

방독마스크용 코발트 촉매의 저온 일산화탄소 산화반응에서 지지체의 영향

김덕기* · 김복희 · 신채호† · 신창섭*

충북대학교 화학공학과 · *충북대학교 안전공학과

(2006. 1. 3. 접수 / 2006. 3. 20. 채택)

The Influence of Support on Gas Mask Cobalt Catalysts for Low Temperature CO Oxidation

Deogki Kim* · Bokie Kim · Chae-Ho Shin† · Changsub Shin*

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University

*Department of Safety Engineering, Chungbuk National University

(Received January 3, 2006 / Accepted March 20, 2006)

Abstract : Cobalt catalysts for gas mask loaded on various supports such as Al_2O_3 , TiO_2 , AC(activated carbon) and SiO_2 were used to examine influences of calcination temperatures and reaction temperatures for CO oxidation. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was used as cobalt precursor and the catalysts were prepared by incipient wetness impregnation. The catalysts were characterized using XRD, TGA/DTA, TEM, N_2 sorption, and XPS. For the catalytic activity, support was in the order of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{SiO}_2 > \text{AC}$ and Al_2O_3 . The catalytic activity at lower temperature than 80°C showed that with the increase of reaction temperature, cobalt catalysts on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , AC has the negative activation energy but that of SiO_2 was positive.

Key Words : CO oxidation, gas mask, $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Co/TiO_2 , Co/AC , Co/SiO_2 , cobalt catalyst, calcination temperature

1. 서 론

상온, 상압에서 일산화탄소의 산화반응에 의한 이산화탄소로의 전환반응을 이용한 예로는 호흡기 보호 장치에 있다. 이 반응은 화재대피용 방독마스크와 함께 광산에서의 작업, 심해 잠수 또는 우주에서의 호흡 중에 발생하는 유해한 일산화탄소를 제거하는 방독면 장치에 사용되고 있다. 그리고 자동차 배기 정화 장치에서 배출되는 일산화탄소 및 미연소된 탄화수소의 총량의 80~90%는 자동차 시동 시 엔진이 가열되기 전 초기 몇 분 안에 배출되므로 상온에서의 일산화탄소 반응용 촉매는 매우 중요하게 인식되고 있다⁸⁾. Cu-Mn 혼합산화물인 Hopcalite가 현재 상업용으로 쓰이고 있지만 최근 상온, 상압에서 Cu-Zn 산화물 촉매가 더 효율적인 것으로 나타났다⁹⁾.

이러한 귀금속 촉매와 더불어 여러 가지 담체 상의 코발트 산화물 촉매 또한 일산화탄소 산화 반응에 널리 사용되었고 최근 알루미늄에 담겨진 코발트 산화물 촉매가 -70°C 의 저온에서 활성이 있다고 보고된 이후 많은 연구자들에 의해서 코발트 산화물 촉매로 한 일산화탄소 반응에 대한 연구가 활발히 이루어졌다¹⁰⁻¹⁶⁾.

코발트 촉매에 대한 지지체의 영향에 대한 연구로 Backman 등¹⁷⁾은 촉매의 환원성 및 분산도에 있어서 Al_2O_3 를 지지체로 사용한 경우가 SiO_2 보다 우수하다고 보고하였다. TiO_2 와 zirconia를 지지체로 사용한 경우 코발트 전구체의 종류에 관계없이 Co_3O_4 가 형성되었지만 ceria를 지지체로 사용한 경우 코발트 산화물이 발견되지 않았고, $\text{CeO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{ZrO}_2$ 순으로 지지체가 코발트의 분산도와 활성도에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 또한 지지체별 코발트의 분포는 $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{SiO}_2$ 순으로 감소한다고 보고

* To whom correspondence should be addressed.
chshin@chungbuk.ac.kr

되었다^{16,17}). 한편, 수소는 현재 고갈되어 가고 있는 화석연료를 대체할 수 있는 새로운 에너지원으로 널리 인식되고 있다. 고분자 전극 연료전지(Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC)에서 reforming을 통해 생성되는 수소는 항상 미량의 일정한 일산화탄소를 포함하고 있으며, 수소 존재 하에 일산화탄소는 전극의 활성을 감소시키는 피독 작용을 일으키고¹⁾, 이산화탄소 중에 존재하는 미량의 일산화탄소는 이산화탄소 레이저의 효율을 감소시킨다는 보고가 있음에 따라 저온 일산화탄소 산화반응에 대한 연구가 Au/TiO₂ 촉매를 중심으로 활발하게 진행되고 있다^{2,7)}. Haruta는 5nm 이하의 크기를 갖는 금 입자로 제조된 Au/TiO₂ 촉매가 -70℃의 저온 일산화탄소 산화반응에서 효율적인 일산화탄소 제거가 가능하다고 발표한 이후 -196℃에서도 촉매 활성이 있다고 보고하였다³⁾.

본 연구에서는 방독마스크 등에 적용할 수 있는 저온 일산화탄소의 산화반응에서 좋은 활성을 보이는 코발트 촉매에 다양한 지지체(Al₂O₃, TiO₂, activated carbon(이하: AC), SiO₂)를 사용하였을 때, 지지체별 촉매의 소성온도, 반응온도 등이 촉매의 일산화탄소 반응활성에 미치는 영향을 살펴보고자 한다.

2. 실험 방법

2.1. 촉매 제조 및 특성분석

본 연구에서 사용된 촉매는 기공부피를 이용하는 일반적인 맞춤형을 이용하여 제조하였고 담체로 γ -Al₂O₃, TiO₂, AC, SiO₂를 사용하였다. 코발트 전구체는 Co(NO₃)₂ · 6H₂O (98%, Aldrich)으로 10wt% Co₃O₄로 계산하여 incipient wetness 방법을 사용하여 지지체에 담지하였고, 상온에서 15시간 건조 후 데시케이터에서 보관하였다.

코발트가 담지된 촉매의 열적 안정성을 검토하기 위하여 공기 분위기 하에서 0.02g 정도의 시료를 취하여 TGA/DTA(SDT 2960)를 실행하였다. 소성 후의 결정 상 확인을 위하여 X-선회절 분석(XRD, Bruker D5000, CuK α = 1.5148Å)을 하였고, 소성 후 생성 가능한 CoO, Co₃O₄, CoTiO₃, CoAl₂O₄상은 JCPDS file과 비교 검토하였다. 담지된 촉매의 입자 분포 측정을 위하여 입자 분산액으로 톨루엔을 사용하여 grid에 적재한 후 120만배의 배율로 투과전자 현미경(TEM, Jeol, 200 kV)분석을 하였다. 그리고 원소 입자의 분포를 관찰하기 위하여 Image mapping을

