

침전법으로 제조된 CuO-CeO₂ 혼합산화물에서 벤젠의 촉매연소반응

홍성수[†]

부경대학교 화학공학과

(2014년 4월 1일 접수, 2014년 4월 21일 심사, 2014년 4월 25일 채택)

Catalytic Combustion of Benzene over CuO-CeO₂ Mixed Oxides Prepared by Co-precipitation Method

Seong Soo Hong[†]

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

(Received April 1, 2014; Revised April 21, 2014; Accepted April 25, 2014)

공침전법으로 제조된 CuO-CeO₂ 혼합산화물 촉매에서 벤젠의 촉매연소 반응에 대해 연구하였다. CuO-CeO₂ 혼합산화물 촉매들은 침전제 및 CuO 전구체를 달리하여 제조하였고, XRD, BET, XPS 및 H₂-TPR에 의해 특성분석을 하였다. 침전제의 종류에 상관없이 CuO 피크가 $2\theta = 35.5^\circ$ 와 38.5° 에서 뚜렷하게 나타났다. NH₄OH를 침전제로 사용하여 제조한 Cu/(Cu+Ce)의 몰비율이 0.35인 촉매가 가장 높은 활성을 보여주었다. 또한, 수소로 전처리하면 벤젠 연소반응의 활성이 증가하였고, 400 °C에서 수소로 전처리한 촉매가 가장 높은 활성을 보여주었다.

Catalytic combustion of benzene over CuO-CeO₂ mixed oxides prepared by co-precipitation method were investigated. The CuO-CeO₂ mixed oxides were also prepared using different precipitant and CuO precursor. They were characterized by XRD, BET, XPS and H₂-TPR. In the CuO-CeO₂ catalysts, characteristic copper oxide peaks were shown at $2\theta = 35.5^\circ$ and 38.5° regardless of the precipitant. The Cu_{0.35} catalyst prepared using NH₄OH as a precipitant revealed the highest activity on the combustion of benzene. In addition, the pretreatment with hydrogen enhanced the catalytic activity and the catalyst reduced at 400 °C showed the highest activity on the combustion of benzene.

Keywords: catalytic combustion of benzene, CuO-CeO₂ mixed oxides, co-precipitation method

1. 서 론

방향족 화합물 중 하나인 벤젠은 석유화학, 페인트, 도장시설, 철강 제조와 같은 많은 화학공업 산업 전반에 개시물질로써 광범위하게 사용되고 있으며, 대기오염을 일으키는 물질로써 사람의 건강에 심각한 영향을 준다. 이와 같은 휘발성 유기화합물의 제거 방법으로는 흡착법, 소각법 및 촉매연소법 등이 있으며, 이 중에서 가장 효과적인 것으로 알려져 있는 촉매연소법은 낮은 반응온도에서 작용할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 또한, 반응온도가 낮기 때문에 NO_x와 같은 독성이 강한 부산물을 줄일 수 있을 뿐만 아니라 연간 운전비가 적게 들어 경제적이므로 장치가 소형이므로 설비 확장이 용이하다는 장점을 가지고 있다. 일반적으로 귀금속 촉매가 휘발성 유기화합물의 산화에 대하여 높은 활성을 보여준다고 보고되고 있다[1]. 그러나 귀금속 촉매의 경우, 고가이고 염소나 황과 같은 촉매독의 존재 시 활성이 급격히 감소하기 때문에 귀금속 촉매와 유사한 활성을 가지면서 저렴한 촉매의 개발이

요구되고 있다.

이러한 귀금속을 대체하기 위해 전이금속을 이용한 촉매 연구가 지금 많이 행해지고 있다. 그중 대표적인 CuO-CeO₂ 혼합 산화물이 산화 반응에서 담지된 귀금속 촉매에 필적할만한 활성을 가지는 것으로 보고되고 있다[2-4]. 특히 CO의 산화반응에서는 낮은 온도에서 Pt 촉매보다 오히려 높은 활성과 선택성을 가지는 것으로 보고되고 있다[3]. 또한, CuO-CeO₂ 촉매가 산화반응에서 높은 활성을 보이는 것은 나노 입자의 CeO₂와 강한 상호 의존적인 작용을 가지는 Cu(I)과 Cu(II)의 산화환원 성질이 빠르게 진행되기 때문으로 알려져 있다[5]. 따라서 구리의 산화환원 성질과 결정산소의 이동 용이성이 촉매 활성을 조절하는 열쇠로 작용하는 것으로 보고되고 있다[5].

CuO-CeO₂ 혼합 산화물 촉매에서 이들의 제조법은 활성에 심각한 영향을 주는 것으로 알려져 있다[3]. 고상반응법, 졸-겔법, 수열합성법 및 연소법 등 다양한 CuO-CeO₂ 혼합 산화물을 합성법이 이미 알려져 있다[6,7]. 본 연구실에서는 이미 공침전법으로 CuO 산화물을 CeO₂에 담지시켜 제조한 촉매가 벤젠의 연소반응에서 높은 활성을 나타낸다고 보고하였다[8].

