

CoO_x/TiO₂ 촉매상에 Co_nTiO_{n+2} 화합물의 생성과 저온 CO 산화반응에 대한 촉매활성

김문현 · 함성원*

대구대학교 환경공학과, *경일대학교 디스플레이화학공학과
(2008년 6월 27일 접수; 2008년 8월 8일 채택)

The Formation of Co_nTiO_{n+2} Compounds in CoO_x/TiO₂ Catalysts and Their Activity for Low-Temperature CO Oxidation

Moon Hyeon Kim and Sung-Won Ham*

Department of Environmental Engineering, Daegu University, 15 Naeri, Jillyang, Gyeongsan 712-714, Korea
*Department of Display and Chemical Engineering, Kyungil University,
33 Buho, Hayang, Gyeongsan 712-701, Korea

(Manuscript received 27 June, 2008; accepted 8 August, 2008)

Abstract

The formation of Co_nTiO_{n+2} compounds, i.e., CoTiO₃ and Co₂TiO₄, in a 5 wt% CoO_x/TiO₂ catalyst after calcination at different temperatures has been characterized via scanning electron microscopy (SEM), Raman and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements to verify our earlier model associated with Co₃O₄ nanoparticles present in the catalyst, and laboratory-synthesized Co_nTiO_{n+2} chemicals have been employed to directly measure their activity profiles for CO oxidation at 100°C. SEM measurements with the synthetic CoTiO₃ and Co₂TiO₄ gave the respective tetragonal and rhombohedral morphology structures, in good agreement with the earlier XRD results. Weak Raman peaks at 239, 267 and 336 cm⁻¹ appeared on 5 wt% CoO_x/TiO₂ after calcination at 570°C but not on the catalyst calcined at 450°C, and these peaks were observed for the Co_nTiO_{n+2} compounds, particularly CoTiO₃. All samples of the two cobalt titanate possessed O 1s XPS spectra comprised of strong peaks at 530.0±0.1 eV with a shoulder at a 532.2-eV binding energy. The O 1s structure at binding energies near 530.0 eV was shown for a sample of 5 wt% CoO_x/TiO₂, irrespective to calcination temperature. The noticeable difference between the catalyst calcined at 450 and 570°C is the 532.2 eV shoulder which was indicative of the formation of the Co_nTiO_{n+2} compounds in the catalyst. No long-life activity maintenance of the synthetic Co_nTiO_{n+2} compounds for CO oxidation at 100°C was a good vehicle to strongly support the reason why the supported CoO_x catalyst after calcination at 570°C had been practically inactive for the oxidation reaction in our previous study; consequently, the earlier proposed model for the Co₃O₄ nanoparticles existing with the catalyst following calcination at different temperatures is very consistent with the characterization results and activity measurements with the cobalt titanates.

Key Words : CO oxidation, Cobalt titanates, Raman, X-ray photoelectron spectroscopy, Titania-supported cobalt oxides, Nanoparticles

1. 서 론

저온에서 일산화탄소(carbon monoxide, CO) 산화반응을 위한 촉매 제조 및 이용 기술은 환경 및 산업적으로 많은 응용분야를 가지고 있다. 예를 들면, 최근 주목받고 있는 예혼합 압축착화(homogeneous charge compression ignition, HCCI) 기술을 적용한 HCCI 내연기관으로부터 다량 배출되는 CO를 제거하는데 저온 CO 산화기술이 이용될 수 있다^{1,2)}. 또한 양성자교환막 연료전지(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) 구동용 수소를 얻기 위한 개질기(reformer) 후단에서 CO를 제거하는데도 적용될 수 있다³⁾. 이러한 예들 외에도 실내공기 내에 존재하는 CO를 제거하기 위한 실내공기 정화 시스템, 산업공정으로부터 발생하는 미량의 CO를 감지하기 위한 센서, 광산 근로자용 또는 화재 대비용 개인 보호 장구로서의 마스크, 초고층 대기 측정용 CO₂ 레이저의 수명 연장을 위한 목적 등에도 사용될 수 있다³⁻⁹⁾.

상술한 바와 같은 광범위한 저온 CO 산화반응의 응용분야들 중에서도 특히, HCCI 엔진 배기가스 정화용 촉매기술에 관심이 증가하고 있다. HCCI 엔진 배기가스 내에 존재하는 NO_x의 농도는 매우 낮은 편이고, 기존의 디젤유를 연료로 사용한다고 할지라도 발생되는 PM(particulate matter)의 농도는 무시할 만한 것으로 잘 알려져 있다^{1,10)}. 그러나, CO, 탄화수소(hydrocarbons, HCs) 등은 1% 이상으로 배출되기 때문에 HCCI 엔진 탑재 자동차의 상용화를 위해 현 시점에서는 이러한 오염물질들을 효과적으로 제거할 수 있는 배출제어시스템이 요구되고 있고, 이 시스템의 핵심적인 요소를 이루는 것이 촉매이다¹⁰⁾. HCCI 엔진으로부터 배출되는 배기가스의 최고온도는 280°C 정도이므로 CO 산화용 촉매가 갖추어야 할 가장 중요한 요소 중에 하나로는 촉매의 적용 온도범위가 이 배기가스 온도 이하여야 한다는 것이다.

