

## 일산화탄소 저온 산화에서 금속산화물에 담지된 금촉매의 활성에 미치는 수분첨가의 영향

안호근\* · 김기중\*\* · 정민철\*<sup>†</sup>

\*순천대학교 화학공학과

540-742 전남 순천시 매곡동 315

\*\*오리건 주립 대학교 화학생명환경공학부

97331 미국 오리건주 코발리스

(2011년 2월 15일 접수, 2011년 3월 11일 채택)

## Effect of Water Addition on Activity of Gold Catalysts Supported on Metal Oxide at Low Temperature CO Oxidation

Ho-Geun Ahn\*, Ki-Joong Kim\*\* and Min-Chul Chung\*<sup>†</sup>

\*Department of Chemical Engineering, Sunchon National University, 315 Maegok-dong, Sunchon-si, Chonnam 540-742, Korea

\*\*School of Chemical, Biological & Environmental Engineering, Corvallis, Oregon 97331, USA

(Received 15 February 2011; accepted 11 March 2011)

### 요 약

금속질산염과 염화금산을 전구체로 사용하여 다양한 금속산화물( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ )에 담지된 금촉매를 공침법을 이용하여 제조한 후, 일산화탄소 산화반응에서 수분첨가의 영향을 검토하였다. 이들 중  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 와  $\text{ZnO}$ 에 담지된 금촉매가 일산화탄소에 대하여 높은 활성을 보여주었다. 반응가스 중에 수분이 첨가될 때  $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$  촉매는 활성이 약간 감소하였으나,  $\text{Au}/\text{ZnO}$  촉매에서는 활성이 크게 증가하여 수분에 의한 일산화탄소 산화 활성은 담체의 종류에 크게 의존함을 알 수 있었다. 반응가스 중에 포함된 수분에 관계없이 반응 전과 후의  $\text{Au}(5 \text{ wt}\%)/\text{ZnO}$  촉매의 금입자 크기는 거의 변하지 않아 활성이 감소되는 이유는 금입자들의 소결에 의한 영향보다는 카보네이트와 같은 화학종에 의해 불활성화가 일어남을 알 수 있었으며, 이 화학종은 수분의 첨가에 의해 일산화탄소로 분해되어 활성이 증가한 것으로 생각된다.

**Abstract** – Gold catalysts supported on metal-oxides were prepared by co-precipitation using the various metal nitrates and chloroauric acid as precursors, and effect of water addition on the catalytic activity in CO oxidation was investigated. Among the various supported gold catalysts,  $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$  and  $\text{Au}/\text{ZnO}$  catalysts showed the excellent activity for CO oxidation. Water in the reactant gas had a negative effect on the oxidation activity over  $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$  catalysts and a positive effect on that over  $\text{Au}/\text{ZnO}$ , which means the activity depends strongly on the nature of support. It was also confirmed that no significant change in the particle size of gold was observed after reaction both in dry and wet conditions. This fact suggested that the deactivated catalyst due to a carbonate species could be regenerated by water addition in the reactant gas.

Key words: Nanosized, Gold Catalyst, CO Oxidation, Water Addition, ZnO

### 1. 서 론

금은 불활성 특성과 화학종과의 약한 친화력 때문에 같은 족의 금속들에 비해 촉매로서 거의 사용이 되지 않았다[1]. 그러나 1980년대 후반 금속산화물에 담지된 나노크기 금촉매는 저온에서도 일산화탄소에 대하여 극히 높은 산화 활성을 보인다고 Haruta 등[2]에 의해 보고된 이래, 가능하면 나노크기로 담지시키려는 연구가 활발히 이

루어지고 있다. 일반적으로, 담지된 금촉매의 촉매 활성은 금입자의 크기, 담체의 형태 그리고 금입자와 담체 경계면의 상호작용에 크게 의존한다[3]. 일반적으로 금입자 크기에 따라 일산화탄소의 산화 활성이 크게 의존한다고 수많은 연구자들은 보고하고 있지만, 반응가스 중에 포함된 수분은 일산화탄소 산화 활성에 적지 않은 영향을 미친다고 보고되고 있다[4-14]. 물론 담체의 종류와 수분의 농도에 따라 활성의 차이가 다르게 나타나고 있다. 수분이 산화활성을 증가시키는 담체로는  $\text{Au}/\text{TiO}_2$ [4,5,8,9],  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [4,9,10],  $\text{Au}/\text{SiO}_2$ [4],  $\text{Au}/\text{ZnO}$ [6],  $\text{Au}/\text{CeO}_2$ [7],  $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ [9] 등이며, 이들에 의하면 반응가스 중의 200 ppm 또는 >1,000 ppm의 수분은 촉매 표면에 산소의 흡착

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mchung@sunchon.ac.kr

<sup>‡</sup>이 논문은 KAIST 입선기 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

