

Ru 촉매의 비활성화 억제를 위한 연구

김 영 길 · 이 재 의 · 조 성 준* · 유 룡*

아주대학교 공업화학과

*한국과학기술원 화학과

(1994년 4월 11일 접수, 1994년 7월 15일 채택)

Studies on the Deactivation-resistant Ru Catalyst

Young-Kil Kim, Jae-Eui Yie, Sung-June Cho*, and Ryong Ryoo*

Dept. of Applied Chem. Ajou Univ., Suwon 441-749, Korea

*Dept. of Chem. and Center for Molecular Science, Korea Advanced Institute of
Science and Technology, Taeduck Science Town, Taejon 305-701, Korea

(Received, April 11, 1994, Accepted, July 15, 1994)

요 약 : Ru/ γ -Al₂O₃와 Ru/CeO₂- γ -Al₂O₃를 사용하여 Ru담지 촉매의 반응성과 열적노화현상에 미치는 Ce의 영향을 연구하였다. ¹²⁹Xe-NMR과 수소흡착법을 사용하여 촉매특성을 검토하였으며, 모사 자동차 배기가스를 사용하여 과농, 양론 및 희박조건에서의 CO, HC 및 NO_x 전환율을 측정하였다. 새촉매와 노화촉매 모두 Ru/CeO₂- γ -Al₂O₃가 Ru/ γ -Al₂O₃보다 세 가지 오염물질에 대한 전환율이 높았다. ¹²⁹Xe-NMR과 수소흡착에 의하면 Ce를 첨가하여도 열적노화현상을 억제할 수 없었다. 그러나 673K에서 열적노화시킨 경우 Ru/ γ -Al₂O₃의 반응성은 새촉매보다 작았으나 Ru/CeO₂- γ -Al₂O₃의 반응성은 오히려 컸다. 이것은 열적 노화과정에서 Ru/Ce 사이의 계면에 아마도 새로운 활성점이 만들어지기 때문이 아닌가 사료된다. 또한, Ru금속에 미치는 Ce같은 양이온 효과를 좀더 정량적으로 구하기 위하여 Ca, Ba, La, Y, Ce 등의 양이온을 교환한 Y-제올라이트에 Ru를 담지시킨 모델 촉매의 열적노화 정도를 ¹²⁹Xe-NMR과 EXAFS로 연구한 결과 이들 양이온이 Ru의 열적 노화성에 거의 영향을 미치지 못하는 것을 관찰하였다.

Abstract: Effects of ceria additive on the activity and thermal aging behavior of supported Ru catalysts were investigated using Ru/ γ -Al₂O₃ and Ru/CeO₂- γ -Al₂O₃. The catalysts were characterized by ¹²⁹Xe-NMR and H₂ chemisorption. The catalytic activity for conversion of CO, HC and NO_x was measured using simulated automobile engine exhausts under lean, rich and stoichiometric conditions. For both fresh and aged catalysts, Ru/CeO₂- γ -Al₂O₃ was more active than Ru/ γ -Al₂O₃ for all three pollutants. Results of ¹²⁹Xe-NMR and H₂ chemisorption indicated that sintering of Ru particles occurred to the same extent for both catalysts during the thermal aging process. After thermal aging at 673K, however, the catalytic activity of the aged Ru/CeO₂- γ -Al₂O₃ was substantially higher than that of the fresh one, while the activity of Ru/ γ -Al₂O₃ decreased after the thermal aging. This finding may suggest new active sites were created during the thermal aging, probably in the vicinity of the interface between Ru and Ce. For more quantitative investigation of the effect of a cation such as Ce on the thermal aging of Ru metal particles, Ru catalysts supported on cation-exchanged Y-zeolites were used as the model catalysts. The results indicated that when Ba, Ca, La, Y or Ce was used for the cation exchange, the exchanged cation did not affect the thermal aging behavior of Ru in Y-zeolite, as evidenced by ¹²⁹Xe-NMR and EXAFS.

1. 서 론

현대 산업사회는 공업이 발달되고 자동차가 급증함에 따라 공장 폐가스 및 자동차 배기가스에서 발생하는 HC, CO 및 NO_x 등에 의한 대기오염의 문제가 점점 더 심각해지고 있다. 그 동안 이들 배기가스를 정화하기 위하여 깨끗한 공기를 얻고자 하는 시도가 활발히 전개되어 왔으며, 그 중에서 귀금속 촉매를 사용하는 촉매전환기가 효율이 높아 각광을 받고 있다[1].

특히 Ru은 NO_x를 N₂로 선택적으로 환원시키는 능력이 뛰어나고 CO 수소화 반응에서 탁월한 반응성과 우수한 선택성을 나타내어 그동안 많은 연구가 수행되어 왔다[2, 3]. 그밖에, water gas shift 반응, methanation 및 저온 산화반응 등에 효과적인 것으로 입증되었다[4, 5]. 그러나 Ru은 실온에서는 산소에 의해 쉽게 산화되지 않으나 723K 이상에서는 공기중에서 천천히 산화되어 휘발성이 있는 산화물로 변한다. 따라서 산화분위기에서 Ru 촉매를 사용하는 경우 Ru이 산화물로 되면서 휘발성이 증가하고, 이에 따라 유효성분의 감소로 인한 촉매의 활성저하가 일어나며, 또한 이 휘발성 산화물이 독성을 갖고 있는 것도 문제점으로 되어 실용적인 면에서 사용이 되지 못하고 있다.

그러나 Ru촉매의 활성은 대단히 큰 편이어서 이를 실용화 하고자 BaO, La₂O₃ 등을 첨가하여 산화에 의한 활성저하를 줄이려는 시도가 있었다[6]. 한편, 삼원촉매에 BaO, La₂O₃ 이외에도 Zr[7] 및 Ce[8-17] 등을 첨가하면 배기가스 정화능력이 상당히 증가된다고 보고되었으며, 특히 Ce은 보통 산화물(ceria)로 사용하는데, 주요 기능으로는 희박측 조건에서는 산소를 저장하여 NO_x의 전환을 촉진하고 과농측 조건에서는 CO 그리고 HC와 반응하면서 산소를 방출하는 산소저장능력, water gas shift 반응의 촉진, 그밖에 알루미늄 담체를 안정화시키고 귀금속의 분산을 증가시키는 것 등이 있다.