Pt, Rh, Pd과 같은 담지 귀금속 촉매들은 저온 CO 산화반응에서 높은 활성과 우수한 안정성을 가지고 있기 때문에 자동차 배기가스 정화용 촉매의 핵심 물질로 널리 사용되고 있다^{8,9,11-15)}. 또한 Co₃O₄, Fe₂O₃, NiO와 같은 전이금속 산화물에 표면에 균일

하게 분산된 Au 나노입자(< 10 nm)로 이루어진 촉매상에서 비록 -70°C라 할지라도 매우 우수한 CO 산화활성이 얻어진다는 사실이 Haruta 등¹⁶⁾에 의해 보고된 이래로, 이러한 담지 Au 촉매를 이용한 저온 CO 산화반응에 대한 관심이 고조되고 있다^{8,9,17,18)}. 그러나, 귀금속이나 Au 촉매의 경우 상대적으로 촉매 그 자체가 차지하는 비용이 높을 뿐만 아니라 황이나 황화합물에 대한 내구성이 상대적으로 취약하기 때문에 이들을 대체할 수 있는 새로운 산화물 촉매에 대한 연구가 있어왔다.

귀금속이나 Au 대체촉매들 중에 대표적인 한 예로서 최근 CuO-based 시스템이 저온 CO 산화반응용 촉매로 주목을 받고 있는데^{6-8,15,19-21)}, 특히 CuO-CeO₂ 혼합 산화물 촉매상에서 CO 산화반응 활성은 매우 우수하였고 반응물 중에 H₂가 존재한다고 할지라도 매우 높은 반응 선택성을 보이는 것으로 나타났다. 최근 Pillai와 Deevi²¹⁾의 연구에 의하면, 침전법(precipitation)에 의해 제조된 CuO-only 촉매를 CO 산화반응에 사용하였을 경우에 실온에서도 100%의 산화율을 보였다. 또 다른 대체촉매로서 유망한 전이금속산화물 촉매로는 Co₃O₄를 들 수 있다^{4,16,22-25)}. 순수 Co₃O₄ 촉매상에서 CO 산화반응을 수행하였을 경우에 150°C 이상에서 매우 높은, 재현성 있는 촉매활성을 보여주었는데, 이러한 촉매활성은 소성온도에 민감하게 의존하였고 반응물 중에 NO, HCs, H₂O 등의 공존은 활성감소를 야기하였다²²⁾. 침전법에 의해 얻어진 코발트 탄산염을 400°C 소성하여 얻어진 순수 Co₃O₄ 촉매상에서 완전히 dehumidified CO-O₂ 반응물을 사용할 경우에는 비록 -50°C에서라 할지라도 100%의 CO 산화활성을 얻을 수 있음이 보고되었다²⁵⁾.

HCCI 엔진 배기가스 내에 존재하는 1% CO를 100°C 이하의 저온에서 효과적으로 제거하기 위한 선행연구²⁶⁾에 의하면, 펠렛형 TiO₂를 이용하여 제조된 5 wt% CoO_x/TiO₂ 촉매상에서 CO 산화반응 활성은 소성온도에 크게 의존하였다. 450°C에서 소성된 CoO_x/TiO₂ 촉매상에서 CO 산화반응을 수행하였을 때, 100°C의 반응온도에서 80% 정도의 활성을 얻을 수 있었다. 반면에, 570°C에서 소성된 경우에는 동일한 반응온도에서 7% 이하의 촉매활성만을 보여주었다. 250과 350°C에서 각각 소성된 촉매상에서

는 450°C에서의 소성촉매보다 낮기는 하지만 570°C에서의 소성촉매보다는 훨씬 우수한 반응활성을 보여주었다. 이러한 소성온도에 따른 촉매활성 차이의 원인을 규명하기 위하여, 소성온도별 CoO_x/TiO₂ 촉매들 뿐만 아니라 Co₃O₄, CoO 등과 같은 표준 Co 화합물들에 대하여 XRD(X-ray diffraction), XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 등을 이용한 촉매 특성화 연구를 수행하였고 그 결과들을 바탕으로 Fig. 1과 같은 CoO_x 나노입자 모델이 선행연구²⁶⁾로부터 제안되었다. 즉, 570°C에서 소성된 CoO_x/TiO₂ 촉매의 표면은 “CoTiO₃, Co₂TiO₄와 같은 Co_nTiO_{n+2} 화합물에 의해 표면이 완전히 overlayer된 상태에서 29 nm의 입자크기를 갖는 Co₃O₄ 나노입자(Type B)”로 구성되어 있고, Co_nTiO_{n+2}는 저온 CO 산화반응에 있어서 주요 활성물질로 기능하지는 않는다. 따라서, 이와 같이 완전히 overlayer된 Co₃O₄에 대한 XRD 패턴은 Co₃O₄에 해당하는 피크만을 나타내지만, 표면의 chemical states와 관련한 정보를 주는 XPS 결과에서는 bulk에 존재하는 Co₃O₄에 관한 Co 2p binding energy가 아니라 표면에 완전히 overlayer된 Co_nTiO_{n+2}에 대한 binding energy에 해당하는 값들을 준다. 450°C에서 소성한 경우에는 Type A와 같은 “clean Co₃O₄”만이 TiO₂ 표면에 생성되고 CO 산화반응에 주요 활성점으로 작용한다. XRD 및 XPS

결과로 미루어 볼 때, Type D, E와 같은 Co 화합물들은 표면에 존재하지 않는 것으로 판단되었으나, Type C와 같은 Co₃O₄의 존재 가능성을 배제할 수는 없었다.

