Co₃O₄, Pt 및 Co₃O₄-Pt 담지 촉매상에서 CO/C₃H₈ 산화반응: 담체 및 제조법에 따른 영향과 촉매 비활성화

김문현* · 김동우 · 함성원¹⁾

대구대학교 환경공학과, ¹⁾경일대학교 화학공학과

(2010년 11월 16일 접수; 2010년 12월 15일 수정; 2011년 1월 4일 채택)

CO and C₃H₈ Oxidations over Supported Co₃O₄, Pt and Co₃O₄-Pt Catalysts: Effect on Their Preparation Methods and Supports, and Catalyst Deactivation

Moon Hyeon Kim*, Dong Woo Kim, Sung-Won Ham²⁾

Department of Environmental Engineering, Daegu University, Gyeongsan 712-714, Korea

¹⁾Department of Chemical Engineering, Kyungil University, Gyeongsan 712-701, Korea

(Manuscript received 16 November, 2010; revised 15 December, 2010; accepted 4 January, 2011)

Abstract

TiO₂- and SiO₂-supported Co₃O₄, Pt and Co₃O₄-Pt catalysts have been studied for CO and C₃H₈ oxidations at temperatures less than 250°C which is a lower limit of light-off temperatures to oxidize them during emission test cycles of gasoline-fueled automobiles with TWCs (three-way catalytic converters) consisting mainly of Pt, Pd and Rh. All the catalysts after appropriate activation such as calcination at 350°C and reduction at 400°C exhibited significant dependence on both their preparation techniques and supports upon CO oxidation at chosen temperatures. A Pt/TiO₂ catalyst prepared by using an ion-exchange method (IE) has much better activity for such CO oxidation because of smaller Pt nanoparticles, compared to a supported Pt obtained via an incipient wetness (IW). Supported Co₃O₄-only catalysts are very active for CO oxidation even at 100°C, but the use of TiO₂ as a support and the IW technique give the best performances. These effects on supports and preparation methods were indicated for Co₃O₄-Pt catalysts. Based on activity profiles of CO oxidation at 100°C over a physical mixture of supported Pt and Co₃O₄ after activation under different conditions, and typical light-off temperatures of CO and unburned hydrocarbons in common TWCs as tested for C₃H₈ oxidation at 250°C with a Pt-exchanged SiO₂ catalyst, this study may offer an useful approach to substitute Co₃O₄ for a part of platinum group metals, particularly Pt, thereby lowering the usage of the precious metals.

Key Words : CO and C₃H₈ oxidations, Co₃O₄, Preparation method and support effects, Substitute for platinum group metals, TWCs

1. 서론

가솔린 자동차로부터 배출되는 질소산화물(NO_x),

일산화탄소(CO), 미연 탄화수소(HCs)는 대도시 대기 오염의 주요 원인으로 인식되고 있으며(Skoglundh와 Fridell, 2004), 이들의 배출제어를 위해 1980년대 초반부터 미국에서 초보적인 삼원촉매장치(three-way catalytic converter, TWC)를 가솔린 자동차에 장착하기 시작한 이래 TWC 기술은 괄목할 만한 발전을 이룩하였다(Kim, 2007; Kreuzer 등, 1996). 오늘날의 가

*Corresponding author : Moon Hyeon Kim, Department of Environmental Engineering, Daegu University, Gyeongsan 712-714, Korea
Phone: +82-53-850-6693
E-mail: moonkim@daegu.ac.kr

솔린 자동차에 부착되는 TWC는 제조사에 관계없이 대부분 Pt/Pd/Rh를 핵심적인 촉매물질로 사용하고 있으며, 이들은 Al_2O_3 가 워시코팅(washcoating)된 코디얼라이트 모노리스(cordierite monolith) 위에 고분산도를 유지할 수 있도록 워시코팅된다(Kim, 2007, 2008; Kim과 Nam, 2005; Koltsakis와 Stamatelos, 1997). NO_x , CO 및 HCs를 효과적으로 제거하기 위해서 Pt/Pd/Rh는 촉매성분으로서 필수적으로 사용되고 있지만, 이들은 귀금속(noble metals) 그룹에 속하는 타 금속들에 비해 매우 고가이고, 자동차 배가스 내에 ppm 수준으로 존재하는 황산화물(SO_x)에 대한 내구성이 약하다는 단점을 갖고 있다(Kim과 Nam, 2005; Yang 등, 2007; Kreuzer 등, 1996).

TWC의 약한 내황성(sulfur tolerance) 문제는 최근 우리나라를 포함한 선진국 대부분이 초저유황유(ultra-low sulfur gasoline) 공급을 통해 효과적으로 해결하였으나, 다량의 귀금속 사용으로 인한 고비용 문제는 여전히 남아 있다. Table 1에서 보여 주듯이, 2009년 기준으로 Pt의 경우 자동차 배가스 후처리용 촉매제조에 쓰이는 수요량은 70.4 톤이고, 세계 모든 산업분야를 포함한 Pt 수요량은 168 톤으로써(Jollie, 2009) 전체 수요량의 42%를 차지하였다. 동년 기준으로 자동차 촉매산업에서 필수 금속으로 요구되는 Rh의 수요량을 보면(Johnson Matthey, 2010; Jollie, 2009), 전체 수요량 20.4 톤 중에 17.5 톤(86%)이 자동차 촉매를 제조하기 위해 소비되었다. 2009년 하반기 세계 귀금속 시장동향에 따르면(Jollie, 2009), Pt는 45 \$/g, Ph는 58 \$/g로 매우 높은 가격을 형성하였다. 2009년 Pd의 소비량은 110.5 톤이었지만(Johnson Matthey, 2010), Pt나 Rh에 비해 상대적으로 국제 거래가격(Pt 가격의 약 1/4 수준)은 낮은 편이다(Jollie, 2009). 이러한 이유 때문에 자동차 후처리용 촉매산업에서의 Pd 사용량이 Pt나 Rh에 비해 훨씬 많음에도 불구하고 이의 사용량을 저감하려는 노력보다는 오히려 상대적으로 매우 고가인 Pt와 Rh를 저가의 전이금속 산화물로 대체하려는 연구들이 지금까지 계속되어 왔다(Kim, 2007; Koltsakis와 Stamatelos, 1997; Mergler 등, 1996, 1997; Skoglundh와 Fridell, 2004; Yang 등, 2007).

