

## 모더나이트중 동의 환원·산화 특성

이창용·최고열·하백현

한양대학교 화학공학과  
(1988년 4월 7일 접수, 1988년 6월 16일 채택)

### Redox Behavior of Copper in Mordenite

Chang-Yong Lee, Ko-Yeol Choi and Baik-Hyon Ha

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul  
(Received 7 April 1988; accepted 16 June 1988)

#### 요 약

탈알칼리시킨 모더나이트( $\text{NH}_4\text{M}$ )를 이온교환( $\text{CuHM}$ ), 탈알칼리와 열처리시킨 모더나이트( $\text{HM}\#$ )를 수용성 합침( $\text{Cu}/\text{HM}\#$ ) 그리고  $\text{HM}\#$ 과 분말 산화동의 혼합( $\text{Cu}/\text{HM}\#$ ) 등으로 세 종류의 시료를 만들었다. 그리고 이들 시료를 일산화탄소 또는 수소로 환원 그리고 산소로 산화시키면서 모더나이트에 담지된 동의 거동을 연구하였다. 동형 모더나이트를 환원·산화시킬 경우 탈알칼리, 탈알루미늄 그리고 열처리 이력을 많이 가진  $\text{HM}\#$ 에서 동환원·산화성이 단순히 이온교환한 것( $\text{HM}$ )보다 용이하였다. 환원·산화처리를 반복할 때  $\text{CuHM}$ ,  $\text{Cu}/\text{HM}\#$  그리고  $\text{Cu}/\text{HM}\#$  모두 용이하게  $\text{Cu}(0)$  및  $\text{CuO}$ 이 형성되어 세공과 표면사이를 확산하나 대부분의 동은 표면에 편재됨을 알 수 있었다.

**Abstract**—Three copper containing mordenites such as ion-exchanged ( $\text{CuHM}$ ), impregnated ( $\text{Cu}/\text{HM}\#$ ) and mechanically mixed mordenite with cupric oxide ( $\text{Cu}/\text{HM}\#$ ) were studied to understand the behavior of copper in these mordenites when redox-treating under the carbon monoxide or hydrogen as reducing agent and oxygen as oxidizing one. It was found that loaded cupric ions containing in decationized, dealuminated and repeatedly thermal treated hydrogen mordenite ( $\text{HM}\#$ ) were more readily reduced than simply decationized one ( $\text{HM}$ ). When redox-repeating, the copper metal and cupric oxide on  $\text{CuHM}$ ,  $\text{Cu}/\text{HM}\#$  and  $\text{Cu}/\text{HM}\#$  easily formed and diffused readily in direction of either internal or external surface of the mordenite crystal, but most of them were distributed on external surface of the zeolite crystal.

#### 1. 서 론

동을 포함하고 있는 제올라이트는 최근 환원·산화 촉매로서 주목받기 시작했다. 그러나 제올라이트상에서 동환원의 거동에 대한 연구는 거의 대부분 동이온교환된 Y형에 관한 것이고 모더나이트에 대하여는 몇 편되지 않는다.

모더나이트에 대한 연구는 Iwamoto[1]가  $\text{CuNaM}$ 에 대하여 수소로 환원처리시 동이온의 환원성에 대한

온도의 영향에 관하여 연구하였고, Minachev 등[2]은  $\text{CuHM}$ 에 대하여 동이온교환 양과 분포상태와의 관계 및 일산화탄소로 환원처리시 온도와 동이온의 환원성과의 관계를 연구하였고, Slinkin과 Kucherov[3]는 수소형 모더나이트상에서 동이온과 산화동의 전환거동을 관찰하기 위하여  $\text{HM}$ 에 대하여 분말동, 분말산화동 등을 접촉시키므로써 제올라이트 구조 내로의 동이온 교환환성을 연구하였다. 그러나 동을 포함하고 있는 모더나이트에서 환원·산화가 반복될 경우 생성되는 산화동에

대하여 관찰한 연구는 최근 Petunchi 등[4]의 연구의 예는 아직 없으며 여기서도 동이온교환된 NaM에서 일산화탄소와 산소로 환원·산화처리시 처리온도에 따른 산화동의 생성 유무로 인한 촉매의 변화를 일산화탄소 산화반응을 통하여 연구하였을 뿐이다.

본 연구에서는 NaM에 비하여 동이온의 이동이 용이하다고 보는 HM 및 HM#에서 환원·산화시 동의 거동을 관찰하기 위하여 동이온교환, 동염의 수용액중 담지, 그리고 분말산화동과 모더나이트를 혼합한 시료를 만들고 이들 시료에서 환원·산화시 동의 거동을 관찰하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매 제조

본 시료에 사용한 출발 모더나이트는 Norton사의 Zeolon-900으로 NaM를 사용하였다.

