

Pt/TiO₂ 촉매에서의 NO 피독에 의한 CO 산화반응특성 연구

김민수¹, 김세원², 홍성창^{3,*}

¹경기대학교 일반대학원 환경에너지공학과

16227 경기 수원시 영통구 광고산로 154-42

²한국생산기술연구원 고온에너지시스템그룹

31056 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89

³경기대학교 환경에너지공학과

16227 경기 수원시 영통구 광고산로 154-42

(2019년 8월 30일 접수; 2019년 9월 17일 수정본 접수; 2019년 9월 17일 채택)

A Study on the Characteristics of CO Oxidation by NO Poisoning in Pt/TiO₂ Catalyst

Min Su Kim¹, Se Won Kim², and Sung Chang Hong^{3,*}

¹Department of Environmental Energy Engineering, Graduate school of Kyonggi University

154-42, Gwanggyosan-ro, Yeongtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do, 16227, Korea

²Thermochemical Energy System Group, Korea Institute of Industrial Technology

89, Yangdaegiro-gil, Ijang-myeon, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do, 31056, Korea

³Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University

154-42, Gwanggyosan-ro, Yeongtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do, 16227, Korea

(Received for review August 30, 2019; Revision received September 17, 2019; Accepted September 17, 2019)

요 약

본 연구는 습윤침법으로 제조하여 400 °C에서 소성한 Pt/TiO₂ 촉매를 이용하여 NO 피독에 의한 CO 산화반응특성에 대하여 확인하였다. Pt/TiO₂ 촉매의 NO 피독영향을 확인하기 위하여 CO + O₂ 반응 중 NO를 주입하면서 반응활성의 변화를 관찰하였으며, 200 °C 이하에서 CO 전환율이 급격하게 저하되는 것을 확인하였다. 또한 125 °C 이하에서 CO 전환율을 나타내지 않았다. 125 °C에서 NO의 주입을 차단하더라도 초기 CO 전환율의 회복이 확인되지 않았다. 이에 따라 NO 주입에 따른 다양한 분석을 수행하였다. 먼저, TPD 분석 결과, 촉매에 NO의 선흡착은 CO 흡착을 방해하였으며 흡착된 CO에서 CO₂로의 전환탈착을 억제하는 것을 확인하였다. 다음으로, NO가 선흡착될 경우, 촉매의 산소전달능력을 감소함을 H₂-TPR 분석을 통하여 확인하였다. 또한 FT-IR 분석을 통하여, 촉매의 redox cycle (Pt²⁺ → Pt⁰ → Pt²⁺)을 방해하는 것을 확인하였다. 따라서 Pt/TiO₂ 촉매에서 NO의 존재는 CO 산화반응에서의 피독 인자으로 작용을 하였으며, NO 피독을 방지하기 위해서는 촉매의 산소전달능력의 증진이 필요하다고 판단되어진다.

주제어 : 일산화탄소 산화 촉매, 일산화질소, 피독, 백금/티타니아

Abstract : This study was conducted to investigate the characteristics of CO oxidation by NO poisoning in Pt/TiO₂ catalyst prepared by wet impregnation method and calcined at 400 °C. In order to confirm the NO poisoning effect of the Pt/TiO₂ catalyst, the change of reaction activity was observed when NO was injected during the CO+O₂ reaction where it was ascertained that the CO conversion rate rapidly decreased below 200 °C. Also, CO conversion was not observed below 125 °C. Recovery of initial CO conversion was not verified even if NO injection was blocked at 125 °C. Accordingly, various analyses were performed according to NO injection. First, as a result of the TPD analysis, it was confirmed that NO pre-adsorption in catalyst inhibited CO adsorption and conversion desorption from adsorbed CO to CO₂. When NO was pre-adsorbed, it was confirmed through H₂-TPR analysis that the oxygen mobility of the catalyst was reduced. In addition, it was validated through FT-IR analysis that the redox cycle (Pt²⁺ → Pt⁰ → Pt²⁺) of the catalyst was inhibited. Therefore, the presence of NO in the Pt/TiO₂ catalyst was considered to

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: schong@kyonggi.ac.kr; Tel: +82-31-249-9744; Fax: +82-31-542-4941

doi: 10.7464/ksct.2019.25.4.294 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

be a poisoning factor in the CO oxidation reaction, and it was determined that the oxygen mobility of the catalyst is required to prevent NO poisoning.

