

Study on the production of porous CuO/MnO₂ using the mix proportioning method and their properties

W. G. Kim¹, D. S. Woo¹, N. J. Cho², Y. O. Kim³ and H. S. Lee¹ ★

¹Korea Interfacial Science and Engineering Institute (KISEI), 400-18 Nambu-daero
Dongnam-gu Cheonan Chungnam 330-270 Korea

²School of Energy, Materials & Chemical Engineering, Korea Univ. of Tech. & Edu.,
Chonan, Chungnam 330-708 Korea

³Hyundai Engineering & Construction, Hyundai building, 75 Yulgokro, Jongno-gu, Seoul 110-793 Korea
(Received April 13, 2015; Revised May 30, 2015; Accepted May 30, 2015)

반응몰비에 따른 다공성 CuO/MnO₂의 제조 및 특성 연구

김완규¹ · 우달식¹ · 조남준² · 김영오³ · 이학수¹ ★

¹(재)한국계면공학연구소, ²한국기술교육대학교 에너지신소재화학공학부, ³현대건설
(2015. 4. 13. 접수, 2015. 5. 30. 수정, 2015. 5. 30. 승인)

Abstract: In this study, the porous CuO/MnO₂ catalyst was prepared through the co-precipitation process from an aqueous solution of potassium permanganate (KMnO₄), manganese(II) acetate (Mn(CH₃COO)₂·4H₂O) and copper(II) acetate (Cu(CH₃COO)₂·H₂O). The phase change in MnO₂ was analyzed according to the reaction molar ratio of KMnO₄ to Mn(CH₃COO)₂. The reaction mole ratio of KMnO₄ to Mn(CH₃COO)₂·4H₂O was varied at 0.3:1, 0.6:1, and 1:1. The aqueous solution of Cu(CH₃COO)₂ was injected into a mixed solution of KMnO₄ and Mn(CH₃COO)₂ to 10~75 wt% relative to MnO₂. The Cu ion co-precipitates as CuO with MnO₂ in a highly dispersed state on MnO₂. The physicochemical property of the prepared CuO/MnO₂ was analyzed by using the TGA, DSC, XRD, SEM, and BET. The different phase types of MnO₂ were prepared according to the reaction mole ratio of KMnO₄ to Mn(CH₃COO)₂·4H₂O. The results confirmed that the porous CuO/MnO₂ catalyst with γ -phase MnO₂ was produced in the reaction mole ratio of KMnO₄ to Mn(CH₃COO)₂ as 0.6:1 at room temperature.

요 약: 본 연구는 상온에서 과망간산칼륨 (KMnO₄)과 망간아세테이트 (Mn(CH₃COO)₂·4H₂O) 수용액을 반응시켜 초산구리 (Cu(CH₃COO)₂·H₂O) 수용액을 공침한 다공성 CuO/MnO₂ 촉매에 대한 물리화학적 특성에 대해 분석하였다. 합성방법은 KMnO₄과 Mn(CH₃COO)₂·4H₂O의 반응 몰비율을 0.3:1, 0.6:1, 1:1로 반응시켜 초산구리 수용액을 망간아세테이트 투입량 대비 10~75 wt%로 공침시켜 구리이온을 담지시켰다. 제조된 촉매는 TGA/DTA, XRD, SEM 및 BET를 통해 촉매에 대한 물리화학적 특성을 분석하였고, 그 결과 반응 몰비율 변화에 따라 γ -MnO₂, α -MnO₂로 상변이가 이루어 졌으며, 반응 몰비율이 0.6:1 일 때 비표면적이 253 m²/g을 갖는 다공성 CuO/ γ -MnO₂ 촉매가 제조되었다.

Key words: catalyst, leaching, stench, adsorbent

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)41-522-5025 Fax : +82-(0)41-558-9612

E-mail : haktop10@naver.com

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.