그 동안 수행되어온 Ru 촉매 연구는 CO의 수소화 반응에 관한 것이 월등히 많았으며, 그 결과에 의하면 Ru의 흡착성 및 반응성이 담체의 성질에 크게 좌우되고, 특히 Ru이 잘 분산된 경우에 담체의 영향이 더욱 뚜렷하게 나타났다[2]. 따라서, 담체의 종류를 바꾸거나 화학적 처리 등의 방법을 통하여 담체 특성을 개질하였을 때 관찰되는 Ru의 여러 특성 변화를

살펴보면 Ru의 산화물 형성과정에 미치는 영향에 대한 정보를 얻게 될 것이고, 이러한 정보를 통하여 휘발성 RuO₄의 생성을 억제하는 방법을 찾게 되고 그 작용원리에 대해 잘 이해할 수 있을 것이 예상된다. 특히, Gallezot[18]가 Faujasite형 zeolite에 담지시킨 Pt와 Pd의 상태 및 촉매성질을 종합연구한 뒤에도 많은 연구가 잘 분산된 금속 촉매의 제조 및 특성 연구에 초점을 맞추어 수행되어 왔으며 새로운 특성 확인 방법들이 시도되고 있다.

Zeolite는 넓은 표면적을 가지고 있으면서도 균일한 세공을 가지고 있으므로 금속입자들이 이온교환법에 의해 잘 분산되도록 할 수 있을 뿐 아니라, 열처리등의 방법을 통해 이들의 입자크기를 변화시키고, 또한 위치도 잘 조절할 수 있다는 장점이 있어 금속촉매의 특성연구에 널리 사용되고 있으며, 양이온을 바꾸어 산성세기를 일정한 틀에 맞추어 변화시킬 수 있는 등 다른 담체에서는 찾을 수 없는 장점이 많다. 예를 들면, Y zeolite 골격의 산성은 하전보정 양이온에 의해 결정된다. 즉, 알칼리 금속이온만 있으면 zeolite 골격이 산성을 나타내지 않지만 이들을 2가 및 3가 양이온이나 H⁺ 이온으로 대체하면 산성이 증가하며, 이때, 다가 양이온들은 Lewis산점을 제공하며 H⁺ 이온은 Brönsted 산점을 제공하게 된다[19]. 그러므로, 산점의 세기에 따라 담지금속의 전자상태가 영향을 받아 "전자부족"상태가 되면서 흡착성 및 반응성이 크게 달라진다. 물론, 이때의 금속 입자크기도 전자상태의 중요한 인자가 된다[20].

이들 다가 양이온은 금속입자의 전자흐름에 크게 영향을 미치기도 하지만, 한편으로는 금속입자에 흡착하려는 반응물질에 직접 정전기장으로 작용하여 반응성에 영향을 주기도 한다. 그밖에 담지 조건을 조절하여 금속입자를 zeolite 세공 내부와 외부에 따라 담지할 수 있으므로 해서 열처리 등에 대한 각각 상태의 감응 정도도 크게 다르게 조절할 수 있다.

더군다나, zeolite담지 촉매 연구가 흥미를 더 끌게 된 이유의 하나는 Fraissard팀[21]이 zeolite에 흡착된 Xe 기체로부터 얻은 ¹²⁹Xe-NMR spectrum이 zeolite 내부환경에 대단히 민감하다는 것을 발표한 이래 ¹²⁹Xe-NMR을 zeolite 촉매의 특성 연구에 이용하게 되었으며, 국내에서도 KAIST의 유 통 교수팀이 주도하여 많은 연구가 수행되어 왔다[22-27].

de Menorval 등[28]은 NaY-zeolite에 Pt를 15% 정도 담지시킨 시료가 NaY-zeolite에 비해 훨씬 더

큰 Xe의 화학적 이동값을 나타낸다는 사실을 처음 발표하였으며 그 뒤, Ru, Ni, Pd 등에서도 유사한 현상이 발견되었다. 따라서, 이들 금속 촉매를 열처리하면 금속입자가 성장하는 과정에 따라 흡착된 Xe의 화학적 이동값이 크게 변하며, 이들 변화를 통하여 금속입자의 성장에 미치는 첨가제의 영향 등을 살펴 볼 수 있으며 현재 이러한 연구가 활발히 진행되고 있다[22, 29].

따라서 본 연구에서는 먼저 다가 양이온으로 이온교환시킨 Y zeolite에 Ru를 이온교환시키고나서, 산화분위기를 계획적으로 변화시켜 이에 따른 Ru 입자의 이동성 상태변화와 응결성 상태를 $^{129}\text{Xe-NMR}$ 로 분석하여 다가 양이온이 Ru금속의 비활성을 억제하는 효과를 살펴 보고자 하였다. 이와 더불어 최근에 금속담지촉매의 표면구조상태 연구에 많이 사용되고 있는 EXAFS법을 사용하여 양이온 첨가에 따른 Ru의 입자구조 상태변화를 살펴 보았으며, Y zeolite 대신에 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 $\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 담체로 사용한 촉매의 모사자동차 배기가스 정화반응 실험을 통하여 Ru의 비활성화에 영향을 미치는 ceria의 역할도 평가하였다.

2. 실험

2.1. 촉매의 제조

2.1.1. Ru/MY Zeolite 제조

Zeolite에 금속을 담지시킬 경우에는 이온교환방법에 따라 Ru 금속과 양이온들의 분산도가 영향을 받으므로 먼저 NaY zeolite(KAIST에서 합성)를 다가 양이온으로 이온교환한 뒤 Ru를 이온교환하는 방법으로 시료를 제조하였다.

다가양이온교환 MY zeolite는 다가양이온의 전구물질로 각각 CaCl_2 (Aldrich, 97%), $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99%), $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.999%), $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.9%) 및 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99%)를 사용하여 문헌[22]의 제조방법에 따라 NaY zeolite의 Na^+ 이온을 다가양이온으로 교환시켜서 제조하였다. 그리고 Ru금속을 약 4wt% 함유하도록 RuCl_3 (Aldrich)를 암모니아 수용액에 넣어 333K에서 완전히 용해시켜 암민 착화합물을 만든 후 MY zeolite에 이온교환 시키고 여과시켰다. 염소 이온을 없애기 위하여 여러번 증류수로 세척한 후 진공오븐을 사용하여 303K에서 건조시킨 다음, 진공도를

1×10^{-5} Torr로 유지시키면서 6시간에 걸쳐 298K에서 673K까지 승온시키고 계속하여 673K에서 2시간 더 진공처리를 한후 298K로 냉각 하였으며, 그 후 H_2 ($<200\text{ml min}^{-1} \text{g}^{-1}$)를 흘리면서 2시간에 걸쳐 673K로 승온시키고 나서 2시간 더 환원 처리하여 잘 분산된 Ru/MY zeolite를 합성하였다.

2.1.2. Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (A), Ru-Ba/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 Ru-Ce/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 제조

1wt% Ru를 전구물질인 RuCl_3 를 사용하여 과량의 암모니아수에 약 2시간 녹인 다음 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Sirem Chemical, 99%)에 함침시키고 12시간 놓아둔 후에 Evaporator로 313K에서 3시간 증발시켰다. 다음에 흐름 반응기에 넣어 진공상태로 333K에서 1시간 건조시킨 다음, 11시간에 걸쳐 333K에서 673K까지 승온시키면서 진공처리를 하고 계속하여 673K에서 4시간 진공처리를 하여 시료 촉매를 제조하였다.