따라서 본 연구에서는 공침전법으로 CuO-CeO₂ 혼합산화물 촉매를 제조하고, 이들의 물리적 특성을 조사하였고, 벤젠의 연소반응에서의 활성을 조사하였다. 또한, 공침전법에 의한 CuO-CeO₂ 촉매의 제조 시

[†] Corresponding Author: Pukyong National University
Department of Chemical Engineering, 365 Sinsun-ro, Nam-gu, Busan 608-739, Korea
Tel: +82-51-629-6433 e-mail: sshong@pknu.ac.kr

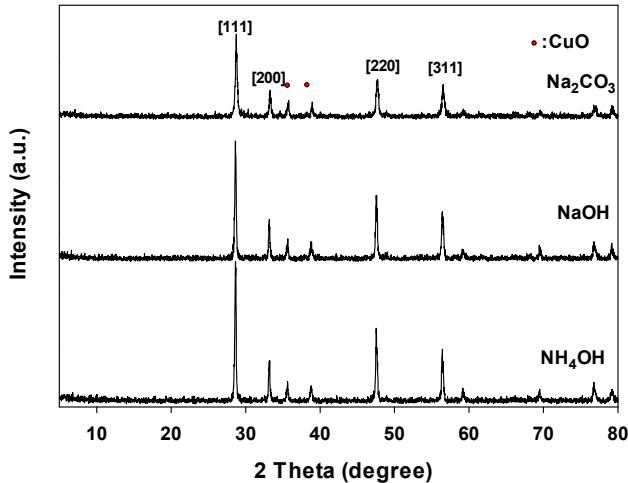


Figure 1. X-ray diffraction patterns of CuO-CeO₂ catalysts(Cu_{0.5}) prepared using different precipitants.

구리산화물의 전구체와 침전제의 변화가 이들 촉매들의 물리적 특성 및 벤젠연소반응에서의 활성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 촉매 제조

Cu/(Cu+Ce)의 비가 0.5가 되도록 Cu(CH₃CO₂)₂ · H₂O와 Ce(NO₃)₃ · 6H₂O를 적정량을 녹인 수용액에 NaOH, Na₂CO₃ 또는 NH₄OH를 침전제로 천천히 첨가하면서 혼합용액의 pH를 7.0으로 유지시키면서 교반시켰다. 이때 생성된 용액을 여과 과정을 거친 다음, 얻어진 침전물을 증류수로 세척하고 105 °C에서 12 h 동안 건조시킨 후 650 °C에서 4 h 동안 소성시켜 제조하였다. 또한, Cu/(Cu+Ce)의 몰비율을 0.2에서 0.6까지 변화시켜 제조하였고, 이것을 Cu_x로 나타내었다. 여기서 x는 Cu/(Cu+Ce)의 몰비율을 나타낸다. 한편 구리산화물을 생성시키는 전구체의 영향을 알아보기 위해 Cu의 전구체로는 Cu(CH₃CO₂)₂ · H₂O, Cu(NO₃)₂ · 6H₂O, CuSO₄ 및 CuCl₂ 등을 사용하였다.

2.2. 촉매 특성분석

제조된 촉매의 결정성의 변화를 살펴보기 위해 X선 회절기(X-ray diffraction, XRD, Philips X'pert diffractometer, Cu-K α)를 이용하였다. 제조된 촉매의 초미세구조 관찰 및 크기, 모양, 크기분포 등을 확인하기 위해 LaB6 필라멘트에 의해 200 kV로 가속된 주사전자현미경 TEM (Transmission electron microscopy, JEOL, JEM-2020)을 사용하였다. 촉매들의 산화 및 환원상태를 알아보기 위해 500 mg의 촉매를 충전시킨 후 헬륨으로 희석된 5%의 수소를 사용하여 승온환원실험(TPR, Temperature-Programmed Reduction)을 행하였고, 승온환원 과정에서 소비되는 수소의 양과 생성되는 물의 양은 Mass spectrometer (HIDEN Analytical, USA)를 이용하여 측정하였다. 또한, 촉매 표면의 조성을 알아보기 위해 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS, THERMO VG SCIENTIFIC Multi Lab 2000)를 사용하였다. 촉매의 표면적 측정을 위해 표면적 측정장치(Quantachrome, Autosorb-1 Surface Analyzer)를 이용하여 측정하였으며, 측정 시료는 200 °C에서 1 h 동안 전처리시켰고, 분석방법은 연속흐름식으로 헬륨을 희석제로 하여 흡착물 질소의 분압을 변화시켜 흡착량의 변화를 BET식에 의해 해석하여 기울기와 절편으로부터 표면적을 계산하였다.

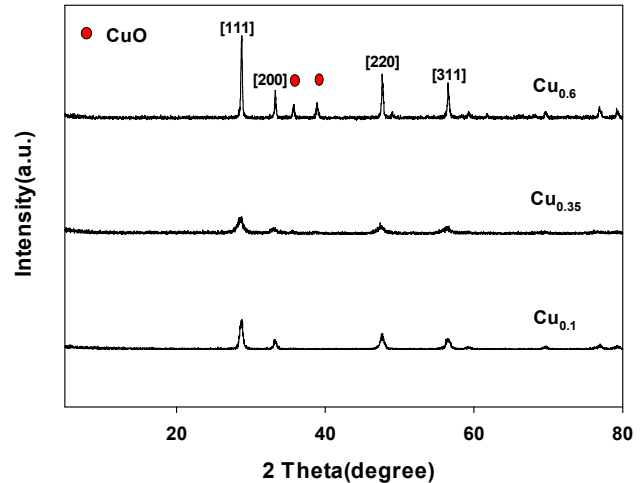


Figure 2. X-ray diffraction patterns of CuO-CeO₂ catalysts prepared by different Cu/(Cu+Ce) molar ratio.

