

Pt/TiO₂ 촉매의 물리화학적 특성이 CO 상온산화 반응에 미치는 영향 연구

김성철 · 김거중* · 홍성창[†]

경기대학교 환경에너지공학과, *경기대학교 일반대학원 환경에너지시스템공학과
(2018년 6월 4일 접수, 2018년 7월 2일 심사, 2018년 7월 30일 채택)

Effect of Physico-chemical Properties of Pt/TiO₂ Catalyst on CO Oxidation at Room Temperature

Sung Chul Kim, Geo Jong Kim*, and Sung Chang Hong[†]

Department of Environmental Energy Systems Engineering, Graduate school of Kyonggi University, 94 San, Iui-dong, Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea

*Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, 94 San, Iui-dong, Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do, 16227, Korea

(Received June 4, 2018; Revised July 2, 2018; Accepted July 30, 2018)

초 록

본 연구에서는, Pt/TiO₂ 촉매의 물리화학적 특성이 CO 상온산화 반응에 미치는 영향을 조사하기 위하여 각기 다른 물리적 특성을 가지는 다양한 TiO₂ 지지체를 이용하여 Pt/TiO₂ 촉매를 제조한 후 평가하였다. 촉매의 물리화학적 특성을 조사하기 위하여 XPS, CO-chemisorption, BET, CO-TPD 분석을 수행하였다. 그 결과, active particle diameter가 작을수록, metal dispersion, surface area가 클수록 우수한 CO 상온산화 반응을 나타내었다. 이러한 물리적 특성은 active site의 수를 증진시켜 대상물질은 CO의 흡착량의 증가를 야기시켰다. 또한, O₂-consumption이 클수록 우수한 산소 전달 능력을 통해 보다 높은 CO 상온산화 반응활성을 나타내었다.

Abstract

In this study, the effect of Pt/TiO₂ catalysts on the CO oxidation reaction at room temperature was investigated using various TiO₂ supports with different physical properties to compare and evaluate Pt/TiO₂ catalysts. Physicochemical properties of the catalyst were analyzed using XPS, CO-chemisorption, BET, and CO-TPD. As a result, when the active particle diameter was smaller, while the metal dispersion and surface area were larger, the CO room temperature oxidation reaction was better. These physical properties increased the number of active sites, causing the target material to increase the adsorption amount of CO. In addition, when the O₂-consumption increased, the CO-room temperature oxidation reaction activity increased due to the excellent oxygen-transferring ability.

Keywords: CO, TiO₂, Catalyst, Pt, Oxidation

1. 서 론

오늘날 현대인들은 생활방식, 근무양식 등의 변화로 인해 하루 중 대부분의 시간을 실내에서 보내고 있다. 이러한 생활 패턴의 변화는 생활, 주거, 근로, 작업공간의 쾌적하고 안전한 환경조건에 대한 요구를 증가시킴에 따라 실내의 난방을 위한 보일러 및 건축자재 등에서 배출되는 다양한 유해물질이 인류의 건강을 위협하는 또 다른 문제로 부각되고 있다.

다양한 실내 오염물질 중 일산화탄소의 경우 낮은 농도로도 실내공간에 있어 건강에 악영향을 미칠 수 있으며 높은 농도가 노출되면 사망의 가능성이 있는 가장 유해한 대표적 물질이다.

이에 따라, 우리나라에서는 인체에 악영향을 미치는 일산화탄소의 심각성을 고려하여 다중 이용시설 등의 실내 공기질 관리법을 통해 관리하고 있으며, 실내 작업공간에서 발생하는 일산화탄소의 경우 시간 가중 평균 노출 기준을 통해 작업시간을 산정하여 작업하도록 규정하고 있다.

이러한 일산화탄소를 제거하기 위해 적용할 수 있는 기술은 filtering, 제습, 선태식물의 이용, 촉매를 이용한 CO₂로의 산화 등이 있다. 하지만 filtering의 경우 효율이 낮거나 주기적으로 filter를 교체해야 하는 번거로움이 있으며, 식물을 이용하는 방법은 관리가 어렵고 그 종류가 한정되어 있다. 이에 따라 최근에는 촉매산화법이 각광 받고 있으며 촉매에 대한 많은 연구가 이루어지고 있는 실정이다.

[†] Corresponding Author: Graduate school of Kyonggi University, Department of Environmental Energy Systems Engineering, 94 San, Iui-dong, Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea
Tel: +82-31-249-9744 e-mail: schong@kyonggi.ac.kr

촉매를 이용하여 일산화탄소를 제거하는 연구는 1989년 Haruta 등 [1]이 나노사이즈의 금 입자를 이용하여 203 K의 온도에서 일산화탄소를 제거하는 논문을 발표를 하면서 활성화되기 시작하였다. 이후 Au, Pt, Pd 등과 같은 귀금속촉매에서부터 CuO, CoO₄와 같은 금속산화물 촉매까지 다양한 활성금속을 이용하여 반응 온도를 낮추고 일산화탄소 제거율의 증진을 위한 연구가 수행되고 있으나 대부분의 연구가 낮은 전환율 및 내구성 측면에서 문제점을 나타내고 있다[2-8].