Table 1. World-wide market of precious metals and their usage in TWCs industry^a

Precious metals	World-wide demand (ton) ^b	Market price (\$/g) ^b	Usage for automotive catalysts (%) ^{b,c}	Amounts in TWCs (g/ft ³) ^d
Pt	168	45	42	30 ~ 100
Pd	185	11	60	0 ~ 120
Rh	20.4	58	86	5 ~ 10

^a See References in text.

^b As of FY 2009.

^c Dependent strongly on world-wide automobile production.

^d Varied with TWC manufacturers.

제작차 배출허용기준 준수 여부를 시험할 때, 유럽 연합(European Union, EU)은 NEDC(modified ECE+ EUDC) 테스트 사이클을 사용하고 있고, 미국은 FTP-75 사이클을 사용하고 있다(Kim과 Nam, 2005; Kreuzer 등, 1996). NEDC 테스트 사이클을 구성하는 총 5개 사이클을 모두 합쳐도 1180 초로 약 20 분이고(EU, 2005), FTP-75 테스트에서 cold-start 주기(0 ~ 505 초)와 전이주기(505 ~ 1369 초)를 모두 합치면 약 23 분이 된다(Kreuzer 등, 1996). 더구나, FTP-75나 NEDC 테스트 사이클 동안의 CO 및 HCs 배출량 조사에 의하면(Balenovic 등, 1999; Engler 등, 1993; Farrauto와 Heck, 1999; Kaspar 등, 2003), 테스트 사이클 전주기(complete cycle) 동안에 배출되는 총량의 50 ~ 80% 이상이 cold-start phase에서 배출되고, 특히 초기 40 ~ 90 초 동안에 총량의 약 70% 이상이 배출되는 것으로 알려져 있다. TWC를 적용하는 가솔린 자동차가 충분히 warm-up된 상태에서 배가스의 온도는 공회전 시 300 ~ 400°C, full load인 경우에는 1100°C 정도까지 도달한다(Farrauto와 Heck, 1999; Koltsakis와 Stamatelos, 1997). 그러나, cold-start 테스트 사이클 동안에 배가스의 온도는 23°C에서 점차 증가하여 최고 400°C 정도 되고(Rijkeboer, 1991), CO와 HCs의 light-off 온도는 대략 250 ~ 300°C이다(Bosteels와 Searles, 2002; Farrauto와 Heck, 1999).

상술한 가솔린 자동차의 테스트 사이클과 배가스 특성을 감안할 경우, 자동차 운행시 최대 25분 이내의 시간대와 250 ~ 300°C의 light-off 온도범위 이하에서 CO와 HCs를 효과적으로 제거할 수 있는 자동차 배가스 후처리용 촉매를 개발할 필요성이 요구되고 있다.

따라서, 기존의 TWC 자동차 촉매들은 상대적으로 높은 함량의 Pt 사용으로 인해 가격이 매우 높기 때문에 상대적으로 저가이면서도 저온에서 CO와 HCs에 대한 산화활성이 매우 우수한 대체재로서의 특성을 갖는 전이금속 산화물 촉매를 우선적으로 고려할 필요성이 있다. 이러한 목적을 가지고 본 연구에서는 전이금속 산화물을 기반으로 하는 Co₃O₄, Pt, Co₃O₄-Pt 담지촉매들을 제조하여 저온에서 CO와 C₃H₈에 대한 산화반응 활성과 촉매비활성화 현상을 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 촉매제조

열적으로 안정적 특성을 갖는 TiO₂ 및 SiO₂에 담지된 촉매상에서 CO와 C₃H₈의 저온 산화반응에 있어서 촉매활성에 영향을 미치는 주요 인자들을 연구하기 위하여 이온교환법(ion exchange, IE)과 함침법(incipient wetness, IW)으로 Co₃O₄, Pt 및 Co₃O₄-Pt 촉매들을 각각 제조하였다(Kim 등, 2001; Yang 등, 2006, 2007). 또한, 해당 모델반응에 대한 촉매활성에 있어서 담체에 따른 영향을 파악하기 위하여 TiO₂(DT51D, Millennium Chemicals)와 SiO₂(Aldrich)에 각각 담지된 5% Co₃O₄와 0.4 ~ 0.8% Pt 촉매를 제조하였다. 저온에서 CO 산화반응의 주요 활성성분으로 작용하는 Co₃O₄에 Pt가 소량 첨가될 경우 산화활성에 어떤 영

향을 주는지를 조사하기 위하여 Pt의 전구체로 H₂PtCl₆ • 6H₂O(Aldrich, 99.999%)를 사용하여 여러 종류의 Co₃O₄-Pt 촉매들을 제조하였다.

