

Platinum Precursor 특성에 따른 Pt/TiO₂ 촉매의 SO₂ 산화 반응특성 연구

김재관 · 박석운 · 남기복* · 홍성창**,*†

한국전력공사 전력연구원, *한국과학기술연구원 물질구조제어연구센터, **경기대학교 환경에너지공학과
(2020년 5월 15일 접수, 2020년 6월 1일 수정, 2020년 6월 1일 채택)

Characteristics of SO₂ Oxidation of Pt/TiO₂ Catalyst according to the Properties of Platinum Precursor

Jae Kwan Kim, Seok Un Park, Ki Bok Nam*, and Sung Chang Hong**,*†

Korea Electric Power Research Institute, Daejeon 34056, Republic of Korea

*Materials Architecting Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 02792, Republic of Korea

**Department of Environmental Energy Systems Engineering, Kyonggi University, Suwon 16227, Republic of Korea

(Received May 15, 2020; Revised June 1, 2020; Accepted June 1, 2020)

초 록

본 연구에서는 SO₂를 제어하기 위한 산화 촉매에서 platinum (Pt)을 활성금속으로 하는 촉매의 반응특성에 관한 분석을 수행하였다. Titania (TiO₂) 지지체에 다양한 precursor 형태의 Pt를 사용하여 Pt/TiO₂ 촉매를 제조하여 실험에 사용하였다. Pt/TiO₂ 상의 Pt²⁺ 또는 Pt⁴⁺와 같은 Pt valence state에 따른 SO₂ 산화의 성능 차이는 나타나지 않으며, PtCl_x과 같은 Pt chloride species는 전체적으로 SO₂ 산화 성능을 감소시킨다. 또한, XPS 분석을 수행하여 SO₂ 산화 반응 전/후의 촉매 상의 valence state를 분석한 결과 SO₂ 산화반응 이후 lattice oxygen의 감소 및 surface chemisorbed oxygen의 증가를 확인할 수 있다. 따라서 Pt/TiO₂ 촉매의 SO₂의 산화 반응은 PtOx에 해당하는 lattice oxygen의 반응과 oxygen vacancy에 의한 산화-환원 반응이 진행되는 Mar-Van Krevelen 메커니즘이 주요한 SO₂ 산화 반응임을 판단할 수 있으며, 이러한 결과를 통하여 촉매 상에 존재하는 PtOx (Pt²⁺ 또는 Pt⁴⁺)의 oxygen species가 주요한 활성 site로 작용함을 확인할 수 있다.

Abstract

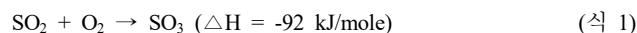
In this study, an analysis on the reaction characteristics of a catalyst using platinum (Pt) as an active oxidation metal catalyst for controlling SO₂ was performed. Pt/TiO₂ catalyst was prepared by using Pt as various precursor forms on a titania (TiO₂) support, and used for the experiment. There was no difference in performance of SO₂ oxidation according to Pt valence states such as Pt²⁺ or Pt⁴⁺ on Pt/TiO₂, and Pt chloride species such as PtCl_x reduces SO₂ oxidation performance. In addition, as a result of analyzing the valence state of the catalyst before and after the SO₂ oxidation reaction by XPS analysis, a decrease in lattice oxygen and an increase in surface chemisorbed oxygen after the SO₂ oxidation reaction were confirmed. Therefore it can be suggested that the oxidation reaction of SO₂ when using the Pt/TiO₂ catalyst is the major one following the Mar-Van Krevelen mechanism where the reaction of lattice oxygen corresponding to PtOx and the oxidation-reduction reaction by oxygen vacancy occur. Overall, it can be confirmed that the oxygen species of PtOx (Pt²⁺ or Pt⁴⁺) present on the catalyst acts as a major active site.

Keywords: SO₂, Oxidation platinum catalyst, Valence state

1. 서 론

Sulfur dioxide (SO₂)는 다양한 산업현장에서 sulfur를 포함한 화석 연료 연소 시 발생하게 된다. 배출된 SO₂는 인체 및 환경에 유해한 영

향을 미친다. 과거 1952년 런던 스모그 사건에서처럼 배출된 SO₂의 자체의 독성과, 아래 반응식과 같이 산성비의 유발물질로 과거부터 SO₂의 배출은 엄격히 관리가 되어오고 있다.



최근에는 황산 암모늄염[(NH₄)₂SO₄] 등의 초미세먼지 입자를 생성하는 유발물질로 그에 따른 규제가 강화되고 있다.

† Corresponding Author: Kyonggi University,
Department of Environmental Energy Systems Engineering, Suwon 16227,
Republic of Korea
Tel: +82-31-249-9744 e-mail: schong@kyonggi.ac.kr



이러한 SO₂의 배출에 관한 관심이 증가하고 있는 현시점에서 SO₂의 생성과 그 처리기술에 대한 다양한 기술들은 과거부터 다양한 관점에서 연구가 수행되고 있다. 현재, SO₂의 저감기술로는 연소 전 처리, 연소과정에서의 처리, 연소 후처리(배연탈황) 등의 기술이 있다. 먼저 연소 전 처리의 경우 화석연료를 정제하는 과정에서 연료에 포함된 sulfur 성분을 제거하여 초저유황 연료를 제조하여 이를 연소시킴에 따라 배출되는 SO₂를 저감하는 기술이다. 연소 중 탈황기술은 연소로 내에 석회석이나 석회 등의 흡수제를 투입하여 열분해시켜 다양한 황화합물을 형성하고, 이를 집진 시설을 이용하여 제거하는 기술이다. 마지막으로 연소 후 처리기술(flue gas desulfurizer; FGD)의 경우 현재 가장 일반적으로 사용되고 있는 기술이며, 해당 기술은 석회수 및 석회석을 이용하여 배가스에 포함된 기상의 SO₂를 칼슘계(Ca) 또는 나트륨(Na)계 탈황제를 이용하여 입자상 물질의 형태로 처리하는 기술이다. 해당 기술은 우수한 탈황 효율과 경제성으로 많은 탈황처리시설에 사용되고 있다[1]. 하지만 이러한 FGD 기술의 경우 앞서 언급한, 황화합물(CaSO₄ 또는 Na₂SO₄) 및 폐수에 대한 2차 처리 시설 및 비용이 요구된다. 또한, 탈황효율이 약 90%로 연료의 황 함량이 증가하게 되면 FGD system 후단의 SO₂의 농도가 증가하는 문제점이 발생할 수 있다. 따라서 해당 기술의 문제점을 극복하기 위하여 기존 흡착/흡수 방식의 FGD 방식과는 달리 SO₂를 sulfuric acid (H₂SO₄)의 형태로 회수하는 방식의 SNOx (Haldor Topsøe)과, DeSONox (Degussa) 기술이 연구되었다[2,3]. 이 기술은 화석연료 연소 시 발생하는 NOx (nitrogen oxide)와 SOx (sulfur oxide)를 동시에 제거하는 기술로, NOx는 SCR (selective catalytic reduction)를 통하여 N₂ 및 H₂O의 형태로 제거하고, SO₂의 경우 촉매를 이용하여 SO₃로 산화시킨 후, 배기가스에 포함된 수분과 반응하여 생성된 H₂SO₄를 condenser를 통해 회수하는 기술이다. 상기 언급한 두 기술은 사용되는 촉매의 종류를 제외하고 매우 유사한 기술임에 따라, SO₂의 SO₃로의 전환 촉매 기술이 전체 system의 성능을 결정하는 중요한 인자이다.