1. 서 론

고도산업 사회는 인류문명에 많은 발전과 혜택을 안겨다 주었다. 하지만, 기술사회의 편익을 위한 급격한 공업화는 기후이상 및 환경오염을 가속화 시키면서 자연과 인류에 큰 위협이 되고 있다.¹ 특히, 대기 오염은 광범위한 영역에서 인체에 직접적으로 영향을 주기 때문에 최근 국제적으로 해결방안에 대한 논의가 이슈화 되고 있으며, 유류 및 유기용제의 과다 사용과 자동차 배기가스의 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds; VOCs)에 대한 처리는 세계적으로 해결해야 할 과제로 인식되고 있다.² 더불어 최근 소음공해 다음으로 많은 민원이 발생되고 있는 악취 민원은 국민들의 문화생활과 사회 참여의식 수준이 높아지면서 민원 해결 욕구 및 요구가 증가하고 있는 상황으로 효율적인 처리기술 개발이 시급한 실정이다.³⁻⁶

현재 악취를 처리하는 기술에는 촉매산화법, 흡착법, 약액세정법, 연소법, 생물학적 처리법 등 다양한 기술들이 적용되고 있으나, 경제성 대비 효율성 높은 처리기술이 없어 대부분 흡착법과 약액세정법을 사용하고 있다. 선진외국에서는 Fig. 1과 같이 대부분 촉매산화법을 적용하고 있으며, 처리온도는 250~300 °C로 비교적 낮은 온도에서 악취를 처리하고 있다. 촉매산화법은 직접연소법과 비교할 때 경제적이며 2차 오염물질의 발생이 없고, 설비확장과 응용성이 넓은 장점이 있어 이상적인 처리법으로 알려져 있으나, 국내에서는 장치산업 위주의 사업체제에 악취 처리제로 사용되는 촉매나 흡착제는 전량 수입에 의존하고 있는 실정이다.^{7,8,9} 현재 VOCs 및 악취처리에 사용되고 있는 촉매는 CuO/TiO₂,¹⁰ Carbonate,¹¹ 귀금속 촉매¹² 가 대표적이거나, 저온에서 선택적 산화 반응에 의해 생성되는 망간산화물에 대한 우수한 연구결과가 발표되고 있어 저가인 망간계열 촉매의 사용이 부분적으로 증가되고 있는 상황이다.¹³⁻¹⁶

본 연구에서는 금속의 분산성과 물리적, 기계적 특성이 우수한 γ -MnO₂에 전이금속인 구리(Cu)이온을 공침시켜 다공성의 CuO/MnO₂ 촉매를 제조하였으며, 반응물의 다양한 몰비율로 제조된 촉매들의 물리



Fig. 1. Decomposition mechanism of the malodor through the catalyst.

화학적 특성을 고찰하기 위하여 TGA, DTA, BET, SEM 및 XRD 분석을 하였다.

2. 실험

2.1. 합성 반응장치 구성

합성반응장치의 구성은 Fig. 2와 같이 2 L의 4구 플라스크와 항온유지를 위한 heating mantle, 과망간산칼륨(KMnO₄)과 초산구리(Cu(CH₃COO)₂ · H₂O) 수용액을 정량적으로 투입하기 위한 dropping funnel로 구성하였으며, 반응물의 균일한 혼합을 위해 교반기 장치로 구성하였다.

2.2. 촉매 제조

본 연구에 사용된 주원료 물질은 과망간산칼륨(KMnO₄, 99.3%, SAMCHUN)과 망간아세테이트(Mn(CH₃COO)₂ · 4H₂O, 97.0%, JUNSEI) 수용액을 사용하였으며, 구리이온의 전구체 물질로는 아세트산계열인 초산구리(Cu(CH₃COO)₂ · H₂O, 98.0%, JUNSEI)를 공침시켜 제조하였다.

