

CoTiO_x의 합성 및 연속 습식 TCE 산화반응에서의 촉매활성

김 문 현

대구대학교 환경공학과

(2007년 8월 20일 접수; 2007년 10월 17일 채택)

Synthesis of CoTiO_x and Its Catalytic Activity in Continuous Wet TCE Oxidation

Moon Hyeon Kim

Department of Environmental Engineering, Daegu University, 15 Naeri, Jillyang, Gyeongsan 712-714, Korea

(Manuscript received 20 August, 2007; accepted 17 October, 2007)

Cobalt titanates (CoTiO_x), such as CoTiO₃ and Co₂TiO₄, have been synthesized via a solid-state reaction and characterized using X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopic (XPS) measurement techniques, prior to being used for continuous wet trichloroethylene (TCE) oxidation at 36°C, to support our earlier chemical structure model for Co species in 5 wt% CoO_x/TiO₂ (fresh) and (spent) catalysts. Each XRD pattern for the synthesized CoTiO₃ and Co₂TiO₄ was very close to those obtained from the respective standard XRD data files. The two CoTiO_x samples gave Co 2p XPS spectra consisting of very strong main peaks for Co 2p_{3/2} and 2p_{1/2} with corresponding satellite structures at higher binding energies. The Co 2p_{3/2} main structure appeared at 781.3 eV for the CoTiO₃, and it was indicated at 781.1 eV with the Co₂TiO₄. Not only could these binding energy values be very similar to that exhibited for the 5 wt% CoO_x/TiO₂ (fresh), but the spin-orbit splitting (ΔE) had also no noticeable difference between the cobalt titanates and a sample of the fresh catalyst. Neither of all the CoTiO_x samples were active for the wet TCE oxidation, as expected, but a sample of pure Co₃O₄ had a good activity for this reaction. The earlier proposed model for the surface CoO_x species existing with the fresh and spent catalysts is very consistent with the XPS characterization and activity measurements for the cobalt titanates.

Key Words : Cobalt Titanates, Solid-State Reaction, Trichloroethylene, X-ray Photoelectron Spectroscopy, Continuous Wet Oxidation

1. 서 론

수중 유기오염물의 농도가 매우 낮아서 분리 또는 회수하기에는 경제성이 없는 경우, 생물학적으로 처리하기에는 미생물에 독성이 강한 경우, 광촉매 반응만으로는 어떤 특정 유기오염물을 분해하기 어려운 경우 등에 촉매습식산화법 (Catalytic Wet Oxidation)이 유용하게 적용될 수 있다¹⁾. 전이금속염을 촉매로 사용하는 균일촉매습식산화법의 경우에는, 금속염에 의한 수계오염 방지 및 촉매로서의

재이용 등을 위하여 처리수 내에 공존하는 금속염을 분리하기 위한 후단공정이 요구되어지고 분리된 촉매 성분을 반응기로 재순환해야 하는 등의 여러 가지 문제점과 공정상의 복잡성이 상존한다. 반면에, 불균일촉매습식산화법에서는 금속이나 금속 산화물 촉매를 불용성의 담지체에 담지하여 원하는 수중 오염물을 제거하기 때문에 이러한 단점들을 해결할 수 있다.

Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, 활성탄 (active carbon) 등에 담지된 Cu, Mn, V, Pt 등의 불균일촉매들을 이용하여 폐수 내에 포함되어 있는 페놀, p-클로로페놀, 카르복실산 등을 효과적으로 제거하기 위한 연구들이 이루어졌다²⁻⁴⁾. 이 연구들은 균일촉매습식산화기

Corresponding Author : Moon Hyeon Kim, Department of Environmental Engineering, Daegu University, 15 Naeri, Jillyang, Gyeongsan 712-714, Korea
Phone: +82-53-850-6693
E-mail: moonkim@daegu.ac.kr

술에 비하여 상대적으로 낮은 압력과 반응온도에서 유기오염물질을 효과적으로 제거할 수 있었으나, 여전히 높은 압력 (3 ~ 20 atm)과 반응온도 (100 ~ 150°C)가 요구되어지고 원하는 제거효율을 달성하기 위해 회분식 반응 시스템을 사용함으로써 인해 처리 후에 고-액 분리공정과 촉매 재처리 공정이 별도로 요구되므로 비용증가를 유발한다. 이러한 단점을 해결할 수 있는 대안으로 비교적 저온 ($T \leq 80^\circ\text{C}$), 저압 ($P \approx 1 \text{ atm}$)에서 연속 흐름식 반응 시스템을 이용하여 액상 유기오염물질이나 질산염을 불균일촉매산화법으로 제거하는 연구들이 이루어졌다⁵⁻¹⁰. 액상 유기오염물질을 제거하기 위하여 연속 반응 시스템을 적용하면 상대적으로 낮은 반응활성이 얻어지지만 회분식 운전방식이 갖는 여러 문제점들을 해결할 수 있다.

