

γ -Al₂O₃에 담지된 Cu-Mn 산화물 촉매의 활성 및 특성

김혜진[†] · 최성우 · 이창섭^{*}

계명대학교 환경과학과, ^{*}화학과
704-701 대구시 달서구 신당동 1000
(2005년 9월 29일 접수, 2006년 3월 27일 채택)

Activity and Characteristics of Cu-Mn Oxide Catalysts Supported on γ -Al₂O₃

Hye-jin Kim[†], Sung-Woo Choi and Chang-Seop Lee^{*}

Department of Environmental Science, ^{*}Department of Chemistry, Keimyung University,
1000, Shindang-dong, Dalseo-gu, Daegu 704-701, Korea
(Received 29 September 2005; accepted 27 March 2006)

요 약

γ -Al₂O₃에 담지한 Cu-Mn 산화물 촉매에서 톨루엔 완전산화 반응을 160~280 °C의 온도 범위에서 고정층 반응기로 조사하였다. BET, SEM, TPR, TPO, XPS 및 XRD를 이용하여 촉매 특성분석을 하였다. 톨루엔의 완전산화 반응은 280 °C 이하에서 이루어졌으며, 적절한 Cu-Mn 담지량은 15.0 wt% Cu-10.0 wt% Mn인 것으로 나타났다. TPR/TPO 및 XPS 분석 결과, 15 Cu-10 Mn 촉매의 산화환원 봉우리가 낮은 온도로 이동하였으며 결합에너지가 높은 값으로 이동하였다. XRD 결과, 고분산된 Mn 산화물과 CuO 보다 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄의 촉매활성 인자로서의 역할이 더욱 우수한 것으로 추측되며, 촉매의 활성은 촉매의 산화환원 능력과 촉매의 높은 산화 상태에 기인하는 것으로 사료된다.

Abstract – The catalytic oxidation of toluene over γ -Al₂O₃ supported copper-manganese oxide catalysts in the temperature range of 160-280 °C was investigated by employing a fixed bed flow reactor. The catalysts were characterized by BET, scanning electron microscopy (SEM), temperature-programmed reduction (TPR), temperature-programmed oxidation (TPO), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray diffraction (XRD) techniques. Catalytic oxidation of toluene was achieved at the below 280 °C, and the optimal content of copper and manganese in the catalyst was found to be 15.0 wt% Cu-10.0 wt% Mn. From the TPR/TPO and XPS results, the redox peak of 15 Cu-10 Mn catalyst shifted to the lower temperature, and the binding energy was shifted to the higher binding energy. Furthermore, It is considered that Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ is superior to Mn oxides and CuO in the role as active factor of catalysts from the XRD results and also catalytic activities are dependent on the redox ability and high oxidation state of catalysts.

Key words: Toluene, Copper, Manganese, Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄, Catalytic Oxidation

1. 서 론

휘발성 유기화합물(volatile organic compounds, VOC)은 페인트를 희석할 때 사용하는 용제, 접착제, 잉크 등에 널리 사용되는 물질로서 광화학 옥시던트(photo chemical oxidants)의 원인 물질로 알려져 왔다. 최근에는 부유 입자상 물질의 원인물질이라는 사실이 밝혀지면서 VOC 배출억제는 점점 강화되는 추세에 있다. VOC 배출은 용제를 중심으로 한 고정 배출원에서의 배출이 72%를 차지하는 것으로 조사되어 배출억제 정책들이 다각도로 추진되고 있다[1]. VOC 제어 방법에는 흡착법, 흡수법, 응축법, 연소법, 촉매 산화법 등이 있는데, 이 중에서 특히 촉매 연소법은 저 농도, 낮은 유량의 가스를 처리하기에 적합한 것으로 알려져 있으며 저온에서 운영될

수 있어, 에너지 효율이 높은 제어 기술로 관심을 끌고 있다[2].

일반적으로 VOC를 처리하기 위한 촉매로는 귀금속계 촉매와 전이금속계 촉매가 있다. 귀금속계 촉매로는 담지 Pt, Pd 촉매가 있으며 이들 촉매계는 특히 낮은 반응온도에서 높은 촉매활성을 나타낼 뿐만 아니라 배가스에 포함된 황 및 염소계 화합물 등 촉매 피독물질에 대한 내구성이 높기 때문에 상업용으로 많이 사용되고 있다 [3, 4]. 그러나 이러한 귀금속계 촉매의 단점은 촉매 제조비용이 많이 들어가 고가인 것을 들 수 있다. 최근에는 저가이면서 촉매 활성이 높은 전이금속계 촉매의 개발 및 그 제조법에 대한 관심이 높아지고 있다. 특히 이들 전이금속 촉매 중에서 복합금속산화물계 촉매에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는데, 그 중 Cu와 Mn은 VOC 제거 활성이 뛰어난 금속산화물계 촉매로, 관심의 대상이 되고 있다. Li 등[5]의 reverse microemulsion 법에 의해 제조된 금속 산화물계 촉매의 경우, 220~280 °C 범위에서 98%의 톨루엔 제거 효율