을 용이하게 하여 활성을 증가시키지만, 그 이상의 수분 함량은 활성점을 막아 오히려 활성을 감소시킨다고 하였다. 산화활성에 영향을 주지 않거나 감소시키는 담체로는 Au/TiO<sub>2</sub>[11,12], Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[11], Au/ZrO<sub>2</sub>[13], Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>[14] 등으로 보고되고 있다. 그러나 대부분의 연구자들은 수분의 농도를 6,000 ppm 이하의 범위에서 수행되었다. 실질적으로 일산화탄소 배출 시스템에는 다량의 수분을 포함하고 있어 일산화탄소 제거 시스템에 금속매를 적용하기 위해서는 소위 “wet condition”인 고농도의 수분이 일산화탄소 산화반응에 어떠한 영향을 미치는지 검토할 필요가 있다.

따라서, 본 연구에서는 다양한 금속산화물에 공침법을 이용하여 금을 담지한 다음, 일산화탄소 산화 반응 전과 후의 촉매의 특성을 X-선 회절법과 투과전자 현미경을 통하여 수분이 일산화탄소 산화반응에 미치는 영향을 검토하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매 제조

다양한 금속산화물(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, CuO, NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)에 금을 담지하기 위하여 탄산나트륨을 침전제로 사용하여 공침법으로 제조하였다. 금속산화물과 금의 전구체로서 금속질산염과 염화금산(HAuCl<sub>4</sub>, Kojima)을 각각 사용하였으며, 모든 시약은 GR 급 시약을 사용하였다. 먼저 약 70 °C로 유지된 각각의 금속질산염과 금 전구체가 혼합된 수용액에 1몰의 탄산나트륨(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, pH=11.8)을 pH가 8.2가 될 때까지 천천히 적하하였다. 약 1 시간 동안 교반한 후 종이필터(No. 41, Whatman)를 사용하여 침전제를 분리한 다음 증류수로 5회 세척하였다. 상온에서 6시간, 100 °C 오븐에서 12시간 건조 후, 공기분위기의 전기로에서 400 °C로 3시간 소성하였다. 금을 담지하지 않은 금속산화물은 단지 금전구체만 첨가하지 않고 위와 같은 방법으로 수행되었다. 금의 담지율을 1 wt%부터 10 wt%까지 변화시켜 제조한 금속산화물 담지 금속매는 aAu/MxOy(a=1, 2, 3, 5, 7, 10 wt%)으로 표기하였다.

### 2-2. 촉매 특성 분석

제조된 촉매의 비표면적은 질소가스 흡착장치(ASAP 2010, Micromeritics)를 이용하여 -196 °C에서 측정하였으며, 분석 전 수분을 완전히 제거하기 위하여 200 °C에서 2시간 동안 헬륨 가스로 전처리 하였다. 얻어진 질소가스 흡착량을 BET식에 적용하여 비표면적을 계산하였다. 결정성 및 구조는 X-ray diffractometer(XRD, XPERT-PRO, Philips) 장치를 이용하여 X선원은 Cu-Kα<sub>1</sub>(λ=0.054 nm), 40 kV, 30 mA 조건에서 X선 회절 분석을 수행하였으며, 결정 구조는 JCPDS file로 확인하였다[15]. X선 피크로부터 얻어진 반가폭을 Scherrer 방정식에 적용하여 금입자 크기를 측정하였다[16]. 투과전자 현미경(TEM, TECNAI20, FEI)으로부터 최소한 100개 이상의 입자를 세어 입자크기분포도와 평균입자크기를 얻었다. 평균 입자크기(dM)는  $dM = \sum di \cdot ni / \sum ni$  (ni는 입자개수, di는 입자크기)으로 계산하였다[17].

### 2-2. 활성 실험

일산화탄소의 산화반응은 상압 유통식 고정층 반응기에서 수행되었다. 먼저 0.1 g의 촉매를 U자 형태의 석영반응기(3/8 in. o.d.)에 채운 후 300 °C에서 1시간 동안 헬륨으로 전처리하였다. 반응가스로는 2 vol%-CO/Air를 50 ml/min으로 촉매층을 통과시키면서 Porapak Q 컬럼(1/8 in., 6 ft, ss)이 장착된 가스 크로마토그래프(HP-6890, Hewlett-Packard)의 열전도도검출기를 통해 반응온도에 따른 일산화탄소의 농도 변화를 on-line으로 확인하였다. 수분의 첨가영향 실험에서는 증류수가 채워진 포화기에 반응가스를 통과시키면서 수분을 반응물 중에 첨가하였으며, 수분의 농도는 항온조를 이용하여 약 1.25 mol%로 일정하게 조절하였다. 일산화탄소의 전화율은 촉매층 온도가 설정값에 도달한 다음 1시간 후를 정상상태로 가정하여 얻었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 금속산화물 담지 금 촉매

Table 1은 금속산화물(MxOy, M=Al, Zn, Fe, Cr, Mn, Cu, Ni, Co)에 5 wt%의 금을 담지한 경우 비표면적의 변화를 보여주고 있다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제외하고는 본 연구에서 제조된 금속산화물들은 낮은 비표면적을 보여주고 있으며, 금속산화물에 금을 5wt% 담지할 경우 대부분 비표면적이 감소함을 볼 수 있다.