SO₂를 SO₃로 전환시키는 기술로는 약 450 °C 온도에서 촉매를 이용하여 산화시키는 기술이 대표적이다. 해당 공정에서 사용되는 촉매 기술로는 1831년 Philips가 촉매로서 platinum (Pt)을 사용하기 시작하여 약 100년간 다양하게 연구됐고, 1930년에 바나듐 촉매가 추가적으로 발견되어 다양한 연구가 수행되고 있다[4]. 최근 SO₂의 SO₃로의 산화 촉매 연구의 경우 주로 vanadium (V) 산화물 기반의 molten salt catalysts 촉매에 관한 연구가 주를 이루고 있다. 일반적으로 규조토, VOx, 그리고 알칼리 염(Na, K, Cs 등)을 조촉매로 합성 및 열처리를 통하여 만들어지는 supported liquid phase (SLP) 촉매가 대표적이다 [5-7]. 이에 관한 연구로는 지금까지 SO₂의 SO₃로의 산화 촉매 반응 메커니즘 및 촉매의 불활성화 등에 대한 이해를 위한 기초적인 지식으로 촉매상의 복합물 및 intermediate species 형성에 관한 연구가 주를 이루었다[4]. 특히, 알칼리 염이 포함된 V-based 촉매에 SO₂가 주입되어 반응이 진행될 때 촉매에 pyro-sulfate를 함유하는 molten salt가 형성되어 dimeric (V^o)₂O(SO₄)₄⁴⁻의 복합체가 형성되어 SO₂ 산화 반응에 주요한 활성 species로 작용하는 반응이 대표적이다[8,9].

Pt-based 촉매의 경우 귀금속계 특성상 높은 산화력으로 CO, HCHO, H₂ 등 다양한 산화 촉매에 적용되고 있다. 하지만 Pt의 경우 과거로부터 황산 생산 산업에서 SO₂ 산화 촉매로 사용되어 왔지만, 수오와 비교하여 공급의 어려움, 비용적인 한계점, 그리고 비활성화의 문제점으로 인하여 앞서 언급한 V-based 촉매로 대체되었다. 하지만 SO₂ 산화

Table 1. Surface Reaction Mechanism for SO₂ Oxidation on Pt

Oxygen adsorption/desorption		SOx Adsorption/desorption	
R1	O + * → O*	R5	S + * → S*
		R6	S* → S + *
R2	O* → O + *	R7	SO + * → SO*
		R8	SO* → SO + *
R3	O ₂ + 2* → 2O*	R9	SO ₂ + * → SO ₂ *
		R10	SO ₂ * → SO ₂ + *
R4	2O* → O ₂ + 2*	R11	SO ₃ + * → SO ₃ *
		R12	SO ₃ * → SO ₃ + *
SOx oxidation/reduction			
R13	SO ₃ * + * → SO ₂ * + O*		
R14	SO ₂ * + O* → SO ₃ * + *		
R15	SO ₂ * + * → SO* + O*		
R16	SO* + O* → SO ₂ * + *		
R17	SO* + * → S* + O*		
R18	S* + O* → SO* + *		
R19	2SO ₂ * → SO* + SO ₃ *		
R20	SO* + SO ₃ * → 2SO ₂ *		
R21	S* + SO ₂ * → 2SO*		
R22	2SO* → S* + SO ₂ *		
R23	SO* + SO ₂ * → S* + SO ₃ *		
R24	S* + SO ₃ * → SO* + SO ₂ *		

: Empty (vacant) site, superscript: Adsorbed species.

분야에서의 Pt계 촉매에 관한 관심 꾸준히 지속되고 있는 실정이다. Pt-based 촉매에 관한 연구는 Pt-Rh alloy 형성 또는 Al 도핑을 통한 촉매의 성능 개선 등은 연구[10], 또는 Table 1에 나타난 표면 24가지 반응 중 12개의 가역적 반응을 중심으로, 5가지의 표면 species (S*, O*, SO*, SO₂*, SO₃*)를 기초로 한 microkinetic model과 같은 시뮬레이션 연구가 주를 이루었다[11]. 이처럼 Pt-based 촉매의 기존 연구에서는 조촉매 첨가를 통한 alloy 또는 interaction species 등의 복합물 형성 및 kinetic 연구가 주로 수행된 것을 확인하였다. 이에 본 연구의 목적은 Pt-based 촉매에 대하여 활성금속인 Pt의 precursor에 따른 SO₂의 산화 반응과의 상관성을 확립하는 것이다. 따라서 본 연구에서는 다양한 precursor로 제조한 Pt/TiO₂ 촉매의 표면 XPS 및 H₂-TPR 분석을 통한 촉매의 물리·화학적 특징과 SO₂의 산화 반응의 상관성 및 반응특성에 관한 연구를 수행하였다.

2. 실험

2.1. 촉매 제조 방법

해당 연구에서 사용된 촉매는 TiO₂ 담체에 Pt를 담지 하여 제조하였다. 사용된 Pt precursor의 경우 metallic platinum solution (Pt, CBB Co.)과 platinumous hydroxide [Pt(OH)₂, SNS Co.], 그리고 platinum chloride [PtCl₄, Sigma Aldrich Co.]를 사용하였으며, 담체로 사용된 TiO₂는 P25 (Degussa Co.)를 사용하였다. 본 연구에서 담지된 Pt 금속의 함량은 []으로 나타내었으며 Pt[1]는 TiO₂ 담체의 무게를 기준으로 Pt가 1 wt.% 만큼 담지 하였음을 의미한다. 본 연구에서 사용된 촉매는 wet impregnation method를 통해 제조하여 실험에 사용하였다.

TiO₂에 대한 Pt의 함량(wt.%)을 원하는 조성비에 따라 계산하고, 이에 해당하는 Pt precursor의 양을 계산한다. 이후, 계산된 Pt precursor를 60 °C로 가열된 증류수에 녹인 후, 완성된 Pt 용액에 측량된 TiO₂를 조금씩 저어가며 혼합한다. 이렇게 만든 slurry 상태의 용액을 1 h 이상 stirring 후 회전 진공증발기를 이용하여 70 °C에서 수분을 제거한다. 수분을 제거한 후 추가건조를 위하여 건조 오븐에서 103 °C로 24 h 건조시켜 시료에 남아있던 잔여 수분을 제거한다. 이후, 관형로(tubular furnace)에서 10 °C/min의 승온 속도로 400 °C 온도까지 상승시킨 후 해당 온도에서 4 h 공기분위기에서 소성하여 제조하였다. 이때, platinum chloride (PtCl₄)를 전구체로 사용한 Pt[1]/TiO₂ 촉매의 경우 전구체에 존재하는 Cl⁻에 의한 촉매의 영향을 최소화하기 위하여 건조 후 소성 과정을 수행하기 전 관형로에서 10 °C/min의 상승속도로 300 °C 온도까지 상승시킨 후 해당 온도에서 3 h 동안 30% H₂/N₂ 가스를 이용하여 환원 분위기에서 환원처리를 수행한 후, 앞선 촉매들과 같은 방법으로 소성을 수행하여 촉매를 제조하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

해당 연구의 SO₂ 산화 반응 실험은 연속 흐름형 고정층 반응기에서 수행하였다. 반응기에 공급되는 가스는 N₂, O₂, SO₂의 가스로, MFC (mass flow controller)를 통해 유량을 조절할 수 있다. 반응기에 수분을 공급하기 위하여, 2중 jacket 형태의 bubbler에 carrier gas인 N₂를 폭기하여 수분을 함유하게 하였다. 이때, 공급되는 수분의 양을 일정하게 유지하기 위해 circulator를 이용하여 bubbler 외각에 일정 온도의 물을 순환시켜, carrier gas 가스가 반응기에 수분을 공급할 때 공급량을 일정하게 하였다.

또한, 가스 공급관은 스테인레스 관을 사용하였으며, 실험의 오차를 억제하기 위하여 가습공급관을 heating band로 감아 180 °C로 일정하게 유지하여 반응관 내부에 수분이 응축하는 것을 억제하였다. 반응기는 내경 8 mm, 높이 600 mm인 석영관으로 제작하였으며 quartz wool을 사용하여 촉매층을 고정했다. 또한, 반응기 온도는 고정층 상부에 설치된 K-type의 열전대를 이용하여 PID 온도제어기로 조절하였다. 반응의 생성물 농도는 비분산 적외선 가스분석기(ZKJ-2, Fuji Electric Co.)를 사용하여 측정하였으며, 모든 가스는 chiller 내의 수분 trap을 통과시켜 분석기로 유입되기 전 수분을 제거하였다.

SO₂ 산화 반응실험은 powder type 방식으로 수행되었다. Powder type 실험은 촉매를 균일하게 하기 위해 유압 프레스를 이용하여 pellet 형태로 성형 하였으며, 해당 pellet을 300~425 μm 크기로 sieving 하여 얻은 시료를 이용하여 실험을 진행하였다.

