

일산화탄소 산화반응을 위한 Cu/CeO₂ 촉매의 반응특성

김수빈 · 김민수 · 김세원** · 홍성창*[†]

경기대학교 일반대학원 환경에너지공학과, *경기대학교 환경에너지공학과, **한국생산기술연구원, 고온에너지시스템 그룹
(2019년 8월 22일 접수, 2019년 9월 10일 심사, 2019년 9월 11일 채택)

Reaction Characteristics of Cu/CeO₂ Catalysts for CO Oxidation

Su Bin Kim, Min Su Kim, Se Won Kim**, and Sung Chang Hong*[†]

Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, 154-42, Gwanggyosan-ro, Yeongtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea

*Department of Environmental Energy Systems Engineering, Graduate School of Kyonggi University, 154-42, Gwanggyosan-ro, Yeongtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea

**Korea Institute of Industrial Technology, Thermochemical Energy System Group, 89, Yangdaegiro-gil, Ippang-myeon, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do 31056, Korea

(Received August 22, 2019; Revised September 10, 2019; Accepted September 11, 2019)

초 록

본 연구에서는 Cu/CeO₂ 촉매의 함량과 소성온도를 제어함으로써 촉매의 구조적 특성이 CO 산화반응에 미치는 영향과, 100~300 °C의 온도범위에서 촉매의 CO 전환율을 평가하였다. 촉매의 구조적 특성이 변화함에 따라 촉매의 화학적 특성에 미친 영향을 확인하기 위해 XRD, Raman, BET, H₂-TPR, XPS 분석을 수행하였다. 이때, Cu와 Ce의 치환 결합이 형성되는 것을 확인하였고, Cu를 5 wt.% 담지한 촉매를 400 °C로 소성하였을 때 Cu와 Ce의 결합을 많이 이루고 있는 것으로 판단하였다. Cu와 Ce의 결합은 Raman 분석 상에서 peak의 이동과, H₂-TPR에서 나타난 peak를 통해 확인하였다. 또한 산화상태 분석을 통하여 치환 결합을 쉽게 이룰 수 있다고 알려져 있는 Ce³⁺종과 반응에 더욱 쉽게 기인할 수 있는 표면 산소종(surface labile oxygen)이 많이 형성되어 있는 것을 확인하였다. 이때, 본 연구에서 사용한 촉매의 CO 전환율은 150 °C에서 100%에 가까운 수치를 나타내는 것을 확인하였다.

Abstract

In this study, the effects of the structural properties of the catalyst on CO oxidation reaction by controlling the Cu/CeO₂ catalyst amount and calcination temperature were studied, and also the CO conversion rate of the catalyst at the temperature range of 100~300 °C was evaluated. XRD, Raman, BET, H₂-TPR, and XPS analyses were performed to confirm the effect of changes in the structural properties on the chemical properties of the catalyst. The result confirmed that a substitution bond between Cu and Ce was formed and a lot of Cu and Ce bonds were formed when the catalyst carrying 5 wt.%. Of Cu was calcined at 400 °C. The Cu-Ce binding was confirmed by peak shifts in Raman analysis and also peaks appeared in H₂-TPR. In addition, the balance state analysis demonstrated that a lot of surface labile oxygen molecules are formed, which can be more easily contributed to the reaction with Ce³⁺ species known to form a substitution bond easily. It was found that CO conversion rate of the catalyst used in this study was close to 100% at 150 °C.

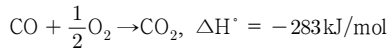
Keywords: CO oxidation, Cu/CeO₂, Low temperature, Non-noble, Catalyst

1. 서 론

일산화탄소(CO)는 무색, 무취, 무미의 가스로서 인체에 흡입되면

혈액을 통해 신체에 산소를 공급하는 헤모글로빈과 결합하여 카르복시헤모글로빈을 형성한다. 이는 산소 흡착을 방해하고 대사활동을 억제함으로써 가스 중독을 일으키기도 한다. 주요 중독 증상으로는 두통, 현기증, 구토, 맥박 증가 현상 등이 나타날 수 있으며, 장기간 노출될 경우 심하게는 혼수상태나 사망 등을 일으킬 수 있을 만큼 주의를 요하는 가스이다. 이렇게 인체에 매우 유해한 물질인 일산화탄소를 저온에서 제거하기 위한 산화 촉매 연구는 활발히 진행 중이며, 일산화탄소 산화반응의 식은 아래와 같다.

[†] Corresponding Author: Graduate School of Kyonggi University, Department of Environmental Energy Systems Engineering, 154-42, Gwanggyosan-ro, Yeongtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea
Tel: +82-31-249-9744 e-mail: schong@kyonggi.ac.kr



주로 Pt, Pd, Au 등을 기반으로 한 귀금속계 촉매[1-3], CuO/CeO₂ 촉매[4-9], 홉칼라이트(CuMn₂O₄)[10]와 같은 촉매가 주로 연구되고 있으며, 저온 일산화탄소 산화반응에서 우수한 활성을 보인다고 보고되고 있다. 귀금속계 촉매는 우수한 산화능력으로 인해 CO 산화에 주로 쓰이고 있지만, 귀금속의 희소성과 높은 가격 문제로 인하여 점차 Cu, Co, Fe, Ni 등과 같은 비 귀금속계 촉매에 대한 연구가 주목받고 있는 실정이다. 이 중 특히 Cu를 이용한 촉매가 높은 반응활성을 나타낸다고 보고되고 있다[7]. 또한 Ce(CeO₂)는 산소 저장 능력(oxygen storage capacity, OSC) 및 산소 이동성(oxygen mobility)이 뛰어난 물질 중 하나로써 많은 촉매 공정에서 상당히 주목 받고 있다. 주로 Ce의 산화상태에서 Ce³⁺종과 Ce⁴⁺종 사이의 전이가 쉽게 일어남으로써 우수한 산화·환원 특성을 가지는 물질로 알려져 있다[11].

