

연속흐름식 액상 TCE 제거반응용 CoO_x/TiO₂ 촉매의 표면화학적 구조특성김문현*, 추광호¹대구대학교 건설환경공학부, ¹경북대학교 환경공학과
(moonkim@daegu.ac.kr*)Surface Structure of TiO₂-Supported CoO_x Catalysts for Continuous Wet Oxidation of TCEMoon-Hyeon Kim*, Kwang-Ho Choo¹

Environmental Technology Institute (ETI), Department of Architectural, Civil and Environmental Engineering, Daegu University

¹Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University
(moonkim@daegu.ac.kr*)서론

수중 유기오염물의 농도가 매우 낮아서 분리·회수하기에는 경제성이 없는 경우, 생물학적으로 처리하기에는 미생물에 독성이 너무 강한 경우, 순수 광촉매 반응만으로는 어떤 특정 유기오염물을 분해하기 어려운 경우 등에 촉매습식산화 (Catalytic Wet Oxidation, CWO) 기술이 적합한 것으로 받아들여지고 있다 (1).

전이금속을 촉매로 사용하는 균일촉매습식산화법 (Homogeneous CWO, Homo-CWO)이 널리 사용되어져왔다 (1). Homo-CWO 기술은 높은 온도와 압력 (130-200°C, 5-20 atm)이 요구되고 또한 분리와 재순환 등의 여러 문제점이 존재하고 있다. Homo-CWO의 문제점들을 해결할 수 있는 불균일촉매습식산화법 (Heterogeneous CWO, Hetero-CWO)에서는 금속이나 금속 산화물 촉매를 불용성의 담지체에 담지하여 원하는 수중 오염물을 제거할 수 있다. 대표적으로 페놀, p-클로로페놀, 카르복실산과 같은 유기오염물을 함유하는 폐수처리를 위하여 Hetero-CWO 기술이 연구되었다 (2-4). Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, 활성탄 등에 담지된 상태의 Cu, Mn, V, Pt 등이 촉매로서 주로 연구 되었으며, Zn, Co 등이 조촉매로 주로 이용되었다 (5).

상기 Hetero-CWO 연구들의 대부분은 회분식 공정이었으나 최근에 연속흐름식 공정으로 CoO_x/TiO₂ 촉매상에서 우수한 trichloroethylene (TCE) 제거효율이 관찰되었다 (6). 이 촉매반응에서 반응시간이 경과함에 따라 촉매활성의 전이영역이 존재하였다. 이러한 현상의 기인으로 반응초기와 일정시간이 경과된 후에 촉매표면의 특성이 상이할 것으로 제안하였다. 따라서, 본 연구에서는 CoO_x/TiO₂ 촉매상에서 TCE 제거반응 동안에 관찰되었던 전이구간 존재의 원인을 규명하기 위한 표면화학적 연구를 수행하고자 한다.

실험

TiO₂ (DT51D, Millennium Chemicals, S.A. = 87 m²/g)에 담지된 CoO_x 촉매들은 incipient wetness에 의해서 제조되었으며, TCE 제거반응에 사용되기 전에 100 cm³/min의 air (Praxair 99.999%)로 570°C에서 1 시간 동안 소성하였다. 선행연구에서 제작된 반응장치에서 WHSV = 7,500에 해당하는 TCE 용액을 연속적으로 공급하면서 반응시간에 따른 촉매들의 습식 산화활성을 측정하기 위하여 FID가 부착된 GC (Agilent, Model 6890N)를 이용하여 off-line 또는 on-line으로 분석하였다 (6). 이때 GC의 on-line 분석과정들은 LAN 방식으로 제어되는 on-line data acquisition system (Agilent, ChemStation)

로 이루어졌다.

