

## N<sub>2</sub>O 분해반응용 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 기반 촉매의 K첨가 효과

황라현<sup>1</sup>, 박지혜<sup>1</sup>, 백정훈<sup>2</sup>, 임효빈<sup>2</sup>, 이광복<sup>3,\*</sup>

<sup>1</sup>충남대학교 에너지과학기술대학원  
34134 대전광역시 유성구 대학로 99

<sup>2</sup>한국에너지기술연구원  
34129 대전광역시 유성구 가정로 152

<sup>3</sup>충남대학교 화학공학교육과  
34134 대전광역시 유성구 대학로 99

(2017년 7월 26일 접수; 2017년 8월 24일 수정본 접수; 2017년 8월 28일 채택)

## K Addition Effect of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-based Catalyst for N<sub>2</sub>O Decomposition

Ra Hyun Hwang<sup>1</sup>, Ji Hye Park<sup>1</sup>, Jeong Hun Baek<sup>2</sup>, Hyo Been Im<sup>2</sup>, and Kwang Bok Yi<sup>3,\*</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University  
99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, South Korea

<sup>2</sup>Korea Institute of Energy Research  
152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, south Korea

<sup>3</sup>Department of Chemical Engineering Education, Chungnam National University  
99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, South Korea

(Received for review July 26, 2017; Revision received August 24, 2017; Accepted August 28, 2017)

### 요 약

N<sub>2</sub>O 촉매 분해 반응을 위한 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 촉매는 공침법을 이용하여 제조하였으며, 조촉매로서 Ce 및 Zr의 양을 (Ce 또는 Zr)/Co = 0.05의 몰비로 고정하여 제조하였다. 또한 K가 촉매에 미치는 영향을 조사하기 위해 1 wt%의 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 함침하여 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매의 특성은 BET, SEM, XRD, H<sub>2</sub>-TPR, XPS를 통해 분석하였다. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 촉매는 스피넬 결정상을 나타냈으며, 조촉매의 첨가는 입자 크기와 결정 크기를 감소시켜 비표면적을 증가시키는 것으로 나타났다. K의 도핑은 촉매 활성 물질인 Co의 활성 종인 Co<sup>2+</sup>의 농도를 증가시켜 촉매 활성을 향상시키는 것으로 확인되었다. N<sub>2</sub>O 분해 반응 테스트는 GHSV = 45,000 h<sup>-1</sup>, 250 ~ 375 °C에서 수행되었으며 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 촉매에 조촉매를 첨가하였을 때도 반응성이 증가하였지만, K를 함침하면 활성이 더욱 크게 증가하는 것으로 나타났다. K의 도핑이 활성 종인 Co<sup>2+</sup>의 농도를 증가시키며, 환원온도를 낮춰 주어 활성에 큰 영향을 주는 것으로 확인하였다.

**주제어** : N<sub>2</sub>O 촉매 분해법, K도핑, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 공침법

**Abstract** : Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts for N<sub>2</sub>O decomposition were prepared by co-precipitation method. Ce and Zr were added during the preparation of the catalyst as promoter with the molar ratio (Ce or Zr) / Co = 0.05. Also, 1 wt% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> was doped to the prepared catalyst with impregnation method to investigate the effect of K on the catalyst performance. The prepared catalysts were characterized with SEM, BET, XRD, XPS and H<sub>2</sub>-TPR. The Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst exhibited a spinel crystal phase, and the addition of the promoter increased the specific surface area and reduced the particle and crystal size. It was confirmed that the doping of K improves the catalytic activity by increasing the concentration of Co<sup>2+</sup> in the catalyst which is an active site for catalytic reaction. The catalytic activity tests were carried out at a GHSV of 45,000 h<sup>-1</sup> and a temperature range of 250 ~ 375 °C. The K-impregnated Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst showed much higher activity than Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts with promoter only. It is found that the K-impregnation increased the concentration of Co<sup>2+</sup> more than the added of promoter did, and lowered the reduction temperature to a great extent.

**Keywords** : N<sub>2</sub>O catalytic decomposition, K doping, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, co-precipitation

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: cosy32@cnu.ac.kr; Tel: +82-42-821-8583; Fax: +82-42-821-8864

doi: 10.7464/kset.2018.24.1.035 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.

