

Cu 담지 Ti-SBA-15 촉매의 선택적 CO 산화 반응

김준우* · 박재우** · 이종수*** · 최한솔 · 정석진†

경희대학교 화학공학과
446-701 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732
*희성촉매(주)
429-913 경기도 시흥시 정왕동 1251-6
**효성(주)
431-799 경기도 안양시 동안구 시민대로 74
***SK 이노베이션
305-712 대전광역시 유성구 엑스포로 325
(2013년 5월 6일 접수, 2013년 5월 31일 채택)

Preferential Oxidation of CO over Cu/Ti-SBA-15 Catalysts

Joon-Woo Kim*, Jae-Woo Park**, Jong-Soo Lee***, Han-Seul Choi and Suk-Jin Choung†

Department of Chemical Engineering, Kyung Hee University,
1732 Deogyong-daero, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi 446-701, Korea
*Heesung Corp., Diesel Catalysts Team, #507-1 Da, 1251-6 Jungwang-dong, Siheung-si, Gyeonggi 429-913, Korea
**Hyosung Corp., Polymerization Research Group, 74 Simin-daero, Dongan-gu, Anyang-si, Gyeonggi 431-799, Korea
***SK innovation, Catalyst Process R&D center, 325 Expo-ro, Yuseing-gu, Daejeon 305-712, Korea
(Received 6 May 2013; accepted 31 May 2013)

요 약

고분자 전해질 연료전지 구동 시 양극 활성 물질에 대한 CO 피독을 방지하기 위해 Cu를 촉매 활성 종으로 사용하고 반응물의 확산이 용이한 몇 가지 메조 세공 물질을 지지체로 이용하여 CO 선택적 산화 반응(PROX반응)을 실시하였다. 그 결과 거대 세공을 가진 SBA-15를 지지체로 사용했을 때 우수한 CO 산화 활성을 보였으며 특히 Cu 담지 량에 비례하여 활성은 증가하였다. 또한 Cu의 분산도를 높이고자 첨가한 Ti 성분은 저온에서 CO 산화 성능을 높이는 데 기여하였다. 특히 Ti 성분을 20 wt-% 첨가한 Cu/Ti20-SBA-15 촉매에서 Cu의 분산도가 가장 우수하였으며 CO 산화 활성 역시 개선됨을 확인하였다.

Abstract – The CO preferential oxidation reaction (PROX) has been done using Cu catalytic active species supported on some of mesoporous silica materials which can facilitate the diffusion of the reactants in order to prevent the poisoning of anode active materials by CO molecules during driving polymer electrolyte fuel cells (PEMFC) in this study. As a result when SBA-15 with large pore used as a support showed excellent CO oxidation activity, especially the activity increased in proportion to the amount of supported Cu. Ti components which was inserted to increase the degree of dispersion of Cu, contributed to improving the performance for CO oxidation at low-temperature. The degree of dispersion of Cu ingredients was the best in the catalyst inserted 20 mol-% Ti into the framework of SBA-15, and CO oxidation activity was also improved.

Key words: Preferential Oxidation Reaction (PROX), Mesoporous Silica Materials, SBA-15, Cu, Ti

1. 서 론

연료전지 중 하나인 고분자 전해질 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)는 작동온도가 80 °C 정도로 낮고 가동 시간이 짧으며 스택의 출력밀도가 높아 수송 및 휴대용 전력 원으로

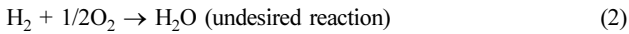
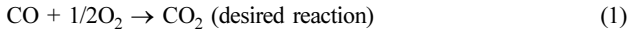
각광받고 있다. 더욱이 최근 들어 가격이 절감되고 전지성능이 향상되어 정지형 전력 장비 시스템으로서의 응용 가능성이 부각되면서 더욱 관심을 끌고 있다. 그러나 PEMFC의 운전시 난점은 화석연료의 개질반응에서 생성된 수소혼합물에 CO(일반적으로 약 1% 정도가 존재함)가 함유되어 있을 시 양극 활성물질인 백금이 피독되어 전극의 성능이 급격히 저하되는 단점이 있다. 이 문제를 해결하기 위해서는 개질반응에서 얻어지는 수소연료에 포함된 CO의 농도를 적어도 10 ppm 이하로 유지시켜야 한다[1].

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sjchoung@khu.ac.kr

‡이 논문은 경희대학교 정석진 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

개질 반응기를 통과하여 전극에 공급되는 수소 기체에 혼합된 CO를 제거하는 방법으로 Pd 혹은 Pd alloy membrane을 이용하거나 촉매에 의한 methanation과 선택적 CO 산화반응 등이 있다. 이 중 선택적 CO 산화반응(preferential oxidation, PROX)은 환원분위기에서 선택적으로 CO를 CO₂로 산화시킨 후 연료 극에 수소를 공급하는 방법[1,2]으로 일반적인 PEMFC 시스템에 주로 사용되고 있으며 반응식은 아래와 같다.



이때 위의 두 반응은 경쟁적인 비 가역 반응이고 발열 반응을 수반하기 때문에 반응열을 제거해야 하는 문제점이 있고 반응온도에 따라 촉매의 선택도가 달라지기 때문에 반응 온도 조절이 중요하다.

