

귀금속계 촉매를 이용한 HCHO 상온 산화 반응특성 연구

김거종 · 서필원* · 강연석 · 홍성창**,†

경기대학교 일반대학원 환경에너지공학과, *(주)세라콤 기술연구소, **경기대학교 환경에너지공학과
(2014년 3월 25일 접수, 2014년 4월 10일 심사, 2014년 4월 25일 채택)

A Study on the Reaction Characteristics of the HCHO Oxidation Using Nobel Metal Catalysts at Room Temperature

Geo Jong Kim, Phil Won Seo*, Youn Suk Kang, and Sung Chang Hong**,†

Department of Environmental Energy Systems Engineering, Graduate school of Kyonggi University, Gyeonggi-do 442-760, Korea

*Department of Research & Development, Ceracomb Co., Ltd, Chungnam 336-120,

**Department of Environmental Energy Systems Engineering, Kyonggi University, Gyeonggi-do, 442-760, Korea

(Received March 25, 2014; Revised April 10, 2014; Accepted April 25, 2014)

본 연구에서는, HCHO를 상온에서 제거하기 위한 귀금속계열의 촉매 연구를 수행하였다. 제조된 촉매들은 XRD, FT-IR, CO-chemisorption을 이용하여 특성분석을 수행하였다. 그 결과, Pt와 Pd를 활성금속으로 하여 제조한 환원촉매가 상온조건에서 우수한 HCHO 산화 능력을 보였으며, 지지체의 경우 환원성지지체로 잘 알려진 TiO₂를 이용하여 촉매를 제조하였을 때 높은 반응활성을 나타냈다. 또한, 환원시간이 길어짐에 따라 활성금속의 응집현상으로 인해 반응활성의 저하를 나타내었으며 환원촉매의 경우 상온조건에서 HCHO 흡착 및 탈착 특성이 우수함을 확인하였다.

In this study, we investigated the noble metal catalysts for HCHO removal at room temperature. These catalysts were characterized by XRD, FT-IR, CO-chemisorption. As a result, Pt and Pd based catalysts prepared by the reduction treatment showed the superior HCHO oxidation ability at room temperature. When the catalysts were prepared using TiO₂ support, which is well known as the reducing support, showed the superior activity. Also, the activity decreased by the agglomeration of active metal with increasing the reduction time. In case of reduction catalysts, it has been confirmed that the desorption and adsorption ability properties of HCHO is excellent at room temperature.

Keywords: HCHO, TiO₂, Catalyst, Pt, Noble metal

1. 서 론

1980년 이후 자동차 보급의 증가와 산업발달에 따른 다양한 유해물질이 실내로 유입되고 새로운 건축자재에서 유해물질이 발생함에 따라 실내공기질이 악화되어 인간의 건강을 위협하는 또 다른 문제로 부각되고 있다. 또한, 에너지 비용의 상승으로 인해 에너지 절약을 위한 건물 환기량이 최소화되면서 잔류하는 유해물질의 농도가 증가하여 실내공기질의 오염은 더욱 악화되고 있는 실정이다.

이러한 실내공기질을 악화시키는 대표적 물질인 포름알데히드(HCHO; Formaldehyde)의 경우 기관지에 악영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 미국의 경우 매년 3%가 HCHO로 인해 천식에 걸리고 1년

에 7,000명 이상이 사망하는 것으로 알려져 있으며 천식으로 인한 직·간접적 비용 및 무형 비용을 포함하여 4조 1100억원의 막대한 비용이 소모되는 것으로 보고되고 있다[1].

또한 HCHO의 경우 기관지 이외에도 피부질환, 정서불안, 기억력 상실 등을 야기하기 때문에 이러한 HCHO를 실내에서 제거할 수 있는 기술이 필요한 실정이다[2,3].

현재, 포름알데히드를 제어하는 방법은 크게 세 가지로 구분할 수 있다. 첫째, 오염원 제어 방법으로 HCHO를 배출하는 오염원 자체를 근본적으로 제거하거나 교체하는 방법이다. 하지만, 많은 비용과 시간이 소모되는 단점을 가지고 있어 실제 적용에 어려움이 있다. 둘째, ventilation control으로 자연환기, 기계환기 등을 통한 건물 전체의 환기량 및 환기 횟수를 증가시켜 외부로 유출시키는 방법이다. 이 방법의 경우 약간의 농도를 감소시킬 수 있지만 주기적이고 계획적인 환기와 환기 시스템의 세밀한 설계가 되지 않는 이상 에너지 소비량의 증가 측면에서 효율적이지 못한 방법이다. 마지막으로, removal control의 경우 filtering, 흡착제, 선대식물의 이용, 촉매를 이용한 산화 방법 등으로 방출된 오염물질 자체를 제거하는 방법이다. 이 중 filtering의 경우 주

† Corresponding Author: Kyonggi University, Department of Environmental Energy Systems Engineering, 94 San, Iui-dong, Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do, 442-760, Korea
Tel: +82-31-249-9733 e-mail: schong@kyonggi.ac.kr

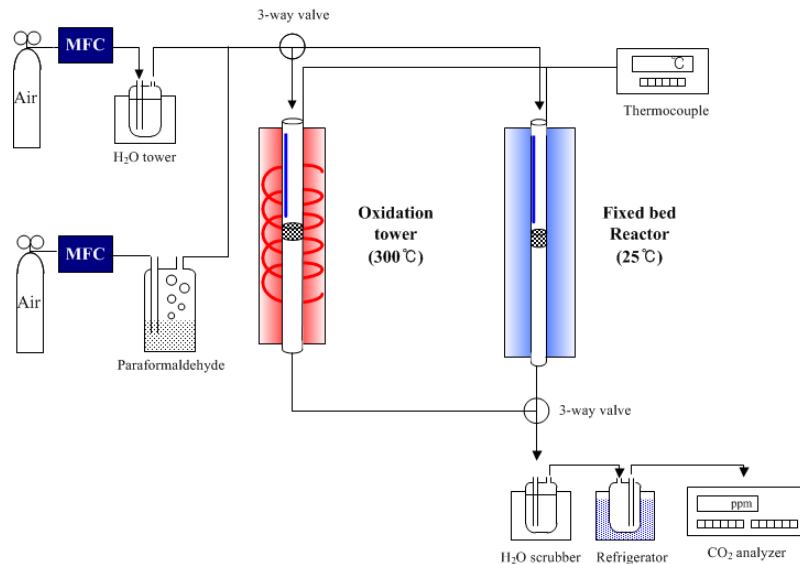


Figure 1. Schematic diagrams a fixed bed HCHO oxidation reaction system.