실시하였다. 입자 담지 전후의 BET 비표면적 및 기공부피 변화는 액체 질소 온도 하에서 질소를 흡착제로 물리흡착법(Micromeritics ASAP 2010)을 사용하였다. 분석에 앞서 200℃에서 3×10⁻³ Torr에 도달할 때까지 촉매를 전처리하였고, 기공크기 분포는 BJH식을 이용하여 계산하였다. 코발트 입자의 산화 상태를 확인하기 위하여 X-선 광전자분석(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS, VG ESCALAB 210, MgK α X-ray source = 1253.6eV)을 하였고, 기준은 C1s = 284.6eV를 취하였다. 분말 형태의 촉매는 두께 약 1mm 정도의 pellet형태로 압축하여 양면 접착제를 이용하여 장착시켰고 10⁻⁶Torr 이하의 압력을 유지한 상태에서 분석이 진행되었다. 온도에 따라 촉매 표면의 CO, CO₂의 탈착 정도를 알아보기 위해 승온탈착(Temperature Programmed Desorption, TPD)실험을 하였다. 각 촉매별 일산화탄소의 전환율이 가장 높은 소성온도 즉, γ -Al₂O₃는 450℃, TiO₂는 300℃, AC는 250℃, SiO₂는 550℃까지 10℃/min으로 온도를 올린 후 2시간 동안 공기를 흘려주면서 *in situ*로 소성하였고, 상온까지 온도를 냉각하여 30분 동안 일산화탄소와 이산화탄소를 각각 흡착시킨 후 50cm³/min의 헬륨을 흘려주면서 일산화탄소 또는 이산화탄소가 더 이상의 탈착을 보이지 않는 정상상태의 도달을 확인한 다음 온도를 10℃/min속도로 600℃까지 올려 TPD 현상을 관찰하였다. TPD 중에 발생하는 가스는 Quadruple Mass Spectrometer(QMS, Balzers, QMD 2000)를 이용하여 분석하였다.

2.2. 촉매 활성 실험

본 연구에서 사용된 반응시스템은 전형적인 상압 고정층 흐름 반응장치이다. 반응기의 입구와 출구는 1/4인치이고, 촉매가 충전되는 중앙부분은 촉매입자의 흐름을 방지하기 위하여 8mm의 다공성 석영 담체를 설치한 U자형 관이다.

실험에 사용한 일산화탄소(대성산소, 20% CO + 80% N₂)는 실험조건에 따라 1%, 2%로 희석하였고, 희석가스로 헬륨(대성산소, >99.999%)을 총 유량 100 또는 200cm³/min로 하여 사용하였다. 산소(대성산소, >99.999%)/일산화탄소의 농도는 몰 비 4로 고정하였다.

공기와 헬륨의 실린더에 잔존하고 있는 일차 수분 제거를 위해 350℃에서 전처리된 Molecular Sieve 5A(MS 5A)트랩을 설치하였고, 반응기로 유입되기 전 이차 수분 제거를 위해 -18℃로 유지되고 있는 저

은 순환조를 설치하여 일산화탄소를 제외한 반응기체와 회석가스인 헬륨기체에 잔존해 있는 수분을 제거하였다.

반응온도는 저온 순환조와 전기로를 사용하여 -10에서 150°C 범위 내로 조절하였다. 반응에 사용된 촉매는 반응기에 100cm³/min의 유량을 흘려주면서 10°C/min으로 소성온도까지 상승시켜 원하는 온도에서 2시간 *in situ*로 전처리한 후 사용하였다. 촉매의 양은 전처리 후의 무게로 환산하여 0.05~0.10g을 사용하였다. 일산화탄소의 농도변화는 Quintox KM 9006 Combustion Analyzer를 사용하여 측정하였으며, 전환율은 일산화탄소의 소멸량으로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 특성분석

온도변화에 따른 Co/ γ -Al₂O₃, TiO₂, AC, SiO₂ 촉매의 열적 안정성과 전처리 소성온도를 살펴보기 위해 100cm³/min의 공기를 흘려주면서 10°C/min씩 온도를 상승시켜 800°C까지 TGA 분석을 수행하였다 (Fig. 1). 초기 100~150°C까지의 무게 감소는 건조되지 않은 수분의 손실에 의한 것이고, 이후 온도에서의 무게 손실은 촉매 전구체인 질산염 성분의 분해에 의한 것이다. γ -Al₂O₃ 경우 약 400°C, TiO₂는 350°C, SiO₂는 200°C 이후 무게손실이 거의 나타나지 않았다. 또한 AC 경우 탄소 성분에 의한 산화 반응으로 인해 280°C 이후 급격한 무게감소를 보였다.

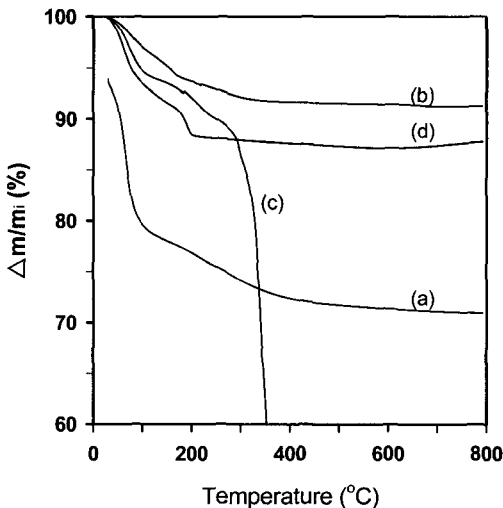


Fig. 1. Thermogravimetric analysis of impregnated cobalt supported on (a) Al₂O₃, (b) TiO₂, (c) AC and (d) SiO₂.

이러한 급격한 무게 감소는 담체인 AC와 산소의 산화반응에 의한 것으로 볼 수 있다. 전구체 물질로 사용된 질산염 성분이 제거된 후 지지체의 종류에 따라 코발트 산화물이 형성되는 온도가 각각 다르게 나타났다. 이에 따라 질산염을 분해하기 위해서 무게변화가 종료되는 지점 근처의 온도를 선정하여 그 온도에서 촉매를 2시간 동안 공기 중에서 소성하였다.

질소 흡착 분석은 지지체 종류별 일산화탄소 산화반응에서 가장 높은 일산화탄소의 전환율을 나타낸 온도에서 소성한 후 수행하였다 (Table 1과 Fig. 2). Table 1에 나타난 것과 같이 코발트가 담지된 후 촉매의 비표면적은 코발트산화물로 계산하여 10 wt%가 담지되었음에도 불구하고 담체와 비교하여 미세한 감소를 보여주고 있다. 이는 코발트 담지로 인한 비표면적 변화가 거의 없음을 나타낸다. 하지만 TiO₂ 경우 함침 후 총 기공부피에서 급격한 증가를 보여주고 있는데 이것은 600Å 근처 기공크기 분포에서 볼 수 있듯이 입자 간에 형성되는 대기공이 급격한 증가에 따른 것이다. 대기공은 함침에 사용되는 물의 응집으로 인한 TiO₂ 입자의 응결 현상으로도 나타난다. BJH 식을 이용한 촉매별 기공분포를 보면 γ -Al₂O₃는 150Å 근처의 중기공, TiO₂와 SiO₂는 600Å 근처의 대기공, AC는 20Å 이하의 미세 기공이 대부분을 차지하고 있다 (Fig. 2).