먼저 다양한 금속산화물을 대상으로 일산화탄소 산화반응을 검토한 다음, 우수한 활성을 보인 촉매에 대하여 수분이 활성에 미치는 영향을 알아보았다. Fig. 1은 반응물에 수분을 첨가하지 않은 상태에서, 5 wt%의 금이 담지된 금속산화물 촉매를 사용하여 얻은 일산화탄소 전화율을 보여주고 있다. 전화율 80%에서의 반응온도는 Au/ZnO > Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > Au/MnO<sub>2</sub> > Au/CuO > Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Au/NiO > Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 순서로, 즉 낮은 반응온도에서 높은 활성을 보였다. 반가폭으로부터 얻어진 금입자의 크기는 Au/ZnO(4.4 nm) > Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

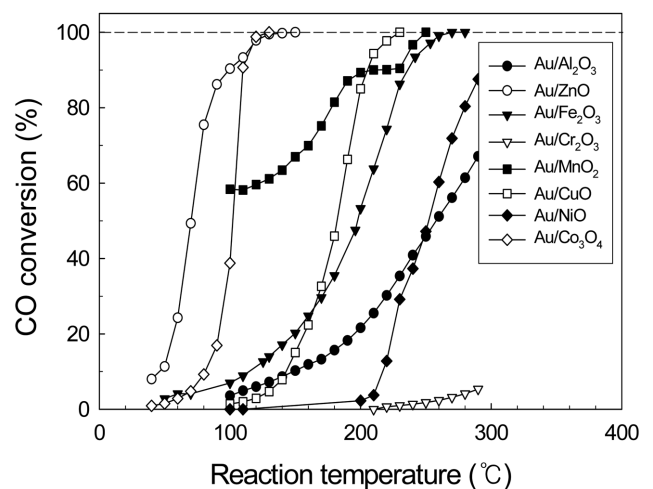


Fig. 1. Effect of reaction temperature on the conversion of CO oxidation over 5 wt%-Au/MxOy catalysts (M=Al, Zn, Fe, Cr, Mn, Cu, Ni, and Co) catalysts.

Table 1. BET specific surface area (m<sup>2</sup>/g) of supports and gold catalysts

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	CuO	NiO	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
MxOy	150.4	24.5	35.2	10.5	42.1	7.6	20.9	38.9
5Au/MxOy	141.2	22.4	26.7	6.1	27.4	5.5	13.3	36.3

(8.1 nm) > Au/MnO<sub>2</sub>(8.6 nm) > Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(16.6 nm) > Au/NiO(20.0 nm) > Au/CuO(36.3 nm) > Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(18.1 nm) > Au/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(53.1 nm) 순으로 나타났다. 이것으로 보아 Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 제외한 모든 촉매에서 산화반응이 금입자 크기에 크게 의존함을 알 수 있었으며, 금입자 크기가 작을수록 저온에서 완전산화가 일어남을 볼 수 있다. 일반적으로 금속산화물 중 TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO에 담지된 나노크기 금촉매에 대한 연구는 활발히 이루어지고 있으나, ZnO는 몇몇 연구자들에 의해서만 보고되고 있다[6,18-21]. Wang 등[6]과 Hutchings 등[18]은 Au/ZnO 촉매는 금입자 크기가 2~5 nm로 고분산되어 있어 수분의 존재 하에서 우수한 촉매활성과 안정성을 가진다고 보고하였다. 선정된 금속산화물에 담지된 금촉매 중 5 wt%-Au/ZnO 촉매가 가장 저온에서 활성을 보여주고 있으며, 5 wt%-Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 촉매 또한 5 wt%-Au/ZnO 촉매와 같은 온도에서 완전산화됨을 볼 수 있다. 그래서 5 wt%-Au/ZnO 촉매와 5 wt%-Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 촉매를 대상으로 반응가스 중에 포함된 수분이 일산화탄소 산화에 미치는 영향을 검토하였다.

