

촉매 제조방법에 따른 Co-CeO₂ 촉매의 N₂O 분해 특성 연구

김혜정^{1,3}, 김민재^{2,3}, 이승재³, 유인수³, 이광복^{1,*}, 전상구^{3,*}

¹충남대학교 에너지과학기술대학원
34134 대전광역시 유성구 대학로 99

²고려대학교 화공생명공학과
02841 서울특별시 성북구 안암로 145

³한국에너지기술연구원
34129 대전광역시 유성구 가정로 152

(2018년 3월 2일 접수; 2018년 3월 23일 수정본 접수; 2018년 3월 23일 채택)

Effect of the Preparation Method on the Activity of CeO₂-promoted Co₃O₄ Catalysts for N₂O Decomposition

Hye Jeong Kim^{1,3}, Min-Jae Kim^{2,3}, Seung-Jae Lee³, In-Soo Ryu³,
Kwang Bok Yi^{1,*}, and Sang Goo Jeon^{3,*}

¹Graduate School of Energy Science and Technology Chungnam National University
99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34134, Republic of Korea

²Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University
Anam-ro 145, Seongbuk-gu, Seoul, 02841, Republic of Korea

³Korea Institute of Energy Research
152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Republic of Korea

(Received for review March 2, 2018; Revision received March 23, 2018; Accepted March 23, 2018)

요 약

본 연구는 Co-CeO₂ 촉매의 N₂O 분해 반응에서 촉매의 제조 방법이 활성에 미치는 영향을 고찰하였다. Co-CeO₂ 촉매는 공침법(Co-precipitation)과 함침법(Incipient wetness impregnation)으로 제조하였다. 제조된 촉매의 성능을 평가하기 위하여 N₂O 직접 촉매 분해(Direct catalytic N₂O decomposition) 반응을 250 ~ 375 °C에서 실시하였다. 그 결과 공침법으로 제조된 촉매(CoCe-CP)는 O₂ 및/또는 H₂O의 존재 하에서도 N₂O 분해 반응에서 향상된 성능을 보인 반면에 함침법으로 제조된 촉매(CoCe-IM)는 그렇지 못하였다. 이러한 촉매 활성의 차이를 조사하기 위하여 XRD, BET, TEM, H₂-TPR, O₂-TPD 그리고 XPS와 같은 촉매 특성 분석들을 진행하였다. 촉매의 제조 방법에 따라서 입자의 크기 및 표면적이 변화하는 것을 확인하였고 합성 과정이 촉매의 물리적 특성에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 공침법으로 제조된 촉매의 활성 증가는 Co³⁺ → Co²⁺의 향상된 환원 특성 및 산소 탈착 속도 향상에 기인한 것으로 여겨진다. 하지만, N₂O 분해와 관련이 있는 촉매의 표면 전하 상태 및 결합에너지는 제조 방법에 따라서 변하지 않는 것을 확인하였다.

주제어 : N₂O 촉매 분해, 촉매, Co₃O₄, CeO₂, 함침법

Abstract : This study investigated the influence of catalyst preparation on the activity of Co-CeO₂ catalyst for N₂O decomposition. Co-CeO₂ catalysts were synthesized by co-precipitation and incipient wetness impregnation. In order to estimate the performance of the as prepared catalysts, direct catalytic N₂O decomposition test was carried out under 250 ~ 375 °C. As a result, the catalyst prepared by co-precipitation (CoCe-CP) showed an enhanced performance on N₂O decomposition reaction even in the presence of O₂ and/or H₂O, whereas the impregnation catalyst (CoCe-IM) did not. In order to investigate the difference in catalytic activity, characterization such as XRD, BET, TEM, H₂-TPR, O₂-TPD, and XPS was conducted. It is confirmed that the particle size and specific surface area were changed depending on the catalyst preparation method and the synthesis process influenced the physical

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: cosy32@cnu.ac.kr, sgjeon@kier.re.kr; Tel: +81-42-821-8583, +82-42-860-3387; Fax: +82-42-821-8864, +82-42-860-3134

doi: 10.7464/ksct.2018.24.3.198 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.

properties of the catalysts. In addition, the improvement in the activity of the catalyst prepared by co-precipitation is due to the enhanced reduction from Co³⁺ to Co²⁺ and the improved oxygen desorption rate. However, it has been confirmed that the surface electron state and binding energy, which are related to N₂O decomposition, do not change depending on the preparation method.

Keywords : N₂O decomposition, Catalyst, Cobalt oxide, Cerium oxide, Impregnation

1. 서론

최근 지구온난화로 인한 기후변화 문제가 심각해짐에 따라 전세계적으로 온실가스에 대한 관심이 매우 높아지고 있다 [1-3]. 일반적으로 온실가스는 CO₂와 CH₄, N₂O, PFCs, HFCs, SF₆ 등을 포함하는 Non-CO₂ 온실가스로 구분되는데 이 중에서 아산화질소(N₂O)는 지구온난화지수(GWP)가 약 310배로 매우 높은 특징을 가지고 있기 때문에 성층권의 오존층 파괴에 큰 영향을 미치고 있다[1-3]. 산업공정에서 발생하는 N₂O는 주로 질산 공정 등과 같은 화학공정에서 배출되며, 이러한 N₂O를 저감하기 위하여 열분해, 선택적 촉매 환원 기술 등 다양한 기술들이 꾸준히 개발되어 왔다[1,4,5].

여러 기술들 중에서 N₂O를 저감하는 대표적인 기술 중의 하나인 N₂O 직접 촉매 분해(Direct catalytic N₂O decomposition) 방법은 값비싼 환원제를 필요로 하지 않고 촉매와 온도 만을 이용하여 N₂O를 분해할 수 있는 방법으로 매우 간단하며 비용절감이 우수한 공정이다. N₂O 직접 분해 방법에서는 귀금속, 금속 산화물 그리고 제올라이트와 같은 다양한 촉매들이 사용되어 왔지만, 최근에는 스피넬(Spinel) 구조를 갖는 코발트계열 촉매들에 대한 연구가 많이 보고되고 있다[6-15].

