

# Pd/C 촉매 제조 방법에 따른 Pd 금속의 특성 및 촉매 활성

김지선<sup>\*,\*\*</sup> · 홍성수<sup>\*\*</sup> · 김종화<sup>\*\*\*,†</sup> · 이만식<sup>\*,†</sup>

\*한국생산기술연구원 울산지역본부, \*\*부경대학교 화학공학과, \*\*\*창원대학교 화학시스템공학과  
(2015년 7월 15일 접수, 2015년 7월 30일 심사, 2015년 7월 31일 채택)

## Effect of Preparation Method for Pd/C Catalysts on Pd Characterization and their Catalytic Activity

Ji Sun Kim<sup>\*,\*\*</sup>, Seong-Soo Hong<sup>\*\*</sup>, Jong-Hwa Kim<sup>\*\*\*,†</sup>, and Man Sig Lee<sup>\*,†</sup>

<sup>\*</sup>Ulsan Regional Division, Korea Institute of Industrial Technology (KITECH) 55, Jongga-ro Jung-gu, Ulsan 44413, Korea

<sup>\*\*</sup>Department of Chemical Engineering, Pukyong National University 365 Sinseon-ro, Nam-gu, Busan 48547, Korea

<sup>\*\*\*</sup>Department of Chemical Engineering, Changwon National University, Changwon 51140, Korea

(Received July 15, 2015; Revised July 30, 2015; Accepted July 31, 2015)

### 초 록

본 연구는 여러 가지 방법에 의해 제조된 Pd/C 촉매의 특성을 질소흡탈착등온선, XRD, FE-TEM 및 CO-chemisorption을 이용하여 확인하였고, 제조된 촉매의 활성을 cyclohexene의 수소화 반응을 통하여 확인하여 제조방법에 따른 촉매의 특성 변화가 촉매 활성에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 각각의 제조방법을 통하여 제조된 Pd/C 촉매의 FE-TEM 분석 결과, 이온교환법으로 제조된 촉매의 분산 정도가 매우 우수하며, 폴리올법으로 제조된 촉매의 분산 정도가 매우 낮음을 확인하였다. CO-chemisorption 분석에 의한 분산도 결과 이온교환법, 함침법 및 폴리올법으로 제조된 촉매의 Pd 분산도가 각각 17.55, 13.82% 및 1.35%로 나타나 FE-TEM 결과와 일치함을 확인하였다. 이후 cyclohexene의 수소화반응을 통하여 제조된 촉매의 활성을 확인하였고, 이온교환법으로 제조된 촉매의 cyclohexene의 전환율이 71%로 가장 높음을 확인하였다. 이는 탄소 담지체에 담지된 Pd의 분산도가 반응 활성에 영향을 미쳐 나타난 결과임을 알 수 있었다.

### Abstract

Pd/C catalysts were prepared by various preparation methods such as ion exchange, impregnation and polyol method and also characterized by nitrogen adsorption-desorption isothermal, XRD, FE-TEM and CO-chemisorption. The activities of these catalysts were tested in the hydrogenation of cyclohexene to cyclohexane. Catalytic activities of Pd/C catalysts were found to be effected by the chosen preparation methods. Pd dispersions of each Pd/C catalysts prepared by ion exchange, impregnation and polyol method were 17.55, 13.82% and 1.35%, respectively, confirmed by CO-chemisorption analysis. These were also in good agreement with the FE-TEM results. The Pd/C catalyst prepared by ion exchange method exhibits good performance with the cyclohexene conversion rate of 71% for 15 min. These results indicate that Pd/C catalyst having higher dispersion and lower particle size is in favor of hydrogenation cyclohexene and also Pd dispersion increases with the increment of catalytic activity.

**Keywords:** cyclohexene, dispersion, Pd/C, hydrogenation

## 1. 서 론

수소화 반응은 석유화학공업이나 정밀화학공정에서 중요한 반응으로 다양하게 활용된다. 탄소 사이 다중결합(이중결합, 삼중결합), 니트

로기 또는 카르보닐기에 수소를 첨가하여 파라핀, 아민, 알코올 등을 제조하는 수소화 첨가반응과 수소를 첨가하여 분해하는 수소화 분해 반응이 있다. 수소는 높은 반응성을 가지고 있으나 이와 동시에 가연성과 폭발성을 가지는 물질이다. 따라서 수소화 반응 시 낮은 온도에서 수소를 활성화하여 반응물에 제공하기 위해서 촉매를 사용하며 이때 촉매(활성물질)로는 전이금속이 주로 사용된다. 수소의 흡착세기가 너무 강한 전이금속(Ti, Zr, Cr, Mo, Co, Fe 등)은 촉매표면에서 활성화된 수소가 반응물에 전달되기 어려워 수소화 반응 촉매에 적절하지 않다. 반대로 수소의 흡착세기가 너무 약한 전이금속(Mg, Zn, Ag, Si, Pb)은 수소가 충분히 활성화 되지 못하여 반응에 참여하지 못하므로 수소화 활성이 낮다. 따라서 흡착세기가 적당하여 활성화된 수소의 이동이 용이한 백금족 원소인 Ru, Rh, Pd, Pt 등의 전이금속이 수소화