## 1. 서론

지구온난화로 인한 기후변화 현상이 일어나고 있는 가운데 세계 각국에서는 온실가스의 배출을 저감하기 위한 연구개발 노력과 배출권 거래 및 청정개발체제(The Clean Development Mechanism, CDM) 사업에 대한 관심이 고조되고 있다[1,2]. 온실가스 배출권 거래제가 우리나라에서도 2015년 1월부터 시행됨에 따라 온실가스 저감은 필수적이며 온실가스 저감에 대한 기술개발이 절실하다. 아산화질소( $N_2O$ )는 유엔 기후변화 협약의 부속의정서인 교토의정서(Kyoto Protocol)에서 지구온난화 방지를 위해 규정된 6가지의 온실가스 이산화탄소( $CO_2$ ), 메탄( $CH_4$ ), 아산화질소( $N_2O$ ), 수소불화탄소(HFCs), 과불화탄소(PFCs), 육불화황( $SF_6$ ) 중의 하나이다[1].  $N_2O$ 는  $CO_2$ 와  $CH_4$  다음으로 많이 배출되는 성분이며, 지구온난화 효과는  $CO_2$ 의 310배이다[1]. 또한  $N_2O$ 는 화학적으로 매우 안정하여 대기 중에서 150년 동안 존재하는 것으로 알려져 있으며, 최근에 다른 온실가스들 보다 급격하게 증가하고 있는 것으로 나타났다[1].

이러한 이유로  $N_2O$ 의 제거는 필수적이며 많은 연구자들에 의해 다양한  $N_2O$  제거 기술이 개발되었다.  $N_2O$  저감기술에는 열분해법, 촉매 분해법 및 선택적 촉매 환원법 등이 있다[2]. 그 중 열분해법은  $N_2O$  저감 공정 중에 가장 간단한 공정으로 열을 가하여  $N_2$ 와  $O_2$ 로 분해하는 공정이며  $N_2O$ 의 배출량이 많은 공정에서 주로 사용된다[3]. 열분해 공정은 800 °C 이상의 높은 온도에서 운전되지만 접촉분해공정은 낮은 온도에서 수행되고, 환원제가 사용되지 않아서 운전이 편리한 장점이 있다[4].  $N_2O$  촉매 분해법에서 사용되는 촉매는 금속산화물, 혼합산화물, 전이금속 이온교환 제올라이트, 조촉매가 첨가된 촉매, 귀금속 촉매 등이 있다[5-11].

최근  $N_2O$ 를 분해하는 촉매로 혼합 산화물이 많이 연구가 되고 있으며, 그 중  $Co_3O_4$ 가 가격 및 활성면에서 우수하여 널리 사용되고 있으며, 또한 많은 연구가 현재까지도 진행 중이다[12]. Xue et al. [13]는  $Co_3O_4$ 에 Ce의 비율을 달리하여 촉매를 제조하였으며, 그 중 Ce/Co 몰비율을 0.05로 제조한 촉매가 Co 2p<sub>3/2</sub>의 결합에너지가 가장 낮고  $Co^{3+} \rightarrow Co^{2+}$  환원이 가장 많이 되어  $N_2O$  분해반응에서 가장 높은 활성을 보였다고 주장하였다.

또한 Ce/Co 몰비율이 0.05일 때 NO,  $O_2$ , 그리고  $H_2O$ 가 존재하는 조건에서도 높은 활성을 보인다고 주장하였다. Maniak et al. [14]는  $Co_3O_4$ 에 K를 도핑하여 촉매를 제조하였으며, K의 전구체 물질을 달리하여 활성을 측정하였다. 그 중  $K_2CO_3$ 가 높은 분산도를 보이며, 활성점을 더욱 활성화 시켜 반응성을 높여 주는 전구체라고 주장하였다. 그러나 소량의 K를 도핑하는 것이 촉매반응 메커니즘에 어떤 영향을 주는 지에 대해서는 상세히 연구된 바 없다.

따라서 본 연구에서는 촉매 분해반응을 위한 촉매로  $Co_3O_4$  촉매를 제조하였으며, 조촉매로 Ce과 Zr을 Ce/Co, Zr/Co 0.05 몰비로 첨가하였으며,  $K_2CO_3$ 를 1 wt%로 함침하여 조촉매 및 K의 첨가에 따라 활성에 미치는 영향을 비교 및 분석하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 촉매 제조

Ce 및 Zr을 첨가한  $Co_3O_4$ 촉매는 공침법을 이용하여 제조하였다. Ce/Co, Zr/Co의 몰비율은 0.05로 각각 고정하였다.  $Na_2CO_3$  (JUNSEI) 0.8 M 농도의 수용액에  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (JUNSEI)와  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (SAMCHUN),  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  (Kanto)를 각각 비율에 맞춰 넣어주며 0.2 M 농도의 NaOH (Kanto)를 이용하여 pH를 9.5로 유지하면서 공침시켰다. 얻어진 슬러리를 3 h 동안 교반 후, 증류수를 이용하여 pH 7이 될 때까지 세척하였다. 세척 후 남은 침전물을 100 °C의 오븐에 넣고 건조하여 얻어진 파우더는 carbon 및 nitrate의 잔여물을 제거하기 위하여 400 °C 공기분위기에서 4 h 동안 소성하였다. K의 도핑은  $K_2CO_3$  (99.5%, SAMCHUN)를 1 wt%로 고정하여 함침하였다. 함침된 촉매의 잔여물을 제거하기 위해 400 °C 공기분위기에서 3 h 동안 소성하였다.