따라서 CeO₂를 기반으로 한 Cu 촉매에 대한 연구가 많은 연구자들에 의해 보고되고 있다. Cu/CeO₂를 이용한 CO 산화는 최초로 M. Flytzani-Stephanopoulos[4]에 의해 연구되었으며, 저자는 Cu와 CeO₂의 격자도 치환되어 강한 상호작용을 이루고 있다고 보고하였다. S. Mock 등[7]은 CeO₂ 지지체에 다양한 전이 금속을 담지하여 촉매를 제조한 후 반응활성을 비교하였을 때, Cu 촉매가 가장 우수한 반응활성을 나타내었다고 언급하였다. Hossain 등[8]은 Cu/CeO₂ 촉매의 우수한 제거율의 원인이 Cu와 Ce의 치환 결합(solid solution band)이라고 보고하였으며, H₂-TPR (temperature programmed reduction)과 Raman 분석을 통하여 Cu와 Ce의 치환 결합을 확인하였다. 또한 Shuaishuai 등[9]은 Cu와 Ce의 치환 결합을 XRD와 Raman 분석을 통하여 확인하였고, 치환 결합이 형성될 때 격자산소(lattice oxygen)의 치환에 따라 산소 원자 결합(oxygen vacancy, 물질 구조 내 산소의 빈자리)이 형성되고 이에 따라 CO 산화반응이 유리하다고 보고하였다. 이와 같이 많은 연구자들에 의하여 Cu와 Ce의 치환 결합이 형성되었을 때 CO 산화 능력이 우수해짐을 확인하였다. 하지만 지금까지의 연구는 앞서 언급한 치환 결합의 형성과 CO 산화반응의 구체적인 원인 규명에 대한 연구가 미비한 실정이며 수분에 대한 부정적인 영향 때문에 주로 수분을 제외한 가스 조성에서 실험을 수행하거나, 수분에 대한 영향을 따로 고려하여 활성의 저하를 나타내었다.

따라서 본 연구에서는 습윤 함침법으로 제조한 Cu/CeO₂ 촉매의 조성비와 소성온도를 조절하여 Cu-O-Ce의 치환 결합을 형성시켰으며, 저온에서 일산화탄소 산화반응에 우수한 활성을 나타내는 것을 확인하였다. 이에 따라 위와 같이 제조된 촉매에 대한 XRD, Raman, BET, H₂-TPR, XPS 분석을 수행함으로써 반응활성이 촉매의 비표면적, 결정상 등 구조적인 특성과 상관관계를 이루는 것을 확인하였으며, 구조적 특성이 촉매의 화학적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 촉매 제조방법

본 연구에서는 Copper(Cu)계 촉매를 이용하였으며, 지지체로 CeO₂를 사용하여 촉매를 제조하였다. 활성금속인 Cu는 지지체에 대한 무게비로 담지하였으며, 이때의 무게비는 wt.%로 나타내었다. 촉매를 제조하는 방법은 대표적인 촉매 제조 방법인 습윤 함침법(wet impregnation method)을 이용하였으며, 촉매는 다음과 같은 방법으로 제조하였다.

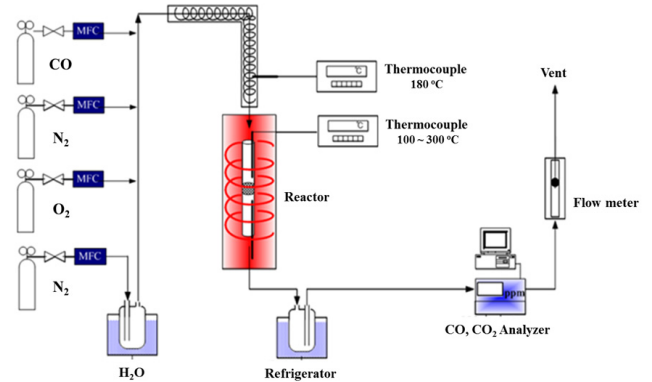


Figure 1. The schematic diagram of experimental equipments.

본 연구의 지지체로 사용된 CeO₂는 cerium(III) nitrate hexahydrate (Sigma Aldrich Co.)를 air 분위기에서 10 °C/min의 속도로 300 °C까지 승온시킨 뒤, 4 h 동안 소성하여 제조하였다. 다음으로, 지지체인 CeO₂에 대하여 활성금속 Cu의 무게비를 전구체를 제외한 순수 금속의 양만큼을 조성비에 따라 계산한 후, 증류수에 용해시킨다. 이때, 활성금속인 Cu의 전구체는 copper(III) nitrate trihydrate (Sigma Aldrich Co.)를 사용하였으며, 활성금속의 무게비는 1~10 wt.%로 하여 다양한 함량으로 제조하였다. 이후 용해시킨 수용액을 CeO₂ 지지체에 담지하고 1 h 동안 교반시킨다. 이와 같은 과정으로 혼합된 slurry를 회전진공증발기(Eyela Co. N-N series)를 이용하여 65 °C에서 65 mmHg의 압력을 가하여 수분을 증가시킨 후, 미세기공에 남아 있는 수분을 완전히 제거하기 위하여 dry oven을 이용하여 103 °C에서 24 h 동안 건조시켰다. 수분을 완전히 제거시킨 촉매는 air 분위기에서 10 °C/min의 속도로 300~600 °C 사이의 원하는 온도까지 승온시킨 뒤, 4 h 동안 소성하여 제조하였다. 이와 같은 방법으로 제조한 촉매는 활성금속인 Cu의 담지 함량(X = 1~10)과 촉매의 소성온도(Y = 300~600)에 따라 “Cu[X]/CeO₂-Y”와 같이 표기하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

본 연구에서는 CO 산화 반응실험을 수행하기 위하여 가스 주입 부분, 반응 부분, 분석 부분으로 나누어진 고정층 반응기를 구성하였으며, 그에 대한 모식도를 Figure 1에 나타내었다. 가스 주입 부분에서는 반응기 내부로 CO, O₂, N₂ gas를 주입하였으며, MFC (mass flow controller)를 이용하여 유량을 조절하였다. 반응에 참여하는 수분은 이중 jacket 형태로 제작한 bubbler에 N₂를 폭기시킴으로써 공급하였다. 이때 일정한 양의 수분을 공급하기 위하여 bubbler의 외부에 circulator를 이용하여 40 °C의 일정 온도의 물을 순환시켜 일정량의 수분을 주입하였다. 또한 주입된 수분이 응축되지 않고, 다른 gas와 균일하게 혼합될 수 있도록 가스 주입 부분의 온도는 180 °C로 일정하게 유지하였다. 반응 부분에서 실험장치의 반응기는 내경 8 mm, 높이 600 mm의 석영관을 사용하였으며, controller와 K-type의 thermocouple을 이용하여 반응기의 온도를 제어하였다. 반응 부분 후단에서는 cold trap을 통과하여 수분을 제거한 후, 비분산 적외선 가스분석기(ZKJ-2, Fuji Electronic Co.)를 이용하여 반응에 미 참여한 CO와 생성물인 CO₂의 농도를 측정하였다.