† Corresponding Author: J.-H. Kim, Changwon National University, Department of Chemical Engineering, Changwon 51140, Korea / M. S. Lee, Ulsan Regional Division, Korea Institute of Industrial Technology (KITECH) 55, Jongga-ro Jung-gu, Ulsan 44413, Korea  
Tel: +82-55-213-3752, +82-52-980-6630  
e-mail: lms5440@kitech.re.kr, jongkim@changwon.ac.kr

반응 촉매로 사용되고 있다. 따라서 수소화 반응에 적합한 백금족 전이 원소를 담지체에 담지하여 사용하는 연구가 지속적으로 진행되고 있다[1-5]. 화학공정 촉매에 있어 좋은 담지체의 조건은 높은 비표면적과 충분한 전기전도도를 가져 촉매간의 상호작용이 좋아야 하며, 큰 표면적을 갖되 메조포러스(mesoporous)한 기공구조를 가져야 한다. 귀금속촉매의 담지체로서 제올라이트, 실리카, 알루미나, 탄소류 등 비표면적이 넓은 산화물이 많이 사용된다. 그중 탄소는 기타 담지체에 비하여 가격이 저렴할 뿐만 아니라 비표면적이 넓으며 금속입자와 공유결합 성격이 강하여 입자 분산도가 우수하다. 또한 높은 화학적·전기화학적 안정도와 다양한 기공구조를 가져 촉매의 담지체로 사용이 널리 사용되고 있다[6-11]. 여러 가지 담지체 중 탄소는 산화물 지지체에 비하여 표면적이 넓고, 귀금속과 공유결합 성격이 강하여 분산성이 우수하며, 유기물 흡착이 유리하다. 이 뿐만 아니라 탄소 담지체를 태워 금속을 쉽게 재생할 수 있는 장점을 가져 정밀화학분야, 액상 화학분야 등에서 널리 사용되고 있다[12-15]. 귀금속을 담지체에 담지시켜 사용하는 이유는 값비싼 촉매를 최대한으로 촉매반응에 활용하기 위해서이며, 담지된 금속원자가 가능한 표면에 많이 노출되도록 하는데 목적이 있다. 이러한 담지 촉매는 제조 방법에 따라 귀금속의 입자크기나 분산도가 달라질 수 있다. 이는 전환율 및 선택도 등과 같은 촉매 활성에 영향을 미치므로 이들의 고분산, 고담지율을 위한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다[16-18].

본 연구에서는 여러 분야에서 다양하게 사용되고 있는 Pd촉매를 탄소 담지체에 여러 가지 방법에 의해 담지하여 제조한 후 촉매의 특성을 질소흡탈착등온선, XRD, FE-TEM 및 CO-chemisorption에 의해 분석하였다. 또한 제조된 촉매의 cyclohexene의 수소화 반응으로 평가하여 촉매제조방법에 따른 Pd의 입자크기 및 분산도가 반응활성에 미치는 영향을 확인하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

본 연구에서는 촉매 담지체로 사용된 black carbon (Black pearl 2000, Cabot)와 담지체의 전처리의 용도로 Sulfuric acid (95-97%, Sigma Aldrich), Nitric acid (70%, Sigma Aldrich)를 사용하였다. 촉매 제조를 위해서 Ethylene glycol (99.8%, Sigma Aldrich), Formaldehyde (36-38%, Sigma Aldrich), Hydrochloric acid (38%, Sigma Aldrich), Palladium chloride (99%, Sigma Aldrich), Trisodium citrate ( $\geq 99\%$ , Sigma Aldrich), Sodium carbonate ( $\geq 99\%$ , Sigma Aldrich), Sodium hydroxide ( $\geq 98\%$ , Sigma Aldrich)를 사용하였으며, 촉매의 활성 테스트 및 반응물 분석을 위해 Cyclohexene ( $\geq 99\%$ , Sigma Aldrich), Cyclohexane (99.4%, Sigma Aldrich) 및 고순도 수소(99.99%)를 사용하였다.

### 2.2. 탄소의 전처리

촉매 제조 전, 탄소 담지체(Black pearl 2000, Cabot)의 표면에 작용기 형성, 기공 분포 변화 및 불순물 제거를 위하여, 2 M Sulfuric acid ( $H_2SO_4$ )와 2 M Nitric acid ( $HNO_3$ )를 이용한 혼합산(Vol% 1 : 1)에 넣은 후 2 h 동안 초음파 처리해주었다[19,20]. 초음파 처리된 카본블랙 혼탁액은 진공여과필터를 이용하여 여과하였으며 증류수로 여과액이 pH가 중성이 될 때까지 수차례 세척한 뒤 80 °C에서 5 h 건조하여 Pd/C 촉매 제조의 담지체로 사용하였다. 본 연구에서는 전처리되지 않은 탄소를 BP, 전처리된 탄소를 BP\_P라고 명명하였다.