액상 TCE 분해반응에 대하여 가장 우수한 촉매활성을 보여주었던 5% CoO_x/TiO₂ 촉매의 시간에 따른 활성거동 현상을 이해하기 위하여 XRD, XPS 등으로 CoO_x의 결정구조와 표면화학적 특성을 분석하였다. XRD 측정을 위하여 본 연구에서는 Powder X-ray diffractometer (Rigaku, Model D/MAX2500 PC)에서 X-ray radiation source로는 Cu K α ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$)를 사용하였으며, 이때 X-ray tube에 가해진 전압과 전류는 각각 40 kV 및 20 mA이다. 원하는 시료들에 대한 XRD 패턴들은 2°/min의 scanning speed와 0.02°의 sampling step size로 20 - 80°의 2 θ 영역에서 측정되었다. Fresh CoO_x 촉매의 XRD 패턴들은 570°C에서 1 시간 동안 100 cm³/min의 air (Praxair, 99.99%)로 소성한 후에 측정되었으며, 반응 후의 5% CoO_x/TiO₂ 촉매에 대한 XRD 측정의 경우에는 5 시간 이상 동안 액상 TCE 분해반응이 끝난 후에 자연적으로 충분히 건조된 시료를 사용하였다. 반응 전·후의 CoO_x/TiO₂ 촉매에 대한 XRD 패턴들과 비교하기 위하여 표준 Co 화합물로 Co(OH)₂, CoO 및 Co₃O₄ (Aldrich, 99.99%)를 같은 과정으로 소성하여 XRD 측정을 수행하였다.

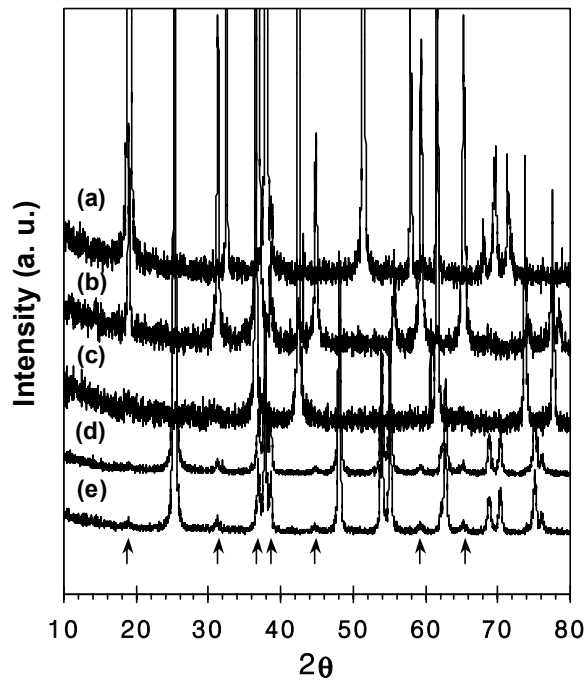
반응 전·후의 CoO_x/TiO₂ 촉매와 상기 표준 Co 화합물에 대한 XPS 스펙트라는 VG Scientific의 ESCALAB 220iXL을 사용하여 얻어졌다. 이때 X-ray radiation source로는 Mg K α 를 사용하였으며, pass energy와 energy width는 각각 50 eV와 100 meV였다. 측정 시스템 내부에 존재하는 카본 피크에 해당하는 284.8 eV에서의 C 1s 피크를 internal standard로 사용하여 시료들의 charging effect를 보정하였다. XRD 측정의 경우와 유사하게 반응 후의 CoO_x 촉매를 제외한 모든 시료들은 570°C에서 1 시간 동안 소성한 다음 self-supporting으로 XPS 시편으로 만들어졌으며, XPS 스펙트라를 얻는 동안에 시스템의 진공상태는 10⁻¹⁰ Torr였다.

결과 및 토론

36°C의 반응온도에서 5% CoO_x 촉매는 액상 TCE 제거반응에서 반응시간 초기에 낮은 촉매활성으로 출발하여 반응시간이 2 시간 정도 경과한 후에는 거의 일정하게 33% 정도의 반응활성을 보여주었다 (6). 이와 같이 촉매가 반응물에 노출된 시간에 따라 그 활성에 있어서 전이현상을 갖는 원인을 규명하기 위하여 우선 반응 전·후 5% CoO_x 촉매에 대한 XRD 결과를 표준 Co 화합물들의 XRD 패턴들과 비교하였다.