합성방법은 Fig. 3와 같이 상온조건(23 °C)에서 0.5N 농도의 Mn(CH₃COO)₂ · 4H₂O 수용액에 0.5N 농도의 KMnO₄을 5 mL/min으로 투입하여 30~50 rpm의 속도로 교반하면서 0.3:1, 0.6:1, 1:1의 몰비율로 반응시키면 중화반응으로 비정질의 MnO₂ 침전물이 생성된다. 반응에 의한 비정질 형태의 MnO₂이 결정성장에 따른 상변이가 이루어지기 전 1N 농도의 Cu(CH₃COO)₂ · H₂O 수용액을 MnO₂ 대비 10~75 wt%까지 5 mL/min으로 드로핑 하여 Cu 이온을 MnO₂에 공침시켜 고분산 담지 시켰고, 상온에서 6 시간 숙성 하였다. 제조된 MnO₂ 침전물은 증류수를 이용하여 수세 과정을 거쳐

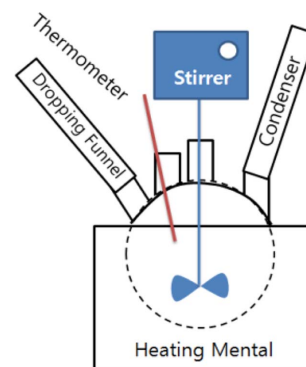
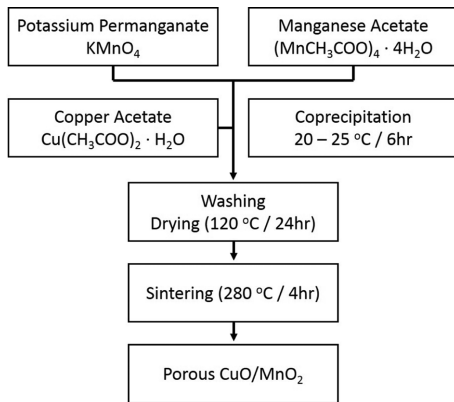
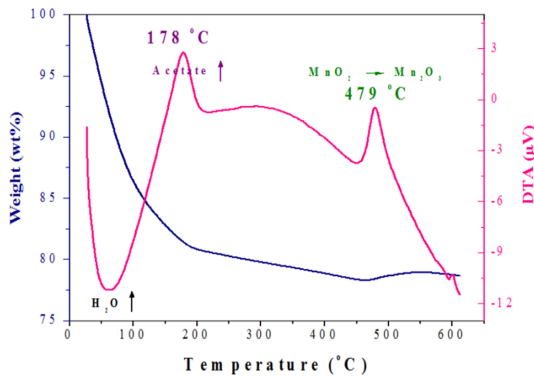


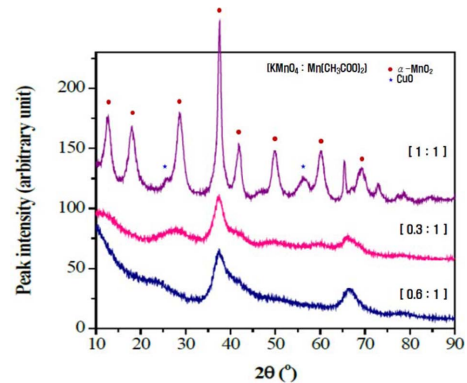
Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus for the production of CuO/MnO₂ catalyst.

Fig. 3. Manufacturing process of CuO/MnO₂ catalyst.Fig. 4. TGA/DTA analysis of the synthesized MnO₂.

120 °C에서 24 시간 건조하였고, 미량으로 잔류하고 있는 불순물을 제거하기 위해 건조한 분말을 280 °C로 4 시간 소성하여 최종 CuO/MnO₂ 촉매 분말을 제조하였다. 소성 온도는 Fig. 4의 TGA/DTA 분석 결과에서와 같이 178 °C의 아세테이트 열분해 발열피크와 479 °C의 MnO₂이 Mn₂O₃로 상변이 되는 발열피크의 중간 온도로 280 °C로 결정하였다.

2.3. 촉매 특성 분석

합성반응 몰비율 변화에 따른 MnO₂의 결정상을 살펴보기 위해 XRD (D/MAX-2500V, Rigaku, Japan) 분석을 진행하였고, 입자 형태를 관찰하기 위해 SEM (JSM-840A, JEOL, Japan) 분석을 실시하였다. 또한, 입자의 비표면적은 BET (ASAP2420, Micromeritics Instrument, USA)로 측정하였으며, 담지된 CuO의 함량 분석을 위해 500 °C에서 2 시간 소성하여 CuO에 대한 XRD 분석을 실시하였다.

