Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society(2014. 12), Vol. 25, No. 6, pp. 577~585
DOI: http://dx.doi.org/10.7316/KHNES.2014.25.6.577
ISSN 1738-7264
eISSN 2288-7407

Water Gas Shift 반응에서 Pt/CeO_2 촉매의 지지체구조에 따른 촉매활성 연구

임효빈[1] · 권순진[1] · 변창기[1] · 안희성[2] · 구기영[3] · 윤왕래[3] · 이광복[2†]
[1]충남대학교 에너지과학기술대학원, [2]충남대학교 화학공학교육과, [3]한국에너지기술연구원

Effect of Support Geometry on Catalytic Activity of Pt/CeO_2 Nanorods in Water Gas Shift Reaction

HYO BEEN IM[1], SOON JIN KWON[1], CHANG KI BYUN[1], HEE SUNG AHN[2], KEE YOUNG KOO[3], WANG LAI YOON[3], KWANG BOK YI[2†]
[1]Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea
[2]Department of Chemical Engineering Education, Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea
[3]Hydrogen Energy Research Lab, Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro Yuseong-gu, Daejeon, 305-343, Korea

Abstract >> Nanorod and particle shape CeO_2 were synthesized via hydrothermal process and precipitation method, respectively, and used as supports of Pt catalyst for water gas shift (WGS) reaction. Three different durations (12, 48, and 96h) for hydrothermal process were applied for the preparation of nanorod type CeO_2. 1.0 wt% of Pt was loaded on the prepared supports with incipient wetness method prior to the catalytic activity tests that were carried out at a GHSV of 95,541 h^{-1}, and a temperature range of 200 to 360 ^oC. Varying duration of hydrothermal process led to the difference in physical characteristics of CeO_2 nanorods, such as aspect ratio, BET surface area, pore diameter, and pore volume. Consequently, the catalytic activities of Pt/CeO_2 nanorods were affected by the physical characteristics of the supports and appeared to be in the order of $Pt/CeO_2(12) > Pt/CeO_2(48) > Pt/CeO_2(96)$. The comparison of the catalytic activities and results of the analysis (XPS, XRD, SEM, BET and TPR) for the supports revealed that the activity of the catalysts depends on chemical states of the Pt and the support materials in the temperature range that is lower than 280 ^oC. However, the activity is rather dependent on the physical characteristic of the supports because the increased gas velocity limits the mass transfer of reactants in micropores of the supports.

Key words : Water gas shift reaction(수성가스전이반응), Platinum(백금), CeO_2 nanorod(CeO_2 나노로드), Catalytic activity(촉매활성)

1. 서 론

전 세계적으로 화석연료 사용으로 인한 온실가스 배출은 지구온난화의 원인이 되고 있다. 이와 같은

†Corresponding author : cosy32@cnu.ac.kr
[접수일 : 2014.10.13 수정일 : 2014.11.12 게재확정일 : 2014.12.31]
Copyright ⓒ 2014 KHNES

문제를 해결하기 위해서 무공해 에너지원인 수소에너지를 개발하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다[1]. 수소는 연소 시 산소와 결합하여 부산물로 수증기만을 배출하므로 환경오염의 염려가 없는 청정에너지로 간주되고 있다. 일반적으로 수소는 천연가스 개질반응, 수성가스전이반응, 선택적 산화반응 등의 연속적인 일련의 공정들을 통해 생산된다. 특히, 수성가스전이반응(WGS: Water gas shift)은 가역 공정이며 일산화탄소(CO) 수증기(H_2O)를 반응시켜 수소(H_2)와 이산화탄소(CO_2)를 생산하며 수소의 수율을 높이는 중요한 역할을 하고 있다. 수성가스전이반응공정은 온도영역에 따라 저온수성가스전이반응(LTS: Low Temperature Shift)과 고온수성가스전이반응(HTS: High Temperature Shift)으로 나뉘는데 HTS 공정은 300~350°C 온도영역에서 운전되고 반응속도는 빠르지만 낮은 CO 전환율을 갖는 것이 특징이다. 반면에, LTS 공정은 200~250°C 온도영역에서 진행되고 높은 CO 전환율을 갖지만 반응속도가 느리다는 단점을 갖고 있다. LTS 촉매로는 일반적으로 비 귀금속 촉매인 Cu/ZnO/Al_2O_3 촉매가 주로 사용되었지만 낮은 반응속도와 내구성 문제로 인해 최근에는 소량의 귀금속(Pt, Ru, Rh, Pd, Au 등)을 사용하여 촉매개발을 진행하고 있다[2]. Panagiotopoulou와 그의 연구진은 다양한 귀금속 촉매들의 촉매특성분석을 진행하여 Pt>Rh~Ru> Pd 순으로 높은 촉매활성을 보인다고 보고하였다[3]. 또한 비환원성 지지체(Al_2O_3, MgO, SiO_2)보다는 환원성 지지체(CeO_2, TiO_2, ZrO_2)를 사용한 촉매들이 더 높은 촉매특성을 갖는다는 것을 보고된 바 있다[4]. 특히, CeO_2는 높은 우수한 산소저장능(OSC: Oxygen Storage Capacity)과 산화환원능 때문에 촉매 활성을 향상시킨다고 알려져 있으며 이를 지지체로 사용하는 촉매들이 꾸준하게 보고되고 있다[5-7]. Vignatti는 저온영역에서 Pt/CeO_2 촉매의 CeO_2 표면위에 수산화기가 형성되기 때문에 반응물인 CO가 원활하게 흡착되어 촉매 활성이 높아진다고 주장하였다[8]. 최근에는 CeO_2를 나노로드, 나노다면체, 그리고 나노정육면체 등의 형태로 제조하여 촉매지지체로 사용하였고 수성가스전이반응에서 활성테스트를 통해 나노구조체의 변화에 따른 촉매의 활성도 차이를 비교한 논문들이 보고되고 있다[9,10]. 현재까지 보고된 연구에 따르면, CeO_2 구조체 중 메조세공(mesopore) 지지체촉매들이 가장 높은 WGS 반응성을 나타낸다고 알려져 있다.[11,12] 또한, 메조세공 CeO_2 입자형태는 로드형태로 제조된 CeO_2보다 높은 비표면적을 갖기 때문에 활성물질의 분산도를 높여 촉매활성이 높게 나타난다고 보고되었다.[12] 수열합성방법을 이용하여 나노입자들을 자가배열시켜 CeO_2 나노로드의 지지체 특성을 향상시키는 연구가 진행된 바 있다[13-18]. 하지만 현재까지 수열합성의 조건에 따른 CeO_2 나노로드의 물리적 성질과 이에 따른 촉매지지체로서의 성능은 조사된 바 없다.

