

## TiO<sub>2</sub> 첨가에 의한 팔라듐 촉매의 열적 안정성 향상 연구

조성준<sup>†</sup> · 강성규 · 박일남\* · 이영우\*

한국에너지기술연구소 촉매연소연구팀

\*충남대학교 화학공학과

(1998년 9월 11일 접수, 1999년 5월 3일 채택)

## Improvement of Thermal Stability of Pd Catalyst upon Incorporation of TiO<sub>2</sub>

Sung June Cho<sup>†</sup>, Sung Kyu Kang, Il Nam Park\* and Young-Woo Rhee\*

Catalytic Combustion Research Team, Korea Institute of Energy Research, 71-2, Jang-dong, Yusung-gu, Taejeon 305-343, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

(Received 11 September 1998; accepted 3 May 1999)

### 요 약

팔라듐 촉매의 열적 안정성을 향상시키기 위하여 란타넘 알루미늄에 2 wt% 팔라듐을 담지한 후, 10 mole% 티타니아를 첨가하여 TiO<sub>2</sub>/Pd/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매는 X선 회절법, 열중량 분석법, 승온 탈착법과 X선 흡광 미세구조분석법으로 분석하였으며 또한 메탄연소 반응성도 측정하였다. TiO<sub>2</sub>가 첨가되더라도 팔라듐 촉매의 메탄연소 반응성은 변하지 않았으며 1,473 K로 고온에서 열처리하더라도 촉매활성 성분으로 알려진 PdO이 안정하게 존재하였다. TiO<sub>2</sub>와 팔라듐 촉매간의 상호작용에 의해 촉매의 열적 안정성이 향상되었다고 생각되었다.

**Abstract** – Improvement of thermal stability of the supported Pd catalyst has been achieved with the incorporation of TiO<sub>2</sub> onto the catalyst. The catalyst was characterized with X-ray diffraction, thermo-gravimetric analysis, temperature programmed desorption and X ray absorption fine structure. The activity of methane combustion over the Pd catalysts was the same, independent of the presence of TiO<sub>2</sub>. The interaction between the Pd catalyst and TiO<sub>2</sub> at 1,473 K suppressed the transformation of PdO into Pd, thereby improving the thermal stability of palladium catalyst.

Key words: Pd, PdO, TiO<sub>2</sub>, Methane, Combustion, EXAFS/XANES

### 1. 서 론

촉매연소는 촉매표면에서 화염을 동반하지 않고 기체연료를 연소시키는 방법으로 1916년 프랑스의 Hesers L. Lumier와 J. Herck에 의해 처음으로 제안되었다[1]. 촉매연소방식은 가연범위가 넓고 화염연소로는 연소가 불가능한 희박가스농도영역에서 화염연소보다 낮은 온도에서 연소시킬 수 있으며, 연소열을 복사체에 의해 피가열체에 균일하게 전달하는 장점이 있다. 또한 공해물질인 NO<sub>x</sub> 저감기술로서 촉매연소방식은 희박 예혼합 연소방식과 선택적 환원 방식과 비교하여 매우 경제적인 것으로 알려져 있다.

연소촉매로 팔라듐 금속계열의 전이금속촉매와 헥사알루미늄에이트 [MO·(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]와 같은 금속 산화물에 대한 연구가 진행되었다[2]. 미국 Catalytica 사는 팔라듐 금속 촉매를 기반으로 한 연소기를 부착한 Mwatit 가스터어빈의 상용화 단계에 이른 것으로 알려져 있다[3]. 일본 Osaka Gas 사에서는 하니콤(honeycomb) 형태로 성형한 헥사알루미늄에이트 연소촉매를 장착한 가스터어빈 개발연구가 수행되고 있다[4].

가스터어빈 연소조건과 같은 고온고압에서는 촉매의 내열 안정성과 활성유지는 매우 중요하다. Farrauto 등은 팔라듐 촉매의 활성성분인

팔라듐 산화물이, 1,073-1,123 K 온도범위에서 산소와 팔라듐 금속으로 분해되고 온도가 낮아지면 팔라듐 산화물이 재형성된다고 보고하였다[5]. 또한 이러한 팔라듐 촉매의 구조변화는 첨가제를 촉매에 담지함으로써 억제될 수 있다[6]. Dalla Betta 등은 팔라듐 산화물의 분해와 재결합을 *chemical thermostat*이라고 부르며, 이 특성을 이용하여 촉매층의 연소반응 온도를 1,123-1,223 K로 조절함으로써 촉매 활성 저하를 억제할 수 있다고 보고하였다[3].