이온교환 촉매: NaM를 80°C에서 1N  $\text{NH}_4\text{Cl}$  용액으로 3회 반복 이온교환시켜  $\text{NH}_4\text{M}$ 로 만든 다음 이를 60°C, 2N  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  용액에서 15시간 방치 후 수세하고 120°C에서 건조한 후 500°C에서 5시간 산소로 소성하고 킬레이트 적정으로 동의 함량을 분석하였는데 35%가 이온교환되었다. 이 시료에 대하여는 CuHM로 나타낸다.

담지 촉매:  $\text{NH}_4\text{M}$ 를 이온교환과 열처리를 3회 반복하여 탈인부미늄시킨 수소형 모더나이트를 제조한 후 구조 IR 분석으로 이를 확인하였다. 이렇게 제조된 시료를 HM#로 나타내며 이 HM#에  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 를 촉매 무게에 대해 Cu가 3% 되도록 시료에 함침증발시키고 120°C에서 건조한 후 500°C의 공기중 3시간 처리하였다. 이 시료에 대하여는 Cu/HM#로 나타낸다.

혼합 촉매: CuO분말과 HM#분말을 Cu가 3% 되도록 하여 진동 소형 밀에 넣고 진동시켜 충분히 혼합한 후, 압착해서 펠렛형으로 만들었다. 이 시료에 대하여는 Cu//HM#로 나타낸다.

### 2-2. 분석 및 측정

XRD 분석: 40-60 mesh의 시료 500mg를 석영관에 넣고 진공 장치에 연결한 다음 약 30초간 탈기시킨 후 처리기체를 15ml/min로 통과시키면서 처리하였다. 이 시료를 상온까지 냉각한 후 진공하에서 실링하고 운반하여 XRD 분석시 개봉하였다.

EPR 분석: XRD 분석 때와 같은 방법으로 석영

EPR cell에서 처리한 후 진공하에서 실링하였다.

IR 분석: 미세한 분말시료 8mg을 KBr 100mg에 완전히 혼합한 후 30mg으로 디스크를 만들었다. IR spectrum의 범위는  $850\text{--}480\text{ cm}^{-1}$ 이었다.

비표면적 측정: Micromeritics사의 Accusort 2100E의 흡착장치 tube에 시료를 넣고 250°C에서 3시간 건조한 후 액체질소 온도에서 등온선을 구하고 BET식으로 비표면적을 계산하였다.

## 3. 결 과

### 3-1. 이온교환 촉매

CuHM을 500°C에서 산소로 1시간 처리하면 시료는 Cu(II)의 존재를 나타내는 녹색을 띠었는데[5, 7], 이 시료에 대한 EPR spectrum이 Fig. 1의 (a)이다. (b)는 500°C에서 일산화탄소로 3시간 처리한 시료의 EPR spectrum으로 intensity의 감소가 나타났고 splitting resolution의 변화 및 새로운 EPR signal이 나타났으며 시료는 흰회색을 띠었다. 이는 Cu(II)에서

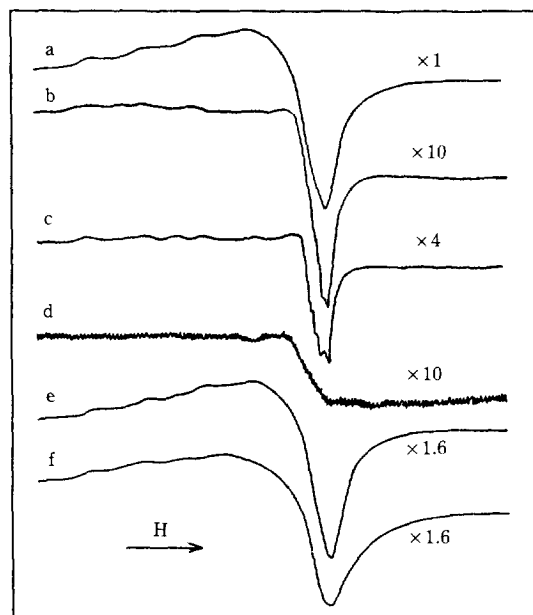


Fig. 1. EPR spectra of CuHM, outgassed at room temperature.

a: treated in  $\text{O}_2$  (500°C, 1hr), b: treated in  $\text{CO}$  (500°C, 3hr), c: treated in  $\text{H}_2$  (500°C, 15min), d: treated in  $\text{H}_2$  (500°C, 3hr), e: treated in  $\text{O}_2$  (500°C, 1hr) after b, f: treated in  $\text{O}_2$  (500°C, 1hr) after d.