대부분의 N₂O 분해 촉매들이 500 °C 전후의 고온에서 반응이 진행되는데 반해 Co₃O₄ 촉매는 높은 산화-환원 능력을 가지고 있는 스피넬(Spinel)의 특성으로 인해 기존 촉매 보다 낮은 온도에서도 높은 N₂O 분해 효율을 달성할 수 있다[9,15]. Russo et al. [9]은 MgCo₂O₄ 촉매를 N₂O 분해 반응에 이용하여 촉매 표면에 형성되는 구조적 특성이 N₂O 분해 반응에 큰 영향을 미친다고 보고하였다.

그러나, 산업공정에서 배출되는 배가스에는 산소, 수분 등과 같은 다양한 성분들이 포함되어 있다. 이러한 성분들은 N₂O와 촉매 표면에서 경쟁흡착(Competitive adsorption)하여 촉매 반응성을 떨어트린다[1,4,5]. 이러한 촉매 활성 저하의 문제점을 극복하기 위하여 몇몇 연구자들은 여러 가지 금속들이 코발트 촉매와 결합된 형태의 촉매들을 제조하였으며, 비활성 성분들의 존재 하에서 향상된 N₂O 분해 성능을 보고하였다.

CeO₂는 다른 물질과 혼합 되었을 때 촉매 표면의 산소 이동성(Oxygen mobility)을 향상시키며, 촉매의 표면적을 증가시키고 귀금속의 소결을 방지한다고 알려져 있다[16,17]. 이러한 장점을 활용하여 CeO₂는 산업 및 자동차 용도의 촉매 첨가제로 널리 사용되고 있다[18,19]. Zhou et al. [16]은 Cu_xCe_{1-x}O_y 혼합 산화물(Mixed oxide)을 여러 가지 Cu/Ce 몰 비율로 제조하여 CeO₂가 CuO에 첨가하여 제조된 혼합 산화물의 CeO₂ 영향을 연구하는데 초점을 맞추었다. 이들은 CuO에 CeO₂를 첨가함으로써 활성점 Cu⁺가 안정성(Stability)과 재생산성

(Regeneration)이 증대된다고 보고하였다. 또한, Perez-Alonso et al. [5]은 N₂O 촉매 분해를 위하여 Fe-Ce 혼합 산화물 촉매를 제조하였다. 이들은 CeO₂를 첨가하여 형성된 적철석(Hematite)이 촉매의 반응성과 안정성을 향상시켰다고 보고하였으며, Fe와 Ce의 합성으로 인하여 촉매 표면으로부터 흡착된 산소종의 탈착(Desorption)과 환원성(Reduction)을 증대시켰다고 주장하였다.

학계에 보고된 촉매 제조 방법 중 공침법(Co-precipitation)과 함침법(Impregnation)은 가장 많이 이용되고 있는 합성 방법이다. 제조 방법마다 각각 서로 다른 특징을 갖는 것으로 보고되었다. 먼저 함침법을 통해서 촉매를 제조하는 경우 촉매 표면 위에 높은 함량의 금속을 담지할 수 있지만, 금속간의 상호작용이 약해서 낮은 분산도를 나타낸다. 공침법은 금속간의 강한 상호작용을 통해 균일한 고용체(Solid solution)를 얻을 수 있어 복합 산화물 제조에 많이 이용된다.

CeO₂의 첨가로 인한 촉매의 활성 상승 효과(Synergistic effect)에 대한 연구는 많이 보고되었지만[16-18], 코발트 스피넬(Cobalt Spinel) 촉매에 적용된 CeO₂의 영향에 대한 N₂O 분해 촉매 연구는 많이 부족한 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 공침법과 함침법으로 제조된 Co-CeO₂ 촉매를 바탕으로 제법에 따른 N₂O 분해 반응을 연구하였다. 또한, XRD, BET, TEM, O₂-TPD, H₂-TPR 및 XPS를 활용하여 촉매의 결정 구조 및 산화 환원 특성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 촉매 제조

Co-CeO₂ 촉매는 공침법과 함침법을 이용하여 제조되었다(Molar ratio of Ce/Co = 0.05). 본 연구에서는 공침법과 함침법으로 제조된 촉매를 각각 CoCe-CP와 CoCe-IM로 명명하였다. 먼저 공침법으로 제조한 CoCe-CP 촉매는 Co(NO₃)₂·6H₂O (Junsei, 98%)와 Ce(NO₃)₃·6H₂O (Sigma-Aldrich, 99%)를 비율에 맞게 증류수에 혼합한 후 15 wt.%의 K₂CO₃ (Sigma-Aldrich, 99%)를 천천히 첨가하였다. 혼합된 수용액의 pH가 9.1에 도달하면 생성된 슬러리를 상온에서 3시간 동안 교반한 후, 증류수로 수차례 세척하였다. 세척 후 여과된 침전물은 110 °C에서 24시간 건조하였고, 건조된 촉매는 5 °C/min로 승온하여 400 °C에서 2시간 동안 소성하였다. 함침법으로 제조한 CoCe-IM 촉매는 위에 언급된 방법대로 Co(NO₃)₂·6H₂O (Junsei, 98%)와 K₂CO₃ (Sigma-Aldrich, 99%)용액을 이용하여 침전하여 Co₃O₄ 촉매를 합성한 후 Co₃O₄ 촉매에 Ce(NO₃)₃·6H₂O (Sigma-Aldrich, 99%)를 비율에 맞게 함침하였고, CoCe-CP의 제조와 동일하게 5 °C/min로 승온하여 400 °C에서 2시간 동안 소성하여 제조하였다.

2.2. 특성분석

촉매의 결정 구조는 X선 회절 분석기(X-ray diffraction, XRD, Rigaku D/MAX-2500)의 Cu K α 방사선을 사용하여 조사하였다. 또한 촉매의 결정 크기는 2 θ 의 36.7°에 있는 피크에서 Scherrer 식을 통하여 계산되었다. 촉매의 표면적(Brauner-Emmet-Teller, BET)은 BELSORP-max (BEL Japan, Inc.)를 사용하여 -196 °C에서 N₂ 흡착을 통해서 측정하였다.