그러나 미시적인 관점에서 팔라듐 촉매의 *chemical thermostat* 현상에 대한 연구와 첨가제 효과에 대한 연구가 미미하다. 특히 팔라듐 촉매와 첨가제간의 상호작용과 산소해리-재결합 등과 같은 미시적인 촉매구조 변화에 대한 이해가 부족하다. 본 연구에서는 란타넘 알루미늄에 팔라듐 촉매를 제조하여 미시적인 촉매구조의 변화와 열적 안정성 및 메탄연소 반응성에 대한 TiO<sub>2</sub> 첨가 효과를 알아보았다.

### 2. 실험

#### 2-1. 촉매제조

알루미늄에 란타넘이 2 mol% 담지된 La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Sba-90/L<sub>3</sub>, 표면적: 90 m<sup>2</sup>/g, Condea Chemie GmbH)를 사용하였다. 팔라듐[Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 19.96% Pd, Engelhard Chem. Co.] 수용액을 알루미늄에 함침한 후

<sup>†</sup>E-mail : sjcho@kier.re.kr

감압증발 건조하였다. 건조한 촉매는 823 K에서 6시간 소성을 하고, 수소로 823 K에서 6시간 환원하여 Pd/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 제조하였다. 팔라듐의 함량은 주사전자현미경의 EDS 시험 분석결과 2 wt%였다. 팔라듐 담지촉매와 10 mol% Ti 졸을 혼합하여 감압증발하였다. Ti 졸은 titaniumtetraisopropoxide[Ti(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, 97%, Aldrich]를 가수분해한 후, 염산을 첨가하여 제조하였다[7]. 건조된 촉매를 1,073 K에서 수소로 4시간 동안 환원하여 TiO<sub>2</sub>/Pd/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 만들었다.

## 2.2. 특성조사

촉매의 결정구조는 X선 회절분석기(Miniflex, Rigaku)를 이용하여 조사하였다. 열중량분석은 10 K min<sup>-1</sup> 속도로 1,223 K까지 승온시키고 다시 373 K까지 냉각시키면서 TGA 기기(TA Instrument)를 이용하여 실시하였다. 산소의 승온탈착실험은 TPD/IPR 2900(Micromeritics) 기기를 이용하여 1,173 K까지 실시하였으며 탈착 가스는 on-line으로 질량분석기(Genesys)를 사용하여 분석하였다. X선 흡광 미세구조 분석 실험은 일본 Tsukuba에 위치한 Photon Factory BL-10B에서 수행하였다. 팔라듐 촉매를 공기 중에서 1,172 K까지 승온하면서 EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)와 XANES(X-ray absorption near edge structure)를 측정함으로써 팔라듐 촉매의 구조변화를 알아보고자 하였다. EXAFS 결과는 Ab-initio 컴퓨터 모사 프로그램인 Feff6와 분석프로그램인 XFIT을 이용하여 분석하였다[8-10].

## 2.3. 메탄연소 반응실험

메탄연소 반응성은 미세 흐름 반응기를 이용하여 1% 메탄(99.9%, Matheson)과 99% 공기를 혼합하여 촉매층에서 연소시켜 생성가스분석하여 측정하였다. 이때 반응가스의 공간속도(SV)는 30,000 h<sup>-1</sup>이었으며 반응 온도 범위는 373-973 K였다. 가스조성은 Hayasep N과 Molecular sieve 13X컬럼을 장착한 GC(Hewlett Packard 6890)를 사용하여 FID와 TCD로 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

메탄연소 반응속도는 촉매표면 반응속도와 물질전달속도에 의해 결정된다[2]. 전환율이 낮은 영역에서는 촉매표면 반응속도에 따라서 전체 반응속도가 결정되고, 전환율이 높은 영역에서는 물질전달속도에 의해 전체 반응속도가 결정되어진다. Fig. 1은 팔라듐 담지 촉매를 1,274 K, 1,373 K, 1,473 K에서 6시간 동안 공기 중에서 열처리한 후,

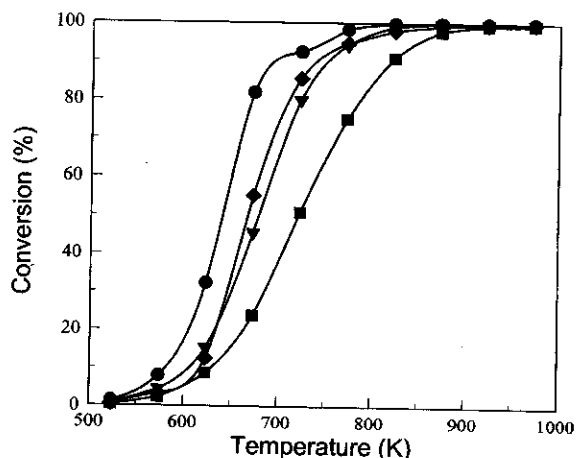


Fig. 1. Conversion of methane combustion over Pd/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the heating temperature : (●) fresh catalyst; (▼) 1,273 K; (■) 1,373 K; (◆) 1,473 K.