Cu(I)으로의 환원이 일어났음을 나타낸다[2, 3, 5]. 그런데 Petunchi 등[4]에 따르면 55% 동이온교환된 CuNaM을 일산화탄소로 300°C에서 10분동안 환원처리하면 환원도는 0.60 e/Cu라고 하였으므로 CuHM을 일산화탄소로 500°C에서 3시간 처리된 Fig. 1의 (b) 시료에서는 Cu(II)이 Cu(I)으로 대부분 환원되었음을 알 수 있다. (c)는 500°C에서 수소로 15분 처리한 시료의 EPR spectrum이다. (b)와 유사한 signal을 보여준다. (c)의 시료는 Cu(0)의 존재를 나타내는 적색을 띠었는데, 이는 시료중 등의 일부가 Cu(0)으로 환원되었음을 보여준다[5, 7]. (d)는 500°C에서 수소로 3시간 처리한 시료의 EPR spectrum으로 signal이 거의 보이지 않고 있으며 (c)보다 더 짙은 적색을 띠었는데 이는 시료중의 동이 Cu(II)에서 Cu(0)으로 거의 환원되었음을 의미한다[1, 5]. (e)는 (b)를 500°C에서 산소로 1시간동안 재산화처리한 것으로 (a)와 같은 EPR signal을 보여주며 녹색을 띠었는데 이는 환원된 동이온이 다시 Cu(II)으로 재산화되었음을 보여준다. (f)는 (d)를 500°C에서 산소로 1시간동안 재산화처리한 것으로 (e)처럼 (a)와 같은 EPR signal을 보여주고 있지만 CuO를 나타내는 암회색을 띠었는데[5], 이는 Cu(0)에서 일부가 Cu(II)으로 재산화되지 않고 CuO으로 재산화되었음을 의미한다.

Fig. 2는 CuHM의 XRD pattern을 나타낸 것으로 (a)는 CuHM를 500°C에서 5시간동안 일산화탄소로 환원처리한 것으로 Cu(0)이 보이지 않고 있으며 시료는 흰회색을 띠었다. 그리고 (a)를 재산화시키면 시료의 색상은 녹색을 띠는데, 이는 Cu(II)으로 재산화되었음을 나타낸다. (b)는 500°C에서 13시간동안 일산화탄소로 환원처리한 것으로 Cu(0)이 약간 보이고 있으며 시료는 부분적으로 적색을 띠는 회색을 나타내었다. 또한 (b)를 재산화시키면 시료의 색상은 부분적으로 암회색을 띠는 녹색을 나타내는데, 이는 CuO이 일부 생성되었음을 보여 준다. (c)는 750°C에서 일산화탄소로 2시간 처리한 것으로 뚜렷하게 Cu(0)이 보이고 있으며 시료는 적회색을 띠었다. (d)는 (c)를 500°C에서 산소로 재산화시킨 것으로 Cu(0)에서 Cu(II)으로 되돌아가지 않은 CuO이 나타났으며 시료는 암회색을 띠었다. (e)는 500°C에서 수소로 5시간 처리한 것으로 Cu(0)으로 환원이 이루어졌음을 보여주며 적색을 띠었다. (f)는 (e)시료를 산소로 500°C에서 1시간 산화처리한 것으로 CuO이 생성되었음을 보여주며 시료는 암회색을 띠었다. Fig. 2의 (e)와 (f)의 XRD 분석결과

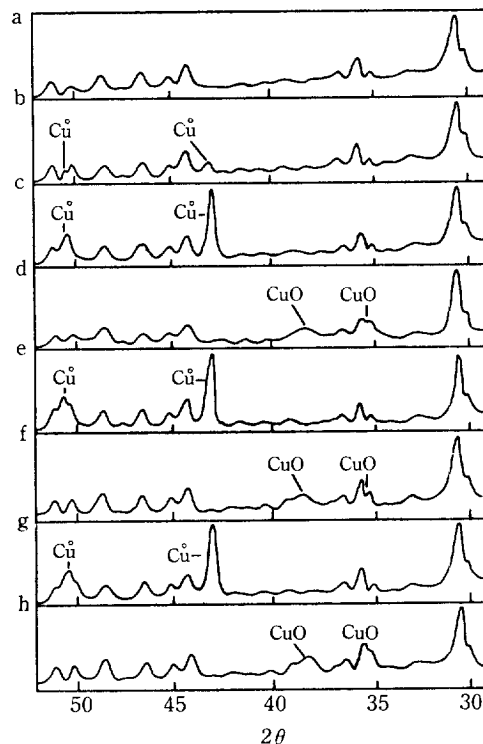
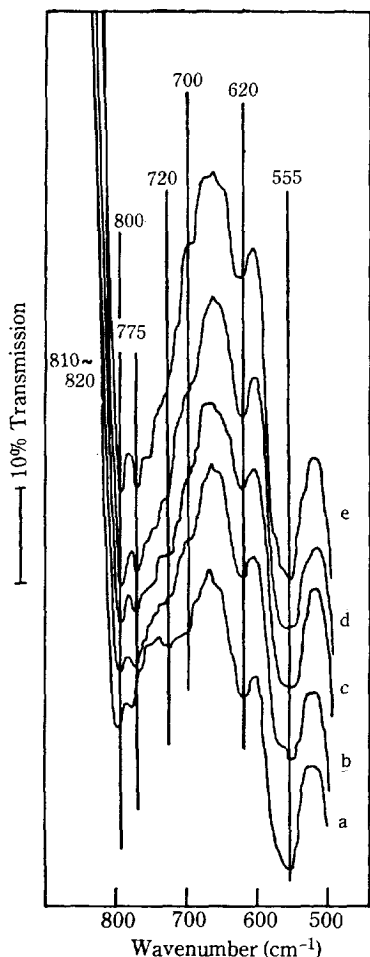