Keywords : CO oxidation catalyst, NO, poisoning, Pt/TiO₂

1. 서론

환경오염을 유발하는 주요 대기오염 물질의 통계를 살펴보면, CO는 세 번째로 많은 비중을 차지하고 있으며 산업용 보일러, 바이오 가스 제조 및 활용, 폐기물 소각, 하수 슬러지 건조공정과 같은 다양한 공정에서 불완전연소에 의해 작게는 수백 ppm에서 수천 ppm이 발생하고 있는 실정이다. 이렇게 다양한 공정에서 발생하는 CO는 대기 중에 낮은 농도로 존재하여도 인체에 악영향을 주는 물질로 알려져 있으므로 CO 제어의 필요성이 필두 되고 있는 실정이다. 현재 CO를 제어하는 방법으로 여러 가지 기술 중 촉매산화법을 널리 사용하고 있다. 촉매산화법은 CO를 CO₂로 완전 산화한다는 점에 있어 다른 방법보다 낮은 온도범위에서 적용가능하고 경제성 측면에서 우수하다고 알려져 있다.



현재 산화 촉매는 크게 귀금속(noble metal) 계 및 전이금속(transition metal) 계로 구분되어지며, 전이금속 계 촉매는 Cu, Mn, Co, Ce, Fe, Ni 등과 같은 금속들을 주로 사용함으로써 귀금속 계 촉매에 비해 가격 경쟁력에서 압도적으로 유리한 위치에 있지만 아직까지는 연구단계에 머물러 있다[1-4]. 현재 다양한 공정에서의 배가스 내 오염물질을 처리하는 산화 촉매의 경우 대부분이 귀금속 계 촉매를 사용하고 있으며, 대표적으로 Pt (platinum)을 활성금속으로 사용하고 있다[5-7]. 최근 연구진들의 산화촉매 연구를 살펴보면, Zhu et al. [8]은 Pt/TiO₂ 촉매를 이용한 HCHO 산화 반응 중 halogen의 존재는 촉매의 활성점(active site)을 막아 반응활성을 저하시킨다고 주장하고 있다. Gu et al. [9]는 Pt계 촉매를 이용하여 C₃H₈, CO를 산화시킬 때, SO₂의 존재가 피독으로 작용한다는 것을 확인한 후 Ce를 첨가하여 cerium sulfate 중을 형성 시켜 촉매의 반응활성 및 SO₂에 대한 내구성을 증진시켰다고 주장하고 있다. 이처럼 최근 연구들은 Pt계 촉매를 이용한 산화반응 중 황(sulfur) 화합물, 가스 상 할로젠(halogen) 원소, 알칼리(alkali) 등과 같은 다양한 피독 물질의 영향을 확인하거나, 피독 물질에 대한 내구성을 증진시키는 연구를 수행하고 있다[8-11]. 하지만 다양한 피독 물질 중 가스 상 NO에 대한 영향 연구가 매우 미비한 실정이다. Oh and Carpenter [12]는 Pt/Al₂O₃ 촉매에서의 CO 산화반응 중 NO를 동시 주입하였을 때 촉매의 활성이 저하됨을 확인하였지만 NO가 주입되었을 때 촉매의 반응특성의 변화에 대해서는 언급하지 않고 있다.

따라서 본 연구에서는 활성금속으로 널리 사용되는 Pt를 이용하여 촉매를 제조한 후 CO 산화반응 중 NO의 존재 유무에 따라 촉매 피독 영향을 확인하고 이에 따른 촉매 반응특성

분석을 통하여 피독 인자를 확인하는 연구를 수행하였다.

2. 실험

2.1. 촉매제조방법

본 연구에 사용된 촉매는 습윤 함침법(wet impregnation method)을 사용하였으며 TiO₂ 지지체에 Pt를 활성금속으로 담지하여 제조하였다. 촉매 제조에 있어 지지체는 Diebold [13]가 언급한 것처럼 촉매로써 활성을 가질 수 있는 anatase 형태의 TiO₂를 사용하였다. 먼저 상용 TiO₂ (DT51, Millennium Co.) 지지체의 무게비로 활성금속 Pt의 담지량을 1.0 wt.%로 계산한다. 이때 사용된 Pt 전구체는 수산화백금(Pt(OH)₂, SNS Co.)를 사용하였다. 계산된 Pt 전구체를 증류수에 완전히 용해하여 정량된 지지체와 혼합하여 촉매 슬러리(slurry)를 제조한다. 슬러리 상태의 혼합용액을 1 h 이상 교반한 후 rotary vacuum evaporator (Eyela N-N series)를 이용하여 65 °C, 65 mmHg에서 수분을 증발시켰으며, 미세기공에 포함된 수분을 완전히 제거하기 위하여 103 °C dry oven에서 24 h 건조시켰다. 건조된 촉매는 10 °C min⁻¹의 승온속도로 400 °C로 상승시킨 후 4 h 동안 공기분위기에서 소성하였다. 제조된 촉매에서 Pt의 산화가(valence state)는 Pt²⁺, Pt⁴⁺ 형태로 존재하며 촉매의 주기법을 “Pt/TiO₂”라고 명명하였다.

