

비귀금속계 금속을 이용한 일산화질소 산화 촉매 연구

신중훈 · 홍성창^{*,†}

경기대학교 일반대학원 환경에너지공학과, *경기대학교 환경에너지공학과
(2021년 5월 12일 접수, 2021년 5월 29일 수정, 2021년 5월 31일 채택)

A Study of Nitric Oxide Oxidation Catalyst Using Non-noble Metals

JungHun Shin and SungChang Hong^{*,†}

Department of Environmental Energy Engineering, Graduate school of Kyonggi University, Suwon 16227, Korea

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

(Received May 12, 2021; Revised May 29, 2021; Accepted May 31, 2021)

초 록

본 연구에서는 Co/CeO₂ 촉매 제조 시 코발트의 첨가 함량 및 세리아의 소성온도에 따른 물리·화학적 특성 및 일산화질소 산화 성능을 비교하였다. Co/CeO₂ 촉매의 구조적 특성은 XRD, BET 분석을 통하여 확인하였으며, 코발트 표면밀도에 따른 표면 결정 상태를 제안하였다. 또한, Raman, XPS 분석을 통하여 촉매의 산화가 및 산소 결합 상태를 확인하였으며, 일산화질소 산화 성능과의 관계를 제안하였다. H₂-TPR 분석을 통하여 촉매의 특성 변화에 따른 산소전달특성을 확인하였으며, 일산화질소 산화를 위한 촉매의 활성점(Co³⁺)을 제안하였다.

Abstract

In this study, impact of Co proportion and calcination temperature of ceria on the Co/CeO₂ was analyzed by comparing nitrogen monoxide oxidation performance of various catalysts and their physico-chemical properties. The structural properties of each catalyst were studied by XRD and BET analysis, and the surface crystal states of cobalt were proposed according to the surface density. Oxidation states of elements were observed through Raman and XPS analysis, and the relationship between typical oxidation states and nitrogen monoxide oxidation performance was designed. Through H₂-TPR, oxygen-transferring capacity due to changes in the characteristics of catalysts were identified, and activation sites (Co³⁺) for oxidation were suggested.

Keywords: Nitric oxide, NO, Oxidation, Co/CeO₂, Cobalt

1. 서 론

오늘날 석탄연료의 사용 증가로 인하여 환경적인 문제가 심각한 상태에 이르고 있다. 환경문제를 일으키는 대표적인 대기오염물질로는 질소산화물(NOx), 황산화물(SOx), 암모니아(NH₃), 오존(O₃), 휘발성유기화합물(VOCs) 등이 있다. 그 중에서도 질소산화물은 앞서 언급한 대기오염물질 중 가장 많은 양이 배출되고 있다. 질소산화물이 대기 중에 배출되는 경우 산성비, 오존층 파괴로 인한 지구온난화 그리고 광화학스모그의 생성에 기여한다고 알려졌으며, 최근 대기질에 심각한 영향을 미치는 초미세먼지(PM 2.5)의 전구물질로 알려져 있다[1,2]. 최근 국내에서는 초미세먼지 저감을 위하여 대기오염물질 배출 규제를 강화하였으며, 질소산화물 배출시설에 배출할당량을 지정하고 단

계적으로 축소하여 점진적인 감량을 유도하고 있다. 또한, 할당된 연간 배출량을 초과하는 경우 벌금 및 페널티가 부과되어, 향후 강화되는 질소산화물 배출 규제에 능동적으로 대처하기 위한 기술이 요구된다. 다양한 질소산화물 배출 시설 중 발전소, 자동차, 선박 등에서는 질소산화물 제거를 위한 대표적인 기술로 암모니아를 환원제로 사용하는 선택적 촉매 환원법(selective catalytic reduction; SCR)이 상용되고 있다[3]. 그러나 일부 산업현장에서는 암모니아 환원제의 위험성 및 고농도의 질소산화물이 배출로 인하여 SCR 공정의 사용이 어렵다. 따라서 산업용 배기에서 발생하는 질소산화물의 제거를 위하여 공정이 간단하며 효율적인 대기오염방지 시설인 습식 스크러버(wet scrubber) 또는 흡착제(adsorbent)를 적용하고 있다[4,5]. 대부분의 공정에서 발생하는 질소산화물은 주로 일산화질소(NO)의 형태로 배출되나, 일산화질소는 이산화질소(NO₂)에 비하여 비교적 용해도가 낮거나 흡착이 어렵다는 단점이 있다. 따라서 일산화질소를 이산화질소로 전환하여 흡수 또는 흡착 제거하는 기술은 탈질효율을 향상시킬 수 있는 방법 중 하나이다[6-8].

최근 일산화질소를 이산화질소로 산화하는 방법 중 공정이 간단하

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

며 유지비용이 적은 촉매 산화법이 각광받고 있으며, 활성금속으로 Pt [9,10], Ru[11,12], Ag[13] 등이 사용된 촉매는 우수한 일산화질소 산화 성능을 나타내었다. 그러나 해당 금속은 가격이 비싸고, 자원이 한정적이며, 소결에 대한 문제가 있다. 따라서 전이금속계 활성금속을 이용한 연구가 활발히 진행 중이며, Mn[14,15], Co[16,17]가 주로 사용되었다. 특히, 금속산화물 중 Co는 전형적인 산화 촉매로 프로판[18], 메탄[19], 일산화탄소[20] 등을 산화하는 데 사용되고 있다. 코발트 촉매는 Co^{3+} 와 Co^{2+} 로 존재할 수 있으며, 산화반응에서 Co^{3+} 의 산화 환원 능력은 Co^{2+} 에 비하여 더 큰 영향을 미친다고 알려져 있다[21].

세륨은 산소 저장 용량(oxygen storage capacity; OSC)이 매우 뛰어난 희토류 물질로 산소를 저장하고 방출하는 능력이 우수하기 때문에 많은 화학 반응에서 담체 또는 활성물질로 널리 사용되고 있다[22]. 따라서 Co-CeO₂ 혼합 산화물을 산화촉매로 이용하기 위한 연구가 꾸준히 진행되어져 왔다. Woods 등[23]에 의하면, 우수한 CO 산화 성능을 갖는 CoOx/CeO₂ 촉매를 제조하였으며, 팔면체 Co^{3+} 가 산화를 위한 활성 site일 가능성이 있다고 언급하였다. 또한, Akter 등[24]은 NH₃-SCR에서 NO 산화반응을 통해 탈질성을 향상시켰으며, CoOx/CeO₂ 촉매는 강한 코발트-세리아 상호작용 때문에 벌크 Co₃O₄에 비하여 더 우수한 산화 성능을 나타내었다고 언급하였다. 그러나 현재까지 Co/CeO₂ 촉매가 NO 산화에 미치는 영향에 대한 연구는 아직 미비한 실정이다.