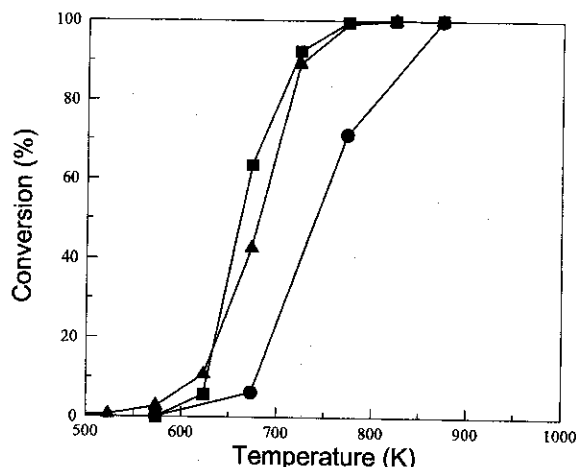


Fig. 2. Conversion of methane combustion over (●) Pd/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after direct reduction, (■) Pd/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after calcination and subsequent reduction and (▲) TiO<sub>2</sub>/Pd/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after calcination and subsequent reduction followed by incorporation of TiO<sub>2</sub>.

측정한 메탄연소 반응 전환율을 보여주고 있다. 촉매를 1,373 K까지 열처리한 후에도 촉매표면 활성은 크게 변화하지 않았으나, 전환율이 높은 영역에서 열처리 온도가 높아짐에 따라 활성이 급격히 감소함을 보여주고 있다. 열처리 온도가 증가함에 따라서 촉매담체의 비표면적이 감소하고 세공크기가 작아지는 등 반응물인 메탄 확산이 억제된다고 추측된다. 이와 같은 세공확산(pore diffusion)은 규칙적인 결정구조와 세공구조를 갖고 있는 제올라이트보다는 알루미늄이나 실리카와 같은 담체에서 쉽게 일어난다. 특히 알루미늄은 1,273-1,473 K 범위에서 결정구조의 상전이가 일어난다. 일반적으로 이와 같은 상전이는 급격한 비표면적 감소와 세공구조의 변화를 초래한다. 반면 1,473 K로 열처리하면 전환율이 전체적으로 감소하였으나 오히려 1,373 K에서 소결한 시료보다 반응성이 우수하였다.

Fig. 2는 팔라듐 담지 촉매에 TiO<sub>2</sub>를 담지한 후 측정된 메탄연소 반응 전환율을 보여주고 있다. TiO<sub>2</sub>는 팔라듐 촉매와 강한 상호작용(strong metal support interaction, SMSI)을 일으킨다고 알려져 있다. 특히 이와 같은 상호작용은 팔라듐 촉매의 환원성과 흡착특성에 영향을 준다고 알려졌다[11]. 메탄연소 반응의 팔라듐 촉매 활성 성분은 PdO로서 970 K 이상 고온에서 팔라듐 금속과 산소로 분해된다.

팔라듐 촉매에 TiO<sub>2</sub>를 첨가하더라도 촉매활성은 거의 변화가 없었으며 소성 환원한 팔라듐 촉매의 활성은 직접 환원한 팔라듐 촉매보다도 높았다. 제올라이트 담지 팔라듐 및 백금 금속 클러스터 형성과 성장에 관한 연구에 따르면[12, 13], 소성 환원 처리를 거쳐 1-2 nm 크기의 작은 금속 클러스터를 제조할 수 있으나 환원 처리하면 금속이 온 또는 전구체들이 제올라이트 결정구조를 파괴하거나 결정의 표면으로 이동하여 매우 큰 금속 클러스터를 형성하는 것으로 알려져 있다. 알루미늄에 담지된 경우에도 제올라이트 담지 금속촉매와 유사한 것으로 알려져 있다[14]. 이로 미루어 보아 환원한 금속 촉매의 낮은 메탄연소 반응성은 금속 촉매 입자의 크기가 커짐에 따라 활성점의 갯수가 감소하였기 때문으로 생각되었다.