### 2.2. 특성분석

촉매의 표면형태분석은 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)은 S-4800 (HITACHI) 장비를 이용하여 수행되었으며 촉매의 비표면적 및 기공크기와 부피 분석은 BET (Brunauer Emmett Teller, Micromeritics ASAP 2010)를 사용하여 200 °C에서 4 h 동안 전처리 한 후, -196 °C에서 질소흡착 정도를 측정하여 수행되었다. 제조된 촉매의 결정 구조 분석은 X-선 회절분석기(X-ray Diffractometer, XRD)는 X-Pert PRO MPD (Rigaku International Corporation) 장비를 이용하여 수행되었다.  $H_2$ -TPR (Temperature-programmed reduction) 분석은 BEL CAT B (BEL Japan, Inc.) 장비를 이용하였으며, 10 vol%  $H_2/Ar$  분위기에서 상온에서 600 °C까지 5 °C min<sup>-1</sup>으로 승온 하면서 촉매가 환원되는 정도를 측정하였다. 광전자분광분석(X-ray photo electron spectroscopy, XPS)은 Al-K $\alpha$ 선의 단일광이 탑재된 MultiLab 2000 (Thermo) 장비를 사용하였으며 standard는 C1s로 사용하여 calibration을 해주었다.

### 2.3. 반응실험

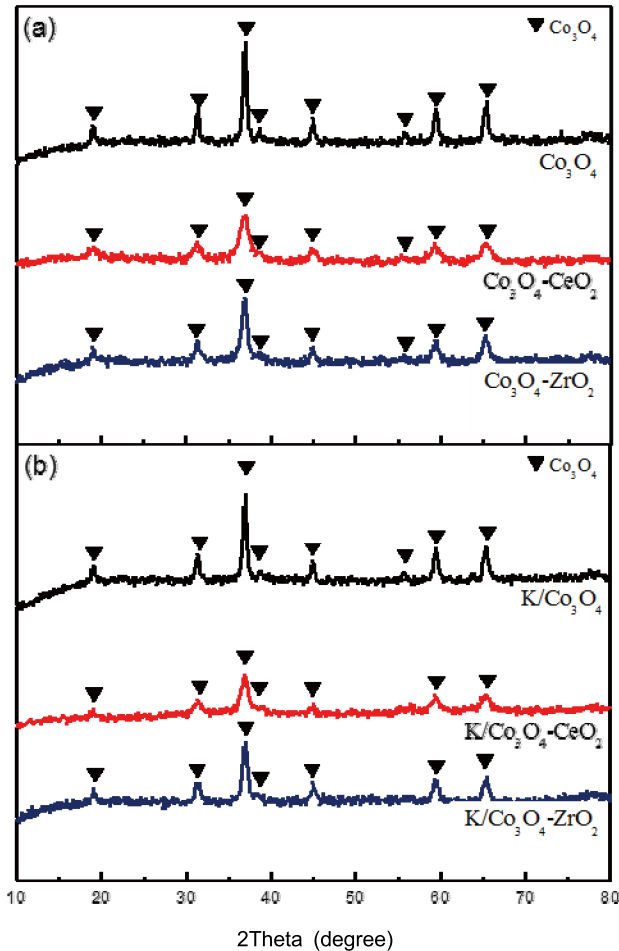
$N_2O$  분해반응 테스트는 고정층 반응기를 이용하였으며, 250 ~ 375 °C의 온도범위에서 수행되었다. 입자는 펠릿 성형 후 분쇄하여 체를 통해 250 ~ 355  $\mu m$  크기 사용하였으며 직경 1/8 인치 석영관에 quartz wool로 지지하여 0.16 cc를 장입하였다. 반응기체는 반응기의 상부에서 주입되어 하부로 배출되어 휴대용 분석 장비로 주입되었다. 촉매 반응을 수행하기 전, 장입된 촉매에  $N_2$  100 sccm을 흘려주며 상온에서 250 °C까지 5 °C min<sup>-1</sup>으로 승온시키며 전처리 하였다. 반응 가스는 3000 ppm  $N_2O$  balanced  $N_2$ 를  $N_2$  99.99%를 이용하여  $N_2O$ 를 500 ppm으로 희석하여 반응기에 공급해주었으며, 공간속도(GHSV)는 45,000 h<sup>-1</sup>로 고정하였다. 반응기 후단의 가스 조성은 휴대용 분석장비( $N_2O$  Gas Analyzer, G200, Geotech)를 이용하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 특성 분석