본 연구에서는 선행연구²⁶⁾를 바탕으로 하여 450 및 570°C에서 소성된 5 wt% CoO_x/TiO₂ 촉매의 표면에 존재할 수 있는 Co_nTiO_{n+2}(CoTiO₃, Co₂TiO₄) 화합물들에 대한 morphological structure를 SEM 측정을 통해 얻고, 이를 선행연구의 XRD 결과와 비교분석하였다. 또한, 대상 CoO_x 촉매와 기존에 합성된 Co_nTiO_{n+2} 화합물에 대하여 Raman, XPS 측정/분석 기법 등으로 이들의 결정구조와 표면 화학적인 상태를 고찰하고, 저온 CO 산화반응에 대한 촉매로서의 활성을 직접 측정함으로써 선행연구로부터 제안된 CoO_x 나노입자 모델을 검증하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. CoO_x/TiO₂ 촉매 제조

선행연구²⁶⁾에 기술되어진 촉매제조 과정에 따라, anatase 결정구조를 갖는 펠렛형 TiO₂(Millennium Chemicals, S.A. = 38 m²/g)를 미세분말로 파쇄한 후에 5 wt% CoO_x에 상응하는 Co(NO₃)₂·6H₂O(Aldrich, 99.999%) 용액을 incipient wetness 기법으로 담지시켰다. 이렇게 제조된 5 wt% CoO_x/TiO₂ 촉매는 450과

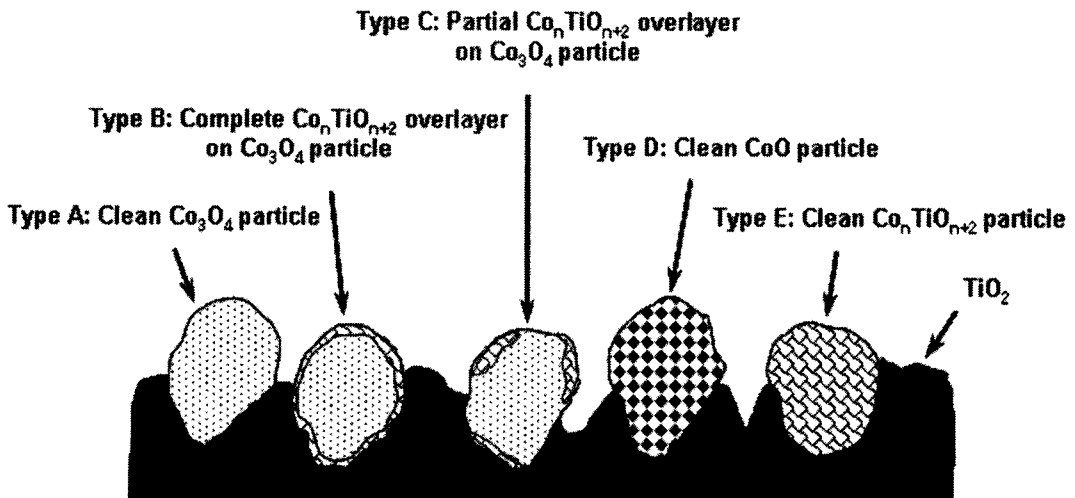


Fig. 1. Model for CoO_x nanoparticles on the titania surface proposed earlier²⁶⁾.

570°C에서 질량유량조절기(mass flow controller, MFC, Brooks Instruments, Model 5850E)로 제어되는 100 cm³/min의 air(Praxair, 99.99%) 흐름과 함께 1 시간 동안 소성시켰다.

2.2. Co_nTiO_{n+2} 화합물 합성

선행연구²⁶⁾에서 구체적으로 기술된 thermal solid-state reaction 기법에 따라 두 종류의 Co_nTiO_{n+2} (CoTiO₃, Co₂TiO₄)를 본 연구에서도 합성하였다. CoTiO₃와 Co₂TiO₄의 합성에 요구되는 CoO(Aldrich, 99.999%)와 순수 TiO₂(Millennium Chemicals, S.A. = 85 m²/g)가 양론적으로 반응할 수 있도록 각각의 정확한 양을 정밀하게 칭량하여 잘 혼합한 후에, 1,150°C의 air 흐름 속에서 4 시간 동안 반응시켰다. 이렇게 합성된 Co_nTiO_{n+2} 화합물, 두 종류의 TiO₂, 각기 다른 온도에서 소성된 5 wt% CoO_x/TiO₂ 촉매를 Table 1에 나타내었다. 합성된 CoTiO₃와 Co₂TiO₄에 대한 XRD 결과뿐만 아니라 JCPDS(Joint Committee on Power Diffraction Standards) 표준물질 파일에 수록된 데이터와의 일치성 등은 이미 선행연구²⁶⁾에서 충분히 고찰되었다.

2.3. Co_nTiO_{n+2} 화합물 및 CoO_x/TiO₂ 촉매에 대한 특성화

2.3.1. Co_nTiO_{n+2} 화합물에 대한 FE-SEM 측정
CoTiO₃와 Co₂TiO₄ 화합물은 매우 높은 온도(1,150°C)에서 solid-state reaction 기법으로 합성되었으므로, FE-SEM(field emission scanning electron microscopy) 측정에 의해 morphological structure를 직접 얻을 수 있을 것으로 기대된다. 이를 위해 Hitachi S-4300 Cold FE-SEM을 사용하였고, 대표 이미지를

얻는 동안의 전자가속전압은 15 kV였다. 소량의 CoTiO₃와 Co₂TiO₄를 각각 carbon tape 표면에 잘 분산시켜 고정시킨 다음 이를 Al strip에 고정한 후에 ion sputter-coater(Hitachi Model E-1030)를 이용해 Pt-Pd를 표면에 코팅하였다. 시료를 지지하고 있는 이 Al strip을 일차적으로 pre-vacuum chamber에 놓은 후 일정한 진공 수준에 도달하면 analytical chamber 내로 이동시켰다. 여러 영역에서 scanning한다고 할지라도 동일한 이미지를 주는 한 영역에서 Co_nTiO_{n+2} 화합물의 대표적인 이미지를 35,000배로 얻었다.