상기 방법으로 준비한 촉매를 반응기에 충전 후, 흡착되어 있는 불순물 제거 및 산화 상태를 균일하게 하는 목적으로 400 °C에서 전처리를 수행한다. 전처리 이후 실험온도까지 하강 후 안정화를 위해 1 h 가량 유지한다. 실험온도가 일정하게 유지되면 반응 가스를 반응기 내로 투입한 후 steady-state에 도달할 때까지 반응실험을 지속시킨 후 생성물의 농도를 기록한다.

수분이 공급되는 실험은 실험 종류에 따라 먼저 N₂, O₂, SO₂를 주입하여 상기의 방법에 따라 steady-state에 도달 후 수분을 투입한다. 생성물의 농도가 일정해질 때까지 지속시킨 후 해당 농도를 측정하였다. 촉매의 반응 활성은 SO₂의 전환율로 나타내었으며 다음과 같이 정의하였다.

Table 2. Experimental Condition in a Fixed Bed Reactor

Size	Powder type (μm)	40~50 mesh (359)
Temperature (°C)		400~250
Inlet gas conc. (N ₂ balance)	O ₂ (%)	3
	H ₂ O (%)	6
	SO ₂ (ppm)	500, 3,500
Space velocity (hr ⁻¹)	Powder type	10,000
Total flow (cc/min)		300

$$\text{SO}_2 \text{ conversion (\%)} = \frac{C_{\text{반응전 SO}_2} - C_{\text{반응후 SO}_2}}{C_{\text{반응전 SO}_2}} \times 100 \quad (\text{식 4})$$

또한, 본 연구에서 실시한 SO₂ 산화 반응 실험에 관한 운전변수를 Table 2에 나타내었다.

2.3. 촉매 특성분석

2.3.1. BET (Brunauer-Emmett-Teller)

촉매의 비표면적 및 pore size 측정은 Micromeritics Co.의 ASAP 2010C를 사용하였다. 비표면적을 구하기 위하여 BET (Brunauer-Emmett-Teller)식을 이용하였으며, pore size는 Kelvin식을 통한 BJH (Barrett-Joyer-Hanlenda)으로 계산하였다. 이때 각각의 시료는 110 °C에서 3~5 h 동안 진공상태로 degassing한 후 분석을 수행하였다.

2.3.2. H₂-TPR (Temperature Programmed Reduction)

H₂-TPR 분석을 통하여 Pt계 촉매의 redox 특성 및 산화상태를 확인하였다. 100 μm 이하로 분쇄된 30 mg의 촉매를 충전 후 50 cc/min의 5% O₂/He를 주입하며 400 °C에서(10 °C/min) 30 min간 전처리를 수행하였다. 이후 60 °C로 하강한 후 10% H₂/Ar 가스를 50 cc/min을 주입하며 촉매표면의 흡·탈착을 안정화했다. 이후, 10% H₂/Ar 가스를 50 cc/min을 주입하며 10 °C/min의 승온속도로 800 °C까지 승온하며 TCD로 H₂의 농도를 detecting 하였다. 분석 장비는 2920 Autochem (Micromeritics)을 사용하였고, detector는 TCD (thermal conductivity detector)를 사용하였다.

2.3.3. ICP (inductive coupled plasma)

ICP-AES (inductive coupled plasma-atomic emission spectrometer)는 Perkin-Elmer Optima 3000XL를 사용하였다(RF power: 1300 Watt, plasma flow: 15 L/min, coolant flow: 0.5 L/min, nebulizer flow: 0.8 L/min). Teflon bottle에서 HF, HNO₃, HClO₄를 4 : 4 : 1로 혼합한 시약 2 mL를 이용하여 0.1 g의 시료를 decomposition한 후 증류수로 희석시킨 시료를 이용하여 ICP 분석을 수행하였다.

2.3.4. XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)

XPS 분석을 통해 촉매 표면의 다양한 금속들의 산화 상태를 확인하였다. 측정은 Thermo사의 Alpha-K를 사용하였으며, Al Kα mono-chromatic (1486.6 eV)를 excitation source로써 사용하였다. 분석에 사용된 촉매는 약 100 °C에서 24 h 건조하여 수분을 완전히 제거하였으며, 표면 sputtering 및 etching을 하지 않고 분석을 수행하여 XPS 기기의 진공도를 10⁻⁶ Pa로 유지하였다. 시료 내에 존재하는 C, O, Ti, Pt 원소는 wide scanning spectrum으로 binding energy와 intensity를 분석

하였다.

3. 결 과

3.1. 다양한 Pt precursor에 따른 SO₂ 산화 성능

Dunn 등[12]에 의하면 다양한 지지체를 이용하여 촉매를 제조한 후 실험을 수행한 결과 SO₂의 산화는 Ce > Zr, Ti > Al > Si 순으로 나타났다. 이는 지지체와 활성금속의 결합인 active metal-support 사이의 interaction이 SO₂ 산화 반응에 영향이 있는 것으로 보고되고 있어, 본 연구에서는 앞서 언급한 다양한 지지체 중 우수한 반응 활성을 나타내는 지지체로 titania 지지체를 이용하여 다양한 Pt precursor와의 합성을 통해 Pt/TiO₂ 촉매를 제조하여 SO₂ 산화반응 실험을 수행하였다. CeO₂ (cerium oxide)의 경우 우수한 산소전달 능력에 의한 높은 산화력으로 SO₂ 산화반응 특성의 증진을 기대할 수 있지만, Ce₂(SO₄)₃ (cerium sulfate)의 생성 과정에 의하여 SO₂ 산화효율의 오차가 발생할 수 있다[13]. 또한 SO₂의 SO₃로의 산화 반응의 경우 발열반응($\Delta H = -92$ kJ/mole)으로 support의 thermal aging에 의한 deactivation의 현상이 발생할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 SO₂에 대한 내피독성 및 구조적 안정성을 나타내고 있는 titania support를 이용하여 Pt/TiO₂ 촉매를 제조하였다[14]. Pt precursor의 경우 metallic platinum solution (metallic Pt: Pt₀)과 platinumous hydroxide solution(hydroxide Pt: Pt²⁺), 그리고 platinum chloride (chloride Pt: Pt⁴⁺)를 사용하였으며, 앞서 언급한 흡윤침침법과 소성처리를 통하여 Pt/TiO₂ 촉매를 제조하였다.

상기 다양한 precursor로 제조한 Pt/TiO₂ 촉매를 이용하여 Q = 300 cc/min, SO₂ = 500 ppm, O₂ = 3 vol.%, H₂O = 6 vol.%, S.V = 10000 hr⁻¹ 조건에서 수행하여 다음 Figure 1에 실험결과를 나타내었다.

실험결과, metallic Pt 및 hydroxide Pt를 이용하여 제조한 Pt/TiO₂ 촉매에서는 반응온도 400 °C에서 100%에 해당하는 SO₂ 산화 성능을 나타낸다. metallic Pt의 경우 350 °C까지 100% 성능을 유지하는 반면 hydroxide Pt/TiO₂는 400 °C 이하의 온도에서 성능 저하를 나타내었다. 특히, 반응 온도 300 °C에서는 metallic Pt/TiO₂의 경우 약 80%의 산화성능을 나타내는 반면 hydroxide Pt/TiO₂는 60%로 상대적으로 낮은 성능을 나타내었다. Chloride Pt로 제조한 Pt/TiO₂ 촉매는 반응온도 400 °C에서 앞선 metallic Pt/TiO₂ 또는 hydroxide Pt/TiO₂와 비교하여 상대적으로 낮은 90%의 SO₂ 산화 성능을 나타내었으며, 300 °C에서는 약 56%로 가장 낮은 산화 성능을 나타내었다. 결과적으로 다양한 Pt precursor로 제조한 Pt/TiO₂ 촉매의 SO₂ 산화 성능은 metallic Pt > hydroxide Pt > chloride Pt 순서임을 확인할 수 있다.