Shen 등[9]은 Pd-Cu-Clx/Al₂O₃ 촉매를 이용하여 일산화탄소 농도별 실험과 수분과 산소의 분압에 따른 영향실험을 수행하였지만 촉매의 다양한 특성이 CO 상온산화반응에 미치는 영향에 대한 언급하고 있지 않다.

또한, Li 등[10]은 Pt를 활성금속으로 선정하여 Fe₂O₃, NiO, ZnO, Al₂O₃ 등 다양한 지지체에 따른 일산화탄소 제거 연구를 수행하였다. 하지만 각기 다른 특성을 가지는 지지체를 사용함에 따라 지지체의 물리적 특성에 따른 반응특성을 비교하기에는 적합하지 않다.

최근, 본 연구진은 CO 상온 산화반응에서의 반응활성의 주요인자는 활성금속인 백금의 산화가에 의존된다고 보고하였다[11]. 하지만 본 연구를 수행하는 중 백금의 산화가 외에도 metal dispersion 및 active particle diameter와 같은 물리적 특성이 반응활성에 영향을 주는 것을 확인할 수 있었다.

이에 따라, 본 연구에서는 다양한 TiO₂를 이용하되 동일한 조건으로 Pt/TiO₂ 촉매를 제조하고 각기 다른 촉매의 물리적 특성을 조사하여 반응활성에 미치는 영향을 조사하는데 그 목적을 두고 있다.

2. 실험

2.1. 촉매 제조 방법

본 연구에 사용된 촉매는 Pt를 활성금속으로 사용하였으며, TiO₂ 지지체를 사용하되 다양한 물리·화학적 성질을 가진 상용 TiO₂를 이용하여 제조하였다. 본 연구에서 사용된 활성금속의 경우 지지체에 대한 무게비로 담지 하였으며 활성금속의 함량을 1 wt%로 고정하여 제조하였다. 이때 지지체 뒤에 붙은 알파벳은 상용 TiO₂를 구별하기 위한 것이며 같은 알파벳은 같은 제품을 의미하는 것이다. 촉매를 제조하는 방법으로는 대표적인 촉매제조 방법인 함침법(wet impregnation method)을 사용하였다.

먼저 지지체로 사용된 TiO₂에 대하여 활성금속의 담지량을 무게비(1 wt%)로 결정된 후 계산한다. 계산된 활성금속의 양은 전구체를 제외한 순수 활성금속의 양만큼을 계산한 후 증류수에 녹인다. 이때 사용된 백금의 전구체로는 수산화백금[Pt(OH)₂ : SNS Co.]을 사용하였다. 백금 전구체가 증류수에 완전히 용해되면 정량된 지지체를 천천히 백금 수용액에 혼합한다. 슬러리 상태의 혼합용액을 1 h 이상 교반한 후 rotary vacuum evaporator (Eyela 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 건조시킨 후 특수 제작된 tube raw에서 10 °C/min의 승온속도로 400 °C로 상승시킨 후 4 h 동안 공기분위기에서 소성한다. 이후 촉매의 표면특성을 변화시키고자 환원가스인 수소 30 vol% H₂/N₂ 분위기에서 원하는 온도까지 10 °C/min의 승온속도로 승온 후 1 h을 유지한 후 열처리하여 제조하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

본 연구에서는 촉매의 CO 상온 산화 반응 특성을 평가하고자 고정

층 반응기를 사용하였다. 반응기에 공급되는 CO와 O₂는 N₂ balance 가스를 사용하였으며, MFC (mass flow controller, MKS Co.)를 이용하여 정량적으로 공급하였다. 또한 2중 jacket 형태의 bubbler에 circulator를 이용하여 일정온도(40 °C)의 물을 순환시켜, N₂ 가스가 bubbler를 통과하여 반응기에 수분을 일정하게 공급하였다. 가스 공급관은 전체에 걸쳐 스테인레스 관으로 하였다. 반응기의 온도는 항상 일정하게 25 °C로 유지하기 위하여 외부에 특수제작된 물이 순환할 수 있는 항온수조를 제작하여 일정온도(25 °C)의 물을 순환시킴으로써 반응기의 온도를 유지하였다. 반응 후 배출되는 수분은 분석기 유입 전 cold trap (CTB-10, Jeiotech.)을 사용하였으며, 주입가스 및 배출가스의 성분을 분석하기 위하여 O₂ 및 CO, CO₂는 비분산적외선 가스분석기(ZKJ-2, Fuji Electronic Co.)를 사용하여 분석하였다. 또한 반응 실험시의 촉매 층 전·후단의 온도는 K형 열전대를 이용하였으며, 이때의 온도는 온도계(Tenmars, TM-721D)를 사용하여 얻었다.

