

구리를 포함하는 γ - Al_2O_3 와 TiO_2 에서의 금속-담체 상호작용

朱美京 · 韓鍾洙[†] · 趙玟壽 · 李啓水

전남대학교 자연과학대학 화학과

(1988. 3. 14 접수)

Metal-Support Interaction in $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and Cu/TiO_2 Systems

Mi-Kyeong Ju, Chong-Soo Han[†], Min-Soo Cho, and Kae-Soo Rhee

Department of Chemistry, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

(Received March 14, 1988)

요 약. 1~5wt%의 구리가 얹혀진 γ -알루미나 또는 티타니아에서 금속-지지체 상호작용을 승온 환원과 상자성 공명으로 연구하였다. 500°C에서 시료를 산소로 처리했을 때 티타니아계에서는 구리 함량이 증가함에 따라 고온쪽의 승온환원 피크가 증가했으나 알루미나 계에서는 저온쪽의 승온환원 피크가 커졌다. 300°C 처리 경우에는 알루미나계에서는 90°C에서 티타니아계는 120과 180°C에서 각각 환원피크를 보여 주었다. γ -알루미나에서는 Cu^{2+} 의 전형적 상자성 신호가 나타났으나 티타니아에서는 넓고 작은 신호만 관찰되었다. 이들 결과들로부터 금속-지지체 상호작용은 실리카 < 티타니아 < γ -알루미나의 순으로 커지며 산화구리는 지지체에 따라 서로 다른 담지특성을 가짐을 알 수 있었다.

ABSTRACT. The metal-support interaction was studied in 1~5wt% copper supported on γ -alumina and titania systems by temperature programmed reduction (TPR) and EPR. When the samples were treated with oxygen at 500°C, the relative area of H_2 -TPR peak at higher temperature increased with copper content for titania system whereas that of lower temperature increased for γ -alumina system. After oxygen treatment at 300°C, γ -alumina system showed a TPR peak at 90°C while two peaks at 120 and 180°C were found in titania system. A typical Cu^{2+} EPR signal was observed on γ -alumina but very broad and small one on titania. From the results, it was suggested that the metal-support interaction increases in the order of silica < titania < γ -alumina and copper oxide has different loading characteristics depending on the supports.

서 론

금속이 지지체에 담지되면 금속은 그 입자의 크기가 줄어들어 표면적이 증가할뿐 아니라 지지체의 표면구조 및 조성에 따라 표면과 일종의 화학결합이 생김으로서 금속 자신의 화학적 성질이 변화한다. 이러한 화학적 성질의 변화는 곧 촉매활성과 긴밀한 관계를 갖기 때문에 여러 금속들에 대한 금속-지지체 상호작용이 활발히 연구되고 있으며 비교적 많이 연구된 계로서 $\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 계를 들 수 있다.^{1,2}

여러가지 표면분석법과 자화율 측정에 의하여 $\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 계에는 구리가 CuO , Cu^+ , CuAl_2O_4 등의 상태로 존재한다고 보고되었다.³⁻⁵ 또, 최근 본 연구실에서는 5~20wt%의 구리를 포함하는 $\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 계의 구리종들의 환원을 관찰하여 수소에 대한 반응성이 $\text{Cu}^+(\text{CuO lattice}) > \text{Cu}^+(\text{Td site of } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3) \approx \text{Cu}^+(\text{Oh site of } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3) > \text{Cu}^{2+}(\text{CuO lattice}) > \text{Cu}^{2+}(\text{CuAl}_2\text{O}_4)$ 의 순으로 감소함을 보고하였다.⁶

본 연구에서는 금속-지지체 상호작용이 증가

하리라 생각되는 낮은 구리함량의 범위에서 수소 승온환원 실험을 실시하고 그 결과들을 TiO_2 의 경우와 비교하였다.

실 험

γ - Al_2O_3 는 질산알루미늄(Aldrich Chemical Co. 99.99%)으로부터 제조하였으며, TiO_2 는 Aldrich Chemical Co.에서 구입하여 사용하였다. 제조된 γ - Al_2O_3 와 TiO_2 에 무게비로 구리의 양이 각각 1, 3, 5wt%가 되도록 주입(impregnation) 소성하였다.