이 촉매에 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Aldrich, 99.98%)와 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를 몰비로 Ru과 1:1이 되게 함침시킨 후에 촉매의 전처리는 동일하게 실시하여 Ru-Ba/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 Ru-Ce/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매를 각각 제조하였다.

2.1.3. Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (B)와 Ru/ $\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에 함침(Ce 함량=5.56, 11.2 및 27.8wt%)시킨 후 O_2 ($>1\ell \text{ min}^{-1} \text{g}^{-1}$)를 흘리면서 6시간에 걸쳐 298K에서 773K까지 승온 시키고 나서 773K에서 2시간 더 소성시켜서 $\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 만들었다. 그리고 Ru금속을 약 4wt% 함유하도록 이 담체에 Ru(NO)(NO₃)₃(Aldrich)를 함침시킨 후에 H_2 ($>200\text{ml min}^{-1} \text{g}^{-1}$)를 흘리면서 2시간에 걸쳐 298K에서 673K까지 승온시키고 나서 673K에서 2시간 더 환원처리하여 Ru/ $\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Ce/Ru=1, 2, 5)촉매를 제조하였다.

2.2. 시료의 산소처리

제조한 촉매 전구물질들을 온도를 298K에서부터 673K까지 50K씩 증가시키면서 각각의 온도에서 2시간씩 750 torr의 O_2 로 산화 분위기에서 열적으로 열화시킨 다음, 298K까지 냉각시키면서 기체를 뽑아내어 1×10^{-5} torr 진공으로 만들고, 이어서 673K까지 온도를 올리는 동안 수소를 잠깐 동안 넣고 빼는 과정을 수차례 반복하고 마지막에 환원시키는 방법 즉, static reduction으로 처리하였다.

2.3. ^{129}Xe -NMR 실험

^{129}Xe -NMR 실험은 Ryoo 등이 개발한 방법에 따랐다[24]. 산소처리와 static reduction 처리를 한 시료에 300 torr의 Xe 기체를 흡착 평형시킨 후 296K에서 30분 동안 더 두었다가, ^{129}Xe 핵에 대한 공명 주파수를 83.0MHz하여 Bruker AM 300 분광기를 사용하여 스펙트럼을 얻었다. 스펙트럼들은 delay time이 0.55s인 pulse를 500~200,000번 정도 반복하여 얻었다.

2.4. EXAFS 실험

0.1~0.2g의 시료를 프레스를 이용하여 지름이 10mm, 두께가 2~3mm의 wafer로 만들어서 Kapton window가 있는 cell이 연결된 흐름 반응기에 넣은 후 수소를 흘리면서 673K에서 4시간 동안 환원시키고 나서 실온으로 시료를 냉각한 후에 EXAFS cell에 시료를 옮긴 후 1기압의 수소흐름상 상태에서 cell을 sealing하였다.

X-ray 흡수측정은 Tsukuba(Japan)에 있는 가속에너지가 2.5 GeV이고 ring current가 200~300mA인 KEK-PF(Photon Factory of National Laboratory for High Energy Physics) 10B의 beam line을 사용하여 실온에서 수행하였다.

2.5. 자동차 배기가스 정화 실험

Ba과 Ce 첨가 알루미늄 담지 Ru촉매의 L/O(light off)온도와 삼원특성(TWC)정화율을 배기가스 제품 평가 라인에서 측정하였다. L/O온도는 CO, HC 성분이 각각 15%만큼 전환되었을 때의 온도(T_{15})를 측정하였으며, 발생기가스(simulation gas)를 양론(stoichiometric)조건인 $\lambda=1.00$ (λ 는 공급산소량/이론산소량, 공연비=14.64), 희박(lean)조건인 $\lambda=1.03$ (공연비=15.08) 및 과농(rich)조건인 $\lambda=0.97$ (공연비=14.20)으로 하여 CO, HC, NO_x 에 대한 전환율을 공간속도 120,000/hr, 온도 673K에서 각각 구하여 Ru 촉매의 반응 특성을 살펴 보았다.

발생기는 NSSK(일)의 장치이며, 분석기는 Horiba 사(일)의 모델 MEXA 8120으로서 NDIR법에 의해 CO와 CO_2 를, FID법에 의해 HC를, CLD법에 의해 NO_x 를, 자기압법에 의해 O_2 를 분석할 수 있는 기기를 내장하고 있다. 발생기가스(Table 1)는 같은 압력으로 반응기에 공급되며 λ (공급산소량/이론산소량)의 변환시는 O_2 와 N_2 량을 가감하여 조정하여 수증기

Table 1. Concentration and Condition of Generator Gas

Gas	Concentration	Flow Rate (NI/min)	Pressure (kgf/cm ₂)	Analyzer Full Range
CO/H_2 (75/25%)	$\text{CO}:1.0\%$ $\text{H}_2:0.33\%$	0.24	0.6	3%
$\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ (2.4/0.6%)	$\text{C}_2\text{H}_6:2,400\text{ppmC}^{(1)}$ $\text{C}_3\text{H}_8:600\text{ppmC}$	0.600	0.6	5,000ppmC
$\text{NO}(5\%)$	$\text{NO}:300\text{ppm}$	0.108	0.6	500ppm
CO_2	$\text{CO}_2:10\%$	1.800	2.5	16%
O_2	$\text{O}_2:1.6(\lambda=1.03)$	0.288	2.0	5%
	$:1.1(\lambda=1.00)$	0.198		
	$:0.6(\lambda=0.97)$	0.108		
N_2	$\text{N}_2:\text{Balance}$	14.964 (15.054/15.14)	0.6	
$\text{H}_2\text{O}(\text{DI})$	—	2.0 ⁽²⁾	—	—
	Total	20NI/min		

(1) 1ppm=3ppmC

(2) 2.0NI/min=1.61cc/min

를 제외한 발생기 가스유량을 18 NI/min(1 NI/min=0.805 cc/min)로 유지하였다. 반응기에 유입된 가스는 혼합기 및 관혼합기를 통해 충분히 혼합된 뒤 기화기에서 수증기와 합쳐져 총유량을 20 NI/min로 반응기에 유입하였다. 이후 반응기 내부에 있는 히터에 의해 가열된 후 촉매시료를 통과하면서 반응을 하게되며 이 반응가스는 냉각기 및 얼음상자를 거쳐 수분을 제거시킨 후 분석기로 유입된다. 이곳에서는 각 성분 분석기별로 분석보조가스(Table 2)의 공급하에 반응가스가 통과하여 분석이 이루어진다. 측정결과는 퍼스널컴퓨터에 모니터 되어지며 레코드에 의해 프린트되어진다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Ru/MY Zeolite의 양이온에 따른 물리적 특성 변화