Fig. 2. XRD powder patterns (I vs  $\theta$ ) of CuHM.

a: treated in CO(500°C, 5hr), b: treated in CO(500°C, 13hr), c: treated in CO(750°C, 2hr), d: treated in O<sub>2</sub>(500°C, 1hr) after c, e: treated in H<sub>2</sub>(500°C, 5hr), f: treated in O<sub>2</sub>(500°C, 1hr) after e, g: treated in H<sub>2</sub>(500°C, 5hr) after f, h: treated in H<sub>2</sub>(500°C, 5hr)/O<sub>2</sub>(500°C, 1hr), 3 redox cycles.

Fig. 1의 (d)와 (f)의 EPR 분석결과와 같음을 보여준다. (g)는 (f)를 다시 같은 온도에서 수소로 환원처리한 것으로 다시 Cu(0)으로 환원되었으나 시료의 색상은 (e)보다 더욱 자주색에 가까운 짙은 적색을 띠었다. 이는 환원의 반복에 따라 생성된 Cu(0) 결정이 더욱 커진 것으로 생각된다. (h)는 환원·산화처리를 3회 반복한 것으로 CuO이 (e)에 비해 증가했으며 시료의 색상도 (f)에 비해 더 짙은 암회색을 띠었다. 그러나 환원·산화처리를 3회 이상 반복시킨 시료에서는 XRD에서 더 이상의 CuO의 증가를 뚜렷하게 발견할 수 없었다. 이는 수소와 산소로 환원·산화처리시 생성되는 CuO의 양은 일정해지는 것으로 생각된다.

Fig. 3은 CuHM의 구조 IR spectrum을 나타낸 것으로 근적외선 분석에서 720 cm<sup>-1</sup>, 700 cm<sup>-1</sup> 밴드가 소멸한 것으로 보아 환원·산화처리의 반복과 그에 따른



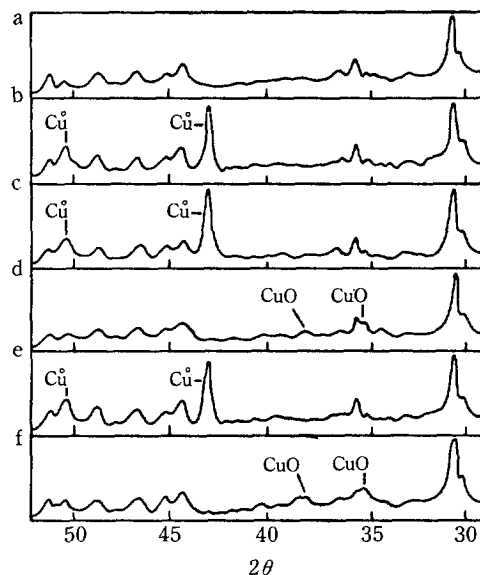
**Fig. 3. IR spectra of aluminum-deficient CuHM, at room temperature on KBr disks containing 5% of CuHM.**

a: fresh CuHM, b: treated in  $H_2(500^\circ C, 5hr)/O_2(500^\circ C, 1hr)$ , 1 redox cycle, c: 2 redox cycles, d: 3 redox cycles, e: 4 redox cycles.

CuO이 생성되는 과정에서 부분적인 탈알루미늄이 일어났다[8]. 그러나 환원·산화처리를 4회 반복시킨 시료에서는 더 이상의 탈알루미늄 현상을 발견할 수 없었다.