기적인 filter의 교체가 필요한 단점을 가지고 있으며, 식물을 이용하는 방법은 관리가 까다롭고 그 종류가 한정되어 있어 촉매를 이용한 촉매 산화법이 최근 각광받고 있다.

상온에서 촉매를 이용하여 HCHO를 산화하는 방법으로는 크게 UV를 이용하는 광촉매 산화법과 촉매 산화법으로 구분할 수 있다. 이 중 광촉매 산화법의 경우 별도의 광원이 필요하며, HCHO 산화시 CO₂ 이외에도 부수적인 물질이 생성되어 2차 처리의 문제점이 발생하는 단점을 가지고 있다[4,5].

C. Zhang 등[6,7]은 다양한 활성금속을 이용하여 상온에서 HCHO를 산화하는 연구를 수행하였으며 반응 mechanism 또한 제시하였다. 하지만 상온조건에서 HCHO를 산화시키기 위한 조건인 환원공정에 대한 언급은 되어있지 않으며 환원조건을 통해 효율증진의 원인에 대해서는 보고되어 있지 않다.

또한, Kim 등[8]은 환원온도에 따라 HCHO 산화 능력이 증가된다고 보고하였으며 XPS 및 XRD를 통해 산화능력의 증진 원인을 보고하고 있다. 하지만 환원공정에 의해 변화되는 촉매의 흡착 및 탈착특성에 대해서는 보고되어 있지 않으며 환원시간에 대한 연구는 진행되어 있지 않다.

이에 본 연구에서는 촉매의 활성에 중요한 인자로 작용하는 환원공정에 따라 변화하는 촉매의 특성을 조사하고 이러한 촉매의 특성변화가 촉매의 흡착 및 탈착특성에 미치는 영향을 조사하여 HCHO 상온 산화능력이 우수한 귀금속계 촉매 연구를 수행하였다.

2. 실험

2.1. 촉매 제조 방법

본 연구에서는 사용된 촉매는 귀금속(Pt, Pd, Ag, Au)을 활성금속으로 사용하고, 지지체로는 다양한 금속산화물(TiO₂, SiO₂, ZrO₂, Al₂O₃)을 사용하여 제조하였다. 또한, 본 연구에서 사용된 촉매의 활성금속은 지지체에 대한 무게비로 제조하였으며, 활성금속의 함량을 1 wt%로 고정하여 제조하였다. 촉매를 제조하는 방법으로는 대표적인 촉매제조 방법인 함침법(wet impregnation method)을 이용하였다.

먼저 지지체로 사용되는 다양한 금속산화물에 대하여 활성금속의 담지량을 무게비(1 wt%)로 결정한 후 계산한다. 계산된 활성금속의 양

은 전구체를 제외한 순수 활성금속의 양만큼을 계산한 후 증류수에 녹인다. 이때 사용된 활성금속의 전구체로는 platinum chloride (PtCl₄: Aldrich Chemical Co.), palladium chloride (PdCl₂: Aldrich Chemical Co.), gold chloride (AuCl₃: Aldrich Chemical Co.), silver chloride (AgCl: Aldrich Chemical Co.)을 사용하였다. 활성금속의 전구체가 증류수에 완전히 용해되면 정량된 지지체를 천천히 활성금속 수용액에 혼합한다. 슬러리 상태의 혼합용액을 1 h 이상 교반한 후 rotary vacuum evaporator (Eyela CO. N-N series)를 이용하여 70 °C에서 65 mmHg의 진공에 의하여 수분을 증발시킨다. 수분을 증발시킨 후 시료의 잔여 수분 건조를 위하여 103 °C dry oven에서 24 h 건조시킨다. 또한, 활성금속의 전구체에 존재하는 chloride의 제거를 위해 30 vol % H₂/N₂ 분위기에서 10 °C/min의 승온속도로 300 °C까지 상승시킨 후 3 h 동안 환원시킨다. 이후 소성촉매의 경우 air 분위기에서 400 °C까지 10 °C/min의 승온속도로 상승시킨 후 4 h 유지하여 제조하였다. 환원촉매의 경우 소성 후 30 vol% H₂/N₂ 분위기에서 600 °C까지 10 °C/min의 승온속도로 상승시킨 후 1 h 동안 환원시켜 제조하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

본 연구의 HCHO 상온 산화 반응 실험에 사용된 고정층 반응기는 Figure 1에 나타내었다. 공급되는 HCHO와 수분의 경우 이중 jacket 형태의 bubbler에 paraformaldehyde와 물을 각각 충전하고 외각에 circulator를 이용하여 일정 온도(40 °C)의 물을 순환시킴에 따라, air 가스가 bubbler를 통과하여 반응기에 HCHO와 수분을 공급하는 양이 일정하게 하였다.

반응기에 주입되는 HCHO의 농도는 300 °C로 유지되는 산화탑에 백금 촉매를 이용하여 산화되어 생성되는 CO₂ 농도를 측정함으로써 확인하였다. 1 mole의 HCHO는 식 2-1와 같이 산화되어 CO₂ 1 mole을 생성한다. 산화탑은 HCHO를 CO₂로 완전 산화하기 위한 장치이며, 완전산화 여부를 확인하기 위하여 산화탑 후단에서 검지관(91, Gas Tec. Co.)을 사용하였다.