2.2. 장치 및 실험 방법

본 연구의 CO 산화반응 실험은 고정층 반응기를 사용하였다. 반응기에 공급되는 가스는 N₂, O₂, CO, NO의 가스로 MFC (mass flow controller, MKS Co.)를 사용하여 유량을 조절하였다. 또한, 수분공급은 N₂가 bubbler를 통과함으로써 수분을 함유시키고 반응기로 주입되도록 하였으며, 공급되는 양을 일정하게 하기 위하여 이중 jacket 형태의 bubbler 외부에 circulator를 이용하여 일정온도(40 °C)의 물을 순환시켰다. 수분이 포함된 N₂가 응축되지 않고 혼합되는 가스의 균일성을 위하여 반응기로 유입되는 가스의 온도를 180 °C로 유지하였다. 실험 장치의 반응기의 내경은 6 mm이며, 높이 600 mm인 석영관을 사용하였고, 반응기 온도는 100~300 °C의 온도를 유지하면서 실험을 수행하였다. 반응물(CO)과 생성물(CO₂)의 농도를 측정하기 위하여 cold trap을 거쳐 수분을 완전히 제거 후 비분산 적외선 가스분석기(ZKJ-2, Fuji Electronic Co.)로 측정하였다. 본 연구에서의 CO 산화반응 특성 비교를 위하여 제어 대상인 CO는 1,000 ppm, 영향물질로 작용하는 NO는 50~300 ppm으로 하였으며 O₂는 8 vol.%, H₂O는 6 vol.%, 공간속도(space velocity; S.V.)는 160,000 h⁻¹로 하였다. 촉매의 반응활성은 CO 전환율로 나타내었으며 다음과 같이 정의하였다.

$$CO\ conversion(\%) = \frac{Outlet\ CO_2}{Inlet\ CO} \times 100 \quad \text{Equation (2)}$$

2.3. 촉매특성 분석

2.3.1. TPD (temperature programmed desorption) 분석

CO 및 NO의 흡착특성을 확인하기 위하여 TPD 분석을 수행하였다. 100 mm 이하로 분쇄된 0.3 g의 촉매를 U자관에 충전한 후, 촉매의 수분 및 불순물 제거, 촉매 표면의 활성화를 위하여 5 vol.% O₂/He 50 mL min⁻¹을 주입하며 300 °C까지 10 °C min⁻¹의 승온속도로 30 min 유지하였다. 다음으로 흡착하고자 하는 온도로 하온한 후 1 vol.% CO/N₂ 또는 1 vol.% NO/N₂로 1 h 동안 촉매에 흡착시키고 Ar을 주입하면서 물리적으로 흡착된 CO 및 NO를 배제시켰다. 이후 Ar 가스 50 cc/min을 주입하면서 600 °C까지 10 °C min⁻¹으로 승온하며 Quadrupole Mass (200 M)을 이용하여 탈착되는 CO, CO₂, NO, NO₂를 확인하였다.

2.3.2. FT-IR (fourier transform infrared spectrometer) 분석

촉매표면의 표면반응을 확인하기 위하여 FT-IR 분석을 수행하였다. FT-IR 분석은 FT-IR 660 Plus (JASCO Co.)를 통하여 수행되었으며, solid의 reflectance 분석을 위해 DR (diffuse reflectance) 400 accessory를 사용하였다. DR 측정을 위한 plate로 KBr window를 사용하였으며, MCT (mercury cadmium telluride) detector를 사용하여 spectra를 수집하였다. 분석에 사용된 모든 촉매는 온도 컨트롤러가 설치된 in-situ chamber의 sample pan 안에 rod를 이용하여 ground 되었다. 수분 및 불순물의 영향을 배제하기 위하여 공기 분위기 하에서 300 °C까지 10 °C min⁻¹으로 승온 시킨 후 30 min 전처리 과정을 실시하였다. 이후 125 °C로 하온한 후 표면반응을 확인하였다. 촉매의 spectra를 수집하기 위하여 미리 전처리된 sample의 single-beam spectrum을 background로 측정하였으며, 모든 분석은 auto scan 및 8 cm⁻¹의 resolution에서 수행하였다.

2.3.3. H₂-TPR (temperature programmed reduction) 분석

촉매의 Redox 특성을 확인하기 위하여 H₂-TPR 분석을 수행하였다. 100 μm 이하로 분쇄된 촉매 0.3 g을 충전 후, 촉매 표면의 수분 및 불순물 제거와 표면활성화를 위하여 5 vol.% O₂/He balance 50 mL min⁻¹을 흘리며 300 °C까지 10 °C min⁻¹으로 승온한 후 30 min 유지하였다. 이후 60 °C로 하온한 후 10 vol.% H₂/Ar balance 가스를 공급하면서 촉매표면의 흡·탈착을 안정화시켜 환원분위기로 만들었다. 이후 10 vol.% H₂/Ar balance 가스를 50 mL min⁻¹으로 지속적인 공급을 하면서 10 °C min⁻¹의 승온속도로 600 °C까지 승온하며 TCD (thermal conductivity detector)로 소모된 H₂의 농도를 확인하였다. 분석기는 2920 Autochem (micromeritics)을 사용하였으며, 농도측정을 위한 detector는 TCD (thermal conductivity