Figure 1에는 촉매들의 XRD 회절패턴을 나타내었으며, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 결정크기를 Table 1에 나타내었다. 분석결과, 모든 촉매가 스피넬 결정상인 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 상태로 존재 하였고, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 결정크기는 18.4 nm를 나타내었다. 조촉매를 첨가한 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub>는 7.4 nm, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub>는 10.5 nm로 결정크기가 감소하는 것을 확인하였다. 또한 K를 첨가한 촉매들은 K/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 17.1 nm, K/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> 8.7 nm, K/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub> 12.2 nm로 K 첨가에 따른 결정크기의 변화는 크게 나타나지 않았다. Ce 및 Zr을 첨가한 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub>와 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub>의 회절패턴에도 스피넬 결정상인 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 결정상만 존재하는 것을 보아 Ce과 Zr의 양이 매우 적어 패턴에 나타나지 않는 것으로 판단된다. 또한 K를 도핑한 촉매의 경우 결정상이 바뀌지 않은 것으로 보아 K가 촉매의 표면에 골고루 분산되어 있는 것을 알 수 있다.

Table 1은 BET 분석을 통한 비표면적, 기공부피 및 크기를 나타내었다. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 표면적이 47 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>으로 가장 작았고, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub> 촉매는 91 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> 촉매는 109 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>로 조촉매가 첨가됨으로써 표면적이 증가하는 것을 확인하였



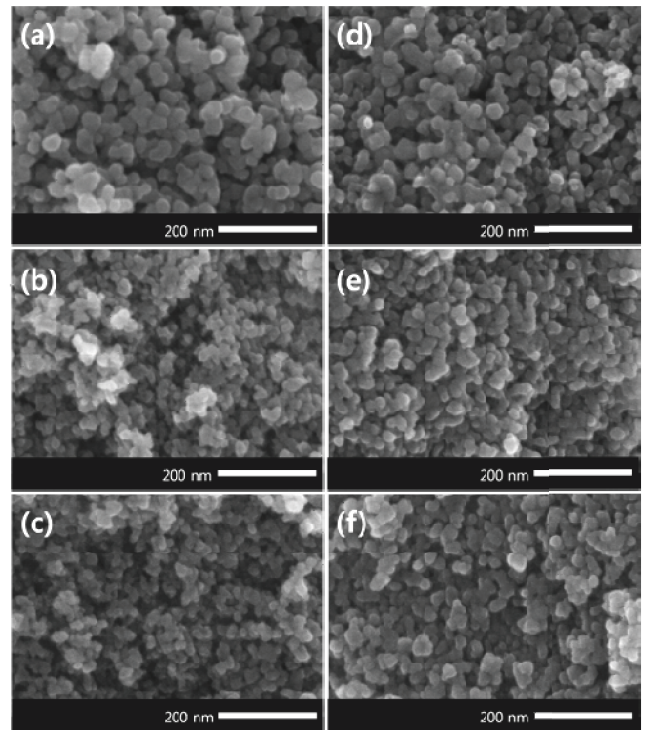
**Figure 1.** XRD patterns of (a) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts added promoter and (b) K-doped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts added promoter.

**Table 1.** BET analysis result and crystallite size of K/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts

Catalyst	Surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Pore volume (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Pore diameter (Å)	Crystallite size (nm)
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	47	0.30	250	18.4
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CeO <sub>2</sub>	109	0.62	229	7.4
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -ZrO <sub>2</sub>	91	0.45	200	10.5
K/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	42	0.21	202	17.1
K/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CeO <sub>2</sub>	81	0.18	92	8.7
K/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -ZrO <sub>2</sub>	72	0.20	111	12.2

다. Ce이 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 표면적을 증가시킨다는 문헌과 일치하는 결과를 확인하였으며, Zr의 첨가 역시 표면적을 증가시키는 것으로 나타났다[13].

Figure 2에는 촉매들의 SEM 이미지를 보여주고 있다. SEM 이미지 분석 결과, (a) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 촉매 보다 조촉매를 첨가한 (b) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub>, (c) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub> 촉매의 Co 금속산화물 입자가 고분산화 되어있는 것을 확인할 수 있었으며, Ce과 Zr의 첨가에 따른 Co 금속산화물 입자의 분산은 비슷한 경향을 나타냈다. Trovarelli [15]는 CeO<sub>2</sub>가 금속의 뭉침 현상을 방지하고 분산이 안정적으로 된다고 주장하였다. 이러한 근거로 조촉매로 Ce과 Zr을 첨가하였을 경우 Co 금속산화물 입자가 골고루 분산되는 효과가 있는 것을 확인하였다. K를 함침한 (d) K/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,



**Figure 2.** SEM images of (a) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, (b) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub>, (c) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub>, (d) K/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, (e) K/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> and (f) K/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub>.