### 3-2. 수분첨가의 영향

Fig. 2는 반응가스 중에 수분이 첨가하지 않을 때(Fig. 2(a))와 수분이 약 1.25 mol% 첨가할 때(Fig. 2(b))를 각각 보여주고 있다. 범례에서 촉매 앞의 숫자는 금의 담지율(wt%)을 의미한다. 먼저 Fig. 2(a)를 보면 본 실험조건에서 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 약 110 °C에서 완전산화가 일어났지만, 금을 5 wt% 첨가하면 오히려 활성이 감소함을 볼 수 있다. 이와 반대로 ZnO는 약 290 °C에서 완전산화가 일어났으며, ZnO에

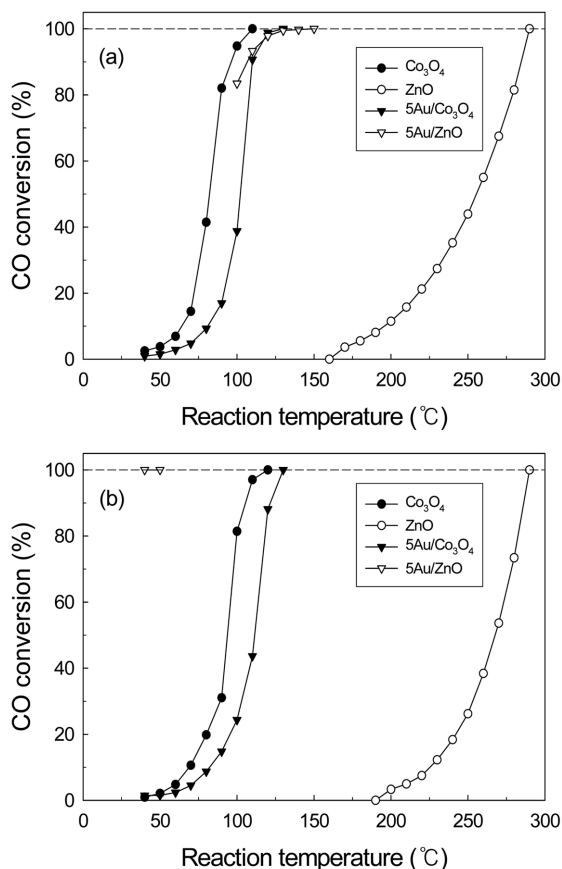
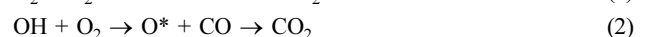
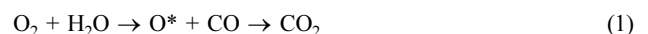


Fig. 2. Catalytic activity of gold catalysts supported on Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and ZnO with reaction temperature in dry condition (a) and wet condition (b).

금을 첨가함으로써 활성이 크게 증가함을 볼 수 있다. 이것은 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 자체적으로 일산화탄소 산화에 대하여 활성이 우수하지만 5 wt%의 금입자가 담지되면 활성점이 일부 덮이게 되어 활성이 저하하는 것으로 생각된다.

다음으로 Fig. 2(b)는 수분의 첨가가 일산화탄소 산화반응에 미치는 영향을 보여준다. 5Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 촉매는 수분이 첨가되면 활성이 약간 감소하거나 활성에는 거의 영향을 받지 않는 것처럼 보인다. 이렇게 5Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 촉매의 경우 수분의 영향이 거의 없는 것은 반응물인 일산화탄소와 산소의 흡착, 그리고 생성물인 이산화탄소의 탈착이 수분 흡착점과는 무관함을 보여준다. 그러나 5Au/ZnO 촉매는 수분이 첨가됨으로써 약 50 °C 이하에서도 완전산화가 일어남을 보여주고 있다. 이것으로 보아 금속산화물에 담지된 금촉매를 이용한 일산화탄소의 산화반응에서 수분의 존재는 활성성분인 금촉매와 담체와의 상호 작용에 영향을 미침을 알 수 있었고, 수분에 의하여 담체 표면의 산소종이 서로 다른 유동성을 가지고 있다는 증거이기도 한다.

문헌들[4,21-23]에 의하면 일산화탄소 산화반응에 있어 수분의 역할은 산소 분자의 해리능력을 향상시키거나, 카보네이트(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)의 분해로 보고되고 있다. Boccuzzi 등[22]은 두 가지 반응 메커니즘을 제시하였다. 첫 번째는 산소분자는 수분에 의하여 활성화되고, 이 활성화된 산소는 금입자 표면에 흡착된 일산화탄소와 빠르게 반응하여 이산화탄소로 변화됨을 FT-IR로 확인하였다[식 (1)]. 두 번째 이유는 첨가된 수분이 나노크기 금촉매와 ZnO의 경계면에서 -OH 그룹을 생성하여 산소 분자의 해리가 일어난다고 설명하였다[식 (2)]. 또한, 초기 반응 시 활성점은 반응 중간체인 카보네이트로 덮여 활성이 점차 감소하고, 이 불활성화된 촉매에 수분이 공급됨으로써 카보네이트를 제거하여 활성이 증가한다고 Costello 등[23]은 보고하였다[식 (3)]. 또 다른 문헌[24]에 의하면, 반응물인 일산화탄소가 일반적인 산소 분자가 아닌 OH 라디칼(OH)과 직접 반응하여 이산화탄소와 H 라디칼(H)을 생성하는 것으로 설명하고 있다[식 (4)]. 아래의 식에서 O\*는 활성화된 산소종을 의미한다.