CO 상온 산화 반응실험은 먼저 촉매를 반응기에 충전하고 반응기 온도를 25 °C로 유지시키며 CO 및 O₂를 carrier 가스와 함께 주입한다. 가스를 반응기 내로 투입한 후 생성물의 농도가 일정해질 때까지 반응실험을 지속시켜 이때의 농도를 기록한다.

각 촉매의 반응활성은 CO의 전환율로 나타내었으며 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{C_{\text{반응후 Outlet CO}_2}}{C_{\text{반응전 Inlet CO}}} \times 100 \quad (1)$$

2.3. 촉매 특성분석

2.3.1. BET (Brunauer-Emmett-Teller)

촉매의 비표면적 및 pore size 측정은 Micromeritics Co.의 ASAP 2010C를 사용하였으며 BET (Brunauer-Emmett-Teller)식을 이용하여 비표면적을 구하였으며, pore size distribution은 Kelvin식을 통해 유체의 meniscus의 평균반경과 상대압력에서의 흡착 층의 두께를 이용하여 세공의 크기를 계산하는 방법인 BJH (Barrett-Joyer-Hanlenda)법에 의하여 계산하였다. 이때의 시료는 300 °C에서 2 h 동안 진공상태로 전처리한 후 분석하였다.

2.3.2. FE-TEM (Field emission-transmission electron microscope)

활성금속과 지지체의 결정 크기 측정을 위하여 FE-TEM 분석을 실시하였다. 이때 사용된 기기는 JEOL사의 JEM-2100F이며, 이때 전자총의 전압은 200 kV이다. 샘플링은 에탄올에 소량의 분말 촉매를 넣은 후 초음파 진동기를 이용하여 혼합된 시료를 Cu grid에 한 방울 떨어뜨린 후 건조하여 분석을 실시하였다.

2.3.3. XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)

XPS 분석은 Thermo사의 Alpha-K를 사용하였으며, excitation source로써 Al K α monochromatic (1486.6 eV)를 사용하였다. 촉매를 약 100 °C의 온도에서 24 h 건조하여 포함되어 있는 수분을 완전히 제거한 후 XPS 기기의 진공도를 10⁻⁶ Pa로 유지하기 위하여 표면 sputtering 및 etching을 하지 않고 분석하였다. 시료 내에 존재하는 Ti, Pt, O, C 원소는 wide scanning spectrum으로 분석하여 binding energy와 intensity를 확인하였다.

2.3.4. CO-chemisorption

Pt/TiO₂ 촉매의 Pt 분산도 및 결정의 크기를 분석하기 위하여 분석

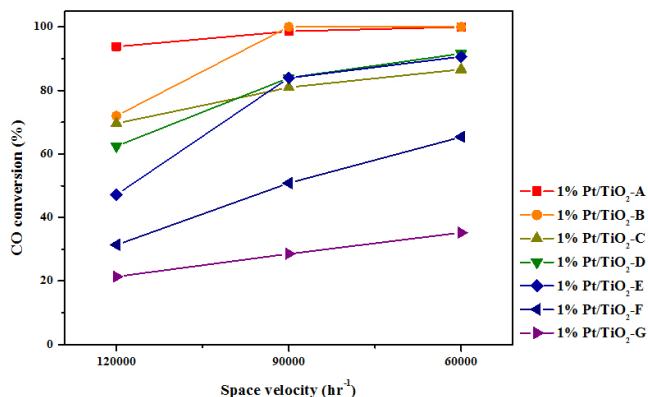


Figure 1. Effect of various TiO₂ on CO conversion over 1% Pt/TiO₂-X.

기는 2920 Autochem (Micromeritics)을 사용하였다. 분말형태의 촉매를 30 mg U형의 반응기에 충전한 후 10 vol% H₂/Ar을 50 cc/min의 주입속도로 주입하며 30 °C에서 400 °C까지 10 °C/min의 승온속도로 승온 시킨 후 400 °C에서 90 min간 유지하며 수분을 포함한 불순물을 제거하였다. 이후 He를 주입하며 400 °C에서 30 min간 표면에 흡착된 수소를 제거하였다. 다음으로는 촉매의 온도를 40 °C로 하온 한 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.