현재 PROX 반응은 전이금속촉매의 산화 상태를 변화시켜 산화환원 반응을 촉진시키는 방향으로 연구가 활발하게 진행 중에 있다. 특히 CuO-CeO₂ 촉매는 CO 산화활성이 좋으면서 선택도가 우수한 촉매로 여러 문헌에 제시되고 있다[3-6]. Avgouropoulos 등[7]에 의하면 CuO-CeO₂ 혼합촉매에 대해 PROX 반응을 수행한 결과, 5.7 wt% Cu-CeO₂ 촉매를 사용한 경우 210 °C 반응온도에서 1% CO 가스를 주입할 때 CO 전환율이 96%이고 CO₂ 선택도가 50%를 나타낸다고 보고하였다.

본 연구에서는 기존에 개발된 CuO-CeO₂ 촉매의 CeO₂ 지지체 대신에 활성금속 Cu의 고 분산을 유도할 수 있는 다양한 세공 크기를 갖는 MCM-41, MCM-48, SBA-15 메조 포러스 실리카 물질을 지지체로 사용하였다. 합성한 Cu/메조 포러스 실리카 촉매는 선택적 CO 산화 반응에 사용되었으며 반응 전 후의 촉매표면 물성은 X-선 회절 결정법, 질소 흡탈착 실험, X선 광전자 분광법을 이용하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조

본 연구에서 지지체로 사용된 메조 포러스 분자체인 MCM-41, MCM-48, SBA-15은 문헌을 참고로 하여 직접 합성하여 사용하였다[8-10]. MCM-41의 합성법은 다음과 같다. 우선 적당량의 실리카 원료인 Ludox HS-40 (Colloid silica, Aldrich)을 NaOH (sodium hydroxide, Aldrich)용액에 첨가한 후 60 °C에서 천천히 교반하며 1시간 이상 녹여 투명한 용액을 제조한다. 계면 활성제인 CTABr (cetyltrimethylammonium bromide, Aldrich) 역시 적당량의 증류수와 함께 40 °C에서 충분히 교반하여 투명한 용액이 될 때까지 제조한다. 이렇게 제조된 계면 활성제 용액에 Silica source 용액을 천천히 적가한 후 1시간 이상 강하게 교반하여 충분히 혼합되도록 한다. 전체 혼합 용액의 물 조성은 6SiO₂ : 1CTABr : 1.5Na₂O : 0.15(NH₄)₂O : 350H₂O 이다. 최종 혼합 용액을 Teflon 용기에 넣어 100 °C에서 약 48시간 수열합성 하였으며 합성 후 만들어진 gel 혼합물은 상온으로 온도를 식혀 pH를 11로 조절한 후 다시 100 °C에서 48시간 이상 수열 합성하였다. 수열 합성 후 필터 및 세척과정을 거쳐 건조된 시료는 잉여 계면 활성제를 제거하기 위하여 550 °C까지 분당 2 °C로 천천히 승온 후 3시간 동안 유지하는 소성과정을 거쳐 최종 분자체를 얻는다. MCM-48과 SBA-15의 제조 방법은 MCM-41과 동일하며, 혼합용액의 물 조성은 MCM-48의 경우 5SiO₂ : 0.85CTABr : 1.5Na₂O : 0.15(NH₄)₂O : 0.11Brij-30 : 400H₂O이고, SBA-15는 ITEOS : 6HCl : 0.017P123 : 200H₂O 이다.

제조된 각각의 분자 체에 활성금속 CuO를 습식법으로 함침하였다. 전구체로 Copper(II) acetate monohydrate (Cu(O₂CCH₃)₂·H₂O, 99.99%, Aldrich)를 사용하였다. Cu 담지량에 따른 용액을 각각 계산을 통하여 3 wt%를 담지하였다. 각각의 mesoporous silica 분자체를 에탄올에 넣은 후 2시간 가량 교반하고, Copper 전구체를 에탄올에 녹인 용액을 천천히 적가한 후 60 °C water bath에서 evaporation 시켜서 gel 혼합물을 얻었다. 이후 산소분위기에서 550 °C, 3시간 동안 소성하였다.

Ti-SBA-15의 합성법은 다음과 같다. 우선 적당량의 P-123을 증류수에 HCl과 함께 40 °C에서 천천히 교반하며 1시간 이상 녹여 투명한 용액을 제조한다. 그 이후에 TTIP(Titanium isopropoxide, Aldrich)를 붓고 24시간 기다린다. 이렇게 제조된 계면 활성제 용액에 TEOS 용액을 천천히 첨가한 후 1시간 이상 강하게 교반하여 충분히 혼합되도록 하였다. 전체 혼합 용액의 물 조성은 10 g P123 : 0.6 mol HCl : 0.1 mol TEOS : 20 mol H₂O : 0.1 mol TTIP 이다. 혼합 용액을 적당한 플라스틱 용기에 넣어 오븐에 넣고 합성 후 세정 과정을 거쳐 건조된 시료는 잉여 계면 활성제를 제거하기 위하여 550 °C까지 분당 2 °C로 천천히 승온 후 3시간 동안 유지하는 소성과정을 거쳐 최종 분자체를 합성하였다. 이렇게 제조된 분자체에 활성금속 Cu를 습식 담지법으로 함침하였다.