반응 조건은 N₂ 분위기 하에서 CO와 O₂를 혼합하여 CO 1,000 ppm과 O₂ 8 vol.%가 반응 부분으로 흐르게 하였다. 600 cc/min의 전체 유량에서 0.225 cc의 촉매를 사용하여, 공간속도(space velocity, S.V.)

160,000 h⁻¹ 조건에서 실험을 수행하였다. 주입되는 수분의 양은 전체 가스량의 6 vol.%로 하였다.

실험 방법은 제조된 Cu/CeO₂ 촉매를 40~50 mesh 크기로 체가름 (sieving)하여 석영관에 충전한다. 그 후, 촉매의 산화상태를 균일하게 하기 위하여 300 °C에서 30 min 동안 air 분위기에서 전처리를 진행하였다. 전처리 후, 일정 농도의 CO, O₂, N₂, H₂O를 반응기 내로 주입한 후 생성물의 농도가 정상상태(steady-state)에 도달하였을 때의 농도를 기록하였다. 이의 과정으로 반응기 내의 온도는 100~300 °C로 제어하여 해당 온도에 따른 CO 산화반응을 수행하였다. 각 촉매의 반응활성은 CO 전환율로 나타내었으며, 식 (1)과 같이 정의하였다.

$$\text{CO conversion} = \frac{\text{outlet CO}_2}{\text{inlet CO}} \times 100 \quad (1)$$

2.3. 촉매 특성 분석

2.3.1. XRD (X-ray diffraction)

촉매의 결정구조를 분석하기 위하여 PAN analytical Co.의 X'Pert PRO MRD를 사용하였으며, radiation source로는 Cu K α ($\lambda = 0.1506$ nm)를 사용하였다. X-ray generator는 30 kW이고, $2\theta = 10\sim 90^\circ$ 의 범위에서 6 °/min로 주사속도로 측정하였다.

2.3.2. Raman spectroscopy

촉매의 구조적인 특징을 분석하기 위하여 Horiba Jobin Yvon Co.의 Lab RAM HR UV/Vis/NIR model을 사용하였다. Laser power는 300 mW이고, scan은 100이고 resolution은 10 cm⁻¹로 하였다.

2.3.3. BET (Brunauer-Emmett-Teller)

촉매의 비표면적 측정을 위하여 Micromeritics Co.의 ASAP 2010C를 사용하였으며, BET (Brunauer-Emmett-Teller) 식을 이용하여 비표면적의 값을 구하였다. 이때, 각각의 시료는 110 °C에서 3~5 h 동안 진공상태로 가스를 제거한 후 분석하였다.

2.3.4. H₂-TPR (temperature programmed reduction)

촉매의 산화·환원(redox) 특성을 확인하기 위하여 Micromeritics사의 2920 Autochem을 사용하였으며, 농도측정을 위한 detector는 TCD (thermal conductivity detector)를 사용하였다. 100 μm 이하로 분쇄된 촉매 30 mg을 충전한 후, 5 vol.% O₂/He balance 50 cc/min을 흘리며 300 °C까지 10 °C/min으로 승온시킨 후 30 min 동안 유지하였다. 이후 60 °C까지 하온시킨 후 10 vol.% H₂/Ar balance 가스를 공급하면서 촉매표면의 흡·탈착을 안정화시켜 환원분위기로 만들었다. 이후 10 vol.% H₂/Ar balance 50 cc/min을 지속적으로 공급하며 10 °C/min의 속도로 800 °C까지 승온하여 TCD를 이용하여 소모된 H₂의 농도를 확인하였다.

2.3.5. XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)

촉매의 balance state를 분석하기 위하여 Thermo사의 Alpha-K를 사용하였으며, excitation source로서 Al K α monochromatic (1,486.6 eV)를 사용하였다. 촉매를 약 100 °C의 온도에서 24 h 건조하여 포함되어 있는 수분을 완전히 제거한 후 XPS 기기의 진공도를 10⁻⁶ Pa로 유지하기 위하여 표면 sputtering 및 etching을 하지 않고 분석하였다. 시료 내에 존재하는 원소는 wide scanning spectrum으로 분석하여 binding energy와 intensity를 확인하였다.

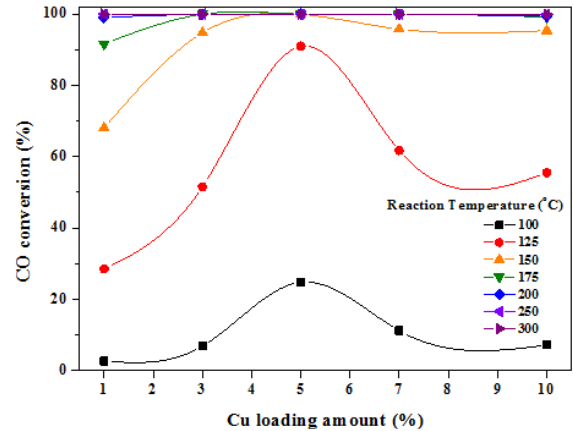


Figure 2. The effect of Cu loading amounts on CO conversion over the catalysts (Inlet gas: CO 1,000 ppm, O₂ 8 vol.%, H₂O 6 vol.%, N₂ balance, S.V.: 160,000 h⁻¹).