Fig. 5. XRD patterns of CuO/MnO₂ by the change of molar ratio.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성반응 몰비율 변화에 따른 MnO₂의 XRD 분석 결과

KMnO₄과 Mn(CH₃COO)₂ · 4H₂O의 반응비율에 따라 합성된 CuO/MnO₂ 촉매의 결정상은 Fig. 5와 같이 γ-MnO₂와 α-MnO₂가 합성되었다.

반응 몰비율이 0.3:1에서 합성된 MnO₂은 다소 비정질 형태의 피크를 나타내고 있으나, α-MnO₂의 주피크에 해당하는 28°에서 약한 intensity를 나타내어 γ-MnO₂, α-MnO₂상이 혼재되어 있는 것으로 분석되었다. CuO의 피크가 검출되지 않아 Cu 성분이 담지되지 않은 것으로 오인 될 수 있으나, 상변이가 이루어지기 전 Cu(CH₃COO)₂ · H₂O 용액을 투입하여 Cu 이온을 MnO₂에 공침시켜 고분산 담지 시켰고, XRD 분석 특성상 최소검출 입자크기가 3 nm인 점을 고려할 때, CuO 성분은 MnO₂ 입자 표면에 이온형태로 고분산 담지되어 있는 것으로 판단된다. 반응 몰비율이 0.6:1에서 합성된 MnO₂은 비정질 형태의 γ-MnO₂로 합성되어 본 연구에서 목표로 하는 형태의 상이 형성된 것으로 확인되었다. 반응 몰비율이 1:1에서 합성된 MnO₂은 α-MnO₂로 합성되었고, CuO 성분 피크 역시 26°, 56°에서 검출되어 MnO₂ 입자 표면에서 탈착되어 결정상으로 존재하는 것으로 확인되었다.

3.2. 합성반응 몰비율 변화에 따른 MnO₂의 SEM 분석 결과

합성반응 몰비 변화에 따른 CuO/MnO₂ 촉매의 SEM 분석 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 0.3:1의 반응 몰비(Fig. 6(a))에서는 구형태의 MnO₂이 합성된 것이

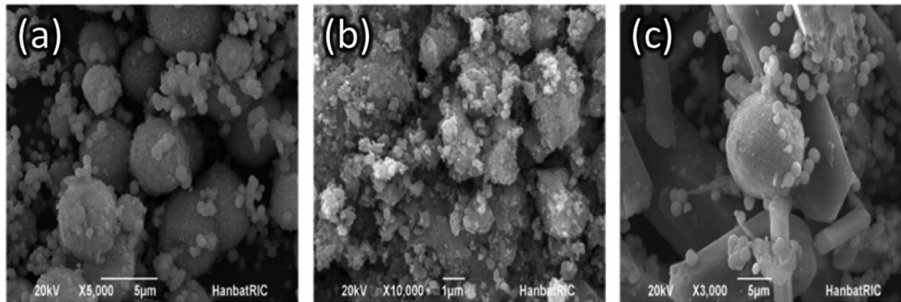


Fig. 6. SEM images of CuO/MnO₂ by the change of molar ratio; (a) 0.3:1, (b) 0.6:1, and (c) 1:1.

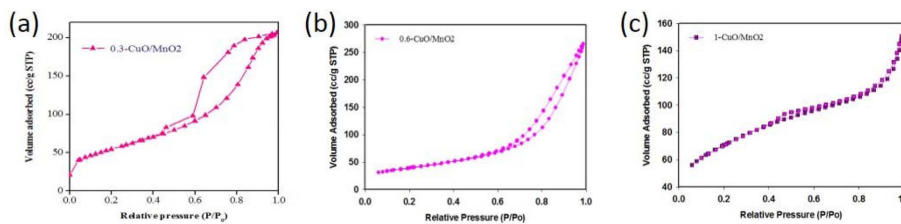


Fig. 7. BET results of CuO/MnO₂ by the change of molar ratio; (a) 0.3:1, (b) 0.6:1, and (c) 1:1.