본 연구에서는 세리아에 담지되는 코발트 함량 또는 제조 조건이 다른 세리아 지지체에 동일한 함량을 첨가하여 코발트의 표면밀도를 제어함으로써 제조된 Co/CeO₂ 촉매의 일산화질소 산화 영향을 확인하였다. 또한, 촉매의 구조적 특성을 확인하기 위하여 BET, XRD, Raman 분석을 수행하였으며, 화학적 특성 및 산소전달 특성은 XPS, H₂-TPR 분석을 수행하여 확인하였다.

2. 실험

2.1. 촉매 제조 방법

본 연구에 사용된 촉매의 활성금속으로 코발트(Co)를 사용하였고, 지지체로는 연소법(combustion method)를 이용하여 생산된 세리아(CeO₂)를 사용하였다. CeO₂는 Ce nitrate hexahydrate [Ce(NO₃)₃ · 6H₂O; sigma ald. Co.]를 300~700 °C에서 소성하여 제조되었으며, CeO₂(×00)로 언급하였다. 코발트의 함량에 따른 일산화질소 산화 영향을 확인하기 위하여 CeO₂(500)에 cobalt(II) nitrate hexahydrate [Co(NO₃)₂ · 6H₂O; sigma ald. Co.]를 첨가하였으며, 활성금속의 함량은 전구체를 제외한 순수 활성금속의 무게비로 1, 5, 10, 15 wt% 만큼 계산하였다. 계산된 cobalt(II) nitrate hexahydrate는 50 mL의 증류수에 가하여 30 min 이상 교반하였으며, 정량된 지지체에 수용액을 혼합하였다. 슬러리 형태의 혼합용액은 1 h 이상 교반되었으며, 회전진공증발기(Eyela Co. N-N series)를 사용하여 65 °C, 65 mmHg의 조건에서 수분을 제거하였다. 추가로, 미세기공에 남아있는 수분을 완전히 제거하기 위하여 105 °C 오븐에서 24 h 이상 건조하였다. 건조된 파우더는 공기 분위기에서 10 °C/min의 승온 속도로 400 °C에서 4 h 동안 소성되었으며, 제조된 촉매를 Co[x]/CeO₂(500)으로 언급하였다. 또한, 코발트의 함량을 10 wt%로 고정시키고, 다양한 소성온도에서 제조된 CeO₂(×00) 지지체에 코발트 전구체를 첨가하여 위와 동일한 방법으로 제조하였다. 해당 촉매는 Co[10]/CeO₂(×00)으로 언급되었다.

2.2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 일산화질소 산화 실험에 사용된 실험 장치의 모식도는

Table 1. Experimental Conditions on Reaction System

Particle size (μm)		279~381
Temperature (°C)		150~400
Inlet gas conc. (N ₂ balance)	NO (ppm)	1,000
	O ₂ (vol%)	10
Space velocity (h ⁻¹)		50,000
Total flow (cc/min)		500

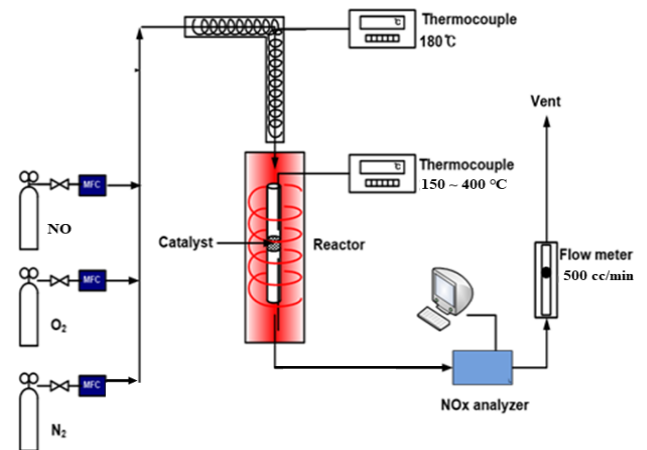


Figure 1. The schematic diagram of experimental equipments.

Figure 1에 나타내었다. 반응기에 공급되는 가스는 질소(N₂), 산소(O₂), 일산화질소(NO)를 사용하였으며, 가스의 유량은 mass flow controller (MFC)를 사용하여 조절되었다. 모든 가스는 pre-heater에 연결하여 혼합하였으며 온도는 180 °C로 유지하여 반응기로 공급되었다. 반응기는 내경 8 mm, 높이 650 mm인 석영관을 사용하였으며, 온도를 150~400 °C로 제어하였다.

실험에 사용된 촉매는 크기를 일정하게 유지하기 위해서 펠렛(pellet)화 시킨 후 40~50 mesh로 체거름하여 반응기에 0.6 g 만큼 충전하였다. 일산화질소의 이산화질소로의 전환율 계산을 위하여 일산화질소의 농도는 비분산 적외선 가스분석기(ZKJ-2, Fuji Electric Co.)를 이용하여 측정하였다.

본 연구에서 반응가스 중 일산화질소의 농도는 1000 ppm으로 고정하였고, 반응가스 내 산소의 농도를 10 vol%로 하였으며, 총 유량을 500 cc/min으로 공급하였다. 위의 실험조건은 Table 1에 자세히 정리하였다. 일산화질소 산화 실험은 제조된 촉매를 반응기에 충전하고, 400 °C에서 30 min간 촉매를 전처리하여 산화상태를 균일하게 유지하도록 하였다. 이후 반응 가스를 주입하여 실험을 수행하였으며, 농도가 일정해질 때까지 실험을 지속하였다. 촉매의 성능은 일산화질소의 이산화질소로의 전환율(NO to NO₂ conversion)로 확인하였으며, 식 (1)과 같이 정의하였다.

$$\text{NO to NO}_2 \text{ conversion} = \frac{C_{\text{반응전NO}} - C_{\text{반응후NO}}}{C_{\text{반응전NO}}} \times 100 \quad (1)$$

2.3. 촉매 특성분석

2.3.1. BJH (Barrett Joyer Hanlenda), BET (Brunauer Emmett Teller) 촉매의 기공 크기 및 비표면적은 Micromeritic Co.의 ASAP 2010를

Table 2. Specific Surface Area of CeO₂(×00) Supports

	CeO ₂ (300)	CeO ₂ (400)	CeO ₂ (500)	CeO ₂ (600)	CeO ₂ (700)
Specific surface area (m ² · g ⁻¹)	100.56	83.90	78.14	69.39	42.16

이용하여 측정하였다. 총 기공 부피와 평균 기공 크기는 BJH 식을 이용하여 계산되었으며, 비표면적은 BET 식을 이용하여 계산되었다.