팔라듐 담지 촉매의 X선 회절 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다. 메탄연소 반응 전후 팔라듐 촉매는 팔라듐 산화물에서 팔라듐 금속으로 구조가 변하나 TiO<sub>2</sub>가 첨가된 팔라듐 담지촉매는 반응 전후에 구조가 변화하지 않는다. 즉 TiO<sub>2</sub> 첨가가 촉매의 구조변화에 영향을 주고 있음을 알 수 있다.

팔라듐 담지 촉매의 열중량 분석을 통해 촉매 활성 성분의 변화를 관찰하였다. Fig. 4는 팔라듐 촉매의 TGA 스펙트럼을 보여주고 있다.

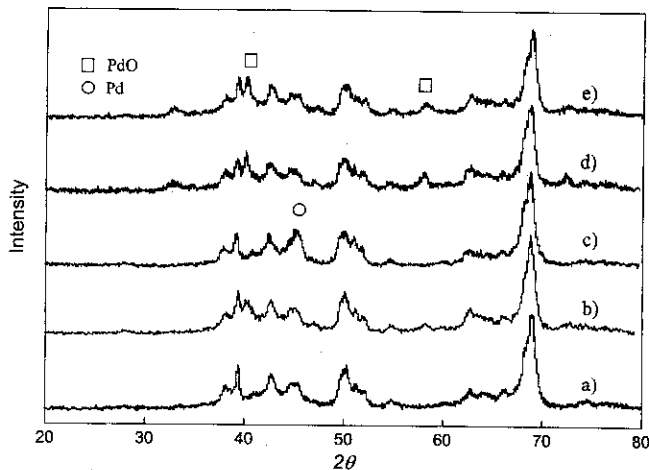


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of (a) La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) Pd/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> before methane combustion, (c) Pd/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after methane combustion, (d) TiO<sub>2</sub>/Pd/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> before methane combustion and (e) TiO<sub>2</sub>/Pd/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after methane combustion.

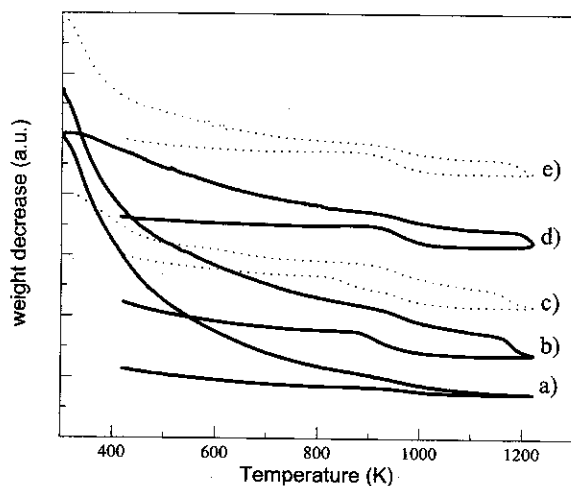


Fig. 4. TGA spectra of (a) La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) Pd/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> before methane combustion, (c) Pd/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after methane combustion, (d) TiO<sub>2</sub>/Pd/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> before methane combustion and (e) TiO<sub>2</sub>/Pd/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after methane combustion.

모든 팔라듐 담지촉매는 950 K와 1,170 K에서 질량이 감소되나 온도를 하강시키면 930 K에서 질량이 증가된다. 또한 승온 탈착실험에서는 950 K에서 산소가 탈착됨을 관찰되며 열중량 분석 결과와 비교하여 팔라듐 산화물의 해리로 발생한 산소라고 유추할 수 있다(Fig. 5). 그러나 해리된 산소와 팔라듐 금속간의 재결합 패턴은 TiO<sub>2</sub>를 첨가한 경우에는 반응 전후에 거의 일치하였으나 그렇지 않은 경우는 매우 다름을 알 수 있다.

팔라듐 산화물의 해리반응은 산소분압에 영향을 받으며 공기 중에서 1,060 K에서 일어난다[15]. Farrauto 등 연구자들은 열중량 분석 실험 결과를 바탕으로 팔라듐 담지 촉매의 팔라듐 산화물과 팔라듐 사이의 순환과정을 제시하였다(Fig. 6)[5]. 팔라듐 촉매의 산화물과 금속간의 해리와 결합 순환과정을 반복하면서 촉매활성 성분은 소실되어 연소촉매로서의 기능을 잃어버리게 된다. TiO<sub>2</sub>는 이 순환과정에서 팔라듐 촉매와 상호작용하여 연소촉매로서 열적 안정성을 향상시키는 역할을 할 수 있게 된다.