함침법의 경우 담체의 세공부피(pore volume)에 해당하는 양만큼의 전구체를 초순수에 녹여 담지시킨 후 110℃에서 약 12 시간 동안 건조하였다. 이온교환법을 적용하는 경우에는 초순수 내에 원하는 양의 담체를 넣고 교반시키면서 NH₄OH 용액을 몇 방울 가하여 pH를 9.5 ~ 9.8로 조절한 후 Pt 전구체 용액을 서서히 가하고 약 2 시간 후에 NH₄OH 용액으로 pH를 다시 조절하였다(Kim 등, 2001). 약 10 시간 동안 교반하에서 이온교환한 후 여과하여 이온교환된 Pt 촉매들을 얻었고 이를 110℃에서 약 12 시간 동안 건조시켰다. 본 연구에서 사용된 담체는 촉매제조법에 관계없이 air(Praxair, 99.999%)로 570℃에서 4 시간 동안 소성하였다. Co₃O₄-Pt 촉매들은 우선 일정량의 Pt 촉매를 400℃에서 200 cm³/min의 H₂(Praxair, 99.999%)로 환원하고 실온에서 passivation시킨 후, Co₃O₄의 전구체인 Co(NO₃)₂ • 6H₂O(Aldrich, 99.999%) 용액을 함침시키는 방법으로 제조하였다(Kim 등, 2002). 상술한 촉매제조법별, 담체별 촉매들의 물리화학적 특성들은 Table 2에 나타내었다.

2.2. Co₃O₄ 및 Pt 담지촉매들의 입자크기 결정

담지촉매들 내에 존재하는 Co₃O₄의 입자크기를 결

Table 2. Physicochemical properties of TiO₂- and SiO₂-supported Co₃O₄, Pt and Co₃O₄-Pt catalysts

Catalyst	S _{BET} (m ² /g)	Mean pore diameter (nm) ^a	Crystallite size (nm)
TiO ₂	83	16.0	-
0.47% Pt/TiO ₂	-	-	1.1 ^c
0.56% Pt/TiO ₂ ^b	-	-	4.7 ^c
5% ^d Co ₃ O ₄ /TiO ₂ ^b	78	13.1	11.0 ^e
4.7% Co ₃ O ₄ /TiO ₂	-	-	-
5% ^d Co ₃ O ₄ -0.47% Pt/TiO ₂ ^f	-	11.0	-
SiO ₂	365	8.2 ^g	-
0.65% Pt/SiO ₂	-	-	1.3 ^c
5% ^d Co ₃ O ₄ /SiO ₂ ^b	-	-	-
5% ^d Co ₃ O ₄ -0.65% Pt/SiO ₂ ^f	-	-	-

Note. "-" = no data or not applicable.

^a Determined by the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) model using a desorption isotherm of N₂ at -196℃.

^b Prepared via an incipient wetness technique. ^c Based on H₂-N₂O titration on metallic Pt surface.

^d Nominal. ^e Based on XRD peaks for Co₃O₄.

^f Prepared by impregnating each supported Pt sample, after reduction at 400℃, with the Co precursor solution.

^g With pores of 3.4 and 11.3 nm.

정하기 위하여 350°C에서 소성된 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 촉매에 대한 XRD(X-ray diffraction) 측정을 수행하였다. 이를 위해 본 연구에서는 X-ray diffractometer(Rigaku, Model D/MAX2500PC)에서 X-ray radiation source로는 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)를 사용하였으며, 이때 X-ray tube에 가해진 전압과 전류는 각각 40 kV와 100 mA였다. 원하는 촉매들에 대한 XRD 패턴들은 $0.5^\circ/\text{min}$ 의 scanning rate와 0.02° 의 sampling step size로 $20 \sim 80^\circ$ 의 2θ 영역에서 측정하였다. 이렇게 얻어진 각각의 대상촉매에 대한 XRD 패턴들에서 Co_3O_4 의 (220) 결정면에 해당하는 XRD 피크 ($2\theta = 31.26^\circ$)에서 Co_3O_4 의 입자크기를 결정하였다. XRD 측정으로부터 Co_3O_4 의 입자크기를 결정하는 방법들은 앞선 연구(Yang 등, 2007)에서 상세히 기술되었고, 본 연구에서 이를 적용하여 얻어진 결과들을 Table 2에 나타내었다.

이온교환법으로 제조된 Pt 담지촉매들 내에 존재하는 Pt 입자들은 매우 작은 나노입자로 분산되어 있기 때문에 상술한 바와 같은 XRD 측정법으로는 그 크기를 결정할 수 없기 때문에, 본 연구에서는 H_2 chemisorption으로부터 얻어진 H_2 uptake로부터 Pt의 나노입자크기를 계산하였는데(Kim 등, 2001, 2002; Yang 등, 2006), 이들에 대한 결과들도 Table 2에 주어졌다.

2.3. $\text{CO}/\text{C}_3\text{H}_8$ 산화반응

본 연구에서는 $\text{CO}/\text{C}_3\text{H}_8$ 산화반응에 대한 제조된 촉매들의 활성을 시험하기 위하여 연속 흐름식 고정층 반응 시스템을 사용하였다. GHSV(gas hourly space velocity) = $24,000 \text{ h}^{-1}$ 에 해당하는 전체 유량 $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ 의 He(Praxair, 99.999%) 내에 CO(AGT, 99.998%)와 O_2 는 각각 1 및 3%가 되도록 MFC(mass flow controller, Brooks Model 5850E)에 의해 독립적으로 조절하여 mixing chamber에서 혼합시킨 후 촉매가 충전된 반응기로 유입되도록 하였다. C_3H_8 산화반응을 위해서는 동일한 유량 조건에서 C_3H_8 (Scott Specialty Gases, 99.9%)는 1%, O_2 는 7%로 조절하였다. 이때 반응기는 3/8" 인 외경을 갖는 Pyrex로 제작하였고, 반응기 내 촉매층의 온도는 PID 온도제어기(Hanyoung Model NP 200)로 조절하였으며, K-type

thermocouple을 이용해 모니터링하였다. 해당 반응 시스템에 관한 설명은 선행연구(Kim과 Ham, 2008; Yang 등, 2007)에 상세하게 주어졌다.