또한, 반응물질인 SO₂는 일반적인 경우 SO₂의 농도가 증가함에 따라 전환율이 감소하는 유사 1차 반응(pseudo-first-order reaction) mechanism에 기인함이 보고되고 있다[15]. 따라서 Figure 2에는 본 실험에서 사용된 Pt precursor 중 성능이 우수하였던 metallic Pt와 hydroxide Pt를 이용하여 SO₂의 주입농도를 3500 ppm으로 증가시킨 조건에서 SO₂ 산화실험을 수행하여 그에 따른 영향을 확인하였다. 실험결과, 앞선 실험(Figure 1)에서 두 촉매 모두 100%의 성능을 나타내었던 400 °C의 반응온도에서, SO₂의 농도를 3500 ppm으로 증가시키는 경우 metallic Pt/TiO₂는 94.44%, hydroxide Pt/TiO₂는 88.90%로 감소한 성능을 나타내었으며, hydroxide Pt/TiO₂에서 상대적으로 성능 감소폭이 더 크게 나타났다. 따라서 주입되는 SO₂ 농도가 증가함에 따라 성능 저하를 야기하며, 이러한 현상은 상대적으로 낮은 SO₂ 산화 성능을 나타내는 hydroxide Pt 촉매에서 더 명확하게 확인되었다.

지지체로 사용된 TiO₂는 SO₂가 주입되어 표면에 -Ti(SO₃)Ti-을 생

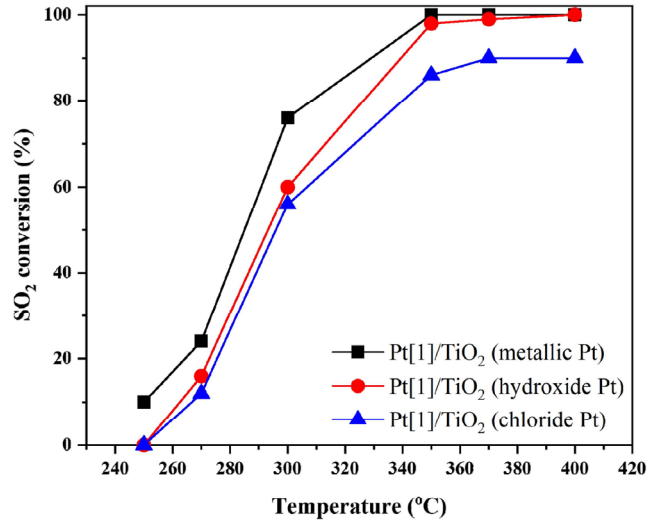


Figure 1. Effect of Pt precursor on SO₂ conversion over Pt/TiO₂ catalysts.

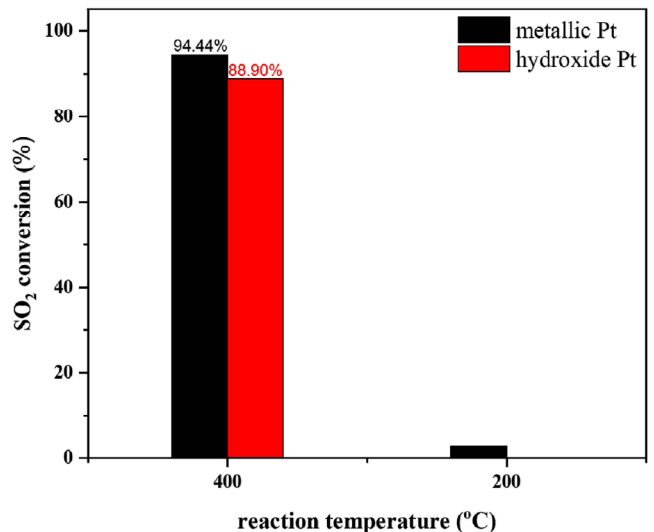


Figure 2. Effect of the input SO₂ concentration on the conversion over Pt/TiO₂ catalysts.

성하게 되는 경우 S 이온의 산화를 억제 또는 SO₃의 표면 탈착을 억제한다고 보고되고 있다[16]. 따라서 해당 연구에서 사용된 Pt/TiO₂ 촉매의 주요한 활성 site는 TiO₂ 표면에 분산된 Pt가 주요한 활성 site로 판단된다. 또한, 실험에 사용된 촉매는 동일한 함량의 Pt 1 wt.%의 촉매를 사용하였기 때문에, 해당 촉매의 SO₂ 산화 성능 차이는 지지체의 특성 또는 반응 활성 site의 양적 차이가 아닌, 활성 site의 redox 특성 및 valence state가 주요한 성능 차이의 원인으로 판단된다.

3.2. Pt/TiO₂ 촉매의 redox 특성에 따른 SO₂ 산화 성능

다양한 산화반응(NH₃, CO, HCHO etc.)에서 촉매의 redox 특성 및 valence state의 특성은 산화 성능을 결정짓는 중요한 factor로 작용하고 있다[17,18]. 특히 활성금속으로 사용된 Pt는 적용되는 반응에 따라 다양한 valence state(Pt₀, Pt₂₊, Pt⁴⁺)의 다른 반응특성이 보고되고 있다[19]. 특히, 본 연구에서 사용된 Pt precursor의 경우 다양한 Pt valence

Table 3. Pt, O Atomic Concentration of the Catalysts

Atomic ratio (%)		Metallic Pt	Hydroxide Pt	Chloride Pt
Before SO ₂ reaction	Pt ²⁺	52.49	54.47	79.21
	Pt ⁴⁺	47.51	45.53	20.79
After SO ₂ reaction	Pt ²⁺	57.54	56.29	59.76
	Pt ⁴⁺	42.46	43.71	40.24
Before SO ₂ reaction	lattice oxygen (O α)	28.47	36.89	42.18
	surface chemisorbed oxygen (O β)	47.29	30.02	30.00
	-OH (O γ)	24.24	33.09	27.82
After SO ₂ reaction	lattice oxygen (O α)	10.83	12.58	22.19
	surface chemisorbed oxygen (O β)	59.75	57.07	44.17
	-OH (O γ)	29.42	30.35	33.64

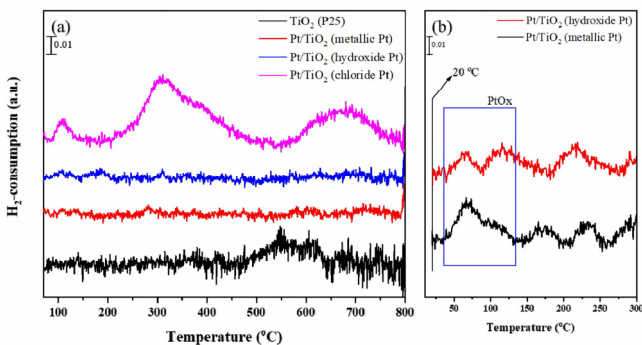


Figure 3. H₂-TPR profiles of Pt/TiO₂ catalyst with various Pt precursor [(a) Start temp. 70 °C, (b) start temp. 20 °C].

state를 나타내고 있다. 활성금속의 valence state의 차이는 촉매의 redox 특성에 직접적인 영향은 미치는 factor임에 따라 Figure 1에서 나타난 성능 차이는 Pt/TiO₂ 촉매의 redox 특성에 따른 성능 차이로 판단된다. 따라서 해당 내용을 증명하기 위하여 H₂-TPR 분석으로 각 촉매의 특성분석을 수행하였다.

먼저 각각의 촉매의 redox 특성을 확인하기 위한 H₂-TPR 분석 수행 결과를 Figure 3에 나타내었다.