연속 흐름식 반응 시스템을 적용한 불균일촉매습식산화법으로 수중에 미량 존재하는 trichloro-

ethylene (TCE)를 제거하기 위한 선행연구로부터 CuO_x , NiO_x , MnO_x , PtO_x 등과 같은 다른 여타의 촉매들에 비하여 36°C 의 반응온도에서 5 wt% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매가 가장 우수하였다^{11,12}. Fig. 1(A)에 주어져 있듯이¹³, 570°C 에서 소성된 이 $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매 상에서 TCE 제거반응의 경우, 반응개시와 함께 약 1시간 정도까지는 반응활성이 증가하다가 그 이후부터는 안정화되는 전이현상을 보여주었다. 이러한 전이영역의 존재를 규명하기 위하여 반응 전과 후의 CoO_x 촉매들 뿐만 아니라 Co_3O_4 , CoO 등과 같은 표준 Co 화합물들에 대한 XRD (X-ray diffraction), XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 등을 이용한 촉매 특성화 연구를 수행하였고 그 결과들을 바탕으로 Fig. 1(B)와 같은 CoO_x 모델을 제안하였다¹³. 즉, 570°C 에서 소성된 5 wt% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ (fresh) 촉매의 표면은 “ CoTiO_x 에 의해 표면이 완전히 encapsulation된 Co_3O_4 ”로 구성되어 있고,

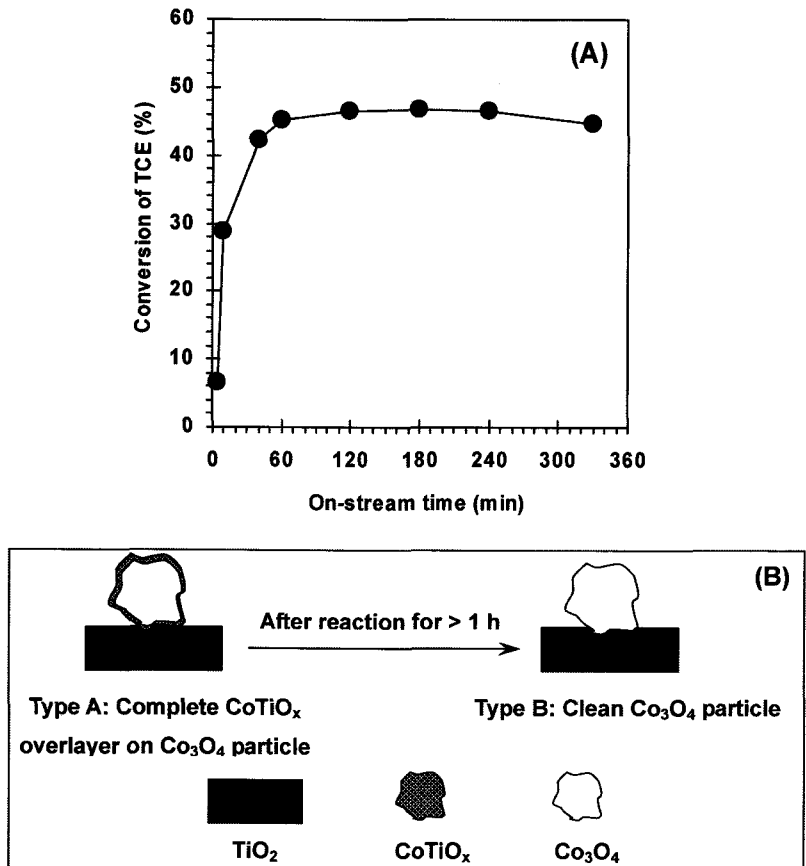


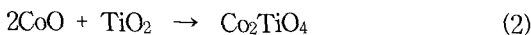
Fig. 1. (A) Catalytic behavior in continuous wet oxidation of TCE at 36°C over 5 wt% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ as a function of on stream hour [Reproduced from Fig. 1 in Ref. 13], and (B) earlier proposed model for Co_3O_4 nanoparticles on the titania surface [13].