$\text{CO}/\text{C}_3\text{H}_8$ 산화반응을 수행하기에 앞서 Pt를 환원시키는 과정을 거쳤는데, Pt/TiO₂와 Pt/SiO₂와 같은 Pt만으로 이루어진 촉매들의 경우, 일정량의 Pt 담지촉매를 반응기에 넣고 반응 시스템 내에서 MFC에 의해 조절되는 유량 $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ 의 He를 이용하여 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 400°C 에서 4 시간 동안 전처리한 후 H_2 로 1 시간 동안 환원하였다. Co_3O_4 -Pt 촉매들의 경우에는 상술한 바와 같이 Co_3O_4 를 함침시키기 전에 Pt를 먼저 환원하였기 때문에 유량 $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ 의 air 흐름 속에서 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 승온하여 350°C 에서 1 시간 동안 소성한 후에 여러 반응온도에서 $\text{CO}/\text{C}_3\text{H}_8$ 산화반응을 수행하였다. 이때 사용되는 모든 반응기체들은 moisture trap(Alltech Assoc.)과 Oxytrap(Alltech Assoc.)을 통과시킴으로써 실린더 내에 존재할 수 있는 미량의 H_2O 와 O_2 와 같은 불순물들을 사전에 충분히 제거하였다.

제조된 촉매들의 $\text{CO}/\text{C}_3\text{H}_8$ 산화반응 활성을 평가하기 위하여 본 연구에서는 열전도도 검출기(thermal conductivity detector, TCD)가 장착된 기체 크로마토그래피(GC, Shimadzu 2014)를 사용하였다. CO 및 O_2 농도뿐만 아니라 이들의 산화반응으로부터 발생되는 CO_2 의 농도를 동시에 분석할 수 있는 CTR I 칼럼(Alltech Assoc.)을 사용하여 반응 전·후의 반응활성을 평가하였다(Kim과 Ham, 2008; Yang 등, 2007).

3. 결과 및 고찰

3.1. 저온 CO 산화반응에 대한 촉매담체의 영향

5% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 와 5% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 촉매상에서 저온 CO 산화반응에 대한 담체의 영향을 조사하였다. Fig. 1에서 보여주듯이, 5% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 촉매를 100°C 의 반응온도에서 CO 산화반응에 사용하였을 때, $24,000 \text{ h}^{-1}$ 의 GHSV에서 5 시간 정도까지는 100%의 CO 전환율을 나타냈고, 그 이후 반응시간 경과와 함께 빠르게 활성이 감소하여 12 시간 이후부터는 15% 내외의 촉매활성이 얻어졌다. 반면에, 동일한 반응온도와 GHSV 조건으로 5% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 촉매상에서

CO 산화반응을 반응시간의 함수로 수행하였을 경우에 약 2 시간까지는 100%의 촉매활성을 보여주었으나 이후에는 보다 빠르게 활성감소현상을 보여주었고 정상상태에서의 전화율은 TiO₂에 담지된 촉매와 매우 유사하였다.

일반적으로 TiO₂와 SiO₂의 표면산성도(surface acidity)의 경우 TiO₂가 SiO₂에 비해 큰 것으로 널리 알려져 있는데(Yang 등, 2007), 이러한 표면산성도 차이가 저온 CO 산화반응에서 구별되는 활성유지 정도를 나타낸 것으로 생각된다. 아울러, 5% Co₃O₄ 촉매의 담체에 관계없이 일정시간 이후부터는 반응활성이 빠르게 감소하는 촉매비활성화 현상이 관찰되었는데, 반응 전·후 얻어진 5% Co₃O₄ 촉매를 대상으로 본 연구에 앞서 수행된 Raman 연구(Kim 등, 2008)에 기초할 때, 반응 중에 촉매표면에 생성되는 carbonates가 주요 원인으로 나타났다.

Fig. 1. On-stream activity of 5% Co₃O₄/TiO₂ and 5% Co₃O₄/SiO₂ catalysts for CO oxidation at 100°C.

Fig. 2에서는 서로 다른 담체에 Pt가 이온교환법으로 담지되었을 때 저온 CO 산화반응에서 담체의 영향을 보여주고 있다. 담체로 TiO₂가 사용된 경우, 100°C의 반응온도에서 15 ~ 20% 사이의 CO 전화율을 얻을 수 있었지만, 0.64% Pt/SiO₂ 촉매상에서는 전 반응시간 동안 2% 내외의 촉매활성만이 관찰되었다. Pt가 이온교환된 경우에도 5% Co₃O₄ 촉매와 마찬가지로 담체에 의한 영향이 확연하게 나타났고, SiO₂보다는 TiO₂가 보다 바람직한 담체임을 알 수 있다.