### 3-2. 담지 촉매

Fig. 4는 Cu/HM#의 XRD pattern을 나타낸 것으로 (a)는 산소로  $500^\circ C$ 에서 3시간 처리한 것이며 시료는 짙은 녹색을 띠었다. (b)는 일산화탄소로  $500^\circ C$ 에서 3시간 처리한 것으로서 이온교환 촉매의 경우와는 달리 쉽게 Cu(0)으로 환원이 이루어졌으며 짙은 적색을 띠었다. (c)는 수소로  $500^\circ C$ 에서 3시간 처리한 것



**Fig. 4. XRD powder patterns (I vs  $\theta$ ) of Cu/HM#.**

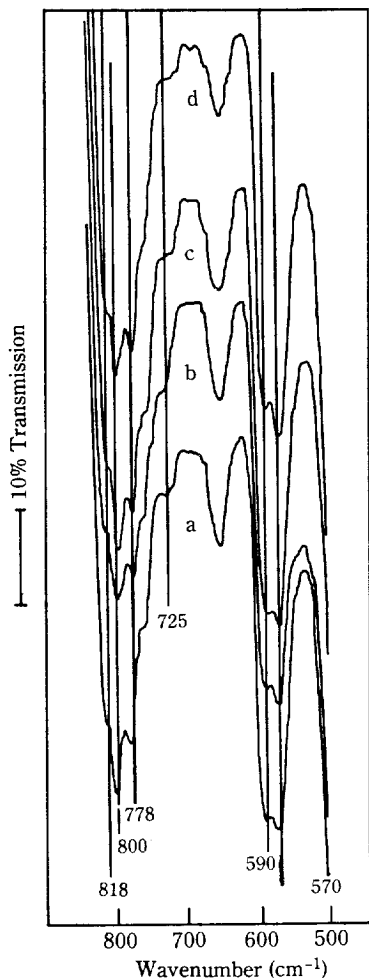
a: treated in  $O_2(500^\circ C, 3hr)$ , b: treated in  $CO(500^\circ C, 3hr)$ , c: treated in  $H_2(500^\circ C, 3hr)$ , d: treated in  $O_2(500^\circ C, 1hr)$  after c, e: treated in  $H_2(500^\circ C, 3hr)$  after d, f: treated in  $H_2(500^\circ C, 3hr)/O_2(500^\circ C, 1hr)$ , 3 redox cycles.

으로 Cu(0)이 나타났으며 시료의 색상은 (b)에 비해 더 짙은 적색을 띠었다. (d)는 (c)를  $500^\circ C$ 에서 1시간 산소로 재산화시킨 것으로 CuO이 생성되었으며 암회색을 띠었다. (e)는 (d)를 다시 환원한 것으로 다시 Cu(0)으로 환원이 이루어졌고 (c)보다 더욱 짙은 적색을 띠었다. (f)는 환원·산화처리를 3회 반복한 것으로 (d)에 비하여 CuO이 뚜렷하게 증가했음을 보여주며 시료의 색상도 (d)에 비해 더욱 짙은 암회색을 띠었다. 이는 담지 촉매에서도 이온교환 촉매의 경우와 마찬가지로 환원·산화처리의 반복에 따라 생성되는 CuO의 양이 뚜렷하게 증가함을 보여주고 있다.

Fig. 5는 Cu/HM#의 구조 IR spectrum을 나타낸 것으로 근적외선 분석에서  $500^\circ C$ 에서 수소, 산소로 환원·산화처리의 반복에 따라  $757\text{ cm}^{-1}$  밴드가 약간 소멸되었지만 탈알루미늄은 거의 일어나지 않았다. 이는 시료제조시 이미 부분 탈알루미늄이 있었고 대부분의 동이 표면에 담지되어 있기 때문에 환원·산화 반복시 탈알루미늄은 일어나지 못한 것으로 생각된다.

### 3-3. 혼합 촉매

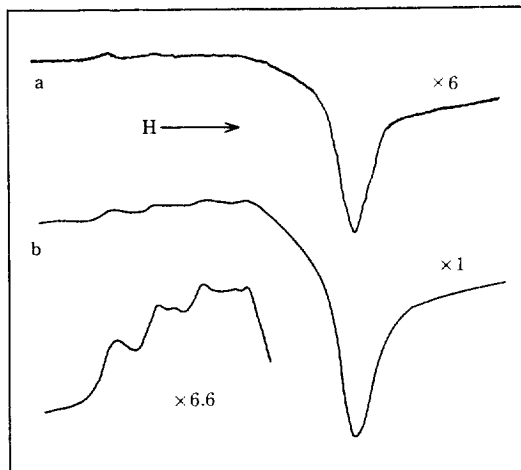
Fig. 6은 Cu/HM#의 EPR spectrum을 나타낸 것이다. Fresh한 Cu/HM#는 짙은 암회색을 띠며 EPR



**Fig. 5. IR spectra of aluminum-deficient Cu/HM#, at room temperature on KBr disks containing 5% of Cu/HM#.**

a: fresh Cu/HM#, b: treated in  $H_2(500^\circ C, 3hr)/O_2(500^\circ C, 1hr)$ , 1 redox cycle, c: 2 redox cycles, d: 3 redox cycles.