CoTiO_x는 반응 시작과 함께 빠르게 제거되어 약 1 시간 이후에는 결국 “clean Co₃O₄”만이 TCE 산화반응에 관여한다는 것이다. Fig. 1(B)와 같은 CoO_x 표면구조 모델의 전제조건은 소성 동안에 CoO_x/TiO₂ 촉매 표면에 CoTiO_x이 생성되고 이는 습식 TCE 산화반응에서 촉매로서의 활성을 갖지 않는다는 것이었다. 따라서, 본 연구에서는 이러한 촉매 표면구조를 보다 명확히 하고 선행연구에서 제한한 CoO_x 모델을 합리적으로 뒷받침하기 위하여, CoTiO_x를 합성한 후에 XRD와 XPS 분석으로 이들의 결정구조와 표면 화학적인 상태를 고찰하고, 습식 TCE 산화반응에 대한 촉매활성을 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. CoTiO_x의 합성 및 특성화

본 연구에서는 두 종류의 CoTiO_x (CoTiO₃, Co₂TiO₄)를 thermal solid-state reaction 기법으로 합성하였다. 순수한 CoTiO₃를 합성하기 위하여, 고순도의 CoO (Aldrich, 99.999%)와 순수한 anatase 구조를 갖는 TiO₂ (Millennium Chemicals, S.A. = 87 m²/g)가 양론적으로 반응할 수 있도록 각각의 정확한 양을 정밀하게 칭량하여 이 두 화합물이 균일하게 혼합되도록 충분한 시간 동안 물타르를 이용하여 잘 혼합한 후에, 1,150°C의 air (Praxair, 99.99%) 흐름 속에서 4시간 동안 반응시켰다 (식 (1)). 또한 유사한 방법을 사용하여 식 (2)에 따라 Co₂TiO₄를 합성하였다. 본 연구에서 합성된 CoTiO_x 촉매들은 Table 1에 나타내었다.



합성된 CoTiO₃와 Co₂TiO₄의 결정구조가 각각의 표준물질 정보와 일치하는지를 확인하기 위하여 선행연구¹¹⁻¹³의 방법에 따라 XRD 측정을 수행하였으며, CoTiO₃ 및 Co₂TiO₄ 내의 Co의 표면화학적 화학 상태를 분석하기 위하여 XPS 측정을 수행하였다. XRD 측정을 위하여 본 연구에서는 Powder

X-ray diffractometer (Rigaku, Model D/MAX2500PC)에서 X-ray radiation source로는 Cu K α 를 사용하였으며, 이때 X-ray tube에 가해진 전압과 전류는 각각 40 kV와 100 mA였다. 원하는 시료들에 대한 XRD 패턴들은 2°/min의 scanning rate와 0.02°의 sampling step size로 20 ~ 80°의 2 θ 영역에서 측정되었다. 이렇게 얻어진 CoTiO₃ 및 Co₂TiO₄에 대한 XRD 패턴들은 JCPDS 데이터 파일에 수록되어 있는 각각의 XRD 패턴과 비교되었다.

상술한 바와 같이 합성된 CoTiO_x 촉매들에 대한 Co 2p binding energy를 얻기 위하여 self-supporting으로 XPS 시편을 만든 후에, ESCALAB 220iXL spectrophotometer (VG Scientific)을 사용하여 Co 2p XPS 스펙트라를 측정하였다¹³. 이때 X-ray radiation source로는 Mg K α 를 사용하였으며, pass energy와 energy width는 각각 50 eV와 100 meV였다. 측정 시스템 내부에 존재하는 카본 (Carbon) 피크에 해당하는 284.8 eV에서의 C 1s 피크를 internal standard로 사용하여 시료들의 charging effect를 on-line 상태에서 자동적으로 보정하였다. XPS 스펙트라를 얻는 동안에 시스템의 진공상태는 10⁻¹⁰ Torr 정도를 유지하였다. 이렇게 얻어진 CoTiO_x 시료들에 대한 Co 2p binding energy 값들은 반응 전후의 5 wt% CoO_x/TiO₂ 촉매를 가지고 측정된 값들과 비교되었다.