O₂ 승온탈착(temperature-programmed desorption, TPD) 및 H₂ 승온환원(temperature-programmed reduction, TPR)은 BETCAT-B (BEL Japan, Inc.) 화학 흡착 분석 장치를 이용하였다. O₂-TPD 실험을 위해 준비된 촉매 200 mg을 석영 튜브에 넣고 400 °C에서 1시간 동안 N₂로 전처리 했다. 50 °C 미만의 온도로 냉각한 후에, 10% O₂/H₂는 1시간 동안 유입시켜 촉매 표면에 산소를 충분히 흡착하였다. O₂-TPD에서 전처리 된 샘플은 He를 흘려주며 5 °C min⁻¹으로 승온하여 50~700 °C까지 O₂ 탈착을 관찰하였다. H₂-TPR 분석을 위해 50 mg의 촉매를 준비하였으며, 400 °C에서 1시간 동안 10% O₂/He 분위기에서 전처리를 진행하였다. 전처리 후, TPR은 10% H₂/Ar를 흘려주며 50~700 °C까지 5 °C min⁻¹으로 승온하여 분석하였다.

실험에 이용된 촉매의 표면 특성과 산화 상태를 확인하기 위해 X-선 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, ESCALAB Mark II spectrometer)를 활용하여 분석을 수행하였다. Excitation source로서 Al K α ($h\nu = 1486.6$ eV)을 이용하였고, C 1s에 해당하는 285.0 eV를 기준으로 하여 charging effect를 보정하였다.

2.3. 촉매 반응

N₂O 분해 반응은 스테인리스 스틸 고정층 반응기에서 진행되었다. 분해반응을 시작하기 전에 400 °C에서 1시간 동안 10% O₂/N₂를 흘려주면서 전처리를 진행하였고, 250 °C부터 375 °C까지 온도를 상승시키면서 촉매 반응을 실시하였다. 반응 가스의 초기 농도 조건은 N₂ 존재하에서 N₂O가 500 ppm이었으며, 비활성 가스의 영향을 알아보기 위하여 O₂와 H₂O는 모두 3%의 농도로 투입되었다. 반응가스의 총 유량은 2 L min⁻¹, 공간속도(Gas hourly space velocity, GHSV)는 45,000 h⁻¹을 유지하였다. 반응 전후의 N₂O 농도는 적외선 가스 분석기(Madur Polska, Sensonic IR-1)를 통하여 분석되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 N₂O 촉매 분해반응

Figure 1(a)는 공침법과 함침으로 제조한 촉매들의 N₂O 분해 전환율을 나타낸 그림이다. 먼저 CoCe-CP 촉매의 N₂O 반응 특성을 살펴보면 N₂O의 전환율은 250 ~ 375 °C 영역에서 온도 증가와 함께 점차적으로 증가하여 약 83%를 나타내었다. CoCe-IM 촉매는 동일한 온도 범위 내에서 약 67%로 CoCe-CP 촉매보다 낮은 N₂O 전환율을 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 CoCe-CP 촉매는 전반적으로 모든 온도 구간에서 CoCe-IM

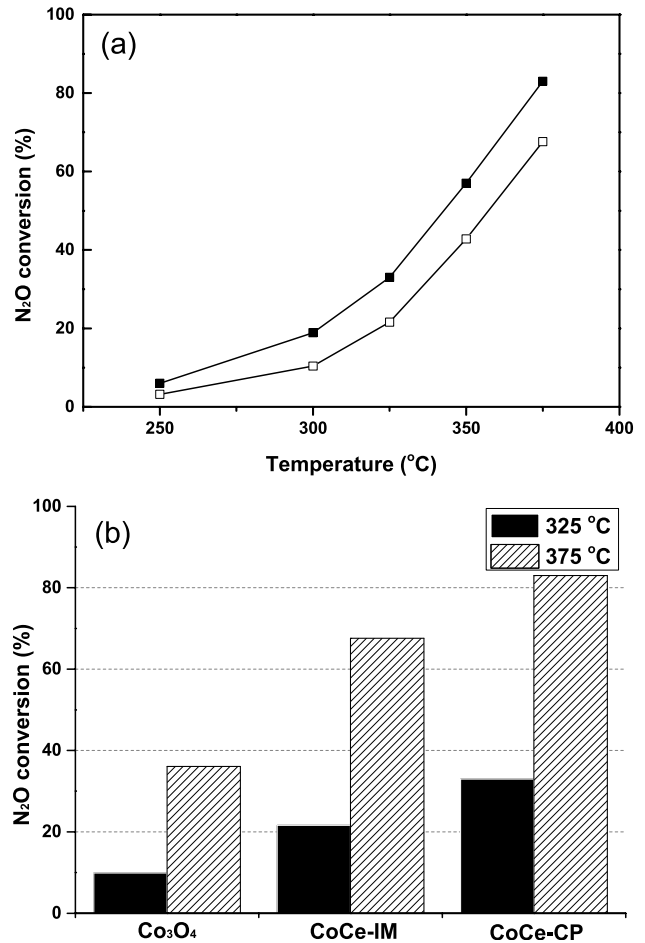


Figure 1. (a) N₂O conversion of prepared catalysts (■) CoCe-CP; (□) CoCe-IM, (b) N₂O conversion of Co₃O₄, CoCe-IM, CoCe-CP catalysts. Reaction conditions: 500 ppm in N₂ balance, respectively (GHSV = 45,000 h⁻¹).

촉매 보다 뛰어난 반응성을 보였다. Figure 1(b)에 Co₃O₄의 N₂O 분해 전환율을 함께 나타내었다. CoCe-IM 촉매는 CoCe-CP 촉매에 비하여 반응성이 낮지만, Co₃O₄ 보다 높은 것을 알 수 있다. 이러한 결과를 통하여 CeO₂의 첨가는 Co₃O₄ 촉매의 N₂O 분해 반응성을 향상시키는 것으로 판단된다.