2.3.5. CO-TPD (CO-temperature programmed desorption)

활성 금속 및 지지체의 산소전달 능력을 판단하기 위하여 CO-TPD 분석을 수행하였다. 100 μm 이하로 분쇄된 0.25 g의 촉매를 충전 후 우선 500 cc/min의 N₂을 흘리며 30 min간 유지하여 촉매표면의 불순물을 제거하였다. 상온의 조건에서 500 ppm CO/N₂를 500 cc/min의 유량으로 30 min간 흘리며 촉매표면에 CO를 흡착시켰다. 이후 500 cc/min의 N₂을 지속적으로 흘리며 10 min간 물리적으로 흡착되어 있는 CO를 탈착시킨 후 Ar을 흘리면서 20 min간 상온조건에서 CO를 탈착시킨다. 이후 10 °C/min의 속도로 40 °C까지 승온하며 발생하는 CO₂ 농도를 monitoring하였다. 분석기는 비분산적외선 가스분석기 (ZKJ-2, Fuji Electronic)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TiO₂ 지지체에 따른 CO 상온산화반응 특성

본 연구에서 사용되는 TiO₂는 촉매 지지체로 널리 사용되고 있으며, 용도에 따라 물리 화학적 특성이 서로 다르게 제조되고 있다. 또한, 제조 방법 및 열처리 조건 등에 의해 불순물의 함량 및 비표면적이 상이하고 제조 조건에서의 차별화로 표면 화학성분 및 결정구조가 다르다. 이러한 TiO₂ 지지체의 비표면적 불순물의 함량, 입자크기 및 공극크기에 따라 활성금속 간의 화학적 결합이 촉매 활성에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[12].

이에 따라, 본 연구에서는 각기 다른 물리 화학적 특성을 지닌 TiO₂로 촉매를 제조함으로써 각기 다른 특성을 가지는 Pt/TiO₂ 촉매를 제조하고 촉매 간의 반응활성을 비교함으로써 물리화학적 특성과 반응활성과의 상관관계를 연구하고자 한다. 단 불순물에 의한 활성에 변화를 최소화하기 위하여 불순물의 함량이 1% 이하인 TiO₂를 선택하

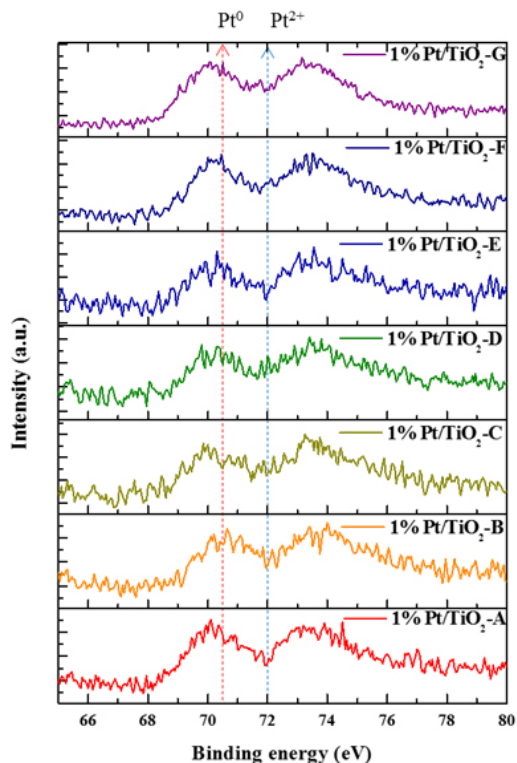


Figure 2. XPS Pt 4f spectra of the Pt/various TiO₂ catalysts.

여 촉매를 제조한 후 반응특성을 확인하였다.

모든 촉매는 동일하게 활성금속인 Pt를 TiO₂에 대하여 1 wt%를 함침법으로 촉매를 혼합 제조하여 총 8종류의 촉매를 제조하였다. 촉매의 명칭은 TiO₂ 종류에 따라서 알파벳으로 명명하였다.

Figure 1에는 각기 다른 물리·화학적 특성을 가지는 Pt/TiO₂ 촉매들의 CO 상온 산화 반응활성을 나타낸 것이다. 실험의 경우 세 가지의 공간속도 60,000, 90,000, 120,000 hr⁻¹에서 진행하였으며 500 ppm CO, 21 vol% O₂, R. H. 55% (25 °C, 1bar_{abs})를 N₂와 함께 주입하면서 CO 상온 산화 반응을 수행하였다.