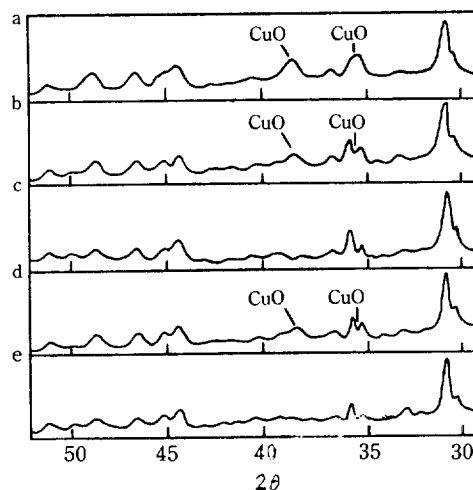
signal이 전혀 나타나지 않았다. 이는 fresh한 혼합 촉매에서는 Cu(II)이 전혀 존재하지 않기 때문으로 생각된다. (a)는  $500^\circ C$ 에서 수소로 3시간 환원처리 후 산소로 3시간 산화처리한 시료의 EPR spectrum이며 시료의 색상은 본래의 짙은 암회색을 띠었다. (a)에서는 매우 미약하지만 Fig. 1의 (a)와 유사한 EPR signal이 나타났는데 이는 동이온의 존재를 확인하여 주고 있다. 그러나 시료의 색상으로 보아 환원·산화 처리시 생성된 동이온의 양은 극히 적음을 알 수 있다. (b)는  $750^\circ C$ 에서 수소로 3시간 환원하고  $500^\circ C$ 에서 산소로 3시간 산화처리한 시료의 EPR spectrum인데 (a)의



**Fig. 6. EPR spectra of Cu/HM#, outgassed at room temperature.**

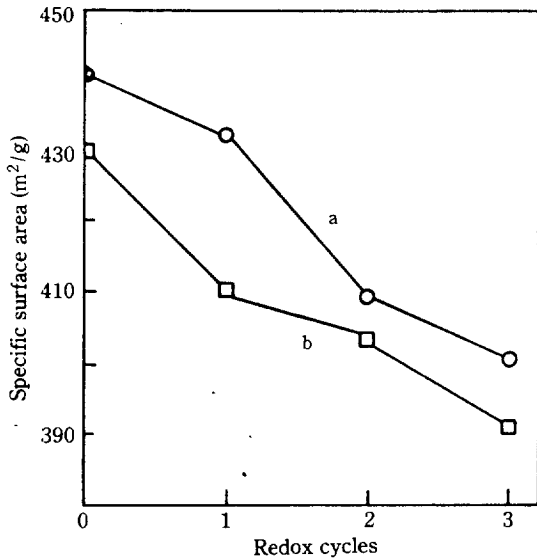
a: treated in  $H_2(500^\circ C, 3hr)/O_2(500^\circ C, 3hr)$ , b: treated in  $H_2(750^\circ C, 3hr)/O_2(500^\circ C, 3hr)$ .

경우보다 더욱 뚜렷한 EPR signal이 나타났으며 이를 Fig. 1의 (a)와 비교하여 보면 분명하게 동이온의 존재를 확인할 수 있다. 그리고 (b)시료의 색상은 옅은 녹색을 띠었으므로 (b)의 시료에서는 혼합 촉매의 CuO의 상당량이 환원·산화처리시 Cu(II)으로 재산화되었음을 알 수 있다. 그러므로 혼합 촉매중 CuO은 환원·산화시 온도에 따라 양의 차이는 있지만 일부는 Cu(II)으로



**Fig. 7. XRD powder patterns (I vs  $2\theta$ ) of Cu/HM#.**

a: fresh Cu/HM#, b: treated in  $CO(500^\circ C, 3hr)/O_2(500^\circ C, 3hr)$ , c: treated in  $CO(750^\circ C, 3hr)/O_2(500^\circ C, 3hr)$ , d: treated in  $H_2(500^\circ C, 3hr)/O_2(500^\circ C, 3hr)$ , e: treated in  $H_2(750^\circ C, 3hr)/O_2(500^\circ C, 3hr)$ .



**Fig. 8. Specific surface areas of CuHM and Cu/HM# treated in  $H_2/O_2$  redox cycles.**  
 a: CuHM treated in  $H_2(500^\circ C, 5h)/O_2(500^\circ C, 1hr)$  redox cycles, b: Cu/HM# treated in  $H_2(500^\circ C, 3hr)/O_2(500^\circ C, 1hr)$  redox cycles.

재산화됨을 알 수 있다.