실험결과 먼저 지지체 TiO₂ (P25)의 H₂-TPR 실험 결과, 약 400 °C 이상의 온도에서부터 약 700 °C에 해당하는 broad한 형태의 환원 peak가 검출되었다. 해당 peak는 TiO₂ 표면산소종의 감소에 기인할 수 있다[20]. 해당 지지체 TiO₂에 Pt를 담지하여 제조한 촉매의 실험 결과, metallic Pt와 hydroxide Pt를 이용하여 제조한 Pt/TiO₂ 촉매의 경우 매우 약한 intensity의 환원 peak를 확인할 수 있다. 해당 peak의 경우 PtOx와 같은 Pt oxide species로 판단된다[22]. Pt oxide의 경우 매우 쉽게 환원되어 100 °C 또는 그 이하의 온도에서도 환원이 가능하므로[22], 본 실험 결과에서 매우 적은 양의 PtOx의 환원 peak가 검출된 것으로 판단된다. 해당 PtOx species를 명확하게 확인하기 위하여 Figure 3(b)에서는 TPR start 온도를 20 °C까지 하온 시켜 실험한 수행한 결과를 나타내었다. 해당 실험 결과 앞서 언급한 metallic Pt/TiO₂ 또는 hydroxide Pt/TiO₂ 촉매에서 100 °C 이하 온도 영역에서의 PtOx 환원 peak가 검출됨을 확인할 수 있다. Metallic Pt로 제조한 Pt/TiO₂ 촉매의 경우 촉매 제조 공정의 소성처리 과정에서 모두 산화되어 PtOx의 형태로 촉매에 존재하는 것으로 판단된다. Chloride Pt로 제조한 Pt/TiO₂ 촉매의 경우 ~100과 ~300 °C에서 매우 강한 intensity의 환원

Table 4. Surface Structure Properties of Pt/TiO₂

Element ^a (wt.%)	Metallic Pt	Hydroxide Pt	Chloride Pt
Pt	0.91	0.68	0.75
Ti	56.44	52.87	51.97
Cl	-	-	0.075

^a via ICP.

peak가 검출되었다. 해당 촉매의 100 °C에서 검출된 환원 peak의 경우 PtOx에 의한 peak이며, 300 °C에서 검출된 peak는 oxy- 또는 hydroxy-chlorinated Pt species에 해당한다[23]. Table 4에는 촉매상에 잔여한 Cl의 여부를 확인하기 위하여 ICP 분석을 수행하였으며, 해당 결과를 나타내었다. Metallic Pt/TiO₂ 또는 hydroxide Pt/TiO₂ 촉매의 경우 잔여 Cl이 검출되지 않지만, chloride Pt/TiO₂ 촉매에서는 0.075 wt.% 미량의 Cl이 검출되었다.

따라서 앞서 수행한 metallic 또는 hydroxide Pt/TiO₂ 촉매의 실험결과에서의 PtOx에 해당하는 약 100 °C 혹은 그에 준하는 온도에서 검출된 peak보다 고온에서 검출된 chloride Pt/TiO₂ 촉매에서의 환원 peak를 순수한 PtOx로 판단하기 어렵다. 결과적으로 해당 peak의 경우 일부 남아있던 chloride (Cl)와의 interaction에 의한 환원 온도의 shift 영향 혹은 PtCl₂/PtCl₄과 같은 Pt-Cl interaction species에 의한 환원 peak로 판단된다.

3.3. Pt precursor 및 SO₂ 반응에 따른 valence state의 특성

다양한 산화 반응에 적용되는 Pt/TiO₂ 촉매의 경우 Pt valence state가 성능을 결정짓는 중요한 factor로 작용하고 있음이 보고되고 있다 [19,21]. 하지만 해당 SO₂ 산화반응의 경우 Pt valence state에 따른 SO₂ 산화반응 특성에 관한 구체적인 연구가 보고되고 있지 않은 실정이다. 따라서 다양한 valence state를 나타내고 있는 Pt precursor로 제조된 Pt/TiO₂ 촉매의 XPS 분석을 수행하여 Pt의 valence state가 반응 활성에 미치는 영향을 확인하였다. 또한 SO₂ 산화 반응 전/후의 Pt/TiO₂ 촉매의 XPS 분석을 수행하여 Pt/TiO₂ 촉매의 SO₂ 산화반응 특성에 대한 분석을 수행하였다. 먼저 촉매의 활성 금속에 해당하는 Pt의 XPS 분석을 수행하여 Figure 3에 나타내었으며, 분리된 peak의 면적을 계산한 원자 비(atomic ratio)는 Table 3에 나타내었다. 해당 연구에서 수행된 XPS 결과는 하전 현상에 의한 peak의 shift 현상을 보정하기 위하여 C1s peak의 C-C bond (284.6 eV)를 기준으로 모든 binding en-

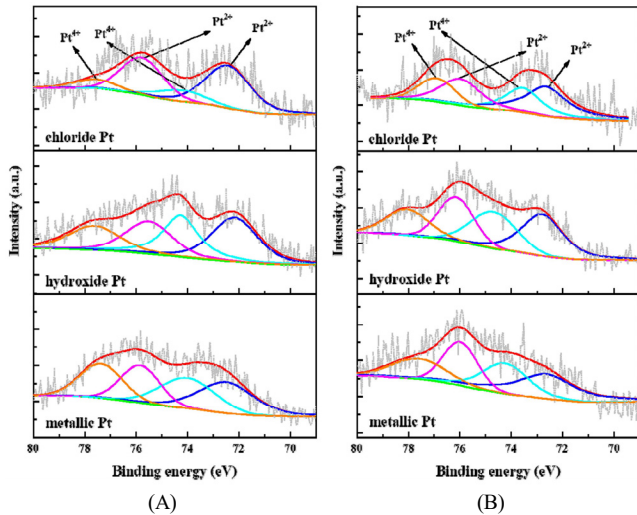


Figure 4. Deconvoluted XPS result of Pt 4f for 1% Pt/TiO₂ catalysts with various Pt precursor [(A) before SO₂ reaction, (B) after SO₂ reaction].

ergy를 보정하였다.

Pt의 경우 Pt⁰, Pt²⁺, Pt⁴⁺로 존재할 수 있으며, Pt 4f에서 각각 ~70.9, 71.9~72.1, 73.9~74.1 eV에서 peak의 존재를 통하여 Pt의 valence state를 판단할 수 있다[24,25]. 또한, 분리된 peak의 면적을 계산한 원자 비(atomic ratio)는 Table 3에 나타내었다. 먼저 SO₂ 산화 반응 전 Pt/TiO₂의 Pt 4f 결과를 나타낸 Figure 4(A)를 살펴보면 분석에 사용된 3가지 촉매의 경우 모두 70.9 eV 이하의 binding energy에서 검출되는 metallic Pt⁰ species가 확인되지 않았다. Hydroxide Pt를 이용한 Pt/TiO₂ 촉매의 경우 Pt²⁺와 Pt⁴⁺의 비율이 각각 54.47과 5.53%로 유사한 비율이 확인되었다. Metallic Pt를 사용한 촉매의 경우 Pt²⁺ (52.49%)와 Pt⁴⁺ (47.51%)가 검출되었으며, Pt⁰에 해당하는 peak는 검출되지 않았다. 이러한 결과는 metallic Pt의 경우 촉매 제조 과정에서 수행되는 소성 공정에서 Pt⁰에 해당하는 species가 모두 PtO 또는 PtO₂로 재산화된 것으로 판단된다. 마지막으로 chloride Pt를 이용한 촉매의 경우 Pt²⁺의 비율이 약 79.21%로 높은 비율을 나타내고 있고 Pt⁴⁺의 경우 20.79%로 앞선 두 촉매와 비교하여 상대적으로 매우 낮은 Pt⁴⁺의 비율이 확인되었다. Chloride Pt를 사용한 촉매의 경우 precursor 상태의 Pt는 주로 PtCl₄의 Pt⁴⁺를 나타낸다. 하지만 환원 공정을 수행하여 촉매에 존재하는 Cl를 제거하는 과정에서 Pt는 Pt⁰ (metallic Pt) 또는 Pt²⁺ (PtCl₂)의 형태를 나타낼 수 있다. 이후 소성 과정에서 Pt⁰는 산소에 의하여 재산화되며 PtO 또는 PtO₂를 생성하는 반면 PtCl₂ (Pt²⁺)의 경우 재산화가 억제되어 해당 촉매에서 다른 촉매와 비교하여 상대적으로 매우 높은 Pt²⁺의 비율을 나타내는 것으로 판단된다. 해당 결과는 앞선 Figure 3에서도 언급하였듯, chloride Pt를 사용한 촉매에서 Cl의 일부 잔류에 의한 H₂-TPR 분석결과와 연관성을 나타낸다.