2.3.2. XRD (X-ray diffraction)

촉매의 구조는 PANalytical Co.의 X'Pert PRO MRD를 이용하여 측정되었다. 분석 조건으로는 radiation source: Cu K α ($\lambda = 1.5056 \text{ \AA}$), X-ray generator: 30 kW에서 측정하였다. 2θ 의 범위는 10~90°로 설정하였고, 6 °/min의 주사속도로 측정하였다.

2.3.3. Raman

촉매의 산소 특성은 Raman 분석을 통하여 확인되었으며, Horiba Co.의 Lapram ARAMIS를 사용하였다. Laser source는 He-Ne laser (Red 633 nm)를 사용하였고, laser power는 5 mW, scan 회수는 100으로 하였다. Detector는 multichannel thermal electric cooled CCD를 사용하였다. Raman shift range는 200~1200 cm⁻¹이며, resolution은 1.7~2 cm⁻¹으로 하였다.

2.3.4. XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)

촉매의 산화 상태 및 산소종을 확인하기 위하여 Thermo Co.의 Alpha-K를 이용하였으며, excitation source는 Al K α monochromatic로 측정하였다.

2.3.5. HS-TPR (temperature programmed reduction)

촉매의 산소전달특성을 확인하기 위하여 Micromeritics Co.의 autochem 2920을 이용하였다. 분석 장비로는 TCD (thermal conductivity detector)를 사용하였다. 샘플은 0.3 g을 충전하고 불순물을 제거하기 위하여 10% O₂/He 분위기로 400 °C에서 30 min 동안 전처리 되었다. 다음은 60 °C에서 10% H₂/Ar 분위기로 표면을 안정화하였으며, 10 °C/min의 승온 속도로 800 °C까지 승온시켜 소모된 수소를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 코발트 표면밀도에 따른 NO 산화 영향

Gawade 등[25]에 따르면, Co/CeO₂ 촉매에서 코발트 함량에 따른 CO 산화 실험을 수행하였을 때 코발트가 담지된 촉매는 낮은 온도(T ≤ 150 °C)에서 우수한 성능을 나타내었다고 언급하였다. 따라서 본 연구에서는 세리아 지지체에 코발트를 첨가한 Co/CeO₂ 촉매의 제조 방법에 따른 일산화질소 산화 성능을 확인하기 위한 연구를 수행하였다. Co[x]/CeO₂(×00) 촉매의 제조에 사용된 세리아 지지체는 Ce nitrate hexahydrate를 소성하여 제조하였으며, 해당 지지체의 구조적 특성을 확인하기 위하여 BET, XRD, Raman 분석을 수행하여 Table 2와 Figure 2에 나타내었다.

세리아 지지체 제조를 위한 소성온도는 300~700 °C로 제어하였으며, Table 2의 결과로부터 소성온도가 증가할수록 비표면적(specific surface area)이 100.56 m² · g⁻¹에서 42.158 m² · g⁻¹으로 감소하는 경향을 나타내었다. 또한, Figure 2(a)에 나타난 소성온도에 따른 세리아 지지

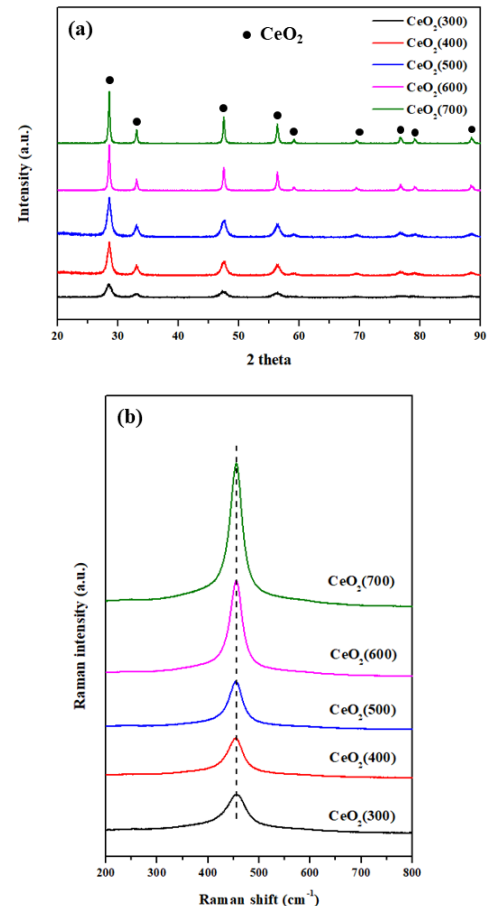


Figure 2. Structure properties of CeO₂(×00) supports (a) XRD pattern, (b) Raman pattern.

체의 XRD 결과에서는 CeO₂에 해당하는 피크(JCPDF No. 00-004-0593)를 28.55, 33.07, 47.49, 56.32, 59.09, 69.40, 76.73°에서 관찰할 수 있었으며, 소성온도가 증가함에 따라 해당 피크의 intensity가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. XRD에서 피크의 intensity는 해당 구조의 결정성과 관련이 있으며, 위의 결과를 통하여 소성온도가 증가할수록 CeO₂의 결정성도 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 Raman 분석을 통해서도 확인 가능하며, Figure 2(b)에 나타난 것과 같이 세리아의 소성온도가 증가할수록 Raman intensity가 증가함에 따라 결정성이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

본 연구에서는 코발트 표면밀도에 따른 일산화질소 산화 성능을 확인하기 위하여 Co/CeO₂ 촉매를 제조하였으며, 첫 번째로는 동일한 CeO₂(500) 지지체에 코발트의 함량을 다르게 하여 Co[x]/CeO₂(500) 촉매를 제조하였고, 두 번째로는 소성온도가 다른 CeO₂(×00) 지지체에 코발트의 함량을 10 wt%만큼 담지하여 Co[10]/CeO₂(×00) 촉매를 제조하였다. 제조된 Co/CeO₂ 촉매의 일산화질소 산화 성능을 비교한 결과는 Figure 3에 나타내었다. 또한, 일산화질소 산화 실험에서는 일산화질소/이산화질소 평형에 의하여 일정 온도 이상에서 일산화질소의 산화 성능이 평형에 수렴하게 된다. 따라서 aspen 프로그램을 이용하여 실험조건에서 일산화질소/이산화질소 평형 곡선을 제시하였으며, 그래프에 점선으로 나타내었다.