Table 1. Experimental Conditions on Reaction System

Temperature (°C)	25	
Inlet gas conc. (Air balance)	HCHO (ppm)	25
	R.H. (%)	55
Space velocity (hr ⁻¹)	60,000	
Total flow (cc/min)	500	

또한, 가스 공급관은 전체에 걸쳐 스테인레스 관으로 하였으며, 반응관에 HCHO의 흡착과 수분의 응축을 방지하기 위하여 heating band를 감아 80 °C로 일정하게 유지하였다.

마지막으로 반응기는 연속 흐름형 고정층 반응장치로서, 내경 8 mm, 높이 600 mm인 석영관으로 제작하였으며 촉매층을 고정하기 위해 quartz wool을 사용하였다. 또한, 반응기의 온도는 항상 일정하게 25 °C로 유지하기 위하여 외부에 특수제작된 항온수조를 이용하여 circulator로 25 °C의 물을 순환시킴으로써 온도를 일정하게 유지하였으며, 온도 측정은 K-type의 열전대를 사용하였다.

반응의 생성물인 CO₂의 농도는 비분산 적외선 가스분석기(ZKJ-2, Fuji Electric Co.)를 사용하였으며, 모든 가스는 분석기로 유입되기 전에 수분은 chiller 내의 수분 trap에서 제거시킨 후 유입하였으며 미반응되는 포름알데히드의 경우 검지관(91, Gas Tec. Co)을 사용하였다.

HCHO 상온 산화 반응실험은 먼저 촉매를 반응기에 충전하고 반응기 온도를 25 °C로 유지시키며 증기화된 HCHO를 carrier가스와 함께 주입한다. 가스를 반응기내로 투입한 후 생성물의 농도가 일정해질 때까지 반응실험을 지속시켜 이때의 농도를 기록한다.

각 촉매의 반응활성은 HCHO의 전환율로 나타내었으며 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{Conversion(\%)} = \frac{C_{\text{반응후Outlet}} \text{CO}_2}{C_{\text{반응전Inlet}} \text{HCHO}} \times 100 \quad (2-2)$$

또한, 본 연구에서 실시한 HCHO 상온 산화 반응 실험에 관한 운전 변수를 Table 1에 나타내었다.

2.3. 촉매 특성분석

2.3.1. X-ray diffraction (XRD)

TiO₂ 담체 및 Pt/TiO₂ 촉매의 결정구조를 관찰하기 위하여 XRD 분석을 수행하였으며, XRD pattern은 Rigaky Co.의 D/Max-III(3kW) diffractometer에 의하여 분석되었다. Radiation source로는 Cu Ka ($\lambda = 0.1506\text{nm}$)가 사용되었으며, $2\theta = 10\sim 90^\circ$ 의 범위에서 4°/min의 주사속도에 의하여 측정되었다.

2.3.2. Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR)

FT-IR 분석은 JASCO사의 FT-IR 660 Plus를 통하여 수행되었으며, solid의 reflectance 분석을 위해 Diffuse reflectance (DR) 400 accessory를 사용하였다. DR 측정을 위해 KBR window, CaF₂를 사용하였으며, Mercury cadmium telluride (MCT) detector를 사용하여 spectra를 수집하였다. 분석에 사용된 모든 촉매는 온도 controller가 설치된 in-situ chamber의 sample pan안에 막대를 이용하여 평평하게 준비하였다. 촉매의 spectra를 수집하기 위하여 미리 sample의 single-beam spectrum을 background로 측정하였으며, 모든 분석은 auto scan 및 4cm⁻¹의

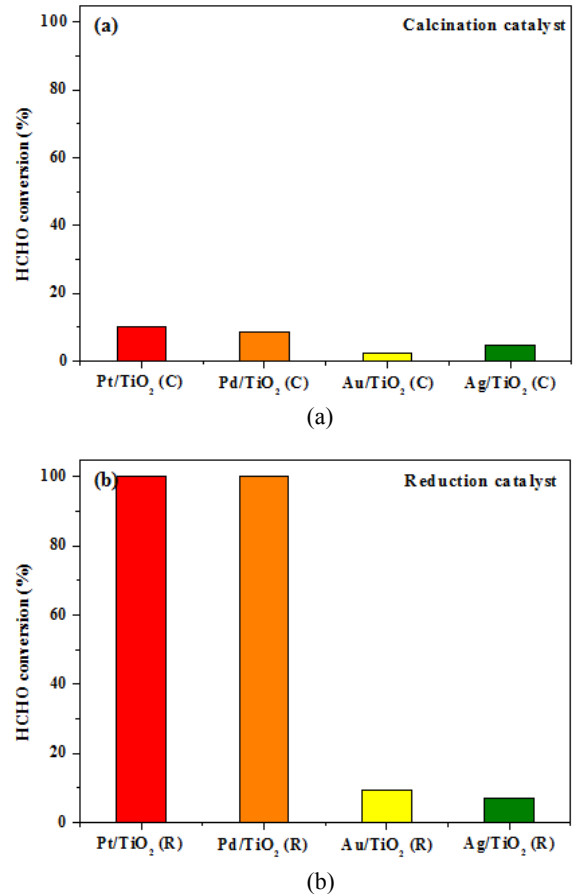


Figure 2. Effect of various noble metals on HCHO conversion over (a) 1%Me/TiO₂(C) (b) 1%Me/TiO₂(R) catalysts.

resolution에서 수행되었다.