2.3. 반응활성 조사

촉매를 이용하여 벤젠을 제거하는 실험은 고정층 연속반응기를 사용하였다. 반응기는 직경 1 cm, 길이 24 cm인 석영관을 사용하였고, 촉매층에 삽입된 K-type의 열전대가 연결된 온도조절기로 반응온도를 100에서 500 °C로 조절하였다. 가스는 헬륨(99.999%)과 산소(99.999%)를 사용하였고 각각의 가스는 수분 트랩을 거쳐서 질량흐름조절기 MFC (mass flow controller)를 거쳐서 유량을 조절하였고, 반응물인 벤젠은 헬륨에 의하여 기화되며 원하는 농도로 조절되어 반응기에 도입되었다. 반응에 사용된 촉매의 양은 0.2 g이었고, 반응물의 유량은 100 mL/min (공간속도; GHSV = 30,000 hr⁻¹)로 조절하였다. 반응물과 생성물의 분석은 FID 및 TCD가 장착된 가스 크로마토그래피(HP 5890 series II plus)를 사용하여 분석하였다. 벤젠과 이산화탄소의 분석을 위해 각각 Carbowax 및 Hysep Dip 컬럼을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매의 물리화학적 특성

침전제를 달리하여 제조한 CuO-CeO₂ 촉매의 결정성을 알아보기 위해 XRD 측정을 행하여 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. 침전제의 종류에 상관없이 CuO 피크가 2θ = 35.5°와 38.5°에서 뚜렷하게 나타났으며, 이것은 tenorite형 CuO의 강한 회절에 의해 나타나는 것으로 알려져 있다[9]. 따라서 CuO가 CeO₂의 표면에 잘 분포되어 있음을 알 수 있다. 또한, 촉매들의 결정크기는 X-선 회절 피크에 상응하는 라인의 넓이로부터 미세 결정크기 L을 Scherrer 식을 사용하여 아래와 같이 구할 수 있다[10].

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

위의 식으로부터 얻어진 촉매들의 결정의 크기는 42에서 60 nm의 크기를 보여주었으며, NaOH를 침전제로 사용한 촉매가 가장 큰 입자 크기를 나타내었다.

Cu/(Cu+Ce)의 몰비를 달리하여 제조한 CuO-CeO₂ 촉매의 결정성을 알아보기 위하여 XRD 측정을 행하여 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. 모든 촉매들에서 CeO₂의 결정구조는 확실하게 나타났으나,

Table 1. Physical Properties of CuO-CeO₂ Mixed Oxides and Their Catalytic Performance on Benzene Combustion Reaction

Catalyst ^a	Particle size (nm)	Surface area (m ² /g)	T ₅₀ ^b (°C)	T _{ig} ^c (°C)
Cu _{0.5} (NH ₄ OH)	42	25.0	309	220
Cu _{0.5} (NaOH)	60	6.1	378	250
Cu _{0.5} (Na ₂ CO ₃)	42	3.3	445	-
Cu _{0.5} (acetate)	42	25.0	309	220
Cu _{0.5} (sulfate)	36	10.1	333	226
Cu _{0.5} (nitrate)	41	15.2	344	230
Cu _{0.5} (chloride)	46	2.9	455	320
Cu _{0.2} (NH ₄ OH)	15	11.3	305	217
Cu _{0.35} (NH ₄ OH)	15	25.0	262	171
Cu _{0.6} (NH ₄ OH)	42	3.3	355	269

^a The subscript index denotes the Cu/(Cu+Ce) molar ratio

^b The temperature which benzene conversion reaches 50%

^c Ignition temperature estimated by extrapolating the steeply ascending of benzene conversion curve to zero conversion

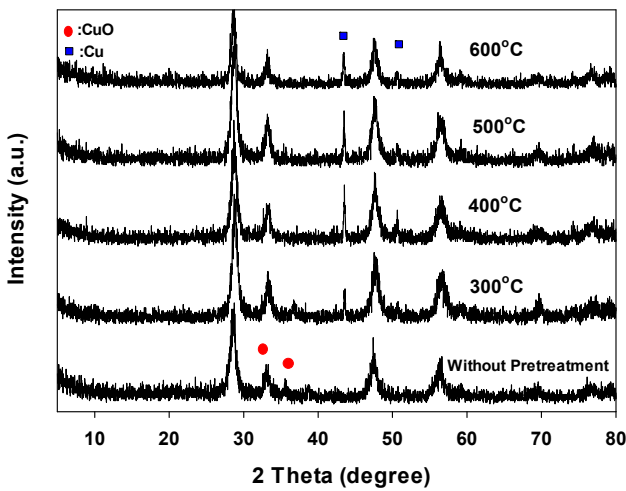


Figure 3. X-ray diffraction patterns of CuO-CeO₂ catalysts reduced by hydrogen at different temperature.