본 연구에서는 수열합성방법을 이용하여 CeO_2 나노로드를 제조하여 Pt촉매의 지지체로 사용하였고 지지체 합성시간을 12, 48 그리고 96 시간으로 변화시키면서 로드 형태에 따른 촉매 특성차이를 비교하고 Pt와 CeO_2 지지체사이의 상호작용을 정석적으로 측정하여 지지체 합성방법과 촉매활성간의 상호관계를 분석하였다.

2. 실험방법

2.1 촉매제조방법

CeO_2 나노로드는 수열합성법을 이용하여 제조하였다. pH 2.0의 황산(98.0%, SAMCHUM) 용액 60 mL에 같은 몰수의 $CeCl_3 \cdot 7H_2O$(98.0%, SigmaAldrich)와 $CH_3(CH_2)_{15}N(Br)(CH_3)_3$(>98%, Aldrich)를 용해시키고 40°C에서 1시간 동안 교반하면서 숙성 시켰다. 숙성된 용액에 암모니아수(28.0~30wt%, SAMCHUN)을 2.33mL/min 의 속도로 첨가하여 pH가 11.02 가 될 때까지 서서히 침전을 유도하였다. 1시간 동안 추

가교반 시킨 후, 제조된 용액을 테플론 용기에 담아 오토클레이브에 넣어 봉인하였고 80°C에서 각각 12, 48 그리고 96시간 동안 수열합성하였다. 수열합성이 종료된 용액은 300mL 증류수에 희석시켰고 수차례의 세척 후, 회수하여 50°C에서 건조시켰다. 건조된 지지체는 질소분위기에서 12시간 동안 550°C으로 소성한 후, 대기중에서 다시 6시간 동안 550°C에서 소성하였다.

비교물질로 사용된 CeO_2 입자는 침전법으로 제조하였다. $Ce(NO_3)_3.6H_2O$(>98%, Crown Guaranteed Reagents)을 증류수에 용해시킨 후 1시간 동안 교반시켰다. 완전히 용해된 용액에 암모니아수(28.0~30 wt%, SAMCHUN)를 15분 동안 2.33mL/min의 유속으로 첨가한 후 60°C에서 1시간 동안 숙성시켰다. 숙성된 용액은 300mL의 증류수에 희석시켰고 세척과 필터작업 후 70°C에서 건조하였다. 건조된 지지체는 대기 중에서 4시간 동안 600°C에서 소성하였다.

촉매들은 준비된 CeO_2 지지체에 $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ (50.0%, Sigma Aldrich)을 함침 하여 제조하였고 Pt 함량은 1.0wt%로 고정하였다.

수열합성에 의해 제조된 지지체는 합성시간에 따라 CeO_2(12), CeO_2(48), CeO_2(96), 그리고 비교물질인 CeO_2입자는 CeO_2(P)라 명명하였다.