본 연구에서는 이러한 팔라듐 촉매와 TiO<sub>2</sub>간의 상호작용을 X선 흡

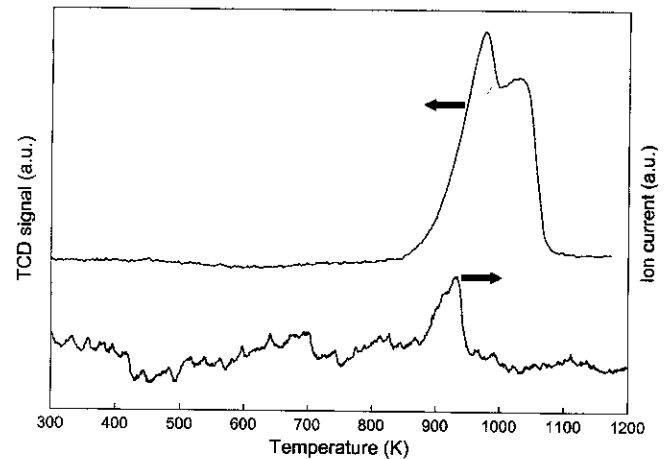


Fig. 5. TCD signal and MS spectrum( $m/e=32$ ) of Pd/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a function of the heating temperature.

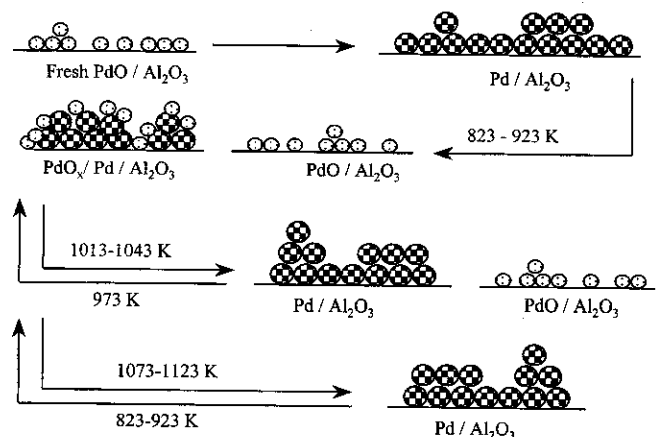


Fig. 6. Structural model for chemical thermostat of the supported Pd catalyst proposed by Farrauto, R. J. et al. [Appl. Catal., 70, 87 (1991)].

광분석법을 이용하여 미시적 관점에서 연구하였다. Fig. 7(a)는 팔라듐 담지 촉매온도를 1,200 K까지 올리면서 측정된 XANES 스펙트럼을 보여주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 XANES 스펙트럼은 1,100 K 이전까지 거의 변하지 않았다. 온도가 1,150 K에 이르자 XANES 스펙트럼은 급격히 변화하면서 팔라듐 금속의 XANES 스펙트럼과 유사하게 흡수단의 봉우리가 두 개로 갈라져서 팔라듐 산화물에서 팔라듐 금속으로 변화하였음을 알 수 있다. 촉매의 온도를 내리면서 측정된 XANES 스펙트럼을 Fig. 7(b)에 나타내었다. 온도를 상승시킬 때와 달리 XANES의 변화는 950 K에서 관찰되었으며, 팔라듐 금속에서 팔라듐 산화물로 변화로 유추할 수 있었다. 이와 같은 팔라듐 산화물과 팔라듐 금속간의 순환과정은 Farrauto 등이 제시한 모델과 다르며, PdO<sub>x</sub>/Pd 또는 Pd와 PdO가 부분적으로 섞여 존재하기 보다는 팔라듐 산화물의 해리와 재결합이 일시에 일어난다고 추측되었다.

팔라듐 담지 촉매에 TiO<sub>2</sub>를 첨가한 후 측정된 EXAFS 스펙트럼을 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 TiO<sub>2</sub>가 첨가됨에 따라 팔라듐 산화물의 배위구조에 변화가 있다. 또한 메탄연소 촉매 반응 후에 측정된 촉매의 EXAFS 스펙트럼으로부터 TiO<sub>2</sub>와 팔라듐 촉매간의 상호작용이 현저함을 알 수 있었다. 특이한 것은 메탄연소 반응 후 팔라듐 담지 촉매에서 팔라듐 산화물은 팔라듐 금속으로 변화되었다는 것이다.