승온 환원실험은 개인용 컴퓨터로 온도 상승률이 제어되는 비례제어식 온도조절기를 사용하였으며, 시료는 0.1~1.0g을 석영관에 넣어 사용하였고 기체의 유속은 30ml/min이었다. 기체는 He (99.9999%, CO , CH_4 이 0.1ppm 이하), O_2/N_2 (5.12% O_2), H_2/Ar (4.40% H_2), Co/He (5.11% CO)를 사용하였다. 일정량의 시료를 석영관에 넣고 200°C에서 2시간 정도 He 을 흘려 수분을 제거한 후 He 을 흘리면서 온도를 500°C로 올리고 500°C에서 30분 동안 O_2/N_2 기체를 통과시켜 주었다. 그리고 그 온도에서 He 을 20분 동안 흘린 후 실온까지 냉각시켰다. 실온에서 약 1시간 동안 H_2/Ar 기체를 흘려준 후 5°C/min의 속도로 500°C까지 온도를 올리면서 환원에 소모된 H_2 의 양을 TCD(Thermal Conductivity Detector)로 측정하였다(500°C O_2 - H_2 TPR). 또, 300°C에서 시료를 산화시킨 후 승온환원 곡선을 얻어(300°C O_2 - H_2 TPR) 500°C의 경우와 비교하였다.

승온 환원이나 승온 탈착실험에서 생성되거나 탈착되는 물이나 CO_2 를 확인 또는 제거하기 위하여 분자체(5A)나 NaOH - KOH 혼합물을 필요에 따라 TCD와 시료를 넣은 석영관 사이에 넣었다.

EPR Spectra는 Varian E-4 X band Spectrometer를 사용하여 상온에서 얻었다.

결과 및 고찰

전보의 기준에 따라 $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 계의 승온 환원 곡선에서 나타난 피이크들을 크게 6종(90~

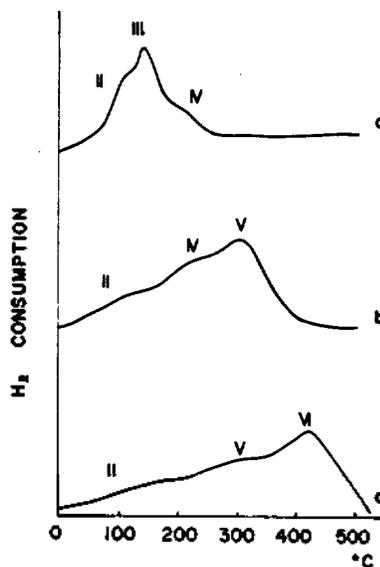


Fig. 1. Effect of metal loading on TPR profile of $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ previously treated with oxygen at 500°C for 30 minutes: (a) 1.0wt%, (b) 3.0wt%, (c) 5.0wt%.

110, 135~155, 165~195, 205~220, 250~270, 420~430°C)으로 구분하였고, 각각의 피이크들은 I, II, III, IV, V, VI으로 표시하였다. Fig. 1은 $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 시료를 500°C에서 산화시킨 후 H_2/Ar 기체로 승온 환원한 결과로서 1과 3wt% 시료에서는 150°C(피이크 II), 300°C(피이크 V) 400°C(피이크 VI) 그리고 120°C(피이크 II), 230°C(피이크 V), 310°C(피이크 VI)에서 각각 피이크들을 보여주었다. 5wt% 시료에서는 135°C(피이크 II), 160°C(피이크 III), 210°C(피이크 IV)에서 세개의 피이크가 나타났으며, 1, 3 그리고 5wt% 시료에서 제일 큰 피이크들은 각각 피이크 VI, V, III이었다.

Fig. 2는 $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 시료를 300°C에서 산화시킨 후 H_2/Ar 기체로 승온환원하여 얻은 결과이다. 1, 3, 5wt%의 구리를 포함하는 시료 모두 피이크 I에 해당하는 80, 90, 100°C에서 각각 피이크들이 존재하며, 이 주피이크외에도 전체적인 baseline의 증가나 피이크의 꼬리가 길게 뻗어 있는 것을 관찰할 수 있었다. 그리고 Fig. 1과 2에서 볼 수 있는 것처럼 1~5wt%의 낮은 함량