지지체별 소성온도에서 코발트 산화물의 결정상을 확인하기 위해 XRD 분석을 수행하였다. 일반적으로 200°C 이상의 온도에서 소성 후 생성 가능한 코발트 산화물은 Co₃O₄, CoO 등이다. 이러한 코발트 산화물은 600°C에서 소성 후, 지지체의 종류에 따라 Al₂O₃는 Co₃O₄, TiO₂는 CoO와 CoTiO₃, 그리고 SiO₂는 Co₃O₄상이 형성된다고 보고되었다^{12,16,17}. Fig. 3에

Table 1. Textural characteristics of supports and supported cobalt catalyst on different supports

Sample	SBET (m ² g ⁻¹)	Average pore diameter (Å)	Total pore volume (cc g ⁻¹)
γ -Al ₂ O ₃	186	138	0.63
TiO ₂	50	300	0.14
AC	940	23	0.53
SiO ₂	188	312	1.47
Co/ γ -Al ₂ O ₃	180	138	0.62
Co/TiO ₂	47	117	0.37
Co/AC	934	23	0.54
Co/SiO ₂	177	305	1.35

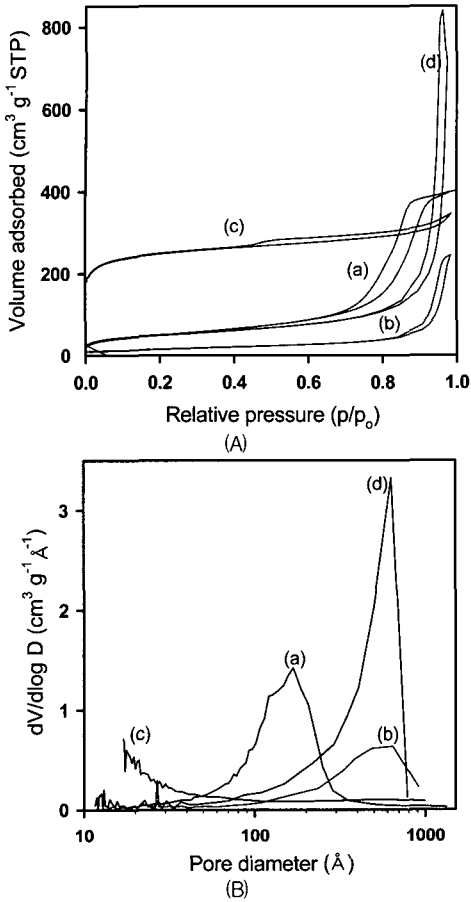


Fig. 2. (A) N₂ adsorption-desorption isotherms and (B) pore size distribution calculated from desorption branch of cobalt catalysts supported on (a) Al₂O₃, (b) TiO₂, (c) AC and (d) SiO₂.

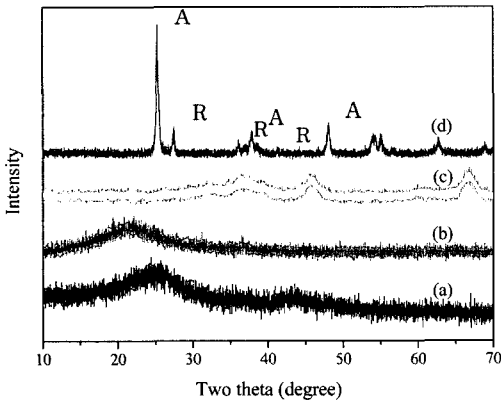


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of cobalt catalysts supported on (a) Al₂O₃, (b) TiO₂, (c) AC, and (d) SiO₂. The catalysts were calcined at 450, 300, 250 and 500°C for 2h, respectively. A and R mean the reflections of anatase and rutile phase, respectively.

지지체에 따른 XRD 분석결과를 나타내었다. 소성 후 코발트가 담지된 Al₂O₃ 촉매는 검은 색으로 변하였다. 이것은 Co₃O₄가 형성된 것을 의미하나 XRD 분석에서는 Al₂O₃에서 관찰되는 넓은 피크로 인하여 구분하기가 매우 어려웠다. 마찬가지로 다른 지지체의 경우에도 생성 가능한 코발트 산화물의 결정상으로 나타나는 피크들을 관찰하지 못했다. 따라서 XRD 분석결과로 각각의 촉매에서 산화물 형태의 코발트 결정상이 관찰되지 않은 것은 코발트 산화물의 입자가 작아 담체 피크와 구분되지 않기 때문으로 여겨진다. 코발트 입자의 산화 상태를 확인하기 위하여 Co/Al₂O₃ 촉매 상에서 소성 온도 별 XPS 분석 결과를 Fig. 4에 나타냈다. Cls = 284.5eV를 기준으로 할 때 코발트의 결합에너지는 CoO는 Co 2p_{3/2} = 797.3eV, Co 2p_{1/2} = 785.6eV, Co₃O₄는 Co 2p_{3/2} = 779.9eV, Co 2p_{1/2} = 785.2eV, CoAl₂O₄는 Co 2p_{3/2} = 781.2eV, Co 2p_{1/2} = 786.9eV로 CoO와 Co₃O₄에서 Co 2p_{3/2}의 결합에너지 차이는 0.2eV로 큰 차이를 보이지 않지만, 600°C 소성 후의 Co/Al₂O₃ 촉매는 CoO 결합에너지에 근접하는 값을 나타낸다고 보고되었다¹⁶⁾. 본 연구에서 소성 온도를 350에서 500°C까지 변화했음에도 불구하고 코발트가 담지된 Al₂O₃ 촉매에서 Co 2p_{3/2}의 결합에너지는 780.2eV로 큰 변화가 감지되지 않았지만 코발트 산화 형태는 Co₃O₄에 접근한 결과를 보여 주고 있다.

촉매의 입자 크기를 살펴보기 위해 TEM 분석 결과를 Fig. 5에 나타냈다. TEM 분석 결과에서도 코발

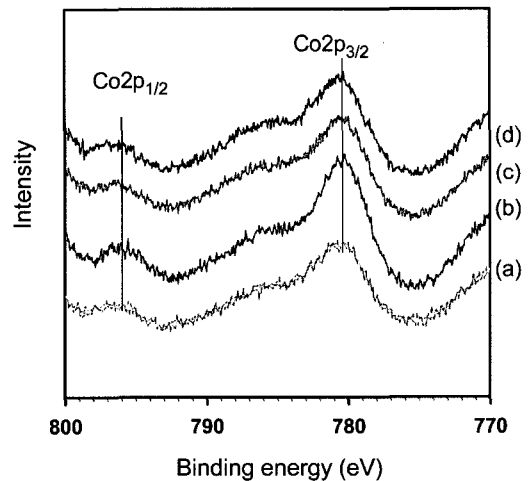


Fig. 4. XPS spectra of Co2p for the calcined Co/Al₂O₃ as a function of calcination temperature: (a) 350°C, (b) 400°C, (c) 450°C and (d) 500°C.