질산, 아디프산 등을 생산하는 화학공정의 배가스는 일반적으로 산소와 수증기로 구성된다[1,4,5]. 이렇게 배출되는 산소와 수증기는 N₂O 분해 반응을 억제하고 N₂O 전환율을 감소시키는 주요 원인으로 알려져 있다[16,17]. 따라서, 과량의 산소 및 수증기를 고정층 반응기에 투입하여 저해가스가 촉매 활성화에 어떠한 영향을 미치는지 알아보았다. Figure 2(a)와 2(b)는 산소 또는 수증기의 투입에 따른 N₂O 분해 촉매의 전환율을 나타내었다. N₂O 분해 반응에서 두 촉매 모두 산소 또는 수증기로 인하여 N₂O 전환율이 감소하였다. 산소가 포함된 경우 두 촉매 모두 375 °C의 온도에서 N₂O 전환율이 약 20% 정도 감소된 것으로 나타났고, 수증기가 포함된 경우도와 유사하게 감소하여 CoCe-CP 촉매의 경우 52%의 전환율을 나타내었다.

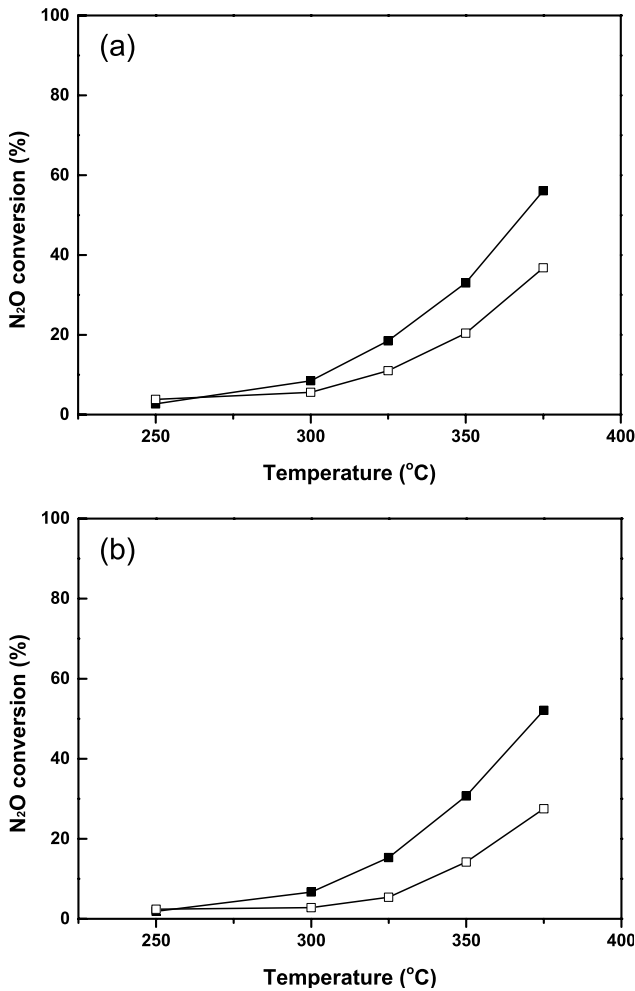


Figure 2. N₂O conversion of prepared catalysts. Reaction conditions: (a) 500 ppm N₂O + 3% O₂, (b) 500 ppm N₂O + 3% H₂O in N₂ balance, respectively (GHSV = 45,000 h⁻¹). (■) CoCe-CP; (□) CoCe-IM.

3.2. 촉매 특성분석

3.2.1. XRD & BET

제조된 촉매의 물리적 특성을 분석하여 Table 1에 정리하였다. 더욱 정확한 비교를 위하여 Co₃O₄ 촉매의 결과도 함께 기술하여 CeO₂ 첨가에 따른 영향을 알아보았다. 먼저 ICP-MS 분석 결과를 통해 CoCe-CP와 CoCe-IM 촉매의 화학적 몰비 (Molar ratio) 조성을 확인하였다. Ce/Co 몰비는 분석 결과로

Table 1. BET surface area, crystallite size, and chemical composition of catalysts for samples

Catalysts	BET surface area [m ² g ⁻¹]	Crystallite size of Co* [nm]	Molar ratio of Ce/Co**
Co ₃ O ₄	70.13	16.2	-
CoCe-CP	133.48	8.6	0.045
CoCe-IM	59.8	17.4	0.049

*Calculated from Scherrer equation

**Estimated by ICP-MS

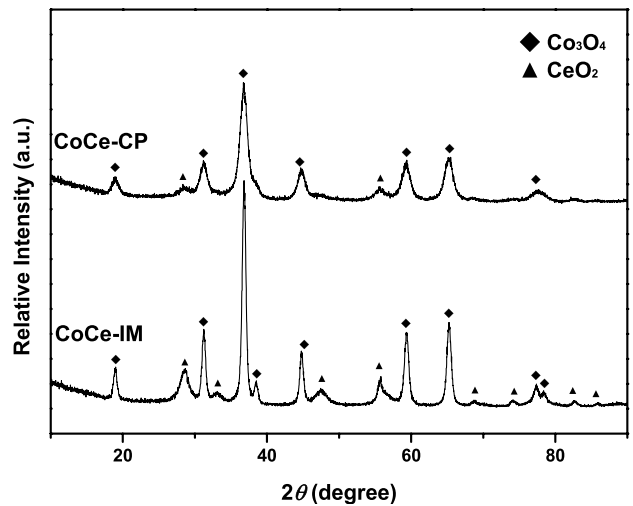


Figure 3. X-ray diffraction (XRD) patterns of CoCe-CP and CoCe-IM catalysts.

미루어보아 두 촉매에서 큰 차이를 보이지 않았으며 실험 목적에 맞게 잘 제조된 것으로 확인되었다.