Fig. 7은 Cu//HM#의 XRD pattern을 나타낸 것으로 (a)는 fresh한 Cu//HM#로 CuO이 뚜렷하게 보이고 있다. (b)는  $500^\circ C$ 에서 일산화탄소로 3시간 처리 후 산소로 3시간 처리한 것으로 CuO의 변화가 거의 보이지 않으며 시료의 색상도 변함없이 암회색을 띠었다. (c)는  $750^\circ C$ 에서 일산화탄소로 3시간 환원처리 후  $500^\circ C$ 에서 3시간 산소처리한 것으로 CuO이 거의 나타나지 않고 있으며 색상은 옅은 녹색을 띠었는데, 이는 CuO의 대부분이 환원·산화시 Cu(II)으로 재산화되었음을 나타낸다. (d)는  $500^\circ C$ 에서 수소로 3시간 처리 후 산소로 1시간 처리한 것으로 CuO의 변화가 없으며 (e)는  $750^\circ C$ 에서 수소로 3시간 환원처리 후  $500^\circ C$ 에서 3시간 산소처리한 것으로 CuO이 거의 보이지 않는데 이러한 XRD 분석결과와 Fig. 6의 EPR 분석결과와 일치하고 있다. 그러므로 혼합촉매중 CuO은 수소나 일산화탄소에 구분없이 환원·산화시 정도의 차이는 있지만 Cu(II)으로 재산화됨을 보여주고 있다.

#### 4. 고 찰

CuHM에서는  $500^\circ C$ 에서 일산화탄소처리시 13시간 처리하여 Cu(0)으로 환원이 일부 이루어졌고 이를 재

산화처리시 부분적으로 약간의 CuO이 생성되었다. 그런데 Hall 등[6]에 의하면 CuNaY에서는 일산화탄소 처리시  $500^\circ C$ 에서는 20시간 처리해도 Cu(0)으로 환원이 안되었고  $750^\circ C$ 에서는 1시간 처리해도 Cu(0)으로 환원이 되었다고 하였고, 또한 Petunchi 등[4]에 의하면 CuNaM에서는 일산화탄소와 산소로 환원·산화처리시  $500^\circ C$ 까지는 변화가 없었고  $750^\circ C$ 에서 처리하는 CuO으로의 부분적인 재산화가 일어났다고 하였다. 그러므로 Y형보다는 모더니이트에서 동의 환원이 쉽게 이루어지며 CuNaM에서보다 CuHM에서 Cu(0)으로의 환원과 이의 재산화처리시 CuO의 생성이 더 용이함을 알 수 있다.

그러나 Uytterhoeven 등[5]에 따르면 CuNaY에 수소로 환원처리를 할 경우에는  $400^\circ C$ 에서 1.25시간 처리하여도 환원이 이루어졌고 생성된 Cu(0)중 cage 속에 작은 particle로 존재하는 Cu(0)은 산소로 재산화처리시 Cu(II)으로 쉽게 재산화되었으며 외표면에 위치한 Cu(0)은 그 크기가 1.25시간 처리시  $190 \text{ \AA}$ , 10시간 처리시  $250 \text{ \AA}$  정도를 나타내었고 산소처리시는 일부가 CuO으로 재산화된다고 하였다. 그리고 모더니이트의 경우 Minachev 등[2]에 따르면 이온교환율이 8%인 CuHM에서 Cu(II)은 대부분 isolated형태로 존재하며 일산화탄소처리시  $400^\circ C$ 까지는 안정하고, 이온교환율이 높은 51%의 CuHM에서는 cluster형태로 존재하는 Cu(II)이 증가하여 이것은 일산화탄소에 의해  $300\text{--}400^\circ C$ 에서 쉽게 환원된다고 하였다. 본 연구에서 이온교환율이 35%인 CuHM에서는 clustered형태로 Cu(II)이 일부 존재한다 할 수 있어 환원성이 비교적 용이하다고 추측할 수 있다. 그런데 XRD 분석에서 Cu(0)과 CuO의 결정성이 확인되며 구조 IR 분석에서 부분적인 탈알루미늄 현상만 확인할 수 있는 것으로 보아 위의 Uytterhoeven 등[5]의 CuNaY에서의 같이 모더니이트의 경우도 일정한 크기의 입자로 되어 환원된 Cu(0)과 재산화된 CuO의 대부분은 모더니이트 결정 외표면에 형성되는 것을 알 수 있다.

그리고 환원·산화처리의 반복에 따라 CuO이 증가하는 현상은  $500^\circ C$ 에서 환원처리시 내부로부터 확산이동하여 표면에 생성되는 결정성의 Cu(0)중 일부는 재산화처리시 Cu(0) 결정크기로 인하여 모두 세공내로 재확산하지 못하며 또한 약간의 부분적인 탈알루미늄으로 인하여 표면에 그대로 남아 재산화시 CuO으로 된다고 생각된다. 그리고 이를 다시 환원하면 표면에 생성된 Cu(0)이 처음 환원시의 밝은 적색보다 더욱 짙은 적색을 띠는 것과 XRD의 결과로 보아 그 결정의 양은 더

욱 증가하는 것으로 생각된다.