3. 결과 및 고찰

3.1. Cu/CeO₂ 촉매의 Cu 조성비에 따른 CO 산화반응 특성

본 연구에 앞서 선행 연구를 고찰하였을 때, L. Du 등[12]은 Cu/CeO₂ 촉매의 Cu 함량이 반응활성에 영향을 미친다고 보고하였으며, Cu 함량이 10 wt.%일 때 가장 우수한 효율을 나타냈다고 보고하였다. 또한 M. Lykaki 등[13]은 Cu와 Ce의 비율에 따라 반응활성이 상이하게 나타난다고 언급하였으며, Cu 함량이 8.5 wt.%일 때 가장 우수한 효율을 나타냈다고 보고하였다. 따라서 이처럼 촉매 제조방법에 따라 활성금속의 조성비는 촉매의 활성에 크게 영향을 미치는 것으로 판단된다. 이에 따라 본 연구에서는 가장 먼저 습윤 함침법으로 제조한 Cu[X]/CeO₂ (X = 1, 3, 5, 7, 10) 촉매의 Cu 조성 변화가 100~300 °C 온도 범위에서 CO 1,000 ppm에 대한 반응활성에 미치는 영향을 조사하였으며, 이를 Figure 2에 나타내었다.

이때, 200~300 °C의 반응온도에서 Cu의 다양한 함량별로 제조한 촉매 모두 거의 100%의 반응활성을 나타내며, 각 촉매의 반응활성의 차이는 나타나지 않는 것을 확인하였다. 하지만 반응온도 175 °C 이하로 내려갈수록 Cu의 함량에 따른 촉매별 활성 차이가 발생함을 확인할 수 있었다. 이때, Cu를 5 wt.% 담지할 때까지는 CO 반응활성이 증진되었으나 Cu 함량이 5 wt.%를 초과하면 반응활성이 저하되는 경향을 보였고, 따라서 Cu[5]/CeO₂ 촉매가 가장 우수한 활성을 나타냈다. 따라서 이와 같은 반응특성의 원인을 확인하기 위하여 구조적인 특성에 대한 XRD, Raman 분석을 수행하였다. 가장 먼저 촉매의 결정상을 확인하기 위한 XRD 분석을 수행하였으며, 그 결과를 Figure 3에 나타내었다.

XRD 분석 결과에서는 Cu 1~5 wt.%의 촉매는 CeO₂의 고유 peak인 28.4, 33.0, 47.4, 56.4, 59.1, 69.6, 76.7, 79.4, 88.9 °에서 관찰되었으며, 이외의 새로운 결정상의 형성이나 peak의 이동은 관찰할 수 없었다. 이를 통해 Cu와 CeO₂가 서로 혼합되어 Cu가 CeO₂ 지지체에 고분산되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 Figure 2와 같이 Cu가 5 wt.%보다 높은 함량으로 담지되어 반응활성이 감소되는 경향을 보였던 Cu[7]/CeO₂, Cu[10]/CeO₂는 35.6, 38.8 ° 부근에서 CuO에 대한 peak가 관찰되었다[5,14]. Song 등은 CuO 결정상은 Cu의 응집으로 인하여 발생하며, 촉매의 분산도 저하를 초래한다고 보고하였다[5]. 이와 같이 본 연구에서도 Cu의 함량을 5 wt.%보다 증가시킬 경우 과량의 Cu가

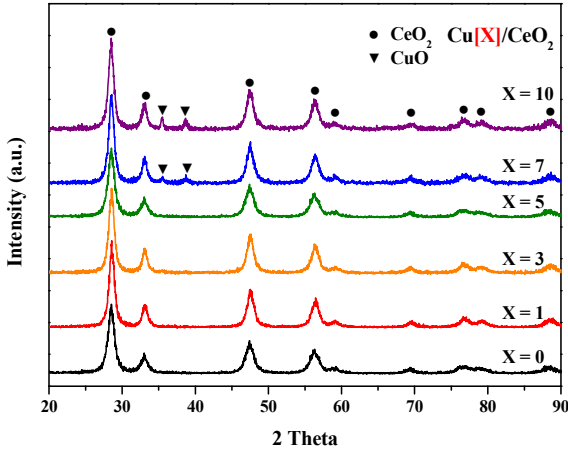


Figure 3. XRD of Cu/CeO₂ at various Cu loading amounts.

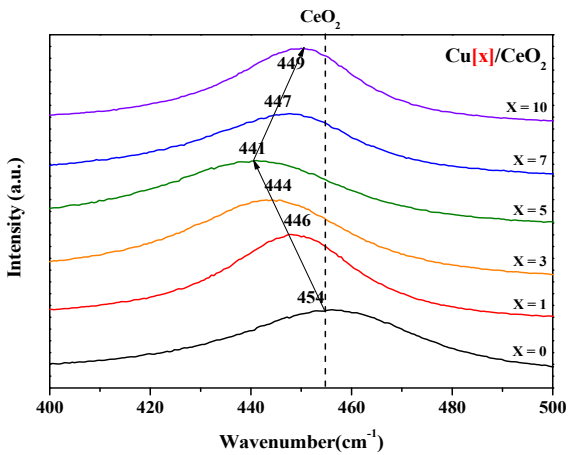


Figure 4. Raman spectroscopy of Cu/CeO₂ at various Cu loading amounts.

소성과정에서 서로 결합하고 응집되어 CuO의 결정상으로 성장하였으며, 이에 따라 반응활성이 저하된 것으로 판단된다. S. Hossain 등 [15]은 Cu와 Ce가 결합함에 따라 CeO₂의 격자산소와 Cu가 치환되며, 이에 따라 CeO₂의 형태가 변형된다고 보고하였다. 따라서 촉매의 구조를 확인하기 위한 Raman 분석을 수행하였으며, 이에 대한 결과를 Figure 4에 나타내었다.