Figure 3(a)에 나타난 코발트 함량에 따른 Co[x]/CeO₂(500) 촉매의 일산화질소 산화 실험결과, 300 °C 이상의 온도에서는 Co[1]/CeO₂(500)

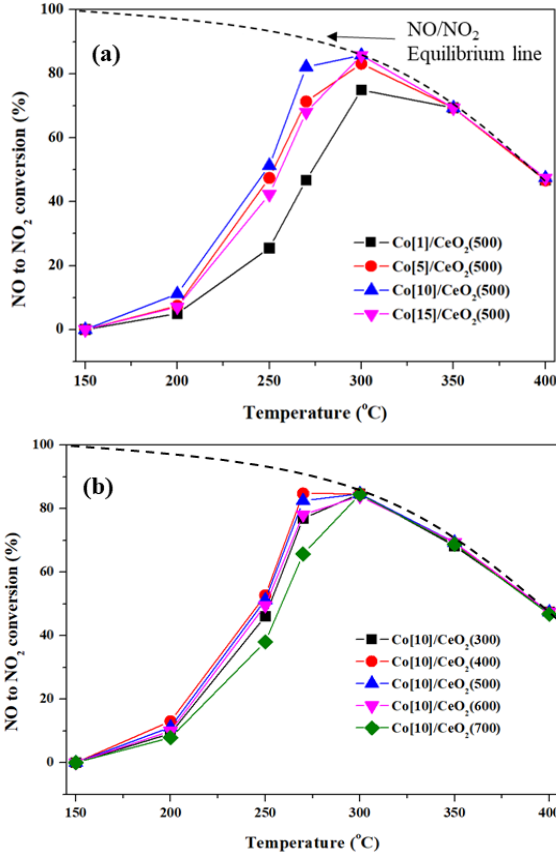


Figure 3. NO to NO₂ conversion of Co/CeO₂ catalysts on NO oxidation (a) Co[x]/CeO₂(500), (b) Co[10]/CeO₂(×00).

를 제외하고 모든 촉매 성능이 평형곡선에 수렴하는 것을 확인하였다. 일산화질소 산화 성능은 약 270 °C부터 성능이 감소하기 시작하였으며, 150 °C에서 모든 촉매의 일산화질소 성능이 0%가 되는 것을 확인하였다. 일산화질소의 산화 성능은 Co[10]/CeO₂(500), Co[5]/CeO₂(500), Co[15]/CeO₂(500), Co[1]/CeO₂(500) 순으로 우수하였으며, 코발트의 함량이 1 wt%에서 10 wt%로 증가함에 따라 일산화질소 성능이 향상되는 것을 확인하였다. 반면에 코발트의 함량이 15 wt%로 증가하는 경우 오히려 일산화질소 성능이 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, 코발트의 함량이 10 wt%일 때 가장 최적임을 확인할 수 있었다. 다음은, 소성온도가 다른 CeO₂(×00) 지지체에 코발트 최적 함량인 10 wt%를 첨가하여 일산화질소 산화 실험을 수행하였으며, 그 결과를 Figure 3(b)에 나타내었다. 세리아의 소성온도에 따른 Co[10]/CeO₂(×00) 촉매는 300 °C 이상의 온도에서 일산화질소 산화 성능이 평형곡선에 수렴하는 것을 확인하였다. 일산화질소 산화 성능은 약 270 °C부터 감소하기 시작하였으며, Co[10]/CeO₂(500), Co[10]/CeO₂(400), Co[10]/CeO₂(600), Co[10]/CeO₂(300), Co[10]/CeO₂(700) 순으로 우수한 일산화질소 산화 성능을 나타내었다.

3.2. Co/CeO₂ 촉매의 물리·화학적 특성

본 절에서는 다양한 방법으로 제조된 Co/CeO₂ 촉매의 물리·화학적 특성에 따른 일산화질소 산화 영향을 확인하기 위한 연구를 수행하였다. Figure 4는 Co[x]/CeO₂(500) 촉매의 표면 구조 특성을 비교하기 위하여 XRD 분석을 수행한 결과이다.

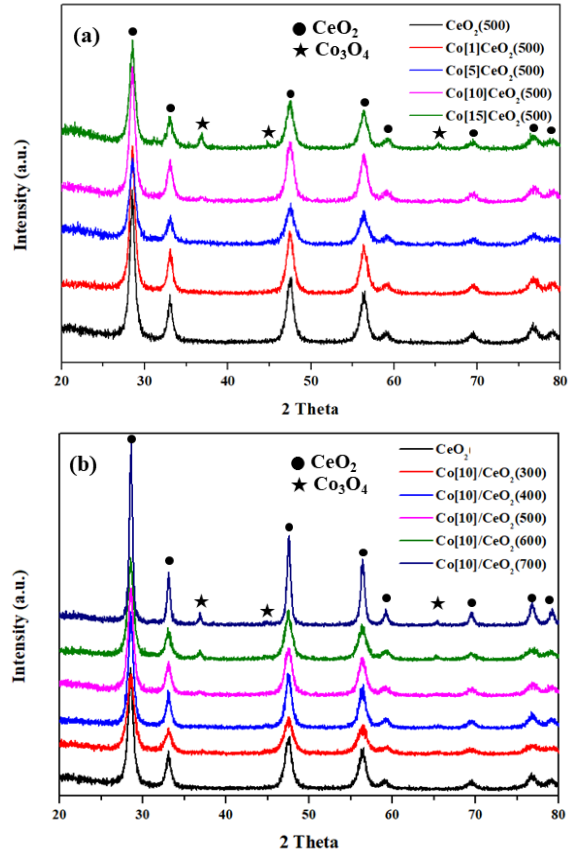


Figure 4. XRD spectra of Co/CeO₂ catalysts (a) Co[x]/CeO₂(500), (b) Co[10]/CeO₂(×00).

Figure 4(a)에 나타난 코발트 함량에 따른 Co[x]/CeO₂(500) 촉매의 XRD 분석 결과 모든 촉매에서 CeO₂에 해당하는 피크가 관찰되었다(JCPDF No. 00-004-0593). 추가적으로 Co[15]/CeO₂(500)에서는 Co₃O₄에 해당하는 피크가 36.83, 44.81, 65.22°에서 관찰되었다(JCPDF No.00-009-0418). 이러한 결과를 통하여 Co[1]/CeO₂(500), Co[5]/CeO₂(500) 그리고 Co[10]/CeO₂(500)는 CeO₂(500)과 유사한 XRD 패턴을 나타냄에 따라 촉매 표면에 코발트가 고르게 분산 되었으나, Co[15]/CeO₂(500)은 Co₃O₄에 해당하는 피크가 미세하게 관찰되기 시작함에 따라 촉매 표면에 결정화된 코발트 입자가 생성되는 것으로 판단할 수 있었다. 또한, Figure 4(b)에 나타난 세리아 지지체의 소성온도에 따른 Co[10]/CeO₂(×00) 촉매의 XRD 분석 결과에서는 모든 촉매에서 CeO₂에 해당하는 피크를 관찰되었고, Co[10]/CeO₂(600)과 Co[10]/CeO₂(700)에서 Co₃O₄에 해당하는 피크가 추가로 관찰되었다. 위의 결과를 토대로 XRD 분석을 통하여 Co₃O₄가 생성된 촉매는 Figure 3의 결과에서 일산화질소의 성능이 감소하는 것을 확인하였으며, CeO₂(×00) 지지체 표면에 코발트가 무정형(amorphous) 형태로 존재할 때 일산화질소 산화 성능이 우수하다는 것을 확인할 수 있었다. Table 3은 Co/CeO₂ 촉매의 비표면적 및 표면밀도를 확인하기 위한 BET 분석을 수행한 결과이다. 첨가되는 코발트의 함량에 따른 Co[x]/CeO₂(500) 촉매의 BET 분석 결과를 통하여 비표면적을 비교한 결과 Co[1]/CeO₂(500), Co[5]/CeO₂(500) 그리고 Co[10]/CeO₂(500) 촉매의 비표면적은 각각 64.37, 64.17, 64.103 m² · g⁻¹으로 비슷한 값을 나타내었으나, Co[15]/CeO₂(500)의 비표면적은 42.16 m² · g⁻¹으로 크게 감소한 것을 확인하였다. 이 때