### 3-3. 금 담지량의 영향

ZnO에 금의 담지량을 변화시키면서 수분의 존재하에서 일산화탄소 산화반응 결과를 Fig. 3에 나타내었다. ZnO에 소량의 금을 첨가하면 전하율이 증가하다가 약 5 wt% 이상이 되면 활성이 감소하는 경향을 보이고 있다. 이것은 5 wt% 이상의 금은 ZnO의 세공을 막아 비표면적을 감소시키거나 금입자 크기가 증가하여 활성점이 감소하기 때문으로 생각할 수 있다. 이 결과에 기초하여 5Au/ZnO 촉매를 대상으로 일정한 농도의 수분을 반응가스 중에 공급하면서 일산화탄소 산화반응에 대한 안정성 실험을 수행하였다.

### 3-4. 안정성 실험

Fig. 4는 5Au/ZnO 촉매를 대상으로 수분을 첨가할 때와 첨가하지 않을 때의 안정성 실험을 80 °C에서 약 33 시간 동안 수행한 결과를 보여준다. 반응가스 중에 포함된 수분에 관계없이 초기 3 시간까지는 활성이 급격히 감소하였다. 그러나 수분이 첨가되면 약 70%의 전

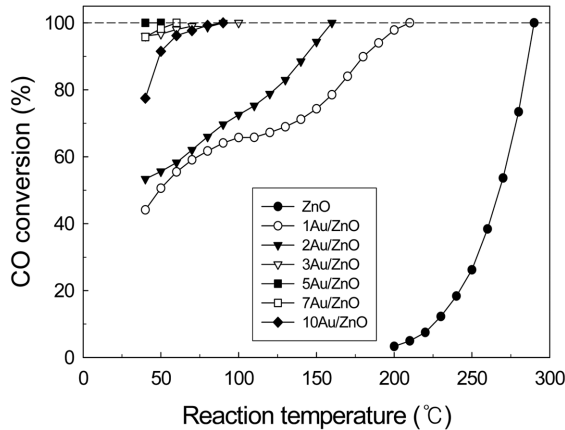


Fig. 3. Effect of reaction temperature on the conversion of CO oxidation over Au/ZnO catalysts with loading contents of gold in wet condition.

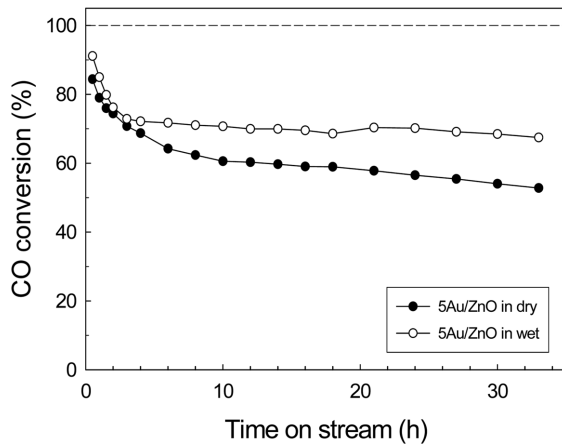


Fig. 4. Stability tests for CO oxidation of 5Au/ZnO catalyst in dry and wet conditions at 80 °C.

화율을 유지하는 반면, 수분이 첨가되지 않으면 약 50% 까지 전환율이 감소함을 볼 수 있다. 초기 반응시간 동안은 일산화탄소를 이산화탄소로 완전산화하기에 활성점의 개수가 풍부하여 전환율이 높지만, 이후에는 카보네이트와 같은 생성물이 촉매 표면에 형성되어 활성점의 개수를 감소시키기 때문에 전환율이 감소하는 것으로 생각된다.

좀 더 자세히 수분의 영향을 설명하기 위하여 반응 전과 후 촉매의 물리적 특성을 X-선 회절법과 투과전자 현미경을 통하여 분석하

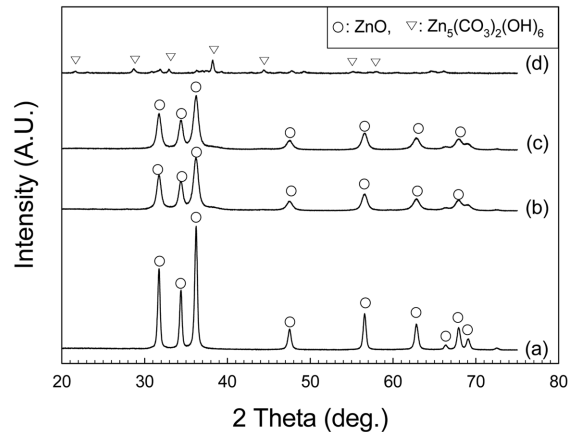


Fig. 5. XRD pattern of ZnO support (a), fresh 5Au/ZnO catalyst (b), used 5Au/ZnO catalyst in dry condition (c), used 5Au/ZnO catalyst in wet condition (d).