전처리 유무에 따른 탄소 비표면적과 기공크기 분포도를 알아보기 위하여 질소 흡·탈착 등온선 분석(Surface area analyzer, ASAP2020, Micromeritics Instruments Corp., USA)을 행하였다. 분석하고자 하는 시료를 -196 °C에서 질소 흡착-탈착을 진행하여 흡착 등온선을 얻었다. 이렇게 구한 흡착 등온선을 통해 80 point법으로 Brunauer-Emmett-Teller (BET)식을 이용하여 비표면적을 구하였으며 t-plot을 이용하여 마이크로포어 면적 및 부피를 측정하였고 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method로부터 메조포어의 부피 및 기공의 직경을 계산하였다.

### 2.3. Pd/C 촉매의 제조

본 연구에서는 Pd/C 촉매의 제조를 위해 이온교환법, 함침법 및 폴리올법 3가지의 제조방법을 사용하였다. Pd/C 촉매제조를 위한 전구체는 모두 동일한 방법으로 제조되었는데, 먼저 Pd 전구체 제조를 위하여 Hydrochloric acid (HCl) 수용액상에서 Palladium chloride ( $PdCl_2$ )를 용해시켜 전구체  $H_2PdCl_4$  용액을 제조하였다.

이온교환법(Ion exchange method)은 미리 제조된 Pd 전구체 수용액을 Trisodium citrate ( $Na_2C_6H_5O_7$ ) 수용액에 첨가하여 주었고, 전구체 용액을 교반하면서 Sodium hydroxide (NaOH) 수용액을 첨가하여 중성 상태로 만들었다. 교반되고 있는 전구체 용액에 전처리된 카본블랙을 Pd의 중량비가 같아지도록 투입한 뒤, 5 °C에서 2 h 동안 교반하였다. 2 h 교반 후 탄소표면의 Pd를 환원시키기 위하여 sodium borohydride ( $NaBH_4$ ) 수용액을 첨가하여 충분히 교반해 주었다. 제조된 Pd/C 촉매는 필터 후 증류수를 이용하여 수차례 세척하였으며, 80 °C에서 5 h 동안 진공·건조하였다. 이온교환법으로 제조된 촉매는 IE Pd/C라 명명하였다.

함침법(Impregnation method)은 전구체 용액에 전처리된 카본 담지체를 넣어 30 °C에서 20 h 정도 충분히 교반하여 전구체 용액이 탄소 지지체에 충분히 젖게 하였다. 그 후, 1 M sodium carbonate ( $Na_2CO_3$ )를 이용하여 pH = 6 정도까지 적정하였다. pH = 6으로 적정된 용액에 환원제로서 formaldehyde ( $CH_2O$ )를 사용하여 Pd이온이 충분히 환원이 될 정도의 양을 투입하여 60 °C에서 2 h 동안 교반하였다. 환원된 촉매는 진공여과필터를 이용하여 여과하였으며 증류수를 이용하여 수차례 세척하였다. 세척된 촉매는 80 °C에서 12 h 동안 진공·건조하였다. 함침법으로 제조된 촉매는 IM Pd/C라 명명하였다.

폴리올법(Polyol method)으로 Pd/C 촉매를 제조하기 위해 ethylene glycol ( $C_2H_6O_2$ )에 전처리된 카본 담지체 일정량을 넣어주었고, 30 min 동안 초음파 분산을 해주었다. 그 후, ethylene glycol과 카본담지체 혼탁액을 교반하면서 1 M sodium hydroxide (NaOH)를 이용하여 pH = 11까지 적정하였다. pH = 11로 적정된 용액에 Pd전구체 용액을 전처리된 카본담지체의 중량비 기준으로 Pd 중량비가(5 wt%) 같아지도록 전구체 용액을 소량씩 첨가하였다. 온도와 교반은 2 h 동안 유지하여 5 wt% Pd/C를 제조하였다. 제조된 촉매는 진공여과필터를 이용하여 여과하였으며 증류수를 이용하여 수차례 세척하였다. 세척된 촉매는 80 °C에서 12 h 동안 건조하였다. 폴리올법으로 제조된 촉매는 PO Pd/C라 명명하였다.

