

열처리조건에 따른 백금담지 고분자촉매의 특성연구

백승우, 안도희, 이한수, 강희석, 이성호, 김광락, 정홍석
한국원자력연구소
대전시 유성구 덕진동 150

요약

중수형 발전소에서 삼중수소 제거나 중수분리와 관련된 수소동위원소 교환반응에 이용되는 백금담지 고분자촉매제조시 환원과정 이전의 열처리 조건이 백금분산도에 미치는 영향을 관찰하였다. 고분자 담체(SDBC)에 함침법을 이용하여 백금을 담지시켰으며, 80°C의 공기중에서 그리고 150°C의 산소흐름하에서 열처리하여 제조한 Pt/SDBC촉매의 열적 안정성을 TGA와 BET 실험결과로부터 확인할 수 있었다. 백금담지량이 커지면 백금분산도가 감소하였으며, 가능한 고온의 산소로 열처리하면 고분자촉매의 백금분산도가 향상됨을 수소흡착 실험을 통하여 입증하였다.

1. 서론

소수성(hydrophobic) 촉매를 이용한 수소동위원소교환반응에 의해 중수형발전소에서의 삼중수소제거나 감속재와 냉각재로 사용되는 중수를 생산하는 공정에는 백금을 담지시킨 소수성 고분자촉매가 사용될 수 있으며[1,2], 이러한 소수성촉매를 개발하기위해서 많은 연구가 진행되어 왔다[3,4].

일반적으로 금속담지촉매의 반응성은 촉매제조방법에 따라 크게 변화한다. 금속담지촉매는 표면적이 넓고 다공성인 담체물질의 표면에 촉매금속을 분산시켜 사용하며 담체표면에 이온교환기가 없을 경우 함침법을 주로 사용한다. 함침법을 사용하여 촉매금속을 담체표면에 분산시키는 방법은 알루미늄, 실리카 또는 활성탄 같은 담체에 금속을 담지시키는 연구를 통하여 다양하게 연구되어져 왔으며[5,6], 촉매금속과 담체사이의 상호작용이 약한 경우 금속담지후의 열처리과정(건조, 소결)이 촉매담체내의 금속의 분포와 금속입자의 분산도에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[5,6]. 그러나 거시기공형의 고분자를 촉매담체로하여 함침법에 의해 촉매금속을 담지시킬 때 금속담지후의 열처리과정이 담지금속의 분산도에 미치는 영향에 대해서는 연구된 바가 전혀 없었다.

따라서 본 연구에서는 수소동위원소교환반응의 반응효율을 향상시키기 위한 촉매개발의

일환으로서, 고분자담체(SDBC)에 함침법에 의해 백금을 담지시킨 후의 열처리과정이 백금 분산도에 미치는 영향을 일반적인 수소가스의 화학흡착법을 이용하여 관찰하고자 한다.

2. 실험

2.1 Pt/SDBC 촉매제조

담체로 사용한 styrene-divinylbenzene copolymer(SDBC)는 기존의 발표된 문헌에 따라 제조되었으며(표면적 $350\text{m}^2/\text{gr}$)[7], BET 측정장치(Autosor-6, Quantachrome)를 이용하여 표면적과 기공분포 등의 고분자담체의 물리적인 특성을 측정하였다. 제조된 고분자담체의 열저항성을 관찰하기 위해 알콘과 산소가스 분위기에서 TGA 분석을 시행하였다.

고분자담체의 백금담지는 일반적인 함침법을 이용하였다. 백금담지용 시약으로 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 에탄올에 일정량씩 녹여 백금양이 다른 백금함침용액을 제조하였으며, 담체는 제조된 SDBC를 사용하였다. 백금함침용액에 일정량의 SDBC 담체를 넣고 80°C 에서 약 4시간 동안 교반시킨 후, 용액을 모두 증발시켜 백금화합물이 담지된 Pt/SDBC촉매를 얻었다. 백금담지량은 1, 3 wt%Pt/g-support의 두가지로 변화시켰으며, 건조조건은 80°C 의 공기중에서 15시간 이었으며, 소결(calcination)은 산소흐름하에서 150°C 로 3시간 처리하였다. 후처리방법을 변화시켜 제조한 촉매들을 수소흐름하의 230°C 에서 15시간동안 환원시킴으로써 최종적으로 백금담지 고분자촉매를 제조하였으며, 제조된 촉매의 열처리조건과 표면적을 Table 1에 나타내어었다.

