduction experiments for the oxides on alumina were also studied and the effect of nickel and palladium addition was confirmed. And that was explained by means of increased adsorption of hydrogen and increased diffusion ability of the surface hydrogen.

KEY WORDS : Hydrogen adsorption(수소흡착), Reduction(환원), Mobility(표면이동), Iron and cobalt oxides (산화물)

1. 서 론

일반적으로 여러 금속들이 촉매로 이용되고 있으며 이들 금속들의 역할 규명을 위한 연구가 많이 진행되고 있다. 수소화 반응에서 최근에 제시된 금속들의 역할은 수소를 금속 표면에 흡착을 증가시키고 이를 표면에 이동시켜 표면에서의 이동성을 증가시켜 수소화 반응에서의 활성을 증가시키는 것으로 제시되고 있다[1-4]. Pt/Al_2O_3 의 경우 수소를 흘리면서 가열시키면 Al_2O_3의 일부가 환원되어 Pt-Al합금이 생성된다고 보고하였고 이는 Pt가 수소의 흡착을 촉진하였기 때문으로 설명하였다[1]. Rh/Fe_2O_3 형태의 경우에서도 Fe_2O_3의 환원 정도가 Rh에 의해 가속되었다고 하였고[3], Ag의 경우에도 수소에 노출시키면 수소가 Ag에 해리 흡착 한다는 것이 중수소의 치환과 검출에 의하여 확인되었다고 하였고 실리카에 담지된 Ag의 경우도 역시 수소가 해리 흡착하여 지지체인 실리카 표면에서 표면 수소가 관찰되었다고 보고하였다[4].

본 연구에서는 이들 수소의 금속 표면에의 흡착과 표면 이동을 검지하기 위하여 산화물을 수소의 흐름 하에서 가열하면서 환원(TPR)[5-7]시키고 이들 산화물이 환원되는 온도 범위를 측정함으로서 환원 정도를 비교하고자 하였다. 사용된 산화물은 산화

†Corresponding author : jpkim@deu.ac.kr
[접수일 : 2011.1.18. 수정일 : 2011.2.11 게재확정일 : 2011.2.18]

상태가 2가와 3가로서 두 가지 이상의 산화물 형태를 가진 철산화물과 코발트 산화물이었다. 그런 후 금속 형태의 니켈과 팔라듐을 철과 코발트 산화물들에 첨가하여 환원시키고 산화물이 환원되는 온도 범위를 비교하였다. 그리고 넓은 표면적을 갖는 알루미나에 철과 코발트의 화합물을 담지 시키고 이들을 산화물 형태로 만든 후 역시 환원시켜 보았다. 여기에 역시 니켈과 팔라듐의 첨가하여 표면에 분산되어 있는 산화물의 환원에 미치는 효과를 규명하고자 하였다.

2. 실 험

철 산화물과 코발트 산화물로는 Fe(III) 산화물 (Fe_2O_3)와 Co(II,III) 산화물 (Co_3O_4)를 구매하여 사용하였다. 질량이 정밀하게 측정된 산화물 혹은 금속이 첨가된 산화물 시료를 석영 시료 용기에 담고 수소를 10cc/min의 일정 속도로 흘리면서 전기로를 일정속도로 가열하여 승온 환원 실험(TPR)을 수행하였다. 이 과정에서 TGA(Shimadzu, TGA-50) 를 이용하여 질량의 감소를 연속적으로 측정하였다. 실험은 안전을 위하여 열 중량 분석기 내부가 모두 수소로 채워질 때 까지 수소를 계속 흘린 후 가열하여 온도를 상승 시켰다. 온도 상승속도는 10℃/min 이었고 최종 온도는 실험 가능한 범위인 1000℃ 까지였다. 사용된 TGA 장치는 일체형으로 되어 있어 여기에 분석할 시료를 넣은 후 수소 가스를 연결시키고 수소의 유량을 조절한 뒤 TGA에 연결된 컴퓨터의 소프트웨어를 이용하여 가열로의 가열온도 범위와 가열속도 등을 조절하고 이 가열과정에서 중량을 연속적으로 측정할 수 있도록 되어져 있는 장치입니다. 실험결과로 측정된 TGA 스펙트럼과 함께 software를 이용하여 미분한 DTG 스펙트럼을 얻고 최저점인 피크온도를 측정하여 산화물이 환원되는 정도를 비교하였다. 그리고 환원 과정에서 질량의 감소는 산소의 질량 감소이기 때문에 각 과정에서 생성되는 새로운 산화물 형태의 구조식을 계산하여 환원과정의 설명에 참고하였다.