2-2. 활성 실험

합성된 촉매의 CO 산화 성능을 측정하기 위하여 bench scale의 반응실험 장치를 자체 제작하여 사용하였다. 고정 층 반응기인 pyrex tube에 촉매를 1 mL 충전시킨 후 CO와 O₂ 혼합 반응물을 pyrex tube reactor로 유입하여 촉매 층을 지나게 하였다. 촉매 층을 통과한 가스는 열 교환기와 응축기를 통해 가스상 물질과 H₂O로 분리하였다. 응축된 H₂O는 무게를 달아 정량분석을 하였고 가스상 물질인 H₂, O₂, CH₄, CO는 GC/TCD (Shimadzu, 17A, Japan)를 이용하여 in-situ로 분석하였다. 분석은 He를 carrier gas로 사용하여 packed column (Molecularsieve-5A)를 통과시켜 TCD detector를 이용하여 정성 및 정량을 실시하였다. 1,500 ppm 이하의 CO는 Rae 사의 CO detector를 추가로 사용하여 정량 분석하였다. 반응 온도 변화에 따른 CO 전환율과 O₂ 전환율을 아래의 식과 같이 계산하였다.

$$X_{CO} = \frac{C_{CO,IN} - C_{CO,OUT}}{C_{CO,IN}}$$

$$X_{O_2} = \frac{C_{O_2,IN} - C_{O_2,OUT}}{C_{O_2,IN}}$$

2-3. 촉매 특성 분석

제조된 담체와 그 위에 함침된 활성 종의 결정 구조를 파악하기 위하여 X선 회절분석을 실시하였다. 사용된 분석기기는 일본 Rigaku 사의 모델명 MAC-18XHF로 Target source는 Ni-filter가 장착된 CuK α 를 사용하였고, 40 kV, 300 mA, Scanning speed 1 deg/min, Full scale 6, Angle 0.7~10°의 조건으로 측정하였다.

제조된 촉매의 비표면적 및 포어 사이즈, 포어 볼륨을 측정하기 위하여 질소 등온 흡·탈착 실험을 수행하였으며, 사용한 기기는 Micromeritics Instrument Corporation의 ASAP 2000이었다. 촉매의 양은 0.15~0.2 g을 사용하였으며 측정 전 촉매표면에 존재하는 불순물을 제거하기 위하여 고 진공 하에서 350 °C, 5시간 전 처리를 한 후 측정을 실시하였다.

촉매 구성 원소들의 산화상태 및 존재 비를 측정하기 위하여 X선 광전자 분광(XPS, PHI 4700, PHI 사) 실험을 실시하였다. XPS 측정을 위하여 촉매를 두께 5 mm 이하의 얇은 박막으로 제조하여 측정하였으며, X-ray source로 Al mono를 사용하여 350 W, 15 kV의 조건에서 측정하였으며 이 때 Pass Energy=23.5 eV였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 담체(지지체) 세공 크기 및 구조에 따른 영향

촉매의 결정구조를 확인하기 위하여 X선 회절분석을 실시한 후 XRD pattern을 Fig. 1에 나타내었다. MCM-41의 경우 hexagonal 결정의 straight pore 형태의 특성 피크인 $2\theta=2.2, 3.7, 4.4$ 위치에서 (100), (110), (200) 면에 대한 회절피크가 보여지고, MCM-48의 경우 삼차원적 입방형태인 Ia3d cubic 결정구조의 특성 피크인 $2\theta=2.2, 2.6, 4$ 위치에서 (211), (200), (420)면에 대한 회절피크를 각각 확인하였다. SBA-15 역시 hexagonal 결정의 straight pore 형태의 특성 피크인 $2\theta=1.2, 1.4, 1.7$ 위치에서 (100), (110), (200)면에 대한 회절피크가 확인되었다. 더욱이 Cu를 담지시킨 후의 XRD pattern을 비교했을 때 MCM-48을 제외하고 모든 촉매에서 Cu 성분과 상관없이 피크의 강도는 거의 변화가 없었는데 이것은 담지한 Cu 성분이 세공 내부로 침투하지 않고 담체 위에 균일하게 분산되어 있음을 의미한다. 반면 Cu/MCM-48에서는 Cu 성분이 담지됨에 따라 (211)면 피크의 강도가 소폭 감소함을 볼 수 있었다. 이는 담지한 Cu 성분 일부

Table 1. Pore characteristics of the naked supports and dried copper catalysts

Catalysts	S_{BET}	d(nm)	V_{total}	V_{micro}
MCM-41	968	3.52	0.88	N/A
Cu3/MCM-41	954	3.42	0.88	N/A
MCM-48	1098	3.67	1.12	N/A
Cu3/MCM-48	1054	3.52	1.09	N/A
SBA-15	675	7.18	0.89	0.72
Cu3/SBA-15	642	7.18	0.95	0.67

가 MCM-48 담체 내부로 침투되었거나 담체 표면 위에 고분산되지 못하고 서로 응집되어 있을 가능성을 시사한다. 하지만 메조 포러스로 추정되는 특성 피크는 모두 뚜렷이 존재하므로 Cu 성분이 담지된 후에도 담체의 구조에는 큰 결함이 없는 것으로 사료된다. 담지된 Cu 성분의 결정성을 확인하기 위하여 wide angle에서 측정된 XRD pattern을 Fig. 1(b)에 나타냈다. $2\theta=35.5, 38.7, 48.7$ 에서 3개의 특성 피크가 나타났고 JCPDS card(No. 45-0937)를 통해 분석한 결과 CuO 결정을 확인하였다. 하지만 Cu_2O 또는 Cu metallic phase로 추정되는 피크들은 관찰되지 않았으며 이 결과로 미루어 볼 때 MCM-41, MCM-48, SBA-15의 모든 담체 위에 담지된 Cu 성분은 보다 안정한 Cu^{2+} 산화상태를 가지는 copper oxide phase로 존재함을 예상할 수 있었다.