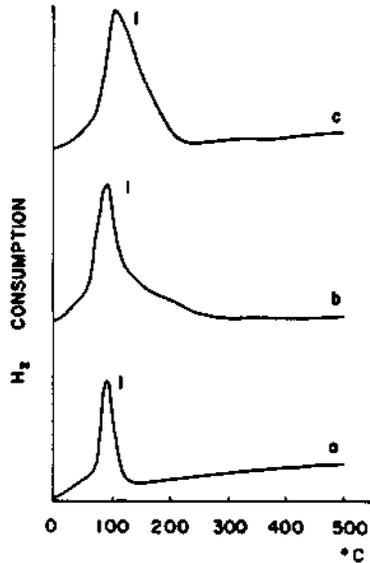


Fig. 2. Effect of metal loading on TPR profile of Cu/ γ -Al₂O₃ previously treated with oxygen at 500 °C for 30 minutes: (a) 1.0wt%, (b) 3.0wt%, (c) 5.0wt%.

의 구리를 포함하는 Cu/ γ -Al₂O₃계의 승은 환원 피이크들과 비슷한 온도에서 피이크를 보이며, 낮은 함량의 구리를 포함하는 계에서는 피이크 I이 주피이크로 존재한다는 것이 특이한 점이라 할 수 있다.

전보에서 피이크 II는 지지체와 상호작용 없는 Cu⁺ 피이크 III과 IV는 γ -Al₂O₃의 사면체 자리 및 팔면체 자리에 위치한 Cu⁺, 피이크 V는 CuO 격자에 있는 Cu²⁺, 그리고 피이크 VI은 γ -Al₂O₃ 격자속에 존재하는 Cu²⁺ 이온의 환원에 기인한다고 결론지어졌고, 또 γ -Al₂O₃ 표면에 존재하리라 기대되는 모든 구리 종들이 피이크 II로부터 피이크 VI까지 대응되었으므로 피이크 I은 구리종이 아닌 다른 화학종의 환원에 의한 결과임을 예측할 수 있다.

또한 표면의 구리종이 아니면서 수소를 소모할 수 있는 다른 물질로는 고온에서 시료를 산소로 처리할 때 구리가 산화되는 과정에서 생성되어 표면에 흡착되어 있는 산소종을 생각할 수 있으며, 이를 규명하기 위하여 표면 산소종과 반응하리라 기대되는 CO를 상온에서 반응시

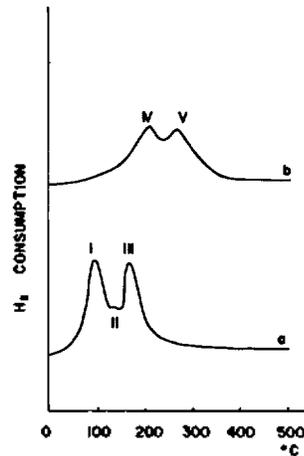


Fig. 3. TPR profile of 3wt% Cu/ γ -Al₂O₃ pretreated with oxygen at 300°C for 30 minutes and exposed to CO at room temperature for 0.5 h(a) and 2.0 h(b).

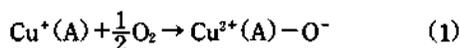
켜 승은 환원피이크의 변화를 보았다.

300°C에서 처리한 후 수소로 처리한 3wt% Cu/ γ -Al₂O₃ 시료와 산소로만 처리한 3wt% Cu/ γ -Al₂O₃ 시료를 각각 상온에서 CO를 30분간 통과시킨 후 300°C까지 승은 탈착했을 때 두 경우 모두 아무런 탈착피이크도 보이지 않았다. 이는 CO가 시료 표면에 존재하는 Cu종이나 γ -Al₂O₃에 본 실험장치에서 검출될 정도의 양이 흡착하지 않을뿐만 아니라, 피이크 I이 흡착 산소종에 대응한다면 그 산소종은 상온에서 CO와 반응하여 CO₂를 형성하고 또, 형성된 CO₂는 상온에서 탈착된다는 것을 시사한다.

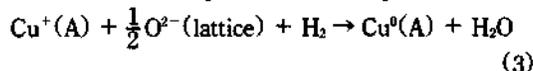
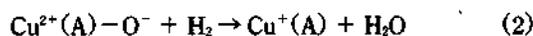
Fig. 3은 3wt% Cu/ γ -Al₂O₃ 시료를 300°C에서 산화시킨 후 상온에서 30분과 2시간 동안 CO를 통과시켜 승은 환원한 결과이다. Fig. 3(a)와 같이 짧은 시간 CO를 통과시킨 경우에는 90°C(피이크 I), 130°C(피이크 II), 그리고 180°C(피이크 III)에서 피이크가 관찰되었고, Fig. 3(b)와 같이 장시간 CO를 통과시킨 경우에는 200°C(피이크 IV)와 250°C(피이크 V)부근에서 피이크가 관찰되었다.