Cu/(Cu+Ce)의 몰비가 0.35 이하에서는 CuO의 결정구조가 잘 나타나지 않는데, 이것은 구리산화물 입자들의 크기가 XRD에 의한 측정범위 밖이기 때문으로 생각된다. 그러나 Cu/(Cu+Ce)의 몰비가 0.5인 촉매에서는 $2\theta = 35.5^\circ$ 와 38.5° 에서 tenorite형 CuO의 강한 회절선이 뚜렷하게 나타났다. 또한, Scherrer 식에 의해 구해진 입자들의 크기를 Table 1에 나타내었으며, Cu/(Cu+Ce)의 몰비가 증가함에 따라 입자의 크기가 15에 42 nm로 증가하였다.

Figure 3에서 NH₄OH를 침전제로 하여 제조한 CuO-CeO₂ 촉매(Cu_{0.35})의 수소기류하에서 전처리온도에 따른 XRD 결과를 나타내었다. 수소로 전처리한 촉매는 환원온도에 상관없이 $2\theta = 43.4^\circ$ 와 50.5° 에서 강한 회절선을 보여주고 있다. 이 피크들은 금속 Cu의 특성피크로 알려져 있으며[11], CuO-CeO₂ 촉매가 수소로 전처리되면 환원되지 않은 촉매에 비해 이들 피크가 크게 증가하는 것으로 보아 금속형태의

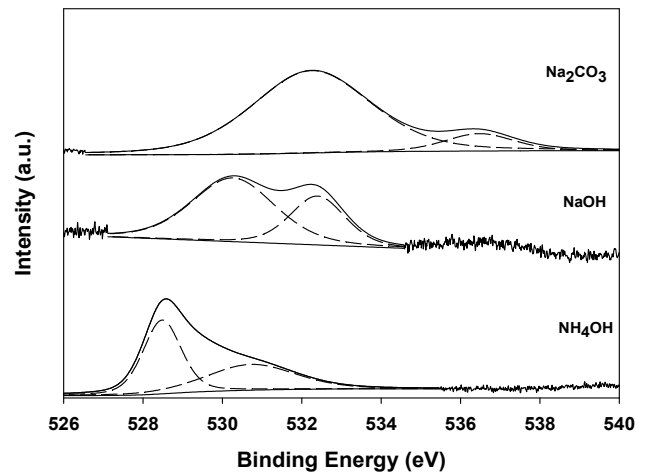


Figure 4. XP spectra of CuO-CeO₂ catalysts(Cu_{0.5}) prepared using different precipitants.

구리가 생성되는 것을 확인할 수 있다.

침전제를 달리하여 제조한 CuO-CeO₂ 촉매의 비표면적을 측정된 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 나타나듯이 침전제의 종류에 따라 비표면적이 달라지는 것을 볼 수 있다. 침전제로 Na₂CO₃를 사용한 경우에 가장 낮은 3.3 m²/g의 비표면적을 보여주었으며, NH₄OH를 침전제로 사용한 경우에는 약 8배가 큰 25 m²/g의 비표면적을 보여주었다. 한편, CuO를 제조하는 전구체의 종류에 따라 비표면적도 영향을 받는 것을 볼 수 있다. 여러 종류의 전구체에서 CuSO₄를 출발물질로 하는 경우에 가장 낮은 비표면적을 보여주었고, Cu(CH₃CO₂)₂ · H₂O을 출발물질로 하여 제조한 CuO-CeO₂ 촉매가 가장 큰 비표면적을 나타내었다.

촉매 표면에 존재하는 산소의 종류를 알아보기 위해 XPS를 사용하여 Figure 4에 서로 다른 침전제를 사용하여 제조된 CuO-CeO₂ 촉매들의 O_{1s}에 대한 결과를 나타내었다.

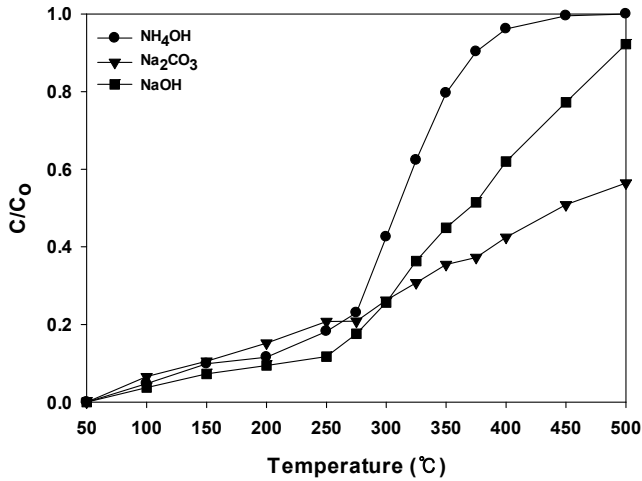


Figure 5. Benzene conversion versus reaction temperature over CuO-CeO₂ catalysts(Cu_{0.5}) prepared using different precipitants: benzene = 10,000 ppm, O₂ = 20%, GHSV = 30,000 hr⁻¹.