제조된 세 개의 담체 및 CuO가 담지된 Cu/MCM-41, Cu/MCM-48, Cu/SBA-15 촉매들의 세공 특성을 파악하기 위한 질소 등온 흡·탈착 실험을 실시하였고 그 결과 Table 1에 나타내었다. Cu 담지 전 후의 모든 담체의 비표면적과 세공 부피에 약간의 변화가 있음을 확인할 수 있었다. 이것은 Cu를 담지하는 과정에서 일부의 Cu 성분이 담체의 거대 세공내부로 침투되거나 세공 입구를 덮어서 생기는 현상으로 담지 전 보다 소폭 표면적이 감소함은 당연한 결과이다. 특히 이러한 현상은 세공이 더 큰 SBA-15 담체에서 다소 두드러지게 나타났다. 각각의 메조 포러스 담체들과 Cu가 담지된 Cu/MCM-41, Cu/MCM-48, Cu/SBA-15 촉매들의 담지 전 후의 평균 세공을 비교해 보면, MCM-41은 3.52 nm에서 3.42 nm로 MCM-48은 3.67 nm에서 3.52 nm으로 소폭 감소하였으나 SBA-15의 경우는 7.18 nm로 변화가 없음을 보여준다. MCM-41과 MCM-48에서 세공경의 Cu 담지 후 작아지는 이유는 앞서 언급한 바와 같이 Cu 성분의 일부가 세공 내부로의 소량 침투하여 생긴 현상으로 판단되며, 7~8 nm의 큰 세공 경을 가지는 SBA-15의 담체에서 세공경의 변화가 없는 것은 Cu 성분이 세공 안으로 스며들지 않고 오히려 밖에 안정적으로 분산되어 있음을 시사하고 있다.

Cu가 담지된 Cu/MCM-41, Cu/MCM-48 및 Cu/SBA-15 촉매들의 존재상태를 X선 광전자 분광(XPS)실험을 통하여 고찰하여 보았다. Fig. 2는 Cu $2P_{3/2}$ 에 대한 XPS로 부터 얻은 결합에너지 나타낸 것이다. Cu $2P_{3/2}$ 스핀에 대한 Cu 상태에 따른 레퍼런스 결합에너지는 $Cu=932.75\pm 0.1$ eV, $Cu_2O=932.50\pm 0.2$ eV, $CuO=933.75\pm 0.25$ eV 이다. Wide angle 영역에서의 XRD pattern에서 확인한 바와 같이 담체 표면에 있는 담지된 Cu 성분은 copper oxide이므로 표면에서의 Cu의 산화상태에 따른 분포를 유추하기 위해 Cu $2P_{3/2}$ 스핀영역에서의 커브강도를 Cu_2O 와 CuO의 Reference binding energy를 기준으로 피크분리 및 면적을 계산하였다. 각 담체 상의 Cu의 산화상태를 유추해 본 결과 MCM-41 및 MCM-48 담체 상에서는 Cu^{+1} 산화상태를

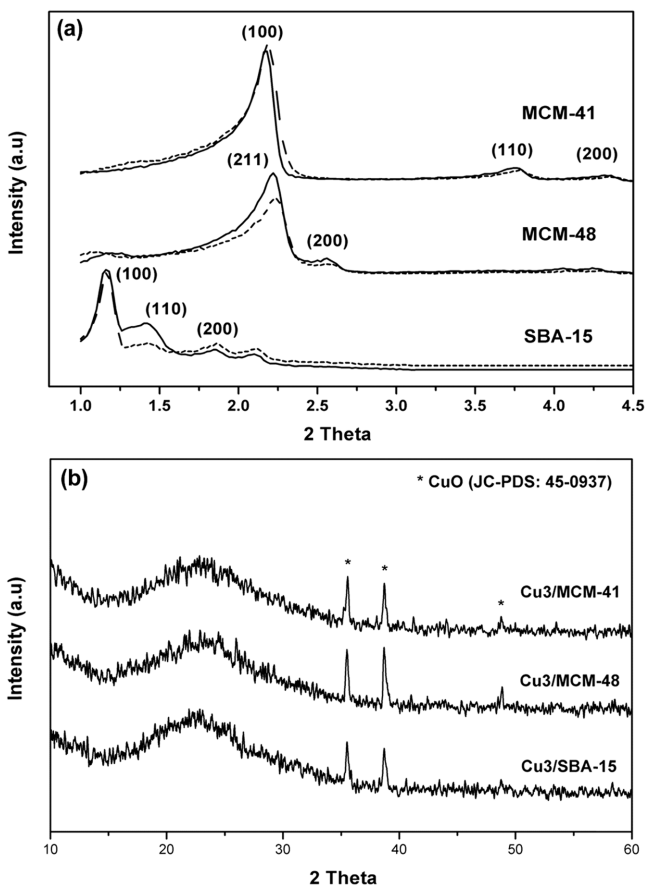


Fig. 1. (a) Small angle X-ray diffraction of the prepared catalysts ((line) and dried copper catalysts (broken line). (b) Wide angle X-ray diffraction of the copper impregnated catalysts.