CO로 처리하지 않은 시료를 승은 환원하였을 때 피이크의 꼬리가 생기거나 baseline이 높아지는데 이는 피이크 I의 위치를 제외하고도

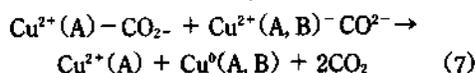
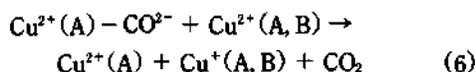
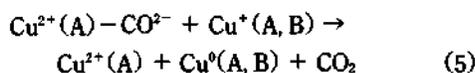
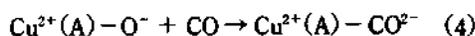
다른 온도에서 수소가 소모됨을 말해주며 다른 말로 표현하면 그 온도에 대응하는 구리 이온 종이 환원됨을 의미한다. 예로서 300°C에서 생성된 A위치에 있는 Cu⁺이온이 산소를 O⁻ 형태로 흡착한다면



와 같이 활성화된 산소-구리종이 표면에 존재하게 된다. 그러므로 이 산소-구리종이 피이크 I과 그 뒤에 따르는 꼬리에 대응하는 환원반응을 보여줄 것이다.



산소-구리종이 존재하는 계에 CO를 접촉시키면 CO가 O⁻와 반응하여 CO²⁻가 생성되고 CO₂가 탈착할 때 어디에 전자를 되돌려 주는가에 따라 표면의 구리종들의 상대적 존재량의 변화가 생긴다. 즉,



이다. 여기서 Cu⁺(A, B)는 A위치나 B위치에 있는 Cu⁺이온을 의미한다. 또, Cu⁰ 또한 산소를 흡착하면 Cu⁺-O⁻의 형태를 만들 수 있기 때문에 더욱 복잡한 변화가 예상된다.

Fig. 3(a)는 CO를 상온에서 짧은 시간 흘려주었을 때 표면 수소에 의해 산소종의 일부가 CO₂로 탈착하고 남은 흡착 산소종의 환원과 CO₂가 탈착될 때 되돌아온 전자들에 의해서 생성된 Cu⁺(CuO lattice), Cu⁺(γ -Al₂O₃)의 환원에 의해서 얻어진 것이라 볼 수 있다. 또 Fig. 3(b)는 CO를 장시간 흘린 것으로 흡착산소에 대응하는 피이크 I은 완전히 사라졌으며 Cu⁺(γ -Al₂O₃)와

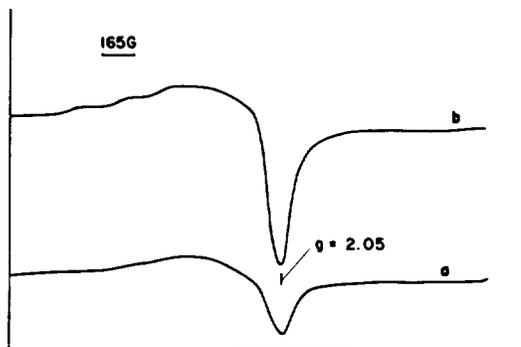


Fig. 4. EPR spectra of 1.0wt% Cu/TiO₂(a) and 1.0wt% Cu/ γ -Al₂O₃(b) after treatment with oxygen at 500°C.

Cu²⁺(CuO lattice)의 환원에 해당하는 피이크가 관찰된 것으로 보아 피이크 I이 흡착 산소종에 관여한다고 확인할 수 있다. 그러나 본 연구실에서는 Cu²⁺-O⁻의 biradical 성격과 잔유하는 Cu²⁺의 피이크 때문에 정확한 산소종을 EPR 등을 사용하여 규명할 수는 없었다.