3.1.1. ^{129}Xe -NMR 스펙트럼

Zeolite내에 존재하는 Ru cluster의 산소분위기하의 열적 안정성을 살펴 보기 위하여 298K~523K 사이의 온도에서 Ru/MY zeolite에 O_2 를 가하여 열처리를 시킨 다음, static reduction하여 Ru cluster로 만들고 나서 ^{129}Xe -NMR에서 측정된 Xe의 화학적 이

Table 2. Concentration and Condition of Analyzer Gas

Gas	Span gas		Carrier gas		Analyzer	Re- marks
	comp.	conc.	comp.	P(kgf/cm ²)		
CO	CO	3%	—	—	AIA-23	NDIR
CO ₂	CO ₂	15%	—	—		
HC	C ₃ H ₈	5,000ppmC	Air	1.2~1.7	FIA-52	FID
			H ₂ (40%)/He	1.5~2.0		
NO _x	NO	475ppm	O ₂	0.5~1.0	CLA-53	CLD
O ₂	O ₂	4.5%	N ₂	0.5~1.0	MPA-21	MPD
	N ₂	99.99%	—	—	—	zero gas

*Span gas : 85~95% of full range.

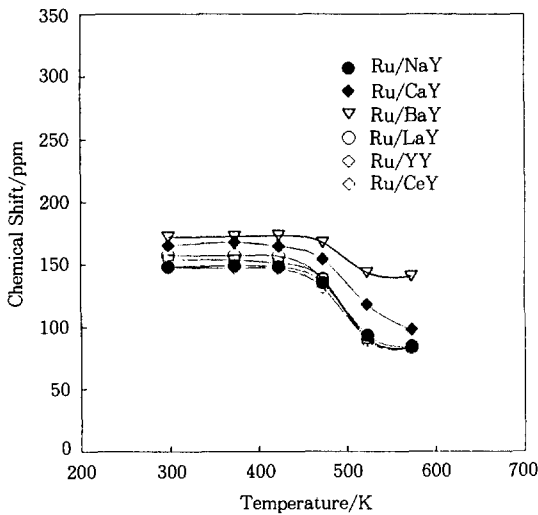


Fig. 1. Chemical shift in ¹²⁹Xe-NMR of adsorbed xenon on Ru/MY zeolites plotted against O₂ treatment temperature.

동값(δ)을 처리온도에 대해서 도시한 것을 Fig. 1에 나타내었다.

Ru/MY zeolite 중에서 알칼리토금속인 Ca²⁺와 Ba²⁺ 양이온들이 이온교환된 Ru/CaY와 Ru/BaY zeolite 들의 화학적 이동값(δ)이 Ru/NaY와 Ru/LaY, Ru/CeY 그리고 Ru/YY zeolite들보다도 크게 나타나는 것은 zeolite 골격표면의 다른 부분들에 비하여 수퍼 케이지 내부에 Ca²⁺와 Ba²⁺ 양이온이 많이 존재하고, 그리고 이들 알칼리토 금속이온들이 Xe원자를 비교적 강하게 흡착하는 것과 밀접한 관계가 있으며,

특히 Ca²⁺ 양이온은 수퍼케이지 하나당 약 0.8개 그리고 Ba²⁺ 양이온은 수퍼케이지 하나당 약 2개[26]가 존재하고, 한편 La³⁺와 Ce³⁺ 양이온은 산화수가 더 크기는 하지만 수퍼케이지에 존재하기보다는 소다 라이트에 더 많이 존재하므로 Ru과 상호작용이 더 약하게 되어 화학적 이동값(δ)이 적게 나타나는 것으로 해석할 수 있다[27, 29].

473K 이상에서 Ru/NaY와 Na⁺ 양이온이 여러 가지 다가이온으로 이온교환된 Ru/MY zeolite는 모두 같은 온도에서 화학적 이동값(δ)이 급격히 감소하는 것으로 보아 Ru 촉매의 산소 분위기하의 열적 안정성에 대한 다가 양이온의 효과가 없는 것처럼 나타났다. 그러나 Ba의 경우 감소폭이 훨씬 적었다. 이것은 Samant 등[30]이 Pt/MY zeolite에서 관찰한 다가 양이온에 의한 산성세기의 증가가 Pt 금속의 전자상태 변화를 야기하여 전자 부족상태를 만들고, 이에 따라 Pt에 흡착하는 산소의 양이 감소하는 결과보고와는 크게 상치된 것처럼 보인다. 그러나, 그 동안 보고된 zeolite 양이온 교환에 의한 산성세기 변화가 금속의 흡착성과 반응성에 크게 영향을 미친다는 주장들을 받아 들인다면 본 실험 결과는 다음과 같이 설명할 수 있을 것이다. 즉, 금속의 전자상태에 미치는 다가 양이온의 영향이 크지는 않으며, 이에 따른 금속의 전자상태 변화는 표면에서만 진행되는 산소 흡착같은 경우에는 두드러지게 나타날 수 있으나, 내부 골격구조의 변화가 일어나는 산화반응 같은 경우에는 이들 다가 양이온의 기여 차이가 가려져서 관찰되지 않기 때문이 아닌가 여겨진다. Ba에서 보는 것처럼 양이온의 종류에 따라 기여도가 다소 다르게 나타나지만 그 차이는 크지 않다. 한편, 이온 사이의 차가 크게 나타나지 않는 원인으로 열처리하는 동안 수퍼케이지에 있던 양이온이 소다라이트 케이지에 잡힌다는 사실도 일부 작용한 것으로 생각한다[26, 27]. 요약하자면, ¹²⁹Xe-NMR의 결과는 고온 산소처리에 의해 화학적 이동값(δ)이 감소하므로 Ru cluster가 다소 커진다고 볼 수 있다.

3. 1. 2. EXAFS(Extended X-Ray Absorption Fine Structure)

Table 3에는 Ru/BaY와 Ru/CeY zeolite의 EXAFS 결과를 Samant의 방법에 따라 분석한 것을 나타내었다[31]. Ru-Ru거리는 Ru/BaY zeolite에서는 산화처리 온도에 관계없이 2.65 Å으로 일정하지만 Ru/

Table 3. Structural Parameters of Ru/Y Samples Obtained from the Fitting of EXAFS Spectra

Sample	TO _x	R _{Ru-Ru} (Å)	CN _{Ru}	$\Delta\sigma^2$ (Å ²) ^b
Ru _{6,2} /BaY	473K	2.65	12.61	0.0002
Ru _{6,2} /CeY		2.64	12.00	-0.0006
Ru _{6,2} /BaY	673K	2.65	11.02	0.0000
Ru _{6,2} /CeY	2.63	12.18	0.0050	

^aThe reference material used in the fitting was a large agglomerate of Ru metal(150nm×20nm) on the surface of Y zeolite.