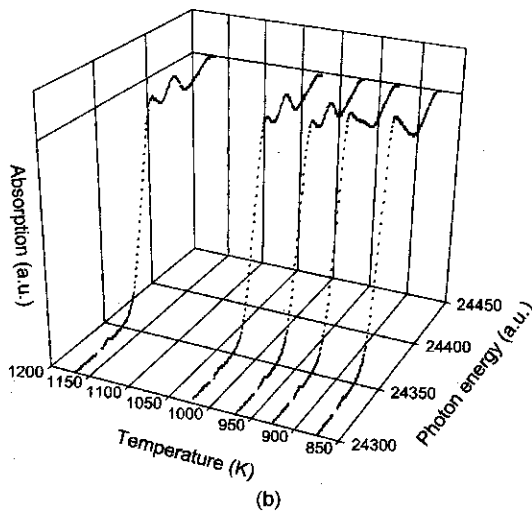
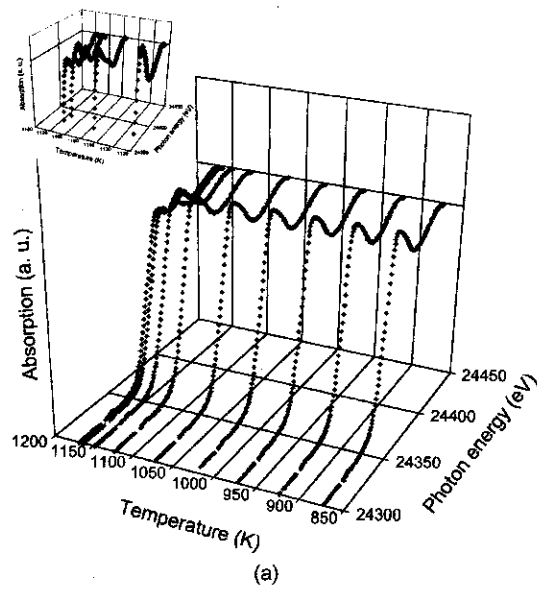


Fig. 7. XANES spectra of Pd/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a function of the temperature at the Pd K edge. The temperature increased in (a) and decreased in (b).

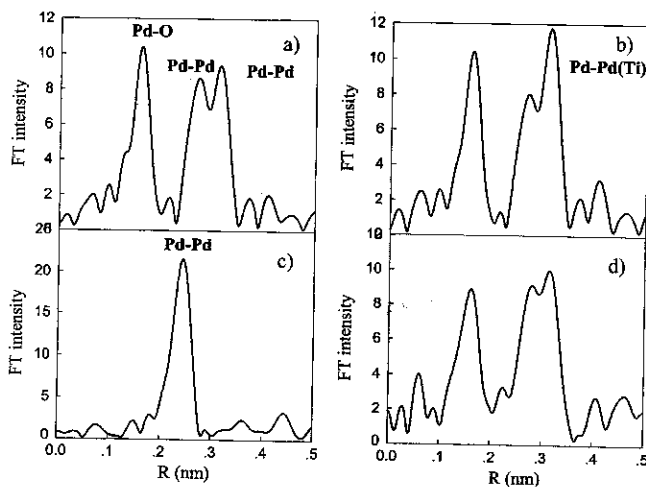


Fig. 8. Fourier transforms of EXAFS spectra of (a) fresh Pd/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) fresh TiO<sub>2</sub>/Pd/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) Pd/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after methane combustion and (d) TiO<sub>2</sub>/Pd/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after methane combustion.

Table 1. Structural parameters for Pd/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>/Pd/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtained from curve fitting of EXAFS spectra above the Pd K edge

|   | Atomic pair | N <sup>a</sup>     | R(nm) <sup>b</sup>   | σ <sup>2</sup> (pm <sup>2</sup> ) <sup>c</sup> |
|---|-------------|--------------------|----------------------|--|
| Pd/La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>d</sup>                   | Pd-O        | 3.5                | 0.201                | 16.7   |
|   | Pd-Pd       | 4.8                | 0.305                | 57.6   |
|   | Pd-Pd       | 4.2                | 0.343                | 41.6   |
| TiO <sub>2</sub> /Pd/La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>d</sup> | Pd-O        | 3.7                | 0.201                | 21.2   |
|   | Pd-Pd       | 4.9                | 0.304                | 68.0   |
|   | Pd-Pd       | 4.2                | 0.342                | 40.0   |
| Pd/La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>e</sup>                   | Pd-Ti       | (4.7) <sup>f</sup> | (0.361) <sup>f</sup> | (79.6) <sup>f</sup>                            |
|   | Pd-O        | -                  | -                    | -  |
|   | Pd-Pd       | 8.8                | 0.272                | 62.4   |
| TiO <sub>2</sub> /Pd/La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>e</sup> | Pd-O        | 3.6                | 0.201                | 24.7   |
|   | Pd-Pd       | 6.5                | 0.305                | 73.0   |
|   | Pd-Pd       | 5.0                | 0.344                | 48.8   |
|   | Pd-Ti       | (0.4) <sup>f</sup> | (0.370) <sup>f</sup> | (2.7) <sup>f</sup>                             |