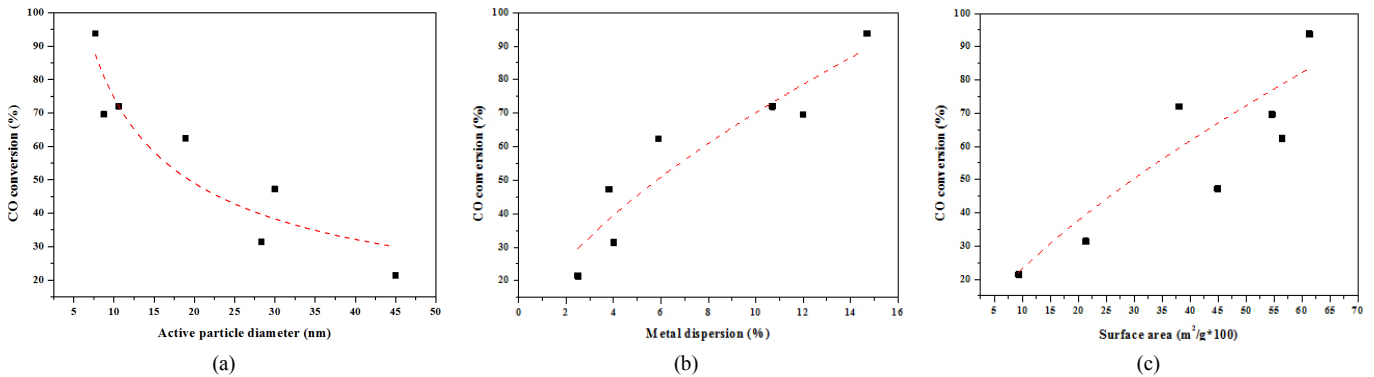
그 결과 Pt/TiO₂-A, Pt-TiO₂-B 촉매의 경우 공간속도 90,000 hr⁻¹ 및 60,000 hr⁻¹의 조건에서 우수한 CO 전환율을 나타내며 100% 전환율을 나타내었으며 Pt/TiO₂-A 촉매의 경우 S.V. 120,000 hr⁻¹의 조건에서도 90% 이상의 전환율을 나타냄에 따라 가장 우수한 것으로 나타났다. 계속해서, TiO₂ 종류에 따라 전환율의 차이가 가장 심하게 나타난 공간속도 120,000 hr⁻¹ 조건을 살펴보면 가장 우수하였던 Pt/TiO₂-A 촉매와 가장 낮은 전환율을 나타낸 Pt/TiO₂-G 촉매의 전환율의 차이는 70%를 보이며 큰 편차를 나타내었다.

3.2. 다양한 TiO₂ 지지체에 따른 Pt valence state 특성

본 연구진은 Pt/TiO₂ 촉매를 이용하여 소성촉매와 환원촉매를 비교 평가하여 CO 상온산화 반응에 Pt valence state가 중요한 인자 중 하나이며 metallic Pt로 존재할 때 우수한 CO 상온산화 반응 특성을 나타낸다고 보고하였다[11]. 때문에 각기 다른 TiO₂로 제조된 촉매에서도 산화기에 차이에 따라 활성차이가 발생한 것이 아닌지 확인하기 위하여 XPS 분석을 수행하여 Figure 2에 나타내었다. 본 연구에서 수행한 XPS 결과는 하전현상에 의해 peak의 이동을 보정하기 위하여 C1s peak 중 C-C 결합(284.6 eV)을 기준으로 하여 결합 energy를 보정하였다.

Table 1. Physical Characteristics of Pt/TiO₂ Catalysts

catalysts	Active particle diameter (nm)	Metal dispersion (%)	Surface area (m ² /g*100)
Pt/TiO ₂ -A	7.7	14.7	61.3
Pt/TiO ₂ -B	10.6	10.7	38
Pt/TiO ₂ -C	8.8	12	54.6
Pt/TiO ₂ -D	18.9	5.9	56.4
Pt/TiO ₂ -E	30	3.8	44.9
Pt/TiO ₂ -F	28.3	4	21.3
Pt/TiO ₂ -G	45	2.5	9.3

Figure 3. The effect of physical properties on CO conversion over 1% Pt/TiO₂-X. (a) active particle diameter (b) metal dispersion (c) surface area.

Pt의 경우 metallic Pt, Pt²⁺, Pt⁴⁺으로 존재할 수 있으며 Pt 4f에서 각각 70.9 eV, 71.9~72.1 eV, 73.9~74.1 eV에서 peak의 존재 유무로 Pt의 산화가를 판단할 수 있다[13,14]. Figure 2의 결과를 살펴보면 8가지 촉매들의 경우 모두 metallic Pt종이 주된 산화종으로 존재함에 따라 70.9 eV 이하의 binding energy에서 peak가 나타남을 확인하였다. 또한 73.5~74.0 eV에서 peak 관찰되었는데 이는 metallic Pt peak의 shadow peak에 해당한다. 또한, 기존의 알려진 binding energy보다 낮은 binding energy가 관찰되었다. 이러한 현상은 환원성 지지체인 TiO₂와 활성금속 백금에 의해 형성되는 SMSI effect에 의해 발생할 수 있다[14]. 즉, 다양한 TiO₂를 이용하여 제조한 Pt/TiO₂ 촉매들은 최종 열처리를 수소로 환원처리함에 따라 활성금속인 Pt의 산화가가 metallic Pt로 존재하고 있었으며, 지지체와의 상호작용인 SMSI effect가 관찰되었다. 이에 따라, 지지체의 종류에 따라 제조된 촉매의 각기 다른 CO 반응특성은 Pt valence state에 의한 효율차가 아닌 다른 촉매의 특성에 의해 나타난 결과로 판단된다.