0.47% Pt/TiO₂ 촉매상에서 CO 산화반응 동안에 반응초기(30분까지)에 CO 전화율이 감소한 후에 다시 증가하여 정상상태에 도달하는 현상을 관찰할 수 있는데, 이와 같은 거동을 보이는 원인은 금속상태로 존재하는 표면에 노출된 Pt surface(Pt_s)에서의 CO 및 O₂ 흡착과 표면반응이 매우 복잡하게 일어나고 있기 때문이다. Pt_s site 위에 CO 및 O₂ 흡착은 다음과 같은 여러 반응들이 동시에 관여할 수 있다(Kim 등, 2001, 2002).

Fig. 2. On-stream activity for CO oxidation at 100°C over 0.47% Pt/TiO₂ and 0.65% Pt/SiO₂ catalysts prepared by an ion exchange technique.

반응 (1)과 (2)는 Pt_s 위에서의 CO 흡착반응이고, 반응 (3)과 (4)는 Pt_s 위에서의 O₂ 흡착반응인데, 특히 Pt의 입자크기가 매우 작을 때는 반응 (1)과 (3) 외에 반응 (2)와 (4)도 일어난다(Kim et 등, 2001, 2002). 이러한 흡착반응들은 아래와 같은 여러 표면반응들과 결합되어 CO를 CO₂로 산화시키게 된다.

반응 (1) ~ (8)은 서로 경쟁관계에 있으며, 반응초기의 현상을 감안할 경우 흡착반응속도보다는 표면반응속도가 더 느리다는 것을 알 수 있다.

3.2. 저온 CO 산화반응에 대한 촉매제조법의 영향

촉매 제조법에 따른 CO 산화반응 활성을 알아보기 위하여 이온교환법으로 얻어진 0.47% Pt/TiO₂ 촉매를 가지고 여러 반응온도들에서 활성을 비교하였다. Fig. 3은 0.47% Pt/TiO₂ 촉매상에서 CO 산화반응에 대한 결과를 보여주고 있으며, 100°C에서의 반응활성은 비교목적으로 Fig. 2로부터 다시 사용되었다. 130°C의 반응온도에서 CO 산화반응을 수행하였을 때, 약 4 시간 동안 100%의 반응활성을 유지하였으나 그 이후부터는 서서히 감소하여 75 시간이 경과하면 50%의 전화율을 유지하였다. 150°C 이상에서는 100 시간 동안 활성감소 없이 100%의 CO 산화율을 그대로 유지하였다. 5% Co₃O₄/TiO₂의 경우 180°C의 반응 온도일지라도 느린 활성저하현상이 일어났기 때문에 (Kim 등, 2008), 0.47% Pt/TiO₂ 촉매상에서 관찰되는 활성유지 수준은 저온에서 Co₃O₄/TiO₂의 활성 향상용으로서의 가능성을 보여주고 있다.

Fig. 3. Activity maintenance profiles for CO oxidation at chosen reaction temperatures with a 0.47% Pt/TiO₂ catalyst prepared using an ion exchange technique.

상기의 0.47% Pt/TiO₂ 촉매와 비슷한 Pt 함량을 갖는 0.56% Pt/TiO₂ 촉매를 함침법으로 제조한 후 반응 온도에 따른 CO 전화율을 조사하였는데, 이들에 대한

결과는 Fig. 4에 주어져 있다. 100 및 150°C의 반응온도에서 CO 산화율은 10% 이하로 나타났고, 180°C라 할지라도 반응개시와 함께 55% 정도의 전화율이 관찰되었으나 매우 급속히 촉매활성을 상실하여 2 시간 이후부터는 20%의 전화율을 유지하였다. 반응온도에 따른 활성 경향성은 기존의 연구결과와 잘 일치하였으나 (Mergler, 1996), 본 연구로부터 알 수 있는 사실은 함침법보다는 이온교환법으로 촉매를 제조할 때 고활성의 촉매를 얻을 수 있다는 것이다. 이처럼 비슷한 함량의 Pt를 갖지만 제조방법에 따라 CO 산화반응의 활성이 크게 달라지는 이유는 이온교환법으로 제조된 촉매의 Pt 입자크기(1.1 nm)가 훨씬 작기 때문이다 (Table 2).

Fig. 4. Activity maintenance profiles for CO oxidation at chosen reaction temperatures with a 0.56% Pt/TiO₂ catalyst prepared using an incipient wetness technique.

이온교환법으로 제조된 4.7% Co₃O₄/TiO₂ 촉매상에서의 CO 산화반응 활성을 함침법으로 제조한 경우 (Fig. 1의 5% Co₃O₄/TiO₂)와 비교하였다. Fig. 5에서 보듯이, 비슷한 Co₃O₄의 함량을 갖는 4.7% Co₃O₄/TiO₂ 촉매는 2 시간 정도 100%의 활성유지를 보인 후에 함침법으로 제조된 촉매와 마찬가지로 서서히 감소하는 현상을 나타냈다. 촉매활성 감소속도 측면에서 보면 이온교환법으로 제조된 촉매상에서의 CO 산화반응이 보다 강한 내구성을 갖는 것으로 보이는데, 이는 5% Co₃O₄가 TiO₂ 표면에 이온교환된 후 소성되었기 때문에 TiO₂와 Co₃O₄간의 상호작용이 Co_nTiO_{n+2}와

같은 화합물을 생성하지 않는 범위 내에서 상대적으로 더 강하기 때문에 생각된다(Kim과 Ham, 2008; Yang 등, 2007). 이러한 결과들로부터 TiO₂에 담지된 Co₃O₄ 촉매의 경우에는 제조법에 따라 현저한 영향을 나타내는 것으로 보기는 어렵다고 할 수 있다.

Fig. 5. An activity maintenance in CO oxidation at 100°C over 4.7% Co₃O₄/TiO₂ prepared using an ion exchange technique.