2.2. 액상 TCE 공급 및 산화반응 시스템

TCE 공급 및 산화반응 시스템의 구성도, TCE 용액 공급방법, 유량제어 등은 선행연구¹²에서와 동일한 방법으로 수행되었다. 즉, Teflon-coated stainless steel 수조에 45 L의 초순수를 채운 후에 30 ppm에 해당하는 TCE (Aldrich, 99.9%) 원액을 직접 주입하고 대용량 자석교반기 (BelArt, Model 37028)로 200 rpm에서 1 시간 동안 충분히 혼합하였다. 이 혼합수조에 정밀 압력 게이지 (Ashcroft, 0 ~ 15 psi)를 부착하여 일정하게 가압되는 상태에서 정밀 액체 가변유량 제어 펌프 (Cole-Parmer, Masterflex L/S VSDP)를 이용하여 일정한 유속 (50 cm³/min)으로 이 TCE 용액을 촉매가 충전된 연속 흐름식 고정층 반응기 내로 공급하였다. 이때 혼합수조에는 수두 게이지를 부착하여 수조 내의 TCE 용액의 변화량을 알 수 있도록 하였다. 반응 중에 TCE 용액 수조의 가압정도를 일정하게 유지하기 위하여, 질량유량조절기 (mass flow controller, MFC, Brooks, Model 5850E)로 air를 이용해 재가압할 수 있도록 설계되었고 혼합수조 내의 air 압력이 약 1.3 psi 이상일 경우에 용액 중에 존재하는 TCE는 혼합조 내의 dead space로 거의 휘발하

Table 1. Specific surface area of catalysts used for continuous wet TCE oxidation at 36°C

Catalyst	S _{BET} (m ² /g)	Ref.
TiO ₂	38	This work
CoTiO ₃	0.042	This work
Co ₂ TiO ₄	0.44	This work
Co ₃ O ₄	25.2	This work
5 wt% CoO _x /TiO ₂ (fresh)	33	[12,13]
5 wt% CoO _x /TiO ₂ (spent)	36	[12,13]

지 않고 일정한 액상농도를 유지할 수 있었다¹⁴⁾. TCE 용액과 접촉하는 라인들은 TCE와 반응하지 않는 Viton 및 Teflon 재질로 된 연결부와 관을 사용하였다.

2.3. CoTiO_x 촉매상에서 TCE 산화반응 활성 측정 및 분석

합성된 CoTiO_x 촉매들의 무게를 기준으로 공간 속도 (weight hourly space velocity, WHSV) 7,500 h⁻¹에 해당하는 TCE 용액을 촉매층에 연속적으로 공급하면서 반응시간에 따른 촉매들의 습식 산화활성을 측정하였다. On-line으로 반응 전후의 액상 TCE 전화율을 측정하기 위하여, 시료 분취구 하단에 heating element가 부착된 별도의 라인을 통하여 2 cm³/min의 용액이 완전히 기화되어 샘플링 시스템으로 주입되도록 하였고 이는 AT-1 capillary column (Alltech)을 이용하여 FID가 부착된 가스 크로마토그래피 (Agilent, Model 6890N)에서 on-line으로 분석되었다. 이때 on-line 분석과정들은 LAN 방식으로 제어되는 on-line data acquisition system (Agilent, ChemStation)으로 이루어졌다. 반응 전후에 시료 분취구에서 시료를 샘플링할 경우에는 off-line으로 분석되었다.

합성된 각각의 CoTiO_x 촉매를 유기 바인더와 함께 30/40 mesh의 입자크기로 성형하여 반응기에 충전한 다음, MFC에 의해 조절되는 유량 100 cm³/min

의 air 흐름 속에서 5 °C/min의 승온속도로 570°C에서 1시간 동안 전처리한 후에, 36°C에서 액상 TCE 제거반응을 수행하였다. 선행연구에서 액상 TCE 산화반응을 위한 active species로 TiO₂ 표면에 분산된 Co₃O₄ 나노입자를 제안하였는데^{12,13)}, 이를 확인하기 위하여 본 연구에서는 비교촉매로 순수 Co₃O₄ (Aldrich, 99.99%)의 TCE 분해활성도 유사한 방법으로 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성된 CoTiO_x의 결정구조 해석

JCPDS 데이터 파일에 있는 CoTiO_x 표준물질들의 결정구조와 비교하여 원하는 상태의 CoTiO_x 시료들이 합성되었는지를 확인하기 위하여, 본 연구에서 합성된 CoTiO_x의 결정구조를 XRD 기법으로 해석하였다. Fig. 2A(a)는 합성된 CoTiO₃에 대한 XRD 패턴을 보여주고 있는데, CoTiO₃의 결정상을 특징짓는 2θ = 32.80°에서의 가장 큰 intensity를 갖는 XRD 피크와 2θ = 23.92, 29.90, 35.36, 40.52, 49.04, 53.50° 등에서 주요 피크들이 나타났다. 이러한 피크들의 위치를 JCPDS에 수록된 표준 CoTiO₃ 물질의 피크 위치와 비교할 때 거의 일치하고 있는 것을 알 수 있다 (Fig. 2A(b)). 따라서, CoTiO₃는 원하는 바대로 합성되었음을 알 수 있었고, Co 2p XPS 분석과 습식 TCE 제거반응에 대한 활성시험을 위해 사용될 수 있었다.