Table 3. Specific Surface Area and Co Surface Density of Co/CeO₂ Catalysts

	Co[1]/ CeO ₂ (500)	Co[5]/ CeO ₂ (500)	Co[10]/ CeO ₂ (500)	Co[15]/ CeO ₂ (500)
Specific surface area (m ² · g ⁻¹)	64.37	64.17	64.103	42.16
Co surface density (Co atom · m ⁻²)	1.308	6.54	13.08	19.62
	Co[10]/ CeO ₂ (300)	Co[10]/ CeO ₂ (400)	Co[10]/ CeO ₂ (600)	Co[10]/ CeO ₂ (700)
Specific surface area (m ² · g ⁻¹)	83.69	72.95	50.75	36.41
Co surface density (Co atom · m ⁻²)	10.17	12.19	14.73	24.25

Table 4. Chemical State of Co/CeO₂ Catalysts

	Co[1]/ CeO ₂ (500)	Co[5]/ CeO ₂ (500)	Co[10]/ CeO ₂ (500)	Co[15]/ CeO ₂ (500)
Ce ³⁺ /Ce _{total} (%)	11.11	14.72	21.63	16.11
Ce ³⁺ /Co _{total} (%)	90.49	82.21	71.92	68.34
O _β /O _{total} (%)	25.89	31.83	44.20	35.03
	Co[10]/ CeO ₂ (300)	Co[10]/ CeO ₂ (400)	Co[10]/ CeO ₂ (600)	Co[10]/ CeO ₂ (700)
Ce ³⁺ /Ce _{total} (%)	19.02	22.81	19.58	15.06
Ce ³⁺ /Co _{total} (%)	74.59	72.60	67.35	62.35
O _β /O _{total} (%)	39.56	40.31	38.98	34.19

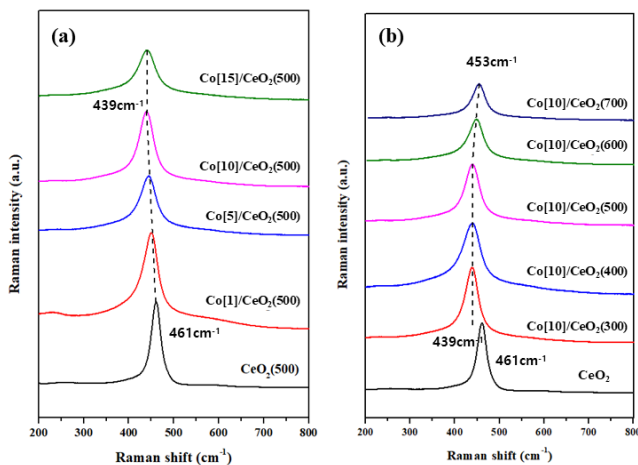


Figure 5. Raman spectra of Co/CeO₂ catalysts (a) Co[x]/CeO₂ (500), (b) Co[10]/CeO₂ (×00).

Co[15]/CeO₂(500) 촉매의 비표면적 감소는 Figure 4(a)의 결과에서 확인한 바와 같이 결정화된 코발트 입자의 생성에 의한 것으로 판단된다. 추가로 Co[10]/CeO₂(×00) 촉매의 비표면적을 비교한 결과에서는 세리아의 소성온도가 증가함에 따라 결정성이 증가하여 비표면적 또한 감소하는 경향을 나타낸 것으로 판단된다. 위의 결과를 토대로 세리아 표면에 무정형의 코발트로 존재하는 촉매의 성능이 우수하다는 것을 확인할 수 있었다.

Jampaiah 등[26]은 세리아에 첨가된 전이금속을 첨가하여 수산화에 미치는 영향을 확인하였으며, Raman 분석 결과 Ce-O 결합 진동에 해당하는 460 cm⁻¹ 피크가 낮은 주파수로 이동하는 현상을 통하여 세리아의 산소 공석이 형성되는 것을 제안하였다. 또한, Xu 등[22]은 세리아에 코발트를 첨가하여 일산화질소 산화 성능을 확인하였으며, 코발트가 세리아와 상호작용하여 표면 산소 감소가 개선된다고 언급하였다. 본 연구에서는 코발트의 함량에 따른 세리아 표면 구조 변화 특성을 비교하기 위하여 Raman 분석을 수행하였으며, 그 결과를 Figure 5에 나타내었다.

Figure 5(a)에 나타난 첨가되는 코발트의 함량에 따른 Co[x]/CeO₂(500) 촉매의 Raman 분석 결과 CeO₂(500)은 461 cm⁻¹에서 Ce-O의 진동에 해당하는 피크가 생성되는 것을 확인하였다[26]. 첨가되는 코발

트의 함량이 증가할수록 461 cm⁻¹의 피크는 낮은 주파수로 이동하는 것을 확인할 수 있었으며, Co[10]/CeO₂(500)부터 피크의 이동이 거의 관찰되지 않는 것을 확인할 수 있었다. 낮은 주파수로의 피크 이동은 세리아-코발트의 상호작용에 의해 산소 공석이 형성되어 나타나는 현상이다. 이러한 현상은 Figure 5(b)에 나타난 세리아 지지체의 소성온도에 따른 Co[10]/CeO₂(×00) 촉매의 Raman 결과에서도 관찰되었다. Figure 2(b)에서 확인한 바와 같이 모든 세리아 지지체의 Ce-O 진동 피크는 461 cm⁻¹에서 관찰되었으나, 코발트가 첨가된 Co[10]/CeO₂(×00) 촉매의 피크는 각각 다른 위치에서 관찰되는 것을 확인하였다. 500 °C 이하의 온도에서 소성된 세리아 지지체는 Ce-O의 진동에 해당하는 피크가 439 cm⁻¹에서 관찰됨에 따라 많은 양의 산소 공석이 생성되었음을 확인할 수 있었으나, 600 °C 이상의 온도에서 소성된 세리아 지지체는 피크가 453 cm⁻¹로 이동하는 것을 확인함에 따라 산소 공석이 비교적 적게 생성되었음을 확인할 수 있었다.