CeO₂ 지지체에 대한 Raman 분석 결과에서 wavenumber 452 cm⁻¹에서 CeO₂의 고유 peak를 확인하였다. 또한 Cu 함량별로 제조한 촉매 중 가장 우수한 반응특성을 나타내었던 Cu[5]/CeO₂의 peak가 가장 낮은 파수(wavenumber)에 위치하고 있었으며, 촉매의 Cu 함량이 5 wt.% 이하일 때는 이에 가깝게 증가할수록 CeO₂ Raman peak가 낮은 파수로 이동하는 것을 확인하였다. Raman 분석에서 나타나는 낮은 파수의 peak 이동은 Cu와 CeO₂가 치환 결합을 형성함에 따라 CeO₂의 격자가 왜곡되고 결정크기의 감소에 기인한다[16,17]. 따라서 Cu와 Ce의 결합으로 인하여 CeO₂의 격자산소와 Cu가 치환됨으로 인하여 peak의 이동이 일어난 것으로 판단된다. 이와 반대로 Cu가 과량 담지되어 반응활성의 감소를 보였던 촉매는 함량이 증가할수록 CeO₂ Raman peak가 높은 파수로 다시 이동하였다. Raman 분석에서 나타나는 높은 파수의 peak 이동은 결정성 입자크기의 증가로 인해 일어날 수 있다 [15]. 따라서 과량의 Cu가 담지될 경우 나타난 높은 파수의 peak 이동은 CuO 결정상의 성장에 대한 영향으로 판단되며, 앞서 Figure 3에

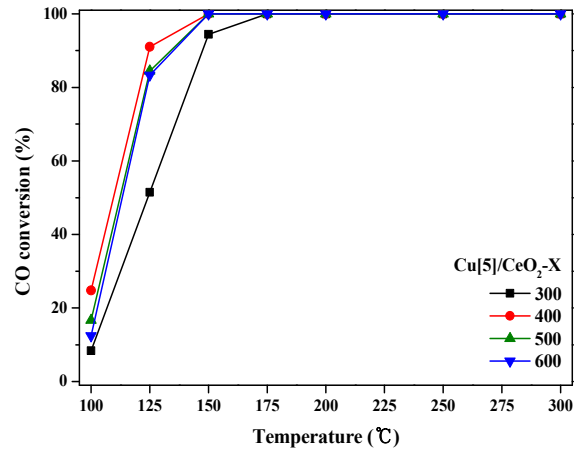


Figure 5. The effect of CeO₂ calcination temperature CO conversion over calcined catalysts (Inlet gas: CO 1,000 ppm, O₂ 8 vol.%, H₂O 6%, N₂ balance, S.V.: 160,000 h⁻¹).

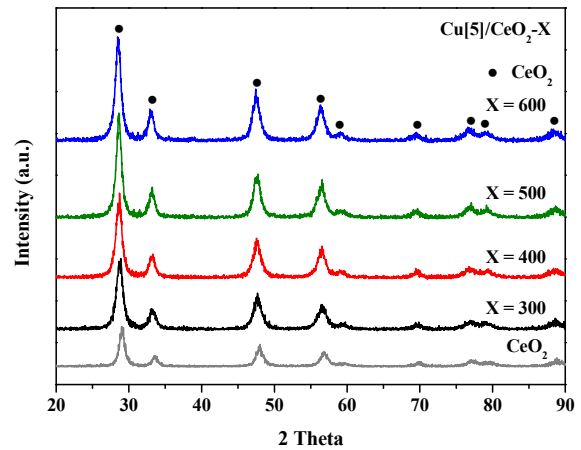


Figure 6. XRD of Cu/CeO₂ at various calcination temperature.

나타낸 XRD의 분석 결과와 일치하는 결과를 나타내었다.

3.2. Cu/CeO₂ 촉매의 열처리 온도에 따른 CO 산화반응 특성

해당 절에서는 앞 절에서 다양한 조성비로 제조한 Cu/CeO₂ 촉매 중 효율이 가장 우수했던 Cu[5]/CeO₂ 촉매를 이용하여 소성온도의 영향에 대한 CO 산화반응 특성을 조사하였다. 촉매의 소성온도는 각각 300, 400, 500, 600 °C로 제어하였으며, Cu[5]/CeO₂-X (X = 300, 400, 500, 600)과 같이 표기하였다. 따라서 각각의 소성온도별로 제조한 촉매의 CO 1,000 ppm에 대한 100 °C에서 300 °C까지의 반응활성실험을 수행하였으며, 이를 Figure 5에 나타내었다.

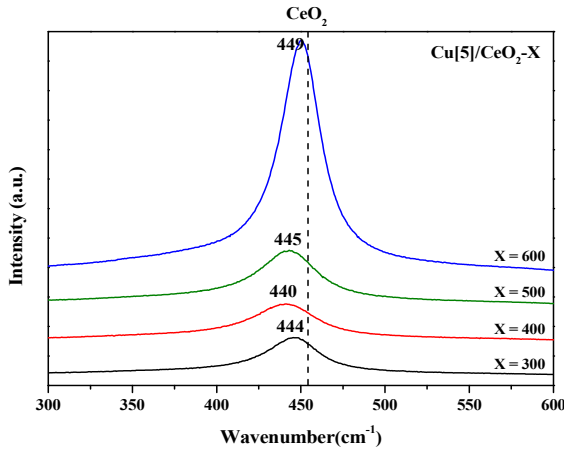
CO 산화실험의 결과에 따르면 다양한 온도로 소성한 Cu[5]/CeO₂ 촉매 중 300 °C로 소성한 촉매를 제외한 촉매는 모두 150 °C 반응온도까지 100%의 효율을 나타냈으며, 그 중 400 °C로 소성한 촉매의 활성이 가장 우수한 것으로 나타났다.

따라서 촉매의 소성온도가 반응활성에 미치는 원인에 대해 조사하기 위하여 먼저 물리적 특성 분석인 XRD, Raman spectroscopy, BET에 대한 분석을 수행하였다. 촉매의 결정상을 확인하기 위하여 XRD 분석을 수행한 후, 결과를 Figure 6에 나타내었다.

XRD 분석 결과에 따르면 다양한 온도에서 소성한 촉매의 peak는

Table 1. BET Analysis of Cu/CeO₂ at Various Calcination Temperature

Catalysts	CeO ₂	Cu[5]/CeO ₂ -300	Cu[5]/CeO ₂ -400	Cu[5]/CeO ₂ -500	Cu[5]/CeO ₂ -600
BET, [m ² · g ⁻¹]	100.56	90.536	91.108	88.173	80.899

Figure 7. Raman spectroscopy of Cu/CeO₂ at various calcination temperature.