2.3.2. Raman 측정·분석

본 연구에서는 570°C에서 소성된 5 wt% CoO_x/TiO₂ 촉매 표면에 overlayer되는 Co_nTiO_{n+2} 화합물의 생성 여부를 확인하기 위하여 Raman 분석을 수행하였다. 먼저 담지체로 사용된 TiO₂에서 나타나는 주요 특성 피크들의 위치를 확인하기 위하여 pure TiO₂에 대한 Raman spectrum를 얻었다. 이를 위해 excitation source로 514.5 nm의 Ar ion laser를 사용하는 Horiba Jobin Yvon triple Raman spectrometer(Model T64000)와 800 mm confocal length를 갖는 LabRAM HR single Raman spectrometer를 사용하였으며, resolution은 1 cm⁻¹였다. Laser power는 모두 250 mW였으며, 시료 표면에 조사되는 laser power는 0.2 - 0.5 mW였다. 60 또는 10 sec의 scanning time에서 각 시료에 대해 50회의 scanning이 이루어졌고, grating은 600이었다. 모든 시료들은 ambient 조건에서 powder 상태로 사용하였으며, 측정 동안에 CCD의 온도는 액체 질소를 이용해 -120°C 정도로 유지하였다.

Table 1. Physicochemical properties of TiO₂ and Co_nTiO_{n+2} used for CO oxidation at 100°C

Catalyst	Crystallite structure	S _{BET} (m ² /g)	Ref.
Pure TiO ₂ ^a	Tetragonal	85	This work
Shaped TiO ₂ ^{a,b}	Tetragonal	38	[26]
CoTiO ₃	Rhombohedral	0.042	This work
Co ₂ TiO ₄	Cubic	0.44	This work
5 wt% CoO _x /TiO ₂ ^c calcined at 450°C	-	-	[26]
5 wt% CoO _x /TiO ₂ ^c calcined at 570°C	-	33	[26]

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

^aAnatase type and after calcination at 570°C in an air flow for 4 h.

^bProbably with small amounts of unknown (in)organic binders.

^cSupported on the shaped TiO₂ after finely grinding.

2.3.3. O 1s 에 대한 XPS 측정·분석

합성된 Co_nTiO_{n+2} 화합물과 소성온도별 5 wt% CoO_x/TiO₂ 촉매에 대한 Co 2p binding energy(BE)는 선행연구²⁶⁾에서 충분히 고찰되었다. 따라서, 본 연구에서는 450 및 570°C에서 각각 소성된 CoO_x/TiO₂ 촉매에서 O 1s BE를 XPS로 측정하였다. 선행연구²⁶⁾에서처럼 self-supporting으로 XPS 시편을 만든 다음 ESCALAB 220iXL spectrophotometer(VG Scientific)을 사용하여 측정하였다. 이때 X-ray radiation source로는 Mg K α 를 사용하였고, 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 spectra를 얻는 동안에 시스템의 진공상태는 10⁻¹⁰ Torr 정도를 유지하였고, 각 시편들에 대한 scanning은 15회를 적용하였다.

2.4. 저온 CO 산화반응에 대한 Co_nTiO_{n+2} 화합물의 촉매활성

Co_nTiO_{n+2} 화합물이 100°C에서 CO 산화반응에 대한 촉매로서의 기능을 어느 정도 유지할 수 있는지를 알아보기 위하여, 선행연구²⁶⁾에서 사용한 반응시스템과 동일한 고정층 연속흐름식 촉매반응기를 사용하여 반응활성을 측정하였다. 이때 공간속도(space hourly space velocity, GHSV) 6,000 h⁻¹에 해당하는 전체 유량 100 cm³/min의 He(Praxair, 99.999%) 내에 CO(AGT, 99.998%)와 O₂(Praxair, 99.999%)는 각각 1 및 3%가 되도록 MFC(Brooks Instrument, Model 5850E)로 제어하였다. 반응 전과 후의 CO,

CO₂, O₂ 농도 변화는 single-path 분석이 가능한 CTR I column(Alltech Assoc.)과 TCD가 부착된 GC(Shimadzu 2014)를 이용하여 수행하였다. 100°C의 반응온도(T_{rm} 으로 표기)에서 CO 산화반응을 수행하기에 앞서 Co_nTiO_{n+2} 화합물은 450°C의 소성온도(T_{calc} 로 표기)에서 1 시간 동안 소성하였다. 반응 전과 후에 있어서 CO 산화율을 결정하기 위해 up-stream 및 downstream에서의 CO 농도 변화를 사용하였으며, 반응 중에 생성되는 CO₂ 농도에 따른 촉매활성도 함께 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

합성된 Co_nTiO_{n+2} 화합물의 morphological 구조를 확인하기 위하여 SEM 측정을 수행하였다. Fig. 2는 CoTiO₃와 Co₂TiO₄의 SEM 이미지를 나타낸 것이다. CoTiO₃의 경우에는 rhombohedral 구조를 나타내는 한 결정면을 보여주고 있고, Co₂TiO₄에서는 전형적인 cubic 구조를 보여주고 있다. 이러한 결과들은 선행연구²⁶⁾로부터 확인된 XRD 측정 결과와도 잘 일치하고 있다.

570°C에서 소성된 5 wt% CoO_x/TiO₂ 촉매 내에 존재하는 Co₃O₄ 나노입자의 표면화학적 특성과 관련한 정보를 얻기 위하여 지배적인 함량을 차지하는 TiO₂와 관련한 Raman 특성피크를 먼저 측정하였다. Fig. 3에서 보듯이, 순수한 TiO₂의 경우에 144 cm⁻¹에서 가장 intense한 피크가 나타났고, 395, 515 및 638 cm⁻¹에서의 피크들과 함께 198, 319 및 797 cm⁻¹에서 broad한 피크들이 관찰되었다. 이 피크들은 기존 문헌에 알려진 anatase TiO₂로부터 나타나는 Raman 피