2.2 수소흡착실험

백금담지량과 열처리조건이 다른 Pt/SDBC촉매의 백금분산도를 측정하기 위하여 300K에서 수소흡착실험을 수행하였다. Pt/SDBC촉매의 무게를 정량하여 cell에 넣고 Fig.1의 수소흡착실험장치에 연결하였다. 이 과정에서 대기중에 노출되어 산화된 촉매를 재환원시키기 위하여 상온에서 진공처리한 후, cell내에 수소를 약 550torr 정도 채우고 450K 까지 서서히 가열하였다. 수소흡착실험을 위하여 470K에서 진공처리($1 \times 10^{-5}\text{Torr}$) 하여 수소를 탈착한 후 300K로 냉각하였다. 수소흡착실험장치의 manifold내 수소를 cell내로 팽창시켰을 때 수소의 평형압력과 manifold농도를 측정하여 수소흡착량을 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 담체의 열적 안정성

고분자 담체의 백금담지 후처리 조건을 결정하기 위한 TGA 실험결과를 Fig.2와 Fig.3에 나타내었다. 불활성가스인 알콘을 사용할 때는 약 350°C 까지도 고분자 담체가 열적으로 안정함을 보여주었으나 산소흐름에서는 약 200°C 이상에서는 담체가 산소에 의해 연소됨을 볼 수 있었다. 따라서 본 실험에서 백금담지 고분자촉매를 산소로 처리할 때는 담체의 변형

을 방지하기 위하여 150℃에서 처리하였다.

이와같이 처리된 Pt/SDBC 촉매가 열처리에 의해 변형되었는지를 확인하기 위하여 BET 분석을 실시하였다. 담체자체와 열처리방법을 달리하여 제조된 촉매의 기공분포를 Fig.4에 나타내었으며 열처리후의 표면적변화를 Table 1에 함께 나타내었다. 열처리 후의 기공분포는 거의 변화가 없었으며, 촉매의 표면적은 백금담지량이 많을수록 표면적이 미미하게 감소하는 것을 볼 수 있을 뿐 열처리 조건에 따라서는 일관된 자료를 확인할 수 없었다. 결론적으로 두가지 실험결과로부터 본실험에서 수행한 열처리 방법은 담체의 구조에 큰 영향을 주지 않는 것을 알 수 있었다.

3.2 백금열처리 조건에 따른 백금분산도 변화

금속담지촉매에서 금속의 분산도(Dispersion)는 금속입자들의 총 원자수중 입자표면의 금속원자의 수로 정의된다. 즉,

$$D = \frac{\text{number of metal surface atoms}}{\text{total number of metal atoms}} \times 100$$

로 표시할 수 있는데 금속의 함량이 일정할 경우 촉매반응의 활성점(active site)의 수에 비례한다.

열처리 방법을 변화시킨 3wt%Pt/g-support 촉매에 대한 수소흡착등온선을 횡축을 수소의 평형압력(Torr), 종축을 수소흡착량(H₂-moles/g-catalyst) 으로 하여 Fig.5에 나타내었다. 표면의 백금원자당 흡착되는 수소원자의 수가 1이라고 가정하면[8] 백금담지촉매의 수소흡착등온선으로부터 백금표면에대한 포화수소흡착량과 표면의 백금원자의 수를 구할 수 있으며 백금의 총 원자수로 나누어 주면 백금의 분산도를 구할 수 있는데, 그 결과를 Table 1에 함께 비교하여 나타내었다.

실험결과 백금담지량이 1%에서 3%로 증가하면 백금분산도가 감소함을 볼 수 있으며, 두가지 경우 모두 열처리 하지 않은 촉매에 비하여 열처리된 촉매들의 백금분산도가 상당히 좋아졌으며, 특히 150℃에서 산소처리한 촉매(1HC와 3HC)의 분산도가 가장 크게 나타났다. 즉, 백금촉매의 환원처리 이전에 가능한 높은 온도에서 열처리 해주면 백금의 분산도 향상에 크게 기여할 수 있음을 보이고 있다. 이러한 현상은 Pt/Silica 촉매의 백금분산도에 대한 T.A. Dorling[9] 등의 연구에 의하면 합침과정시 촉매에 잔류한 용매는 수소환원과정을 방해하여 완전히 건조되지 않은 촉매의 경우 완전히 건조된 촉매에 비해 더 큰 백금입자를 가지게 한다는 이론에 의해 설명될 수 있을 것이다.

4. 결론

수소동위원소 교환반응에 이용되는 백금담지 고분자촉매 제조시 환원과정 이전의 열처리 조건이 백금분산도에 미치는 영향을 수소흡착실험을 통하여 관찰하였으며, 백금담지량이 커지면 백금분산도가 감소하는 반면에 가능한 높은 온도에서 열처리된 고분자촉매의 백금

분산도가 향상됨을 보였다. 이러한 연구결과로부터 Pt/SDBC 촉매 제조시 합침후의 완전한 건조처리가 촉매활성 향상에 크게 기여함을 알 수 있었으며, 이러한 현상의 이론적인 규명을 위해서는 열처리 조건에 대한 좀 더 상세한 실험과 함께 금속과 담체사이의 상호작용을 규명할 수 있는 TPR 실험과 촉매의 환원도 및 잔류 염소량 확인 실험 등이 수반되어야 할 것이다.