### 2.4. 촉매의 특성평가

Pd 담지에 따른 촉매의 비표면적과 기공크기 분포도를 알아보기 위하여 질소 흡·탈착 등온선 분석(Surface area analyzer, ASAP2020, Micromeritics Instruments Corp., USA)을 행하였다. Pd/C 촉매에서 Pd의 결정 구조 및 입자크기를 확인하기 위하여 X선 회절 분석기(X-ray diffraction analysis, XRD, D/MAX 2500-V/PC, Rigaku, Japan)를 사용하였다. XRD 분석은 Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ )를 사용하여 스캔속도를

Table 1. Textural Properties of Before and After Pre-treatment Carbon

	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$S_{Micro}$ ( $m^2/g$ )	$V_{total}$ ( $cm^3/g$ )
BP	1433	669	2.4
BP_P	1352	608	2.1

5 °C/min, 분해능 0.02°,  $2\theta = 10 \sim 80^\circ$  범위에서 측정하였다[21]. 카본블랙에 담지된 Pd 입자크기와 분산정도를 알아보기 위하여 전계 방사형 주사전자현미경(Field emission transmission electron microscope, FE-TEM, JSM-6700F, JEOL, Japan) 이미지를 촬영하였으며, Pd 입자의 분산도(dispersion) 측정을 위해 CO chemisorption (AUTOCHEM 2920, Micromeritics Instruments Corp., USA)을 수행하였다. 시료의 전처리하는 아르곤 분위기에서 행해졌으며 상온에서 10 °C/min의 속도로 110 °C까지 승온시킨 후 20 min간 유지하여 준 뒤, 110 °C에서 200 °C까지 승온시킨 후 10% H<sub>2</sub>/Ar 분위기 하에서 60 min 동안 유지하면서 환원시켜주었다. 그 후, 아르곤 분위기로 전환하여 50 °C까지 냉각시켜 전처리를 완료하였다. 전처리 후 50 °C에서 10% CO/Ar 가스를 Pulse 방법으로 주입하여 Pd에 흡착되는 CO의 양을 측정하여 Pd의 분산도를 계산하였다. Pd의 분산도는 Pd : CO = 1 : 2로 화학 흡착하는 것으로 가정하였다.

## 2.5. 촉매의 활성평가

여러 가지 제조방법으로 제조된 Pd/C 촉매의 활성평가를 위해 Cyclohexene의 수소 첨가 반응을 진행하였으며, 이를 통하여 제조방법에 따른 촉매의 특성변화와 그의 반응성을 비교하였다. 질소와 수소는 순도 99.99% 이상의 고순도 가스를 사용하여 실험을 진행하였으며 물은 2차 증류수를 사용하였다. 본 반응을 진행하기 위해서 316SS 재질의 고압 반응기에 cyclohexene 7 g과 용매로서 methanol 63 g을 glass type의 liner에 투입하였고, 촉매는 반응물과 함께 50 mg 첨가하고 반응장치를 조립하였다. 반응기 조립 후 질소 가스로 2~3 회 purge해주어 반응기 내부에 잔존 산소를 완전히 제거하였고 이 후 내부에 남은 질소도 수소를 이용하여 동일한 방법으로 제거하였다. 그 후 반응기 내부를 수소 분위기로 만든 후 반응기의 온도를 40 °C로 설정하고, 실험온도에 도달 시 수소 압력조절기를 이용하여 3 bar까지 승압하여 실험을 진행하였다. 수소는 압력조절기에서 설정한 압력으로 공급되며 수소가 소모되는 양만큼만 반응기 내부로 유입되게 하였다. 반응기 내부 온도는 thermocouple로 측정되며 반응기 내부온도 조절은 전기히터(electric band heater)와 냉각코일(cooling coil)에 의하여 조절하였고 반응기 내부 냉각코일에 공급되는 냉각수는 외부에서 수동으로 공급하였다. 수소는 반응기 내부로 수소관을 통하여 공급되며 반응액의 교반은 마그네틱 드라이브에 의해 행하여졌다. 반응 종료 후 가스 배출 밸브를 매우 천천히 열어 반응기 압력이 0이 될 때까지 수소가스를 배출시키고, 반응기 내부에 잔존하는 수소가스를 완전히 제거하기 위해 질소 purge를 진행하였고 다음 반응기를 해체하여 반응물을 회수하였다. 반응물과 촉매의 분리 후 가스 크로마토그래피(gas chromatography, GC 7890A, Agilent)의 불꽃이온화검출기(FID : Flame Ionization Detector)를 사용하여 반응 잔류물 및 생성물의 성분을 분석하였다. 컬럼은 HP-INNOWax Capillary CG Columnn (30 m × 320 mm × 25 μm)을 사용하고, 시료주입부(injection)와 검출기(detector)의 온도는 250 °C와 300 °C로 각각 설정하였다. 오븐온도는 40 °C에서 240 °C까지 10 °C/min까지 승온하고 이후에 240 °C에서 10 min간 유지하여 분석을 하였다.