니켈과 팔라듐이 금속 형태로 첨가하여 환원 과정에 미치는 효과를 조사하기 위하여 니켈 나이트레이트 ($Ni(NO_3)_2\ 6H_2O$)와 팔라듐 아세틸 아세토네이트 (Pd(II) acetyl acetonate)를 THF 용매에 용해시켜 철 산화물 혹은 코발트 산화물에 함침법으로 첨가하였다. 첨가된 니켈과 팔라듐의 양은 전체 질량비로 1wt%가 되도록 하였고, 담지된 니켈 나이트레이트와 팔라듐 아세틸 아세토네이트는 산화물들의 환원 실험이 이루어지기 전에 낮은 온도 범위(50~200℃)에서 환원시켜 니켈과 팔라듐이 철과 코발트 산화물의 승온 환원 실험 전에 금속상태로 존재 할 수 있도록 하였다.

알루미나 표면에 담지된 철 산화물과 코발트산화물에의 환원 실험도 수행하였다. 알루미나는 고순도 원통형 형태로 제공 되어졌는데 부수어 40/60mesh의 크기만을 선별하여 실험에 이용하였다. 철 나이트레이트 ($Fe(NO_3)_2\ 9H_2O$)와 코발트 나이트레이트 ($Co(NO_3)_2\ 6H_2O$)를 THF 용매에 녹여 함침법으로 알루미나 표면에 담지 시켰다. 이 과정에서 알루미나 표면에 담지된 철과 코발트의 질량을 정밀하게 계산하였다. 그런 후 공기를 흘리면서 가열하여 소결시켜 알루미나 표면에 철 산화물과 코발트 산화물이 생성되도록 하였다. 철과 코발트의 산화물은 형태가 여러 가지이나 표면에서 생성된 대로의 철 산화물과 코발트 산화물을 환원 실험에 이용하였고 환원 실험 후 감소된 질량으로부터 표면에 생성된 산화물들의 화학구조를 추정하였다. 환원 실험은 알루미나 표면에 생성된 철 산화물과 코발트 산화물을 다시 수소를 흘리면서 가열하여 수행하였고 얻어진 TGA 및 DTG 스펙트럼을 분석하여 환원되는 과정을 조사하였다. 그런후 언급한 알루미나에 담지된 철 산화물과 코발트 산화물 형태에 추가로 니켈과 팔라듐의 금속형태를 추가하여 환원에의 효과를 관찰 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 철 산화물의 환원

순수한 철 산화물 (Fe_2O_3)에 수소를 흘리면서 환원시키는 실험을 하였다. 실험결과 순수한 철 산화

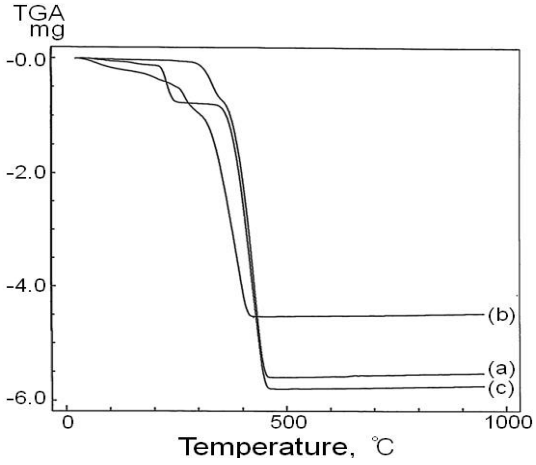

Fig. 1 TPR spectrum of TGA for (a) Fe_2O_3 (b) Ni/Fe_2O_3 and (c) Pd/Fe_2O_3.