2.3.3. CO-chemisorption

Pt/TiO₂ 촉매의 Pt dispersion 및 active particle diameter를 분석하기 위하여 분석기는 2920 Autochem (Micromeritics)을 사용하였다. 분말 형태의 촉매를 30 mg U형의 반응기에 충전한 후 10 vol% H₂/Ar를 50 cc/min의 주입속도로 주입하며 30 °C에서 300 °C까지 10 °C/min의 승온속도로 승온시킨 후 300 °C에서 90 min 유지하며 수분을 포함한 불순물을 제거하였다. 이후 He를 주입하며 300 °C에서 30 min 표면에 흡착된 수소를 제거하였다. 다음으로는 촉매의 온도를 40 °C로 하온한 후 10 vol% CO/He를 주입속도 50 cc/min으로 pulse 주입하며 촉매에 흡착된 CO의 양을 역으로 계산하여 Pt의 분산도를 측정하였다. 이때 Pt는 CO와 1 : 1 흡착을 기본으로 가정하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 활성금속의 따른 HCHO 상온산화반응 특성

산화촉매의 경우 다양한 귀금속 촉매들이 우수한 산화능력을 가지는 것으로 기존연구들에 의해 보고되고 있다[9,10]. 특히, Zhang 등[6]의 연구 결과를 살펴보면 저온영역(40 °C~120 °C)에서는 Pd, Au, Ag 모두 HCHO 산화 반응을 나타내었으며 특히, Pt를 활성금속으로 하는 촉매의 경우 상온조건에서도 HCHO 산화 반응을 나타낸다고 보고하였

Table 2. Physicochemical Characteristics of Pt/TiO₂(C) and Pt/TiO₂(R) Catalysts

Catalysts	Metal dispersion (%)	Active particle diameter (nm)
Pt/TiO ₂ (C)	19.01	5.96
Pt/TiO ₂ (R)	39.45	2.87

다. 또한, Kim 등[8]의 경우 촉매제조에 환원공정이 추가될 때 우수한 HCHO 상온 산화 반응을 보인다고 보고하였고 Seo 등[11]의 연구결과에서도 촉매를 환원할 경우 상온조건에서 우수한 CO 산화 반응을 나타낸다고 보고하였다.

이에 따라 본 연구에서는 대표적 귀금속 물질인 Pt, Pd, Au, Ag를 각각 TiO₂에 담지하고 각각 소성촉매와 환원촉매를 제조하여 HCHO 상온 산화 반응 실험을 수행하여 그 결과를 Figure 2에 나타내었다.

Figure 2(a)의 귀금속을 이용한 소성촉매의 HCHO 상온 산화 반응 실험결과 Pt를 활성금속으로 제조한 촉매가 10%의 전환율로 가장 우수하였으며 Pd, Au, Ag 순으로 HCHO 상온 산화 반응능력을 나타냈지만 4가지 촉매 모두 10% 이하로 매우 낮은 산화능력을 확인 할 수 있었다. 반면, Figure 2(b)의 환원공정이 추가된 촉매들은 Pt와 Pd를 활성금속으로 제조하였을 때 주입되는 HCHO를 모두 산화시킬 수 있는 우수한 상온 산화반응활성을 나타냈다.

이러한 산화능력의 증진의 원인에 대하여 기존의 연구결과를 살펴 보면 Kim 등[10]의 경우 환원공정이 추가됨에 따라 촉매의 활성금속인 Pt의 표면 산화형태가 metallic Pt 형태로 존재하게 됨에 따라, PtO 또는 PtO₂의 형태보다 우수한 HCHO 상온 산화 반응특성을 나타낸다고 보고하였다. 본 연구에서도 기존의 연구결과와 같이 모든 활성금속에서 소성촉매보다는 환원촉매가 우수한 HCHO 상온 산화 반응능력을 가지고 있었으며 이는 활성금속이 metallic 형태로 존재하여 나타난 결과로 판단된다. 또한 Table 2에 나타난 소성촉매와 환원촉매의 물리적특성을 살펴보면 환원공정이 추가됨에 따라 촉매의 dispersion이 증진되고 active particle diameter가 감소함을 확인할 수 있었다.

기존의 연구를 살펴보면 귀금속계 촉매에 있어 활성금속의 dispersion 및 active particle diameter는 촉매의 활성에 영향을 주는 인자로 보고되고 있다. N. Kamiuchi 등[12]은 활성금속인 Pt의 dispersion이 우수할수록 우수한 CO 산화반응특성을 나타낸다고 보고하였다. 또한, A. Boubnov 등[13]은 전처리 조건을 조절하여 활성금속인 Pt의 active particle diameter의 크기를 조절하여 CO 산화반응특성을 조사한 결과 active particle diameter가 작게 형성된 촉매가 우수한 반응특성을 나타낸다고 보고하고 있다. 이에 따라 본 연구에서도 추가적인 환원공정으로 인해 활성금속의 높은 dispersion과 active particle diameter가 작게 형성됨에 따라 우수한 HCHO 상온 산화능력을 나타내는 것으로 판단된다.

3.2. 지지체에 따른 HCHO 상온산화반응 특성

촉매 반응에 있어 활성금속을 담지하는 지지체 또한 반응에 참여하거나 지지체에 특성에 따라 각기 다른 활성을 나타낸다. 일반적으로 귀금속 촉매의 경우 비표면적이 넓은 지지체를 사용할수록 활성금속의 dispersion이 증진되어 우수한 산화반응 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다[14]. 하지만, Kim 등[15]은 Pt/TiO₂ 촉매와 Pt/Al₂O₃ 촉매를 이용하여 reverse water - gas shift 반응실험을 수행하여 Pt/TiO₂ 촉매가 Pt/Al₂O₃ 촉매보다 낮은 dispersion을 가지고 있음에도 불구하고 활성은 더 우수하다고 보고하였다. 계속해서, Kim의 경우 TPR 및 FT-IR 분석을 통해 Pt/TiO₂ 촉매의 가장 큰 특징인 금속과 지지체의 상호작용