확인되었다. 이는 최종적으로 α -MnO₂의 형태로 결정화되기 중간과정으로 나타난 것으로 판단된다. 0.6:1의 반응 몰비(Fig. 6(b))에서는 과쇄형태의 비정질 입자로 형성된 MnO₂이 합성된 것으로 확인되었으며, 이는 Fig. 5의 XRD pattern 분석을 보완해 줄 수 있는 분석 결과로, 본 연구에서 유도하고자 하는 γ -MnO₂ 합성 반응 몰비 임이 확인되었다. 1:1의 반응 몰비(Fig. 6(c))에서는 다각형 형태의 입자와 구 형태의 입자가 혼재되어 있는 것으로 확인되었으며, Fig. 5의 XRD pattern에서와 같이 CuO가 탈착되어 MnO₂의 2가지 상으로 존재하고 있음이 확인되었다.

3.3. 합성반응 몰비율 변화에 따른 MnO₂의 BET 분석 결과

흡착과 촉매반응에 있어 성능을 향상시키기 위한 물리적 특성 항목 중 하나는 우수한 입자 표면의 기공 특성을 확보하는 것이므로, 본 연구에서 합성 반응

몰비율 임자에 대한 BET 분석의 비교 결과를 Table 1에 나타내었다. BET 결과 0.6:1의 몰비율로 합성하여 γ 상을 갖는 MnO₂이 253 m²/g으로 0.3:1의 몰비율로 합성된 MnO₂의 결과인 190 m²/g와 1:1의 몰비율로 합성된 MnO₂의 결과인 140 m²/g보다 높은 비표면적을 보였다.

따라서 상기 비교 분석 결과로 KMnO₄과 Mn(CH₃COO)₂ · 4H₂O의 합성에 있어 최적 합성 반응 몰비는 0.6:1인 것으로 확인되었다.

3.4. 초산구리 투입량에 따른 흡착산화제의 XRD 분석결과

Cu(CH₃COO)₂ · H₂O의 투입량을 5 wt%씩 증가시켜 500 °C로 소성한 시료의 XRD 분석 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Cu(CH₃COO)₂ · H₂O를 25 wt% 투입한 결과, 구리 성분의 주 피크인 36°와 58°, 64°에서 피크가 검출되어 구리 성분이 담지되어 있는 것을 확인할 수 있다. Cu(CH₃COO)₂ · H₂O를 25 wt% 이상 투입하였을 시에 구리 성분의 피크가 더 강하게 검출되는 것으로 보아 Cu(CH₃COO)₂ · H₂O의 투입량이 늘어날수록 구리 성분의 담지가 활발히 일어남을 알 수 있다. Cu(CH₃COO)₂ · H₂O를 25 wt% 투입하였을 시 구리 성분이 검출된 결과로 공침법을 이용한 구리성분의 담지율은 10 wt%이상 담지 할 수 있음을 간접적으로

Table 1. The specific surface area result of measurement by synthetic reaction molar ratio

KMnO ₄ : Mn(CH ₃ COO) ₂	0.3 : 1	0.6 : 1	1 : 1
Surface area (m ² /g)	190	253	140
Pore Volume (cm ³ /g)	0.32	0.23	0.41
Pore Diameter (Å)	6.7	36.9	118

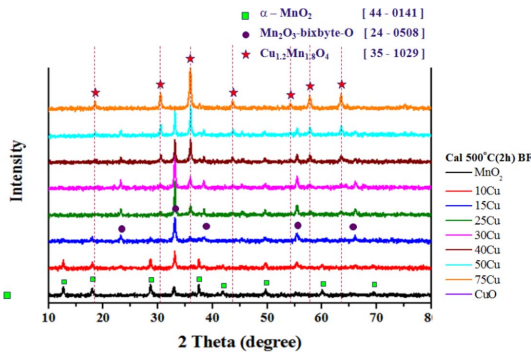


Fig. 8. XRD pattern according to the copper loading change of the adhesion oxidizer.