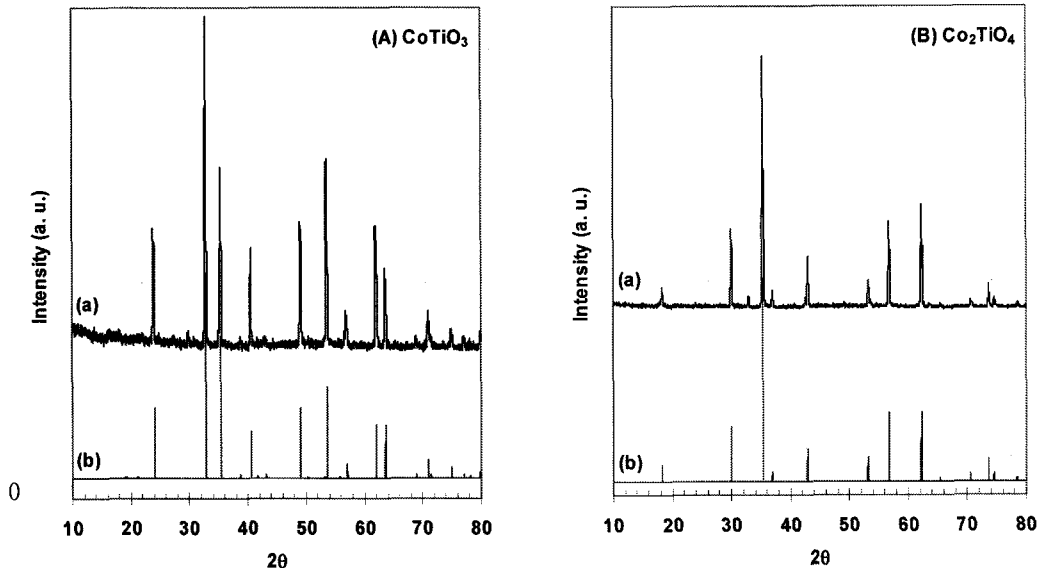


Fig. 2. XRD patterns for (A) CoTiO₃ and (B) Co₂TiO₄ (a) synthesized via a thermal solid-state reaction at 1150°C in flowing air for 4 h, and (b) obtained from the respective JCPDS PDF # 39-1410 and 77-1373 reference files.

Fig. 2B(a)에서 보듯이, 합성된 Co₂TiO₄에 대한 XRD 패턴의 경우에는 2θ = 35.28°에서 가장 큰 intensity를 갖는 주피크가 관찰됨과 동시에 2θ = 18.24, 29.96, 42.86, 56.66, 62.20° 등에서 상대적으로 intensity가 큰 피크들이 나타났다. 이들 주요 피크들의 2θ 값은 이 시료의 표준 XRD 패턴에 해당하는 Fig. 2B(b)에서 보여지는 피크들의 위치와 거의 유사하였다. 따라서, 이러한 XRD 결과는 본 연구에서 식 (2)에 의해 합성된 Co₂TiO₄가 원하는 결정구조를 갖는 화합물로 잘 합성되었다는 것을 의미한다.

XRD 결과에 기초할 때, 본 연구에서 합성된 CoTiO₃ 및 Co₂TiO₄는 Fig. 1(B)에서 제안된 CoO_x 표면 화학종들 (chemical species)의 표면구조¹³⁾와 액상 TCE 산화에 대한 반응성 (reactivity)을 확인하기 위한 시료들로 사용될 수 있다. 즉, 이 두 물질들에 대한 Co 2p binding energy를 측정하여 반응 전의 5 wt% CoO_x/TiO₂ 촉매에서 관찰되었던 Co 2p binding energy와 비교를 하고, 액상 TCE 산화반응에 대한 촉매로서의 활성을 조사해 보면 앞에서 제안된 active species에 관한 논의와 5 wt% CoO_x/TiO₂ 촉매의 표면구조 및 표면을 구성하고 있는 화학종에 관한 결정구조를 보다 명확히 할 수 있을 것으로 기대된다.