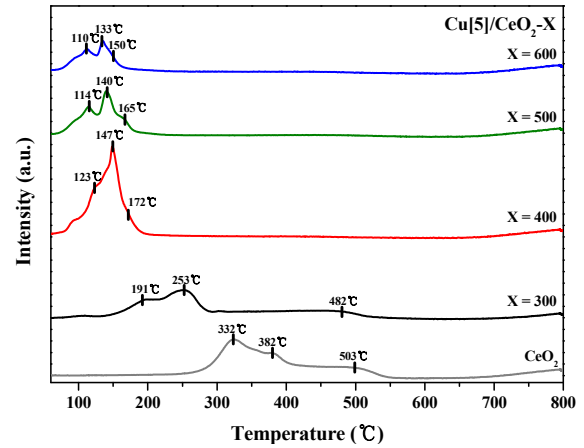
28.4, 33.0, 47.4, 56.4, 59.1, 69.6, 76.7, 79.4, 88.9 °에서 관찰되었으며, 따라서 CeO₂ peak 외의 새로운 결정상의 형성이나 peak의 이동은 관찰할 수 없었다. 다음으로 촉매의 구조를 확인하기 위한 Raman 분석을 수행하였으며, 이에 대한 결과를 Figure 7에 나타내었다.

Raman 분석 결과에서 촉매의 소성온도가 300 °C에서 400 °C로 증가할 때 촉매의 peak가 441 cm⁻¹로 가장 낮은 방향으로 이동하였으며, 그 이상으로 소성온도를 증가시켰을 때에는 다시 높은 방향으로의 peak 이동이 일어나는 것을 확인하였다. 다음으로 촉매의 비표면적을 확인하기 위한 BET 분석을 수행한 후, 결과를 Table 1에 나타내었다.

BET 분석결과에서는 소성온도가 증가함에 따라 비표면적이 감소하는 경향성을 확인하였다. 하지만 300 °C로 소성하였을 때보다 400 °C로 소성하였을 때는 비표면적이 감소가 일어나지 않았으며, 이를 통하여 활성이 가장 우수한 촉매의 비표면적이 가장 넓게 분산되어 있는 것으로 나타났다. 따라서 XRD 분석에서는 촉매의 차별성을 확인할 수 없었으나 Raman 분석과 BET 분석을 통하여 Cu와 CeO₂가 치환 결합을 이루고 넓게 분산되어 있는 것이 촉매의 활성에 영향을 미친 것으로 판단된다[18].

다음으로 촉매의 화학적 특성을 분석하기 위하여 H₂-TPR 분석과 XPS 분석을 수행하였다. CO 산화반응에서 산소가 반응에 참여하게 되는데, 이때 산소를 사용함으로써 촉매 내에 oxygen vacancy가 형성되고, 기상의 산소를 이용하여 채워 넣음으로써 반응을 진행하므로 이러한 촉매의 redox 특성은 CO 산화반응에서 매우 중요한 요소이다. 따라서 이와 같은 촉매의 redox 특성을 확인함과 동시에 앞선 물리적 특성에서 확인하였던 촉매의 구조와의 상관관계를 확인하기 위하여 H₂-TPR 분석을 수행한 후, 그 결과를 Figure 8에 나타내었다.

H₂-TPR 분석을 수행하였을 때, 가장 활성이 우수하였던 Cu[5]/CeO₂-400 촉매는 123 °C에서 Cu와 Ce의 치환 결합에 의해 환원된 peak가 관찰되었고, 147 °C에서 CeO₂ 표면에 분산된 Cu에 의한 환원 peak가 관찰되었으며, 172 °C에서 Cu 결정에 의한 환원 peak가 관찰되었다[13]. 소성온도가 높아질수록 peak의 위치가 저온으로 이동하는 경향성이 나타났고, 300 °C에서 400 °C로 소성온도를 증가하였을 때 peak가 저온

Figure 8. H₂-TPR profiles of Cu/CeO₂ at various calcination temperature.

으로 크게 이동하였으나, 400 °C 이상 증가하였을 때는 이러한 peak 이동이 크게 일어나지는 않았다. 또한 Cu[5]/CeO₂-400 촉매의 전체적인 peak의 크기가 가장 크게 형성됨으로써 앞서 구조적인 특성을 확인했던 것처럼 Cu와 Ce의 치환 결합을 가장 많이 형성하고 있으며[13], 이 뿐만 아니라 저온에서 반응에 참여시킬 수 있는 산소의 양이 가장 많은 것으로 나타났다. 다음으로 촉매의 산화상태를 확인하기 위하여 XPS 분석을 수행하고, 그 결과를 Figure 9와 Table 2에 나타내었다.

먼저 Figure 9의 (a)에는 촉매의 O 1s를 나타내었다. O 1s peak는 표면 산소종(lattice oxygen, O_a)과 격자산소(surface labile oxygen, O_β)로 나눌 수 있으며, 일반적으로 표면산소종이 많을수록 반응에 기인한다고 알려져 있다. O 1s를 분리하였을 때, 가장 활성이 우수하였던 Cu[5]/CeO₂-400 촉매의 표면산소종이 전체의 81.83%로 가장 많이 존재하는 것을 확인하였다. Figure 9의 (b)에는 촉매의 Ce 3d를 나타내었다. Ce의 산화상태는 Ce³⁺종이 많을수록 Cu와의 결합이 유리하다고 알려져 있으며, 이때 Cu[5]/CeO₂-400 촉매의 비화학 양론적이라고 알려져 있는 Ce³⁺종이 가장 많이 존재하고 있는 것을 확인하였다[8,9,12,13]. Figure 9의 (c)에는 Cu 2p를 분리 후 나타내었으며, Cu의 산화상태 중 Cu²⁺종이 가장 적게 존재하는 것을 확인하였다[7,8,19]. 따라서 XPS 분석을 수행하였을 때, 가장 반응활성이 우수한 Cu[5]/CeO₂-400 촉매는 Ce³⁺종이 많이 존재함으로써 Cu가 담지되었을 때 치환 결합이 더 쉽게 일어난 것으로 판단된다. 이에 따라 격자산소가 치환되어 oxygen vacancy 형성이 증진되었으며, 표면 산소종이 증가하여 저온에서의 CO 산화반응 활성이 우수해진 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 저온에서 우수한 활성을 갖는 CO 산화촉매를 개발하기 위하여 Cu/CeO₂ 촉매를 습윤 함침법으로 제조하였다. 촉매의 활성 금속 함량과 소성온도를 제어하여 연구를 수행하였으며, 이때 활성금속 속의 함량과 소성온도가 촉매의 반응활성에 영향을 크게 미치는 것으로 나타났다. 다양한 방법으로 촉매를 제조하였을 때, Cu[5]/CeO₂-400