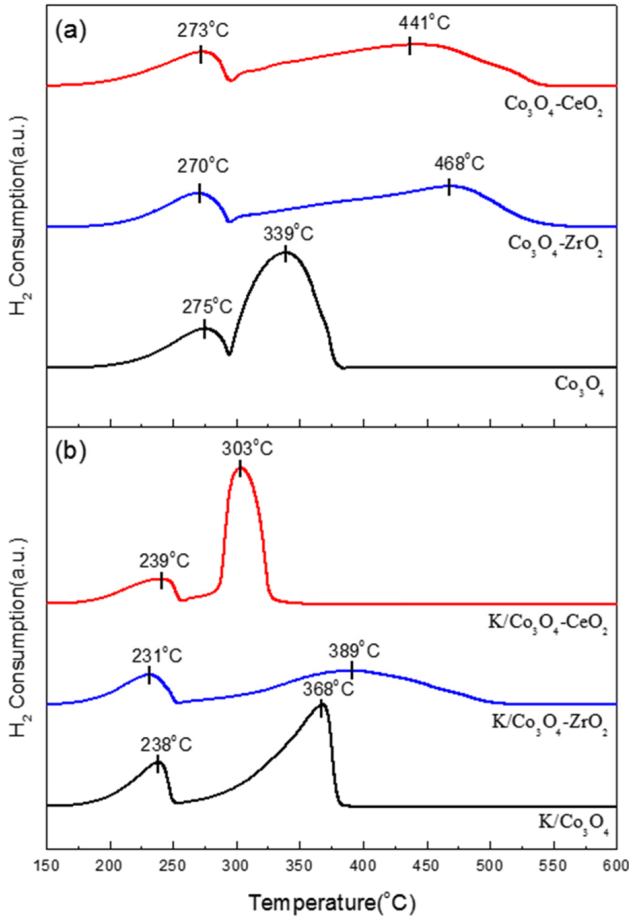
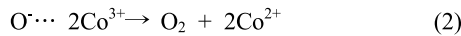
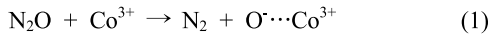


Figure 3. H<sub>2</sub>-TPR profiles of (a) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts added promoter and (b) K-doped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts added promoter.

(e) K/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub>, (f) K/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub>의 SEM 이미지를 관찰하였을 경우 뭉침 현상 없이 K를 함침하지 않은 경우와 같이 골고루 분산된 것을 확인할 수 있었다.

Figure 3에는 촉매들의 H<sub>2</sub>-TPR 패턴을 나타내었다. Xue et al. [16]는 두 개의 피크 중 첫 번째 피크는 Co<sup>3+</sup> → Co<sup>2+</sup>로 환원되는 피크이며, 뒤쪽에 나타나는 온도 영역은 Co<sup>2+</sup> → Co<sup>0</sup>로 환원되는 피크라고 설명하였다. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>촉매의 N<sub>2</sub>O 분해반응 매커니즘은 다음과 같다[16].



여기서 활성에 중요한 역할을 하는 피크는 Co<sup>3+</sup> → Co<sup>2+</sup>로 환원되는 피크로 첫 번째 피크에 해당되며 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 N<sub>2</sub>O를 분해하는 식(2)에 해당되는 반응이다. Figure 3(a)에는 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>에 조촉매를 첨가한 촉매들의 H<sub>2</sub>-TPR 패턴을 나타내었다. Co<sup>3+</sup> → Co<sup>2+</sup>로 환원되는 피크는 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub>에서 각각 275, 273, 270 °C로 나타났으며 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub> 촉매가 가장 낮은 온도를 나타냈다. Figure 3(b)에는 K를 도핑한 촉매

들의 H<sub>2</sub>-TPR 패턴을 나타내었다. K/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub>는 Co<sup>3+</sup> → Co<sup>2+</sup>로 환원되는 온도가 231 °C로 가장 낮은 온도에서 환원이 되었으며, K/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 238 °C, K/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub>는 239 °C로 확인되었다. K를 도핑함으로써 조촉매만 첨가한 촉매에 비해 환원 온도가 약 30 °C 이상 크게 낮아진 것을 확인할 수 있었다. 문헌에 따르면 Wang et al. [17]는 CeO<sub>2</sub>가 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>와 상호작용을 하여 환원 능력을 향상시켜 환원온도가 낮아진다고 주장하였다. 또한 Xue et al. [18]는 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 촉매에서 K는 활성점과 매우 비슷한 역할을 하며, Co 입자에 전자를 기부하여 환원온도를 낮추준다고 주장하였다.