2.2 특성분석

지지체의 형태분석은 주사전자현미경(FE-SEM, S-4800 HITACHI)을 이용하여 수행되었으며 BET(Brunauer Emmett Teller) 표면분석은 Micrometrics ASAP 2010 system 장비를 사용하여 200°C에서 4시간동안 처리한 후, -196°C 에서 질소흡착정도를 측정하여 수행되었다. 지지체에 함침된 Pt입자들의 분산도, 비표면적, 그리고 Pt의 결정크기에 대해 조사하기 위한 CO 화학흡착분석은 Auto Chem II 29020 V 4.04를 이용하여 대상시료를 200°C에서 1시간동안 처리 한 후 10vol% CO/He 분위기에서 온도를 50°C로 유지한 상태에서 수행되었다. 제조된 지지체의 결정구조 분석은 X-선 회절 분석장치(XRD, D8 ADVAECE, 40kV, 100mA)를 이용하여 수행되었다. TPR(Temperature Programed Reduction)분석에는 BEL CAT B (BEL Japan Inc.)장비를 이용하였으며 10vol% H_2/Ar 분위기에서 40°C부터 5°C/min으로 500°C까지 승온시키면서 촉매의 환원정도를 측정하였다. X-선 분광분석(XPS: X-ray Photo electron Spectroscopy)에는 Al-$K\alpha$선의 단일광이 탑재된 MultiLab 2000(Thermo) 장비를 사용하였다.

2.3 반응실험

WGS 반응 테스트는 고정층 반응기를 이용하여 200~360°C의 온도범위에서 수행되었다. 입자크기가 150~300μm인 촉매를 1/8인치 내경의 석영관에 0.5 cm 높이까지 장입하였으며 촉매반응을 수행하기 전에 장입된 촉매를 100% 수소 분위기에서 상온에서 250°C까지 2°C/min으로 승온시킨 후 1시간 동안 유지하여 환원시켰다. 환원공정이 끝난 후 반응기의 온도를 200°C로 낮추고 혼합가스(9.11vol% CO, 10.10 vol% CO_2, 59.81vol% H_2, 1.06vol% CH_4, balanced N_2)를 흘려주는 동시에, 증류수는 micro pump(MINI-CHEM Ⅰ PUMP NS, TOKYO · JAPAN)를 이용하여 steam/carbon=2인 비율로 공급하였다. 이때, 증류수는 150°C 로 예열된 스테인레스관을 통과하여 수증기(H_2O)형태로 촉매반응기에 공급되었다. 가스 유량은 100 sccm으로 고정하였으며 이는 기체공간속도 (GHSV=Gas Hourly Space Velocity) 95,541h^{-1} 에 해당한다. 반응기 후단의 가스조성은 기체 크로마토그래피(Gas Chromatography, Agilent 3000)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 지지체 특성분석

Fig. 1은 제조된 CeO_2 시료들의 SEM 이미지를 보여주고 있다. CeO_2(P) 시료는 40nm의 직경을 갖는 구형 입자형태로 제조되었다. CeO_2 나노로드 형태의 시료들은 수열합성이 짧은 경우 입자와 로드형태가 공존하였고 합성시간이 증가할수록 입자수가 감소하고 나노로드의 길이가 증가하였다. CeO_2(12) 시료에는 구형형태의 입자들이 다수 발견되었으며 나노로드의 직경이 7~15nm이며 길이가 50~120nm였으나 CeO_2(96) 시료의 경우에는 구형입자들이 거의 없고 나노로드의 직경이 10~30nm, 길이 110~300nm 정도로 성장하였다. 이 결과를 통해 수열합성이 진행되는 동안 CeO_2 입자들이 로드형태로 자체 배열된다는 것을 확인할 수 있었다[19].

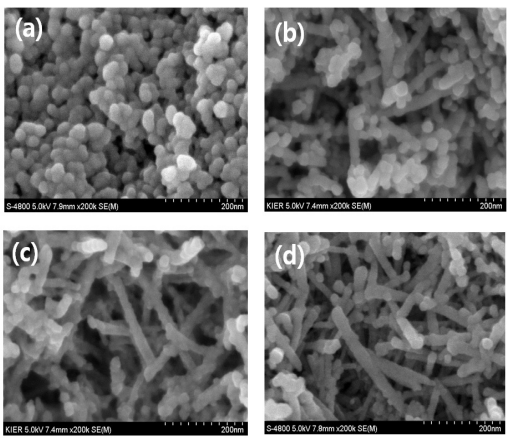

Fig. 1 SEM images of supports (a) CeO_2(P), (b) CeO_2(12), (c) CeO_2(48) and (d) CeO_2(96)

Table 1 Characterization of catalyst supports

Supports	S_{BET} (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	Pore diameter (Å)	crystallite size (nm)
CeO_2(P)	43	0.07	60	10.3
CeO_2(12)	53	0.19	147	10.2
CeO_2(48)	59	0.25	170	13.4
CeO_2(96)	84	0.40	194	9.8

Table 1과 Fig. 2는 각각 시료들의 BET 분석결과와 BJH(Barrett Joyner Halenda) 기공분포도를 보여주고 있다. CeO_2(P) 시료의 평균기공크기가 60Å이고 기공크기가 100Å 이하 영역에 집중되어 있다. 반면 CeO_2 나노로드 시료들은 합성시간이 증가할수록 시료들의 기공분포영역이 100Å 이상으로 확장되어 평균기공크기가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 현상은 Fig. 1의 SEM 이미지를 통해 확인한 바와 같이 수열합성이 진행될수록 자체 배열되는 CeO_2의 입자수가 증가하여 입자사이에 형성되는 기공의 부피가 증가하므로 기공분포영역이 확장되는 것으로 해석된다.