3.3. Pt/TiO₂ 촉매의 물리적 특성이 반응활성에 미치는 영향

Pt를 활성금속으로 이용한 촉매의 경우 활성금속의 dispersion과 active particle diameter의 중요성은 기존연구들에서도 많이 언급되어지고 있다. N. Kamiuchi 등[15]은 활성금속인 Pt의 dispersion에 따라 촉매의 CO 산화반응에 영향을 준다고 보고하고 있다. Kamiuchi에 따르면 Pt/Ce-Zr oxide 촉매는 활성금속인 Pt를 고분산시킬 수 있으며 이러한 특성으로 인해 Pt의 적은 함량으로 우수한 CO 산화반응이 가능하다고 주장하고 있다. 또한, Boubnov 등[16]은 전처리 조건을 조절하여 Pt/Al₂O₃ 촉매의 활성금속인 Pt의 active particle diameter를 1-5 nm로 조절하여 CO 산화 반응을 수행하였으며 그 결과 2-3 nm의 작은

직경을 가지는 촉매가 우수한 CO 상온 산화반응을 보인다고 보고하였다. 또한, 우리는 Pt/TiO₂ 촉매를 각기 다른 환원온도로 열처리하여 촉매를 제조하였으며, 700 °C의 온도에서 metallic Pt의 비율이 가장 높음에도 불구하고 active particle diameter가 증가함에 따라 반응활성이 감소한다고 보고하였다[11].

이에 따라, 본 연구에서 물리적 특성을 가지는 TiO₂를 이용하여 제조된 촉매들의 물리적 특성을 조사하기 위하여 CO-chemisorption, BET 분석을 수행하여 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

분석결과 각기 다른 TiO₂로 제조된 Pt/TiO₂ 촉매들은 각기 다른 물리적 특성을 가지고 있음을 확인할 수 있다. 또한 metal dispersion, surface area의 경우 Pt/TiO₂-A 촉매가 가장 높은 수치가 나타났으며 Pt/TiO₂-G 촉매가 가장 낮은 수치가 나타났다. 반면 active particle diameter의 경우 Pt/TiO₂-G 촉매가 가장 높은 수치가 나타났으며 Pt/TiO₂-A 촉매가 가장 낮은 수치를 나타냈다. 이러한 다양한 물리적 특성과 CO 상온 산화 반응활성과의 상관관계를 살펴 보기위해 각기 다른 Pt/TiO₂ 촉매들의 CO 상온 산화 반응활성과 metal dispersion 및 active particle diameter, surface area 수치를 비교 분석하였으며 그 결과를 Figure 3에 나타내었다.

Figure 3의 결과를 살펴보면 metal dispersion의 수치가 높을수록 CO 상온 산화반응에 유리한 것을 확인할 수 있었으며 active particle diameter의 경우 수치가 낮을수록 CO 상온 산화반응에 용이한 것으로 나타났다. 이러한 이유는 활성금속인 Pt가 고분산되면서 보다 많은 수의 active site가 반응물질인 CO를 흡착시킴에 따라 CO의 흡착량이 증가함에 따라 CO 상온 산화반응이 용이해진 것으로 판단된다. 계속해서 Figure 3의 결과를 살펴보면 Pt/TiO₂ 촉매의 surface area에 따라서 비례하게 CO 상온 산화반응 효율이 증가함을 확인할 수 있다. 이

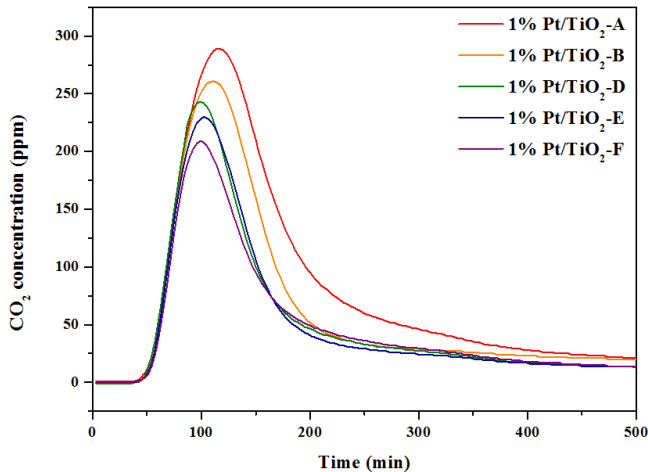


Figure 4. CO-TPD profiles of 1% Pt/TiO₂-X catalysts.