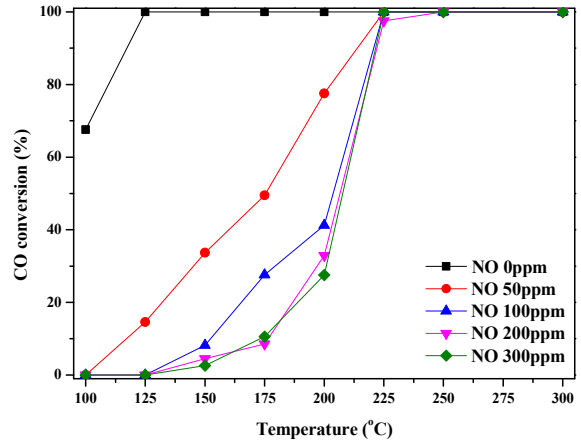


Figure 1. The effect of NO concentration on CO oxidation over Pt/TiO₂ catalyst.

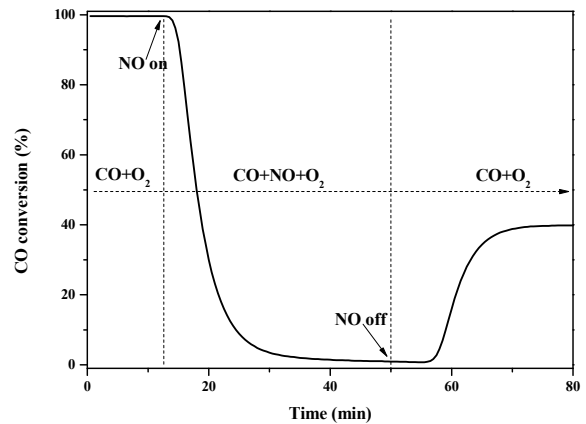


Figure 2. The effect of NO on&off on CO oxidation over Pt/TiO₂ catalyst.

detector)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. NO 존재 유무에 따른 Pt/TiO₂ 촉매의 CO 산화반응 특성

본 연구에서는 100 ~ 300 °C의 온도범위에서 CO 산화반응 시, NO 농도를 0 ~ 300 ppm으로 조절하여 주입하면서 CO 전환율의 변화를 확인하였으며 Figure 1에 나타내었다. 실험결과, NO를 주입하지 않을 경우 125 ~ 300 °C에서 100%의 CO 전환율을 나타내었고, 100 °C에서도 약 70%의 우수한 CO 전환율을 나타내었다. 반면, NO가 50 ~ 300 ppm으로 주입되는 경우, 250 °C까지 100%의 전환율을 나타내었지만 200 °C 이하에서 NO 농도가 증가함에 따라 CO 전환율이 급격하게 저하되는 것을 확인할 수 있었다.

앞선 실험을 통하여 급격히 저하된 CO 전환율이 NO 주입을 차단하였을 때 초기의 우수한 CO 전환율로 회복되는 것을 확인하기 위하여 NO 주입 전후로 극명한 CO 전환율 차이를 보였던 125 °C에서 NO on/off 실험을 수행하였으며 Figure 2에 나타내었다. 먼저, Pt/TiO₂ 촉매를 이용하여 NO를 주입하

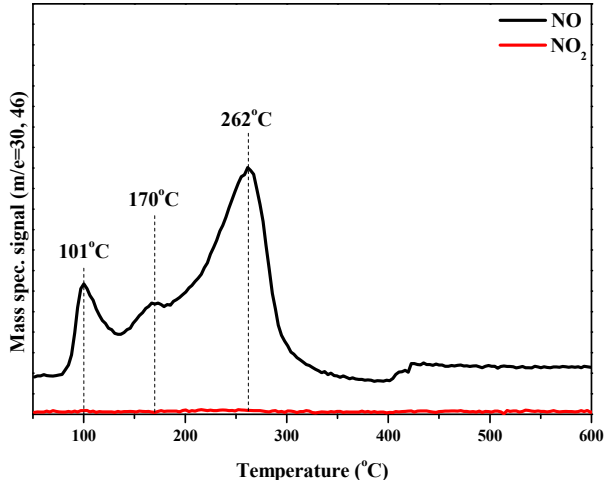


Figure 3. The NO-TPD profiles of Pt/TiO₂ catalyst.