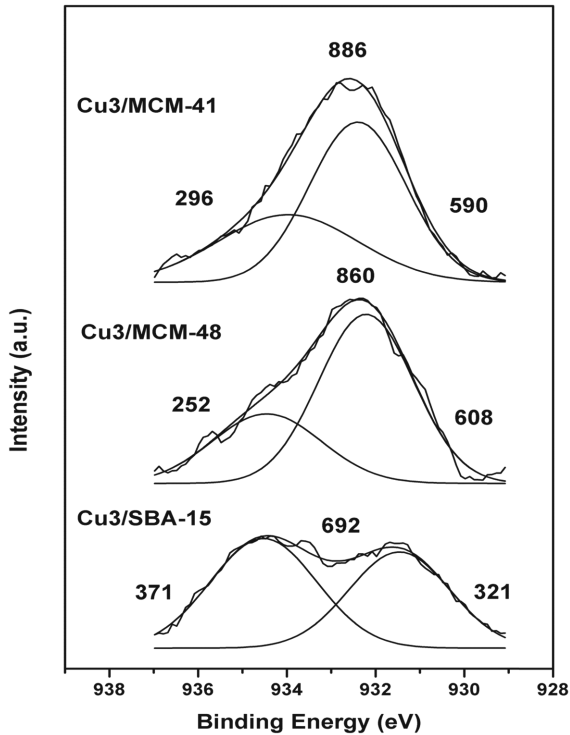


Fig. 2. XPS of Cu 2P_{3/2} region over Cu/mesoporous silica catalysts.

가지는 Cu₂O가 Cu⁺²로 존재하는 CuO보다 우세하게 존재함을 확인하였고 반면에 SBA-15 담체 상에서는 Cu⁺¹ 성분보다 Cu⁺² 성분이 더욱 안정하게 존재함을 알 수 있었다. CO의 산화반응이 일어날 것으로 기대되는 활성 자리는 CuO이며 H₂ 산화반응이 기대되는 자리는 Cu₂O로 보고된 결과로부터 예상을 해보면 MCM-41 및 MCM-48 담체 보다 SBA-15 담체 상에 Cu를 담지시켜 촉매로 사용할 경우 CO 산화반응이 유리하게 진행될 것으로 예측된다.

Cu/MCM-41, Cu/MCM-48 및 Cu/SBA-15 촉매들을 이용하여 50~300 °C 구간에서의 CO-PROX 반응거동을 확인하고 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Cu/MCM-41과 Cu/SBA-15 촉매의 경우 175 °C 이상부터 CO 전환율이 점차적으로 증가하여서 Cu/MCM-41 촉매는 200 °C에서 최대 CO 전환율 22%, Cu/SBA-15 촉매는 250 °C에서 30% 정도의 CO 전환율을 나타냈다. 반면 O₂의 전환율을 비교해 보면 Cu/MCM-41 촉매에서는 150 °C 이상에서 100%까지 O₂ 전환율이 증가하였고 Cu/SBA-15에서는 175 °C 이상부터 전환율이 급격히 상승하는 것을 볼 수 있다. 한편 Cu/MCM-48 촉매에서는 전 온도 구역에서 CO에 전환율이 0~10% 사이를 보였고 반대로 O₂의 전환율은 초기 50 °C 부터 90% 이상을 보이고 175 °C 이상에서는 100% 전환율을 나타냈다. 이 결과는 Fig. 2의 XPS에서 예상한 결과와도 거의 일치하는 것으로 Cu²⁺ 성분이 기공 경이 다소 큰 SBA-15 담체 상에 안정하게 담지되어 CO 산화반응의 활성 점으로써 촉매역할을 잘 수행하고 있는 것으로 사료된다. 따라서 본 연구에서는 현재까지 CO 산화반응에 대한 가장 최적 담체로 SBA-15를 선정하였다.

3-2. Ti가 첨가된 SBA-15의 CO-PROX

Cu 입자들 간의 응집현상을 막기 위해 10 mol% Ti 성분을 SBA-15 골격에 이온 치환하거나 10 mol% Cu 성분과 함께 공침시켜 담

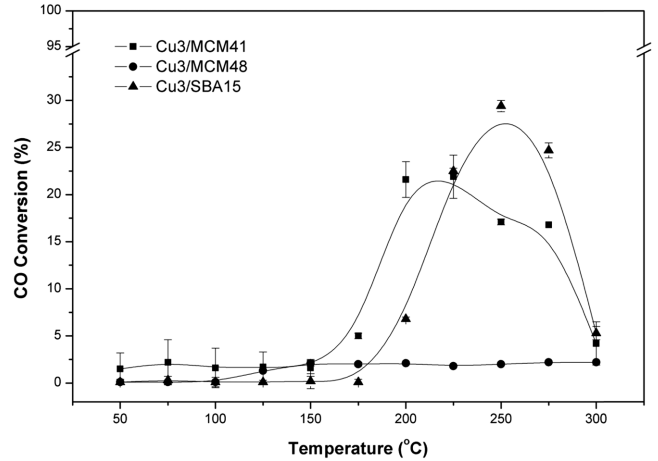


Fig. 3. CO conversion over Cu/mesoporous catalysts.