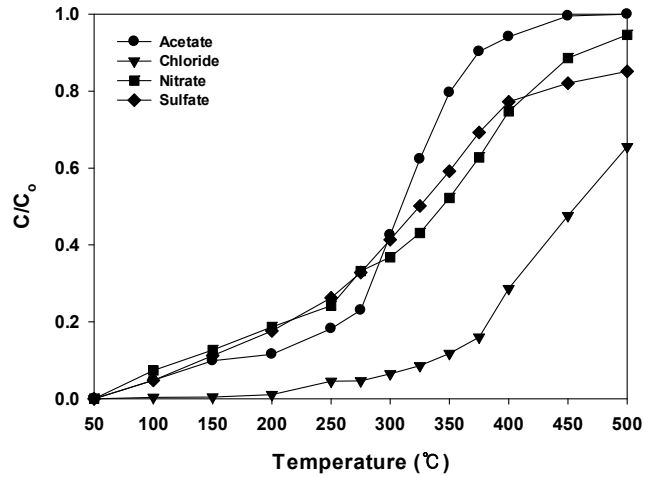


Figure 7. Benzene conversion versus reaction temperature over CuO-CeO₂ catalysts(Cu_{0.5}) prepared using different CuO precursors: benzene = 10,000 ppm, O₂ = 20%, GHSV = 30,000 hr⁻¹.

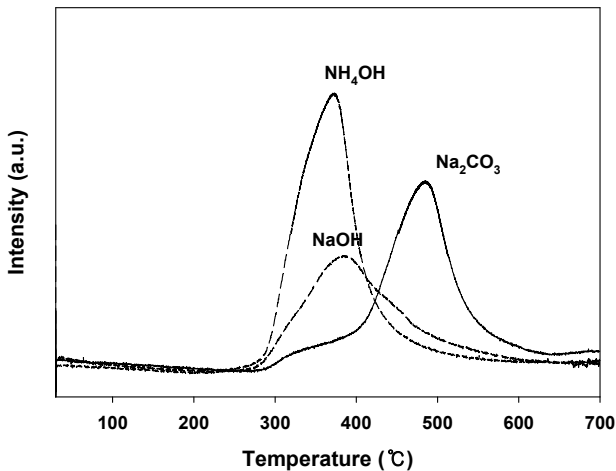


Figure 6. Temperature programmed reduction measured for CuO-CeO₂ catalysts(Cu_{0.5}) prepared using different precipitants.

O_{1s}의 스펙트라는 두 가지의 피크를 나타내고 있는데, 결합에너지가 528.5~529.2 eV에서 나타나는 피크는 결정산소(O_{lat}, lattice oxygen)에 기인하는 것이고, 530.4~531 eV에서 나타나는 피크는 산소공극에 흡착된 산소(O_{ads}, adsorbed oxygen)에 기인하는 것으로 알려져 있다[12]. 그림에서 나타났듯이 침전제의 종류에 따라 O_{1s}의 스펙트라가 나타나는 위치와 피크의 크기가 달라지는 것을 볼 수 있다. NH₄OH를 침전제로 사용한 CuO-CeO₂ 촉매에서만 결정산소와 흡착산소가 나타나는 위치가 문헌의 보고와 일치하였으며, 침전제가 NaOH 및 Na₂CO₃를 사용한 경우에는 O_{1s}의 스펙트라가 높은 에너지 쪽으로 이동하였으며, 특히, Na₂CO₃를 침전제로 사용한 경우에는 흡착산소의 피크가 매우 작아지는 것을 볼 수 있다. 이 결과는 공침전법에 의해 CuO-CeO₂ 촉매의 제조할 때 사용하는 침전제의 종류에 따라 촉매 표면층에 존재하는 산소종의 분포에 영향을 미친다는 것을 의미한다. 또한, 두 가지의 산소종에서 높은 에너지에서 나타나는 흡착산소(O_{ads})가 산화반응에서 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있는데, 결정산소에 비해 흡착산소의 비율이 커질수록 산화반응의 활성이 증가하는 것으로 알려져 있다[12].

실제로 이와 같은 결과는 서로 다른 침전제를 사용하여 제조된 CuO-CeO₂ 촉매들의 벤젠연소 반응의 활성의 순서(Figure 5)와 잘 일치하고 있는 것을 볼 수 있다

3.2. 촉매의 반응성

Figure 5에 침전제를 달리하여 제조된 CuO-CeO₂ 촉매에서 반응온도에 따른 벤젠의 연소반응의 전환율을 나타내었다. 대부분의 연소반응에서 나타나는 반응온도에 따라 전형적인 S형 곡선을 보여주는 것으로 알려져 있다[13]. 또한, 전환율의 급격한 상승 역시 많은 산화반응에서 나타나고 있는데, 반응 후 배출가스와 함께 과잉으로 생성되는 열 때문으로 알려져 있다[13]. 하지만, 본 연구에서는 NH₄OH를 침전제로 사용하여 제조된 촉매에서만 S자형 곡선을 보여주고 있으며, 다른 침전제를 사용하여 제조한 촉매에서는 전환율이 크게 낮아 위의 현상을 나타내지 못하고 있다. 또한, 촉매를 사용하지 않은 벤젠연소에서는 2% 정도의 전환율만 보여주었고, 반응 후 얻어지는 물질은 이산화탄소가 전부였고 다른 탄소를 함유한 물질은 나타나지 않았다.