Fig. 3은 시료들의 XRD 패턴을 보여주고 있다. 모

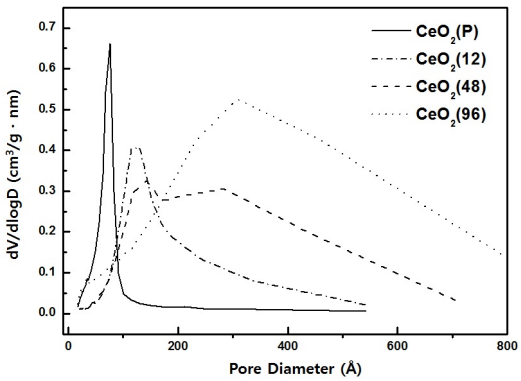

Fig. 2 BJH pore size distribution of CeO_2 supports

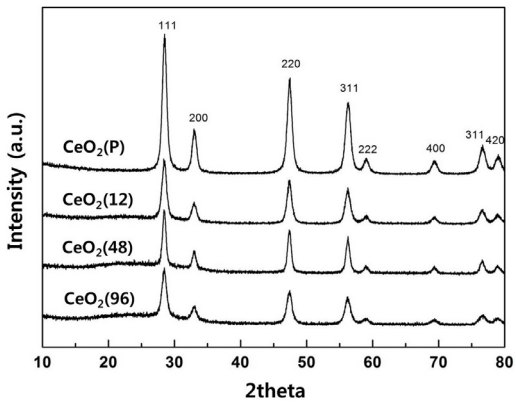

Fig. 3 XRD pattern of platinum catalyst on supports

Table 2 Result of CO chemisorption analysis of Pt/CeO_2 catalysts

catalyst	Metal dispersion (%)	Metallic surface Area (m^2/g)	Crystallite Size (nm)
$Pt/CeO_2(P)$	64.4	159	1.4
$Pt/CeO_2(12)$	58.5	144	1.6
$Pt/CeO_2(48)$	34.3	84	2.7
$Pt/CeO_2(96)$	52.8	130	1.7

든 XRD 패턴에서 (111), (200), (220), (311), (400), (331), (420) 피크들이 존재하여 제조된 CeO_2 시료들은 형석형(fluorite-structure) 구조체로 형성되었음을 확인할 수 있었다(JCPDS 34-0394). 또한 Scherrer 방정식을 이용하여 CeO_2 결정크기를 계산하였고 합성시간에 따른 결정크기의 차이를 확인하였으며 그 결과를 Table 1에 정리하였다. $CeO_2(48) > CeO_2(12)$, $CeO_2(P) > CeO_2(96)$의 순으로 결정크기가 크게 나타났으나 나노크기의 시료임을 고려했을 때 CeO_2 (48)를 제외한 나머지 시료들의 CeO_2 결정크기는 약 10nm 정도로 유사하다고 판단된다. 보고된 연구에 따르면 지지체의 결정크기가 작을수록 활성물질의 분산도를 높일 수 있다고 알려져 있다[20].

Table 2는 CO 화학흡착 분석을 통해 구해진 분산된 Pt입자의 결정크기, 비표면적, 분산도를 보여주고 있다. 이론에 근거하면 CeO_2 결정크기가 클수록 Pt 분산도는 낮아지게 된다[20,21]. 이러한 근거에 따라 예상되는 바와 같이 CeO_2 결정크기가 가장 큰 CeO_2 (48) 시료의 경우 Pt 결정크기가 2.7nm 로 가장 컸고 분산도는 34%로 가장 낮게 측정되었다. 하지만 나머지 시료들 간에 CeO_2 결정크기와 Pt 분산도는 확연한 차이를 보이지 않았기 때문에 이 요인들을 촉매활성 차이에 대한 원인으로 언급하기에 어려움이 있을 것이라 판단된다.