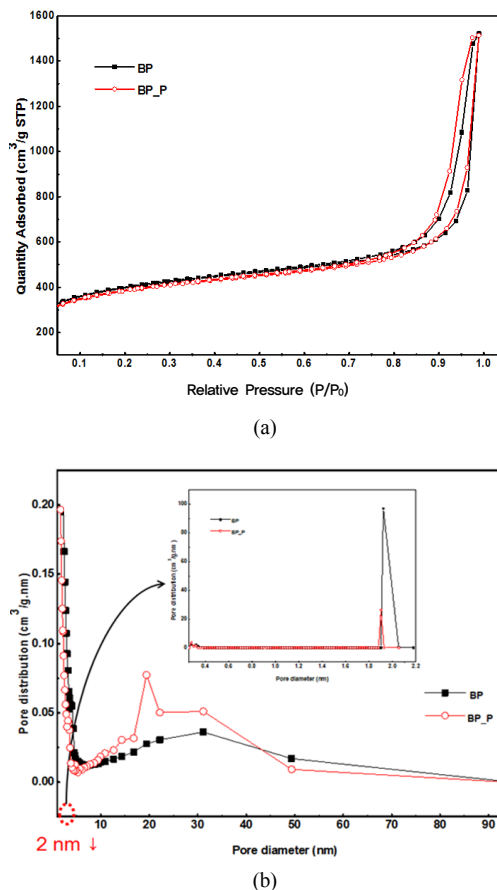


Figure 1. Surface area and pore distribution of carbon : (a) nitrogen adsorption-desorption isothermal graph and (b) pore distribution by BJH and HK method (BP : non pre-treatment carbon, BP-P : pre-treatment carbon).

## 3. 결과 및 고찰

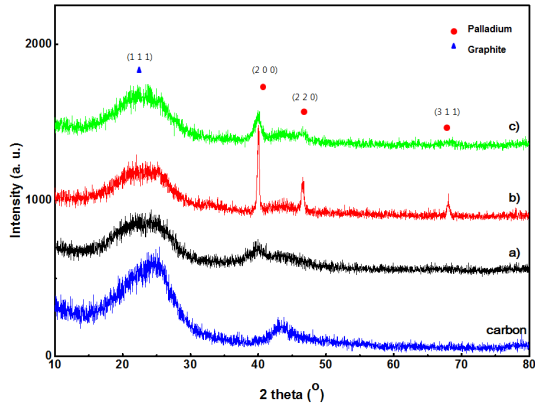
### 3.1. 전처리된 탄소의 특성

질소 흡·탈착 등온선 결과 BET식을 이용하여 비표면적을 구하였으며 BJH식을 이용하여 기공 부피와 기공 분포를 구하였다. 탄소 표면 내 마이크로포어의 면적은 t-plot법에 의하여 계산되었다. Table 1은 전처리유무에 따른 탄소의 비표면적 및 기공부피에 대한 결과이다. 전처리 후 전체 비표면적과, 이 비표면적 중 마이크로포어의 면적이 감소함을 확인하였다. 그러나 전체 비표면적의 감소 중 마이크로포어의 비중이 높아 마이크로포어의 기공구조가 메조포어의 기공구조로 바뀐 것을 확인하였고, 그로 인해 전체 기공 부피가 감소함을 확인하였다.

Figure 1 (a)의 그래프는 질소 흡착등온선과 전처리 유무에 따른 질소흡탈착등온선이다. 탄소의 전처리 후 질소 흡착량의 양이 소폭 감소하는 것을 확인하여 전체 비표면적이 감소함을 확인한다. 또한 질소 흡탈착 등온선의 형태는 IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) 분류에 따른 type 3의 등온선으로서 이는 질소와 탄소의 상호작용(interaction)이 약할 때 나타나며, 히스테리시스 곡선(hysteresis loop) 따르면 탄소의 기공구조는 H4 type의 양옆이 열린 실린더(cylindrical) 구조임을 확인하였다. 이와 같은 결과로 전처리 유무에 따라 탄소의 기공 모양 및 특성은 변하지 않음을 확인하였다. 그러

**Table 2. Textural Properties of Pd/C Catalyst Prepared by Various Preparation Method**

	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$S_{Micro}$ ( $m^2/g$ )	$V_{total}$ ( $cm^3/g$ )
IE Pd/C	1148.26	476.8	1.97
IM Pd/C	1129.07	486.9	1.75
PO Pd/C	1107.97	480.5	1.73

**Figure 2. XRD patterns of Pd/C catalysts; (a) Pd/C catalyst by ion exchange method, (b) Pd/C catalyst by impregnation method, and (c) Pd/C catalyst by polyol method.**

나 Figure 1 (b)의 BJH와 HK법에 의한 기공분포도를 살펴보면 전처리 후, 마이크로포어 영역이 감소하고 메조포어 영역이 증가하는 것을 확인하였고, 이는 앞선 Table 1의 결과와 일치한다. 이와 같은 결과는 탄소의 전처리 후 마이크로포어가 산에 의해 침식되어 메조포어로 바뀌면서 나타나는 결과로 예상되며 이에 따라 비표면적이 감소하는 것으로 생각된다. J. A. Anderson et al.[22]은 탄소 표면 내 Pd는 주로 메조포어에서 이루어지며 탄소 표면에서 마이크로포어의 존재는 금속의 담지를 방해한다고 보고하고 있다. 따라서 마이크로포어의 비율이 높은 탄소의 경우 금속 입자의 분산도가 저하되는 것으로 생각된다.