3.2. 합성된 CoTiO_x의 표면화학적 구조 해석

반응에 사용되지 않은 5 wt% CoO_x/TiO₂ (fresh) 촉매에 대한 Co 2p XPS 스펙트라에서 Co 2p_{3/2} 주피크 (main peak)의 binding energy는 781.3 eV였다¹³⁾. 반면에, 36°C의 반응온도에서 약 6시간 동안 습식 TCE 산화반응을 수행한 후에 - 5 wt% CoO_x/TiO₂ (spent) 촉매 - 측정된 Co 2p_{3/2} 주피크의 binding energy는 779.8 eV로 나타났고 이는 순수 Co₃O₄에 대한 Co 2p_{3/2} 주피크의 binding energy (779.9 eV)와 거의 같았다¹³⁾. 따라서, 이와 같은 선행연구의 XPS 결과를 바탕으로 5 wt% CoO_x/TiO₂ (fresh) 촉매의 표면화학적 특성과의 비교분석을 위하여, 본 연구에서는 합성된 순수 CoTiO₃ 및 Co₂TiO₄의 Co 2p binding energy를 측정하였다.

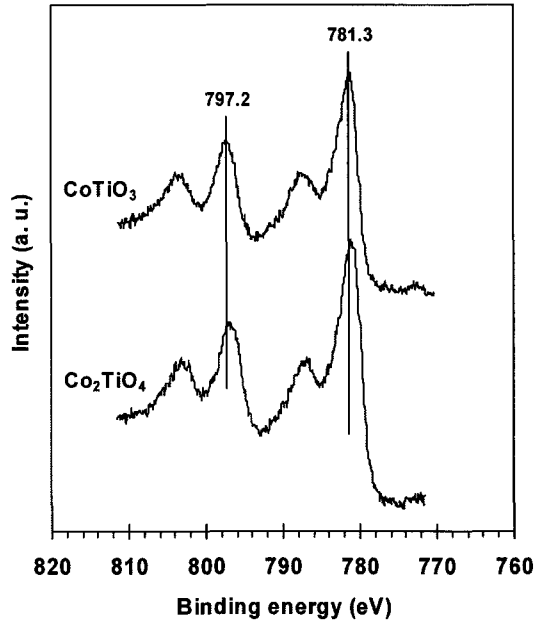


Fig. 3. Co 2p XPS spectra for CoTiO₃ and Co₂TiO₄ synthesized by a thermal solid-state reaction at 1150°C in flowing air for 4 h.

Fig. 3에서 보듯이, CoTiO₃에 대한 Co 2p XPS 스펙트라에서 Co 2p_{3/2}에 대한 주피크의 binding energy는 781.3 eV이고, Co 2p_{1/2}에 대한 주피크의 binding energy는 797.2 eV이다. Co₂TiO₄의 경우에는 Co 2p_{3/2}에 대한 주피크는 781.1 eV의 binding energy에서 나타났고, Co 2p_{1/2}에 대한 주피크는 796.9 eV의 binding energy를 갖는다. 따라서, 이들 CoTiO_x의 주피크에 대한 Co 2p_{3/2} binding energy 들은 781.2±1 eV이고, 이는 Brik 등¹⁵⁾에 의해 보고된 CoTiO₃ 및 Co₂TiO₄에 대한 Co 2p_{3/2} 주피크의 binding energy 값들과 거의 같을 뿐만 아니라 선행연구¹³⁾로부터 보고된 5 wt% CoO_x/TiO₂ (fresh) 촉매에 대한 Co 2p_{3/2} binding energy와도 거의 같다 (Table 2).

선행연구에서 관찰되었듯이, 5 wt% CoO_x/TiO₂

Table 2. Binding energies for Co 2p main peaks in CoTiO_x compounds obtained via a solid-state reaction

Catalyst	Binding energy (eV)		ΔE ^a	Ref.
	Co 2p _{3/2}	Co 2p _{1/2}		
CoTiO ₃	781.3	797.2	15.9	This work
Co ₂ TiO ₄	781.1	796.9	15.8	This work
Co ₃ O ₄	779.9	795.1	15.2	[13]
5 wt% CoO _x /TiO ₂ (fresh)	781.3	797.1	15.8	[12,13]
5 wt% CoO _x /TiO ₂ (spent)	779.8	795.0	15.2	[12,13]

^a Spin-orbit splitting.