참고문헌

1. J.P. Butler, et. al., ACS Symp. Series, 68, 91 (1978)
2. 中根良平 등, “重水素およびトリチウムの分離”, 學會出版センター (1982)
3. Stevens, W. H., Canadian Patent No.907292 (1972)
4. 佐藤俊夫, “重水製造法 と新触媒”, 触媒, 20(2), 72 (1978)
5. J.R. Anderson, “Structure of Metallic Catalysts”, Academic Press (1975)
6. K. Fogar, in “Catalysis Science and Technology”, Vol. 6, Ed. J.R. Anderson and M. Boudart, Springer-Verlag (1984)
7. 강희석 등, 공업화학, 7(4), 715 (1996)
8. J.R. Anderson and K.C. Pratt, “Introduction to characterization and testing of catalysts”, Academic Press (1985)
9. T.A. Dorling, et al., J. Catal., 20, 190 (1971)

Table 1. Platinum dispersion, surface area and heat treatment conditions of the prepared catalysts

| catalysts | heat treatment | Pt content (wt%) | S.A.(m ² /g) ¹ | Dispersion(%) |
|-----------|-----------------------------|------------------|--------------------------------------|---------------|
| 1HA | reduction | 1.0 | 360 | 54.4 |
| 1HB | drying-reduction | 1.0 | 356 | 62.4 |
| 1HC | calcination-reduction | 1.0 | 329 | 66.6 |
| 1HD | drying-cacination-reduction | 1.0 | 348 | 59.8 |
| 3HA | reduction | 3.0 | 347 | 32.0 |
| 3HB | drying-reduction | 3.0 | 331 | 55.4 |
| 3HC | calcination-reduction | 3.0 | 318 | 61.0 |
| 3HD | drying-cacination-reduction | 3.0 | 323 | 55.1 |

1. surface area of the catalysts

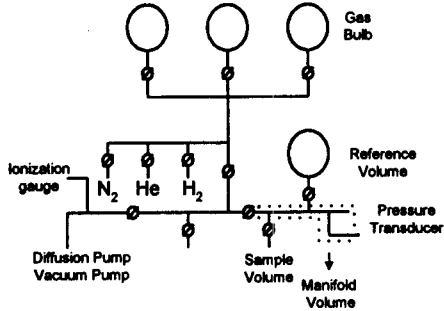


Fig.1 Schematic diagram of volumetric gas adsorption apparatus

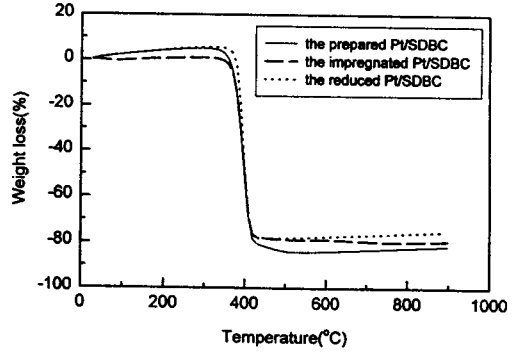


Fig.2 TGA curves for the prepared, impregnated and reduced Pt/SDBC using argon gas.

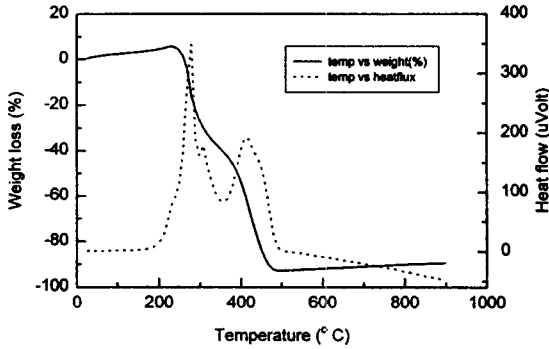


Fig.3 TGA curve for the prepared SDBC using oxygen gas.

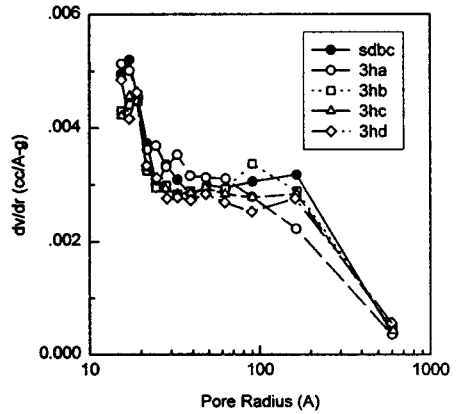


Fig.4 Comparison of the pore size distribution for the 3ha, 3hb, 3hc, 3hd and SDBC.

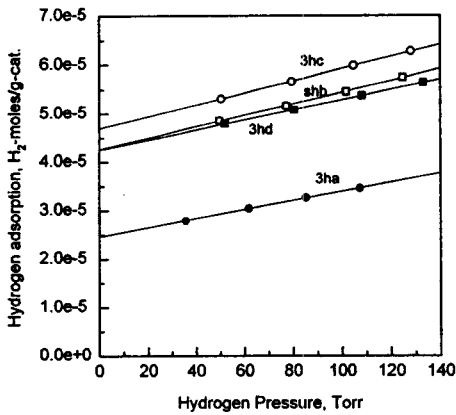


Fig.5 Hydrogen adsorption isotherms for the 3HA, 3HB, 3HC and 3HD.