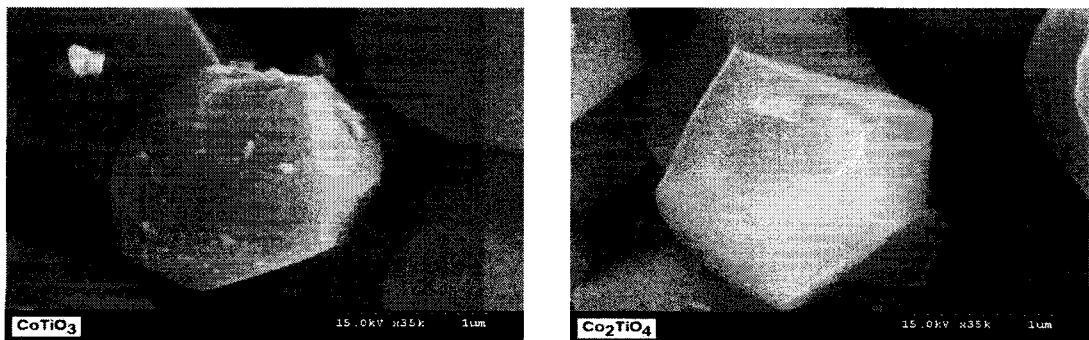


Fig. 2. SEM images for the synthetic CoTiO₃ and Co₂TiO₄ compounds.

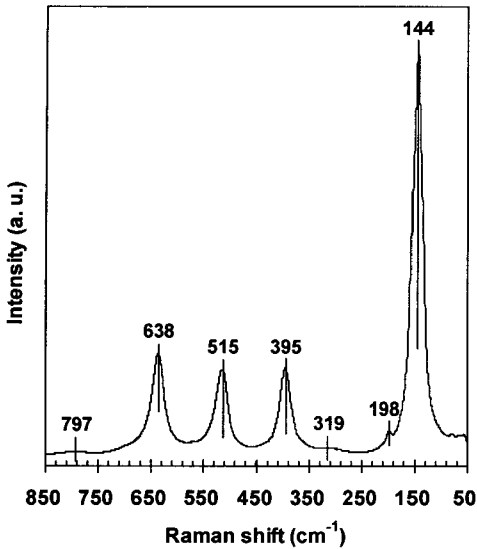


Fig. 3. Characteristic Raman peaks for pure TiO₂ used upon the synthesis of the Co_nTiO_{n+2} compounds.

크들의 위치와 잘 일치하고 있다^{27,28}). 이러한 결과로부터 알 수 있는 사실은 700 cm⁻¹ 이하에서 TiO₂ 그 자체로부터 일어나는 강한 scattering 때문에, 이 영역에서 CoO_x 나노입자나 Co_nTiO_{n+2}와 관련된 주요 특성 피크들이 존재한다면 sample spectra로부터 TiO₂ 피크를 subtraction할 필요성이 있음을 알 수 있다. 그러나, 800 cm⁻¹ 이상에서 TiO₂ 그 자체에 의한 Raman 특성피크들은 존재하지 않거나 존재한다고 할지라도 매우 약한 signal로 나타났다.

선행연구²⁶⁾에서 제안되었듯이 소성온도에 따른 5 wt% CoO_x/TiO₂ 촉매상에 존재하는 CoO_x 나노입자 모델을 확인하기 위하여, 가장 우수한 촉매활성을 갖는 450°C에서의 소성촉매와 가장 낮은 CO 산화활성을 보였던 570°C에서 소성된 촉매에 대한 Raman spectra를 측정 후 Co_nTiO_{n+2}에서 나타나는 주요 Raman 피크들과 비교하였다. Fig. 4a에 주어졌듯이, 합성된 CoTiO₃의 경우에 239, 267, 336, 383, 456, 603, 696 cm⁻¹에서 주요 피크들이 나타났다. Co₂TiO₄의 경우에는 10배로 확대된 spectrum에서라 할지라도 650 cm⁻¹ 이하에서는 어떠한 피크들도 존재하지 않았고 696 cm⁻¹에서만 피크가 관찰되었다(Fig. 4b). 450°C에서의 소성촉매에서는 TiO₂에 의한 Raman 피크와 684 cm⁻¹에서 나타나는 Co₃O₄에 의한 피크만

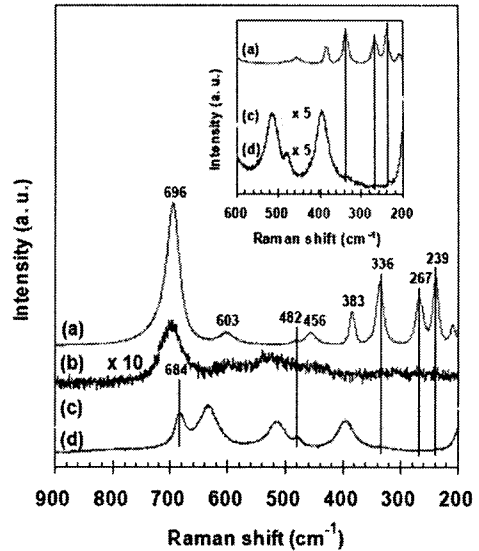


Fig. 4. Raman spectra for: (a) CoTiO₃; (b) Co₂TiO₄; (c) and (d) samples of 5 wt% CoO_x/TiO₂ after the respective calcinations at 450 and 570°C. The vertical solid bars at wavenumbers less than 350 cm⁻¹ represent peaks associated with CoTiO₃ in the spectrum (d). Inset: Spectra magnified for (c) and (d).