였다. Fig. 5는 안정성 실험에 사용하기 전과 후의 5Au/ZnO 촉매에 대한 XRD 패턴을 보여준다. 반응 전 5Au/ZnO 촉매와 건조한 상태에서 반응 후 5Au/ZnO 촉매는 거의 비슷한 회절 패턴을 보이고 있다. ZnO와 반응 전의 5Au/ZnO 촉매, 그리고 건조한 조건의 반응 후의 5Au/ZnO 촉매들은 전형적인 6방정계의 ZnO 구조(zincite)를 보여준다. ZnO와 반응전 5Au/ZnO 촉매의 회절 패턴 강도가 서로 다른 것은 결정의 정도와 금이 첨가됨으로서 ZnO의 입자크기에 영향을 주는 것으로 해석할 수 있다. 그러나, 수분이 첨가된 조건에서 반응 후의 5Au/ZnO 촉매는 몇몇의 새로운 X-선 회절 피크( $2\theta=22.2^\circ, 28.4^\circ, 32.6^\circ, 38.5^\circ, 44.3^\circ, 55.4^\circ, 58.6^\circ$ )를 보여주고 있다. 이것은 산화물 담체의 화학적 상태가 변화했거나, 촉매 표면의 구조가 달라졌음을 의미한다. X-선 회절 패턴에 나타난 새로운 상은 hydrozincite( $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ )이며, 이 새로운 상은 촉매가 반응하는 동안 카보네이트 같은 종이 5Au/ZnO 촉매 표면에 형성됨을 제시한다. 또한 반응하는 동안 수분이 첨가되면 회절 패턴 강도가 현저히 감소하는 현상을 볼 수 있는데, 이것은 ZnO의 결정상이 무정형으로 변화되었기 때문으로 생각할 수 있다.

금입자 크기의 변화는 반가폭을 이용하여 계산할 수 있으나, 나노 크기의 금입자로 인해 회절 패턴의 반가폭이 크고, 금의 피크( $2\theta=38.2^\circ, 44.4^\circ$ )가 부분적으로 ZnO 피크( $2\theta=36.3^\circ, 47.5^\circ$ )와 겹치는 회절 패턴을 관찰할 수 있다. 일반적으로 X-선 회절패턴을 이용하여 금입자를 측정하기 위해서는 최소한 3~4 nm 이상의 크기를 가져야 한다고 알려져 있다[1]. 더불어 반응하는 동안 수분이 첨가되면 금의

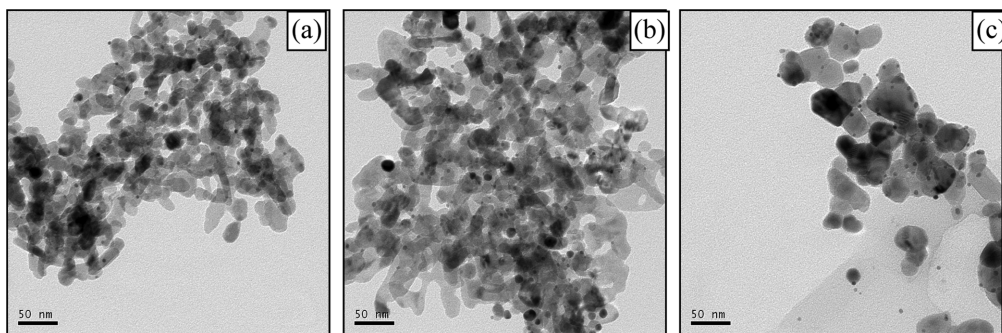


Fig. 6. TEM images of 5Au/ZnO catalyst. (a) fresh 5Au/ZnO catalyst, (b) used 5Au/ZnO catalyst in dry condition, (c) used 5Au/ZnO catalyst in wet condition.