SO₂ 산화 반응 이후의 Pt/TiO₂ 촉매의 Pt valence state를 나타낸 Figure 4(B)의 경우, metallic Pt를 사용한 촉매에서 SO₂ 산화 반응 이후의 Pt²⁺와 Pt⁴⁺은 각각 57.54와 42.46%로 반응 전 촉매와 비교하여 Pt²⁺/Pt⁴⁺의 비율이 유사하거나 Pt²⁺의 비율이 약 5% 이하의 미미한 증가 폭을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 유사하게, hydroxide Pt를 이용한 Pt/TiO₂ 촉매에서도 SO₂ 산화 반응 이후 Pt²⁺와 Pt⁴⁺의 비율은 각각 56.29와 43.71%로 SO₂ 산화 반응 전 Pt²⁺/Pt⁴⁺와 유사한 결과를 확인할 수 있다. 따라서 Pt/TiO₂ 촉매의 경우 SO₂ 반응이 진행됨에 따라

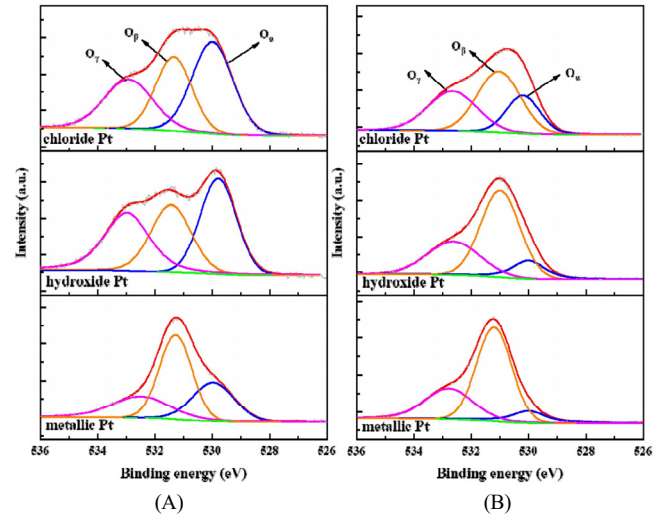


Figure 5. Deconvoluted XPS result of O1s for 1% Pt/TiO₂ catalysts with various Pt precursor [(A) before SO₂ reaction, (B) after SO₂ reaction].

촉매 표면에 Pt와 SO₂의 interaction에 의한 새로운 compounds 생성은 나타나지 않는 것으로 판단된다. 하지만 이와 대조적으로 chloride를 이용한 촉매는 SO₂ 산화 반응 이후 Pt²⁺의 비율이 약 59.76%가 검출되었으며, Pt⁴⁺는 약 40.24%로 SO₂ 반응 전 Pt²⁺/Pt⁴⁺ (79.21/20.79%)와 비교하여 Pt⁴⁺의 증가가 뚜렷하게 나타난 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 SO₂ 산화 반응 중 SO₂의 촉매 표면의 흡착과 산화 그리고 탈착 반응으로 이루어지는 과정에서 Pt/TiO₂ 촉매에 부분적으로 존재하는 PtCl₂ species에 SO₂가 SO₃²⁻ 또는 SO₄²⁻의 형태로 흡착 또는 interaction이 발생하는 현상으로, 앞선 metallic Pt 또는 hydroxide Pt를 이용한 Pt/TiO₂와 비교하여 낮은 SO₂ 산화 성능을 나타낸 주요 factor로 작용한 것으로 판단된다.

Figure 5에는 앞서 수행된 3가지 Pt/TiO₂ 촉매의 SO₂ 산화반응 전/후의 O1s의 분석결과를 나타내었다. O1s는 binding energy 529.9~533.5 eV에서 검출되는데, 몇 가지의 oxygen species의 peak가 겹쳐서 나타나고 있다. 즉 ~529.9 eV에서의 peak는 촉매의 격자 산소(lattice oxygen)를 나타내고, 531.9 eV에서는 화학 흡착 산소(surface chemisorbed oxygen), 그리고 533.5 eV에서 수분 흡착에 의한 peak로 구분할 수 있다[26]. 해당 내용을 바탕으로 모든 산소화합물을 O_T로 나타내었고 활성금속과 결합된 lattice oxygen는 O_α, surface chemisorbed oxygen은 O_β로 나타내었으며, 흡착된 수분에 의한 OH⁻ peak는 O_γ로 나타내었다. 분리된 peak의 면적을 계산한 원자비(atomic ratio)는 Table 3에 나타내었다. Metallic Pt, hydroxide Pt, chloride Pt로 제조된 Pt/TiO₂ 촉매에서 각각의 O_α 및 O_β의 비율은 28.47 (O_α)/47.29% (O_β), 36.89/30.02% 그리고 42.18/30.00%로 확인되었으며, 가장 높은 비율의 surface chemisorbed oxygen (O_β) 비율을 나타낸 metallic Pt/TiO₂ 촉매에서 가장 우수한 SO₂ 산화 성능을 나타냄에 따라 주요한 활성 site로 작용한 것을 확인할 수 있다. 또한, SO₂ 산화 반응 이후의 각 촉매의 O_α 및 O_β의 비율을 확인한 결과, metallic Pt, PtOH, PtCl₄의 순서로 10.83 (O_α)/59.75% (O_β), 12.58/57.07%, 그리고 마지막으로 22.19/44.16%으로 모든 촉매에서 lattice oxygen에 해당하는 O_α가 급격히 감소하였으며, surface chemisorbed oxygen에 해당하는 O_β의 비율이 크게 증가한 것을 확인할 수 있다. 특히 SO₂ 산화반응 이후 surface chemisorbed oxygen 비율은 metallic Pt > hydroxide Pt > chloride Pt 순

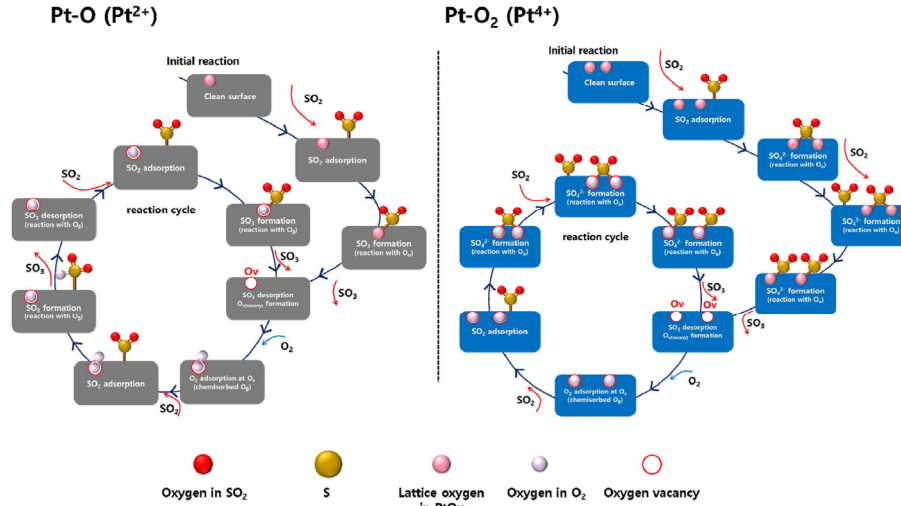
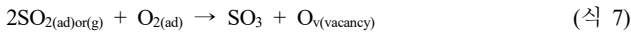
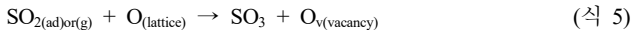


Figure 6. Schematic of the SO₂ reaction mechanism over Pt/TiO₂ catalyst.

서로 높은 비율을 나타내고 있으며, 이러한 결과는 앞서 수행한 SO₂ 산화 성능(Figure 1)과 동일한 결과를 나타내고 있어, 앞서 언급 하였 듯 surface chemisorbed oxygen (O_β)이 SO₂ 산화반응에 주요한 활성 site로 작용하는 것을 확인할 수 있다.

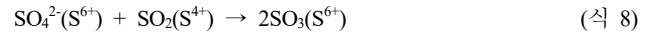
추가적으로, O1s 분석결과를 통하여 촉매 표면에 존재한 lattice oxygen에 의한 Mars-van Krevelen 메커니즘을 확인할 수 있다[27]. Mars-van Krevelen 메커니즘은 금속원자와 lattice oxygen 간의 결합이 강하지 않아 lattice oxygen이 쉽게 떨어져 금속원자에 배위된 반응물과 결합하여 부분산화반응이 진행된다. 비어 있는 lattice oxygen 자리 (oxygen vacancy)는 기상산소에 의해 다시 채워져서 촉매 활성점이 재생되어 촉매반응이 계속되는 촉매의 산화-환원 반응 메커니즘을 설명한다. 따라서 실험에 사용된 모든 촉매에서 SO₂ 산화 반응 전과 비교하여 급격하게 감소한 lattice oxygen의 비율과 surface chemisorbed oxygen의 비율로 해당 반응 메커니즘을 확인할 수 있으며, 다음과 같은 반응식을 통하여 Pt/TiO₂ 촉매상의 SO₂ 산화반응을 나타낼 수 있다.