<sup>a</sup>coordination number(±0.5), <sup>b</sup>bond distance(±0.001), <sup>c</sup>The Debye-Waller factor, <sup>d</sup>Fresh catalyst, <sup>e</sup>after methane combustion, <sup>f</sup>not vigorous estimation but sufficient to indicate its presence.

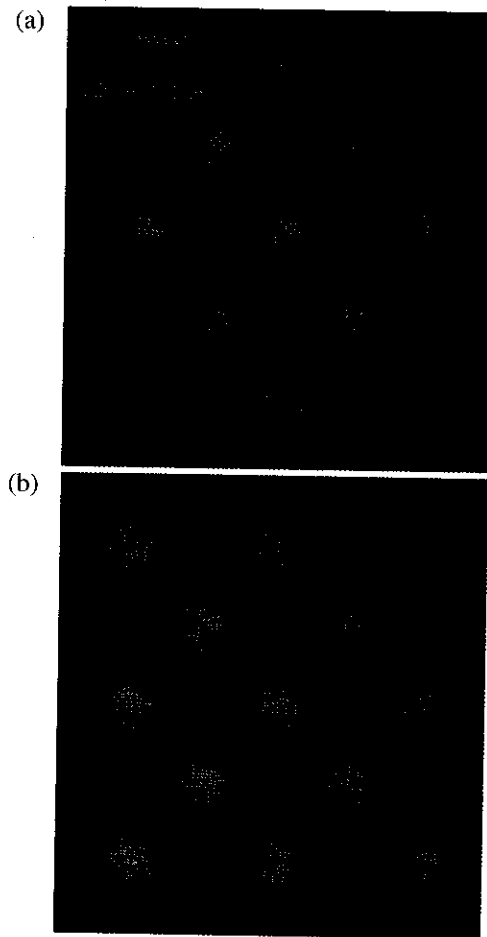


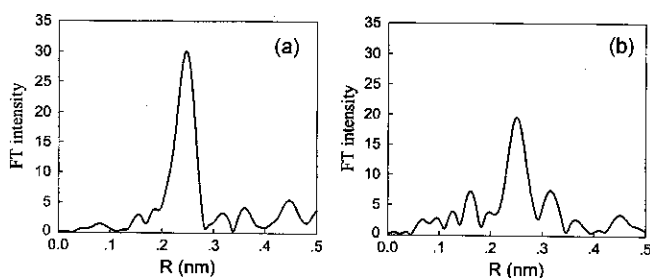
Fig. 9. Structural model obtained from the EXAFS curve fitting of the supported Pd catalyst.

Ab-initio 컴퓨터 모사 프로그램인 Feff6과 XFIT를 이용하여 구조분석을 한 결과를 Table 1에 나타내었다. Fig. 9는 구조분석에 사용한 팔라듐의 모델 구조로서 팔라듐 원자주변에 4개의 산소원자가 0.203

**Table 2. Structural parameters for the aged Pd/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>/Pd/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtained from curve fitting of EXAFS spectra above the Pd K edge**

|  | Atomic pair | N <sup>a</sup> | R(nm) <sup>b</sup> | $\sigma^2(\text{pm}^2)^c$ |
|--|-------------|----------------|--------------------|---------------------------|
| Pd/La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   | Pd-Pd       | 10.6           | 0.274              | 56.0                      |
| TiO <sub>2</sub> /Pd/La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Pd-O        | 1.7            | 0.202              | ~0                        |
|  | Pd-Pd       | 5.3            | 0.275              | 47.8                      |
|  | Pd-Pd       | 6.4            | 0.342              | 84.4                      |

<sup>a</sup>coordination number ( $\pm 0.5$ ), <sup>b</sup>bond distance ( $\pm 0.001$ ), <sup>c</sup>The Debye-Waller factor. \*The catalysts were aged at 1,473 K for 4 hr.