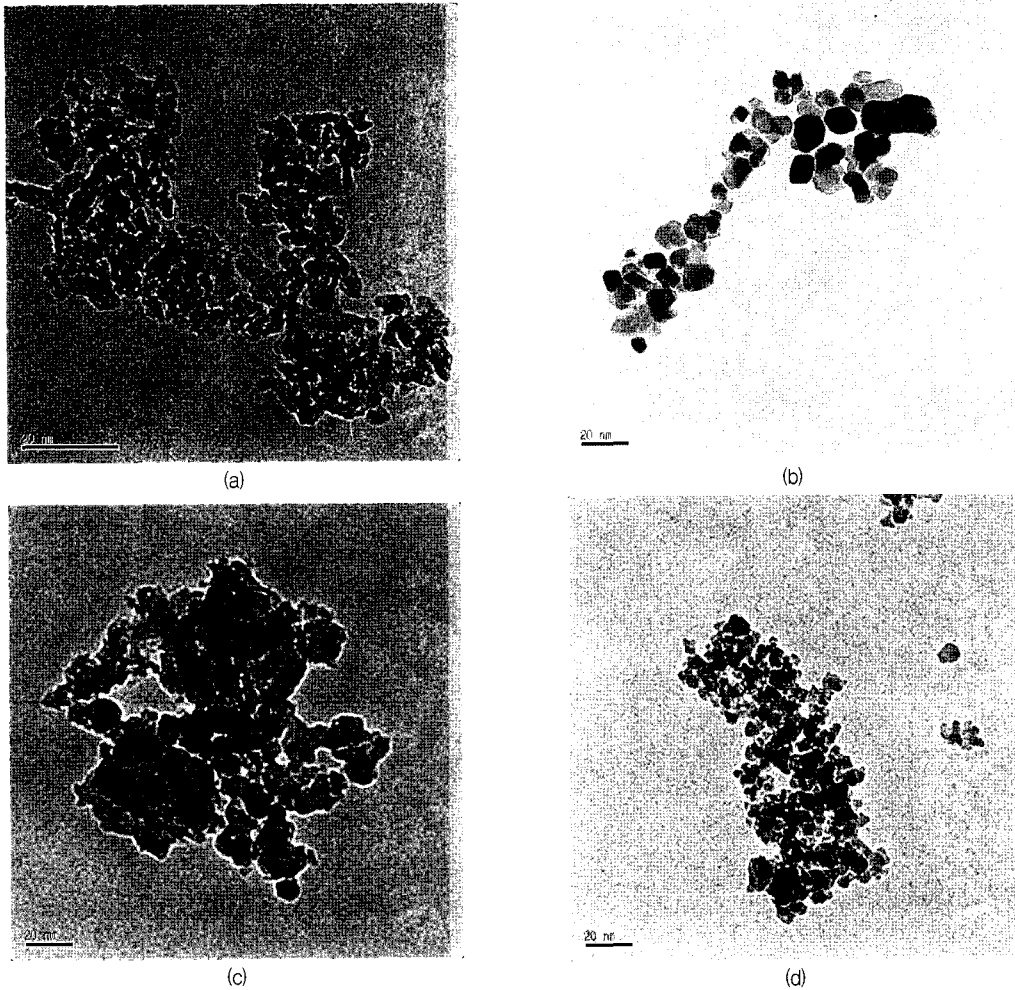


Fig. 5. Transmission electron micrographs of cobalt catalysts supported on (a) Al_2O_3 , (b) TiO_2 , (c) AC and (d) SiO_2 .

트 산화물과 지지체간의 입자 구분이 명확하지 않으나 촉매 표면에 코발트 입자로 보이는 검은 반점들이 관찰되었다. 조금 어둡게 나타나는 코발트 산화물의 입자 크기는 모두 50 \AA 을 초과하지 않았다. 원소 입자의 분포를 살펴보기 위하여 Co/SiO_2 촉매에 대한 Image mapping 결과를 Fig. 6에 나타냈다. TEM 결과에서 나타난 것과 같이 코발트 입자가 균일하게 잘 분포되어 있는 것이 관찰되었다.

20% 산소와 80% 헬륨 분위기로 전처리 된 촉매 상에서 일산화탄소를 상온에서 30분 간 흡착한 후 탈착되는 CO , CO_2 탈착현상을 Fig. 7에 나타냈다. AC를 제외하고는 일산화탄소가 200°C 까지 뚜렷한 피크 형태 없이 탈착되는 형태를 보이고 있다. 하지만 촉매 표면은 전처리 후 산소 흡착으로 포화되어 있는

상태에서 일산화탄소를 흡착했기 때문에 흡착된 산소와 일산화탄소의 반응으로 인해 생성되는 이산화탄소의 탈착현상을 볼 수 있다. Al_2O_3 는 90°C 에서 뚜렷한 피크가 관찰되는 반면에, TiO_2 는 200°C , SiO_2 는 150°C 에서 최대 탈착을 보이며 지속적인 탈착 현상을 보여 주고 있다. 산소가 흡착되지 않은 상태에서 일산화탄소 흡착 후 CO TPD 는 $40^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도 시 80°C 부근에서 유일한 탈착 현상이 관찰되지만¹²⁾, 산소 흡착 후 $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ 에서의 CO TPD 형태는 $90, 250, 350^\circ\text{C}$ 등에서 다양한 탈착 현상을 보여주고 있다. 이는 흡착된 산소와 일산화탄소의 산화 반응에 의한 복잡한 흡착점이 존재하고 있음을 의미하는 것이다. AC의 경우에는 400°C 이상에서 지속적인 일산화탄소의 탈착현상을 보이고 있으며 이산화탄소의