이 관찰되었다(Fig. 4c). 570°C에서 소성한 5 wt% CoO_x/TiO₂ 촉매상에서도 유사한 결과가 나타났으나, CoTiO₃에 해당 피크들이 239, 267 및 336 cm⁻¹에서 매우 약하게 관찰되었다. 따라서, 570°C에서 소성하였을 경우(Fig. 4d)에 TiO₂ 표면에 CoTiO₃와 같은 Co_nTiO_{n+2} 화합물이 형성될 수 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 CoO_x와 TiO₂간의 반응에 의하여 Co₃O₄ 입자 표면에 완전히 overlayer됨으로써 CO 산화반응에 대한 활성이 매우 낮게 나타나는 현상을 잘 설명할 수 있을 것으로 생각된다.

TiO₂ 표면에 존재하는 CoO_x의 surface chemical states를 규명하기 위하여, 450 및 570°C에서 소성된 5 wt% CoO_x/TiO₂ 촉매와 합성된 Co_nTiO_{n+2} 화합물들에 대한 XPS 측정·분석 연구를 수행하였다. 합성된 Co_nTiO_{n+2} 화합물들 중에 CoTiO₃에 대한 XPS spectra에서 O 1s에 해당하는 BE를 Fig. 5a에 나타내었다. 530.1 eV에서의 피크 외에 532.2 eV에서 shoulder가 존재하는 것을 알 수 있다. Co₂TiO₄에 대한 O 1s 피크도 CoTiO₃의 경우와 매우 유사하였다(Fig. 5b). 5

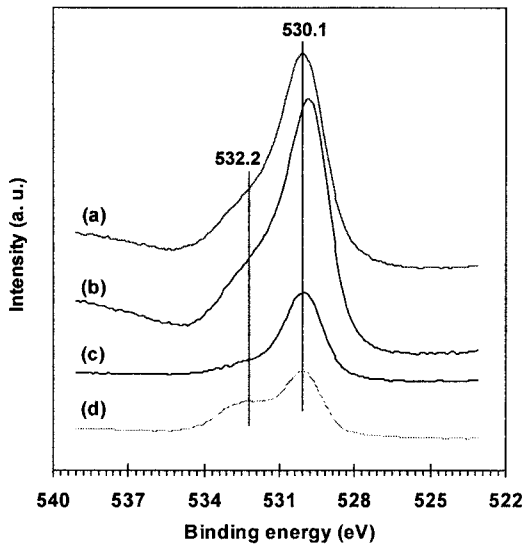


Fig. 5. O 1s XPS spectra for: (a) CoTiO₃; (b) Co₂TiO₄; (c) and (d) samples of 5 wt% CoO_x/TiO₂ after the respective calcinations at 450 and 570°C.

wt% CoO_x/TiO₂ 촉매가 450°C에서 소성되었을 경우에, Co_nTiO_{n+2} 화합물들에서 나타나는 530.1 eV에서의 BE 피크만이 관찰되었다(Fig. 5c). 반면에, 이 촉매를 570°C에서 소성한 경우에는, 이 530.1 eV에서의 피크 외에 532.2 eV 부근에서 bump가 확연하게 나타나고 있음을 알 수 있다(Fig. 5d). 분석된 시료들에 대한 O 1s XPS BE 값들과 532.2 eV에서의 bump 존재유무를 Table 2에 나타내었다.

선행연구²⁶⁾에서 다루어졌듯이 CoTiO₃에 대한 Co 2p XPS spectra에서 Co 2p_{3/2}에 대한 주피크(main peak)의 BE는 781.3 eV였고, Co 2p_{1/2}에 대한 주피크의 BE는 797.2 eV였다. Co₂TiO₄의 경우에는 Co 2p_{3/2}에 대한 주피크는 781.1 eV의 BE에서 나타났고, Co 2p_{1/2}에 대한 주피크는 796.9 eV의 BE를 갖는다. 따라서, Co_nTiO_{n+2} 화합물의 주피크에 대한 Co 2p_{3/2}

BE들은 781.2±1 eV이고, 이는 Brik 등²⁹⁾에 의해 보고된 CoTiO₃ 및 Co₂TiO₄에 대한 Co 2p_{3/2} 주피크의 BE 값들과도 거의 같았을 뿐만 아니라, 570°C에서 소성된 5 wt% CoO_x/TiO₂ 촉매의 Co 2p_{3/2}에 대한 주피크 BE와도 같았다. 따라서, 본 연구에서 수행되어진 O 1s XPS 결과와 선행연구²⁶⁾ 결과를 종합하여 볼 때, 570°C에서 소성된 5 wt% CoO_x/TiO₂ 촉매 표면에 532.2 eV에서의 shoulder 피크를 주는 새로운 화합물이 생성되었다는 것을 알 수 있고, 이 화합물은 CoTiO₃, Co₂TiO₄와 같은 Co_nTiO_{n+2}에 해당할 것이다. 특히, Raman 연구결과에서도 확인되었듯이, 이들 두 화합물 중에 CoTiO₃가 주로 생성되었을 것으로 판단되고 이러한 화합물은 CO 산화반응에 있어서 어떤 역할도 하지 못할 것으로 예상되어진다.

570°C에서 소성된 5 wt% CoO_x/TiO₂ 촉매의 bulk 구조는 CO 산화반응에 매우 높은 활성을 보이는 것으로 잘 알려진 Co₃O₄로 이루어져 있음에도 불구하고 100°C의 반응온도에서 7% 내외의 CO 산화율이 얻어졌는데, 이의 원인으로 Fig. 1에 주어진 바와 같은 Type B Co₃O₄ 입자가 형성되기 때문으로 선행연구에서 제안되었다²⁶⁾. 이러한 제안 모델에 대한 합리적인 뒷받침은 합성된 Co_nTiO_{n+2} 화합물 및 소성온도(450, 570°C)를 달리한 5 wt% CoO_x/TiO₂ 촉매에 대한 Raman spectra 측정과 O 1s XPS spectra에서 얻어질 수 있었다.