3.3. 저온 CO 산화반응에 대한 전처리 조건의 영향

5% Co₃O₄/TiO₂ 촉매에 대한 선행연구(Yang 등, 2007; Kim과 Ham, 2008)에 따르면, 이 촉매의 표면 화학적 특성뿐만 아니라 TiO₂ 표면에 Co_nTiO_{n+2} 화합물 생성여부는 소성온도에 크게 좌우되는 것으로 나타났다. 담체인 TiO₂의 물리화학적 성질에 따라 Co₃O₄/TiO₂ 촉매의 최적 소성온도가 결정되었는데(Kim 등, 2008), 본 연구에서 사용된 순수 TiO₂에 담지된 5% Co₃O₄ 촉매의 경우에는 350°C가 최적의 소성온도임을 알 수 있었다. 이러한 선행연구 결과들을 바탕으로 본 연구에서는 순수 TiO₂ 표면에 Co₃O₄와 Pt가 공존할 경우 이들의 활성점(active site) 생성에 미치는 소성조건의 영향을 고찰하였다.

Fig. 6에서는 이온교환법으로 제조된 0.47% Pt/TiO₂(400°C에서 환원)와 함침법으로 얻어진 5% Co₃O₄/TiO₂(350°C에서 소성)를 1:1로 혼합한 촉매를 각기 다른 조건으로 350°C에서 전처리하였을 때의 CO 산화반응 활성을 보여주고 있다. 순수 He과 모사 air 조건에서 전처리한 혼합물 모두 약 2 시간 정도까

지는 100%의 촉매활성을 유지하다가 그 이후부터는 서서히 감소하여 40 시간 정도에서는 10% 내외의 활성을 보였다. 물리적 혼합촉매의 경우 소성 분위기에 의존하지 않음을 확인할 수 있었는데, 이는 혼합에 앞서 두 촉매 모두 적합한 소성과 환원 과정을 거쳤기 때문이다. 이로부터 알 수 있는 중요한 점은 적어도 Pt 성분의 경우 TiO₂ 표면에 존재하는 Co₃O₄ 입자들의 표면화학적 특성을 현저하게 변화시키지는 않는다는 사실이고, 이는 서론에서 언급한 바와 같이 기존 자동차 촉매들에서 널리 사용되는 고가의 Pt 대체재로 Co₃O₄와 같은 금속산화물을 고려할 수 있음을 시사한다(Mergler 등, 1996).

Fig. 6. Durability in CO oxidation at 100°C with a 1:1 physical mixture of 0.47% Pt/TiO₂ and 5% Co₃O₄/TiO₂ after *in situ* pretreatment at 350°C in a flow of pure He and a simulated air.

3.4. Co₃O₄-Pt 담지촉매상에서의 저온 CO 산화반응

TWC에 널리 사용되고 있는 고가의 Pt 일부를 대체하거나 이들의 사용량을 저감할 수 있는 하나의 전이 금속 산화물 촉매로서 Co₃O₄에 관심이 집중되고 있다(Mergler 등, 1996; Xie 등, 2009). Co₃O₄를 주목하는 가장 큰 이유는 100°C 미만의 저온이라 할지라도 CO 산화반응에 대한 활성이 매우 높기 때문이다(-70°C에서도 수십 시간 동안 100%의 CO 전환율을 갖음). 따라서, 본 연구에서는 이온교환법으로 얻어진 Pt/TiO₂ 및 Pt/SiO₂ 촉매에 Co₃O₄를 함침법으로 담지하여 CO 산화반응에 대한 촉매활성을 조사하였다.

Fig. 7. On-stream performances in CO oxidation at 100 and 180°C over Pt-exchanged TiO_2 - and SiO_2 -supported catalysts after calcination at 350°C: (●) 5% C_3O_4 -0.47% Pt/ TiO_2 , (◆) 5% C_3O_4 -0.65% Pt/ SiO_2 , and (■) 0.65% Pt/ SiO_2 .

Fig. 7에서 볼 수 있듯이, 이온교환법에 의해 제조된 0.47% Pt/ TiO_2 를 400°C에서 환원하여 passivation시킨 후 5% C_3O_4 를 함침한 5% C_3O_4 -0.47% Pt/ TiO_2 촉매의 CO 산화활성을 살펴본 결과, 100°C의 반응온도에서 100% CO 산화율을 유지하는 시간은 Pt가 없을 때(Fig. 1의 5% $\text{C}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$)와 매우 유사하고 일정 시간 동안 비활성화현상이 일어난 후 정상상태에서의 활성유지 수준은 약 2 배 정도 개선된 것을 알 수 있다. 반면에, 5% C_3O_4 -0.65% Pt/ SiO_2 촉매의 경우 Fig. 1의 결과와 비교할 때 Pt에 의한 활성 개선효과는 관찰되지 않았다. 그러나, 상대적으로 고온인 180°C에서 해당 반응을 수행할 경우 0.65% Pt/ SiO_2 촉매상에서도 100%의 CO 제거율을 얻을 수 있었다. Mergler 등 (1997)은 Pt/ $\text{CoO}_x/\text{SiO}_2$ 촉매를 사용하였을 경우 100°C 이하의 반응온도에서 매우 높은 CO 산화율을 보고하였는데, 본 연구에서는 이보다 훨씬 낮은 촉매 활성을 관찰할 수 있었다. 이러한 차이점의 원인은 Pt/ $\text{CoO}_x/\text{SiO}_2$ 촉매에 사용된 Pt의 함량이 5% 정도로 매우 높기 때문으로 생각된다.