또한, 상기 수행한 SO₂ 산화반응 전/후 촉매의 valence state 분석을 통하여 Figure 6에 Pt/TiO₂ 촉매의 SO₂ 산화반응 메커니즘을 도식화할 수 있다.

Pt/TiO₂ 촉매의 주요한 활성 site는 PtO (Pt²⁺) 또는 PtO₂ (Pt⁴⁺)와 같은 oxide species이다. 가장 먼저 기상에 존재하는 SO₂가 촉매의 표면에 흡착하게 되고 PtO의 lattice oxygen은 Mars-van Krevelen 메커니즘에 의하여 흡착된 SO₂를 SO₃로 산화시킨 후 탈착된다. 이때 lattice oxygen이 산화반응에 의하여 소비된 site는 oxygen vacancy로 작용하여 기상의 oxygen이 흡착되어 surface chemisorbed oxygen을 생성하게 되고 SO₂의 산화반응의 oxygen source로 작용한다. 또한, PtO₂ (Pt⁴⁺)의 경우도 앞선 PtO의 반응 메커니즘과 유사하게 먼저 촉매 표면에 SO₂가 흡착되고 PtO₂에 해당하는 lattice oxygen과 결합하여 SO₄²⁻을

형성한다. 이후 추가적으로 촉매에 흡착된 SO₂는 아래 나타낸 (식 8)과 같은 과정을 통해 SO₄²⁻와 SO_{2(ad)}의 반응에 의하여 SO₃로 산화반응이 진행된다.



이 과정에서 lattice oxygen은 SO₂ 산화반응에 의하여 사용되어, oxygen vacancy를 형성하게 되고, 해당 oxygen vacancy는 주요한 활성 site인 surface chemisorbed oxygen의 생성 site로 작용하여 전체적인 SO₂ 산화 반응이 진행된다.

따라서 Pt/TiO₂ 촉매의 주요 활성 site는 surface chemisorbed oxygen 또는, 촉매에 존재하는 lattice oxygen이 SO₂ 산화 반응 중 생성되는 oxygen vacancies (surface chemisorbed oxygen)가 주요한 활성 site로 작용한다. 추가적으로 Cl⁻에 의한 Pt 활성 site의 재생화 억제 및 PtClx-SOx의 interaction 생성에 의한 SO₃의 탈착 억제가 낮은 SO₂ 산화 성능에 주요한 원인으로 작용하는 것을 확인할 수 있다.

3.4. Pt/TiO₂ 촉매의 내구성 평가

앞서 설명하였듯, SO₂ 산화반응의 경우 발열반응(ΔH = -92 kJ/mole)임에 따라 장시간 SO₂ 산화반응 운전 시 촉매의 열노화에 의한 성능 저하가 발생할 수 있다. 따라서 앞서 실험에서 가장 우수한 SO₂ 산화 성능을 나타낸 metallic Pt/TiO₂ 촉매의 SO₂ 산화 내구성을 확인하여 Figure 7에 나타내었다. SO₂ 장시간 주입에 따른 SO₂ 산화 성능을 확인하기 위하여 반응 시작 후 약 50 h 까지 실험을 수행하였다.

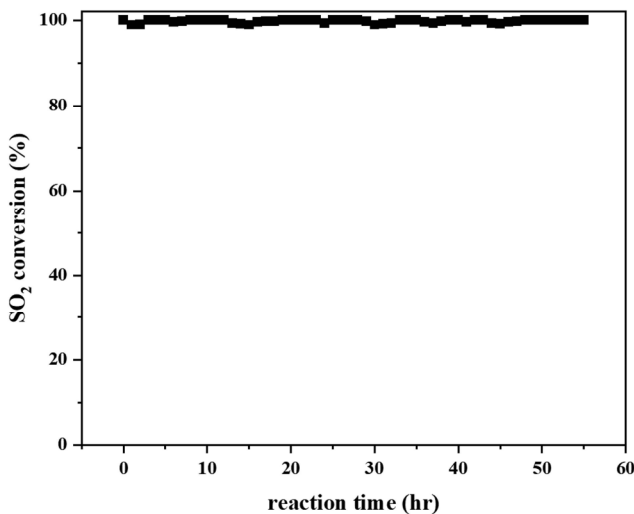
Figure 7에서 확인할 수 있듯, 초기 약 100%의 SO₂ 산화효율을 나타내던 Pt/TiO₂ 촉매에서 약 50 h 이후 동일한 SO₂의 산화효율을 나타내고 있는 것을 확인할 수 있다. 따라서 해당 Pt/TiO₂ 촉매의 SO₂의 흡착에 의하여 발생할 수 있는 난분해성 sulfur species의 생성과 같은 촉매의 활성저하를 초래하는 현상은 확인되지 않았다.

또한, SO₂ 산화 촉매의 경우 반응온도가 400 °C 이상의 온도에서 운전을 수행하고 SO₂의 SO₃ 산화 반응의 경우 상기 언급한 (식 1)에서 처럼 발열반응임에 따라 촉매의 열충격에 따른 deactivation 영향에 대한 검토를 수행하여 다음 Table 5에 나타내었다.

먼저 Table 5에는 장시간 사용에 따른 촉매의 비표면적의 변화를

Table 5. Surface Structure Properties of Metallic Pt/TiO₂

Catalysts	Surface area (m ² /g)	Total pore volume (cm ³ /g)	Mea pore diameter (nm)
Fresh cat.	51.74	0.3718	28.74
Used cat.	43.03	0.3757	34.92

Figure 7. Durability of SO₂ oxidation reaction for the metallic Pt/TiO₂.

나타내었다. 일반적으로 촉매 반응에서 장시간 고온에 노출되게 되면 촉매 표면의 열노화로 인하여 비표면적이 감소하게 된다. 이러한 비표면적의 감소는 촉매의 흡착 site의 감소로 인한 반응물질의 흡착 억제 그리고 결과적으로 효율감소 영향을 일으킬 수 있다. 따라서 본 실험에서 앞선 실험에서 사용된 Pt/TiO₂ 촉매의 surface area (BET)와 total pore volume 그리고 pore diameter를 측정하여 열충격에 의한 물리적 특성변화를 확인하였다. 실험 전 fresh sample에서 51.74 m²/g를 나타내던 surface area가 실험 후 used sample에서 43.03 m²/g으로 약 7 m²/g 감소한 수치가 확인되었지만, 그 차이가 매우 미미하여 SO₂ 산화 성능 저하 현상이 나타나지 않아 실험 전/후 촉매의 surface area의 감소영향은 SO₂ 산화 성능에 미치는 영향이 매우 미미한 것으로 판단된다. 또한, Total pore volume 또한 실험 전/후 0.3718 cm³/g에서 0.3757 cm³/g으로 변화가 확인되지 않았다. Pore diameter의 경우 fresh sample에서 28.74 nm이었지만 반응 후 34.92 nm로 약 6 nm 증가함을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 장시간 반응에 따라 미세기공이 응축되어 평균적인 pore diameter가 증가한 것으로 판단된다. 하지만 이러한 미세기공의 소실에 따른 Pt/TiO₂ 촉매의 SO₂ 산화 성능 저하 영향은 확인할 수 없다. 따라서 해당 Pt/TiO₂ 촉매에서는 열노화에 의한 촉매의 활성 저하 혹은 물리적 특성 저하 영향은 나타나지 않는 것으로 확인되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 Pt/TiO₂ 촉매의 다양한 Pt precursor에 따른 촉매 특성과 그에 따른 SO₂ 산화반응 특성을 조사하였으며, 결론은 다음과 같다.