XRD 분석결과 촉매 제조 방법을 달리한 두 촉매의 결정 구조상에서 모두 코발트 스피넬 옥사이드(Cobalt spinel oxide, JCPDS 80-1541)에 상응하는 피크를 관찰할 수 있었으며, CoCe-IM 촉매에서 뚜렷한 CeO₂의 특성 피크(JCPDS 34-0394)들이 확인되었다(Figure 3). Co₃O₄ 촉매의 비표면적 및 결정 크기는 각각 70.13 m²/g와 16.2 nm으로 측정되었다. CoCe-CP와 CoCe-IM 촉매의 비표면적은 각각 133.48 m²/g와 59.8 m²/g으로 촉매 제조 방법에 따라서 표면적이 크게 변하는 것을 확인할 수 있었으며, CoCe-CP의 Co 결정 크기(8.6 nm)는 CoCe-IM의 결정 크기(17.4 nm)보다 훨씬 작은 것을 관찰하였다. 이러한 결과는 공침으로 제조된 CoCe-CP 촉매에서 미세 세공이 잘 발달되었음을 나타낸다. Konsolakis [3]는 제조 방법에 의하

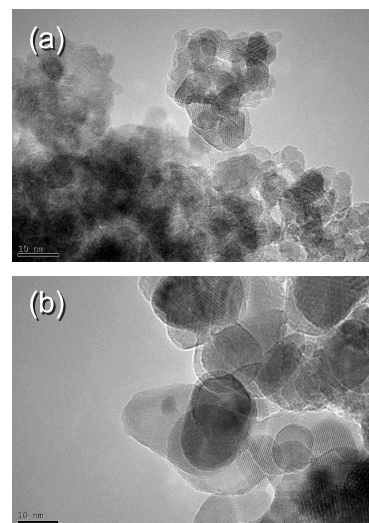


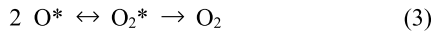
Figure 4. TEM photographs of (A) CoCe-CP, and (B) CoCe-IM catalysts.

여 물질마다 서로 다른 구조적 특성을 갖고 이에 따른 화학적 특성 또한 달라질 수 있다고 보고하였다. 따라서, 공침법은 합침법에 비해 높은 비표면적을 달성하고 결정의 크기를 감소시키는데 더욱 효과적이라는 것을 확인할 수 있었다.

제조된 촉매들의 결정 크기는 TEM 관측을 통해서도 확인되었으며 Figure 4에 나타냈다. CoCe-CP 촉매의 평균 입자 크기는 CoCe-IM 촉매의 입자 크기보다 작아서 Co₃O₄에 CeO₂를 첨가하면 촉매의 결정 크기가 감소함을 알 수 있다. 이 같은 현상은 공침법을 통하여 제조된 촉매가 고용체(Solid solution)를 형성하기 때문에 작은 입자들이 생성된 것으로 판단된다. 이는 Table 1에 나타난 분석 결과와도 일치하며, 촉매의 물리적 성질이 합성 방법에 따라 크게 영향을 받는다는 것을 명확하게 나타낸다.

3.2.2. O₂-TPD & H₂-TPR 분석

문헌에 따르면[1,3,21,22], N₂O 분해는 산화·환원 메커니즘이다. 활성점 (*)에 흡착된 N₂O 분자는 N₂와 O*로 분리되며 (Equation (1)), 흡착된 산소 종이 촉매의 표면에 남아있는 동안 N₂를 탈착시킨다(Equation (2)). 흡착된 산소 종의 결합으로 산소 분자의 탈착을 촉진시킨다(Equation (3)). 흡착된 산소 종은 랭뮤어-힌셸우드(Langmuir-Hinshelwood) 메커니즘을 통해 설명될 수 있는데, 표면에 흡착된 산소종은 2개의 산소 원자가 하나의 분자로 결합하여 탈착될 때까지 촉매 표면 위를 이동한다.



촉매 표면에 흡착된 산소 종의 탈착은 코발트 산화물 촉매의 N₂O 분해 속도 결정 단계로 잘 알려져 있다[3,21,22]. 따라서 O₂ 탈착 거동을 관찰하기 위하여 O₂-TPD 실험을 수행하였다.

Figure 5는 CoCe-IM와 CoCe-CP 촉매의 O₂-TPD 패턴을 나타내었다. 두 촉매 모두 100~200 °C 사이의 온도 구간에서 넓은 폭의 피크가 관찰되었다[22,23]. 이는 촉매 표면에 물리적으로 흡착된 산소와 O₂^{*} 흡착종에 기인하며, 350 °C 이상의 피크는 Co₃O₄의 격자에서 탈착한 산소로 여겨진다[22,23]. CoCe-CP 촉매의 O₂-TPD 패턴은 200 °C에서 상대적으로 더 강하고 넓은 폭의 피크가 관찰 되었고 300 °C 이상에서는 상대적으로 작은 피크가 관찰되었다. 이를 통해 공침으로 제조된 촉매에서는 촉매의 표면에 흡착된 산소종이 더욱 쉽게 탈착되며 물질의 열적 안정성이 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 CeO₂가 Co₃O₄에 결합하여 산소 분자의 탈착이 향상됨을 나타낸다. Yan et al. [11]의 NiCoO₄ 촉매에 대한 O₂-TPD 분석결과에 따르면 200 °C에서 강한 O₂ 탈착 피크가 관찰 된 것을 보고한 바 있는데, 이는 과량의 O₂가 탈착할 때 촉매 활성이 향상되는 이유를 설명한다.

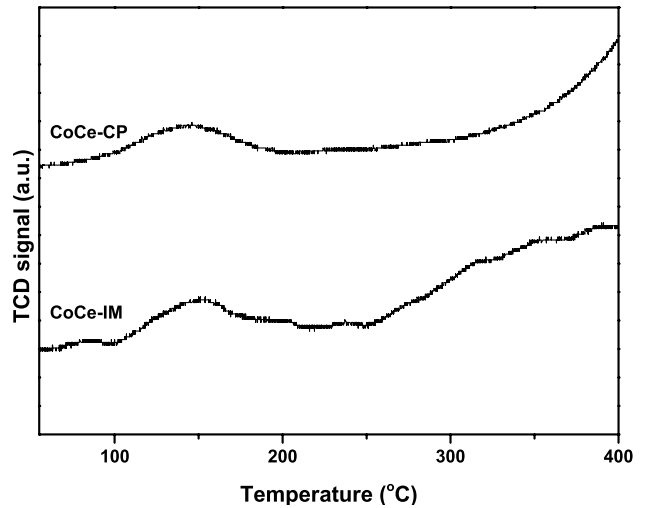


Figure 5. O₂ temperature-programmed desorption of CoCe-CP and CoCe-IM catalysts.