^bThe differences in Debye-Waller factor between the references and the sample.

CeY zeolite에서는 473K에서 2.64 Å 그리고 673K에서 2.63 Å으로 약간 줄어들었다. 배위수를 보면 Ru/BaY zeolite는 473K에서 12.61 그리고 673K에서는 11.02로 줄어들었으나 Ru/CeY zeolite에서는 473K에서 12.00 그리고 673K에서는 12.18로 약간 증가하였다. 따라서 473K 이상의 산화처리 온도에서는 Ru-Ru거리는 거의 일정하고 배위수 차이도 거의 없으므로 소결정도의 차이를 잘 알 수는 없지만 배위수가 12정도인 것으로 보면 Ru cluster의 크기가 상당히 커진 것으로 보이며, 이것은 ¹²⁹Xe-NMR에서 관찰한 사실과도 잘 부합하고 있다.

3.2. Ru/CeO₂-γ-Al₂O₃(B)

3.2.1. ¹²⁹Xe-NMR 스펙트럼

CeO₂-γ-Al₂O₃내에 존재하는 Ru cluster의 산소분위기하의 열적 안정성을 살펴 보기 위하여 298K~673K사이의 온도에서 Ru/CeO₂-γ-Al₂O₃에 O₂를 가하여 열처리 시킨 다음, static reduction시켜 Ru cluster로 환원시키고 나서, ¹²⁹Xe-NMR에서 측정된 Xe의 화학적 이동값(δ)을 처리온도에 대해서 도시한 것을 Fig. 2에 나타내었다.

Ru/γ-Al₂O₃촉매의 298K에서 화학적 이동값(δ)은 306.7ppm으로 Ru/NaY zeolite의 화학적 이동값(δ) 159ppm보다도 높게 나타났다.

이것은 Ru(NO) (NO₃)₃를 γ-Al₂O₃에 함침시켜 Ru/γ-Al₂O₃촉매를 제조한 경우가 RuCl₃를 이온교환시켜 Ru/NaY zeolite를 제조한 경우보다도 Ru이 더 높게 분산되어 있어 Xe과의 상호작용이 상당히 증가한 결과로 볼 수 있다.

그러나 Ce를 첨가한 Ru/CeO₂-γ-Al₂O₃촉매들의 화학적 이동값(δ)은 Ru/γ-Al₂O₃촉매에 비해서 상당

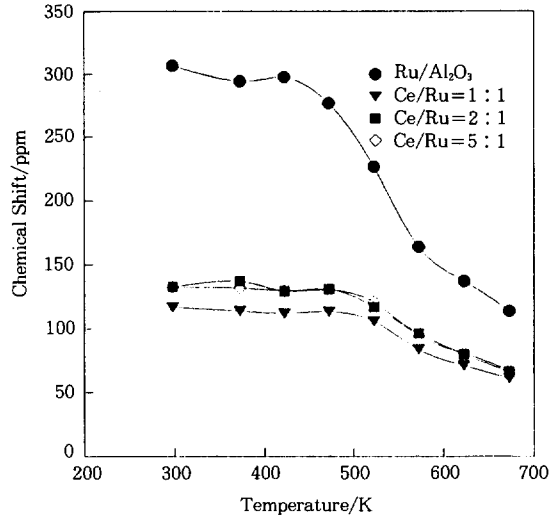


Fig. 2. Chemical shift in ¹²⁹Xe-NMR of adsorbed xenon on Ru/CeO₂-γ-Al₂O₃ catalysts plotted against O₂ treatment temperature.

히 낮게 나타났으며, 또한 Ru/NaY zeolite보다도 낮은 117~133ppm의 화학적 이동값(δ)을 보였다. 이 결과로 볼 때 Ru/CeO₂-γ-Al₂O₃촉매들에서 Ru는 처음부터 크기가 상당히 크게 존재하거나 혹은 CeO₂와 Ru이 물리적인 힘으로 결합되어 Ru과 Xe의 상호작용이 감소하여 화학적 이동값이 감소하는 것으로 보인다.

또, Ru/γ-Al₂O₃촉매를 423K에서 열처리하면 화학적 이동값(δ)의 감소가 일어나기 시작하며 573K에서는 상당히 크게 감소하였다. 따라서 Ru/γ-Al₂O₃촉매는 423K에서부터 비활성화가 일어나 열적 안정성이 감소함을 보여주고 있다. 그러나 Ce이 첨가된 Ru/CeO₂-γ-Al₂O₃촉매들에서는 523K에서 열처리하였을 때 화학적 이동값(δ)이 약간 감소하기 시작하며, 열처리 온도를 증가시켜도 화학적 이동값(δ)이 서서히 감소하는 것으로 보아 Ce의 첨가가 Ru의 비활성화를 억제시키는 것을 알 수 있다.

따라서 Ru/NaY zeolite에서 Na⁺양이온을 다량 이온으로 교환시켜 제조한 Ru/NaY zeolite들에서는 다가이온이 Ru cluster의 열적 안정성에 영향을 거의 미치지 못하였으나 Ce이 첨가된 Ru/CeO₂-γ-Al₂O₃촉매들에서는 Ce의 첨가로 Ru의 열적 안정성이 다소 향상된 것을 알 수 있다.

Table 4와 5에 열처리하기 전과 열처리 후의 Ru/γ-Al₂O₃촉매들의 수소흡착 결과를 수록하였다. 열처

Table 4. Hydrogen Chemisorption Data for Ru/ γ -Al₂O₃ Sample(Fresh)

Sample	H _{Total} /Ru	H _{Re} V/Ru	H _{irr} /Ru
Ru/ γ -Al ₂ O ₃	0.88	0.22	0.66
Ce/Ru=1:1	0.34	0.14	0.20
Ce/Ru=2:1	0.36	0.14	0.22
Ce/Ru=5:1	0.42	0.14	0.28

Table 5. Hydrogen Chemisorption Data for Ru/ γ -Al₂O₃ Sample(Aged)

Sample	H _{Total} /Ru	H _{Re} V/Ru	H _{irr} /Ru
Ru/ γ -Al ₂ O ₃	0.062	0.026	0.04
Ce/Ru=1:1	0.100	0.040	0.06
Ce/Ru=2:1	0.100	0.040	0.06
Ce/Ru=5:1	0.100	0.040	0.06

Table 6. Multivalent Cation Compound Effects on TWC Conversion

Sample	TWC (%)								
	$\lambda=0.97$			$\lambda=1.00$			$\lambda=1.03$		
	CO	HC	NO _x	CO	HC	NO _x	CO	HC	NO _x
Ru/Al ₂ O ₃	14	15	15	18	16	15	19	21	0
Ru/Ba/Al ₂ O ₃	21	22	22	26	22	20	26	26	0
Ru/Ce/Al ₂ O ₃	21	24	30	27	24	28	28	29	1

리하기 전에도 Ce이 첨가된 것은 Ru의 수소흡착량이 크게 감소하는 것으로 보아 Ru/CeO₂- γ -Al₂O₃ 촉매들에서는 Ru의 크기가 상당히 크음을 알 수 있으며 이것은 ¹²⁹Xe-NMR의 화학적 이동값이 큰 차이를 나타내고 있음에서도 예견된 바 있다.