### 3.2. Pd/C 촉매의 특성

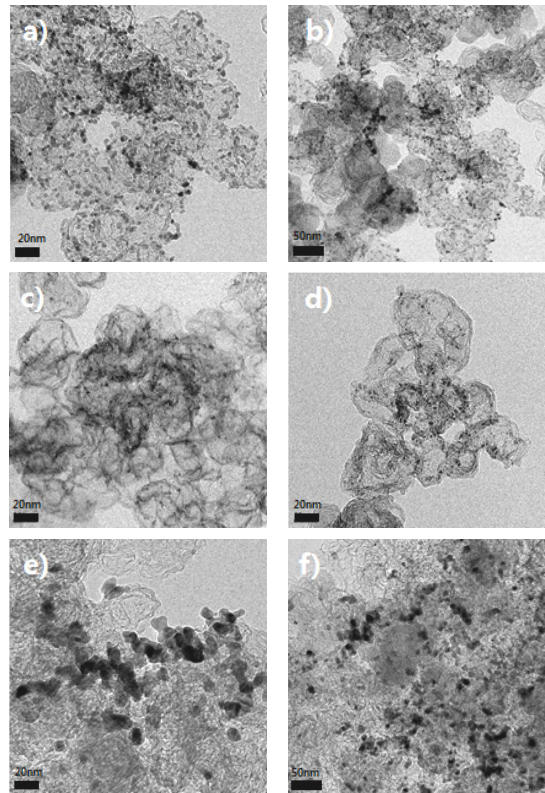
각각의 제조방법에 따른 Pd/C 촉매의 질소흡탈착 분석결과를 Table 2에 나타내었다. 촉매제조방법과 관계없이, 탄소 담지체에 Pd를 담지한 뒤, 비표면적과 기공부피 모두 감소하는 것을 확인하였다. 이는 담지되는 Pd가 탄소의 미세기공위에 담지되면서, 비표면적 및 기공부피가 감소하는 것으로 생각된다.

각각의 제조방법에 따른 Pd/C 촉매의 결정 구조 및 입자크기를 확인하기 위하여 XRD 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. 각각의 제조방법으로 제조된 촉매는 모두  $2\theta = 25^\circ$ 에서 피크가 관측되었고, 이는 탄소의 결정화도를 나타낸다. 세 가지 촉매의 Pd 특성 그래프 분석결과  $2\theta = 39.92, 46.43, 67.77^\circ$  (JCPDS No. 87-0643)에서 (111), (200), (220)면에 해당하는 면심 입방 구조(faced-centered cubic; FCC)의 동일한 Pd 결정면 피크가 관찰되었다.

각각의 제조방법에 의해 제조된 Pd/C 촉매의 입자크기 및 분산도를 확인하기 위해 FE-TEM 이미지를 촬영하였으며 Figure 3에 그 결과를 나타내었다. 이온교환법으로 제조된 촉매의 경우, 입자 크기의 분포가 약 2-5 nm로 균일한 입자크기를 확인할 수 있었다. 함침법으

**Table 3. CO-chemisorption Results of Pd/C Catalysts**

	CO gas adsorption (mmol/g)	Metallic SurfaceArea ( $m^2/g$ metal)	Metal Dispersion (%)
IE Pd/C	0.0412	78.17	17.55
IM Pd/C	0.0324	61.59	13.82
PO Pd/C	0.0032	6.08	1.35

**Figure 3. TEM images of Pd/C catalysts; (a) and (b) Pd/C catalyst by ion exchange method, (c) and (d) Pd/C catalyst by impregnation method, and (e) and (f) Pd/C catalyst by polyol method.**

로 제조된 촉매의 입자크기는 이온교환법으로 제조된 촉매와 유사한 2-5 nm로 형성되었으나, 부분적으로 미담지된 부분이 많고 뭉침(aggregation) 현상을 확인하였다. 폴리올법으로 제조된 촉매는 약 20 nm 내외로 앞선 실험방법보다 큰 입자 크기와 낮은 분산정도를 확인하였다. 폴리올법으로 제조된 촉매의 경우 높은 온도에서의 열환원으로 이온교환법 및 함침법에 비해 큰 입자를 가지는 것으로 생각되며, 용매 및 환원제로 사용되는 ethylene glycol의 점도가 높아 ethylene glycol내에 탄소 담지체가 충분히 분산되지 못하여 탄소 담지체 부분적으로 Pd의 미담지가 확인되었다.