Fig. 4는 각 시료들의 Pt4f XPS 스펙트럼을 보여주고 있다. 지지체와 활성물질간의 결합력이 강해질수록 피크가 오른쪽으로 이동하게 된다[9]. 피크들의 위치로 판단할 때 Pt^{4+}의 결합에너지의 강도는 Pt/

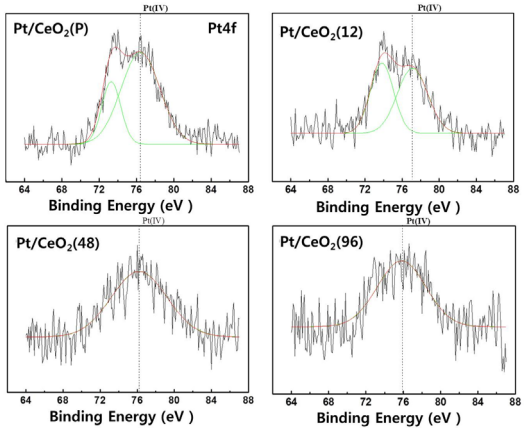

Fig. 4 Pt4f XPS spectra of Pt/CeO_2 catalyst supports

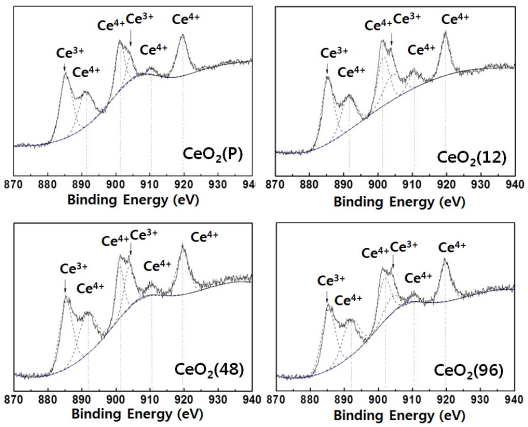

Fig. 5 Ce3d XPS spectra of Pt/CeO_2 catalyst supports

$CeO_2(12)$가 가장 크고 나머지 촉매들은 미비한 차이를 보였으나 수치적으로 $Pt/CeO_2(P)$, (76.3 eV) > $Pt/CeO_2(48)$, (76.1 eV) > $Pt/CeO_2(96)$, (75.9 eV) 순으로 나타난 것을 확인할 수 있었다. CeO_2 이외의 다른 지지체를 사용하지 않았기 때문에 Pt^{4+}의 결합에너지가 강하다는 것은 Pt와 Ce간의 결합력이 강하다는 것으로 해석할 수 있다. Pt와 Ce간의 결합력이 강해지면 CeO_2 표면의 Ce-O의 결합이 상대적으로 약해지면서 보다 높은 산소이동성(oxygen mobility)을 갖게 되므로 Pt 표면에 반응물질이 도입되었을 때 지지체로의 전자이동이 활성화되고 결과적으로 촉매활성도를 높일 수 있다[22].

Table 3 Samples of Ce^{3+} and Ce^{4+} of concentration

Concentration(%)	CeO_2(12)	CeO_2(48)	CeO_2(96)	CeO_2(P)
Ce^{3+}	85.7	34.4	30.9	35.6
Ce^{4+}	14.2	65.5	69.0	64.3

Fig. 5는 각 시료들의 Ce3d XPS 스펙트럼을 보여주고 있다. CeO_2 표면은 Ce^{3+} 와 Ce^{4+} 형태의 이온으로 존재한다. Ce^{3+} 피크는 u1(885.7eV)와 v1(888.9eV)에서, Ce^{4+} 피크는 u1`(904.1eV), v0(901.0eV), v1`(907.5eV), v2(916.8eV) 에서 존재한다. Table 3에는 식 (1)을 이용하여 구해진 Ce^{3+} 와 Ce^{4+} 이온들의 농도를 제시하였다[12].

$$Ce^{3+}concentration = \frac{Ce^{+3}Intensity \times 100}{Ce^{+3}Intensity + Ce^{+4}Intensity} \quad (1)$$

Ce^{3+}농도는 CeO_2(12) > CeO_2(48) ~ CeO_2(P) > CeO_2(96) 순으로 나타났지만 Ce^{4+}농도는 CeO_2(12)< CeO_2(48) ~ CeO_2(P) < CeO_2(96)로 시료내의 Ce^{3+}농도와 Ce^{4+}농도는 보합관계를 가짐을 알 수 있었다. 따라서 수열합성 조건에 따라 Ce^{4+}가 Ce^{3+} 이온으로 환원되는 정도가 다름을 알 수 있었고 수열합성 시간이 증가함에 따라서 환원정도가 감소함을 확인하였다. WGS 반응에서 CeO_2가 CeO_{2-x}로 환원되어 지지체 내부에 Ce^{3+}이온이 존재 할 경우, CeO_2표면에서 수증기가 수산화기(OH groups)와 수소로 해리흡착된다($H_2O \rightarrow OH + H$). 해리흡착된 수산화기의 산소는 Pt표면으로 이동하여 Pt 위에 흡착된 CO와 반응 후에 Pt와 CeO_2 계면에서 카르복시기(HOCO)를 생성한다. 생성된 카르복시기가 수소와 이산화탄소로 분해되고 산소빈자리(Oxygen vacancy)가 CeO_2표면에 발생되어 수증기를 수산화기로 해리흡착 시키는 역할을 한다고 보고된 바 있다[23,24]. XPS 분석을 통해 CeO_2(12)가 가장 높은 Ce^{3+}농도를 갖고 Pt^{4+}의 결합에너지도 가장 높게 나타나는 것으로 확인되었고