TiO₂ 표면에 존재하는 CoO_x 나노입자 모델에 관한 선행연구²⁶⁾로부터의 제안을 확인하기 위하여 본 연구에서는 합성된 Co_nTiO_{n+2} 화합물이 갖는 CO 산화 활성을 조사하였다(Fig. 6). CoTiO₃의 경우에 반응개시와 함께 약 7%의 CO 전환율이 얻어졌지만 매우 빠르게 활성이 사라지는 것을 알 수 있다. 반면에, Co₂TiO₄를 촉매로 사용할 경우에는 60% 정도의 초기활성이 관찰된 후에 반응시간 경과와 함께 빠

Table 2. Binding energies for O 1s in the synthetic Co_nTiO_{n+2} compounds

Catalyst	Binding energy (eV)	A bump ^a is:
CoTiO ₃	530.1	present
Co ₂ TiO ₄	529.9	present
5 wt% CoO _x /TiO ₂ calcined at 450°C	530.0	absent
5 wt% CoO _x /TiO ₂ calcined at 570°C	530.1	present

^a At binding energies near 532.2 eV.

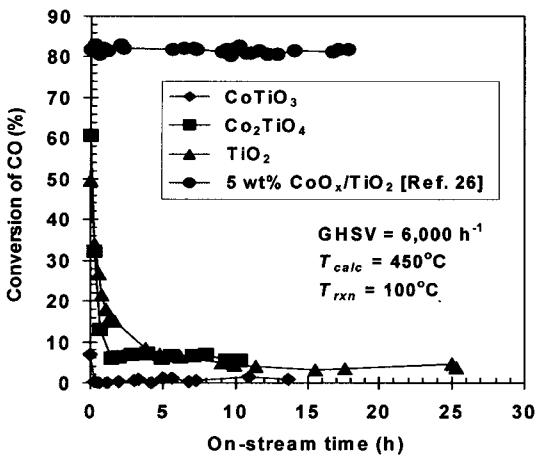


Fig. 6. Activity profiles of the synthetic $\text{Co}_n\text{TiO}_{n+2}$ compounds for CO oxidation at 100°C . The earlier activity maintenance with a 5 wt% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ catalyst calcined at 450°C in Ref. 26 was included to allow a readily comparison.

르게 감소하여 6% 정도의 활성을 유지하였다. TiO_2 의 경우에는 Co_2TiO_4 와 유사한 CO 산화활성과 시간에 따른 활성변화 경향을 보여주었다. Co_2TiO_4 촉매상에서 짧은 시간 동안 의미있는 CO 전환율이 관찰되었다 할지라도, 450°C 에 소성한 5 wt% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매상에서 18시간 동안 82% 정도의 활성이 얻어졌으므로 그러한 활성 유지 정도는 상대적으로 무시할 만한 수준으로 볼 수 있고, 더구나 CoTiO_3 에서는 촉매로서의 활성유지를 찾아 볼 수 없었다.

SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 와 같은 범용 담지체에 담지된 Co-based 촉매들은 Fischer-Tropsch 합성반응에 널리 사용되고 있고, 이 촉매들을 상대적으로 고온(500°C 이상)에서 소성한다면 이 반응에 활성을 갖는 Co^0 를 얻기 위해 고온의 환원온도가 요구된다³⁰⁾. 이는 고온의 소성과정에서 담지체 표면에 Co_3O_4 와 CoO 의 생성 외에도 금속-담지체(metal-support) 표면에서 강한 금속-담지체 상호작용(strong metal-support interaction, SMSI) 때문에 Co_2SiO_4 , CoAl_2O_4 , CoAlO_4 , CoTiO_3 등과 같은 화합물이 형성되기 때문이다. 이러한 Co-담지체 화합물들은 상기의 반응에 대해 거의 활성이 없을 뿐만 아니라 500°C 이상에서만 환원시킬 수 있을 정도로 매우 안정적이다. 따라서, 570°C 에서 소성한 $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매상에서 CO 산화

활성이 거의 관찰되지 않는 것은 TiO_2 표면에 CoTiO_3 나 Co_2TiO_4 와 같은 화합물들이 생성되었기 때문으로 생각되고, 이러한 유추와 본 연구에서 얻어진 결과들은 TiO_2 표면에 존재하는 Co_3O_4 모델입자들에 대한 선행연구에서의 제안을 잘 뒷받침한다고 볼 수 있다.

4. 결 론

우수한 저온 CO 산화반응 활성을 나타내는 $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매상에 생성될 수 있는 CoO_x 나노입자들에 관한 선행연구의 제안을 검증하기 위한 연구에서 SEM에 의해 확인된 CoTiO_3 와 Co_2TiO_4 의 구조는 선행연구에서 수행된 XRD 결과와 잘 일치하였고, 570°C 에서 소성한 촉매표면에 지배적으로 CoTiO_3 이 생성되는 것을 Raman 및 XPS 결과로부터 확인할 수 있었다. 이들이 100°C 의 반응온도에서 CO 산화반응에 대해 갖는 활성은 5 wt% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매의 그것과 비교해 볼 때 의미있는 정도는 아니었다. 이러한 결과들은 선행연구에서 제안된 TiO_2 표면에 생성되는 CoO_x 나노입자 모델과도 잘 일치하였다.

감사의 글

2007년 한국학술진흥재단 기초연구지원사업에서 지원된 재원으로 본 연구의 일부가 수행되었고, 이에 감사드립니다(KRF-2007-314-D00039).

참 고 문 헌

- 1) Epping K., Aceves S., Bechtold R., Dec J., 2002, The potential of HCCI combustion for high efficiency and low emission, SAE paper 2002-01-1923.
- 2) Kim M. H., Nam I. S., 2005, New opportunity for HC-SCR technology to control NO_x emissions from advanced internal combustion engines, in "A Specialist Periodical Report", Catalysis (Vol. 18) - A Review of Recent Literature, Spivey J. J., Senior Reporter, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 116pp.
- 3) Gulari E., Guldur C., Srivannavit S., Osuwan S., 1999, Co oxidation by silver cobalt composite oxide, Appl. Catal. A, 182, 147-163.