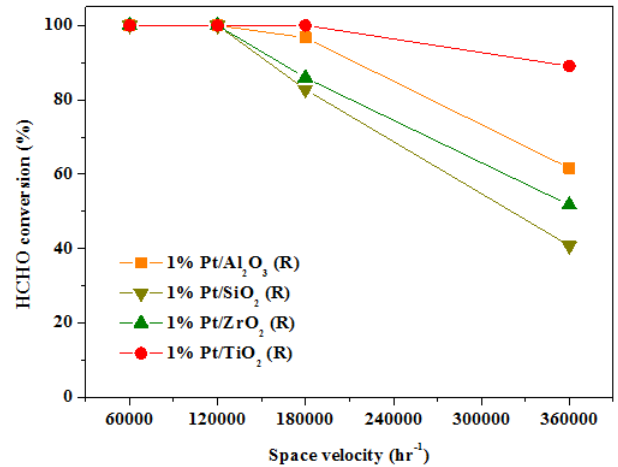


Figure 3. Effect of various supports on HCHO conversion over 1% Pt/MeO(R) catalysts.

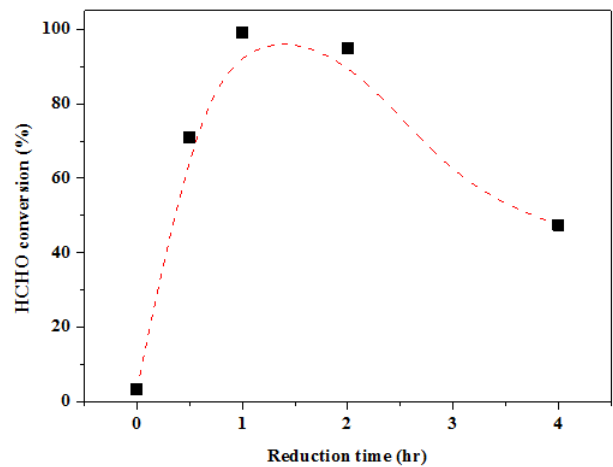


Figure 4. Effect of preparation reduction time on HCHO conversion 1% Pt/TiO₂(R) catalysts.

인 SMSI effect에 의한 간극점 생성을 확인하였으며 이러한 간극점이 촉매의 새로운 활성점으로 작용하여 우수한 활성을 나타낸다고 보고하였다. 일반적으로 SMSI effect의 경우 수소 분위기하에 500 °C 이상의 열처리시 형성된다고 알려져 있다[16]. 또한, Yoshika 등[17]은 다양한 산화물을 이용하여 HCHO 산화반응 실험을 수행하였으며 그 결과 산화물에 따라 각기 다른 효율을 나타냄을 확인하였다. 이에 따라 본 연구에서도 다양한 금속산화물(SiO₂, ZrO₂, TiO₂, Al₂O₃)을 지지체로 이용하여 Pt를 담지한 후 HCHO 상온산화 반응 실험을 공간속도별로 수행하여 지지체가 반응활성에 미치는 영향을 조사하였으며 그 결과를 Figure 3에 나타내었다.

그 결과 공간속도 60,000 hr⁻¹~120,000 hr⁻¹ 조건에서는 모든 촉매가 100%의 HCHO 산화 능력을 나타냈다. 하지만 120,000 hr⁻¹ 이상의 공간속도에서부터 지지체에 따라 각기 다른 HCHO 상온산화반응 특성을 나타내었으며 TiO₂ > Al₂O₃ > SiO₂ > ZrO₂ 순으로 우수한 활성능력을 보였다. 본 연구결과에서도 넓은 비표면적을 가지는 Pt/Al₂O₃(R) 촉매보다 대표적 환원성지지체인 TiO₂를 사용한 Pt/TiO₂(R) 촉매가 보다 우수한 HCHO 상온 산화 반응 특성을 나타냈다. 즉, 본 연구에서 사용한 촉매 역시 수소 분위기하에서 고온으로 열처리하여 제조하면서

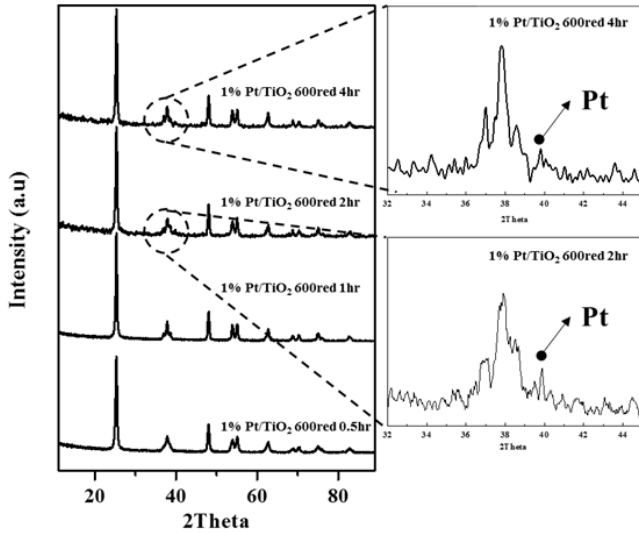


Figure 5. X-ray diffraction patterns of the 1% Pt/TiO₂(R) catalysts at different reduction time.

SMSI effect가 형성되어 Pt/TiO₂ 촉매가 가장 우수한 HCHO 상온 산화 반응을 나타낸 것이라 판단된다.

3.3. 환원시간에 따른 촉매의 특성 변화 및 상온산화 반응 특성

본 연구 결과들의 경우 환원공정에 따라 촉매의 HCHO 상온 산화 반응 활성이 우수해지는 것으로 나타났다. 이에 따라 Pt/TiO₂ 촉매의 SMSI effect가 형성될 수 있는 600 °C로 환원온도를 고정시켜놓고 0.5, 1, 2, 4 h로 환원시간을 조절하여 촉매를 제조하였으며 이를 이용하여 수행한 HCHO 상온 산화 반응활성을 Figure 4에 나타내었다.