그러나 열처리한 시료는 Ce이 첨가되었을 때 화학적 이동값이 작았던 것으로 보아 Ru의 산화상태가 크게 달라지지 않았을 것으로 예상하였으나 수소흡착량의 현저한 감소(Ru/ γ -Al₂O₃의 0.66→0.04, Ru/CeO₂- γ -Al₂O₃의 0.20~0.28→0.06)는 거대 입자인 Ru를 첨가제인 CeO₂ 또는 CeO_x가 덮게 되어 H₂의 흡착점을 가리어 그 흡착량이 감소되어지는 것이 아닌가 사료된다.

3. 3. 자동차 배기가스 정화촉매 특성

3. 3. 1. Ba과 Ce의 영향

Table 6에 Ru/MY zeolite 중에서 이온 특성이 가장 크게 나타나는 Ba²⁺ 양이온과 그리고 Ru 비활성화억제에 가장 효과가 클 것으로 예상되는 Ce³⁺ 양이

Table 7. Effect of Varying the Ce Composition on TWC Conversion

Sample	TWC (%)								
	$\lambda=0.97$			$\lambda=1.00$			$\lambda=1.03$		
	CO	HC	NO _x	CO	HC	NO _x	CO	HC	NO _x
Fresh									
Ru/ γ -Al ₂ O ₃	26	26	38	36	27	14	41	33	0
Ce/Ru=1	35	26	42	44	27	27	44	28	3
Ce/Ru=2	36	27	41	51	32	27	54	36	1
Ce/Ru=5	36	29	44	48	31	27	50	34	1
Aged									
Ru/ γ -Al ₂ O ₃	20	14	22	21	10	8	23	12	1
Ce/Ru=1	37	29	49	53	33	31	54	36	6
Ce/Ru=2	33	26	41	46	30	26	47	32	6
Ce/Ru=5	33	12	35	36	12	17	34	12	6

온을 선정하여 합침법으로 제조한 새촉매 1wt%Ru/ γ -Al₂O₃ 촉매의 특성을 L/O(light off)온도에 관하여 비교하였다.

CO 전환의 L/O온도는 Ru/ γ -Al₂O₃촉매에서 623K 이나 Ru-Ce/ γ -Al₂O₃촉매에서는 621K 그리고 Ru-Ba/ γ -Al₂O₃ 촉매에서는 616K로 나타났으며, 이것은 다시 말하면 다가양이온에 의해 Ru의 비활성이 억제된 것이라고도 간주할 수 있다. 또한 HC 전환의 L/O온도는 Ru/ γ -Al₂O₃촉매에서 636K이나, Ru-Ce/ γ -Al₂O₃촉매는 630K, 그리고 Ru-Ba/ γ -Al₂O₃촉매는 627K로 나타나서, Ru/ γ -Al₂O₃ 촉매에 Ba²⁺ 혹은 Ce³⁺의 양이온이 첨가되면 촉매의 저온 활성이 높게 유지되는 것으로 볼 수 있으며, 이 결과는 BaO 혹은 La₂O₃ 등의 염기성 산화물이 Ru 촉매와 함께 산화물을 이루어서 Ru 휘발성이 크게 줄어든다는 주장과 어느 정도 일치하고 있다[6].

Table 7과 Fig. 3, 4, 5에는 Ba과 Ce 첨가제의 첨가에 따른 Ru의 삼원촉매 활성을 과농촉($\lambda=0.97$), 양론촉($\lambda=1.00$), 희박촉($\lambda=1.03$)의 조건에서 CO, HC 및 NO_x의 전환에 관하여 살펴 본 것이다.

과농촉에서 보면 CO 전환은 Ba과 Ce를 첨가했을 때 50%나 증가하였으며 HC전환에 있어서도 50%정도 증가하며 NO_x의 경우에 있어서는 50~100% 씩 이나 전환율이 증가하는 것을 볼 수 있다.

양론촉에서도 거의 유사한 전환율의 증가를 볼 수 있다. 더욱 특기할 것은 산화분위기 상태인 희박촉에서의 CO와 HC 전환율에 있어서도 첨가된 Ba과 Ce 이 전환율을 크게 증가시키는 것으로 보아 이들 Ba

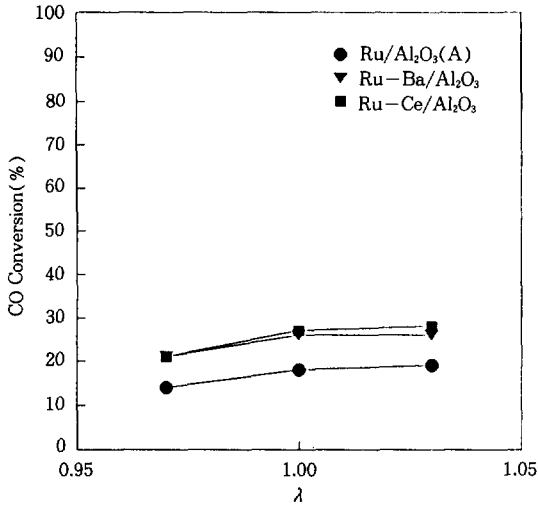


Fig. 3. CO conversion over Ru catalysts as a function of λ .

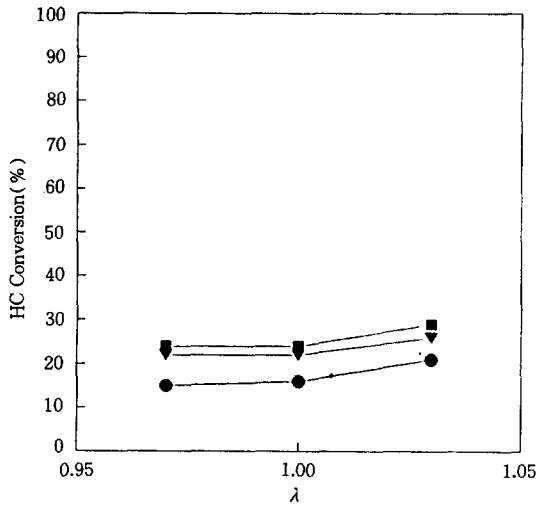


Fig. 4. HC conversion over Ru catalysts as a function of λ .