해당 결과를 토대로 세리아 구조가 무정형(amorphous)으로 존재하는 지지체가 코발트와의 상호작용에 의하여 많은 양의 산소 공석을 생성하며, 결정성이 높은 세리아 지지체는 코발트와 결합할 수 있는 양이 적어지는 것으로 판단하였다.

Co/CeO₂ 촉매에서 산소 공석의 형성은 촉매의 산화-환원(redox)을 향상시켜 산화 성능 향상에 영향을 미칠 수 있다. 세리아의 경우 Ce⁴⁺와 Ce³⁺의 산화-환원 순환에 의하여 산소 이동이 이루어지며, Ce³⁺로 존재하는 경우 산소의 공석을 의미한다[22]. 따라서 코발트 첨가로 인한 세리아의 산소 공석을 확인하기 위하여 XPS 분석을 수행하였으며, 그 결과를 Table 4에 나타내었다.

코발트의 함량에 따른 Co[x]/CeO₂(500) 촉매의 Ce³⁺/Ce_{total} 비율은 첨가되는 코발트의 함량이 10 wt%가 될 때까지 점차 증가하는 경향을 나타내었으나, 15 wt%로 첨가되는 경우 16.11%로 오히려 줄어드는 경향을 확인하였다. 이러한 결과는 Co[10]/CeO₂(500) 촉매가 가장 많은 산소 공석을 갖고 있음을 의미하며, Raman의 결과와 일치한다. 추가적으로, Ce³⁺/Co_{total}의 비율은 Co[1]/CeO₂(500)에서 90.49%로 매우 높은 수치를 나타내었으나, 첨가되는 코발트의 함량이 점차 증가할수록 Ce³⁺/Co_{total}의 비율은 감소하는 것을 확인하였다. 또한, 세리아 지지체의 소성온도에 따른 Co[10]/CeO₂(×00) 촉매의 Ce³⁺/Ce_{total} 비율은 소성온도가 300 °C보다 높을수록 증가하는 경향을 나타내었다가 600 °C 이상으로 증가하는 경우 다시 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 추가적으로, Ce³⁺/Co_{total}의 비율은 세리아를 300 °C로 소성하였을 때 가장 높았으며, 소성온도가 증가할수록 비율이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 추가로, O 1s 분석을 통하여 촉매 내 격자 산소종(O_α)과 표면 흡착 산소종(O_β)을 구분할 수 있으며, 표면 흡착 산소종(O_β)은

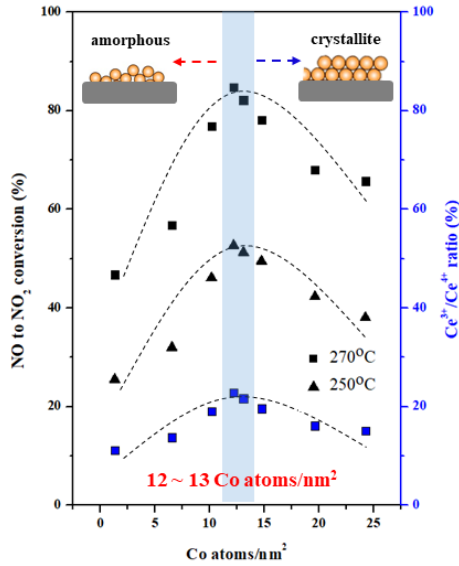


Figure 6. The effect of Co surface density on NO oxidation with Ce³⁺ ratio.

산화 반응에서 중요한 역할을 할 수 있다[26]. 본 연구에서 각각의 촉매의 O_{β}/O_{total} 비율은 Ce^{3+}/Ce_{total} 의 비율이 높은 촉매일수록 더 높은 값을 나타내었으며, Co[10]/CeO₂(500) 촉매는 가장 많은 표면 흡착 산소종을 나타내었다. 위의 결과를 통하여 Ce³⁺은 촉매표면에 무정형으로 존재할수록 높은 비율을 나타내었으며, Ce³⁺은 코발트와 세리아의 상호작용이 가장 많은 촉매에서 높은 비율을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 표면 흡착 산소종(O_{β})은 Ce³⁺에 영향을 받는 것으로 확인하였으며, Ce³⁺와 표면 흡착 산소종의 증가는 일산화질소 산화 성능이 향상되는데 영향을 미쳤을 것으로 판단된다.

해당 결과를 토대로 세리아 표면적 당 코발트가 무정형으로 최대한 존재하는 촉매가 우수한 일산화질소 산화 성능을 나타낼 것으로 추측할 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 세리아 비표면적 당 코발트 원자의 수를 의미하는 표면밀도(surface density)를 계산하여 일산화질소 산화 성능 및 Ce³⁺ 비율과의 관계를 확인하였다. 표면밀도를 계산하기 위한 계산식은 식 (2)에 나타내었으며, Table 3에 그 결과를 나타내었다. 표면밀도를 계산하는 식에서 C_w 는 촉매의 코발트 농도(g/g), N_A 는 아보가드로의 상수($6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), M_w 는 코발트 원자량(58.93 gmol^{-1}) 그리고 S_{BET} 는 코발트를 담지하기 전 지지체의 비표면적(m^2/g)을 나타낸다.

$$n_s \text{ (Co atom nm}^{-2}\text{)} = \frac{C_w \times N_A}{M_w \times S_{BET} \times 10^{18} \text{ (nm}^2/\text{m}^2\text{)}} \quad (2)$$

추가로, 표면밀도에 따른 일산화질소 산화 성능과 Ce³⁺ 비율과의 관계를 Figure 6에 나타내었다. 일산화질소의 산화 성능은 모든 촉매의 성능 차이가 확인되는 270과 250 °C에서 확인하였다.