Figure 4에는 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 촉매들의 XPS 패턴을 나타내었다. Figure 4(a)에는 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>에 조촉매를 첨가한 촉매들의 XPS 패턴을 나타내었으며, Figure 4(b)에는 K를 함침한 촉매의 XPS 패턴을 나타내었다. 조촉매를 첨가함에 따라 Co<sup>3+</sup>와 Co<sup>2+</sup>의 피크가 결합에너지가 낮은 쪽으로 이동하는 것을 확인할 수 있었다. K를 도핑함으로써 조촉매를 첨가 하였을 때 보다 Co<sup>3+</sup>와 Co<sup>2+</sup>의 결합에너지가 2 eV정도 더 낮아진 것을 알 수 있었다. Haneda et al. [19]의 연구에 의하면 K는 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 표면의 전자 상태를 바꿔주어 Co의 결합에너지가 낮은 쪽으로 이동한다고 주장하였다.

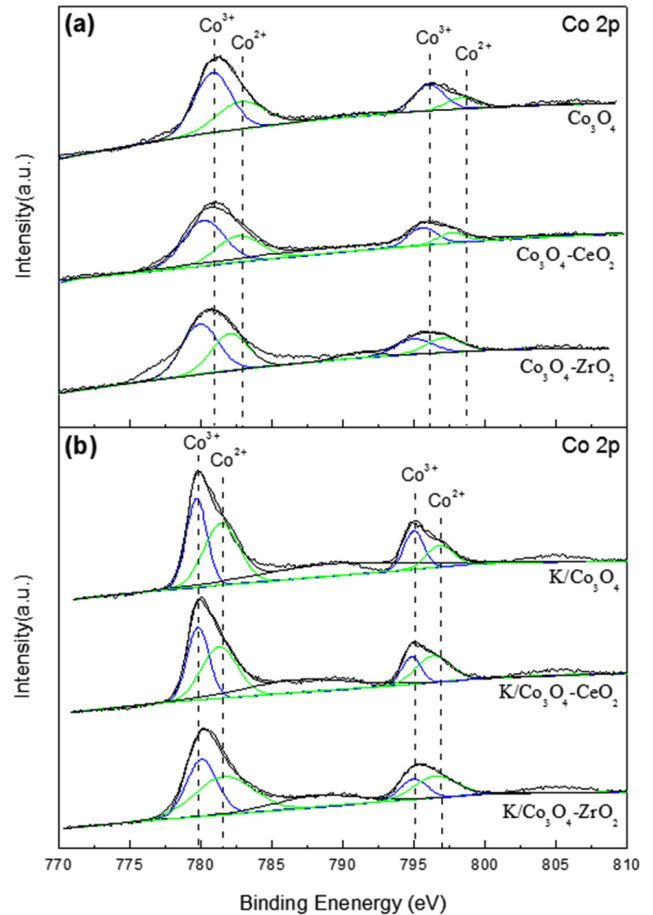


Figure 4. XPS spectra of (a) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts added promoter and (b) K-doped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts added promoter.

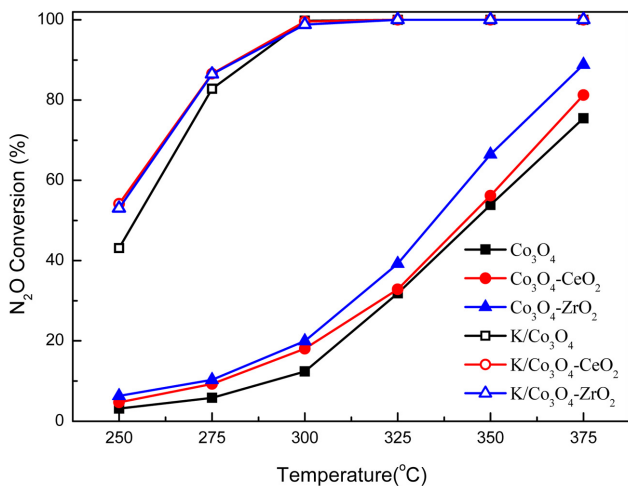
**Table 2.** Result of XPS analysis of catalysts

Catalyst	Co <sup>3+</sup> concentration (%)	Co <sup>2+</sup> concentration (%)	Surface Composition [Co <sup>3+</sup> ]/[Co <sup>2+</sup> ]
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	70.5	29.5	2.390
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CeO <sub>2</sub>	63.1	36.9	1.713
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -ZrO <sub>2</sub>	60.2	39.8	1.512
K/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	57.6	42.4	1.360
K/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CeO <sub>2</sub>	56.1	43.9	1.275
K/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -ZrO <sub>2</sub>	56.6	43.4	1.302