담지 C_3O_4 촉매상에서의 저온 CO 산화반응은 담체와의 상호작용이 비교적 약할 때 높은 활성을 보이기 때문에(Xie 등, 2009), 금속과 담체간의 강한 상호작용(strong metal-support interaction, SMSI) 정도가

중요한 인자로 작용한다. 이러한 사실을 상기의 결과들과 결부시켜 볼 때, 350°C에서 소성한 C_3O_4 -Pt 촉매들일 경우 100 ~ 180°C 사이의 반응온도에서 최적 활성을 보일 것으로 생각된다. 특히, 소량의 Pt가 CoO_x 에 첨가되었을 때, CoO_x 의 표면화학적 특성을 변화시켜 ionic한 특성을 조절할 수 있는 것으로 알려져 있고(Weib 등, 1993), 전자제어장치(electronic control unit, ECU)를 장착하고 있는 최신의 자동차들은 25 분 이내의 cold-start 기간을 가지므로 고가의 Pt의 함량을 줄이는 대신 100°C 이하의 저온(Xie 등, 2009)이라 할지라도 CO 산화반응에 대해 매우 높은 촉매활성을 보이는 C_3O_4 를 첨가하는 방안을 기대해 볼 수 있다.

3.5. Pt/ SiO_2 촉매상에서의 저온 C_3H_8 산화반응

이온교환법으로 SiO_2 에 담지된 0.65% Pt를 400°C에서 환원하고 실온에서 passivation시킨 후, 가솔린 자동차 배가스 내에 존재하는 HCs의 모델 반응물로서 C_3H_8 의 산화반응에 대한 0.65% Pt/ SiO_2 촉매의 활성을 반응온도별로 조사하였다. 100°C의 반응온도에서 0.65% Pt/ SiO_2 촉매의 활성은 전혀 없었으며, 150°C라 할지라도 유사한 활성을 얻을 수 없었다(not shown here). 따라서, 이보다 더 높은 반응온도들에서 C_3H_8 산화반응 활성을 조사하였으며 이러한 결과들은 Fig. 8에 주어져 있다.

Fig. 8. Changes in activity of a single sample of a 0.65% Pt/ SiO_2 catalyst during C_3H_8 oxidation at temperatures between 180 and 250°C.

250°C의 반응온도에서 반응개시와 함께 약 1 시간 동안은 전이현상을 나타내지만, 그 이후부터는 95% 내외의 C₃H₈ 산화율을 보이며 이러한 촉매활성은 15 시간 동안 그대로 유지되었다. 반응시작과 함께 90% 정도의 전화율에서 약 1 시간 동안 서서히 증가하여 95%에 이르는 전이현상은 0.65% Pt/SiO₂ 촉매가 반응 전에 실온에서 passivation되었기 때문에 Pt_s에 해리흡착된 O 원자들이 C₃H₈와의 반응에 의해 Pt 나노입자들의 표면이 Pt_s로 환원되는 과정에 의해 야기된다.

15 시간 동안의 연속반응 후에 반응온도를 250°C에서 180°C로 감소시키면 매우 느리게 촉매활성이 감소하여 0%에 이르는 것을 보여주고 있다. 이는 0.65% Pt/SiO₂ 촉매를 이용하여 C₃H₈를 효과적으로 산화시키기 위해서는 적어도 180°C보다 높은 반응온도가 요구됨을 의미하며, 이러한 결과를 상술한 결과들 및 기존의 TWC 제조법(Farauto와 Heck, 1999; Koltsakis와 Stamatielos, 1997)과 종합하여 볼 때, 5% 이상의 Co₃O₄를 코디얼라이트 담체 표면에 고분산도를 갖도록 코팅하고 그 위에 소량의 Pt가 이온교환된 담지촉매를 코팅하는 방법으로 제조하는 것이 바람직할 것으로 생각된다.

4. 결 론

비슷한 Pt 함량을 갖는 촉매를 이온교환법과 함침법으로 각각 제조한 후 100°C의 반응온도에서 CO 산화반응을 수행하였을 때 이온교환법으로 제조된 촉매가 함침법으로 제조된 촉매보다 훨씬 더 우수한 산화활성을 나타내었고, TiO₂와 SiO₂를 각각 담체로 사용하여 이온교환법으로 제조하였을 때 거의 같은 Pt 나노입자크기를 가지고 있음에도 불구하고 Pt/TiO₂ 촉매상에서의 CO 산화활성이 더 우수하였다. 즉, 담체가 동일하다면 보다 작은 입자크기로 고분산도를 달성할 수 있는 이온교환법이 보다 바람직하고, 촉매제조법이 동일하다면 표면 산성도가 높아 담지된 활성 성분과의 상호작용이 적합한 TiO₂가 더 효과적이었다. 담체의 영향은 5% Co₃O₄ 촉매에서도 Pt 촉매와 동일하게 관찰되었으나, Co₃O₄에 적합한 촉매 제조법은 함침법으로 나타났는데 이는 Co₃O₄ 내에 있는 Co-O간의 결합세기가 CO 산화반응에 있어서 결정적

인 역할을 하기 때문으로 생각된다. Co₃O₄-Pt 담지촉매들의 CO 산화반응을 조사하였을 때 TiO₂에 담지된 촉매가 우수한 저온 CO 산화활성을 보여주었다. Co₃O₄와 Pt로 이루어진 물리적 혼합물의 전처리 영향 및 C₃H₈ 산화반응에 대한 Pt/SiO₂의 활성을 바탕으로 할 때, Co₃O₄-Pt 담지촉매를 TWC용 담체에 직접 코팅하는 것보다는 이들을 순차적으로 코팅함으로써 배가스 온도구간별로 Co₃O₄와 Pt의 촉매활성을 최적화하는 것이 바람직할 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구의 일부는 2007년 한국학술진흥재단 기초연구지원사업에서 지원된 재원으로 수행되었습니다 (KRF- 2007-314-D00039).