TiO₂를 담체로 하는 wt.% Pt/TiO₂ 촉매의 경우 Pt metal의 높은 산

화력으로 Pt²⁺, Pt⁴⁺와 같은 Pt oxide species에 따른 SO₂ 산화 성능 차이는 나타나지 않는다. 반면 Cl과 같은 Pt oxide의 외의 전구물질과 결합된 상태의 Pt species는 Pt 활성 site의 산화-환원 반응을 억제하고, SO₃²⁻/SO₄²⁻와 같은 흡착물질의 탈착이 억제되어 SO₂ 산화반응에 부정적인 영향을 미칠 수 있다.

Pt/TiO₂ 촉매의 주요한 반응은 surface chemisorbed oxygen에 의해 진행된다. 또한 Pt oxide의 lattice oxygen에서 mar-van Kerevelen 메커니즘으로 반응이 진행될 수 있으며, 상기 mechanism에 의해 SO₂ 산화 반응에 사용된 lattice oxygen (SO₂ 산화 반응 이후, oxygen vacancy)에 흡착된 기상의 산소인 surface chemisorbed oxygen에 의하여 SO₂ 산화반응이 진행된다.

Pt/TiO₂ 촉매의 경우 SO₂ 장시간 내구성 평가에도 일정한 성능을 유지하며, 반응 전/후의 촉매의 물리적인 특성의 변화가 매우 적은 것을 토대로, SO₂의 배출시설에 적용할 경우 촉매의 우수한 성능과 내구성 확보가 가능할 것으로 판단된다.

References

1. P. Córdoba, Status of flue gas desulphurisation (FGD) systems from coal-fired power plants: Overview of the physic-chemical control processes of wet limestone FGDs, *Fuel*, **144**(15), 274-286 (2015).
2. J. Armor, Environmental catalysis, *Appl. Catal. B: Environ.*, **1**(4), 221-256 (1992).
3. N. Ohlms, DeSOxNOx process for flue gas cleaning, *Catal. Today*, **16**(2), 247-261 (1993).
4. I. Giakoumelou, V. Parvulescu, and S. Boghosian, Oxidation of sulfur dioxide over supported solid V₂O₅/SiO₂ and supported molten salt V₂O₅-Cs₂SO₄/SiO₂ catalysts: Molecular structure and reactivity, *J. Catal.*, **225**, 337-349 (2004).
5. G. K. Borekov, *Catalysis in Sulphuric Acid Production*, 348, Goskhimizdat (in Russian), Moscow (1954).
6. J. H. Frazier and W. J. Kirkpatrick, A new mechanism for the action of the vanadium pentoxide-silica-alkali pyrosulfate catalyst for the oxidation of sulfur dioxide, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**(7), 1659-1660 (1940).
7. K. M. Eriksen, C. K. Jensen, S. B. Rasmussen, C. Oehlers, B. S. Bal'zhinimaev, and R. Fehrmann, EPR spectroscopic characterization of DeNO_x and SO₂ oxidation catalysts and model systems, *Catal. Today*, **54**(4), 465-472 (1999).
8. I. Giakoumelou, R. M. Caraba, V. I. Parvulescu, and S. Boghosian, First *in situ* raman study of vanadium oxide based SO₂ oxidation supported molten salt catalysts, *Catal. Lett.*, **78**(1-4), 209-214 (2002).
9. A. Christodoulakis and S. Boghosian, Molecular structure of supported molten salt catalysts for SO₂ oxidation, *J. Catal.*, **215**, 139-150 (2003).
10. S. Koutsopoulos, S. B. Rasmussen, K. M. Eriksen, and R. Fehrmann, The role of support and promoter on the oxidation of sulfur dioxide using platinum based catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.*, **306**(7), 142-148 (2006).
11. H. N. Sharma, Y. Sun, and E. A. Glascoe, Microkinetic modeling of H₂SO₄ formation on Pt based diesel oxidation catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.*, **220**, 348-335 (2018).
12. J. P. Dunn, P. R. Koppula, H. G. Stenger, and I. E. Wachs, Oxidation of sulfur dioxide to sulfur trioxide over supported vanadia catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.*, **19**, 103-117 (1998).

13. D. W. Kwon and S. C. Hong, Enhancement of performance and sulfur resistance of ceria-doped V/Sb/Ti by sulfation for selective catalytic reduction of NO_x with ammonia, *RSC Adv.*, **6**, 1169-1181 (2016).
14. M. R. Bankmann, R. Brand, B. H. Enger, and J. Ohmer, Foming of high surface area TiO₂ to catalyst supports, *Catal. Today*, **14**, 225-242 (1992).
15. Y. Sarbassov, L. Duan, V. Manovic, and E. J. Anthony, Sulfur trioxide formation/emissions in coal-fired air-and oxy-fuel combustion processes: A review, *Greenhouse Gas Sci. Technol.*, **8**, 402-428 (2018).
16. X. Du, J. Xue, X. Wang, Y. Chen, J. Ran, and L. Zhang, Oxidation of sulfur dioxide over V₂O₅/TiO₂ catalyst with low vanadium loading: A theoretical study, *J. Phys. Chem. C*, **122**(8), 4517-4523 (2018).
17. M. A. V. Spronsen, J. W. M. Frenken, and I. M. N. Groot, Surface science under reaction conditions: CO oxidation on Pt and Pd model catalysts, *Chem. Soc. Rev.*, **46**, 4347-4374 (2017).
18. V. L. Boris and K. G. Andrew, Catalytic oxidation of hydrogen on platinum, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **112**, 815-223 (2013).
19. G. J. Kim, S. M. Lee, S. C. Hong, and S. S. Kim, Active oxygen species adsorbed on the catalyst surface and its effect on formaldehyde oxidation over Pt/TiO₂ catalysts at room temperature; Role of the Pt valence state on this reaction?, *RSC Adv.*, **8**, 3626-3636 (2018).
20. K. Czupryn, I. Kocemba, and J. Rynkowski, Photocatalytic CO oxidation with water over Pt/TiO₂ catalysts, *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, **124**, 187-201 (2018).
21. Y. Liang, X. Ding, M. Zhao, J. Wang, and Y. Chen, Effect of valence state and particle size on NO oxidation in fresh and aged Pt-based diesel oxidation catalysts, *Appl. Surf. Sci.*, **443**(15), 336-344 (2018).
22. G. J. Kim, D. W. Kwon, J. H. Shin, K. W. Kim, and S. C. Hong, Influence of the addition of vanadium to Pt/TiO₂ catalyst on the selective catalytic oxidation of NH₃ to N₂, *Environ. Technol.*, **40**(19), 2588-2600 (2019).
23. A. Borgna, T. F. Garetto, C. R. Apestegu, F. L. Normand, and B. Moraweck, Sintering of chlorinated Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts: An *in situ* study by X-ray absorption spectroscopy, *J. Catal.*, **186**, 433-441 (1999).
24. 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).
25. B. A. De Angelis, Metal-support and metal-additive effects in catalysis, *J. Mol. Catal.*, **19**, 289-289 (1983).
26. S. Proch, J. Herrmannsdorfer, R. Kempe, C. Kern, A. Jess, L. Seyfarth, and J. Senker, Pt@MOF-177: Synthesis, room-temperature hydrogen storage and oxidation catalysis, *Chem. Eur. J.*, **14**, 8204-8212 (2008).
27. C. Wang, X.K. Gu, H. Yan, Y. Lin, J. Li, D. Liu, W.X. Li, and J. Lu, Water-mediated Mars-Van Krevelen mechanism for CO oxidation on ceria-supported single-atom Pt₁ catalyst, *ACS Catal.*, **7**, 887-891 (2017).

Authors

Jae Kwan Kim; Ph.D, Head Researcher, Korea Electric Power Research Institute, Daejeon 34056, Republic of Korea; jkkim7839@kepco.co.kr

Seok Un Park; MSE, Senior Researcher, Korea Electric Power Research Institute, Daejeon 34056, Republic of Korea; seokun.park@kepco.co.kr

Ki Bok Nam; Ph.D, Post-Doc., Materials Architecturing Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 02792, Republic of Korea; kbnam21@kist.re.kr

Sung Chang Hong; Ph.D, Professor, Department of Environmental Energy Systems Engineering, Kyonggi University, Suwon 16227, Republic of Korea; schong@kyonggi.ac.kr