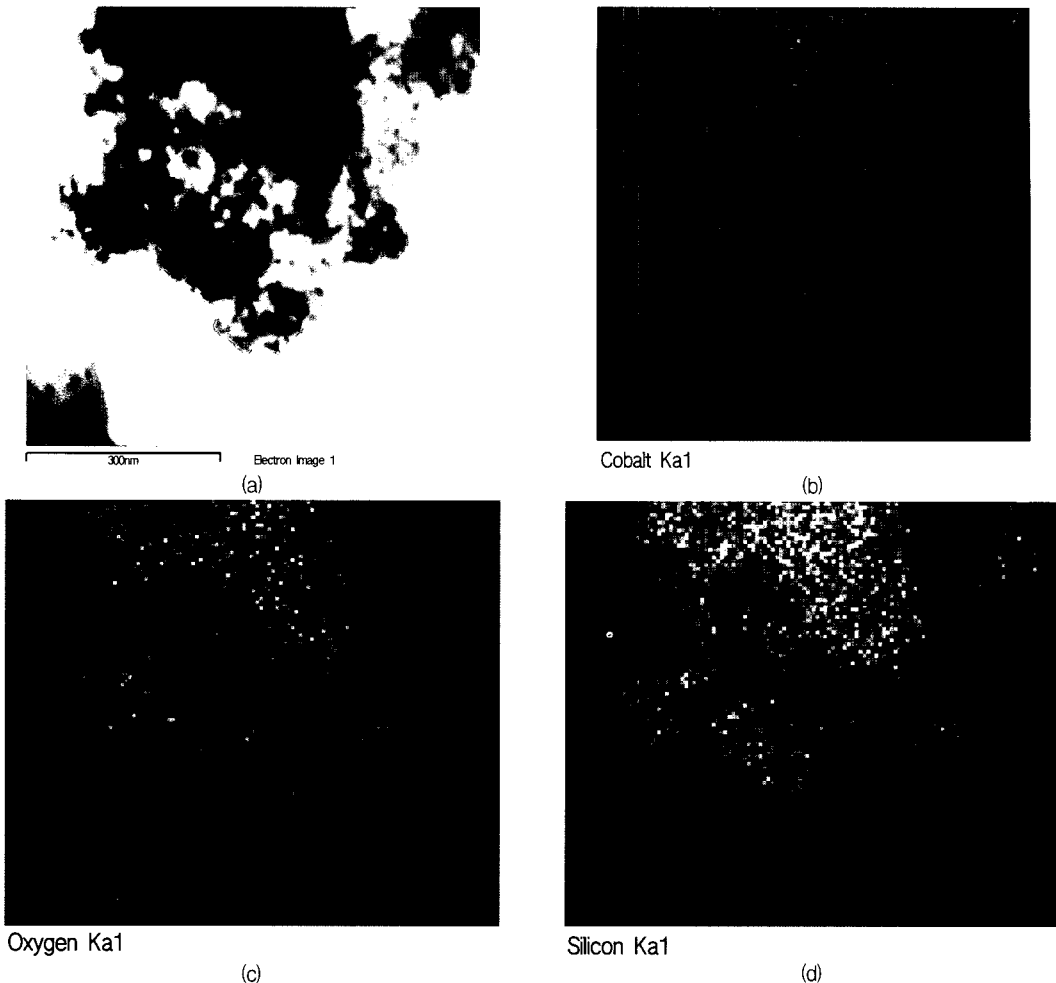


Fig. 6. (a) Transmission electron micrograph and image mapping analysis of Co/SiO₂ for (b) cobalt, (c) oxygen and (d) silicon.

탈착은 200℃에서부터 감지되기 시작하여 300℃에서 급격하게 증가하다가 450℃에서 최대 피크를 보이고, 계속 탈착되는 형태를 띠고 있다. 300℃ 부근에서 급격한 이산화탄소 생성 중의 일부분은 흡착된 산소와 AC의 산화반응에 의한 것으로도 볼 수 있다.

지지체 별로 20% 산소로 전처리를 한 뒤에 상온에서 이산화탄소를 흡착한 후 얻은 TPD 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Al₂O₃, TiO₂, AC는 90℃ 부근에서 이산화탄소 탈착 현상이 나타났으나, SiO₂는 특별한 탈착 현상이 관찰되지 않았다.

3.2. 촉매 활성화

3.2.1. 소성온도 영향

γ-Al₂O₃를 지지체로 사용한 촉매의 경우 소성온도 및 반응물에 포함되어 있는 수분은 일산화탄소의 산

화반응에 많은 영향을 미친다^{7,17}. γ-Al₂O₃를 지지체로 사용한 경우 최적의 소성온도는 300-550℃ 범위 내에서 450℃이다¹⁷.

Fig. 9는 Co/TiO₂ 촉매 상에서 소성온도 변화에 따른 일산화탄소 전환율을 나타냈다. 촉매의 활성화는 300℃ 이후부터 소성온도가 증가할수록 감소했다. 특히, 반응시간 20분까지 촉매의 비활성화 속도는 소성온도가 높을수록 급격한 증가를 보였다. 이는 소성온도가 증가할수록 활성화상으로 여겨지는 코발트 산화물과 담체인 TiO₂ 사이에 강한 상호 작용이 일어나는 것으로 여겨진다. 하지만 이러한 상호 작용의 결과로 생성 가능한 CoTiO₃ 결정상은 XRD 분석으로 관찰되지 않았다. 최적의 소성온도는 TGA 결과에서 무게손실이 거의 없는 350℃보다 낮은 300℃로 나타났으나 촉매의 활성화는 소성온도 350℃와 큰

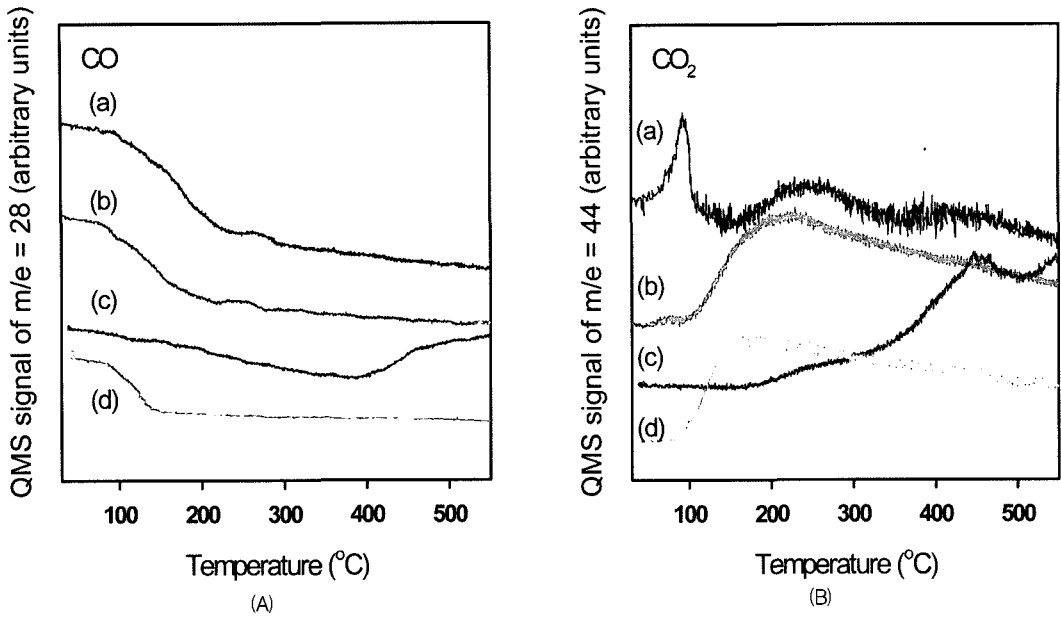


Fig. 7. QMS signal of fragments: (A) $m/e = 28$ and (B) $m/e = 44$ during temperature programmed desorption after adsorption of CO at room temperature on preoxidized (a) Co/Al₂O₃ (b) Co/TiO₂ (c) Co/AC and (d) Co/SiO₂.