그 결과, 환원시간에 따라 제조된 촉매의 경우 환원시간이 1 h 일 때 HCHO 상온 산화 반응활성이 가장 우수하였으며 1 h 이후 시간이 길어질수록 반응활성이 감소하는 결과를 나타냈다. 또한, 환원시간이 0.5 h인 촉매의 경우 환원시간이 1 h인 촉매의 HCHO 상온 산화 반응 활성보다 낮게 나타났으며 이러한 특성은 너무 짧은 환원시간으로 인해 활성금속인 Pt가 완전히 환원되지 못하여 metallic Pt의 비율이 낮아 발생한 결과로 판단되어진다.

Figure 5의 경우 환원시간에 따른 Pt/TiO₂ 촉매의 XRD 분석 결과를 나타내었다. 그 결과를 살펴보면 환원시간이 1 h이 되기까지는 결정상의 증가를 확인할 수 있지만 1 h 이후에는 전체적인 결정상의 증가는 보이지 않았다. 또한, XRD 분석결과 환원시간이 0.5, 1 h로 제조된 촉매들의 경우 Pt peak가 관찰되지 않았기 때문에 활성금속이 고분산되어 존재함을 알 수 있었으며 이러한 결과는 Table 2에서 나타난 환원시간 1 h로 제조한 환원촉매의 dispersion이 우수하였던 결과와 일치한다. 하지만, 환원시간이 2, 4 h인 촉매들의 경우 XRD 분석결과 활성금속인 Pt peak가 관찰되었다. 이러한 Pt 결정성의 성장은 장시간의 환원시간으로 인한 열충격 때문에 서로 근접해있는 Pt 간의 응집현상으로 인한 결과이다[8]. 따라서 Figure 4의 환원시간이 증가됨에 따라 활성이 감소하였던 원인은 활성금속의 응집현상으로 인해 촉매의 active particle diameter가 성장하게 되고 이로 인해 dispersion이 감소하여 HCHO 상온 산화능력이 저하된 것으로 판단된다.

3.4 환원공정에 따른 Pt/TiO₂ 촉매의 흡착특성

Pt/TiO₂ 촉매가 환원공정이 추가됨에 따라 변화되는 흡착특성을 조

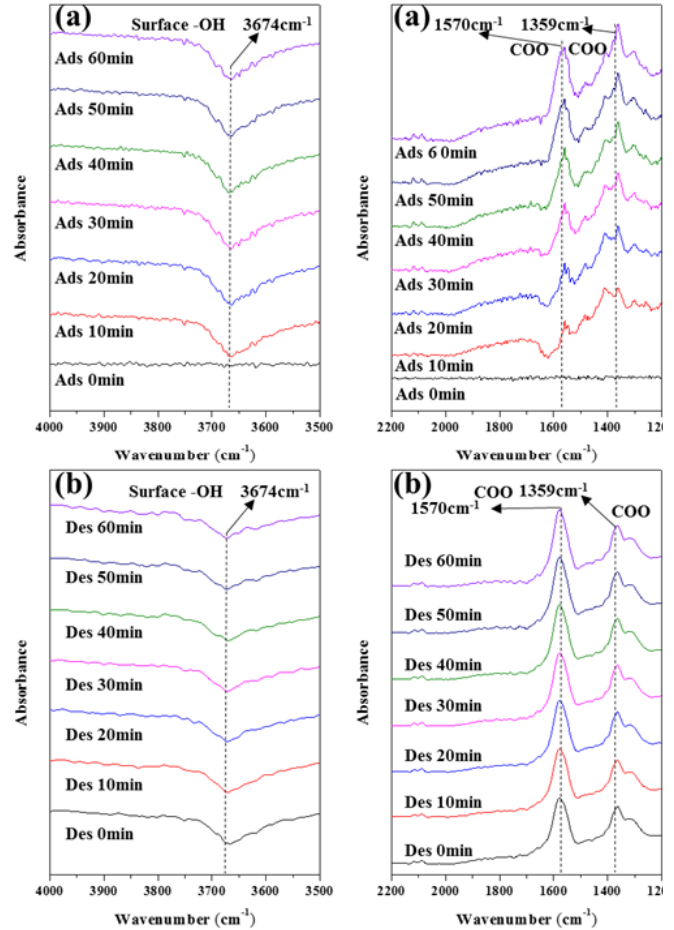


Figure 6. DRIFTS spectra of the Pt/TiO₂(C) catalyst as a function of time in a flow of (a) HCHO+N₂ and (b) after O₂ 200 ppm reaction at room temperature.

사하기 위하여 Pt/TiO₂(C) 촉매와 Pt/TiO₂(R) 촉매의 DRIFTS 분석을 수행하였다. DRIFTS 분석의 경우 먼저 촉매를 충전시킨 후 100 °C의 온도에서 N₂를 주입하며 촉매표면의 불순물을 제거한다. 전처리 후, 상온(25 °C)으로 온도를 하강시키고 20 ppm HCHO + N₂ 가스를 주입하며 1 h 동안 시간에 따른 촉매표면의 흡착특성을 조사하고 이후 200 ppm O₂ + N₂ 가스를 1 h 동안 주입하며 시간에 따라 변화하는 촉매표면을 관찰하였고 Pt/TiO₂(C) 촉매의 흡착특성을 Figure 6에 Pt/TiO₂(R) 촉매의 흡착특성을 Figure 7에 각각 나타내었다.