Fig. 4는 1.0wt% 구리 함량의 Cu/ γ -Al₂O₃와 Cu/TiO₂의 EPR 결과이다. 여기서 Cu/ γ -Al₂O₃는 Cu²⁺(d⁹)의 특성적 피이크를 보여 주는데 대해 Cu/TiO₂의 경우에는 매우 넓은 signal이 보이는데, 이는 γ -Al₂O₃계에서는 구리의 분산이 잘되어 있으므로 스핀과 스핀 사이의 거리가 멀다는 것을 의미하며 또 다른말로 표현하면 금속과 지지체 사이에 강한 상호작용이 존재함을 시사한다. 이에 반하여 Cu/TiO₂의 금속과 지지체간의 상호작용이 약하여 Cu²⁺ 이온들 사이가 가까운 즉, 입자크기가 크다는 것을 나타내 준다.

Fig. 5, 6은 Cu/TiO₂ 시료를 300°C에서 산화시킨 후 얻은 승은 환원결과다. 이들 그림을 살펴보면 4개 정도로 피이크들이 구별되었는데 편의상 120~130, 150~160, 175~185 그리고 200~220°C의 온도 범위로 나누어 각각 피이크 1, 2, 3, 4로 명명하였다.

500°C H₂-TPR의 경우 1wt% 구리 시료에서는 125°C(피이크 1)와 205°C(피이크 4), 3wt%에서는 150°C(피이크 2)와 215°C(피이크 4),

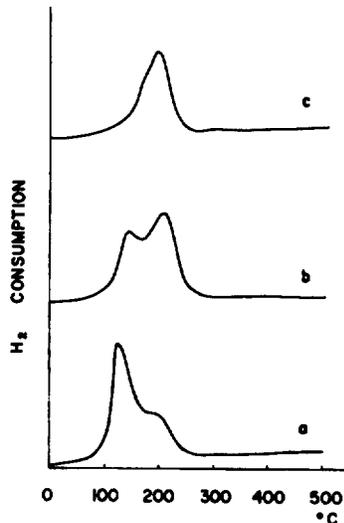


Fig. 5. Effect of metal loading on TPR profile of Cu/TiO₂ previously treated with oxygen at 500°C for 30 minutes: (a) 1.0wt% (b) 3.0wt% (c) 5.0 wt%.

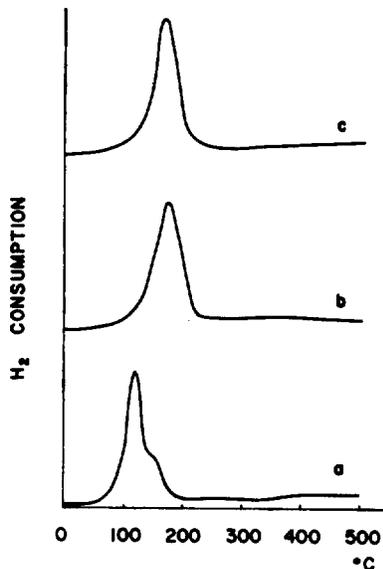


Fig. 6. Effect of metal loading on TPR profile of Cu/TiO₂ previously treated with oxygen at 300°C for 30 minutes: (a) 1.0wt% (b) 3.0wt% (c) 5.0 wt%.

5wt%에서는 210°C(피이크 4)에서 각각 피이크 들을 보여주었다. 300°C H₂-TPR의 경우는 1 wt% 구리 시료에서 124°C(피이크 1), 155°C(피

이크 2) 3wt%에서는 150°C(피이크 2)의 작은 어깨를 가지면서 180°C(피이크 3)에서 각각 피 이크를 보여주고 5wt%에서는 180°C(피이크 3) 에서는 단일피이크를 관찰할 수 있다. 위의 시 료 모두 600°C 이상에서 장시간 산화시킨 후 승은 환원할 경우 피이크는 모두 200°C 이상의 온도에서 관찰되고 높은 구리 함량 쪽으로 갈 수록 500°C H₂-TPR에서 피이크 4가 커지는 것 으로 보아 피이크 4는 CuO 격자에 존재하는 Cu²⁺ 에 해당한다고 볼수 있다.