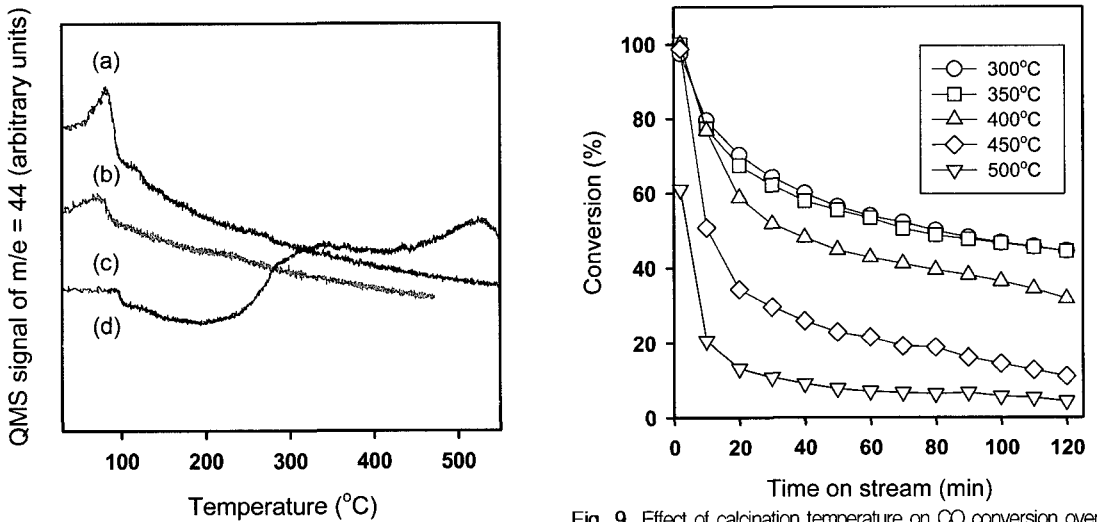


Fig. 8. Temperature programmed desorption of CO₂ for the preoxidized (a) Co/Al₂O₃ (b) Co/TiO₂ (c) Co/AC and (d) Co/SiO₂.

Fig. 9. Effect of calcination temperature on CO conversion over Co/TiO₂. Reaction conditions: 1% CO/4% O₂ in He, reaction temperature = 20°C, total gas flow rate = 100 cm³ · min⁻¹ and catalyst quantity = 0.05g.

차이는 없었다. 최적 소성 온도로 나타난 300°C 보다 낮은 온도에서의 소성은 코발트 전구체로 사용된 질산염의 분해 온도가 이 부근에서 시작되기 때문에 이 온도이하에서의 소성은 큰 의미가 없는 것으로 여겨진다. 따라서 최적 소성 온도를 300°C로 하여 반응온도별 활성을 검토하였다.

AC의 소성온도 변화에 따른 일산화탄소의 전환율을 Fig. 10에 나타냈다. 최적 소성온도는 250°C로 나타났고, 300°C에서 촉매 활성의 급격한 감소를 보였는데 이는 AC의 탄화에 의한 것이며, 200°C에서 촉매 활성의 저하는 촉매 전구체 물질인 nitrate 성분이 충분히 제거되지 않았기 때문이다.

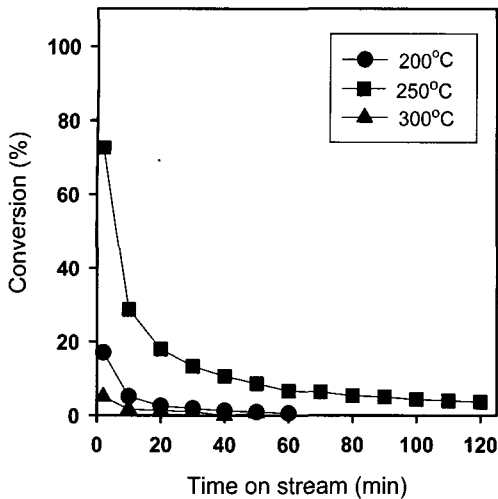


Fig. 10. Effect of calcination temperature on CO conversion over Co/AC. Reaction conditions: 1% CO/4% O₂ in He, reaction temperature = 20°C, total gas flow rate = 100 cm³ · min⁻¹ and catalyst quantity = 0.10g.

Fig. 11은 SiO₂의 소성온도 변화에 따른 일산화탄소 전환율을 나타내고 있다. 최적의 소성온도는 500°C이며, 450°C까지는 소성온도가 증가함에 따라 촉매의 활성이 증가하였다. 그러나 소성온도의 증가와 함께 촉매의 비활성 속도도 증가하여 반응시간 60분 이후에는 소성온도가 높을수록 낮은 촉매 활성을 보였다. 반면에, 최적의 소성온도인 500°C에서는 촉매활성의 증가와 함께 촉매의 비활성화 속도도 감소하여 반응시간 60분 이후에도 450°C 소성온도보다 촉매의 활성이 높게 나타났다. 그러나 소성온도

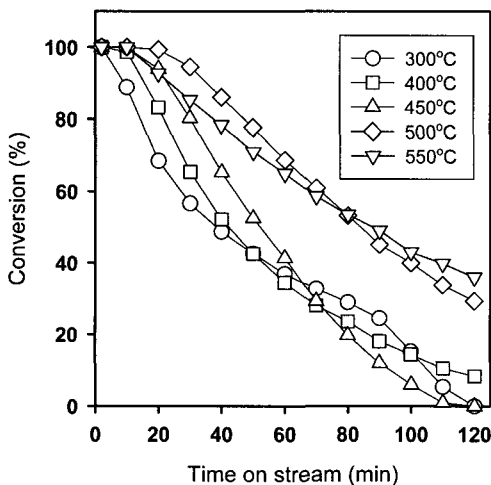


Fig. 11. Effect of calcination temperature on CO conversion over Co/SiO₂. Reaction conditions are as same in Fig. 10.

550°C에서의 촉매 활성은 소성온도의 증가와 함께 촉매의 활성이 감소하여 반응시간 80분까지는 소성온도 500°C보다 낮게 나타났다. 또한 Co/SiO₂ 촉매의 경우 소성온도를 변화시키며 400°C에서 환원 처리한 경우에 촉매의 활성도는 소성온도가 증가할수록 증가하는 것으로 보고되었다¹⁹⁾.

Fig. 12는 일산화탄소 산화반응에 있어서 최적의 소성온도를 기준으로 지지체에 따른 Co₃O₄ 촉매 활성을 비교한 결과를 보여준다. 지지체별 초기 촉매 활성은 반응시간 2분까지는 AC를 제외하고는 100% 일산화탄소 전환율을 보였으나, TiO₂, SiO₂는 반응시간 2분 후에는 급격한 촉매활성의 감소를 보였다. 특히 γ-Al₂O₃는 반응시간 90분까지 100% 일산화탄소 전환율을 보였다. 이와 같이 지지체별 촉매의 반응활성 차이는 코발트의 분포 정도와 일치하는 것으로 나타났다.

3.2.2. 반응온도 영향

10 wt% Co₃O₄/γ-Al₂O₃ 촉매의 경우 반응 온도 20°C, 촉매 양 0.05g, 총 유량이 100cm³/min인 1% CO/4% O₂ 반응 조건하에서는 100분 정도까지의 일산화탄소 전환율이 거의 100%에 가까운 고효성을 나타냈기 때문에 촉매의 활성 비교가 매우 어려웠다. 따라서 5wt% Co₃O₄/γ-Al₂O₃ 촉매를 기준으로 하여 촉매량은 0.04g, 반응물의 유량은 200cm³/min으로 고정시켜 반응 온도 변화에 따른 촉매 활성을 비교하였다(Fig. 12).