Figure 6 (a)에 나타난 Pt/TiO₂(C) 촉매의 DRIFT 분석결과를 살펴보면 3674 cm⁻¹에서 감소하는 peak가 발생하였고 1570 cm⁻¹와 1359 cm⁻¹에서는 증가하는 peak가 발생함을 확인할 수 있었다. 먼저 앞선 3674 cm⁻¹에서 발생하는 감소 peak의 경우 촉매표면의 hydroxyl group으로 인한 peak로 알려져 있다[18]. Zhu 등[19]은 FT-IR을 통해 HCHO가 흡착됨에 따라 3686 cm⁻¹에서 감소하는 peak가 발생하였다고 보고하였으며 이는 표면 -OH와 주입되는 HCHO 그리고 촉매의 lattice oxygen과 반응하면서 표면 -OH 감소에 따른 결과라고 보고하였다. 즉, 본 연구에서 관찰되는 3686 cm⁻¹의 감소 peak 또한 주입되는 HCHO와 반응하여 표면 -OH가 소모되는 것으로 판단된다. 다음으로 1570 cm⁻¹와 1359 cm⁻¹에서 발생하는 peak의 경우 HCHO 주입에 따라 촉매 표면에 흡착된 -COO peak로 HCHO가 formate 형태로 촉매 표면에 흡착되어

4. 결 론

귀금속계 촉매를 이용한 HCHO 상온산화 반응특성 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 다양한 귀금속 Pt, Pd, Au, Ag를 이용하여 상온조건에서 HCHO 산화 반응 실험을 수행하였다. 그 결과, Pt, Pd를 활성금속으로 하고 환원공정을 통해 활성금속이 metallic 형태로 존재하고 높은 dispersion과 작은 active particle diameter로 존재함에 따라 우수한 HCHO 상온 산화 반응활성을 나타냈다.
2. 지지체에 따른 HCHO 상온 산화 반응 특성을 살펴본 결과 $\text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2 > \text{ZrO}_2$ 순으로 우수한 활성능력을 보였다. 특히, 환원성 지지체인 TiO_2 를 이용하여 촉매를 제조하였을 때 가장 우수한 반응활성을 나타냈으며 이는 환원공정을 통한 지지체와 활성금속간의 상호작용으로 인한 결과로 판단된다.
3. 환원공정의 최적화를 위한 환원시간별 실험을 수행한 결과 환원 시간이 1 h 일 때 가장 우수한 반응활성을 나타냈다. 또한, 환원시간이 길어짐에 따라 Pt의 응집현상으로 인해 HCHO 상온 산화 반응활성이 감소함을 확인하였다.
4. HCHO 상온 산화 반응활성이 저조하였던 소성촉매는 상온조건에서 HCHO 탈착이 원활하게 일어나지 않은 반면 환원촉매의 경우 상온의 조건에서 HCHO의 흡착, 반응 및 탈착이 용이하여 우수한 HCHO 상온 산화 반응을 나타냄을 확인하였다.

감 사

본 연구는 중소기업청의 기술혁신개발사업의 일환으로 수행하였음. [S2047192, 실내오염물질(HCHO, CO)제거를 위한 상온용 산화촉매 및 모듈 개발]

References

1. World Health Organization (WHO) : Air quality guidelines-2nd edition. *WHO Regional Office for Europe* (2001).
2. S. D. Kim, D. W. Yun, S. I. Cha, and S. M. Kwon, The literature of indoor VOCs characterization and control methodology, *Ministry of environment* (2001).
3. Y. S. Kim, S. D. Kim, D. S. Kim, B. S. Son, S. A. Kwon, and S. C. Hong, Study on the Indoor Air Quality Management Plan, *Ministry of environment* (1999).
4. W. A. Jacoby, D. M. Blake, R. D. Noble, and C. A. Koval, Kinetics of the Oxidation of trichloroethylene in air via heterogeneous photocatalysis, *J. Catal.*, **157**, 87-96 (1995).
5. P. B. Amama, K. Itoh, and M. Murabayashi, Photocatalytic oxidation of trichloroethylene in humidified atmosphere, *J. Mol. Catal. A : Chem.*, **176**, 165-172 (2001).
6. C. Zhang and H. He, A comparative study of TiO_2 supported noble metal catalysts for the oxidation of formaldehyde at room temperature, *Catal. Today*, **126**, 345-350 (2007).
7. C. Zhang, H. He, and K. Tanaka, Catalytic performance and mechanism of a Pt/ TiO_2 catalyst for the oxidation of formaldehyde at room temperature, *Appl. Catal. B : Environ.*, **65**, 37-43 (2006).

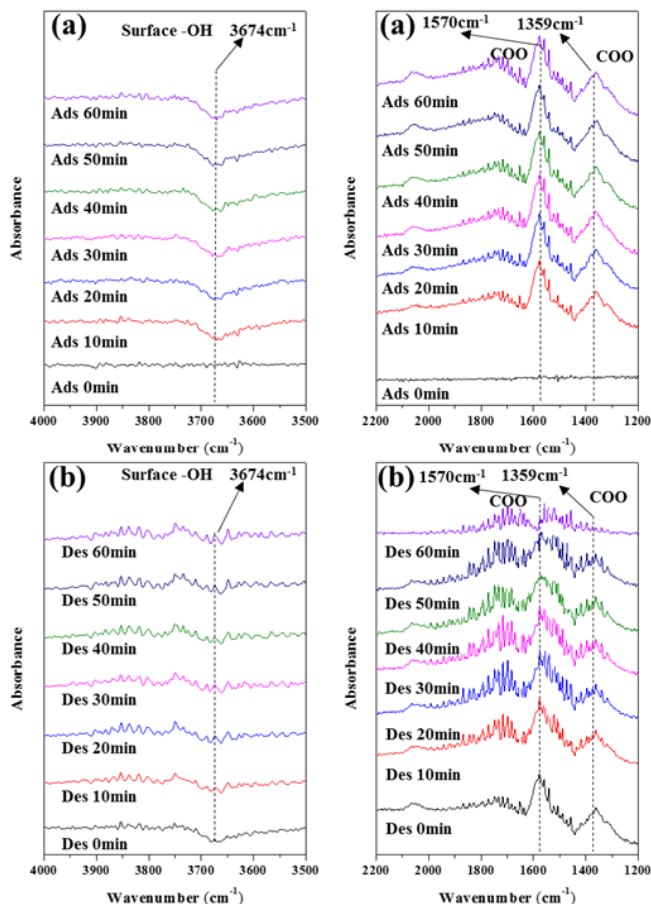


Figure 7. DRIFTS spectra of the Pt/ $\text{TiO}_2(\text{R})$ catalyst as a function of time in a flow of (a) HCHO+N₂ and (b) after O₂ 200 ppm reaction at room temperature.