과 Ce 산화물에 의한 Ru의 안정성 유지가 크게 두드러지는 것으로 보인다. 이것은 Schmidt 등[32]이 Pt-Ce 및 Rh-Ce 촉매계의 경우에서 가정했던대로 Ba 및 Ce 산화물이 Ru의 주위에 자리하여 Ru의 소결을 억제하는 것과 일치하며, zeolite 담지촉매의 경우에 이러한 억제 효과가 관찰되지 않았던 것도 이러

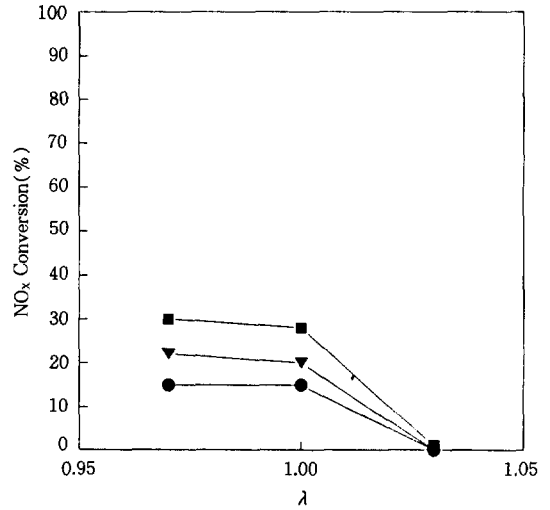


Fig. 5. NO_x conversion over Ru catalysts as a function of λ .

한 산화물의 형성 및 자리함어 불가능했기 때문인 것 같다.

3. 3. 2. Ce 함량에 따른 Ru/CeO₂- γ -Al₂O₃ 촉매의 활성비교

Ru 촉매의 열적 안정성을 Ce 양을 변화시켜 관찰하였으며 이들 결과를 Table 6에 나타내었다. 새촉매와 열적으로 열화시킨 촉매들 모두 Ce 첨가한 것이 HC, CO 및 NO_x 전환을 향상시켰으며 Ce/Ru=1인 경우가 더 두드러진 것으로 나타났다.

Table 8에서 보면 673K에서 열적으로 열화시킨 촉매에서는 Ce/Ru=1인 촉매에서 활성이 새촉매보다도 높게 나타났으며 그리고 Ce/Ru=2인 촉매까지는 열적안정성이 유지되지만 Ce/Ru=5인 촉매에서는 비활성화가 일어났다.

CO전환에서는 새촉매에서 Ce/Ru=1 이상에서는 성능이 비슷하게 유지되지만 673K에서 열적으로 열화시킨 촉매에서는 HC전환에서 나타난 현상과 똑같이 Ce/Ru=1인 촉매에서 활성이 새촉매에서보다도 높게 나타났으며 CO전환의 비활성화 억제에 Ce의 효과가 크게 나타나고 있는 것으로 보인다.

NO_x전환에서 보면 Ce 양이 증가할수록 새촉매의 활성이 약간 증가하고 있으며 열적으로 열화시킨 촉매에서는 역시 Ce/Ru=1인 촉매의 활성이 가장 높으며 그리고 Ce의 첨가로 NO_x전환반응의 비활성화 억제에 크게 기여하고 있는 것으로 나타나고 있다.

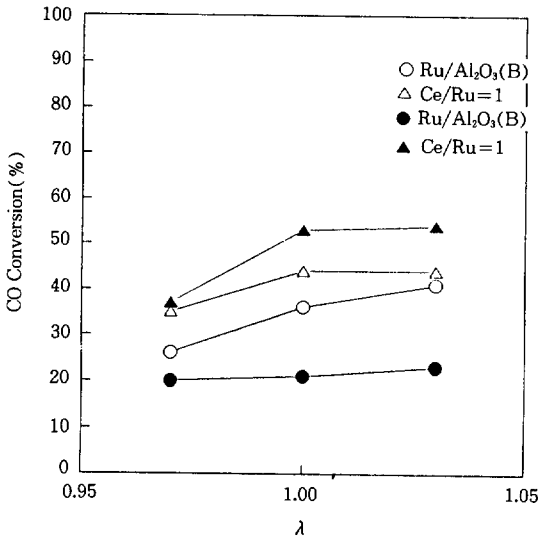


Fig. 6. CO conversion over fresh(open) and aged (filled) Ru catalysts as a function of λ .

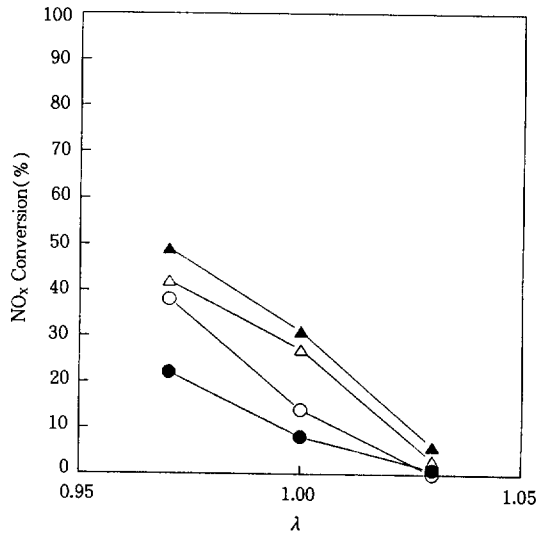


Fig. 8. NO_x conversion over fresh(open) and aged (filled) Ru catalysts as a function of λ .

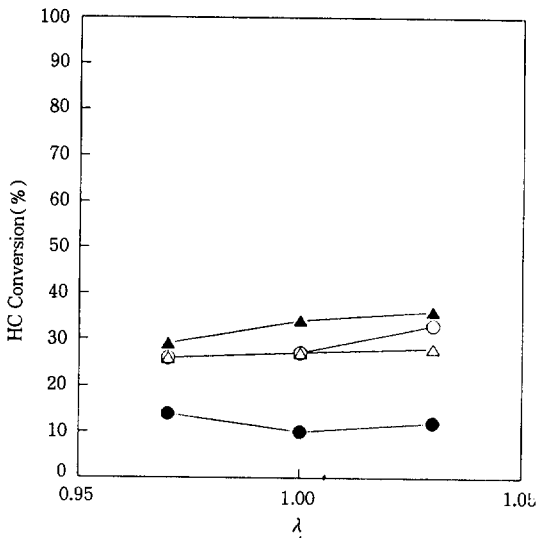


Fig. 7. HC conversion over fresh(open) and aged (filled) Ru catalysts as a function of λ .

Table 8. Effects of Promoter Components in Ru Catalyst on Light-off Temperature(T₁₅)

Sample	Light-temperature(K)	
	CO conversion	HC conversion
Ru/ γ -Al ₂ O ₃	624	636
Ru-Ce/ γ -Al ₂ O ₃	621	630
Ru-Ba/ γ -Al ₂ O ₃	616	627

특히 Ce/Ru=1인 경우 반응성 증가가 뚜렷하므로 Ru/ γ -Al₂O₃(B)와 Ce/Ru=1인 Ru/CeO₂- γ -Al₂O₃에서의 전환율 반응을 Fig. 6, 7, 8에 나타내 보면 확실히 Ce효과가 있음을 알 수 있다.