Figure 5에 나타났듯이 NH₄OH를 침전제로 사용하여 제조된 CuO-CeO₂ 촉매가 가장 높은 연소반응의 활성을 보여주었으며, 450 °C 부근에서 거의 모든 반응물이 연소되는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 Figure 4에서 나타났듯이 결정산소에 비해 흡착산소의 비율이 높은 순서와 잘 일치하고 있음을 볼 수 있다.

침전제를 달리하여 제조된 CuO-CeO₂ 촉매들의 산화 및 환원성질(redox property)을 알아보기 위해 수소를 사용한 승온환원 실험을 수행하여 그 결과를 Figure 6에 나타내었다.

NH₄OH 및 NaOH를 침전제로 하여 제조된 촉매의 경우에는 370 °C 부근에서 환원피크가 나타나는 반면에 Na₂CO₃를 침전제로 사용하여 제조된 촉매의 경우에는 훨씬 높은 500 °C 부근에서 환원피크가 나타났다. Gallardo-Amores 등[14]에 의하면 CuO가 알루미늄에 담지된 촉매들의 수소 승온환원 실험에서 두 개의 환원피크가 나타나고 낮은 온도에서 나타나는 피크는 알루미늄에 잘 분산된 CuO의 환원에 기인하는 것이고 높은 온도에서 나타나는 피크는 CuO 덩어리에 기인하는 것으로 보고하고 있다. 그러나 본 연구에서는 낮은 온도에서 한 개의 환원피크만 나타났으며, 이것은 본 연구에서 제조된 촉매들은 CeO₂의 표면에 비교적 잘 분산된 CuO만이 존재한다는 것을 의미한다. 또한 환원

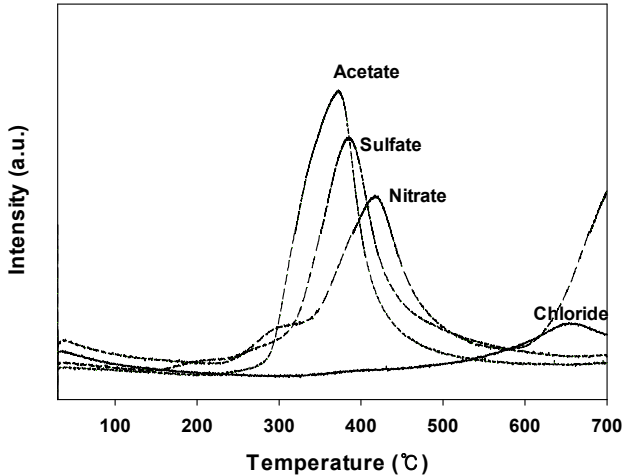


Figure 8. Temperature programmed reduction measured for CuO-CeO₂ catalysts(Cu_{0.5}) prepared using different CuO precursors.

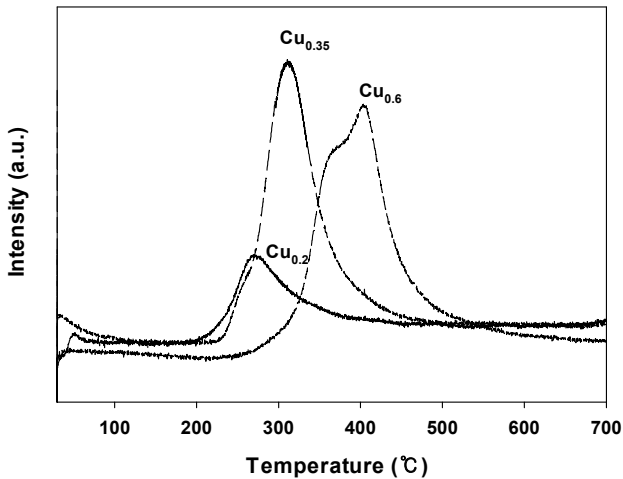


Figure 9. Temperature programmed reduction measured for CuO-CeO₂ catalysts(Cu_{0.5}) prepared by different Cu/(Cu+Ce) molar ratio.

피크가 나타나는 온도가 낮아질수록 그리고 피크의 크기가 커질수록 촉매의 산화환원(redox) 성질이 좋아져 촉매 활성이 증가하는 것으로 이전의 연구에서 나타났다[11,13]. 따라서 NH₄OH를 침전제로 하여 제조된 CuO-CeO₂ 촉매가 가장 우수한 산화환원 성질을 가지므로 높은 활성을 나타내는 것으로 생각된다.

Figure 7에 CuO를 생성시키는 전구체인 금속염의 종류를 달리하여 제조한 CuO-CeO₂ 촉매에서 반응온도에 따른 벤젠의 연소반응의 전환율을 나타내었다. 그림에서 나타나듯이 구리염화물을 전구체로 사용한 경우를 제외하고 S자형의 곡선을 보여주고 있으며, 초산염 > 황산염 > 질산염 > 염화물의 순서로 벤젠 연소반응 활성을 나타내고 있다. 이와 같은 결과는 구리산화물을 생성시키는 전구체인 금속염의 성질이 CuO-CeO₂ 촉매의 산화 활성에 영향을 준다는 것을 의미하고 있다.