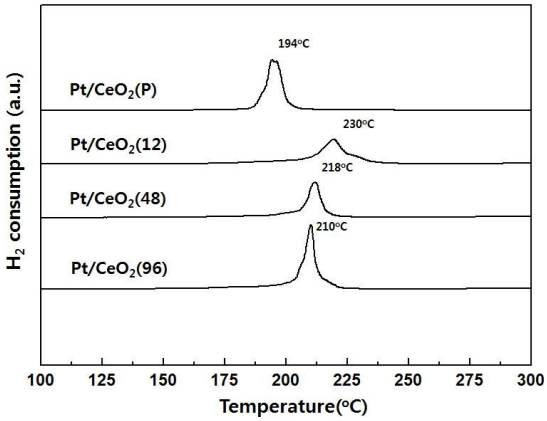

Fig. 6 TPR pattern of platinum catalyst

WGS 반응 시, 산소이동도가 높고 하이드록시기 흡착점이 많이 존재하는 CeO_2(12) > CeO_2(48) ~ CeO_2(P) > CeO_2(96) 순으로 높은 촉매활성도를 나타 낼 것으로 예상되었다.

Fig. 6은 각 시료들의 TPR 패턴을 보여주고 있다. 보고된 연구에 따르면 Pt의 환원종은 3가지로 나뉘며, metallic Pt^0 종의 환원, 순수한 PtO*x* 종의 환원, 담체와 결합된 PtO*x* 종의 환원온도영역이 각각 65 °C, 150°C, 250°C라고 알려져 있다[23]. TPR 분석결과 Pt/CeO_2(P) 시료는 담체와 결합된 PtO*x* 종의 환원보다는 대부분 순수한 PtO*x* 종의 환원이 되었기 때문에 환원피크가 190°C 영역에서 존재하였다. 반면 수열합성에 의해 제조된 Pt/CeO_2 나노로드 시료들은 주로 담체와 결합된 PtO*x* 종의 환원이 되어서 200°C 이상 영역에서 환원피크를 확인할 수 있었다. 담체와 결합된 PtO*x* 종의 환원의 경우 Pt-Ce 결합이 강할수록 높은 온도영역에서 환원피크가 존재한다[25]. XPS 분석결과에서 Pt와 Ce의 결합에너지를 확인한 바와 같이 CeO_2 나노로드 시료들의 환원피크는 Pt-Ce 결합이 강한 순서대로 각각 230°C, 218°C, 210°C에서 존재하였다.

3.2 반응결과

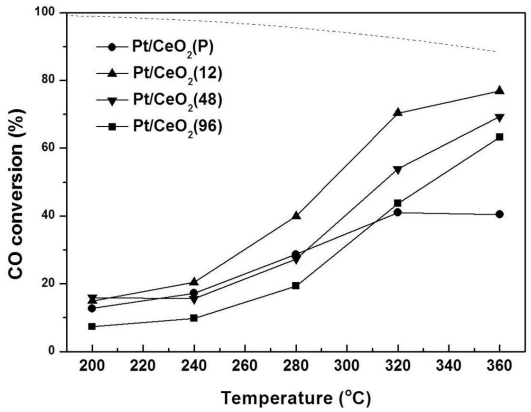

Fig. 7 CO conversion with reaction temperature over supported Pt catalyst (S/C ratio=2.0, GHSV=95,541 h^{-1})

Fig. 7은 제조된 촉매들의 CO 전환율을 보여주고 있다. TPR 분석에서 얻어진 시료들의 환원온도가 낮을수록 촉매활성도가 높을 것이라는 예상과는 달리 촉매활성도는 240°C와 280°C에서는 Pt/CeO_2(12) > Pt/CeO_2(48) ~ Pt/CeO_2(P) > Pt/CeO_2(96)의 순으로 나타났으며 320°C와 360°C에서는 Pt/CeO_2(12) > Pt/CeO_2(48) > Pt/CeO_2(96) > Pt/CeO_2(P)의 순으로 촉매활성이 나타났다. Pt/CeO_2(12), Pt/CeO_2(48), Pt/CeO_2(96) 촉매들, 즉 수열합성에 의해 제조된 나노로드 형태의 CeO_2를 지지체로 가지는 촉매들은 온도가 증가하면서 CO전환율이 비슷한 정도로 증가하였다. 반면, Pt/CeO_2(P) 촉매는 200~280°C까지 CeO_2(48)촉매와 동일한 CO전환율을 갖지만 280°C 이후부터는 로드 형태의 지지체 촉매들에 비해 확연히 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 수열합성에 의해 제조된 나노로드 형태의 CeO_2를 지지체로 하는 촉매의 경우에는 XPS분석 결과에서 Ce^{3+}농도가 높고 Pt^{+4}의 결합에너지가 높은 순서대로 촉매활성도가 높아졌다. 하지만 Pt/CeO_2(P)촉매는 대부분 작은 기공을 보유하기 때문에 기공확산저항이 증가하고 280°C 이후에서는 반응기체의 유속이 빨라져 작은 기공 내의 반응물질의 전달이 제대로 이루어지지 않았기 때문에 고온영역에서는 촉매활성도가 떨어졌을 것이라 판단된다[26,27].