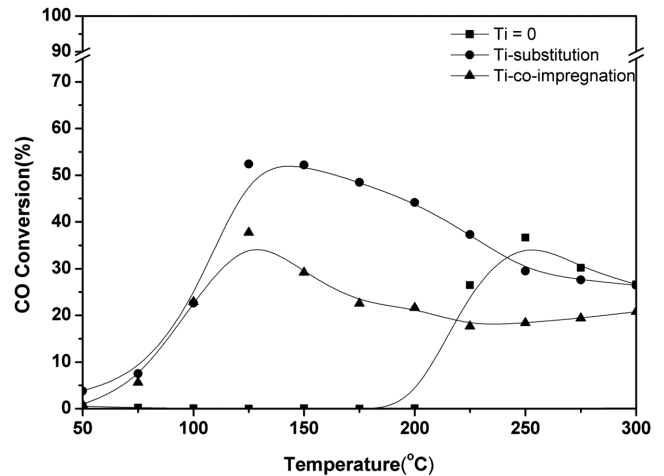


Fig. 4. CO conversion of prepared mesoporous catalysts with various Ti addition methods.

지한 Cu/Ti-SBA-15와 CuTi/SBA-15 촉매들을 이용하여 반응온도 50~300 °C 구간에서의 CO-PROX 활성거동을 Fig. 4에 나타내었다. Ti 성분이 SBA-15 골격에 이온 치환된 Cu/Ti-SBA-15 촉매에서 CO 전환율이 125 °C에서 약 35%를 보였으며 Ti 성분이 Cu 성분과 공침된 CuTi/SBA-15 촉매에서는 약 53% 정도로 보다 우수한 활성을 나타내었다. 특히 Ti가 첨가된 두 촉매의 활성은 Cu 성분만 함유하는 Cu/SBA-15 촉매와 비교했을 때 보다 저온으로 약 150 °C 정도 이동하였다.

Fig. 5는 Ti 치환량에 따른 Cu/Ti-SBA-15 촉매들의 CO-PROX 활성을 나타내는 결과이다. Ti 치환량이 20 mol%까지 촉매의 CO 산화 활성은 증가하였으나 40 mol% 이상에서는 촉매의 활성은 오히려 감소하였다. 이것은 과량 첨가된 40 mol% Ti 치환 촉매에서 SBA-15 구조의 붕괴로 인하여 반응물들의 확산이 용이하지 않아 활성이 오히려 저하된 것으로 사료된다.

촉매의 결정구조 형성 유무를 확인하기 위하여 XRD pattern의 측정 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6(a)로부터 Ti가 치환되지 않은 SBA-15의 경우 Cu peak이 발견되었으나 Ti가 치환된 Cu/Ti-SBA-15 촉매 및 Cu와 같이 공침된 CuTi/SBA-15 촉매의 경우 Ti의 양에 상관없이 Cu peak은 관찰되지 않았다. 이것은 Cu 성분이 Ti가 치환

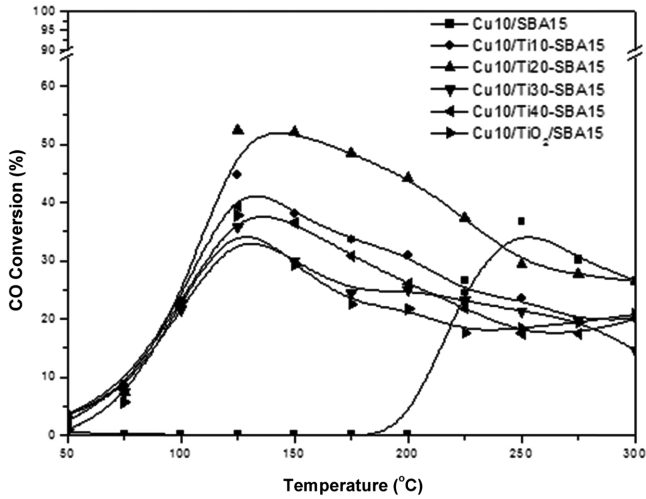


Fig. 5. CO conversion of Cu/Ti-SBA-15 catalysts with various Ti loading amount.

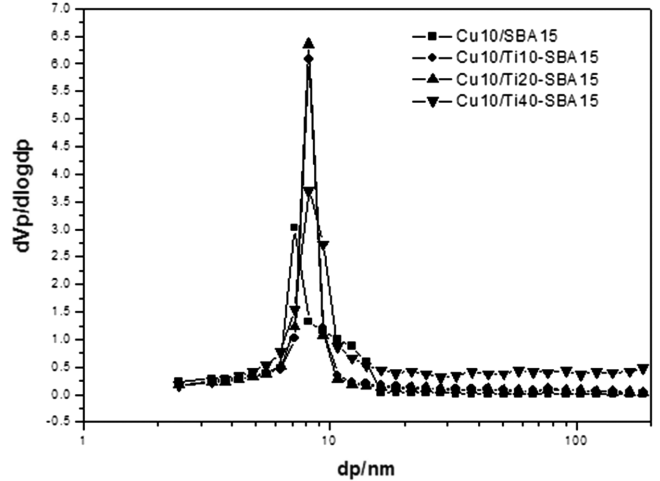


Fig. 7. Pore size distribution of Cu/Ti-SBA-15 catalysts with various Ti loading amount.