Figure 8에서 이들 CuO-CeO₂ 촉매들의 산화 및 환원성질(redox property)을 나타낸 수소 승온환원 실험 결과를 나타내었다.

그림에서 나타나듯이 초산염을 전구체로 사용한 CuO-CeO₂ 촉매에서는 370 °C 부근에서 환원피크가 나타났고, 황산염의 경우에는 400 °C 부근 그리고 질산염의 경우에는 460 °C에서 환원피크가 나타나는 온도

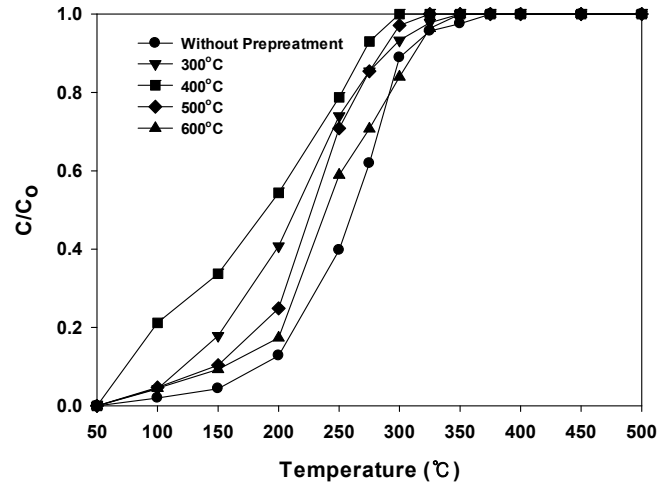


Figure 10. Benzene conversion versus reaction temperature over CuO-CeO₂ catalysts(Cu_{0.35}) reduced by hydrogen at different temperature : benzene = 10,000 ppm, O₂ = 20%, GHSV = 30,000 hr⁻¹.

가 점점 증가하였으며 염화물의 경우에는 매우 높은 온도에서 약한 환원피크가 나타났다. 따라서 전구체인 금속염의 종류를 달리하여 제조한 CuO-CeO₂ 촉매에서 초산염 > 황산염 > 질산염 > 염화물의 순서로 산화환원 성질이 우수한 것을 알 수 있다. 또한, 이 결과는 Figure 7에서 보여준 벤젠연소 반응의 활성의 순서와 잘 일치하고 있다.

순수한 CeO₂ 촉매는 매우 낮은 반응활성을 보여주었는데, 이것은 벤젠의 연소반응에서 CeO₂에 첨가된 Cu가 반응의 활성점으로 작용한다는 것을 의미한다. 또한, Table 1에서 나타나듯이 Cu/(Cu+Ce)의 몰비가 0.35인 경우에 가장 높은 반응활성을 보여주었다.

Figure 9에 Cu/(Cu+Ce)의 몰비를 달리하여 제조한 CuO-CeO₂ 촉매의 수소 승온환원실험의 결과를 나타내었다.

Cu_{0.2} 촉매에서는 290 °C 부근의 낮은 온도에서 약한 환원피크가 나타났으며, Cu_{0.6} 촉매에서는 400 및 450°C 부근의 온도에서 두 개의 피크가 나타났다. 구리의 양이 증가할수록 환원피크가 나타나는 온도가 증가하며, Cu/(Cu+Ce)의 몰비가 0.6인 경우에는 CuO 덩어리가 나타나는 것을 볼 수 있다. 이것은 표면에 잘 분산된 CuO에 비해 산화반응에 기여하는 성질이 매우 낮으므로 벤젠의 연소반응의 활성이 낮아지는 것으로 생각된다. 한편, Cu_{0.2} 촉매는 Cu_{0.35} 촉매에 비해 낮은 환원 온도를 보여주나, 피크의 크기가 매우 약한 것으로 보아 Cu_{0.35} 촉매만큼 높은 산화환원 성질을 가지지 못하는 것으로 생각된다.

Figure 10에 여러 온도에서 환원처리된 CuO-CeO₂ 촉매들의 벤젠 연소반응의 활성을 나타내었다. 금속산화물 촉매의 환원은 H₂를 300°C에서 600 °C까지 1 h 동안 처리를 함으로써 행해졌다. 전체적으로 수소로 전처리된 촉매의 경우에는 그렇지 않은 촉매에 비해 벤젠 연소반응의 활성이 증가하였으며, 400 °C에서 수소로 전처리된 촉매는 전처리되지 않은 촉매에 비해 벤젠이 완전 연소되는 온도가 370 °C에서 290 °C로 80°C 정도 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이 결과는 CuO-CeO₂ 촉매의 환원조건이 구리 산화물 촉매의 반응 활성에 중요한 영향을 가짐을 보여준다. 앞의 Figure 3에 나타나듯이 수소로 전처리한 촉매에서는 환원온도에 상관없이 2θ = 43.4°와 50.5°에서 금속구리의 특성피크인 강한 회절선을 보여주고 있다. 이 결과는 벤젠의 연소반응에서 구리산화물 형태보다는 환원된 금속구리가 산화반응의 활성점으로 작용한다는 것을 의미하고 있으며, 다른 연구에서도 같은 결과를 보여주고 있다[11].