Table 2. XPS O 1s, Ce 3d, Cu 2p Spectra of Cu/CeO₂ at Various Calcination Temperature

	O _α / (O _α + O _β) [%]	O _β / (O _α + O _β) [%]	Ce ³⁺ / (Ce ³⁺ + Ce ⁴⁺) [%]	Ce ⁴⁺ / (Ce ³⁺ + Ce ⁴⁺) [%]	Cu ⁺ / (Cu ⁺ + Cu ²⁺) [%]	Cu ²⁺ / (Cu ⁺ + Cu ²⁺) [%]
Cu[5]/CeO ₂ -300	72.09	27.91	15.53	84.47	70.04	29.96
Cu[5]/CeO ₂ -400	81.83	18.17	16.77	83.23	73.69	26.31
Cu[5]/CeO ₂ -500	65.27	34.73	12.55	87.45	69.69	30.31
Cu[5]/CeO ₂ -600	56.36	43.64	8.39	91.61	67.09	32.91

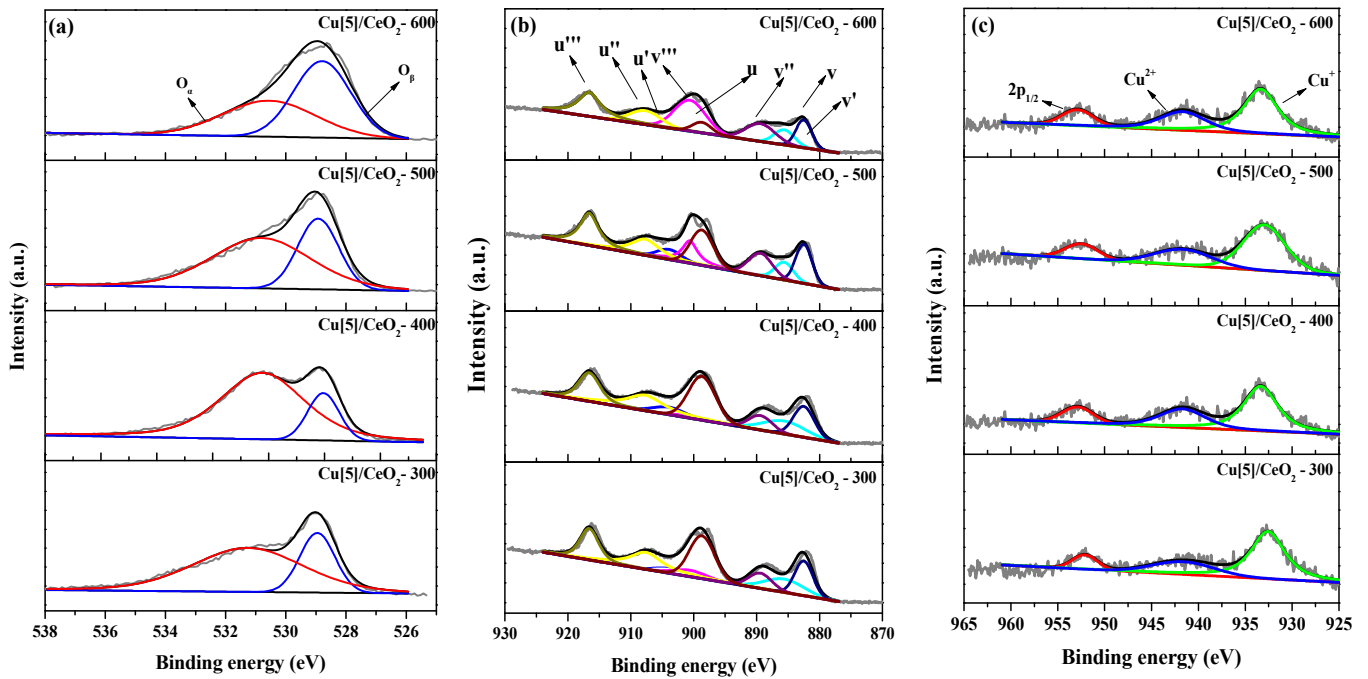


Figure 9. XPS O 1s, Ce 3d, and Cu 2p spectra of Cu/CeO₂ at various calcination temperature.

촉매의 CO 전환율이 가장 우수하였으며, 150 °C에서도 100%에 가까운 전환율을 나타내었다. 촉매의 물리·화학적 특성이 반응활성에 미치는 영향을 확인하기 위해서 XRD, Raman, BET, H₂-TPR, XPS의 다양한 분석을 수행하였다. Cu가 5 wt.% 담지되었을 때 가장 활성이 우수했던 원인을 Cu를 과량으로 담지하였을 때, XRD 상에서 CuO의 결정상이 나타나는 것을 통해 확인하였다. 또한 가장 활성이 우수했던 촉매의 BET가 가장 크게 나타났다. 또한 H₂-TPR을 통하여 촉매의 환원 특성을 확인하였고, Cu와 Ce의 결합에 의해 형성된 환원 peak와 Raman 분석 상에서 peak의 이동을 통하여 촉매의 치환 결합을 확인하였다. XPS 분석을 이용하여 촉매의 산화상태 분리를 수행함으로써 우수한 CO 전환율을 나타낸 촉매의 Ce³⁺종과 표면 산소종(surface labile oxygen)이 가장 많이 존재하는 것을 확인하였다. 표면 산소종이 증가하면서 반응에 쉽게 기인할 수 있었으며, Ce³⁺종이 증가함으로써 Cu와 Ce의 결합이 쉽게 이루어져 반응 활성이 우수해진 것으로 판단된다. 따라서 Cu/CeO₂ 촉매의 구조적 특성에 대한 분석을 통하여 Cu와 Ce의 치환 결합이 150 °C 이상에서 CO 산화 반응에서 우수한 활성을 나타내는데 영향을 미치는 것을 확인하였다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 2018201010635B).