러한 결과는 촉매의 surface area가 높음에 따라 활성금속을 보다 촉매 표면에 고분산 시킬 수 있을 수 있는 것으로 판단된다.

3.4. 지지체의 산소전달 능력이 반응활성에 미치는 영향

본 연구에서 사용된 지지체는 TiO₂로서 환원성 지지체의 대표적 물질이다. 이러한 환원성 지지체의 경우 활성금속의 산소를 전달함에 따라 반응활성에 영향을 미친다고 보고되고 있다[17,18]. Yamaguchi 등 [17]은 Pt/SnO₂ 촉매와 Pt/Al₂O₃ 촉매를 제조하여 CO 산화반응 실험을 수행한 결과 Pt/SnO₂의 촉매가 보다 우수한 반응활성을 가진다고 보고하였다. 이와 같은 결과는 Pt/SnO₂ 촉매의 경우 환원 조건에 따라 활성금속인 Pt와 금속산화물 SnO₂와의 화학적 상호작용으로 인한 산소전달능력이 우수해지면서 발생한 결과라고 보고하고 있다. 또한, Seo 등[18]은 다양한 TiO₂를 이용하여 Pt/TiO₂ 촉매를 제조한 후 HCHO 산화 실험을 수행하였으며 각기 다른 HCHO 산화 활성을 나타냈다고 보고하였으며, 이러한 이유는 각기 다른 TiO₂로 제조한 결과 다른 산소 전달능력을 가짐에 따라 나타난 결과라고 보고하였다.

이에 따라 본 연구에서도 산소 전달 능력이 반응활성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 각기 다른 CO 상온 산화 반응 특성을 나타내었던 촉매 5가지를 선별하여 CO-TPD 분석을 수행하였으며 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4의 결과는 CO를 촉매표면에 흡착시킨 후 비활성기체인 Ar을 주입하였을 때 탈착되어 나오는 CO₂의 농도를 측정하여 분석으로 흡착된 CO가 촉매에 존재하는 산소와 반응하여 CO₂로 산화된 후 탈착되는 양을 의미한다. 즉, 발생하는 CO₂는 촉매 내에 존재하는 O₂종을 의미하며 이를 역으로 계산하여 소모된 O₂ consumption의 농도를 산출하여 소모된 O₂ consumption의 농도를 산출하였다. Figure 4의 결과를 살펴보면 각기 다른 지지체로 제조된 촉매들은 각각 다른 O₂ consumption을 나타내었다. 효율이 가장 우수하였던 Pt/TiO₂-A 촉매의 경우 8,926 ppm의 가장 큰 O₂ consumption을 나타내었으며 가장 효율이 저조하였던 Pt/TiO₂-E는 5,903으로 가장 작은 O₂ consumption을 나타내었다. Figure 5에는 O₂ consumption과 CO 상온산화반응 특성과의 상관관계를 도식화하여 나타내었다. 그 결과 O₂ consumption이 우수할수록 높은 CO 상온 산화반응 특성을 나타낼 수 있었으며, 산소 전달이 우수할수록 CO의 상온산화반응 특성이 우수해짐을 확인하였다.

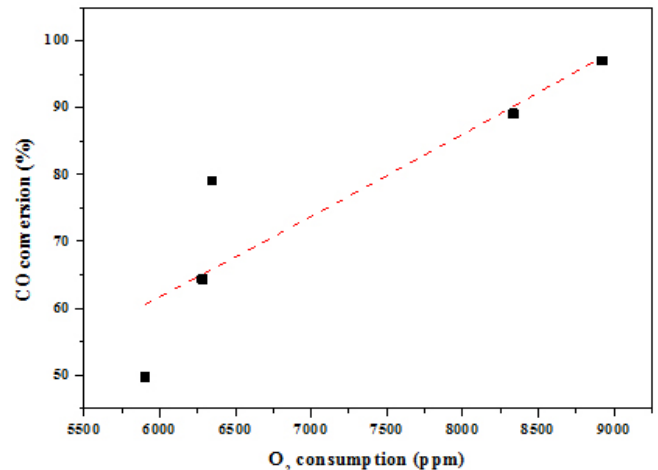


Figure 5. The effect of O₂-consumption on CO conversion over 1% Pt/TiO₂-X.