4. 결 론

침전제와 구리산화물을 생성시키는 전구체인 금속염의 종류를 달리 하여 공침전법으로 제조된 CuO-CeO₂ 혼합산화물 촉매에서 벤젠의 촉매연소 반응에 대해 연구하였다. 합성된 촉매들은 XRD, BET, XPS 및 TPR에 의해 물리적 특성을 조사하였다. 침전제의 종류에 상관없이 CuO 피크가 2θ = 35.5°와 38.5°에서 뚜렷하게 나타났다. 혼합산화물에서 구리의 비율이 높은 경우에만 CuO 피크가 나타났고, 수소로 환원시키면 금속 구리의 특성 피크가 잘 나타났다. 또한, 수소로 전처리하면 활성이 큰 금속 구리에 의해 벤젠 연소반응의 활성이 증가하였고, 400 °C에서 수소로 전처리한 촉매가 가장 높은 활성을 보여주었다. NH₄OH를 침전제로 사용하여 제조한 Cu/(Cu+Ce)의 몰비율이 0.35인 촉매가 가장 우수한 산화환원 특성을 보여주었으며 벤젠의 연소반응에서 높은 활성을 나타내었다. 전구체로서 사용한 금속염의 종류에 따라 연소 반응의 활성이 달라졌고, 초산염을 사용하여 제조한 CuO-CeO₂ 혼합산화물 촉매가 가장 높은 활성을 보여주었다.

감 사

본 연구는 부경대학교 자율창의학술연구비(2014년도)로 수행된 연구결과입니다.

References

1. J. J. Spivey, Complete Catalytic Oxidation of Volatile Organics, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 2165-2180 (1987).
2. J. B. Wang, D. H. Tsai, and T. J. Huang, Synergistic Catalysis of Carbon Monoxide Oxidation over Copper Oxide Supported on Samaria-Doped Ceria, *J. Catal.*, **208**, 370-380 (2002).
3. W. Liu and M. Flytzani-Stephanopoulos, Total Oxidation of Carbon Monoxide and Methane over Transition Metal Fluorite Oxide Composite Catalysts : I. Catalyst Composition and Activity, *J. Catal.*, **153**, 304-316 (1995).
4. P. Knauth, G. Schwitzgebel, A. Schöpe, and S. Villain, Emf Measurements on Nanocrystalline Copper-Doped Ceria, *J. Solid*

- State Chem.*, **140**, 295-299 (1998).
5. M. Kang, M. W. Song, and C. H. Lee, Catalytic Carbon Monoxide Oxidation over CoOx/CeO₂ Composite Catalysts, *Appl. Catal. A. : Gen.*, **251**, 143-156 (2003).
6. G. A. Martin and J. A. Dalmon, Benzene Hydrogenation over Nickel Catalysts at Low and High Temperatures : Structure-sensitivity and Copper Alloying Effects, *J. Catal.*, **75**, 233-242 (1982).
7. J. S. Yang, W. Y. Jung, G. D. Lee, S. S. Park, E. D. Jeong, H. G. Kim, and S. S. Hong, Catalytic Combustion of Benzene over Metal Oxides Supported on SBA-15, *J. Ind. & Eng. Chem.*, **14**, 779-784 (2008).
8. W. Y. Jung, Y. I. Song, and S. S. Hong, Complete Combustion of Benzene over CuO/CeO₂ Catalysts Prepared by Various Methods, *Kor. Soc. Clen. Tech.*, **19**, 128-133 (2013).
9. A. Gervasini and S. Bennici, Dispersion and Surface States of Copper Catalysts by Temperature-programmed-reduction of Oxidized Surfaces (s-TPR), *Appl. Catal. A.*, **281**, 199-205 (2005).
10. B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Adison-Wesley, Reading, MA (1978).
11. J. S. Yang, W. Y. Jung, G. D. Lee, S. S. Park, and S. S. Hong, Effect of Pretreatment Conditions on the Catalytic Activity of Benzene Combustion over SBA-15-Supported Copper Oxides, *Topics in Catal.*, **53**, 543-549 (2010).
12. N. A. Merino, B. P. Barbero, P. Eloy, and L. E. Cadus, La_{1-x}Ca_xCoO₃ Perovskite-type Oxides: Identification of the Surface Oxygen Species by XPS, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 1489-1493 (2006).
13. G. H. Lee, M. S. Lee, G. D. Lee, Y. H. Kim, and S. S. Hong, Catalytic Combustion of Benzene over Copper Oxide Supported on TiO₂ Prepared by Sol-Gel Method, *J. Ind. Eng. Chem.*, **8**, 572-577 (2002).
14. J. M. Gallardo-Amores, T. Armadori, R. Ramis, E. Finocchio, and G. Busca, A Study of Anatase-supported Mn Oxide as Catalysts for 2-Propanol Oxidation, *Appl. Catal. B.*, **22**, 249-259 (1999).