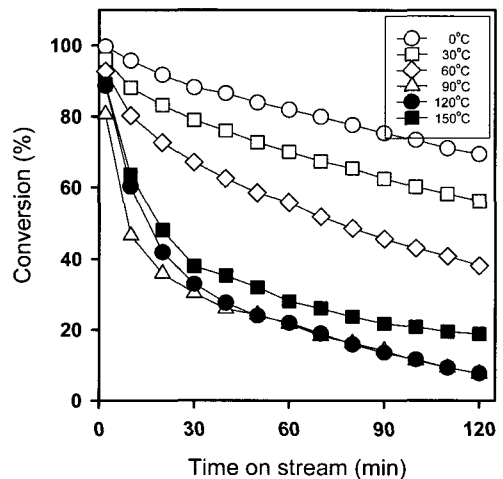


Fig. 12. Effect of reaction temperature on CO conversion over 5wt% Co₃O₄/Al₂O₃ catalyst. Reaction conditions: 1% CO/4% O₂ in He, reaction temperature = 20°C, total gas flow rate = 100 cm³ · min⁻¹ and catalyst quantity = 0.04g.

일반적으로 일산화탄소의 산화반응에서 반응 온도가 증가하면 반응 속도가 증가함에도 불구하고¹³⁾, 본 반응에서는 0~90°C에서 반응온도가 증가함에 따라 반응활성도가 감소하는 음활성화에너지 형태를 나타냈고, 90°C 이상에서 서서히 양활성화에너지로 변하였다. 반응온도 0~90°C에서 관찰된 음활성화에너지는 예는 Au/Mg(OH)₂ 촉매 상에서 80ppb 이하의 초 건조 상태, -170°C 이하의 저온 일산화탄소 산화반응에서 보고된 바 있다⁹⁾. Co₃O₄/γ-Al₂O₃ 촉매를 이용한 일산화탄소 산화반응에서도 반응온도 -15~40°C에서 음활성화에너지의 형태를 보였는데, 이는 촉매 상에서 나타난 저온 영역의 온도 증가에 따른 활성 감소도 반응물인 일산화탄소의 산화반응 기구가 일반적인 반응물인 일산화탄소와 산소 흡착 이외의 다른 요인이 반응에 관여하여 나타난다고 보여진다²²⁾.

본 연구에서 사용되어진 촉매 상 모든 조건에서 반응 시간 경과에 따른 촉매 비활성화가 관찰되었고, 특히 반응시간 30분 까지 급격하게 촉매의 비활성화가 나타났다.

반응온도에 따른 Co/TiO₂ 촉매의 활성은 Fig. 13에서 보는 것과 같이 반응온도 -10~20°C와 80°C 이상에는 반응온도가 증가할수록 양활성화 에너지 또한 증가하는 형태를 보였고, 반응온도 20~80°C에서는 5 wt% Co₃O₄/γ-Al₂O₃ 촉매와 같이 반응온도가 증가함에 따라 반응활성속도가 감소하는 음활성화에너지 형태를 나타냈다. 그러나 반응초기 2분까지는 반응온도의 영향을 거의 받지 않는 것으로 나타났다.

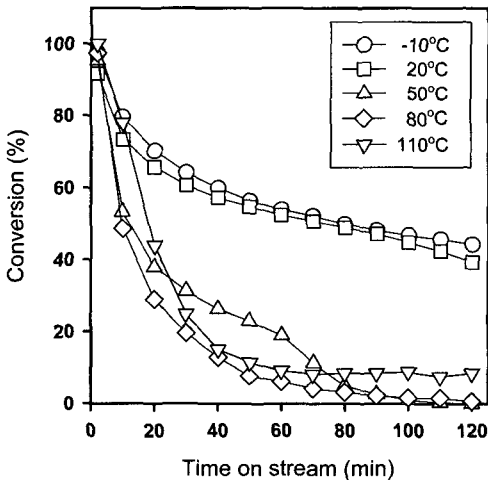


Fig. 13. Effect of reaction temperature on CO conversion over Co/TiO₂. Reaction conditions are as same in Fig. 9.

반응온도에 따른 10wt% Co₃O₄/AC 촉매의 반응활성은 Fig. 14에 나타났고, 반응온도 -10~80°C에서는 이전의 촉매와 같이 반응온도가 증가함에 따라 반응활성속도가 감소하는 음활성화에너지 형태를 나타냈으며, 80°C 이상에서는 반응온도가 증가할수록 양활성화에너지의 형태를 보였다.

반응온도에 따른 10wt% Co₃O₄/SiO₂ 촉매의 반응활성은 Fig. 15에 나타났고, 반응온도 -10~80°C에서는 이전의 10wt% Co₃O₄/γ-Al₂O₃, TiO₂, AC 촉매와 달리 반응온도가 증가함에 따라 반응활성속도가 증가하는 양활성화에너지 형태를 나타냈다. 이는 지지

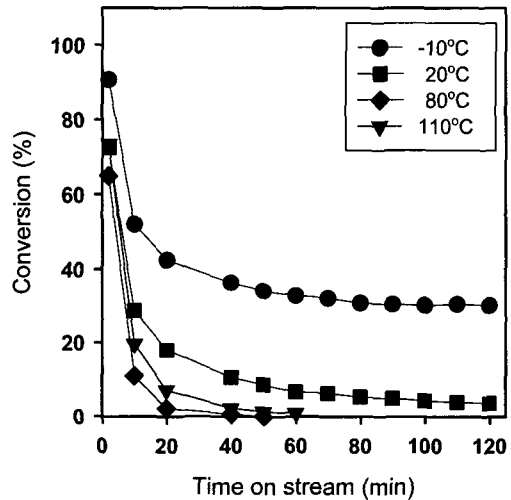


Fig. 14. Effect of reaction temperature on CO conversion over Co/AC. Reaction conditions are as same in Fig. 10.

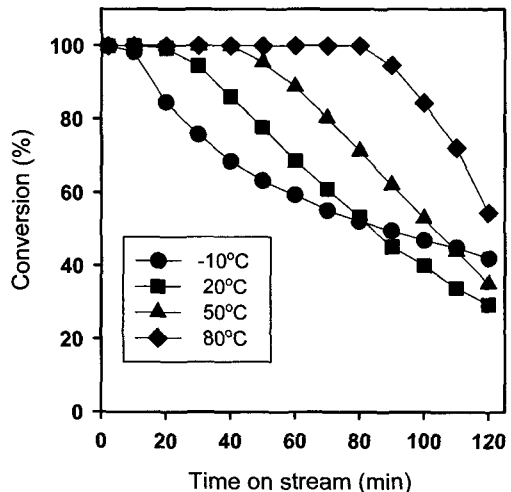


Fig. 15. Effect of reaction temperature on CO conversion over Co/SiO₂. Reaction conditions are as same in Fig. 10.