물 (Fe_2O_3)의 환원의 TGA 곡선은 Fig. 1(a)에 나타나 있고 이의 미분인 DTG 스펙트럼(Fig. 2(a))에서 보듯이 335℃에서 소량의 질량 감소 피크가 측정되었고 428℃에서 많은 양의 질량 감소 피크가 측정되었다. 이들 질량 감소의 정도를 철 산화물의 화학구조와 연관 시켜 계산해 보면 철 산화물 (Fe_2O_3)이 처음에 Fe_3O_4로 부분 환원 되었다가 428℃에서 모두 금속으로 환원되어 두 단계를 거쳐 철 금속으로 환원됨을 알 수 있었다.

니켈과 팔라듐의 첨가에 따른 환원 효과를 비교하기 위하여 이들 금속 화합물들이 금속으로 환원되는 과정을 확인하는 실험을 먼저 수행하였다. 즉 이들 화합물들을 알루미나에 담지 시킨 후 수소를 흘리면서 가열하여 환원 시켜보았다. 이 결과 니켈 나이트레이트의 85% 이상이 200℃ 이하의 온도에서 니켈 금속으로 환원하였고 팔라듐 아세틸 아세토네이트 경우는 62℃ 정도에서 모두 팔라듐 금속으로 환원하였다. 그래서 니켈과 팔라듐 금속의 효과를 보기위해서는 환원 실험 이전에 미리 200℃ 이하에서 일차로 환원시키면 니켈 및 팔라듐이 모두 금속 형태로 존재함을 확인 할 수 있었다.

철 산화물에 니켈을 소량 첨가한 시료(Ni/Fe_2O_3)에 대하여 승온 환원 실험을 수행한 결과 202℃에서 소량의 질량 감소가 측정되었고 392℃에서 많은 양

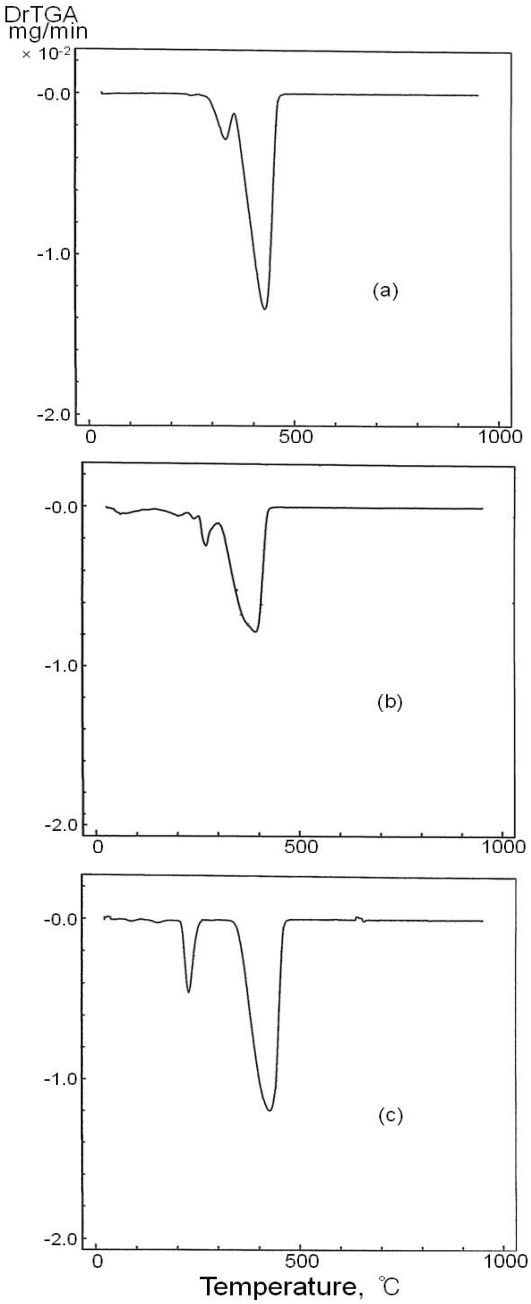

Fig. 2 TPR spectrum of DTG for (a) Fe_2O_3 (b) Ni/Fe_2O_3 and (c) Pd/Fe_2O_3.