있음을 확인 할 수 있었다. 계속해서 Figure 6 (b)에 나타낸 Pt/ $\text{TiO}_2(\text{C})$ 촉매의 DRIFT 분석결과 산소의 주입에도 불구하고 1570 cm^{-1} 와 1359 cm^{-1} 가 존재하고 있어 촉매표면의 formate가 산소와 반응하지 못하고 촉매표면에 그대로 남아 있음을 확인할 수 있었다. 또한, 3686 cm^{-1} 의 감소 peak 또한 변화를 보이지 않았다.

Figure 7 (a)에 나타낸 Pt/ $\text{TiO}_2(\text{R})$ 촉매의 DRIFT 분석결과를 살펴보면 앞선 소성촉매와 동일하게 HCHO 주입에 따라 촉매의 표면 -OH가 감소하면서 3674 cm^{-1} 에서 감소하는 peak가 발생하였고 formate 형태로 촉매 표면에 흡착되면서 1570 cm^{-1} 와 1359 cm^{-1} 에서는 증가하는 peak가 발생함을 확인할 수 있었다. 계속해서 Figure 7 (b)에 나타낸 Pt/ $\text{TiO}_2(\text{R})$ 촉매의 DRIFT 분석결과를 살펴보면 소성촉매와는 달리 산소가 주입됨에 따라 1570 cm^{-1} 와 1359 cm^{-1} peak가 감소하는 것을 확인할 수 있었으며 3686 cm^{-1} 에 존재하는 -OH peak가 회복됨을 확인할 수 있었다. 이러한 DRIFT 결과를 통해 Pt/ $\text{TiO}_2(\text{R})$ 촉매의 경우 흡착된 formate 종과 O₂가 상온의 조건에서 반응하여 쉽게 탈착됨을 확인할 수 있었으며 반응의 생성물 중 하나인 H₂O로 인해 촉매 표면의 OH-종이 다시 회복됨을 확인할 수 있었다. 즉, Pt/ $\text{TiO}_2(\text{R})$ 촉매의 경우 상온에서 formate 종의 흡착 및 탈착이 용이하여 우수한 HCHO 상온 산화 반응능력을 나타낸 것으로 판단된다.

8. S. S. Kim, K. H. Park, and S. C. Hong, A study on HCHO oxidation characteristics at room temperature using a Pt/TiO₂ catalyst, *Appl. Catal. A : Gen.*, **398**, 96-103 (2011).
9. M. C. Alvarez-Galvan, V. A. de la pena O'Shen, J. L. G. Fierro, and P. L. Arias, Alumina-supported manganese- and manganese-palladium oxide catalysts for VOCs combustion, *Catal. Commun.*, **4**, 223-228 (2003).
10. Eric M. Cordi and John L. Falconer, Oxidation of volatile organic compounds on a Ag/Al₂O₃ catalyst, *Appl. Catal. A : Gen.*, **15**, 179-191 (1997).
11. P. W. Seo, H. J. Choi, S. I. Hong, and S. C. Hong, A study on the characteristics of CO oxidation at room temperature by metallic Pt, *J. Hazard. Mater.*, **178**, 917-921 (2010).
12. N. Kamiuchi, M. Haneda, and M. Ozawa, CO oxidation over Pt/Ce-Zr Oxide catalysts with low content of platinum and cerium components, *Catal. Today*, **201**, 79-84 (2013).
13. A. Boubnov, S. Dahl, E. Johnson, A. P. Molina, S. V. Simonsen, F. M. Cano, S. Helveg, L. J. Lemus-Yegres, and J. D. Grunwaldt, Structure-activity relationships of Pt/Al₂O₃ catalysts for CO and NO oxidation at diesel exhaust conditions, *Appl. Catal. B: Environ.*, **126**, 315-325 (2012).
14. R. S. Monteiro, L. C. Dieguez, and M. Schmal, The role of Pd precursors in the oxidation of carbon monoxide over Pd/Al₂O₃ and Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts, *Catal. Today*, **65**, 77-89 (2001).
15. S. S. Kim, H. H. Lee, and S. C. Hong, The effect of the morphological characteristics of TiO₂ supports on the reverse water-gas shift reaction over Pt/TiO₂ catalysts, *Appl. Catal. B : Environ.*, **119**, 100-108 (2012).
16. R. Pérez-Hernández, F. Aguilar, and Gómez-Cortés A., Díaz NO reduction with CH₄ or CO on Pt/ZrO₂-CeO₂ catalysts, *Catal. Today*, **107**, 175-180 (2005).
17. Y. Sekine, Oxidative decomposition of formaldehyde by metal oxides at room temperature, *Atmos. Environ.*, **36**, 5543-5547 (2002).
18. J. Raskó, T. Kecskés, and J. Kiss, Formaldehyde formation in the interaction of HCOOH with Pt supported on TiO₂, *J. Catal.*, **224**, 261-268 (2004).
19. J. Zhu, J. G. van Ommen, and L. Lefferts, Effect of surface OH groups on catalytic performance of yttrium-stabilized ZrO₂ in partial oxidation of CH₄ to syngas, *Catal. Today*, **117**, 163-167 (2006).