(spent) 촉매의 경우에는 CoTiO_3 , Co_2TiO_4 와 같은 CoTiO_x 가 반응개시와 함께 제거됨으로써 결국 Co_3O_4 가 표면으로 노출되어 있기 때문에 $\text{Co } 2p_{3/2}$ 와 $\text{Co } 2p_{1/2}$ 의 shake-up 구조들은 나타나지 않았다¹³⁾. 그러나, 5 wt% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ (fresh) 촉매의 경우에는 이들의 shake-up 구조들이 분명하게 존재하였고 이는 CoTiO_3 와 Co_2TiO_4 에서 관찰되는 $\text{Co } 2p$ shake-up 피크들의 존재와도 일치한다. 따라서, 이러한 결과는 5 wt% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ (fresh) 촉매가 본 연구에서 합성된 CoTiO_x 와 매우 유사한 표면화학적 구조를 가지고 있다는 것을 시사하고 있다. Table 2에서 알 수 있듯이, CoTiO_3 의 경우 $\text{Co } 2p_{3/2}$ 와 $\text{Co } 2p_{1/2}$ 의 주 피크 binding energy간의 차이인 spin-orbit splitting (ΔE) 값은 15.9 eV이고, Co_2TiO_4 의 경우에는 15.8 eV이다. 이들 ΔE 값들은 5 wt% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ (fresh) 촉매의 ΔE 값 (15.8 eV)과 거의 동일하지만, 5 wt% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ (spent) 촉매의 ΔE 값과는 0.6 eV 이상의 차이를 갖는다. 상술한 결과들을 종합적으로 살펴볼 때, 5 wt% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ (fresh) 촉매의 표면은 CoTiO_3 , Co_2TiO_4 와 같은 CoTiO_x 화합물로 이루어져 있음을 알 수 있고 이는 선행연구에서 제안된 CoO_x 표면구조 모델과 잘 일치하고 있다.

3.3. Co_3O_4 및 합성된 CoTiO_x 의 습식 TCE 제거 활성

앞에서도 서술하였듯이, 5 wt% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ (fresh) 촉매 표면이 CoTiO_x 로 이루어져 있다 할지라도 이러한 표면 화학종은 TCE 산화반응에 기여하지 않고 반응 시작 후 약 1시간 이내에 촉매표면으로부터 완전히 제거되고 그 내부에 존재하는 Co_3O_4 가 주 반응 활성점이 되는 것으로 제안하였는데¹³⁾, 본 연구에서는 이를 확인하기 위하여 CoTiO_3 및 Co_2TiO_4 의 TCE 산화효율을 조사하였다 (Fig. 4). CoTiO_3 가 36°C의 반응온도에서 TCE 제거반응을 위한 촉매로 사용될 경우에, 반응개시와 함께 0.5% 내외의 TCE 제거활성을 보이며, 이러한 반응활성은 본 연구에서 허용된 반응 시간 동안 그대로 지속되는 것을 알 수 있다. Co_2TiO_4 가 촉매로 사용된 경우에도 매우 유사한 반응활성과 반응시간에 따른 경향이 관찰되었다. CoTiO_3 와 Co_2TiO_4 의 습식 TCE 산화활성은 사실상 이들이 촉매로서의 기능을 수행하지 못하고 있다는 것을 말해주고 있고, 이는 선행연구에서 제안한 5 wt% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매의 CoO_x 표면화학적 구조에 대한 모델과도 잘 일치한다.

5 wt% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매의 담지체로 사용되었던 TiO_2 를 36°C의 반응온도에서 습식 TCE 산화반응을 위한 촉매로 사용할 경우에 그 활성은 2% 이하로 관찰되었다 (Fig. 4). Co_3O_4 는 반응 시작과 함께 8.5%

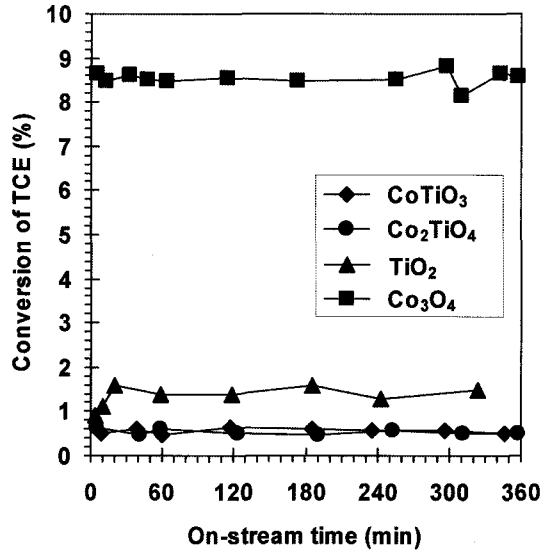


Fig. 4. On-stream activity of synthesized CoTiO_3 and Co_2TiO_4 catalysts for continuous wet TCE oxidation at 36°C with a weight hourly space velocity of $7,500 \text{ h}^{-1}$. The TiO_2 and Co_3O_4 samples were used as reference catalysts.