지 않는 조건에서 CO 및 O₂를 주입하면서 CO 산화반응을 확인하였을 때 100%의 CO 전환율을 나타내었다. 이후 NO 300 ppm을 동시에 주입하면서 CO 전환율의 변화를 확인하였을 때, 50 min 경과 후 0%의 CO 전환율을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 마지막으로 다시 NO의 주입을 차단하고 CO 전환율의 변화를 확인하였을 때, 56 min까지 CO 전환율의 변화는 확인할 수 없었지만, 56 min 후 다시 반응활성이 증가되었으며 69 min이 되었을 때, 약 30%의 CO 전환율로 수렴하면서 초기 CO 전환율로 회복되지 않는 것을 확인하였다. 따라서 CO 산화반응 시, NO의 존재는 Pt/TiO₂ 촉매에 피독 작용을 하였다고 판단되어지며 피독인자에 대한 분석을 다음 절에서 수행하였다.

3.2. NO 존재 유무에 따른 Pt/TiO₂ 촉매의 CO 및 NO 흡착 특성

앞선 3.1절에서 CO 산화반응 시, NO의 존재는 Pt/TiO₂ 촉매에 피독작용을 하였다. F. Gracia et al.[7]에 따르면 CO 산화반응 시, Pt/Al₂O₃ 촉매는 SO₂ 주입에 따라 촉매의 CO 전환율이 저하되는 것을 확인하였고, 이는 촉매의 활성점에 SO₂가 경쟁흡착 되었기 때문이라고 언급하고 있다.

이에 따라 본 절에서는 CO 및 NO의 흡·탈착 특성을 확인하기 위하여 TPD 분석을 수행하였으며, 피독요인으로 작용하였던 NO의 흡착특성에 대하여 Figure 3에 나타내었고 NO 존재 유무에 따른 CO 흡·탈착 특성에 대하여 Figure 4에 나

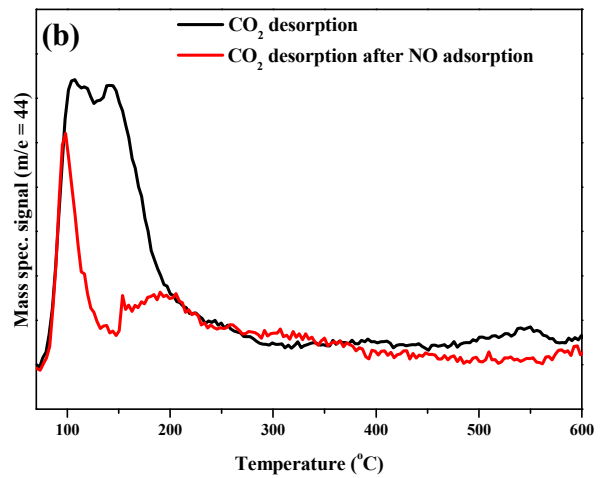
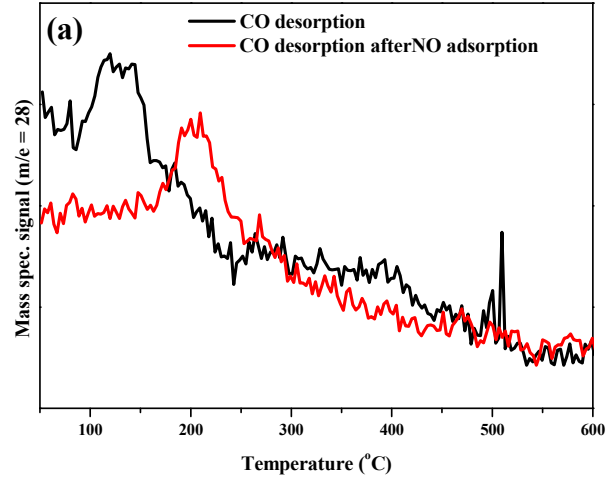


Figure 4. The CO-TPD profiles for Pt/TiO₂ catalyst ((a) CO desorption, (b) CO₂ desorption).

타내었다. 또한 NO 존재 유무에 따른 CO 흡·탈착 peak에 대한 면적 비를 Table 1에 나타내었다.

NO-TPD 분석 수행 결과, Chien et al. [14]의 연구에서 언급한 것처럼 101 °C에서는 분자 상으로 흡착되는 NO, 170 °C에서는 Pt 표면에 흡착되는 Nitrate 중, 262 °C에서는 TiO₂ 상에 화학흡착되는 Nitrate 중의 탈착 peak가 관찰되었다. 또한 NO 종들이 탈착될 때, 촉매 내의 산소를 이용하여 NO₂로 전환탈착되는 것은 확인할 수 없었으며 단순히 NO로 탈착되는 것을 확인할 수 있었다.