Table 2. Activity energy of catalysts with reaction temperature

Support	0~20℃	20~90℃	90~150℃
γ -Al ₂ O ₃	-	-	+
Support	-10~20℃	20~80℃	80~110℃
TiO ₂	+	-	+
SiO ₂	-	-	+
AC	+	+	+

체로 사용된 SiO₂가 비활성 지지체로 촉매 특성변화에 영향을 주지 못하고 있기 때문이다. 촉매의 비활성화 속도는 반응온도가 증가할수록 증가하여 반응시간 120분에서는 -10℃에서의 촉매활성이 반응온도 20℃, 50℃에서의 촉매활성보다 높게 나타났다.

Table 2는 지지체의 종류와 반응온도의 구간에 따른 촉매의 활성화에너지를 보여주고 있다. 지지체로 γ -Al₂O₃와 AC를 사용한 촉매에서는 반응온도 80℃와 90℃ 이하에서 음활성화에너지를 보였고, 그 이상의 반응온도에서는 양활성화에너지를 나타냈다. 그러나 지지체로 SiO₂를 사용한 촉매에서는 모든 반응온도에서 양활성화에너지를 보였고, TiO₂를 사용한 촉매에서는 20℃ 이하 및 80℃ 이상의 반응온도에서는 양활성화에너지를 20~80℃의 반응온도에서는 음활성화에너지를 보였다.

4. 결론

방독마스크 등에 적용할 수 있는 저온 일산화탄소 산화반응 촉매를 만들기 위하여 γ -Al₂O₃, TiO₂, AC, SiO₂를 지지체로 사용하여 기공부피를 이용한 함침법으로 제조한 코발트촉매에 있어서 지지체가 산화반응에 미치는 영향을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 지지체별 코발트촉매의 활성은 γ -Al₂O₃ > TiO₂ > SiO₂ > AC 순으로 나타났으며, γ -Al₂O₃의 경우 반응시간 90분까지 100%의 일산화탄소 전환율을 보였다.
- 2) 촉매의 활성은 지지체 뿐만 아니라 소성온도 와도 밀접한 관련이 있으며, 지지체별 최적 소성온도는 SiO₂(500℃) > γ -Al₂O₃(450℃) > TiO₂(300℃) > AC(250℃)로 나타났다.
- 3) 반응온도에 따른 촉매의 반응활성은 반응온도 80℃이하에서 γ -Al₂O₃, TiO₂, AC를 지지체로 사용한 경우 반응온도가 증가할수록 음활성화에너지를 보

였고, SiO₂만이 반응온도의 증가에 따른 양활성화 에너지를 보였다.

감사의 글 : 이 논문은 2005년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

- 1) I. H. Son and A. M. Lane, "Promotion of Pt/ γ -Al₂O₃ by Ce for preferential oxidation of CO in H₂", Catal. Lett., Vol. 76, pp. 151~154, 2001.
- 2) G. C. Bond and D.T. Thomson, Gold Bulletin, Vol. 33, 41, 2000.
- 3) M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet, and B. Delmon, "Low-temperature oxidation of CO over gold supported on TiO₂, α -Fe₂O₃, and Co₃O₄", J. Catal., Vol. 144, pp. 175~192, 1993.
- 4) Y. Jansson, "Selective oxidation of CO, over supported Au catalysts", J. Catal., vol. 199, pp. 48~59, 2000.
- 5) D. A. H. Cunningham, W. Vogel and M. Haruta, "Negative activation energies in CO oxidation over icosahedral Au/Mg(OH)₂ catalyst", Catal. Lett., Vol. 63, pp. 43~47, 1999.
- 6) E. D. Park, and J. S. Lee, "Effects of pretreatment conditions on CO oxidation over supported Au catalysts", J. Catal., Vol. 186, pp. 1~11, 1999.
- 7) R. Zanella, S. Giorgio, C.-H. Shin, R. H. Claude, and C. Louis, "Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO₂ prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea", J. Catal., Vol. 222, pp. 357~367, 2004.
- 8) M. Shelef and R. W. McCabe, "Twenty-five years after introduction of automotive catalysts: what next?", Catal. Today, Vol. 62, pp. 35~50, 2000.
- 9) S. H. Taylor, G. J. Hutching, and A. A. Mizaeri, Chem. Commun., 1373(1999).
- 10) D. A. H. Cunningham, T. K. Kobayashi, N. Kamijo, and M. Haruta, "Influence of dry operating conditions: observations of oscillation and low temperature CO oxidation over Co₃O₄ and Au/Co₃O₄ catalysts", Catal. Lett., Vol. 25, 257, 1994.
- 11) P. Thormählen, M. Skoglundh, E. Fridell, and B. Andersson, "Low-Temperature CO Oxidation over Platinum and Cobalt Oxide Catalysts", J. Catal., Vol.

- 188, pp. 300~310, 1999.
- 12) P. Thormählen, E. Fridell, N. Cruise, M. Skoglundh, and A. Palmqvist, "The influence of CO₂, C₃H₆, NO, H₂, H₂O or SO₂ on the low-temperature oxidation of CO on a cobalt-aluminate spinel catalyst (Co_{1.66}Al_{1.34}O₄)", *Appl. Catal. B: Environ.*, Vol. 31, pp. 1~12, 2001.
 - 13) Y.Y.-F. Yao, "The oxidation of hydrocarbons and CO over metal oxides : III. Co₃O₄", *J. Catal.*, Vol. 33, pp. 108~122, 1974.
 - 14) H.-K. Lin, C.-B. Wang, H.-C. Chiu, and S.-H. Chien, "In situ FTIR study of cobalt oxides for the oxidation of carbon monoxide", *Catal. Lett.*, Vol. 86, pp. 63~68, 2003.
 - 15) H.-K. Lin, H.-C. Chiu, Tsai, S.-H. Chien, and C.-B. Wang, "Synthesis, characterization and catalytic oxidation of carbon monoxide over cobalt oxide", *Catal. Lett.*, Vol. 88, pp. 169~174, 2003.
 - 16) M. Voß, D. Borgmann, and G. Wedler, "Characterization of alumina, silica, and titania supported cobalt catalysts", *J. Catal.*, Vol. 212, pp. 10~21, 2002.
 - 17) L. B. Backman, A. Rautiainen, M. Lindblad, and A. O. I. Krause, "Effect of support and calcination on the properties of cobalt catalysts prepared by gas phase deposition", *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 191, pp. 55~68, 2000.
 - 18) M. Meng, P. Lin, and Y. Fu, "The catalytic removal of CO and NO over Co-Pt(Pd, Rh)/γ-Al₂O₃ catalysts and their structural characterizations", *Catal. Lett.*, Vol. 48, pp. 213~222, 1997.
 - 19) D. K. Kim, C. S. Shin, and C.-H. Shin, *Korean Chem. Eng. Res.*, "Low Temperature CO Oxidation over Co₃O₄/γ-Al₂O₃", Vol. 42, No. 3, pp. 371~374, 2004.
 - 20) I. Manuel, C. Thomas, C. Bourgeois, H. Matthes, and G. Djéga-Mariadassou, "Comparison between turnover rates of CO oxidation over Rh⁰ or Rh^{x+} supported on model three-way catalysts", *Catal. Lett.*, Vol. 77, pp. 191~193, 2001.