그런데 Fig. 8에서 보면 이러한 환원·산화가 반복됨에 따라 비표면적이 감소하고 있다. 이것은 IR 결과에서 보는 바와 같이 일부 탈알루미늄이 일어나는 것으로 설명할 수 있을 지는 몰라도 Ha[8] 등의 연구 결과에 의하면 실리카/알루미나 비가 20 정도까지는 오히려 증가하는 실험 결과도 있기 때문에 탈알루미늄으로 말할 수는 없다고 생각된다. 따라서 환원·산화시 Y형과는 달리 모더나이트는 구조내 cage가 없고 세공이 작기 때문에 형성되는 CuO과 Cu(0)이 표면에서 쉽게 세공을 일부 막아주는 효과가 발생하고 있음을 알 수 있는 것이다. Fig. 8의 결과는 3회 환원·산화시킨 것으로 계속 비표면적이 감소하고 있는데 몇번 더 계속되면 일정한 값이 될 것으로 추측된다.

Cu/HM#의 경우는 일산화탄소로 처리시 Cu(II)에서 Cu(0)으로의 환원이 쉽게 이루어지고 있다. 이것은 동이 세공내에서 잘 분산 교환되어 Cu(II)으로 존재하는 CuHM과는 달리 함침시 충분한 평형 함침이 힘들므로 동이 염과 함께 대부분 외표면에 존재하는데 기인되며 CuHM의 Cu(II)보다는 Cu/HM의 염의 상태의 Cu(II)이 환원성이 좋은데도 원인이 있기 때문으로 생각된다.

그리고 재산화시 CuO이 생성되며 처리가 반복됨에 따라 CuO의 상태가 증가되는 것은 CuHM과 같은 경향을 보이고 있다. 비표면적에 있어서도 Fig. 8에서 보는 바와 같이 CuHM보다 다소 낮은 것으로 보아도 함침된 동이 외표면에 많이 있어서 환원·산화처리시 Cu(0), CuO을 결정 표면에 보다 많이 형성하고 이것이 반복함에 따라 CuHM보다는 세공을 많이 메꾸어 비표면적의 감소가 크게 나타나고 있다.

Cu//HM#의 경우, Slinkin과 Kucherov[3]에 따르면 동산화물 또는 동염화물을 HM과 섞어 800°C에서 진공열처리만으로 환원시킨 다음 산소로 재산화시킨 결과 이온교환이 이루어졌다고 하였는데, 본 연구에서는 Cu//HM#의 경우 위에서보다 낮은 온도인 750°C 및 500°C에서 수소 및 일산화탄소로 환원처리하고 500°C

에서 산소로 산화처리 하였는데도 CuO의 일부가 Cu(II)으로 쉽게 전환되고 있다. 이것은 바로 부분 탈알루미늄과 열처리 이력이 많은 HM# 담체상에서 동의 환원·산화의 활성화에너지가 낮아서 전환이 쉽게 이루어지는 것을 알 수 있다.

결론적으로 보면 동형 모더나이트를 환원·산화시킬 경우 탈알칼리, 탈알루미늄 및 열처리 이력을 많이 가진 HM#에서 동의 환원·산화성이 용이하였다. 그리고 환원·산화를 반복시 이온교환, 수용성 함침 그리고 CuO의 혼합 등 제조방법에 관계없이 담지된 동이 금속으로 환원되거나 동이온 및 산화동으로 산화되어 세공과 표면사이를 확산하나 대부분의 동은 표면에 편재하게 됨을 알았다.

## 감 사

본 연구를 위하여 연구비를 지원해 주신 한국과학재단에 감사드립니다.

## REFERENCES

1. Iwamoto, M.: *Shokubai*, **25**, 368 (1983).
2. Kucherov, A.V., Slinkin, A.A., Kondrut'ev, D.A., Bondarenko, T.N., Rubinstein, A.M. and Minachev, Kh.M.: *Zeolites*, **5**, 320 (1985).
3. Kucherov, A.V. and Slinkin, A.A.: *Zeolites*, **6**, 175 (1986).
4. Miro, E.E., Lombardo, E.A. and Petunchi, J.: *J. of Catal.*, **104**, 176 (1987).
5. Herman, R.G., Lunsford, J.H., Beyer, H., Jacobs, P.A. and Uytterhoeven, J.B.: *J. of Phy. Chem.*, **79**, 2388 (1975).
6. Petunchi, J.O. and Hall, W.K.: *J. of Catal.*, **80**, 403 (1983).
7. Turkevich, J., Ono, Y. and Soria, J.: *J. of Catal.*, **25**, 40 (1972).
8. Park, H.C., Lee, Y.S. and Ha, B.H.: *Hwahak Konghak*, **26**(1), 7(1988).