구리가 처리 조건에 따라 TiO₂ 격자 속으로 확산된다고 보고되었는데 이렇게 확산된 구리종 즉 TiO₂와 강한 상호작용을 하는 구리종들이 환 원 특성을 알아 보기 위하여 CuO와 TiO₂를 1: 1 볼비가 되도록 담지시키고 1000°C에서 12시 간 동안 처리한 시료를 환원시켜 보았다.⁷ 이 시료는 CuTiO₃에 해당되는 새로운 XRD 피이크 를 보였으며 다른 처리없이 승은 환원하였을 때 280°C(피이크 5)를 정점으로 매우 넓은 피 이크를 보여 주었다. 또 600°C까지 승은 환원 시켰던 시료를 300°C에서 산화시킨 후 다시 승 은 환원하면 180°C(피이크 3)에서 피이크를 보 여주었으며 500°C 경우에는 220°C(피이크 4)에 서 피이크가 나타났다. 1000°C 산소 분위기에 서 처리한 시료에서 일어난 피이크 5는 CuTiO₃ 에 존재하는 즉 TiO₂ 격자 속의 Cu²⁺의 환원에 기인된다는 것은 쉽게 예측된다. 그러나 일단 600°C 정도에서 환원한 시료를 500°C에서 산화 시켜도 피이크 5가 나타나지 않고 피이크 4만 관찰되는 것은 500°C산화 단계에서 Cu가 격자 밖으로 이동하여 CuO의 덩어리를 형성한다고 설명할 수 있으며 600°C환원 후에 300°C로 산 화시킨 경우는 밖으로 이동하지 못하고 확산된 상태에서 Cu⁺로 산화되었다 환원된 결과라고 할 수 있다.

따라서 피이크 1, 2는 TiO₂와 상호작용이 적 은 Cu⁺에 대응되고 이 피이크들의 온도 범위가 γ-Al₂O₃ 표면과 상호작용이 적은 Cu⁺의 환원은 도(피이크 II, 135~155°C)와 비슷한 점을 감 안 한다면 피이크 1, 2는 TiO₂ 표면에 있는 Cu⁺ 의 환원에 기인한다고 하겠다. γ-Al₂O₃ 경우와

같이 CO를 사용하여 실험하였으나 피이크 1, 2는 산소종과 대응되지 않았다.

지금까지 γ -Al₂O₃와 TiO₂에 1~5wt%의 구리가 담지되었을때의 구리 산화 환원과정에서 나오는 피이크들을 표면의 구리종들과 대응시켰는데 이를 기초로 γ -Al₂O₃와 TiO₂와 구리의 상호작용을 정리해 보면 다음과 같다.

1. Cu/TiO₂계에서 Cu의 담지량이 적을때는 Cu종들이 TiO₂ 표면에서 자체 안정화되어 입자들을 형성하나 담지량이 높아지면 환원 분위기 속에서 TiO₂ 격자 속으로 확산하는 현상을 보여 준다. 또 500°C 정도의 산화 분위기에서 확산되었던 구리종들은 표면으로 이동하여 CuO 격자를 형성하는 경향이 있다. Cu/ γ -Al₂O₃계에서는 구리가 먼저 γ -Al₂O₃의 빈자리에 앉은 후 구리의 함량이 증가할 때 CuO 입자가 성장한다.

2. 5wt% Cu를 포함하는 γ -Al₂O₃, TiO₂, SiO₂의 CuO격자의 Cu²⁺ 이온종의 환원온도는 본 실험 조건들에서 각각 310, 210, 195°C였다. TiO₂나 γ -Al₂O₃에 확산되어 있는 Cu²⁺(titanate나 aluminate에 해당됨)의 환원온도는 각각 280, 425°C였으며 TiO₂나 γ -Al₂O₃와 상호작용이 큰 Cu⁺이온종의 환원온도 또한 각각 150~185, 165~220

°C이었다. 이러한 사실들은 Cu와 담체 사이의 상호작용이 γ -Al₂O₃>TiO₂>SiO₂의 순서임을 시사한다.

본 연구는 문교부 기초과학 육성연구비의 지원에 의한 것입니다.

인 용 문 헌

1. P. A. Jacobsen and P. W. Selwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2641 (1954).
2. P. W. Selwood and N. S. Dallas, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2145 (1948).
3. R. M. Friedman, J. J. Freeman, and F. W. Lytle, *J. Catal.*, **55**, 10 (1978).
4. S. J. Gentry and P. T. Walsh, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **78**, 1515 (1982).
5. B. R. Strohmlick, D. E. Lyden, R. S. Field, and D. M. Hercules, *J. Catal.*, **94**, 514 (1985).
6. H.-G. Lee, C.-S. Han, M.-S. Rhee, and H. Chon, *J. Korea. Chem. Soc.*, **30**, 415 (1986).
7. H.-W. Chen, J. M. White, and J. G. Ekerdt, *J. Catal.*, **99**, 293 (1987).