코발트의 첨가 함량 및 세리아의 소성온도에 따른 Co[x]/CeO₂(x00) 촉매의 코발트 표면밀도가 일산화질소 산화 성능에 미치는 영향을 확인한 결과 코발트의 표면밀도가 12~13 Co atoms/nm²에 해당하는 촉매의 성능이 가장 우수한 것을 확인하였다. 또한, 해당 값보다 표면밀도가 감소하거나 증가하는 경우 일산화질소 산화 성능은 감소하는 것을 확인하였다. 앞선 XRD 결과를 토대로 12 Co atoms/nm²보다 낮은

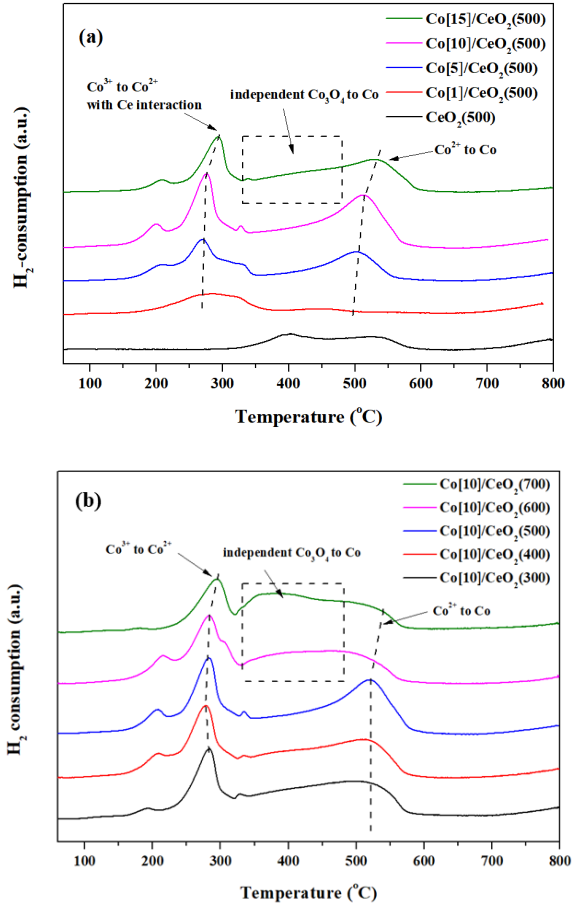


Figure 7. H₂-TPR profiles of Co/CeO₂ catalysts (a) Co[x]/CeO₂ (500), (b) Co[10]/CeO₂ (x00)

촉매는 코발트의 구조가 무정형으로 존재하였으며, 13 Co atoms/nm²보다 높은 촉매는 결정형을 나타내는 것을 확인하였다. 따라서 코발트의 표면밀도가 12~13 Co atoms/nm²에 해당하는 촉매는 세리아 표면에서 무정형으로 가장 많이 존재할 수 있는 값으로 판단된다. 또한, 표면밀도에 따른 Ce³⁺ 비율을 확인한 결과 12~13 Co atoms/nm²에서 가장 높은 값을 나타내었으며, 해당 촉매에서 세리아의 표면 흡착 산소가 가장 많은 것을 확인할 수 있었다.

다음은 물리·화학적 특성의 차이를 나타내는 Co/CeO₂ 촉매의 산소전달특성을 확인하기 위하여 H₂-TPR 분석을 수행하였으며, 그 결과를 Figure 7에 나타내었다.

Figure 7(a)에 나타난 코발트의 함량에 따른 Co[x]/CeO₂(500) 촉매의 산소전달특성을 확인한 결과 CeO₂(500)은 400과 530 °C에서 두 개의 피크가 생성되는 것을 확인하였으며, 각각의 피크는 세리아의 표면 산소종과 벌크 산소종에 해당한다[22]. 코발트의 첨가에 따라 3개의 환원 피크가 생성되기 시작하였으며, 200~300 °C에서 관찰되는 첫 번째 피크는 세리아와 상호작용하는 Co³⁺가 Co²⁺로 환원되는 피크이고, 350~450 °C에서 관찰하는 두 번째 피크는 Co₃O₄상의 Co²⁺가 Co로 환원되는 피크이며, 500~600 °C에서 관찰하는 세 번째 피크는 Co²⁺가 Co로 환원되는 피크이다[22]. 앞선 XPS 분석에서 확인한 바와 같이 Co[1]/CeO₂(500) 촉매는 주로 Co³⁺로 이루어져 있으며, 세리아와 상호작용함에 따라 낮은 온도에서 환원 피크가 생성되는 것을 확인하였다. 또한 코발트의 함량이 10 wt%까지 증가함에 따라 해당 피크가

성장하는 것을 확인하였다. 반면에, Co[15]/CeO₂(500) 촉매의 경우 결정화된 Co₃O₄가 생성됨에 따라 350~450 °C에서 피크가 생성되기 시작하였다. Figure 7(b)에 나타난 세리아 소성온도에 따른 Co[10]/CeO₂(×00) 촉매의 H₂-TPR 결과에서도 세 개의 환원 피크가 확인되었으며, 모든 촉매에서 Co³⁺에 해당하는 환원 피크가 저온에서 생성되고, Co[10]/CeO₂(600)과 Co[10]/CeO₂(700)에서 Co₃O₄에 대한 피크가 관찰되기 시작하였다. 해당 결과를 통하여 세리아와 상호작용하는 Co³⁺의 산소가 가장 낮은 온도에서 생성됨에 따라 일산화질소의 산화 성능에 반응 site일 것으로 추측할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 Co/CeO₂ 촉매 제조 시 코발트의 첨가 함량 및 세리아의 소성온도에 따른 물리·화학적 특성 및 일산화질소 산화 효율을 비교하였다. Co/CeO₂ 촉매의 물리·화학적 특성은 XRD, Raman, BET, XPS, H₂-TPR 분석을 통하여 확인하였으며, 이에 대한 결과를 아래와 같이 나타내었다.

1. BET 분석을 통하여 세리아 비표면적당 코발트 원자량을 의미하는 표면밀도를 계산한 결과 12~13 Co atoms/nm²일 때 가장 우수한 일산화질소 산화 성능을 나타내었으며, XRD 분석 결과 코발트가 무정형(amorphous)으로 존재할 때 일산화질소 산화 성능이 우수하였다.

2. XPS 분석 결과 표면밀도가 12~13 Co atoms/nm²에 해당하는 촉매는 코발트-세리아의 상호작용에 의해 Ce³⁺/Ce_{total}과 O_β/O_{total} 비율이 가장 높은 것을 확인하였고, Raman 분석을 통하여 해당 촉매의 산소 결합이 가장 많은 것을 확인하였다.

3. H₂-TPR 분석 결과 세리아 코발트 상호작용에 의해 생성된 Co³⁺가 우수한 산소전달특성을 갖는 것을 확인하였으며, Co³⁺가 일산화질소 산화 반응의 활성점에 해당하는 것을 제안할 수 있었다.

감 사

이 저서는 2019년도 경기대학교 연구년 수혜로 연구되었음.