결론적으로 Pt/CeO_2(12)촉매는 반응기체의 내부확산이 원활하게 이루어지기 위한 가장 적절한 지지체 내 기공조건을 갖고 있었고 지지체표면에서의 Pt와 Ce간의 강한 결합력을 갖기 때문에 가장 높은 촉매활성도를 보여주는 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 CeO_2를 나노로드와 입자형태로 제조하여 WGS 촉매지지체로 사용하였고 CeO_2 나노로드 수열합성 시 합성시간을 달리하여 지지체형상적 특성에 따른 촉매 활성도 차이를 비교하였다. Pt/CeO_2(12), Pt/CeO_2(48), Pt/CeO_2(96)를 비교 했을 때, 합성시간이 짧을수록 지지체내의 Ce^{3+}농도가 증가하고 Pt와 Ce간의 강한 결합력을 갖기 때문에 높은 촉매활성도를 나타냈다. 반면 작은 기공을 갖는 Pt/CeO_2(P) 촉매는 280°C 이후부터 온도의 영향으로 기공내의 물질전달이 제대로 이루어지지 않아 촉매활성도가 떨어졌다.

즉, WGS 촉매 활성도는 촉매지지체와 활성물질간의 결합세기와 지지체 내 기공크기의 복합적 요인에 의해 결정된다는 것을 확인하였다.

후 기

본 연구는 2014년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다. (*No. 20123010040010*)

References

1. M. Mikkelsen, M. Jørgensen and F. C. Krebs, “The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide”, Energy &

Environmental Science, Vol. 3, 2010, pp. 43-81.
2. B. R. J, M. Loganathany and M. S. Shantha, "A Review of the Water Gas Shift Reaction Kinetics", International Journal of Chemical Reactor Engineering, Vol. 8, 2010, Review R4.
3. P. Panagiotopoulou, and D. I. Kondarides, "Effect of the nature of the support on the catalytic performance of noble metal catalysts for the water-gas shift reaction", Catalysis Today, Vol. 112, 2006, pp. 49-52.
4. H. S. Roh, D. W. Jeong, K. S. Kim, I. H. Eum, K. Y. Koo and W. L. Yoon, "Single Stage Water-Gas Shift Reaction Over Supported Pt Catalysts", Catalysis Letters, Vol. 141, 2011, pp. 95-99.
5. L. Z. Linganiso, V. R. R. Pendyala, G. Jacobs, B. H. Davis, D. C. Cronauer, A. J. Kropf and C. L. Marshall, "Low-Temperature Water–Gas Shift: Doping Ceria Improves Reducibility and Mobility of O-Bound Species and Catalyst Activity", Catalysis Letter, Vol. 141, 2011, pp. 1723-1731.
6. J. B. Park, J. Graciani, J. Evans, D. Stacchiola, S. D. Senanayake, L. Barrio, P. Liu, J. F. Sanz, J. Hrbek and J. A. Rodriguez, "Gold, Copper, and Platinum Nanoparticles Dispersed on CeOx/TiO_2(110) Surfaces: High Water-Gas Shift Activity and the Nature of the Mixed-Metal Oxide at the Nanometer Level", Journal of American Chemical Society, Vol. 132, 2010, pp. 356-363.
7. A. Wootsch, C. Descorme, and D. Duprez, "Preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX) over ceria-zirconia and alumina-supported Pt catalysts", Journal of Catalysis, Vol. 225, 2004, pp. 259-266.
8. Ch. Vignatti, M. S. Avila, C. R. Apesteguía and T. F. Garetto, "Catalytic and DRIFTS study of the WGS reaction on Pt-based catalysts", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 35, 2010, pp. 7302-7312.
9. R. Si and M. F. Stephanopoulos, "Shape and Crystal-Plane Effects of Nanoscale Ceria on the Activity of Au-CeO_2 Catalysts for the Water-Gas Shift Reaction", Angewandte Chemie International Editon, Vol. 47, 2008, pp. 2884-2887.
10. S. Zhang, J. Shan, Y. Zhu, A. I. Frenkel, A.nitha Patlolla, W. Huang, S. J. Yoon, L. Wang, H. Yoshida, S. Takeda, and F. Tao, "WGS Catalysis and In Situ Studies of CoO_{1-x}, $PtCo_n/Co_3O_4$, and $Pt_mCo_{m'}/CoO_{1-x}$ Nanorod Catalysts", Journal of American Chemical Society, Vol. 135, 2013, pp. 8283-8293.
11. Z. Y. Yuan, V. Idakie, A. Vantomme, T. Tabakov, T. Z. Ren and B. L. Su, "Mesoporous and nanostructured CeO_2 as supports of nano-sized gold catalysts for low-temperature water-gas shift reaction", Cataysis Today, Vol. 131, 2008, pp. 203-210.
12. C. Wen, Y. Zhu, Y. Ye, S. Zhang, F. Cheng, Y. Liu, P. Wang, and F. Tao, "Water Gas Shift Reaction on Metal Nanoclusters Encapsulated in Mesoporous Ceria Studied with Ambient-Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy", ACS nano, Vol. 6, No. 10, 2012, pp. 9305-9313.
13. J. E. Spanier, R. D. Robinson, F. Zhang, S. W. Chan, and I. P. Herman, "Size-dependent properties of CeO_{2-y} nanoparticles as studied by Raman scattering", Physical Review B, Vol. 64, 2001, p. 245407.
14. F. Zhang, S. W. Chan, J. E. Spanier, E. Apak, Q. Jin, R. D. Robinson, and I. P. Herman, "Cerium oxide nanoparticles: Size-selective formation and structure analysis", Applied Physics Letters Vol. 80, 2002, p. 127.
15. T. Masui, K. Fujiwara, K. Machida, and G. Adachi, "Characterization of Cerium(IV) oxide Ultrafine Particles Prepared Using Reversed Micelles", Chemistry Mater., Vol. 9, 1997, p. 2197.