다음으로 촉매표면에 NO 존재 유무에 따른 CO 흡·탈착

Table 1. The experimental conditions

| Experimental condition | | |
|--|--------------------------|-------------------|
| Particle size (nm) | 40 ~ 50 | |
| Temperature (°C) | 100 ~ 300 | |
| Inlet gas concentration (N ₂ balance) | CO (ppm) | 1,000 |
| | NO (ppm) | 50, 100, 200, 300 |
| | O ₂ (vol.%) | 8 |
| | H ₂ O (vol.%) | 6 |
| Surface velocity (hr ⁻¹) | 160,000 | |

Table 2. Area ratio in CO-TPD analysis with and without NO adsorption

| | CO | CO ₂ |
|--|------|-----------------|
| Pt/TiO ₂ | 1 | 1 |
| Pt/TiO ₂ (NO adsorption at 125 °C) | 0.81 | 0.34 |

특성을 확인하기 위하여 NO 흡착 유무에 따른 촉매의 CO-TPD 분석을 비교하였다. 먼저 CO의 흡·탈착을 확인하였을 때, Pt/TiO₂ 촉매는 85 ~ 160 °C에서 CO 탈착 peak가 가장 크게 형성되었다. 반면 NO 선흡착 후 CO 흡·탈착을 확인하였을 때, 167 ~ 258 °C에서 CO 탈착 peak가 형성되는 것을 확인하였으며 NO가 흡착되지 않는 촉매에 비하여 CO 흡착량이 0.81배로 감소되었다. 또한 CO₂로의 전환탈착 peak는 70 ~ 252 °C에서 크게 형성되었고, NO를 선흡착한 경우 70 ~ 130 °C에서 CO₂ 전환탈착 peak가 형성되는 것을 확인하였으며 NO가 선흡착된 촉매에서 CO₂ 전환탈착량이 0.31배로 감소되었다. 따라서 Pt/TiO₂ 촉매표면에서 NO의 흡착은 CO의 흡착 및 CO₂의 전환탈착을 억제함으로써 촉매의 CO 전환율을 급격하게 저하시켰다고 판단된다.

3.3. NO 존재 유무에 따른 Pt/TiO₂ 촉매의 DRIFT

앞선 3.2절에서 촉매표면에 NO의 선흡착은 CO 흡착 및 CO₂로의 전환탈착을 억제시켰다. 따라서 본 절에서는 CO 및 CO₂의 흡·탈착 시, 어떠한 반응 mechanism에 의해 촉매에 피독 작용을 하였던 지를 확인하기 위하여 DRIFT 분석을 수행하였다. DRIFT 분석은 앞선 실험과 동일하게 125 °C에서 진행되었으며 CO 산화반응 과정과 NO 선흡착 후의 차이를 비교하였다.

먼저 125 °C에서 Pt/TiO₂ 촉매에 CO를 30 min 간 흡착시켰을 때, 2072 ~ 2088 cm⁻¹에서 Pt⁰에 흡착된 linear CO, 2114 ~ 2134 cm⁻¹에서 Pt²⁺에 흡착된 linear CO, 1850 cm⁻¹에서 Pt⁰에 흡착된 bridged CO, 1300 ~ 1700 cm⁻¹에서 촉매 표면에 흡착된 carbonate 종들의 흡착이 관찰되었다[15-16]. 또한 CO가 촉매표면에 흡착될 때, 촉매 내의 산소를 이용함으로써 CO가 CO₂로 산화되고 이에 따라 촉매표면이 환원되어 대부분의 CO 종들이 Pt⁰ 표면에 흡착됨을 확인하였다.

이 후 N₂ + O₂를 30 min 간 흡착할 때, Pt⁰ 및 Pt²⁺에 흡착되어 있던 CO 종들 모두 산화되어 사라지는 것을 확인함으로써 촉매 내 산화-환원 반응이 원활하게 일어나는 것을 확인할 수 있었다.

다음으로 NO를 30 min 간 흡착할 때, 1300 ~ 1700 cm⁻¹에서 촉매표면에 Nitrate 종들만이 흡착되는 것을 확인할 수 있었다[17].

마지막으로 처음과 같이 CO를 30 min 간 흡착할 때, Pt²⁺종에 흡착된 linear CO 종들은 대부분 나타나는 것을 확인할 수 있었지만, 촉매 내의 산소를 이용하여 촉매표면의 환원시키는 과정을 억제함으로써 Pt⁰에 흡착된 bridged CO, linear CO는 대부분 나타나지 않는 것을 확인할 수 있었다.

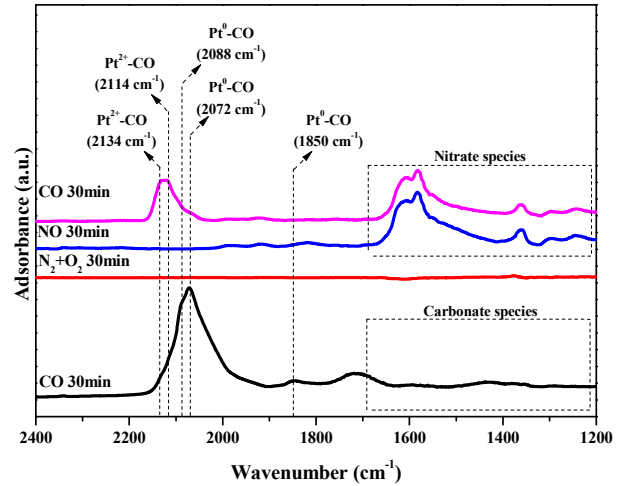


Figure 5. DRIFT spectra of Pt/TiO₂ catalyst at 125 °C.