이상의 TCE 전환율을 보여주었고, 이러한 반응활성은 6 시간 동안 그대로 유지되었다. Fig. 1(A)에서 관찰되었듯이 5 wt% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매상에서 TCE 산화반응 동안에는 1시간 정도까지 전이영역이 존재하였으나, Co_3O_4 를 촉매로 사용할 경우에는 그러한 전이영역이 존재하지 않았는데 이는 반응개시와 함께 Co_3O_4 가 곧바로 반응 활성점 역할을 하기 때문이다. 따라서, CoTiO_x 가 갖는 거의 무시할 만한 습식 TCE 산화활성과 Co_3O_4 의 촉매 기능 및 전이영역의 부재 등으로 미루어 볼 때, 본 연구결과들은 앞서의 선행연구¹³⁾에서 제안된 5 wt% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매를 구성하고 있는 CoO_x 의 모델구조를 표면화학적으로, 실험적으로 잘 뒷받침한다고 할 수 있다.

4. 결 론

합성된 CoTiO_3 및 Co_2TiO_4 의 결정구조를 XRD 측정을 통해 확인하였으며, 이들에 대한 XPS 분석에서는 $\text{Co } 2p$ 주피크의 binding energy들이 5 wt% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ (fresh) 촉매에서 얻어진 것과 거의 동일하게 $781.2 \pm 1 \text{ eV}$ 정도에서 나타나는 것을 알 수 있었고 또한 ΔE 값들도 매우 유사하였다. 이러한 CoTiO_x 화합물들의 TCE 제거활성은 무시할 만한 수준이었고, 순수한 Co_3O_4 를 촉매로 이용할 경우에는 전이영역 없이 촉매로서의 기능을 보여주었다. 따라서, 본 연구에서 얻어진 이러한 결과들은 선행

연구에서 제안한 5 wt% CoO_x/TiO₂ 촉매의 표면화학적 모델구조와 잘 일치하였다.

참 고 문 헌

- 1) Mishra V. S., Mahajani V. V., Joshi J. B., 1995, Wet air oxidation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 2-48.
- 2) Hamoudi S., Sayari A., Belkacemi K., Bonnevoit L., Larachi F., 2000, Catalytic wet oxidation of phenol over Pt_xAg_{1-x}MnO₂/CeO₂ catalysts, *Catal. Today*, 62, 379-388.
- 3) Qin J., Zhang Q., Chuang K. T., 2001, Catalytic wet oxidation of p-chlorophenol over supported noble metal catalysts, *Appl. Catal. B*, 29, 115-123.
- 4) Klinghoffer A. A., Cerro R. L., Abraham M. A., 1998, Catalytic wet oxidation of acetic acid using platinum on alumina monolith catalyst, *Catal. Today*, 40, 59-71.
- 5) Pintar A., Batista J., Levec J., 2001, Catalytic denitrification: direct and indirect removal of nitrates from potable water, *Catal. Today*, 66, 503-510.
- 6) Pintar A., Batista J., 1999, Catalytic hydrogenation of aqueous nitrate solutions in fixed-bed reactors, *Catal. Today*, 53, 35-50.
- 7) Pintar A., Batista J., Levec J., 2001, Integrated ion exchange/catalytic process for efficient removal of nitrates from drinking water, *Chem. Eng. Sci.*, 56, 1551-1559.
- 8) Gallezot P., Laurain N., Isnard P., 1996, Catalytic wet-air oxidation of carboxylic acids on carbon-supported platinum catalysts, *Appl. Catal. B*, 9, L11-L17.
- 9) Cheng S. F., Wu S. C., 2001, Feasibility of using metals to remediate water containing TCE, *Chemosphere*, 43, 1023-1028.
- 10) Cybulski A., Trawczynski J., 2004, Catalytic wet air oxidation of phenol over platinum and ruthenium catalysts, *Appl. Catal. B*, 47, 1-13.
- 11) Kim M. H., Choo K. H., 2005, Continuous wet oxidation of TCE over supported metal oxide catalysts, *Korean Chem. Eng. Res.*, 43, 206-214.
- 12) Kim M. H., Choo K. H., 2005, On-stream activity and surface chemical structure of CoO_x/TiO₂ catalysts for continuous wet TCE oxidation, *J. Environ. Sci.*, 14, 221-230.
- 13) Kim M. H., Choo K. H., 2007, Low-temperature continuous wet oxidation of trichloroethylene over CoO_x/TiO₂ catalysts, *Catal. Commun.*, 8, 462-466.
- 14) Kim M. H., Choo K. H., 2004, Catalytic wet oxidation of TCE over supported metal oxides, *Theor. Appl. Chem. Eng.*, 10, 1038-1041.
- 15) Brik Y., Kacimi M., Ziyad M., Bozon-Verduraz F., 2001, Titania-supported cobalt and cobalt-phosphorus catalysts: characterization and performances in ethane oxidative dehydrogenation, *J. Catal.*, 202, 118-128.