의 질량 감소가 측정 되었다(Fig. 2(b)). 질량의 감소량을 산소의 감소량에 따른 화학구조식과 연관 시켜 보면 역시 Fe_2O_3가 Fe_3O_4를 거쳐 철 금속으로

Table 1 Peaks in DTG spectra for iron oxide samples

	DTG peaks of Fe_2O_3		DTG peaks of FeO_x on alumina
Fe_2O_3	335	428℃	
Ni/Fe_2O_3	202	392	
Pd/Fe_2O_3	228	426	
$FeOx/Al_2O_3$			538℃
$Ni/FeOx/Al_2O_3$			487
$Pd/FeOx/Al_2O_3$			500

환원되었음을 알 수 있었다. 그리고 니켈을 첨가하지 않았을 때의 환원 과정과 비교해 보면 질량 감소 피크인 환원 온도 위치가 상당히 낮아 졌음을 알 수 있었다. 팔라듐을 첨가한 시료 (Pd/Fe_2O_3)의 실험 결과에도 Fig. 2(c)에서 볼 수 있듯이 228℃에서 작은 질량 감소 피크가 관찰 되었고 426℃에서 많은 양의 질량 감소가 측정되었다. 이들 역시 질량의 감소와 연관시켜보면 Fe_2O_3를 Fe_3O_4로 부분 환원한 후 철 금속으로 환원하였음을 보여주고 있다. 즉 Table 1에서 보듯이 니켈과 팔라듐의 첨가는 DTG 곡선의 최저점인 온도 위치, 즉 환원 온도 범위를 낮추고 있음을 알 수 있다. 결과적으로 니켈과 팔라듐의 첨가는 철 산화물의 환원을 보다 쉽게 하도록 도와줌을 알 수 있다. 환원과정은 수소가 공급되어야 하므로 니켈과 팔라듐 금속들의 첨가 효과는 이들이 수소의 흡착을 증가시키고 이를 인접한 철 산화물로 이동시켜 철 산화물의 금속으로의 환원을 도와주고 있다고 볼 수 있다. 이는 문헌의 결과와 일치하고 있다[4,8,9]. 하지만 니켈과 팔라듐의 첨가 철 산화물이 환원하는 과정 혹은 경로에 영향을 주지는 않은 것으로 보인다.

알루미나에 담지된 철 산화물의 환원 실험도 수행하였다. 먼저 알루미나 표면에 철 산화물을 형성하여야 하므로 철 나이트레이트를 알루미나에 담지시키고 공기를 흘리면서 500℃ 까지 온도를 상승 시킨 후 이 온도에서 24시간 정도 소결 산화시켜 철 산화물이 알루미나 표면에 생성 하도록 하였다. 이때 생성된 철 산화물의 화학적 구조는 알 수 없지만 첨가한 철의 질량을 정확히 계산하였기 때문에 이들 산화물을 완전히 환원 시킨 후 산소 질량 감소량을 계산 하였을 때 산화물의 형태가 FeO 임을 알 수 있었다. 알루미나에 담지된 철 산화물을 환원시킨 결과 538℃에서 질량 감소 피크가 관찰 되었다 (Table 1). 이들의 질량 감소 양을 계산 해보면 산화물의 초기 형태인 FeO에서 철 금속으로 직접 환원됨을 알 수 있었다. 이는 순수한 철 산화물 시료의 경우 Fe_2O_3에서 Fe_3O_4를 거쳐 철 금속으로 환원하는 것과 달리 FeO에서 철 금속으로 직접 환원한 것을 알 수 있었고 철 산화물 경우 보다 알루미나 표면에 있는 철 산화물의 환원 피크 온도가 다소 높은 것은 알루미나 표면에서 생성된 철 산화물의 형태가 FeO로 Fe_2O_3와 다르기 때문으로 보인다.