Fig. 1의 XRD 결과에서 보듯이, 반응 전 5% CoO_x 촉매에 대한 XRD 패턴에서 담지체로 사용된 DT51D TiO₂에 의한 피크들 외에 18.98, 31.19, 36.92, 38.58, 44.79, 59.37, 65.22°의 2 θ 값에서 새로운 피크가 관찰되었다. 5시간 이상 동안 반응한 후에 건조된 5% CoO_x 촉매의 경우에도 반응 전 촉매의 XRD 피크와 매우 유사하였다. 상기의 2 θ 값들에서 나타나는 XRD 피크가 어떤 Co 화합물의 결정구조와 관련이 있는지를 파악하기 위하여 Co(OH)₂, Co₃O₄, CoO의 XRD 패턴들과 대조한 결과, 5% CoO_x 촉매상에서 Co 화합물에 의해 야기되는 XRD 피크들은 Co₃O₄에서 보여지는 2 θ 값 (18.99, 31.26, 36.84, 38.56, 44.80, 59.38, 65.22°) 들과 거의 동일하였다. 5% CoO_x 촉매에 대한 XRD 패턴에서 36.56, 42.42, 61.54, 73.78, 77.67의 2 θ 값으로 특징되어지는 CoO 피크들은 반응 전·후에 관계없이 나타나지 않았다. 따라서, XRD 결과로만 본다면 반응 전·후에 모두 5% CoO_x/TiO₂ 촉매의 표면에 존재하는 CoO_x는 Co₃O₄로 존재한다는 것을 알 수 있다.

액상 TCE 제거반응 동안에 5% CoO_x/TiO₂ 촉매의 반응활성이 반응시간의 함수로 전이영역을 나타내는 원인을 이해하기 위하여 반응 전·후 CoO_x 촉매 및 상기의 표준 Co 화합물들에 대한 XPS 스펙트라를 비교 연구하였다. Fig. 2에서 보듯이, 반응물에 노출되지 않은, 570°C에서 소성된 5% CoO_x/TiO₂ 촉매의 경우에 797.1 eV에서 Co 2p_{1/2}에



5% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ after wet TCE decomposition at 36°C for 5 h. The upward arrows represent the diffraction lines by Co_3O_4 .

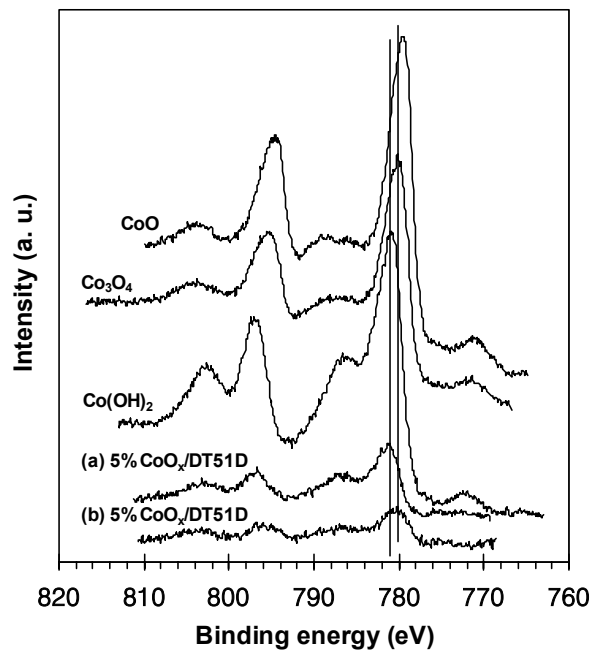


Fig. 2. XPS spectra for DT51D TiO_2 -supported CoO_x , and reference Co compounds: (a) fresh catalyst calcined at 570°C for 1 h in flowing air, (b) used catalyst in wet TCE decomposition at 36°C for 5 h.