촉매 제조 방법에 따른 물질의 환원 특성을 알아보기 위하여 H₂-TPR 실험을 수행하였다. CoCe-CP 촉매와 CoCe-IM 촉매의 H₂-TPR 분석 결과를 Figure 6에 나타내었다. 먼저 250~300 °C에서 발생한 첫번째 피크는 Co³⁺ → Co²⁺로 환원되는 피크로 CoCe-IM촉매의 피크가 CoCe-CP 촉매의 첫번째 피크보다 약 19 °C 높은 온도에서 발생하였다[22,23]. 약 350~550 °C 부근에서 나타난 두번째 피크는 Co²⁺ → Co⁰로의 환원에 의해 발생하였다[22,23]. CoCe-CP 촉매의 두번째 피크는 510 °C에서 발생하는데 이는 CoCe-IM 촉매(408 °C) 보다 높다. TPR 분석 결과에 따르면 CoCe-IM 촉매의 Co 산화물이 CoCe-CP 촉매에 비해 쉽게 Co⁰으로 환원되어 활성점(Co²⁺)의 상태가 안정하지 않은 것을 의미한다[22,23]. Wang et al. [24]은 Co와 Ce 사이의 상호작용은 Co 종의 환원성을 향상시키고 Co-O-Ce의 화학적 결합이 촉매 표면에 대한 CoO_x로의 환원을 촉진한다고 보고하였다. 따라서 Co와 Ce의 상호작용은 제조 방법에

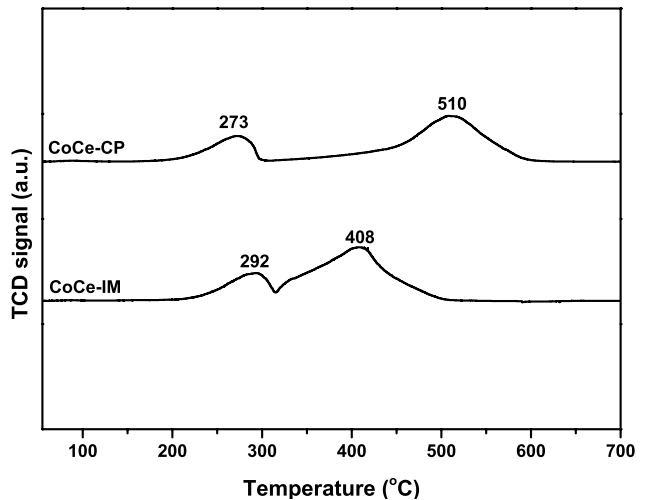


Figure 6. H₂ temperature-programmed reduction of CoCe-CP and CoCe-IM catalysts.

따라 촉매의 환원성에 영향을 미치는 것으로 미루어 짐작할 수 있다[24].

3.2.3. XPS 분석

XPS 분석은 촉매 제조방법에 따른 물질의 표면 전자의 상태(Surface electronic state) 및 결합에너지(Binding energy)에 대한 영향을 확인하기 위해 수행되었다. Figure 7(a)에서 볼 수

Table 2. XPS peak positions for the Co 2p_{3/2} value and the O 1s value; surface atomic ratio of Co²⁺/Co³⁺

Catalysts	Binding energy (eV)		Co ²⁺ /Co ³⁺ *
	Co 2p _{3/2}	O 1s	
CoCe-CP	780.3	530.2	1.86
CoCe-IM	780.1	529.6	1.84

*Estimated by the ratio of Co²⁺ peak area and Co³⁺ peak area

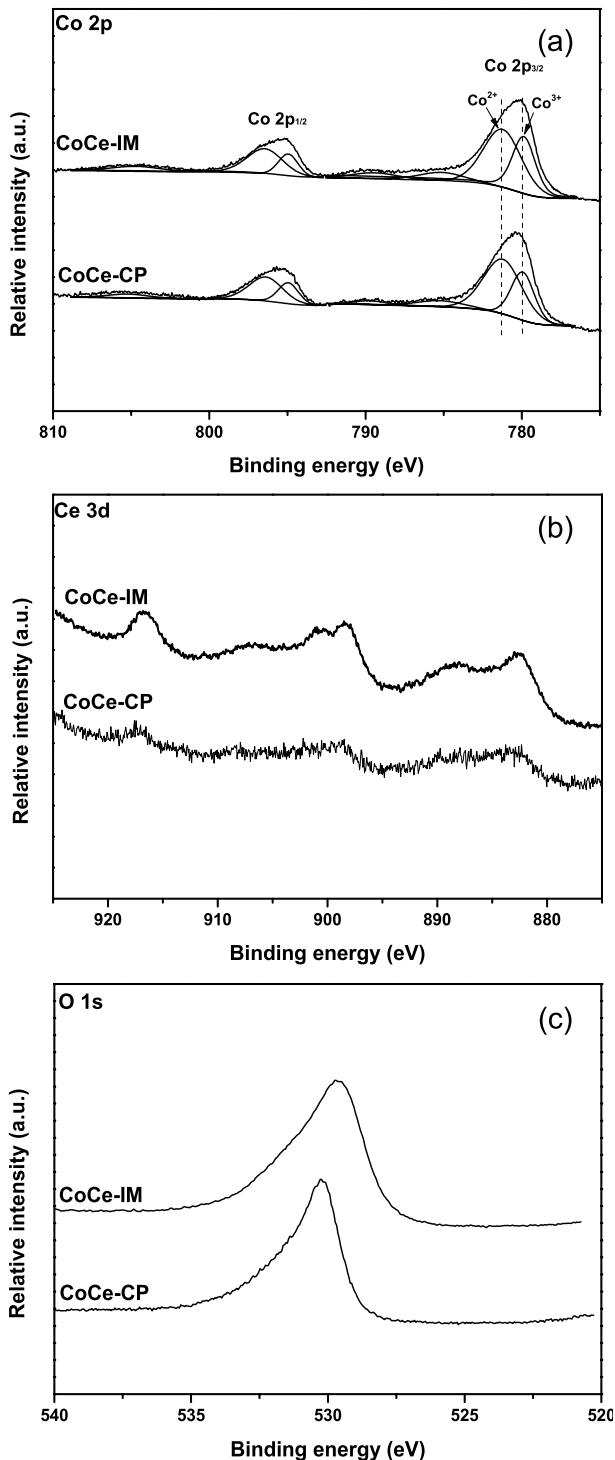


Figure 7. XPS spectra of Co 2p (A), Ce 3d (B), O 1s (C).