알루미나 표면에 생성된 철 산화물에 니켈과 팔라듐을 각기 첨가한 시료 $Ni/FeO_x/Al_2O_3$와 $Pd/FeO_x/Al_2O_3$에 대하여 역시 환원실험을 하였다. 니켈을 첨가 하였을 때 질량감소 피크는 487℃에서 측정되었고 팔라듐을 첨가 하였을 때는 500℃에서 측정되었다. 알루미나 표면의 철 산화물이 니켈과 팔라듐을 첨가하였을 때 환원온도가 낮아진 것은 철 산화물의 환원을 촉진되고 있음을 알 수 있고 이 역시 니켈과 팔라듐이 수소 흡착을 촉진 시키고 표면에 분산되어 있을 철 산화물로 수소를 표면 이동 시키고 표면에서의 수소의 농도를 증가시키는 성질 때문인 것으로 보여진다.

3.2 코발트 산화물의 환원

코발트 산화물(Co_3O_4)에 수소를 흘리면서 가열하여 환원 시켰다. 중량 감소를 측정하여 TGA 스펙트럼을 얻고(Fig. 3) 이의 미분인 DTG 곡선을 얻어서 (Fig. 4) 최저점의 온도를 측정하여 환원 정도를 비교하였다. 실험결과 코발트 산화물 (Co_3O_4)는 주로 415℃에서 환원이 이루어져 많은 질량의 감소가 측정되었다(Fig. 4(a)). 환원 과정을 질량의 감소로 계산하였을 때 모두 코발트 금속으로 환원된 것으로 보인다. 340℃에서도 조그마한 환원 피크가 관찰 되었으나 피크의 크기가 너무 작아 질량 감소량을 다른 형태 산화물의 화학식으로 계산하기는 어려웠다.

니켈과 팔라듐의 첨가 효과를 보기 위하여 니켈

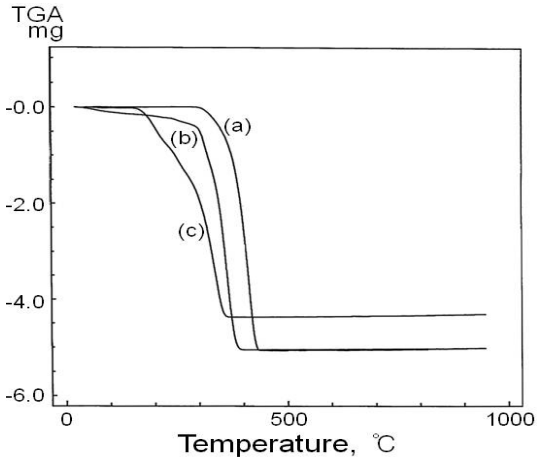

Fig. 3 TPR spectrum of TGA for (a) Co_3O_4 (b) Ni/Co_3O_4 and (c) Pd/Co_3O_4.

나이트레이드와 팔라듐 아세틸 아세토네이트를 코발트 산화물에 첨가하고 먼저 이들 금속화합물을 수소하에서 가열하여 각기 금속으로 환원시켰다. 니켈을 소량 첨가한 코발트 산화물 (Ni/Co_3O_4) 시료의 경우 환원 실험시에 시료의 질량 감소는 주로 365℃에서 측정 되었다. 252℃와 316℃에서도 소량의 질량 감소가 관찰 되었으나(Fig. 4(b)) 이 역시 다른 형태의 산화물의 형성으로 보는 것은 계산상 수치가 작아 무리였다. 니켈을 첨가 하였을 때 Co_3O_4는 세 단계를 거쳐 코발트 금속으로 환원되는 것은 확실해 보이나 환원의 대부분은 365℃에서 이루어져서 각 환원 단계를 설명하기는 어려웠다. 그러나 니켈의 첨가는 코발트 산화물이 환원하는 온도를 낮추었음을 알 수 있다.