대한 주피크와 함께 781.3 eV에서 $\text{Co } 2p_{3/2}$ 에 대한 주피크가 관찰되어졌다. 반면에, 반응 후에 자연스럽게 충분히 건조된 5% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매의 경우에는 $\text{Co } 2p_{3/2}$ 및 $\text{Co } 2p_{1/2}$ 의 binding energy들은 각각 780.3과 795.8 eV에서 나타났다. 반응 전·후에 $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 촉

매상에서 Co 2p_{3/2}에 의한 주피크에 대한 binding energy의 차이는 1.0 eV이고, 2p_{1/2}의 binding energy의 차이는 1.3 eV이다. 이는 반응 전·후에 촉매표면에 존재하는 CoO_x의 chemical state가 서로 같지 않다는 것을 증거하고 있다.

CoO, Co₃O₄ 및 Co(OH)₂의 Co 2p_{3/2} 주피크 binding energy는 각각 779.6, 780.3 및 781.0 eV였고, Co 2p_{1/2}에 대한 주피크 binding energy는 각각 795.1, 795.5 및 797.2 eV였다 (Fig. 2). 반응 후에 촉매표면에 존재하는 Co의 chemical state는 Co₃O₄와 유사한 상태임을 알 수 있고 XRD 결과에서 확인된 사실과도 잘 일치한다. CoO_x 담지량의 증가와 함께 binding energy는 감소하면서 표면에 Co₃O₄가 주로 형성되었다 (7-9). 기존의 XPS 결과 (7,10)와 비교해 볼 때, 반응 전 5% CoO_x/TiO₂ 촉매에 대한 본 연구의 결과가 CoO와 같은 chemical state를 갖는 Co species의 존재를 의미하지도 않는다. 반응 전인 5% CoO_x/TiO₂ 촉매에서 관찰된 Co 2p_{3/2}의 binding energy는 Co₂TiO₄와 CoTiO₃의 binding energy와 거의 동일하였다. Co₂TiO₄, CoTiO₃와 같은 CoTiO_x는 CoO_x의 담지량이 높은 경우에 소성과정에서 CoO와 TiO₂간의 반응에 의해 생성되는 것으로 알려져 있다.

결론

CoO_x/TiO₂는 CoTiO_x에 의해 encapsulation된 Co₃O₄로 되어 있고, 반응시간이 경과되면서 점차적으로 제거되어 Co₃O₄가 표면으로 노출되어진다. 이러한 Co species가 액상 TCE 제거반응에 있어서 active site 역할을 하며, Co₃O₄의 표면노출과 함께 TCE 제거율이 점진적으로 증가하여 안정한 활성에 도달하는 것으로 생각되어진다. 제안된 CoO_x species에 대한 모델구조는 시간의 함수로 나타나는 촉매활성에 있어서 전이영역의 존재를 잘 설명할 수 있을 뿐만 아니라 XRD와 XPS에서 얻어진 촉매의 물리화학적, 표면화학적 특성을 잘 반영할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 2002년도 특정기초연구사업 (R01-2002-000-00524-0)에서 일부 지원되었다.

참고문헌

1. Luck, F.: *Catal. Today*, **27**, 195 (1996).
2. Hamoudi, S., Sayari, A., Belkacemi, K., Bonnevoit, L. and Larachi, F.: *Catal. Today*, **62**, 379 (2000).
3. Qin, J., Zhang, Q. and Chuang, K.T.: *Appl. Catal. B*, **29**, 115 (2001).
4. Klinghoffer, A.A., Cerro, R.L. and Abraham, M.A.: *Catal. Today*, **40**, 59 (1998).
5. Fortuny, A., Bengoa, C., Font, J. and Fabregat, A.: *J. Hazard. Mater. B*, **64**, 181 (1999) and references therein.
6. Kim, M.H. and Choo, K.H.: *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **10**, 1038 (2004).
7. Brik, Y., Kacimi, M., Ziyad, M. and Bozon-Verduraz, F.: *J. Catal.*, **202**, 118 (2001).
8. Frydman, A., Castner, D.G., Schmal, M. and Campbell, C.T.: *J. Catal.*, **152**, 164 (1995).
9. Ho, S.W.; Cruz, J.M.; Houalla, M.; Hercules, D.M.: *J. Catal.*, **135**, 173 (1992).
10. Voß, M., Borgmann, D. and Wedler, G.: *J. Catal.*, **212**, 10 (2002).