References

1. A. Singhania and S. M. Gupta, Low-temperature CO oxidation over Cu/Pt co-doped ZrO₂ nanoparticles synthesized by solution combustion, *Beilstein J. Nanotechnol.*, **8**, 1546-1552 (2017).
2. S. Li, H. Zhu, Z. Qin, G. Wang, Y. Zhang, Z. Wu, Z. Li, G. Chen, W. Dong, Z. Wu, L. Zheng, J. Zhang, T. Hu, and J. Wang, Morphologic effects of nano CeO₂-TiO₂ on the performance of Au/CeO₂-TiO₂ catalysts in low-temperature CO oxidation, *Appl. Catal. B*, **114**, 498-506 (2014).
3. F. J. Gracia, S. Guerrero, E. E. Wolf, J. T. Miller, and A. J. Kropf, Kinetics, operando FTIR, and controlled atmosphere EXAFS study of the effect of sulfur on Pt-supported catalysts during CO oxidation, *J. Catal.*, **233**, 372-387 (2005).
4. W. Liu, A. F. Sarofim, and M. Flytzani-Stephanopoulos, Complete oxidation of carbon monoxide and methane over metal-promoted fluoride oxide catalysts, *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 4871-4888 (1994).

5. Y. Y. Song, L. Y. Du, W. W. Wang, and C. J. Jia, CeO₂@SiO₂ core-shell nanostructures supported CuO as high-temperature tolerant catalysts for CO oxidation, *Langmuir*, **35**, 8658-8666 (2019).
6. Y. Li, Y. Cai, X. Xing, N. Chen, D. Deng, and Y. Wang, Catalytic activity for CO oxidation of Cu-CeO₂ composite nano particles synthesized by a hydrothermal method, *Anal. Methods*, **7**, 3238-3245 (2015).
7. S. A. Mock, S. E. Sharp, T. R. Stoner, M. J. Radetic, E. T. Zell, and R. Wang, CeO₂ nanorods-supported transition metal catalysts for CO oxidation, *J. Colloid Interface Sci.*, **466**, 261-267 (2016).
8. S. T. Hossain, Y. Almesned, K. Zhang, E. T. Zell, D. T. Bernard, S. Balaz, and R. Wang, Support structure effect on CO oxidation: A comparative study on SiO₂ nanospheres and CeO₂ nanorods supported CuOx catalysts, *Appl. Surf.*, **428**, 598-608 (2018).
9. S. Sun, D. Mao, and J. Yu, Enhanced CO oxidation activity of CuO/CeO₂ catalyst prepared by surfactant-assisted impregnation method, *J. Rare Earths*, **33**, 1268-1274 (2015).
10. S. Dey, G. C. Dhal, D. Mohan, R. Prasad, and R. N. Gupta, Cobalt doped CuMnOx catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide, *Appl. Surf. Sci.*, **441**, 303-316 (2018).
11. Q. Tan, Z. Shi, and D. Wu, CO₂ hydrogenation over differently morphological CeO₂-supported Cu-Ni catalysts, *Int. J. Energy Res.*, **43**, 5392-5404 (2019).
12. L. Du, W. Wang, H. Yan, X. Wang, Z. Jin, Q. Song, R. Si, and C. Jia, Copper-ceria sheets catalysts: Effect of copper species on catalytic activity in CO oxidation reaction, *J. Rare Earths*, **35**, 1186-1196 (2017).
13. M. Lykaki, E. Pachatouridou, S. A. C. Carabineiro, E. Iliopoulou, C. Andriopoulou, N. Kallithrakas-Kontos, S. Boghosian, and M. Konsolakis, Ceria nanoparticles shape effects on the structural defects and surface chemistry: Implications in CO oxidation by Cu/CeO₂ catalysts, *Appl. Catal. B*, **230**, 18-28 (2018).
14. L. Qin, Y. Q. Cui, T. L. Deng, F. H. Wei, and X. F. Zhang, Highly stable and active Cu1/CeO₂ single-Atom Catalyst for CO oxidation: A DFT study, *Chem. Phys. Chem.*, **23**, 1002-1011 (2018).
15. S. T. Hossain, E. Azeeva, K. Zhang, E. T. Zell, D. T. Bernard, S. Balaz, and R. Wang, A comparative study of CO oxidation over Cu-O-Ce solid solutions and CuO/CeO₂ nanorods catalysts, *Appl. Surf.*, **455**, 132-143 (2018).
16. Z. V. Popovic, Z. Dohcevic-Mitrovic, A. Cros, and A. Cantarero, Raman scattering study of the anharmonic effects in CeO₂- γ nanocrystals, *J. Phys. Condens. Matter*, **19**, 496209 (2007).
17. F. Zhang, S. W. Chan, J. E. Spanier, E. Apak, Q. Jin, R. D. Robinson, and I. P. Herman, Cerium oxide nanoparticles: Size-selective formation and structure analysis, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 127-129 (2002).
18. M. F. Luo, J. M. Ma, J. Q. Lu, Y. P. Song, and Y. J. Wang, High-surface area CuO-CeO₂ catalysts prepared by a surfactant-templated method for low-temperature CO oxidation, *J. Catal.*, **246**, 52-59 (2007).
19. J. S. Elias, K. A. Stoerzinger, W. T. Hong, M. Risch, L. Giordano, A. N. Mansour, and Y. Shao-Horn, *In situ* spectroscopy and mechanistic insights into CO oxidation on transition-metal-substituted ceria nanoparticles, *ACS Catal.*, **7**, 6843-6857 (2017).