탄소 표면 Pd 입자의 분산도 측정을 위하여 CO-chemisorption을 수행하였으며 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 이온교환법, 함침법 폴리올법 각각의 제조방법으로 제조된 촉매의 CO 흡착량은 0.0412, 0.0324, 0.0032 mmol/g으로 나타났다. 이는 담지체 위에 동일한 Pd의 함량이 담지되었다고 하더라도, 분산도 및 입자크기에 따라 흡착하는 CO gas의 흡착량이 다르다는 것을 의미한다. 이후 흡착된 CO의 양을 이용하여 식 (1)에 대입하여 담지체에 담지된 Pd의 분산도를 측정하

**Table 4. Conversion of Cyclohexene over Various Pd/C Catalyst**

	Pd dispersion (%)	Cyclohexene conversion (%)	
		15 min	30 min
IE Pd/C	17.55	73	100
IM Pd/C	13.82	51	85
PO Pd/C	1.35	14	26

었다. 이온교환법으로 제조된 촉매의 경우 Pd의 분산도가 17.55%로 가장 높게 나타났으며, 함침법은 13.82%, 폴리올법 1.35%로 확인되었다. 탄소에 담지된 유효금속의 비표면적(Metallic Surface Area)은 이온교환법, 함침법 및 폴리올법은 각각 78.17, 61.59 m<sup>2</sup>/g 및 6.08 m<sup>2</sup>/g으로 분산도가 우수한 촉매가 탄소 표면의 유효금속의 면적이 높은 것을 확인하였고, 이는 반응의 활성점으로 작용하여 더 높은 반응활성을 나타낼 것으로 생각된다. 이는 FE-TEM 이미지 상으로도 확인할 수 있듯이, 촉매 제조 방법이 Pd 입자 크기와 분산도에 큰 영향을 미치는 것으로 보인다.

### 3.3. Pd/C 촉매의 활성

각각의 방법으로 제조된 촉매의 활성평가를 위하여 Cyclohexene의 수소화 반응을 5 bar, 40 °C 조건에서 15 min과 30 min 동안 진행하여 이의 전환율을 확인하였다. 수소화 반응 후 생성된 Cyclohexane과 미반응된 물질은 가스크로마토그래피를 이용하여 분석하였고, 그 결과를 Table 4에 나타내었다

이온교환법으로 제조된 촉매의 경우 초기 15 min 동안 73%의 전환율을 보였으며, 이후 30 min 반응에는 100% 전환되었다. 함침법으로 제조된 촉매의 경우 초기 15 min 동안 반응의 경우 51%가 전환되었고, 15 min 추가 반응 시 85%의 전환율을 보였다. 그러나 폴리올법으로 제조된 촉매의 경우 30 min 반응에도 26%의 전환율을 보이며, 이온교환법 및 함침법으로 제조된 촉매에 비해 낮은 전환율을 보였다.

이러한 수소화 반응에서는 촉매의 종류도 중요하지만 담지체에 담지된 금속의 입자 크기 또는 분산도 또한 매우 중요한 요인으로 작용하며, 이와 같은 특성은 촉매 제조방법에 큰 영향을 받는다.

본 연구에서는 이온교환법으로 제조된 촉매가 17.55%의 높은 분산도와 2-5 nm의 작은 입자 크기를 가지며, 이에 따라 더 많은 활성점(유효면적)을 가져 더 높은 반응성을 가지는 것으로 판단된다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 여러 분야에서 다양하게 사용되고 있는 Pd 촉매를 탄소 담지체에 여러 가지 방법에 의해 제조한 후 제조 방법에 따른 Pd 담지 특성 및 이의 활성을 확인하였다.

FE-TEM 이미지를 통해 각각에 방법을 통해 제조된 촉매의 입자 크기와 분산정도를 확인하였고, 그 분산도를 CO gas의 흡착량을 통해 확인하였다. 그 결과 이온교환법으로 제조된 촉매의 Pd 분산정도가 가장 우수함을 확인하였고, 폴리올법으로 제조된 촉매의 입자 및 분산정도가 가장 낮음을 확인하였다. Pd의 분산도는 이온교환법으로 제조된 촉매가 17.55%, 함침법 13.82% 및 폴리올법 1.35%로 이온교환법으로 제조된 촉매의 분산도가 가장 높았으며 이는 FE-TEM 이미지를 통해 확인한 분산정도와 유사하였다. 이후 제조된 촉매의 활성 평가 결과, 이온교환법으로 제조된 촉매가 15 min 반응 시 73%의 Cyclohexene의 전환율을 보여 침전법(53%), 폴리올법(14%)으로 제조

된 촉매보다 우수한 활성을 가짐을 확인하였다. 이는 탄소담지체에 담지된 Pd 입자의 크기 및 분산도 차이에 의한 결과이며, 이온교환법으로 제조된 촉매가 17.55%의 높은 분산도와 2-5 nm의 작은 입자 크기를 확인하였다. 이러한 수소화 반응에서는 촉매의 종류도 중요하지만 담지체에 담지된 금속의 입자 크기 또는 분산도 또한 매우 중요한 요인으로 작용하며, 이와 같은 특성은 촉매 제조방법에 큰 영향을 받는 것으로 사료된다.