References

- G. Qi and R.T. Yang, Performance and kinetics study for low-temperature SCR of NO with NH₃ over MnOx-CeO₂ catalyst, *J. Catal.*, **217**, 434-441 (2003).
- P. S. Metkar, M. P. Harold, and V. Balakotaiah, Selective catalytic reduction of NOx on combined Fe- and Cu-zeolite monolithic catalysts: Sequential and dual layer configurations, *Appl. Catal. B: Environ.*, **111-112**, 67-80 (2012).
- O. Krocher, Chapter 9 Aspects of catalyst development for mobile urea-SCR systems - from vanadia-Titania catalysts to metal-exchanged zeolite, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **171**, 261-289 (2007).
- R. Krzyzyska and D. Hutson, Effect of solution pH on SO₂, NOx, and Hg removal from simulated coal combustion flue gas in an oxidant-enhanced wet scrubber, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **62**, 212-220 (2012).
- X. Chang, G. Lu, Y. Guo, Y. Wang, and Y. Guo, A high effective adsorbent of NOx: Preparation, characterization and performance of Ca-beta zeolites, *Microporous Mesoporous Mater.*, **165**, 113-120 (2013).
- M. S. Kang, J. Shin, T. U. Yu, and J. Hwang, Simultaneous removal

- of gaseous NOx and SO₃ by gas-phase oxidation with ozone and wet scrubbing with sodium hydroxide, *Chem. Eng. J.*, **381**, 122601 (2020).
- M. D. Hutson, R. Krzyzyska, and R. K. Srivastava, Simultaneous removal of SO₂, NOx and Hg from coal flue gas using a NaClO₂-enhanced wet scrubber, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 5825-5831 (2008).
- I. Boscarato, N. Hickey, J. Kaspar, M. V. Prati, and A. mariani, Green shipping: Marine engine pollution abatement using a combined catalyst/seawater scrubber system. 1. effect of catalyst, *J. Catal.*, **328**, 248-257 (2015).
- K. Hauff, U. Tuttlies, G. Eigenberger, and U. Nieken, Platinum oxide formation and reduction during NO oxidation on a diesel oxidation catalyst - Experimental results, *Appl. Catal. B: Environ.*, **123-124**, 107-116 (2012).
- Y. Liang, X. Ding, J. Dai, M. Zhao, L. Zhong, J. Wang, and Y. Chen, Active oxygen-promoted NO catalytic on monolithic Pt-based diesel oxidation catalyst modified with Ce, *Catal. Today*, **327**, 64-72 (2019).
- L. Li, L. Qu, J. Cheng, J. Li, and Z. Hao, Oxidation of nitric oxide to nitrogen dioxide over Ru catalyst, *Appl. Catal. B: Environ.*, **1-2**, 224-231 (2009).
- S. Adjimi, J. M. Gracia-vargas, J. A. Diaz, L. Retailleau, S. Gil, M. Pera-Titus, Y. Guo, and A. Giroir-Fendler, Highly efficient and stable Ru/K-OMS-2 catalyst for NO oxidation, *Appl. Catal. B: Environ.*, **219**, 459-466 (2017).
- D. Y. Yoon, E. Lim, Y. J. Kim, J. H. Kim, T. Ryu, S. Lee, B. K. Cho, I. S. Nam, J. W. Choung, and S. Yoo, NO oxidation activity of Ag-doped perovskite catalysts, *J. Catal.*, **319**, 182-193 (2014).
- X. Li, S. Zhang, Y. Jia, X. Liu, and Q. Zhong, Selective catalytic oxidation of NO with O₂ over Ce-doped MnOx/TiO₂ catalysts, *J. Nat. Gas Chem.*, **1**, 17-24 (2012).
- L. Qiu, Y. Wang, D. Pang, F. Ouyang, C. Zhang, and G. Cao, Characterization and catalytic activity of Mn-Co/TiO₂ catalysts for NO oxidation to NO₂ at low temperature, *Catalysts*, **6**(1), 9 (2016).
- M. F. Irfan, J. H. Goo, and S. D. Kim, Co₃O₄ based catalysts for NO oxidation and NOx reduction in fast SCR process, *Appl. Catal. B: Environ.*, **3-4**, 267-274 (2008).
- M. M. Yung, E. M. Holmgreen, and U. S. Ozkan, Cobalt-based catalysts supported on titania and zirconia for the oxidation of nitric oxide to nitrogen dioxide, *J. Catal.*, **247**, 356-367 (2007).
- Z. Zhu, G. Lu, Z. Zhang, Y. Guo, Y. Guo, and Y. Wang, Highly active and stable Co₃O₄/ZSM-5 catalyst for propane oxidation: Effect of the preparation method, *ACS Catal.*, **6**, 1154-1164 (2013).
- C. Q. Lv, C. Liu, and G. C. Wang, A DFT study of methanol oxidation on Co₃O₄, *Catal. Commun.*, **45**, 83-90 (2014).
- H. F. Wang, R. kavanagh, Y. L. Guo, Y. Guo, G. Lu, and P. Hu, Origin of extraordinarily high catalytic activity of Co₃O₄ and its morphological chemistry for CO oxidation at low temperature, *J. Catal.*, **296**, 110-119 (2012).
- X. Xie, Y. Li, Z.Q. Liu, M. Haruta, and W. Shen, Low-temperature oxidation of CO catalysed by Co₃O₄ nanorods, *Nature*, **458**, 746-749 (2009).
- J. Xu, G. Lu, Y. Guo, Y. Guo, and X. Q. Gong, A highly effective catalyst of Co-CeO₃ for the oxidation of diesel soot: The excellent NO oxidation activity and NOx storage capacity, *Appl. Catal. A: Gen.*, **535**, 1-8 (2017).
- M. P. Woods, P. Gawade, B. Tan, and U. S. Ozkan, Preferential oxidation of carbon monoxide on Co/CeO₂ nanoparticles, *Appl.*

- Catal. B: Environ.*, **1-2**, 28-35 (2010).
24. N. Akter, S. Zhang, J. Lee, D. H. Kim, J. A. Boscoboinik, and T. Kim, Selective catalytic reduction of NO by ammonia and NO oxidation over CoOx/CeO₂ catalysts, *Mol. Catal.*, **482**, 110664 (2020).
 25. P. Gawade, B. Bayram, A. M. C. Alexander, and U. S. Ozkan, Preferential oxidation of CO (PROX) over CoOx/CeO₂ in hydrogen-rich streams: Effect of cobalt loading, *Appl. Catal. B: Environ.*, **128**, 21-30 (2012).
 26. D. Jampaiah, K. M. Tur, S. J. Ippolito, Y. M. Sabri, J. Tardio, S. K. Bhargava, and B. M. Reddy, Structure characterization and catalytic evaluation of transition and rare earth metal doped ce-

ria-based solid solutions for elemental mercury oxidation, *RCS Adv.*, **3**, 12963 (2013).

Authors

JungHun Shin; M.Sc., Graduate Student, Department of Environmental Energy Engineering, Graduate school of Kyonggi University, Suwon 16227, Korea; junghun5242@gmail.com

SungChang Hong; Ph.D., professor, Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, Suwon 16227, Korea; schong@kyonggi.ac.kr