Table 2에는 Co의 XPS 결과를 분석하여 얻은 Co<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>의 농도를 나타내었다. Yoshino et al. [20]는 Co<sup>2+</sup>가 촉매의 활성점이라고 주장하였으며 따라서 [Co<sup>3+</sup>]/[Co<sup>2+</sup>]의 비를 계산하여 나타내었다. [Co<sup>3+</sup>]/[Co<sup>2+</sup>]의 비율이 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 2.39로 나타났고 조촉매를 첨가 할 경우 비율이 낮아지는 것을 확인 할 수 있었으며 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub>는 1.713, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub>는 1.512로 Co<sup>2+</sup>의 농도가 증가하는 것을 알 수 있었다. 조촉매만 첨가하였을 경우 [Co<sup>2+</sup>]의 농도가 가장 높은 것은 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub>인 것을 알 수 있었다. K를 도핑한 촉매는 조촉매를 첨가한 촉매보다 더 높은 [Co<sup>2+</sup>]의 농도를 나타내는 것을 확인할 수 있었으며, 비율이 약 1정도 더 낮아지는 것을 확인 하였다. Xue et al. [18]의 주장에 따르면 K는 Co에 전자를 주는 역할을 하여 Co<sup>2+</sup>의 농도를 높여준다고 하였으며 이러한 결과를 통해 Ce와 Zr의 첨가보다 K를 도핑함으로써 촉매 표면의 Co<sup>2+</sup>의 농도를 더욱 증가시키는 것으로 판단된다. 이에 따라 N<sub>2</sub>O 촉매 분해 반응에서 조촉매의 첨가에 의한 활성 증가보다 K의 도핑에 의한 활성이 크게 증가될 것으로 예상되었다.

### 3.2. N<sub>2</sub>O 촉매 분해 반응

Figure 5에는 제조된 촉매들의 N<sub>2</sub>O 분해반응을 통한 N<sub>2</sub>O

**Figure 5.** Comparison of the N<sub>2</sub>O conversion performance of K/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts.

전환율을 나타내었다. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 촉매에 조촉매를 첨가 하였을 경우, 250 ~ 375 °C 영역에서 활성이 증가하였으며 Zr을 첨가한 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub> 촉매가 활성이 높게 나타났다. 하지만 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 촉매에 조촉매 첨가에 의한 활성의 차이는 크게 나타나지 않았다. 촉매의 특성분석에서 H<sub>2</sub>-TPR 결과 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> 촉매보다 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub> 촉매가 Co<sup>3+</sup> → Co<sup>2+</sup>로 환원 되는 온도가 낮았으며, XPS 결과 Co<sup>2+</sup>의 농도가 Ce를 첨가한 촉매보다 높은 것으로 나타났다. 이러한 결과로 조촉매만 첨가하였을 경우에는 Ce를 첨가한 촉매보다 Zr를 첨가한 촉매가 활성이 높은 것으로 판단된다.

반면 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 촉매에 K를 도핑하였을 경우 조촉매를 첨가한 경우보다 훨씬 활성이 증가하는 것을 확인하였으나, K/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> 및 K/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub>은 활성이 비슷하게 나타났다. XPS 결과 [Co<sup>2+</sup>] 농도의 차이가 크게 나지 않았으며, 또한 H<sub>2</sub>-TPR 결과 Co<sup>3+</sup> → Co<sup>2+</sup>로 환원되는 온도도 비슷하게 나타나 활성이 비슷하게 나타난 것을 알 수 있었다.

Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 촉매에서 K의 첨가로 인해 활성이 크게 증가하였는데 이는 H<sub>2</sub>-TPR 결과에서 K를 도핑함으로써 환원온도를 크게 낮추어 주었으며, XPS 결과에서 [Co<sup>2+</sup>]의 농도를 크게 높여주었기 때문으로 판단된다. 이에 따라 환원온도 및 [Co<sup>2+</sup>]의 농도가 촉매의 활성에 크게 기여하는 것으로 여겨진다.

## 4. 결론

본 연구에서는 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>촉매에 공침법을 이용해 조촉매로써 Ce와 Zr를 첨가하였으며, K는 함침법을 이용해 촉매를 제조하였다. 조촉매의 첨가 및 K의 도핑에 따른 반응성의 차이를 비교 및 해석하였다. 촉매 반응성 결과 조촉매의 첨가 보다 K를 함침한 촉매가 활성이 크게 증가하는 것으로 나타났으며, SEM, BET 및 XRD 분석을 통해 조촉매의 첨가는 표면적을 넓히고 Co 금속산화물 입자를 고분산화 시켜주며, 결정크기를 작게 만들어 주는 것을 확인하였다. XPS와 H<sub>2</sub>-TPR 분석을 통해 K의 도핑은 Co의 결합에너지를 낮춰주고 촉매 표면에 활성점인 [Co<sup>2+</sup>]의 농도를 높여주었으며, 환원온도를 30 °C 이상 낮춰주었다. 결과적으로 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 촉매에 조촉매의 첨가에 따른 영향보다 K의 도핑이 반응성에 큰 영향을 미치는 것으로 판단되며 환원 온도 및 [Co<sup>2+</sup>]의 농도가 촉매의 활성에 크게 기여하는 것으로 판단되었다.