팔라듐의 첨가 실험의 결과 (Pd/Co_3O_4)는 Fig. 4(c)에서 볼 수 있듯이 역시 205℃, 254℃ 및 339℃의 세 단계를 거쳐 환원이 이루어짐을 알 수 있다. 그러나 대부분의 질량 감소는 339℃에서 일어났으며 역시 세 단계로의 환원 과정은 예상 할 수 있으나 질량 감소량으로 환원 과정을 설명하는 것은 무리였다. 니켈의 경우와 비교해보면 팔라듐의 첨가가 코발트 산화물이 환원하는 온도를 더 많이 낮추었음을 알 수 있다. Table 2과 Fig. 4에서 보듯이 니켈과 팔라듐의 첨가로 인한 효과는 큰 질량 감소 피크의 온도

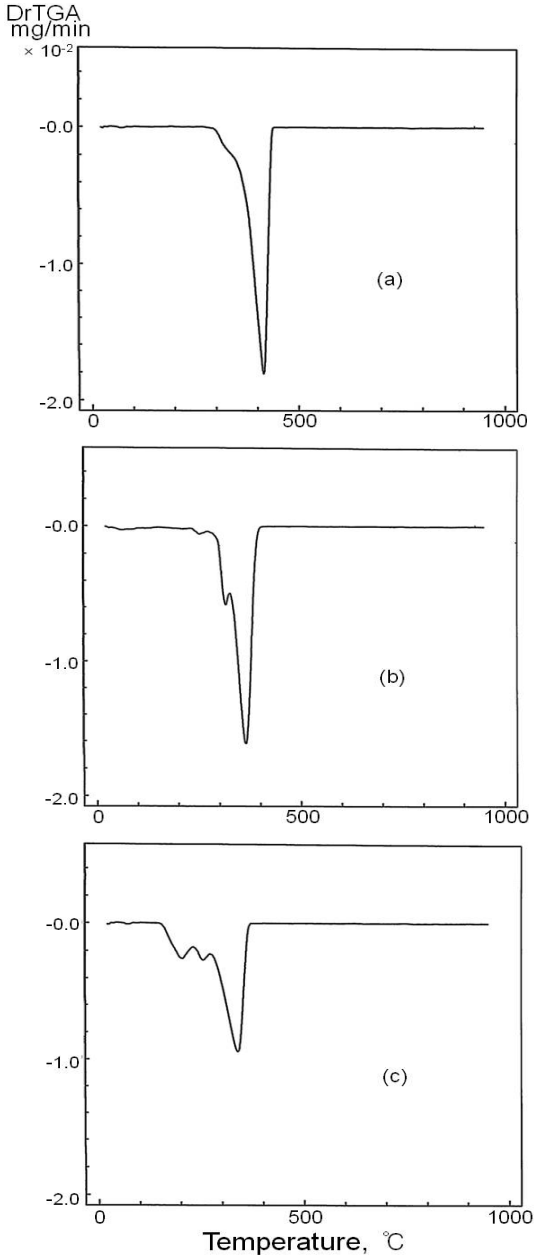

Fig. 4 TPR spectrum of DTG for (a) Co_3O_4 (b) Ni/Co_3O_4 and (c) Pd/Co_3O_4.

위치를 낮출 뿐만 아니라 작은 질량 감소의 피크들의 온도 위치도 낮추었음을 알 수 있다. 이런 실험 결과들로부터 니켈과 팔라듐 금속의 첨가는 코발트 산화물의 환원을 도와주고 있음을 알 수 있고 이는

Table 2 Peaks in DTG spectra for cobalt oxide samples

	DTG peaks of Co_3O_4			DTG peaks of CoO_x on alumina
Co_3O_4	-	340	415℃	
Ni/Co_3O_4	252	316	365	
Pd/Co_3O_4	205	254	339	
CoO_x/Al_2O_3				467℃
$Ni/CoO_x/Al_2O_3$				462
$Pd/CoO_x/Al_2O_3$				455

역시 이들이 수소의 흡착을 증가시키고 흡착된 수소를 인접한 코발트 산화물로 이동시켜 코발트 산화물의 환원을 촉진시키고 있다고 볼 수 있다.