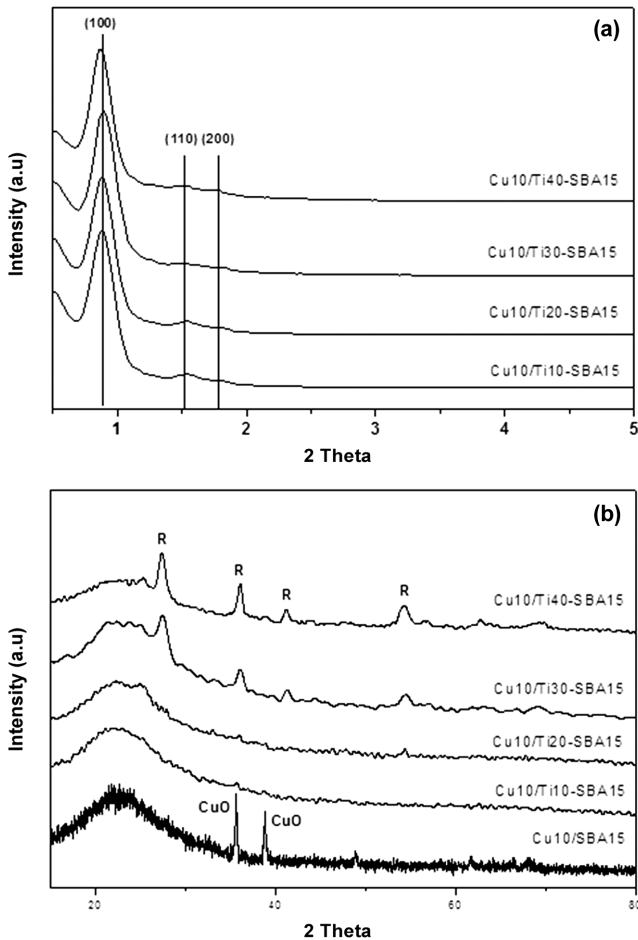


Fig. 6. (a) Small angle X-ray diffraction (b) Wide angle X-ray diffraction with various Ti loading amount.

된 SBA-15 지지체 표면에서 고 분산되었음을 시사하고 있다. 반면 Ti과 Cu가 같이 공침하여 합성된 CuTi/SBA-15 촉매에서 rutile 결정으로 보이는 TiO₂ peak가 관찰되었다. Fig. 6(b)는 Ti의 치환량에 따른 XRD 패턴을 나타낸 것인데 TiO₂ peak가 40 mol% 치환한 촉매

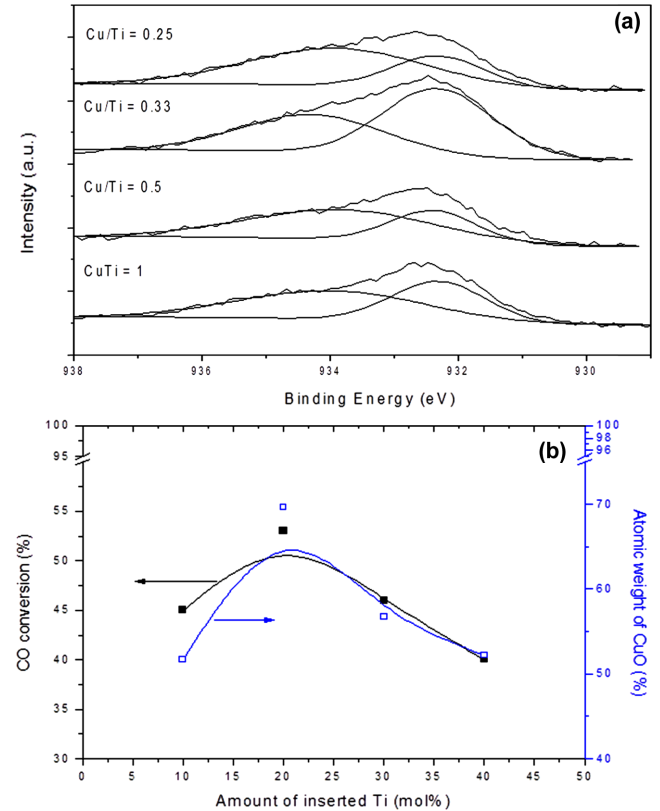


Fig. 8. (a) XPS of Cu 2P_{3/2} region with various Ti loading amount (b) Relation of Cu²⁺ with CO conversion.

에서 확연히 관찰되는 것으로 보아 SBA-15 골격에 치환 가능한 Ti 성분 적정량은 40 mol% 미만이며 이 양을 초과할 경우 일부가 SBA-15 결정 표면에 rutile 결정으로 존재하는 것으로 예측된다. 결국 이것은 20 mol% Ti 치환이 가장 적절하며 적절한 Ti 양이 치환될 경우 Cu 촉매 종과 시너지 효과를 일으켜 다른 촉매들에 비해 CO 산화활성이 개선될 수 있다는 사실을 뒷받침해 주고 있다.