4. 결 론

Pt/TiO₂ 촉매의 물리화학적 특성이 CO 상온산화 반응 특성에 미치는 영향 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

다양한 물리적 특성을 가지는 TiO₂를 이용하여 촉매 제조 후 CO 상온산화반응을 평가하였을 때 각기 상이한 CO 상온산화 반응활성을 나타내었다. 이러한 CO 상온 산화반응은 촉매의 dispersion 및 surface area가 높을수록 우수한 결과를 나타내었으며 active particle diameter가 작을수록 우수한 CO 상온 산화 반응특성을 나타내었다. 또한, CO-TPD 분석결과 촉매의 산소 전달능력이 우수할수록 CO 상온 산화반응에 유리한 것으로 나타났다.

감 사

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

References

1. M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, and S. Iijima, Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide, *J. Catal.*, **115**, 301-309 (1989).
2. C. K. Costello, M. C. Kung, H.-S. Oh, Y. Wang, and H. W. Kung, Nature of the active site for CO oxidation on highly active Au/ γ -Al₂O₃, *Appl. Catal. A*, **232**, 159-168 (2002).
3. C. K. Costello, J. H. Yang, H. Y. Law, Y. Wang, J.-N. Lin, L. D. Marks, M. C. Kung, and H. H. Kung, On the potential role of hydroxyl groups in CO oxidation over Au/Al₂O₃, *Appl. Catal. A*, **243**, 15-24 (2003).
4. H.-S. Oh, J. H. Yang, C. K. Costello, Y. M. Wang, S. R. Bare, H. H. Kung, and M. C. Kung, Selective catalytic oxidation of CO: Effect of chloride on supported Au catalysts, *J. Catal.*, **210**, 375-386 (2002).
5. C. K. Costello, J. Guzman, J. H. Yang, Y. M. Wang, M. C. Kung, B. C. Gates, and H. H. Kung, Activation of Au/ ζ -Al₂O₃ catalysts

- for CO oxidation: Characterization by X-ray absorption near edge structure and temperature programmed reduction, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 12529-12536 (2004).
6. J. H. Yang, J. D. Henao, M. C. Raphulu, Y. Wang, T. Caputo, A. J. Groszek, M. C. Kung, M. S. Scurrrell, J. T. Miller, and H. H. Kung, Activation of Au/TiO₂ catalyst for CO oxidation, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 10319-10326 (2005).
 7. J. D. Henao, T. Caputo, J. H. Yang, M. C. Kung, and H. H. Kung, In situ Transient FTIR and XANES studies of the evolution of surface species in CO oxidation on Au/TiO₂, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 8689-8700 (2006).
 8. S. M. Oxford, J. D. Henao, J. H. Yang, M. C. Kung, and H. H. Kung, Understanding the effect of halide poisoning in CO oxidation over Au/TiO₂, *Appl. Catal. A*, **339**, 180-186 (2008).
 9. Y. Shen, G. Lu, Y. Guo, Y. Wang, Y. Guo, and X. Gong, Study on the catalytic reaction mechanism of low temperature oxidation of CO over Pd-Cu-Clx/Al₂O₃ catalyst, *Catal. Today*, **175**, 558-567 (2011).
 10. S. Li, G. Liu, H. Lian, M. Jia, G. Zhao, D. Jiang, and W. Zhang, Low-temperature CO oxidation over supported Pt catalysts prepared by colloid-deposition method, *Catal. Commun.*, **9**, 1045-1049 (2008).
 11. G. J. Kim, D. W. Kwon, and S. C. Hong, Effect of Pt particle size and valence state on the performance of Pt/TiO₂ catalysts for CO oxidation at room temperature, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 17996-18004 (2016).
 12. S. P. Cho, A study on the SCR reaction at low temperature and the characteristics of V/titania NO_x removal catalyst, PhD Dissertation, Korea University, Korea (2010).
 13. 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*, **398**, 96-103 (2011).
 14. B. A. De Angelis, Metal-support and metal-additive effects in catalysis, *J. Mol. Catal.*, **19**, 289 (1983).
 15. 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).
 16. A. Boubnov, S. Dahl, E. Johnson, A. P. Molina, S. V. Simonsen, F. M. Cano, S. Helveg, L. J. Lemus-Yegres, and J. Grunwaldt, Structure-activity relationships of Pt/Al₂O₃ catalysts for CO and NO oxidation at diesel exhaust conditions, *Appl. Catal. B*, **126**, 315-325 (2012).
 17. N. Yamaguchi, N. Kamiuchi, H. Muroyama, T. Matsui, and K. Eguchi, Effect of reduction treatment on CO oxidation over Pt/SnO₂ catalyst, *Catal. Today*, **164**, 169-175 (2011).
 18. P. W. Seo, The Mechanism and characteristics of formaldehyde oxidation reaction over Pt/TiO₂ catalysts at room temperature, PhD Dissertation, Korea University, Korea (2010).