확인하였다.

4. 결 론

MnO₂은 γ , β , α 상의 3 가지 상이 존재하며, 본 연구에서는 γ 상을 갖는 MnO₂으로 합성을 시도하였다. γ 상을 갖는 MnO₂은 비결정질의 스피넬 타입으로 매우 포러스한 구조로 이루어져 있으나, 합성과정 중 반응온도, 합성몰비에 따라 상변이가 급격하게 이루어지는 것을 관찰하였다.

반응온도 23 °C 기준 하에 KMnO₄:Mn(CH₃COO)₂의 몰비율이 0.3:1의 경우, 구형태의 입자상을 나타내었으며, α , γ 상이 혼재되어 있는 상태로 관찰되었고, 비표면적이 190 (m²/g)으로 측정되었다. 몰비율 0.6:1의 경우, 파쇄형태의 입자상을 나타내었으며, 비정질 형태의 γ -MnO₂상태임을 확인하였다. 비표면적은 253 (m²/g)으로 제일 높게 측정되어 촉매 효율이 뛰어난 것으로 판단된다. 몰비율 1:1의 경우 다각형과 구형태의 입자상이 혼재되어 있었고, α -MnO₂으로 존재하고 있었다. 비표면적은 140 (m²/g)으로 측정되었다. CuO/ γ -MnO₂산화물질의 최적 합성 공정은 23 °C에서 KMnO₄:Mn(CH₃COO)₂ = 0.6:1의 반응 몰비로 합성하는 것으로 밝혀졌다.

감사의 글

본 연구는 2014년 유기성폐자원 에너지화 사업단

연구 프로젝트 일환으로 수행되었으며 환경부의 연구 지원에 감사드립니다.

References

1. K. Waak and C. F. Warner, 'Air Pollution Its Origin and Control', Harper and Row, 1981.
2. C. D. Cooper and F. C. Alley, 'Air Pollution Control : A Design Approach', Waveland Press, 1994.
3. E. S. Cho and Y.-S. Park, *Odor Res. and Eng.*, **8**(2), 78-84 (2009).
4. J. H. Lee and S. H. Kang, *J. of Kor. Society of Water and Wastewater*, **21**(5), 621-629. (2007).
5. E. C. Jeon, J. H. Sa, S. T. Kim, J. H. Hong and K. H. Kim, *J. of Kor. Society Atmospheric Environ.*, **22**(3), 337-351. (2006).
6. B. J. Song, J.-E. Jeong, S.-Y. Jeong and J.-G. Won, *J. Kor. Society of Waste Management*, **21**(2), 107-116. (2004).
7. E. C. Moretti and N. Mukhopadhyay, *Chem. Eng. Prog.*, **July**, 20-26 (1993).
8. M. A. Palazzolo, 'Control of industrial VOC emissions by catalytic incineration', Research Triangle Park, NC, U. S. Environmental Protection Agency, 1985.
9. H. C. Han, 'Study on the Treatment Characteristics of VOCs by Catalytic Combustion' Ph. D. Dissertation, Myongji University, Korea, Yong-in, 1994.
10. G. Ramis, C. Yi, G. Busca, M. Turco, E. Kotur and R. J. Willy, *Adsorption, J. Cat.*, **157**(2), 523-535 (1995).
11. Z. Zhu, Z. Liu, S. Liu and H. Nia, *App. Cat. B: Environ.*, **30**(3-4), 267-276 (2001).
12. Y. Li and J. N. Armor, *App. Cat. B: Environ.*, **13**(2), 131-139 (1997).
13. J. Y. Lee, S. B. Kim and S. C. Hong, *Chemosphere*, **50**(8), 1115-1122 (2003).
14. S. S. Kim and S. C. Hong, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **18**, 255 (2007).
15. T. Yamashita and A. Vannice, *App. Cat. B: Environ.*, **13**(2), 141-155 (1997).
16. S. C. Hong, *Kor. Chem. Eng. Res.*, **43**(2), 278-285 (2005).