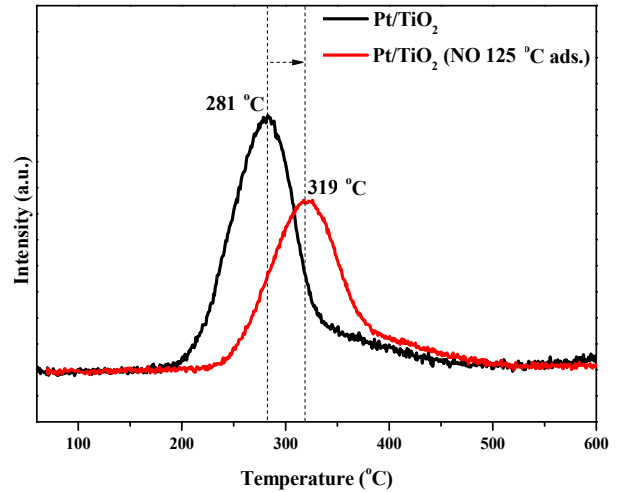


Figure 6. The H₂-TPR profiles of Pt/TiO₂ catalyst.

3.5. NO 존재 유무에 따른 Pt/TiO₂ 촉매의 Redox 특성

앞선 3.3 절의 DRIFT 분석을 통하여 Pt/TiO₂ 촉매는 NO 흡착 시 Pt의 redox cycle을 방해하는 것을 확인하였다. 따라서 본 절에서는 NO의 흡착이 촉매의 산소전달능력에 주는 영향을 확인하기 위하여 H₂-TPR 분석을 수행하였으며 Figure 6에 나타내었다. H₂-TPR 분석의 경우, 앞선 분석들과 동일하게 125 °C에서의 NO의 선흡착 유무에 따라 수행하였다. 먼저, NO를 흡착하지 않는 촉매에서의 H₂-TPR 분석결과, T_{max} (the maximum temperature of hydrogen consumption)가 약 281 °C에서 나타나는 것을 확인할 수 있었으며 spill over 현상에 의한 촉매의 환원 peak가 확인되었다[18]. 반면, NO가 선흡착된 촉매는 T_{max}가 약 319 °C로써 NO가 흡착되지 않는 촉매에 비하여 약 38 °C 높은 온도로 이동하였고 촉매의 전반적인 H₂ 소모량 또한 감소함을 확인하였다. 따라서 촉매 내 NO의 존재는 CO와 경쟁흡착 대상으로서 촉매 표면흡착 시 CO가 흡착할 수 있는 활성점을 막고 촉매의 산소전달능력을 방해하여 CO₂로의 전환을 억제함으로써 촉매의 CO 전환율이 급격히 저하되었다고 판단된다.

4. 결론

Pt/TiO₂ 촉매에서의 NO 피독에 의한 CO 산화반응 특성에 관한 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

Pt/TiO₂ 촉매를 이용하여 CO 산화반응을 평가하였을 때, 125 ~ 300 °C에서 100%의 CO 전환율을 나타내었다. 하지만 CO 산화반응 중 NO가 주입됨에 따라 200 °C 이하에서 CO 전환율이 급격하게 감소되는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 Pt/TiO₂ 촉매 표면에서 NO가 CO와 경쟁흡착하여 촉매에 CO의 흡착을 방해하고 촉매의 산소전달능력을 저하시켜 CO₂로의 전환이 억제함으로써 촉매 내 redox cycle (Pt²⁺ → Pt⁰ → Pt²⁺ cycle)을 방해하였다. 따라서 NO의 존재는 Pt/TiO₂ 촉매를 이용한 CO 산화반응에서 피독 요인으로 작용하였으며 NO 피독 방지를 위해서는 촉매의 산소전달능력 증진이 필요하다고 판단된다.

감사

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다(No. 20182 01010635B).