- 4) Jansson J., Palmqvist A. E. C., Fridell E., Skoglundh M., Osterlund L., Thormahlen P., Langer V., 2002, On the catalytic activity of Co₃O₄ in low-temperature CO oxidation, *J. Catal.*, 211, 387-397.
- 5) Gong H., Hu J. Q., Wang J. H., Ong C. H., Zhu F. R., 2006, Nano-crystalline Cu-doped ZnO thin film gas sensor for CO, *Sens. Actuators B*, 115, 247-251.
- 6) Taylor S. H., Hutchings G. J., Mirzaei A. A., 1999, Copper zinc oxide catalysts for ambient temperature carbon monoxide oxidation, *Chem. Commun.*, 1373-1374.
- 7) Whittle D. M., Mirzaei A. A., Hargreaves J. S. J., Joyner R. W., Kiely C. J., Taylor S. H., Hutchings G. J., 2002, Co-precipitated copper zinc oxide catalysts for ambient temperature carbon monoxide oxidation: Effect of precipitate ageing on catalyst activity, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4, 5915-5920.
- 8) Cameron D., Holliday R., Thompson D., 2003, Gold's future role in fuel cell systems, *J. Power Sources*, 118, 298-303.
- 9) Kuo C. N., Chen H. F., Lin J. N., Wan B. Z., 2007, Nano-gold supported on TiO₂ coated glass-fiber for removing toxic CO gas from air, *Catal. Today*, 122, 270-276.
- 10) 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.
- 11) Schumacher B., Denkwitz Y., Plzak V., Kinne M., Behm R. J., 2004, Kinetics, mechanism, and the influence of H₂ on the CO oxidation reaction on a Au/TiO₂ catalyst, *J. Catal.*, 224, 449-462.
- 12) Ghenciu A. F., 2002, Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems, *Cur. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 6, 389-399.
- 13) Minemura Y., Kuriyama M., Ito S. I., Tomishige K., Kunimori K., 2006, Additive effect of alkali metal ions on preferential CO oxidation over Pt/Al₂O₃, *Catal. Commun.*, 7, 623-626.
- 14) Manasilp A., Gulari E., 2002, Selective CO oxidation over Pt/alumina catalysts for fuel cell applications, *Appl. Catal. B*, 37, 17-25.
- 15) Avgouropoulos G., Ioannides T., Papadopoulou Ch., Batista J., Hocevar S., Matralis H. K., 2002, A comparative study of Pt/γ-Al₂O₃, Au/α-Fe₂O₃ and CuO-CeO₂ catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen, *Catal. Today*, 75, 157-167.
- 16) Haruta M., Yamada N., Kobayashi T., Iijima S., 1989, Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide, *J. Catal.*, 115, 301-309.
- 17) Grisel R. J. H., Nieuwenhuys B. E., 2001, Selective oxidation of CO over supported Au catalysts, *J. Catal.*, 199, 48-59.
- 18) Moreau F., Bond G. C., Taylor A. O., 2004, The influence of metal loading and pH during preparation on the CO oxidation activity of Au/TiO₂ catalysts, *Chem. Commun.*, 1642-1643.
- 19) Marban G., Fuertes A. B., 2005, Highly active and selective CuO_x/CeO₂ catalyst prepared by a single-step citrate method for preferential oxidation of carbon monoxide, *Appl. Catal. B*, 57, 43-53.
- 20) Martinez-Arias A., Hungria A. B., Munuera G., Gamarra D., 2006, Preferential oxidation of CO in rich H₂ over CuO/CeO₂: Details of selectivity and deactivation under the reactant stream, *Appl. Catal. B*, 65, 207-216.
- 21) Pillai U. R., Deevi S., 2006, Room temperature oxidation of carbon monoxide over copper oxide catalyst, *Appl. Catal. B*, 64, 146-151.
- 22) Yu Yao Y. F., 1974, The oxidation of hydrocarbons and CO over metal oxides: III. Co₃O₄, *J. Catal.*, 33, 108-122.
- 23) Grillo F., Natile M. M., Glisenti A., 2004, Low temperature oxidation of carbon monoxide: The influence of water and oxygen on the reactivity of a Co₃O₄ powder surface, *Appl. Catal. B*, 48, 267-274.
- 24) Thormahlen P., Skoglundh M., Fridell E., Andersson B., 1999, Low-temperature CO oxidation over platinum and cobalt oxide catalysts, *J. Catal.*, 188, 300-310.
- 25) Cunningham D. A. H., Kobayashi T., Kamijo N., Haruta M., 1994, Influence of dry operating conditions: Observation of oscillations and low temperature CO oxidation over Co₃O₄ and Au/Co₃O₄ catalysts, *Catal. Lett.*, 25, 257-264.
- 26) 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.
- 27) Ciambelli P., Lisi L., Russo G., Volta J. C., 1995, Physico-chemical study of selective catalytic reduction vanadia-titania catalysts prepared by the equilibrium adsorption method, *Appl. Catal. B*, 7, 1-18.
- 28) Lin Y., Zhang X., 2008, Preparation of highly dispersed CeO₂/TiO₂ core-shell nanoparticles, *Mat. Lett.*, 62, 3764-3766.
- 29) 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.
- 30) Oukaci R., Singleton A. H., Goodwin J. G. Jr., 1999, Comparison of patented Co F-T catalysts using fixed-bed and slurry bubble column reactors, *Appl. Catal. A*, 186, 129-144.