**Fig. 10. Fourier transforms of EXAFS spectra of (a) Pd/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (b) TiO<sub>2</sub>/Pd/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after heating in air at 1,473 K for 4 h.**

nm에 위치하고 있고 팔라듐 원자가 각각 8개와 4개씩 0.300 nm와 0.340 nm에 있는 전형적인 tetragonal PdO이다.

TiO<sub>2</sub>를 첨가한 팔라듐 촉매는 메탄연소 반응 전후에 구조 변화를 거의 일어나지 않았으며 0.370 nm 근처에서 Ti로부터의 scattering이 관찰되었다. 정량적으로 몇 개의 Ti가 존재하는지는 전자의 다중 충돌 현상(multiple scattering)때문에 정확히 예측하기 어려웠으나 팔라듐 산화물구조와 TiO<sub>2</sub>가 상호작용을 하고 있음을 알 수 있었다.

이러한 팔라듐과 TiO<sub>2</sub>간의 상호작용은 고온에서 촉매를 열처리할 때 많은 영향을 주었다. Fig. 10은 1,473 K에서 촉매를 4시간 동안 열처리한 후 측정된 EXAFS 스펙트럼이며 그 구조분석 결과를 Table 2에 나타내었다. 1,473 K에서 열처리한 팔라듐 담지 촉매에서 팔라듐은 금속상태로 존재하며, Pd-Pd의 배위수가 10.6으로서 팔라듐 금속( $N_{Pd-Pd}=12$ )과 유사하였다. 하지만 TiO<sub>2</sub>가 담지된 팔라듐 촉매는 1,473 K 열처리한 후에도 팔라듐 산화물 구조를 지니고 있었다. 이러한 팔라듐 촉매활성 성분의 안정화는 팔라듐 금속과 TiO<sub>2</sub>간의 상호작용에

의한 것으로 생각되었다.

## 4. 결 론

팔라듐 담지 촉매의 해리와 재결합을 X선 흡광 미세구조 분석법과 열중량 분석법으로 조사하여, 산소해리는 1,150 K에서 일어나고 재결합은 950 K에서 일어남을 확인하였다. TiO<sub>2</sub>가 첨가된 팔라듐 담지 촉매는 1,473 K의 고온으로 열처리하여도 촉매 활성성분으로 추측되는 tetragonal PdO 구조를 유지하고 있었다. 이로부터 TiO<sub>2</sub>와 팔라듐 촉매간의 상호작용에 의해 촉매 열적 안정성이 향상되었다고 볼 수 있다.

## 참고문헌

1. Pfefferle, L. D. and Pfefferle, W. C.: *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **29**, 219 (1987).
2. Trimm, D. L.: *Appl. Catal.*, **7**, 249(1983) and references therein.
3. Dalla Betta, R. A.: *Catal. Today*, **35**, 129(1997).
4. Fujii, T., Ozawa, Y., Kikumoto, T., Sato, M., Yoshiro, Y. and Inoue, H.: ASME paper 96-GT-382(1996).
5. Farrauto, R. J., Hobson, M. C., Kennelly, T. and Waterman, E. M.: *Appl. Catal.*, **70**, 87(1991).
6. Ahlstrom-Silversand, A. F. and Odenbrand, C. U. I.: *Appl. Catal. A: General*, **153**, 57(1997).
7. Kwak, J. H., Cho, S. J. and Ryoo, R.: *Catal. Lett.*, **37**, 217(1996).
8. Rehr, J. J., Albers, R. C. and Zabinsky, S. I.: *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 3397(1992).
9. Ellis, P. J. and Freeman, H. C.: *J. Synchrotron Rad.*, **2**, 190(1995).
10. Cho, S. J., Ahn, W. S., Hong, S. B. and Ryoo, R.: *J. Phys. Chem.*, **100**, 4996(1996).
11. Asakura, K., Inukai, J. and Iwasawa, Y.: *J. Phys. Chem.*, **96**, 829 (1992).
12. Ryoo, R., Cho, S. J., Pak, C., Kim, J.-G., Ihm, S.-K. and Lee, J. Y.: *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 76(1992).
13. Ryoo, R., Cho, S. J., Pak, C. and Lee, J. Y.: *Catal. Lett.*, **20**, 107 (1993) and reference therein.
14. Pak, C.: Ph. D Thesis, Korea Advanced Institute of Science and Technology(1995).
15. U. S. Patent No. 5,511,972(1996).