## 감사

본 연구는 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업 중 Non-CO<sub>2</sub> 온실가스 저감기술개발 사업단(2013001690010)에서 지원받았습니다.

## References

- Chang, K. S., "Status and Trends of Emission Reduction Technologies and CDM Projects of Greenhouse Gas Nitrous Oxide," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**(1), 17-26 (2008).
- Cho, S. S., et al., "N<sub>2</sub>O Reduction Technologies and Current



- Status of Related CDM Projects,” *KIC News*, **12**(3), 1-13 (2009).
3. Tanaka, S. I., et al., “Mechanism of O<sub>2</sub> Desorption during N<sub>2</sub>O Decomposition on an Oxidized Rh/USY Catalyst,” *J. Catal.*, **200**(2), 203-208 (2001).
  4. Galle, M., et al., “Thermal N<sub>2</sub>O Decomposition in Regenerative Heat Exchanger Reactors,” *Chem. Eng. Sci.*, **56**(4), 1587-1595 (2001).
  5. Pérez-Ramírez, J., et al., “Formation and Control of N<sub>2</sub>O in Nitric Acid Production: Where do we Stand Today?,” *Appl. Catal., B*, **44**(2), 117-151 (2003).
  7. Kannan, S., and Swamy, C. S., “Catalytic Decomposition of Nitrous Oxide over Calcined Cobalt Aluminum Hydrotalcites,” *Catal. Today*, **53**(4), 725-737 (1999).
  8. Yan, L., et al., “Catalytic Decomposition of N<sub>2</sub>O over M<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M=Ni, Mg) Spinel Oxides,” *Appl. Catal., B*, **45**(2), 85-90 (2003).
  9. Abu-Zied, B. M., et al., “Nitrous Oxide Decomposition over Transition Metal Exchanged ZSM-5 Zeolites Prepared by the Solid-State Ion-Exchange Method,” *Appl. Catal., B*, **84**(1), 277-288 (2008).
  10. Cürdaneli, P. E., and Özkar, S., “Ruthenium(III) Ion-Exchanged Zeolite Y as Highly Active and Reusable Catalyst in Decomposition of Nitrous Oxide to Sole Nitrogen and Oxygen,” *Microporous Mesoporous Mater.*, **196**, 51-58 (2014).
  11. Asano, K., et al., “Potassium-doped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Catalyst for Direct Decomposition of N<sub>2</sub>O,” *Appl. Catal., B*, **78**(3), 242-249 (2008).
  12. Hu, H., et al., “In Situ DRIFTS Investigation of the Low-Temperature Reaction Mechanism over Mn-Doped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for the Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>,” *J. Phys. Chem. C*, **119**(40), 22924-22933 (2015).
  13. Xue, L., et al., “Catalytic Decomposition of N<sub>2</sub>O over CeO<sub>2</sub> Promoted Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Spinel Catalyst,” *Appl. Catal., B*, **75**(3), 167-174 (2007).
  14. Maniak, G., et al., “Rationales for the Selection of the Best Precursor for Potassium Doping of Cobalt Spinel Based deN<sub>2</sub>O Catalyst,” *Appl. Catal., B*, **136**, 302-307 (2013).
  15. Trovarelli, A. “Catalytic Properties of Ceria and CeO<sub>2</sub>-Containing Materials,” *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **38**(4), 439-520 (1996).
  16. Xue, L., et al., “Promotion Effect of Residual K on the Decomposition of N<sub>2</sub>O over Cobalt-Cerium Mixed Oxide Catalyst,” *Catal. Today*, **126**(3), 449-455 (2007).
  17. Wang, R., et al., “Improvement of Preferential CO Oxidation Activity over CuO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> Catalysts: Effect of Co/Ce Ratio,” *J. Chil. Chem. Soc.*, **59**(4), 2710-2716 (2014).
  18. Xue, L., et al., “Promotion Effects and Mechanism of Alkali Metals and Alkaline Earth Metals on Cobalt-Cerium Composite Oxide Catalysts for N<sub>2</sub>O Decomposition,” *Environ. Sci. Technol.*, **43**(3), 890-895 (2009).
  19. Haneda, M., et al., “Alkali Metal-Doped Cobalt Oxide Catalysts for NO Decomposition,” *Appl. Catal., B*, **46**(3), 473-482 (2003).
  20. Yoshino, H., et al., “Optimized Synthesis Method for K/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Catalyst Towards Direct Decomposition of N<sub>2</sub>O,” *J. Mater. Sci.*, **46**(3), 797-805 (2011).