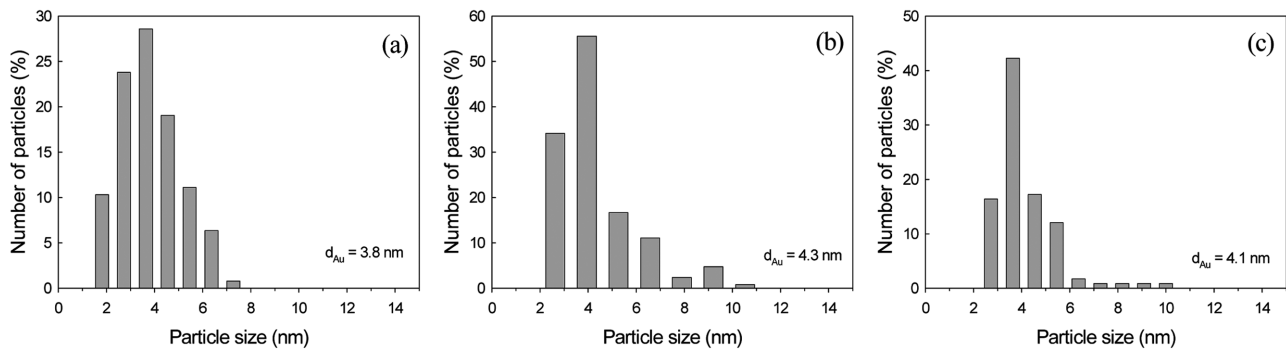


Fig. 7. Particle size distributions derived from the TEM images in Fig. 6 of 5Au/ZnO catalyst. (a) fresh 5Au/ZnO catalyst, (b) used 5Au/ZnO catalyst in dry condition, (c) used 5Au/ZnO catalyst in wet condition.  $d_{Au}$  means average particle size of gold.

주된 X-선 회절 피크( $2\theta=38.2^\circ$ ,  $44.4^\circ$ )는 hydrozincite의 피크( $2\theta=38.5^\circ$ ,  $44.3^\circ$ )와 거의 겹쳐 반응 후의 금입자 크기를 결정하기가 더욱 어렵다. 그래서 투과전자 현미경을 이용하여 반응 후의 금입자 크기와 분산도를 확인하였다.

Fig. 6과 7에는 일산화탄소의 산화반응에 사용하기 전과 후의 5Au/ZnO 촉매에 대한 투과전자 현미경 사진과 그 사진들로부터 구한 입자크기 분포도를 각각 나타내었다. 모든 촉매에서 아주 작은 금입자를 쉽게 확인할 수 있으나, 반응 전과 후, 또는 반응가스 중 수분의 유무에 따라 입자크기 분포도가 조금 달라짐을 볼 수 있다. 반응전의 5Au/ZnO 촉매의 금입자 평균 크기는 3.8 nm로 고분산되어 있고, 반응 후의 입자크기 분포도가 반응 전보다 입자크기가 큰 쪽으로 이동하였다. 반응하는 동안 수분을 첨가하지 않을 때와 수분을 첨가할 때의 금의 평균입자 크기는 각각 4.3 nm와 4.1 nm로 약간 증가하는 것처럼 보이나, 이 증가한 입자크기는 활성도에 크게 영향을 주지 않는다고 생각된다. 결과적으로, X-선 회절 패턴과 투과전자 현미경 이미지로 볼 때, 반응가스 중에 포함된 수분에 관계없이 반응 전과 후의 금입자 크기는 거의 변하지 않았다. 그러므로 활성도가 감소되는 이유는 금입자들의 소결에 의한 영향보다는 카보네이트와 같은 화학종에 의해 불활성화가 일어남을 알 수 있었으며, Au/ZnO 촉매의 경우 수분의 첨가에 의해 이 화학종은 이산화탄소로 분해되어 활성이 증가한 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

공침법을 이용하여 금속산화물에 담지된 금촉매를 제조하여 일산화탄소 산화반응에서 수분의 영향을 검토하였다.  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 와 ZnO에 담지된 금촉매가 일산화탄소에 대하여 높은 활성을 보여주었으며,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  보다는 ZnO에 5 wt%의 금을 담지하게 되면 금의 첨가 효과가 뚜렷하게 나타났다. 또한, 반응가스 중에 수분이 첨가될 때 Au/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  촉매는 활성이 약간 감소하는 경향을 보였으나, Au/ZnO 촉매는 활성이 크게 증가하여 수분에 의한 일산화탄소 산화 활성은 담체의 종류에 크게 의존함을 알 수 있었다. 반응가스 중에 포함된 수분에 관계없이 반응 전과 후의 5Au/ZnO 촉매의 금입자 크기는 거의 변하지 않아 반응하는 동안 활성도가 감소되는 이유는 금입자들의 소결에 의한 영향보다는 카보네이트와 같은 화학종에 의해 불활성화가 일어남을 X-선 회절법과 투과전자 현미경을 통해 알 수 있었으며, 이 화학종은 수분의 첨가에 의해 이산화탄소로 분해되어 활성이 증가한 것으로 생각된다.

#### 감 사

본 연구는 KBSI 순천센터 FE-SEM, XRD, 그리고 TEM 장비를 이용하여 수행되었습니다.