알루미나에 담지된 코발트 산화물도 철 산화물과 같은 과정으로 제조하였고 환원 실험도 수행하였다. 역시 생성된 코발트 산화물의 구조식은 감소하는 산소의 질량을 계산하여 추론해 보면 CoO 임을 알 수 있다. 이 알루미나에 담지된 코발트 산화물을 환원시킨 결과 코발트 산화물은 467℃에서 질량 감소가 측정되었고 경로는 알 수 없으나 한 단계로 코발트 금속으로 환원되었음을 알 수 있다. 그리고 CoO가 Co_3O_4 보다 높은 온도에서 금속으로 환원하고 있음을 알 수 있다. 알루미나 표면에 입힌 코발트 산화물 시료에 니켈과 팔라듐을 첨가한 시료 $Ni/CoO_x/Al_2O_3$와 $Pd/CoO_x/Al_2O_3$ 들에 대해서도 환원 실험을 수행하였다(Table 2). 니켈을 첨가 하였을 때는 환원 피크가 455℃에서, 팔라듐을 첨가 하였을 때에는 462℃에서 관찰되어 니켈 혹은 팔라듐이 첨가되지 않았던 467℃ 보다 다소 낮은 온도에서 측정되어 이를 금속들의 첨가가 알루미나 표면에 있는 코발트 산화물의 환원을 촉진하고 있음을 역시 확인 할 수 있었다. 그러나 이 경우 그 온도 감소의 정도는 크지 않는 것으로 보입니다.

4. 결 론

철 산화물과 코발트 산화물을 수소흐름에서 환원시켰을 때 몇 단계의 과정을 거쳐 모두 철과 코발트의 금속 상태로 환원되었다. 니켈 혹은 팔라듐 금속이 철 산화물 및 코발트 산화물에 첨가 되었을 때에는 보다 낮은 온도 범위에서 환원되었다. 알루미나 표면에 철과 코발트 산화물을 담지시킨 후 환원시킨 결과 한 단계에서 금속들로 환원 되었고 니켈 혹은 팔라듐 금속이 첨가 되었을 때 역시 환원되는 온도가 낮아졌다. 이는 니켈과 팔라듐 금속이 수소의 흡착을 증진시키고 흡착된 수소의 표면 이동을 도와주어 수소를 철산화물과 코발트 산화물로 공급하여 이들의 환원을 촉진 시키고 있기 때문으로 보인다.

후 기

본 연구는 2009년 동의대학교 교내 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1) X. Zhong, J. Zhu and J. Liu, “Study of the interfacial structure of a Pt/Al2O3 model catalyst under high-temperature hydrogen reduction”, J. Catal., Vol. 236, No. 1, 2005, p. 9.
2) H. Yang, H. Chen, J. Chen, O. Omotoso and Z. Ring, “Shape selective and hydrogen spillover approach in the design of sulfur-tolerant hydrogenation catalysts”, J. Catal., Vol. 243, No. 1, 2006, p. 36.
3) Y. Lei, N. W. Cant and D. L. Trimm, “The origin of rhodium promotion of Fe3O4-Cr2O3 catalysts fot the high-temperature water-gas shiht reaction”, J. Catal., Vol. 239, No. 1, 2006, p. 227.
4) J. Hohmeyer, E. V. Kondratenko, M. Bron, J. Krohnert, F. C. Jentoft, R. Schlogl and P. Claus, “Activation of dihydrogen on supported and unsupported silver catalysts”, J. Catal., Vol. 269, No. 1, 2010, p. 5.
5) J. P. Kim, “Effect of palladium and nickel on the temperature programmed reduction of metal oxides and metal oxide layers”, Korean J. Chem. Eng., Vol. 21, No. 2, 2004, p. 385.

6) M. J. Tiernan, P. A. Barnes and G. B. Parkes, "New approach to the investigation of mechanism and apparent activation energy for the reduction of metal oxide using constant reaction rate temperature-programmed reduction", J. Phys. Chem. B, Vol. 103, 1999, p. 338.
7) T. Beutel, H. Knozinger, A. V. Siborov and V. L. Zalkovskii, "Metal-promoter interaction in vanadium oxide promoted Rh/SiO_2 Catalyst", J. Chem. Soc. Faraday Trans., Vol. 88, No. 18, 1992, p. 2775.
8) V. Roland, R. Salzer and L. Summchen, "Electronic effect of hydrogen spillover on titania", Spillover and migration of surface species on catalysts, 1997, Elsevier Science.
9) 전법주, 박지훈, "산화-환원 싸이클 조업에 의한 고순도 수소생성", 한국수소 및 신에너지 학회 논문집, Vol. 21, No. 5, 2010, p. 355.