있듯이, Co 2p_{3/2} 스펙트럼에 해당하는 780.1과 780.3 eV 부근에서 두개의 피크가 발생하였다[22,25]. CeO₂의 첨가에 따라 Co 2p_{3/2} 피크는 더 높은 결합에너지로 이동하였으며, 이는 코발트 산화물의 표면 전자 상태가 제조방법에 의해 변화하였음을 나타낸다. XPS 분석 결과에서 Co 2p_{3/2}와 Co 2p_{1/2} 사이의 스핀-궤도 분할(Spin-orbit splitting, ΔE)은 약 15.0 eV로 참고문헌과 잘 일치하는 것을 확인할 수 있었다[22,23]. CoCe-IM 및 CoCe-CP 촉매의 Ce 3d에 해당하는 XPS 분석 결과는 Figure 7(b)에 나타내었다. Ce 3d_{5/2}의 결합에너지에 해당하는 피크는 900.7, 906.7 그리고 916.7 eV에서 발견되었으며, Ce 3d_{3/2}의 결합에너지에 해당하는 피크는 882.6, 888.2 그리고 898.4 eV에서 발견되었다[25]. O 1s의 XPS 스펙트럼은 Figure 7(c)에 나타내었다. O 1s의 결합에너지는 529.6 ~ 530.2 eV로 나타났으며 이는 결정 네트워크(Crystalline network)의 O²⁻을 의미한다[22,25,26]. CoCe-IM 촉매의 경우, O 1s 피크는 상대적으로 넓게 나타났는데 이는 입자의 조성과 표면에 존재하는 산소종의 거동에 의한 변화로 여겨진다. CoCe-CP 촉매의 O 1s 피크는 수산기(Hydroxyl group)의 표면 산소의 영향으로 인해 높은 결합에너지 값으로 약간 이동한 것으로 판단된다.

XPS 결과로부터 측정된 결합에너지와 원소들의 상대적인 조성비를 정량화 하여 Table 2에 정리하였다. Table 2에 나타난 Co²⁺/Co³⁺ 원자 비율을 살펴보면 CoCe-CP 촉매(1.86)와 CoCe-IM 촉매(1.84)의 비율이 비슷한 것을 확인할 수 있다. 이는 합성 방법이 코발트의 산화 상태에 영향을 미치지 않은 것으로 판단된다. Niu et al. [27]이 분석한 결과에 의하면 Mn/Ti와 MnCe/Ti에 대한 Mn⁴⁺/Mn³⁺ 비율은 각각 0.442와 0.439로 보고되었다. 그들 또한 Ce의 첨가에 따라서 MnOx/Ti 기반 촉매의 Mn⁴⁺/Mn³⁺ 비율이 영향을 받지 않는다고 주장하였다. 따라서 XPS 결과는 표면 전자의 상태가 촉매 제조 방법에 크게 영향을 받지 않는다는 것을 나타낸다.

4. 결론

본 연구는 제조 방법으로 인한 촉매 성능의 차이에 대한 원인을 규명하기 위해 수행되었다. 공침법과 함침법으로 제조된 Co-CeO₂ 촉매를 사용하여 N₂O 분해 반응을 진행하였다. N₂O 분해 촉매 실험은 다양한 조건에서 진행되었고 반응 온도는 250 ~ 375 °C까지 수행되었는데, CoCe-CP 촉매의 N₂O에 대한 활성이 CoCe-IM 촉매보다 우수한 성능을 보였다. 촉매 제조 방법에 따라 물질마다 각기 다른 특성을 갖고, 촉매 반응성의 차이가 생긴다는 것을 다양한 특성 분석을 통해 확

인하였다. 먼저 XRD와 BET 분석을 이용하여 넓은 표면적 및 작은 입자 크기가 CoCe-CP 촉매에서 관찰되었다. 이러한 결과로 미루어보아 촉매의 제조 방법이 물리적인 성질에 크게 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 또한 공침으로 제조된 CoCe-CP 촉매 표면에 흡착된 산소 종의 탈착으로 $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ 의 환원이 더욱 활발하게 일어났지만, XPS 분석을 통하여 제조 방법에 따라 Co 2p의 결합에너지가 이동하지 않았으며 CoCe-IM와 CoCe-CP의 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 값이 차이가 없음을 확인하였다. 이로 인하여 촉매의 표면 전하 상태는 제조 방법에 영향을 받지 않는 것으로 판단된다. 결론적으로, 촉매 활성 및 물리화학적 성질은 합성 방법에 따라서 크게 변하는 것을 관찰하였고, 성능이 우수한 N_2O 분해 촉매를 제조하기 위해서는 공침법이 더욱 효과적인 것을 확인 할 수 있었다.

감사

본 연구는 환경부 글로벌 탑 환경기술개발사업 중 Non- CO_2 온실가스 저감기술개발 사업단(2013001690010)에서 지원받았습니다.