Cu/Ti-SBA-15 촉매들의 세공 특성을 파악하기 위한 질소 등은 흡탈착 실험을 실시하였고 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Ti의 치환

량에 따라서 비표면적과 평균 세공크기에 약간의 변화가 있음을 확인할 수 있었으며 이것은 치환되는 Ti와 Si의 이온 크기의 차이에 기인하며 보다 이온 반경이 큰 Ti 양이 증가할수록 Ti-O-Si 또는 Ti-O-Ti 사슬이 많아지고 세공모양이 비틀리기는 하나 그 크기는 커져 결국 질소 흡착량이 증가하여 비표면적과 평균 세공크기가 증가하는 것으로 예상된다. 하지만 Ti의 양이 20 mol% 치환한 경우 메조 세공이 안정하게 유지되고 있음을 확인하였고 반면에 Ti의 치환 양이 40 mol%로 증가한 경우에 세공이 붕괴되는 것을 확인하였다.

Cu/Ti-SBA-15 촉매들의 산화상태를 Ti의 치환량에 따라 알아보기 위해 X선광전자 분광 실험을 수행하고 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Wide angle XRD pattern에서 확인한 바와 같이 담체 표면에 존재하는 Cu 종은 copper oxide이며, 담체 표면에서의 Cu의 산화상태 분포를 유추하기 위해 Cu 2P_{3/2} spin에서의 강도를 Cu₂O와 CuO의 reference binding energy를 기준으로 피크 분리 및 면적을 계산하였다. Cu의 산화 상태는 Ti의 양이 20 mol%의 치환된 촉매에서 Cu⁺²로 귀속되는 CuO 성분이 가장 많이 존재하며 Ti가 가장 적은 양이 치환된 10 mol% 촉매에서 가장 적게 존재함을 확인하였다. 반면 Ti의 양이 40 mol% 치환된 촉매에서는 Cu⁺² 성분이 오히려 적었다.

4. 결 론

본 연구에서는 메조 포러스 실리카를 담체로 사용한 Cu 촉매를 이용하여 CO-PROX 반응에 대한 활성 거동을 평가하였다.

(1) 다양한 세공 크기 및 구조를 갖는 메조 포러스 실리카 담체 중 가장 큰 세공 크기를 갖는 SBA-15 담체에 Cu 성분을 담지한 Cu/SBA-15 촉매에서 우수한 CO 산화 성능을 보였다.

(2) Ti 성분을 SBA-15에 치환한 Ti-SBA-15에서 담지된 Cu의 분산도가 증가하였고 공침하여 담지한 CuTi/SBA-15 촉매에서보다 Ti를 골격에 치환한 Cu/Ti-SBA-15 촉매에서 더 우수한 CO 산화 활성을 보였다. 특히 20 mol% Ti가 치환된 촉매에서 가장 높은 활성을 보였으며 과량 첨가된 40 mol% Ti 치환 촉매에서는 SBA-15 구조의 붕괴로 인하여 활성이 오히려 저하되었다.

(3) XPS 결과로부터 20 mol% Ti 성분이 치환된 촉매에서 CO 산화반응을 촉진하는 CuO의 비가 가장 높음을 확인하였다.

References

- Gottesfeld, S. and Pafford, J., "A New Approach to the Problem of Carbon Monoxide Poisoning in Fuel Cells Operating at Low Temperatures," *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2651-2652(1988).
- Lemons, R. A., "Fuel Cells for Transportation," *J. Power Sources*, **29**, 251-264(1990).
- Oh, S. H. and Sinkevitch, R. M., "Carbon Monoxide Removal from Hydrogen-Rich Fuel Cell Feedstreams by Selective Catalytic Oxidation," *J. of Catal.*, **142**, 254-262(1993).
- Watanabe, M., Uchida, H., Igarashi, H. and Suzuki, M., "Pt Catalyst Supported on Zeolite for Selective Oxidation of CO in Reformed Gases," *Chem. Lett.*, **24**, 21-22(1995).
- Kahlich, M. J., Gasteiger, H. A. and Behm, R. J., "Kinetics of the Selective CO Oxidation in H₂-Rich Gas on Pt/Al₂O₃," *J. of Catal.*, **171**, 93-105(1997).
- Korotkikh, O. and Farrauto, R., "Selective Catalytic Oxidation of CO in H₂: Fuel Cell Applications," *Catal. Today*, **62**, 249-254(2000).
- Avgouropoulos, G., Ioannides, T., Matralis, H. K., Batista, J. and Hocevar, S., "CuO-CeO₂ Mixed Oxide Catalysts for the Selective Oxidation of Carbon Monoxide in Excess Hydrogen," *Catal. Lett.*, **73**, 33-40(2001).
- Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C. and Beck, J. S., "Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-crystal Template Mechanism," *Nature*, **359**, 710-712(1992).
- Biz, S. and Occelli, M. L., "Synthesis and Characterization of Mesoporous Materials," *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **40**, 329-407(1988).
- Zhao, D., Sun, J., Li, Q. and Stucky G. D., "Morphological Control of Highly Ordered Mesoporous Silica SBA-15," *Chem. Mater.*, **12**, 275-279(2000).