참 고 문 헌

- Balenovic, M., Hoebink, J. H. B. J., Backx, A. C. P. M., Nievergeld, A. J. L., 1999, Modeling of an automotive exhaust gas converter at low temperatures aiming at control application, SAE paper No. 1999-01-3623.
- Bosteels, D., Searles, R., 2002, Exhaust emission catalyst technology, Plat. Met. Rev., 46, 27-36.
- Engler, B. H., Lindner, D., Lox, E. S., Ostgathe, K., Schafer-Sindlinger, A., Muller, W., 1993, Reduction of exhaust gas emissions by using hydrocarbon adsorber systems, SAE paper No. 930738.
- European Union (EU), 2005, Emission test cycles for the certification of light duty vehicles in Europe, Directive 90/C81/01 (amended).
- Farauto, R. J., Heck, R. M., 1999, Catalytic converters: state of the art and perspectives, Catal. Today, 51, 351-360.
- Johnson, M., 2010, Platinum 2009 interim review, Plat. Met. Rev., 54, 61-62.
- Jollie, D., 2009, Platinum 2009 Interim Review, ISSN 0268-7305, Johnson Matthey Precious Metals Marketing, Hertfordshire, UK.
- Kaspar, J., Fornasiero, P., Hickey, N., 2003, Automotive catalytic converters: current status and some perspectives, Catal. Today, 77, 419-449.

- Kim, M. H., 2007, Current and future US Tier 2 vehicles program and catalytic emission control technologies to meet the future Tier 2 standards, *Korean J. Chem. Eng.*, 24, 209-222.
- Kim, M. H., 2008, HCCI combustion engines with ultra low CO₂ and NO_x emissions and new catalytic emission control technology, *J. Environ. Sci.*, 17, 1413-1419.
- Kim, M. H., Ebner, J. R., Friedman, R. M., Vannice, M. A., 2001, Dissociative N₂O adsorption on supported Pt, *J. Catal.*, 204, 348-357.
- Kim, M. H., Ebner, J. R., Friedman, R. M., Vannice, M. A., 2002, Determination of metal dispersion and surface composition in supported Cu-Pt catalysts, *J. Catal.*, 208, 381-392.
- Kim, M. H., Ham, S. W., 2008, The formation of Co_nTiO_{n+2} compounds in CoO_x/TiO₂ catalysts and their activity for low-temperature CO oxidation, *J. Environ. Sci.*, 17, 933-941.
- Kim, M. H., Kim, K. H., Kim, D. W., H., Ham, S. W., 2008, Parametric study on the durability of CoO_x/TiO₂ catalysts for low-temperature CO oxidation, *Proceedings of 5th International Conference on Environmental Catalysis, CenTACat, Belfast*, 449-449.
- Kim, M. H., Nam, I. S., 2005, New opportunity for HC-SCR technology to control NO_x emission from advanced internal combustion engines, in: Spivey, J. J. (ed.), *Specialist Periodical Reports: Catalysis*, vol. 18, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 116-185.
- Koltsakis, G. C., Stamatelos, A. M., 1997, Catalytic automotive exhaust aftertreatment, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 23, 1-39.
- Kreuzer, T., Lox, E. S., Lindner, D., Leyrer, J., 1996, Advanced exhaust gas aftertreatment systems for gasoline and diesel fuelled vehicles, *Catal. Today*, 29, 17-27 and there-in references.
- Mergler, Y. J., Hoebink, J., Nieuwenhuys, B. E., 1997, CO oxidation over a Pt/CoO_x/SiO₂ catalysts: A study using temporal analysis of products, *J. Catal.*, 167, 305-313.
- Mergler, Y. J., van Aalst, A., van Delft, J., Nieuwenhuys, B. E., 1996, Promoted Pt catalysts for automotive pollution control: Characterization of Pt/SiO₂, Pt/CoO_x/SiO₂, and Pt/MnO_x/SiO₂ catalysts, *J. Catal.*, 161, 310-318.
- Rijkeboer, R. C., 1991, Catalysts on cars - practical experience, *Catal. Today*, 11, 141-150.
- Skoglundh, M., Fridell, E., 2004, Strategies for enhancing low-temperature activity, *Top. Catal.*, 28, 79-87.
- Weib, W., Barbieri, A., Van Hove, M. A., Somorjai, G. A., 1993, Surface structure determination of an oxide film grown on a foreign substrate: Fe₃O₄ multilayer on Pt(111) identified by low energy electron diffraction, *Phys. Rev. Lett.*, 71, 1848-1851.
- Xie, X., Li, Y., Liu, Z. Q., Haruta, M., Shen, W., 2009, Low-temperature oxidation of CO catalysed by Co₃O₄ nanorods, *Nature*, 458, 746-749.
- Yang, W. H., Kim, M. H., 2006, Catalytic reduction of N₂O by H₂ over well-characterized Pt surfaces, *Korean J. Chem. Eng.*, 23, 908-918.
- Yang, W. H., Kim, M. H., Ham, S. W., 2007, Effect of calcination temperature on the low-temperature oxidation of CO over CoO_x/TiO₂ catalysts, *Catal. Today*, 123, 94-103.