Shyu[33] 등에 의하면 Ce는 γ -Al₂O₃상에서 5wt%까지는 대부분 작은 CeO₂결정과 부분적인 CeAlO₃로 존재하지만 5wt% 이상 되면 대부분 커다란 입자상의 CeO₂로 존재하고 있다. 따라서 Shyu 등의 연구 결과를 받아들인다면 본 연구에서 사용한 Ce/Ru=1 (5.56wt%Ce)인 촉매는 Ce이 대부분 작은 CeO₂결정으로 이루어져 있어 Ru과 CeO₂사이의 상호작용 및 물리적인 결합이 비가 다른 촉매에 비하여 크게 발생하여 활성이 높게 나타나는 것이 아닌가 사료된다.

4. 결 론

본 연구를 수행한 결과 다음 결론을 얻을 수 있었다.

1. 담체로 Y zeolite를 선정하고 Na⁺이온 대신에 Ca²⁺, Ba²⁺, La³⁺, Y³⁺, 및 Ce³⁺ 등을 이온교환시켜 zeolite 골격의 산성을 변화시키고, 이들 변화에 따른 Ru 금속의 전자 상태 및 산소 분위기 감응 정도를 관찰하기 위하여 ¹²⁹Xe-NMR법으로 조사한 결과 Pt, Rh 등에 대해 알려진 것과는 다르게 Ru 경우 크게

두드러지지 않았다.

2. EXAFS의 경우 양이온에 따라 Ru-Ru 거리 및 배위수는 거의 차이가 없으며, 열처리에 따른 감응 정도는 변화가 있으나 크게 두드러진 것은 아니다.

3. 모사 자동차 배기가스에 대한 촉매 반응성의 연구에서 Ce의 첨가 효과는 반응성 향상과 비활성화 억제 증진면에서 월등히 크게 나타났다. 이것은 Ru와 CeO₂계면 사이에 새로운 활성점이 발생하여 활성이 증진된 것으로 사료된다.

그중, Ce/Ru=1인 Ru/CeO₂- γ -Al₂O₃ 촉매의 비활성화 억제작용이 크게 뛰어났다.

감 사

본 연구는 1991년도 학술진흥재단의 자유공모과제 연구비 지원에 의하여 수행된 결과로서, 연구비를 지원하여 주신 재단에 감사드리며 EXAFS실험이 가능하도록 도와주신 포항공대 촉매기술연구센터(RCCT)와 포항공속기센터에도 감사드립니다.

참고문헌

1. Se H. Oh and Joyce E. Carpenter., *J. Catal.*, **98**, 178(1986).
2. Rachid Oukaci, Abdelhamid Sayri, and James G. Goodwin, Jr., *J. Catal.*, **102**, 126 (1986).
3. Rachid Oukaci, Jettery C. S. Wu, and Jame G. Goodwin, Jr., *J. Catal.*, **107**, 471 (1987).
4. Seiichiro Imamura, Yasuo Uematsu, and Kazuniori Utani., *J. Am. Chem. Soc.*, **30**, 18 (1991).
5. Bruce L. Gustafson, Mel-Jan Lin, and Jack H. Lunsford. *J. Phys. Chem.*, **84**, 3211 (1980).
6. M. Shelef and H. S. Gandhi, *Platinum Metals Review*, **18**, 2 (1974).
7. H. C. Yao, H. K. Stepien, and H. S. Gandhi, *J. Catal.*, **61**, 547 (1980).
8. Jack C. Summers and Susan A. Ausen, *J. Catal.*, **58**, 131 (1979).
9. B. harrison, A. F. Diwell, and C. Hallett, *Platinum Metal Rev.*, **32**, 73 (1988).
10. Se H. Oh and Caroly C. Eickel, *J. Catal.*, **112**, 543 (1988).
11. J. Z. Shyu, K. Otto, W. L. H. Watkins, G. W. Graham, and R. K. Belitz, *J. Catal.*, **114**, 23 (1988).
12. Se H. Oh, *J. Catal.*, **124**, 477 (1990).
13. A. F. Diwell, R. R. Rajaram, H. A. Shaw, and T. J. Truex, "Catalysis and Automotive Pollution Control II", 139, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, (1991).
14. R. G. Silver, J. C. Summers, and W. B. Williamson, "Catalysis and Automotive Pollution Control II", 167, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, (1991).
15. John G. Nunan, Heinz J. Robota, Mivhelle J. Cohn, and Steven A. Bradley, *J. Catal.*, **133**, 309 (1992).
16. C. Serre, F. Garin, G. Belot, and G. Maire, *J. Catal.*, **141**, 9 (1993).
17. G. S. Zafiris and R. J. Gorte, *J. Catal.*, **143**, 86 (1993).
18. P. Gallezot, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **20** (1), 121 (1979).
19. K. Forger and J. R. Anderson, *J. Catal.*, **54**, 318 (1978).
20. M. Boudart, M. G. Samant, and R. Ryoo, *Ultramicroscopy* **20**, 125 (1986).
21. J. Fraissard and T. Ito, *Zeolite*, **8**, 310 (1988).
22. J. G. Kim, S. K. Ihm, J. Y. Lee, and R. Ryoo, *J. Phys. Chem.*, **95**, 8546 (1991).
23. S. J. Cho, S. M. Joung, Y. G. Shul, and R. Ryoo, *J. Phys. Chem.*, **96**, 9922 (1992).
24. R. Ryoo, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **2**, 1 (1991).
25. R. Ryoo, S. J. Cho, C. Pak, J. Kim, S. Ihm, and J. Y. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 76 (1992).
26. C. Pak, and R. Ryoo, *J. Korean Chem. Soc.*, **36**, 3 (1992).
27. J. G. Kim, T. Kompany, R. Ryoo, T. Ito, and J. Fraissard, *Zeolites*, in press.
28. L. C. de Menorval, J. Fraissard, and T. Ito, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **78**, 402 (1982).
29. Y. K. Kim and M. S. Dissertation, Ajou Univ., Suwon, Korea (1989).
30. M. G. Samant and M. Boudart, *J. Phys. Chem.*,

- 95**, 4070 (1991).
31. M. G. Samant, G. Bergeret, G. Meitzner, P. Gallezot, and M. Boudart, *J. Phys. Chem.* **92**, 3542 (1988).
32. T. Chonjack, K. Krause, and L. D. Shmidt, *J. Catal.*, **128**, 161 (1991).
33. J. Z. Shyu, W. H. Wber, and H. S. Gandhi, *J. Phys. Chem.*, **92**, 4964 (1988).