References

- Hossain, S. T., Almesned, Y., Zhang, K., Zell, E. T., Bernard, D. T., Balaz, S., and Wang, R., "Support Structure Effect on CO Oxidation: A Comparative Study on SiO₂ Nanospheres and CeO₂ Nanorods Supported CuOx Catalysts", *Appl. Surf.*, **428**, 598-608 (2018).
- Du, L., Wang, W., Yan, H., Wang, X., Jin, Z., Song, Q. S., Si, R., and Jia, C., "Copper-Ceria Sheets Catalysts : Effect of Copper Species on Catalytic Activity in CO Oxidation Reaction", *Jour. Rar. Ear.*, **35**, 1186-1196 (2017).
- Qsgood, H., Devaguptapu, S. V., Xu, H., Cho, J., and Wu, G., "Transition Metal (Fe, Co, Ni, and Mn) Oxides for Oxygen Reduction and Evolution Bifunctional Catalysts in Alkaline Media", *Nano today*, **11**, 601-625 (2016).
- He, J., Chen, S. Y., Tang, W., Dang, Y., Kerns, P, Miao, R., Dutta, B., Gao, P. X., and Suib, S. L., "Microwave-Assisted Integration of Transition Metal Oxide Nanocoatings on Manganese Oxide Nanoarray Monoliths for Low Temperature CO Oxidation", *Appl. catal. B : Environ.*, **255**, 117766 (2019).
- Singhania, A., and Gupta, S. M., "Low-Temperature CO Oxidation over Cu/Pt co-doped ZrO₂ Nanoparticles Synthesized by Solution Combustion", *Beil. Jour. Nanotech.*, **8**, 1546-1552 (2017).
- Li, S., Zhu, H., Qin, Z., Wang, G., Zhang, Y., Wu, Z., Li, Z., Chen, G., Dong, G., Wu, Z., Zheng, L., Hu, T., and Wang, J., "Morphologic Effects of Nano CeO₂-TiO₂ on the Performance of Au/CeO₂-TiO₂ Catalysts in Low-Temperature CO Oxidation", *Appl. Catal. B: Environ.*, **114**, 498-506 (2014).
- Gracia, F. J., Guerrero, S., Wolf, E. E., Miler, J. T., and Kropf, A. J., "Kinetics, Operando FTIR, and Controlled Atmosphere EXAFS Study of the Effect of Sulfur on Pt-Supported Catalysts during CO Oxidation", *J. Catal.*, **233**, 372-387 (2005).
- Zhu, X., Cheng, B., Yu, J., and Ho, W., "Halogen Poisoning Effect of Pt-TiO₂ for Formaldehyde Catalytic Oxidation Performance at Room Temperature", *Appl. surf. Sci.*, **364**, 808-814 (2016).
- Gu, L., Chen, X., Zhou, Y., Zhu, Q., Huang, H., and Lu, H., "Propene and CO Oxidation on Pt/Ce-Zr-SO₄²⁻ Diesel Oxidation Catalysts: Effect of Sulfate on Activity and Stability", *Chinese J. Catal.*, **38**, 607-616 (2017).
- Tang, W., Weng, J., Lu, X., Wen, L., Suburanmanian, A., Nam, C. Y., and Gao, P. X., "Alkali-Metal Poisoning Effect of Total CO and Propane Oxidation over Co₃O₄ Nanocatalysts", *Appl. catal. B : Environ.*, **256**, 117859 (2019).
- Anguita, P., Garcia-Vargas, J. M., Gaillard, F., Iojoiu, E., Gil, S., and Gioroir-Fendler, A., "Effect of Na, K, Ca and P-Impurities on Diesel Oxidation Catalysts (DOCs)", *Chem. Eng. J.*, **352**, 333-342 (2018).
- Oh, S. H., and Carpenter, J. E., "Role of NO in Inhibiting CO Oxidation over Alumina-Supported Rhodium", *J. Catal.*, **101**, 114-122 (1986).
- Diebold, U., "The Surface Science of Titanium Dioxide", *Surf. Sci.*, **48**, 5-8 (2003)
- Chien, S. H., Kuo, M. C., Lu, C. H., and Lu, K. N., "Spectroscopic Studies of NO Reduction on Pt/TiO₂ Catalysts", *Catal. Today*, **97**, 121-127 (2004).
- Zafeiratos, S., Papakonstantinou, G., Jacksic, M. M., and Neophytides, S. G., "The Effect of Mo Oxides and TiO₂ Support on the Chemisorption Features of Linearly Adsorbed CO on Pt Crystallites: an Infrared and Photoelectron Spectroscopy Study", *Appl. Catal. B: Environ.*, **232**, 127-136 (2005).
- Li, N., Chen, Q. Y., Luo, L. F., Huang, W. X., Luo, M. F., Hu, G. S., and Lu, J. Q., "Kinetic Study and the Effect of Particle Size on Low Temperature CO Oxidation over Pt/TiO₂ Catalysts", *Appl. Catal. B: Environ.*, **142**, 523-532 (2013).
- Liu, Y., Meng, M., Zou, Z., Li, X., and Zha, Y., "In situ DRIFTS Investigation on the NOx Storage Mechanisms over Pt/K/TiO₂-ZrO₂ Catalyst", *Catal. Comm.*, **10**, 173-177 (2008).
- Rachmady, W., and Vannice, M. A., "Acetic Acid Reduction by H₂ over Supported Pt Catalysts: A DRIFTS and TPD/TPR Study", *J. Catal.*, **207**, 317-330 (2002).