16. M. Hirano and E. Kato, “Hydrothermal Synthesis of Nanocrystalline Cerium(IV) Oxide Powders”, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 82, 1999, pp. 786-788.
17. C. Sun, H. Li, H. Zhang, Z. Wang and L. Chen, “Controlled synthesis of CeO_2 nanorods by a solvothermal method”, Nanotechnology, Vol. 16, 2005, pp. 1454-1463.
18. L. Yin, Y. Wang, G. Pang, Y. Koltypin, and A. Gedanken, “Sonochemical Synthesis of Cerium Oxide Nanoparticles Effect”, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 246, 2002, pp. 78-84.
19. A. Vantomme, Z. Y. Yuan, G. Du, and B. L. Su, “Surfactant Assisted Large Scale Preparation of Crystalline CeO_2 Nanorods”, Langmuir, Vol. 25, 2005, pp. 1132-1135.
20. P. Panagiotopoulou, A. Christodoulakis, D. I. Kondarides and S. Boghosian, “Particle size effects on the reducibility of titanium dioxide and its relation to the water-gas shift activity of Pt/TiO_2 catalysts”, Journal of Catalysis, Vol. 240, 2006, pp. 114-125.
21. P. Panagiotopoulou and D. I. Kondarides, “Effect of morphological characteristics of TiO_2-supported noble metal catalysts on their activity for the water-gas shift reaction”, Journal Catalysis, Vol. 225, 2004, pp. 327-336.
22. J. H. Pazmiño, M. Shekhar, W. D. Williams, M. C. Akatay, J. T. Miller, W. N. Delgass and F. H. Ribeiro, “Metallic Pt as active sites for the water-gas shift reaction on alkali-promoted supported catalysts”, Journal Catalysis, Vol. 286, 2012, pp. 279-286.
23. P. Panagiotopoulou, J. Papavasiliou and G. Avgouropoulos, “Water-gas shift activity of doped Pt/CeO_2 catalysts”, Chemical Engineering Journal, Vol. 134, 2007, pp. 16-22.
24. J. Vecchietti, A. Bonivardi, W. Xu, D. Stacchiola, J. J. Delgado, M. Calatayud ,and S. E. Collins, “Understanding the Role of Oxygen Vacancies in the Water Gas Shift Reaction on Ceria-Supported Platinum Catalysts”, ACS catalysis, Vol. 4, 2014, pp. 2088-2096.
25. W. Deng, J. D. Jesus, H. Saltsburg, M. Fytzani-Stephanopoulos, “Low-content gold-ceria catalysts for the water-gas shift and preferential CO oxidation reactions”, Applied Catalysis A, Vol. 291, 2005, pp. 126-135.
26. R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa and H. Nishida, “Effect of pore size on the liquid-phase pore diffusion of nickel nitrate”, Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 4, 2002, pp. 3800-3805.
27. J. Datta, A. Dutta, and S. Mukherjee “The Beneficial Role of the Cometals Pd and Au in the Carbon-Supported Pt Pd Au Catalyst Toward Promoting Ethanol Oxidation Kinetics in Alkaline Fuel Cells: Temperature Effect and Reaction Mechanism”, Journal of Physical Chemistry C, Vol. 115, 2011, pp. 15324-15334.