#### 참고문헌

- Bond, G. C. and Thompson, D. T., "Catalysis by Gold," *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **41**, 319-388(1999).
- Haruta, M., Kobayashi, T., Sano, H. and Yamada, N., "Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below  $0^\circ\text{C}$ ," *Chem. Lett.*, **16**, 405-408(1987).
- Bond, G. C., Louis, C. and Thompson, D. T., "Catalysis by Gold-Catalytic Science Series," vol. 6, Imperial College Press, 2006.
- Date, M., Okumura, M., Tsubota, S. and Haruta, M., "Vital Role of Moisture in the Catalytic Activity of Supported Gold Nanoparticles," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2129-2131(2004).
- Date, M. and Haruta, M., "Moisture Effect on CO Oxidation over Au/TiO<sub>2</sub> Catalyst," *J. Catal.*, **201**, 221-224(2001).
- Wang, G. Y., Zhang, W. X., Lian, H. L., Jiang, D. Z. and Wu, T. H., "Effect of Calcination Temperatures and Precipitant on the Catalytic Performance of Au/ZnO Catalysts for CO Oxidation at ambient Temperature and in Humid Circumstances," *Appl. Catal. A: Gen.*, **239**, 1-10(2003).
- Izabela, D. G., Ireneusz, K. and Jacek, M. R., "Carbon Monoxide Oxidation over Au/Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> Catalysts: Effect of Moisture Content in the Reactant Gas and Catalyst Pretreatment," *Catal. Lett.*, **128**, 297-306(2009).
- Date, M., Ichihashi, Y., Yamashita, T., Chiorino, A., Boccuzzi, F. and Haruta, M., "Performance of Au/TiO<sub>2</sub> Catalyst under Ambient Conditions," *Catal. Today*, **72**, 89-94(2002).
- Park, E. D. and Lee, J. S., "Effects of Pretreatment Conditions on CO Oxidation over Supported Au Catalysts," *J. Catal.*, **186**, 1-11(1999).
- Costello, C. K., Kung, M. C., Oh, H. S., Wang, Y. and Kung, H. H., "Nature of the Active Site for CO Oxidation on Highly Active Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Appl. Catal. A: Gen.*, **232**, 159-168(2002).
- Date, M., Imai, H., Tsubota, S. and Haruta, M., "In Situ Measurements under Flow Condition of the CO Oxidation over Supported Gold Nanoparticles," *Catal. Today*, **122**, 222-225(2007).
- Grunwaldt, J. D., Kiener, C., Wgerbauer, C. and Baiker, A., "Preparation of Supported Gold Catalysts for Low-Temperature CO

- Oxidation via "Size-Controlled" Gold Colloids," *J. Catal.*, **181**, 223-232(1999).
13. Knell, A., Barnickel, P., Baiker, A. and Wokaun, A., "CO Oxidation over Au/ZrO<sub>2</sub> Catalysts: Activity, Deactivation Behavior, and Reaction Mechanism," *J. Catal.*, **137**, 306-321(1992).
  14. Kim, K. J., Chung, M. C. and Ahn, H. G., "Effect of Water Addition on Catalytic Activity of Nanosized Gold Catalysts for CO Oxidation," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, submitted in 2010.
  15. JCPDS powder diffraction file, International centre for diffraction data, Swarthmore, PA, 1991.
  16. Birks, L. S. and Friedman, H., "Particle Size Determination from X-ray Line Broad," *J. Appl. Phys.*, **17**, 687-692(1946).
  17. Bergeret, G. and Gallezot, P., in: Ertl, Knozinger, G. H., Weitkamp J. (Eds.), "Handbook of Heterogeneous Catalysis," VCH, Weinheim, pp. 439-462(1997).
  18. Hutchings, G. J., Siddiqui, M. R. H., Burrows, A., Kiely, C. J. and Whyman R., "High-Activity Au/CuO-ZnO Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at Ambient Temperature," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **93**, 187-188(1993).
  19. Chang, F. W., Lai, S. C. and Roselin, L. S., "Hydrogen Production by Partial Oxidation of Methanol over ZnO-Promoted Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **282**, 129-135(2008).
  20. Strunk, J., Kahler, K., Xia, X., Comotti, M., Schuth, F., Reinecke, T. and Muhler, M., "Au/ZnO as Catalyst for Methanol Synthesis: The Role of Oxygen Vacancies," *Appl. Catal. A: Gen.*, **359**, 121-128(2009).
  21. Carabineiro, S. A. C., Machado, B. F., Bacsa, R. R., Serp, P., Drazic, G., Faria, J. L. and Figueiredo, J. L., "Catalytic Performance of Au/ZnO Nanocatalysts for CO Oxidation," *J. Catal.*, **273**, 191-198(2010).
  22. Boccuzzi, F., Chiorino, A., Manzoli, M., Lu, P., Akita, T., Ichikawa, S. and Haruta, M., "Au/TiO<sub>2</sub> Nanosized Samples: A Catalytic, TEM, and FTIR Study of the Effect of Calcination Temperature on the CO Oxidation," *J. Catal.*, **202**, 256-267(2001).
  23. Costello, C. K., Yang, J. H., Law, H. Y., Wang, Y., Lin, J. N., Marks, L. D., Kung, M. C. and Kung, H. H., "On the Potential Role of Hydroxyl Groups in CO Oxidation over Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Appl. Catal. A: Gen.*, **243**, 15-24(2003).
  24. Kim, D. K., Shin, C. S. and Shin, C. H., "Low Temperature CO Oxidation over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **42**, 371-374(2004).