## 감 사

본 연구는 “2013-2014년 창원대학교”와 “기획재정부”의 “기업주문형 R&D (과제번호 : JB150005)” 연구비에 의하여 수행된 연구결과입니다.

## References

1. P. Tribolet and L. Kiwi-Minsker, Palladium on carbon nanofibers grown on metallic filters as novel structured catalyst, *Catal. Today*, **105**, 337-343 (2005).
2. T. Onoe, S. Iwamoto, and M. Inoue, Synthesis and activity of the Pt catalyst supported on CNT, *Catal. Commun.*, **8**, 701-706 (2007).
3. H.-G. Liao, Y.-J. Xiao, and H.-K. Zhang, Hydrogenation of nitrocyclohexane to cyclohexanone oxime over Pd/CNT catalyst under mild conditions, *Catal. Commun.*, **19**, 80-84 (2012).
4. A. M. Fuente, G. Pulgar, F. González, C. Pesquera, and C. Blanco, Activated carbon supported Pt catalysts: effect of support texture and metal precursor on activity of acetone hydrogenation, *Appl. Catal. A: General*, **208**, 35-46 (2001).
5. J. S. Kim, J. H. Baek, M. H. Kim, S. S. Hong, and M. S. Lee, Synthesis of Succinic Acid from Hydrogenation of Maleic Anhydride, *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 650-655 (2013).
6. Y. Souichi, H. Hidefumi, M. Shochi, and A. Yoji, Japan Patent, 09-204148 (1997).
7. J. Jia, Y. Wang, E. Tanabe, and T. Shishido, K. Takehira, Carbon fibers prepared by pyrolysis of methane over Ni/MCM-41 catalyst, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **57**, 283-289 (2003).
8. A. M. Cassell, J. A. Raymakers, J. Kong, and H. Dai, Large scale CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 6484-6492 (1999).
9. Y. Zhang and K. J. Smith, CH<sub>4</sub> decomposition on Co catalysts: effect of temperature, dispersion, and the presence, *Catal. Today*, **77**, 257-268 (2002).
10. S. Takenaka, H. Ogihara, and K. Otsuka, Structural Change of Ni Species in Ni/SiO<sub>2</sub> Catalyst. During Decomposition of Methane, *J. Catal.*, **208**, 54-63 (2002).
11. T. V. Choudhary, C. Sivadinarayana, C. C. Chusuei, A. Klinghoffer, and D. W. Goodman, Hydrogen production via catalytic decomposition of methane, *J. Catal.*, **199**, 9-18 (2001).
12. N. R. Laine, F. J. Vastoal, and P. L. Walker Jr., Proceedings of 5 th carbon conference, Pergamon Press, New york (1963).
13. P. Ehrburger, O. P. Majahan, and P. L. Walker, Jr., Carbon as a support for catalysts: I. Effect of surface heterogeneity of carbon on dispersion of platinum, *J. Catal.*, **43**, 61-67 (1976).
14. J. H. Vleeming, B. F. M. Kuster, G. B. Marin, F. Oudet, and P. Courtine, Graphite-supported platinum catalysts: Effects of gas and aqueous phase treatments, *J. Catal.*, **166**, 148-159 (1997).

15. P. L. Antonucci, V. alderucci, N. Giordano, D. L. cocke, and H. Kim, On the role of surface functional groups in Pt carbon interaction, *J. Appl. Electrochem.*, **24**, 58-65 (1994).
16. H. Marsh, Introduction to Carbon Science, Butterworths, London, 1 (1989).
17. H. Marsh, Introduction to Carbon Technologies, Universidad de Alicante, 36 (1999).
18. M. Smisek and S. Cerny, Active Carbon, Elsevier, New York (1970).
19. W. P. Zhou, A. Lewera, R. Larsen, R. I. Masel, P. S. Bagus, and A. Wieckowski, Size Effects in Electronic and Catalytic Properties of Unsupported Palladium Nanoparticles in Electrooxidation of Formic Acid, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 13393-13398 (2006).
20. Y. Xing, Synthesis and Electrochemical Characterization of Uniformly-Dispersed High Loading Pt Nanoparticles on Sonochemically-Treated Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19255-16259 (2004).
21. S. Saha, S. J. Ghanawat, and R. D. Purohit, Solution combustion synthesis of nanoparticle La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> powder by a unique oxidant-fuel combination and its characterization, *J. Mater. Sci.*, **41**, 1939-1943 (2006).
22. J. A. Andesom, A. Athawale, F. E. Imrie, F.-M. Mkenna, A. MCue, D. Molyneux, and K. Power, Aqueous phase hydrogenation of substituted phenyls over carbon nanofibre and activated carbon supported Pd, *J. Catal.*, **270**, 9-15 (2010).