References

- Kapteijn, F., Rodriguez-Mirasol, J., and Moulijn, J. A., "Heterogeneous Catalytic Decomposition of Nitrous Oxide," *Appl. Catal. B*, **9**, 25-64 (1996).
- Trogler, W.C., "Physical Properties and Mechanisms of Formation of Nitrous Oxide," *Coordin. Chem. Rev.*, **187**, 303-327 (1999).
- Konsolakis, M., "Recent Advances on Nitrous Oxide (N_2O) Decomposition over Non-Noble-Metal Oxide Catalysts: Catalytic Performance, Mechanistic Considerations, and Surface Chemistry Aspects," *ACS Catal.*, **5**, 6397-6421 (2015).
- Shimizu, A., Tanaka, K., and Fujimori, M., "Abatement Technologies for N_2O Emissions in the Adipic Acid Industry," *Chemosphere Global Change Sci.*, **2**, 425-434 (2000).
- Pérez-Ramírez, J., Kapteijn, F., Schöffel, K., and Moulijn, J. A., "Formation and Control of N_2O in Nitric Acid Production," *Appl. Catal. B*, **44**, 117-151 (2003).
- Mamellos, G. E., Efthimiadis, E. A., and Vasalos, I. A., "Effect of SO_2 and H_2O on the N_2O Decomposition in the Presence of O_2 over $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$," *Appl. Catal. B*, **46**, 523-539 (2003).
- Bueno-López, A., Such-basáñez, I., and Salinas-Martínez de Lecea, C., "Stabilization of Active Rh_2O_3 Species for Catalytic Decomposition of N_2O on La-, Pr-Doped CeO_2 ," *J. Catal.*, **244**, 102-112 (2006).
- Suárez, S., Yates, M., Petre, A. L., Martín, J. A., Avila, P., and Blanco, J., "Development of a New Rh/TiO_2 -Sepiolite Monolithic Catalyst for N_2O Decomposition," *Appl. Catal. B*, **64**, 302-311 (2006).
- Russo, N., Fino, D., Saracco, G., and Specchia, V., " N_2O Catalytic Decomposition over Various Spinel-Type Oxides," *Catal. Today*, **119**, 228-232 (2007).
- Obalová, L., Jirátovej, K., Kovanda, F., Valášková, M., Balabánová, J., and Pacultová, K., "Structure-activity Relationship in the N_2O Decomposition over Ni-(Mg)-Al and Ni-(Mg)-Mn Mixed Oxides Prepared from Hydrotalcite-Like Precursors," *J. Mol. Catal. A*, **248**, 210-219 (2006).
- Yan, L., Ren, T., Wang, X., Ji, D., and Suo, J., "Catalytic Decomposition of N_2O over $\text{M}_x\text{Co}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Mg}$) Spinel Oxides," *Appl. Catal. B*, **45**, 85-90 (2003).
- Melián-Cabrera, I., Mentrui, C., Pieterse, J. A. Z., van den Brink, R. W., Mul, G., Kapteijn, F., and Moulijn, J. A., "Highly Active and Stable Ion-Exchanged Fe-Ferrierite Catalyst for N_2O Decomposition Under Nitric Acid Tail Gas Conditions," *Catal. Commun.*, **6**, 301-305 (2005).
- Kawi, S., Liu, S., and Shen, S.-C., "Catalytic Decomposition and Reduction of N_2O on $\text{Ru}/\text{MCM-41}$ Catalyst," *Catal. Today*, **68**, 237-244 (2001).
- Li, Y., and Armor, J. N., "Catalytic Decomposition of Nitrous Oxide on Metal Exchanged Zeolites," *Appl. Catal. B*, **1**, L21-L29 (1992).
- Kim, D. S., Kim, Y. H., Yie, J. E., and Park, E. D., "NO Oxidation over Supported Cobalt Oxide Catalysts," *Korean J. Chem. Eng.*, **27**, 49-54 (2010).
- Zhou, H., Huang, Z., Sun, C., Qin, F., Xiong, D., Shen, W., and Xu, H., "Catalytic Decomposition of N_2O over $\text{Cu}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_y$ Mixed Oxides," *Appl. Catal. B*, **125**, 492-498 (2012).
- Perez-alonso, F., Melián-Cabrera, I., López Granados, M., Kapteijn, F., and Fierro, J., "Synergy of $\text{Fe}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ Mixed Oxides for N_2O Decomposition," *J. Catal.*, **239**, 340-346 (2006).
- Terribile, D., Trovarelli, A., Llorca, J., de Leitenburg, C., and Dolcetti, G., "The Preparation of High Surface Area CeO_2 - ZrO_2 Mixed Oxides by a Surfactant-Assisted Approach," *Catal. Today*, **43**, 79-88 (1998).
- Trovarelli, A., "Structural and Oxygen Storage/Release Properties of CeO_2 -Based Solid Solutions," *Comments Inorg. Chem.*, **20**, 263-284 (1999).
- Kwak, B. H., Park, J., Yoon, H., Kim, H. H., Kim, L., and Chung, J. S., "Additive Effect of Ce, Mo and K to Nickel-Cobalt Aluminate Supported Solid Oxide Fuel Cell for Direct Internal Reforming of Methane," *Korean J. Chem. Eng.*, **31**, 29-36 (2013).
- Ohnishi, C., Asano, K., Iwamoto, S., Chikama, K., and Inoue, M., "Alkali-Doped Co_3O_4 Catalysts for Direct Decomposition of N_2O in the Presence of Oxygen," *Catal. Today*, **120**, 145-150 (2007).
- Asano, K., Ohnishi, C., Iwamoto, S., Shioya, Y., and Inoue, M., "Potassium-Doped Co_3O_4 Catalyst for Direct Decomposition of N_2O ," *Appl. Catal. B*, **78**, 242-249 (2008).
- Yoshino, H., Ohnishi, C. H., Hosokawa, S., Wada, K., and Inoue, M., "Optimized Synthesis Method for $\text{K}/\text{Co}_3\text{O}_4$ Catalyst Towards

- Direct Decomposition of N₂O,” *J. Mater. Sci.*, **46**, 797-805 (2010).
24. Wang, H., Ye, J., Liu, Y., Li, Y., and Qin, Y., “Steam Reforming of Ethanol over Co₃O₄/CeO₂ Catalysts Prepared by Different Methods,” *Catal. Today*, **129**, 305-312 (2007).
 25. Bomben, K., Moulder, J., Sobol, P. E., and Stickle, W., “Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS data,” Physical Electronics, (1995).
 26. Shen, Q., Li, L., Li, J., Tian, H., and Hao, Z., “A Study on N₂O Catalytic Decomposition over Co/MgO Catalysts,” *J. Hazard. Mater.*, **163**, 1332-1337 (2009).
 27. Niu, Y., Shang, T., Hui, S., Zhang, X., Lei, Y., Lv, Y., and Wang, S., “Synergistic Removal of NO and N₂O in Low-Temperature SCR Process with MnO_x/Ti Based Catalyst Doped with Ce and V,” *Fuel*, **185**, 316-322 (2016).