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hjkim6529@kmu.ac.kr

을 얻었다고 보고하였으며, Mazzocchia와 Kaddouri[6]는 상용 복합 금속산화물계 촉매를 이용하여 에틸아세테이트의 완전산화 반응을 시험한 결과, 200 °C 부근에서 에틸아세테이트가 완전히 제거되는 것을 보고하였다. 또한, Terribile 등[7]은 Ce-Zr 혼합 산화물에 Cu와 Mn을 첨가하여 공침법으로 제조한 촉매를 이용하여 탄화수소류의 완전산화 반응을 실시한 결과, Cu와 Mn의 도입으로 촉매활성이 증진되었음을 보고한 바 있다.

본 연구에서는 함침법을 이용하여 γ - Al_2O_3 담지 Cu 및 Mn계 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매를 이용하여 톨루엔의 완전산화 반응을 실시하여 이들 촉매에 있어서 Cu/Mn 비율이 촉매 활성에 미치는 영향을 조사하였다. 또한, 제조한 촉매의 표면 상태, 흡탈착 및 산화환원 특성 분석을 통해 반응 특성을 규명하였으며, 또한 XRD 및 XPS 분석으로 촉매의 활성점과 그 상태에 대하여 조사하였다.

2. 실험

2-1. 촉매의 제조

γ - Al_2O_3 담지 Cu-Mn 산화물 촉매는 γ - Al_2O_3 (Aldrich, 155 m^2/g) 담체에 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.99%)와 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.99%) 전구체를 사용하여 함침법에 의해 제조하였다. 먼저 증류수에 이들 전구물질을 용해시켜 γ - Al_2O_3 에 담지 시켰으며, 담지된 촉매는 진공회전 증발기에서 표면의 수분을 제거한 후 120 °C 건조기에서 12시간 건조하고, 공기분위기에서 500 °C의 온도로 4시간 동안 소성하였다. γ - Al_2O_3 에 담지된 금속의 함량은 Cu 5, 10, 15, 20 wt%, Mn 10 wt%로 하였으며, 예를 들어 5%Cu와 10%Mn이 담지된 촉매의 경우 5 Cu-10 Mn의 형식으로 표기하였다.

2-2. 촉매 반응 실험

본 연구에서 사용한 실험 장치는 상압 고정층 반응기로서 개략적인 장치도를 Fig. 1에 나타내었다. 내경 10 mm의 U-type 석영관에 촉매 0.1 g을 석영섬유로 지지하여 반응기를 구성하였다. 반응가스는 톨루엔 200 ppm/ N_2 balance로 제조된 톨루엔 가스와 순수 O_2 , 순수 N_2 를 사용하였다. 질량유량 제어기(MFC, BROOKS 5850E SERIES)를 사용하여 톨루엔 농도 30, 75, 150 ppm, O_2 농도 21 vol%, N_2 농도 78.99 vol%로 조절하였으며 총 유량은 50 ml/min로 일정하게 유지하여 160~280 °C 온도범위에서 촉매반응 실험을 실시하였다. 반응가스 및 반응 후 가스 분석은 FID 검출기가 장착된 가스 크로마토그래프(Hewlett Packard model 6890 Series II)를 이용하였다. 톨루엔 전환율 계산은 다음 식에 의해 계산하였으며 inlet 톨루엔 농도는 석영관에 촉매를 충전하지 않고 수행한 공시험 결과를 사용하였으며 outlet 톨루엔 농도는 촉매를 충전한 후 온도에 따른 촉매 활성 반응 후 결과를 사용하였다.

$$\text{Conversion} = \frac{\text{Inlet}_{\text{toluene}} - \text{Outlet}_{\text{toluene}}}{\text{Inlet}_{\text{toluene}}} \times 100$$

톨루엔 산화반응 실험을 수행하기 전 촉매의 초기 흡착에 의한 톨루엔 전환율에 미치는 영향을 막기 위하여 상온에서 3시간 동안 톨루엔을 흡착한 후 온도에 따른 톨루엔 산화반응을 조사하였다. 반응기의 온도는 160~280 °C 범위에서 20 °C 간격으로 승온시켰으며, 각 온도에서 1시간 동안 안정화시킨 후 이때의 톨루엔 농도를 분석하여 측정하였다.

수분이 톨루엔 완전산화 활성에 미치는 영향을 조사하기 위하여

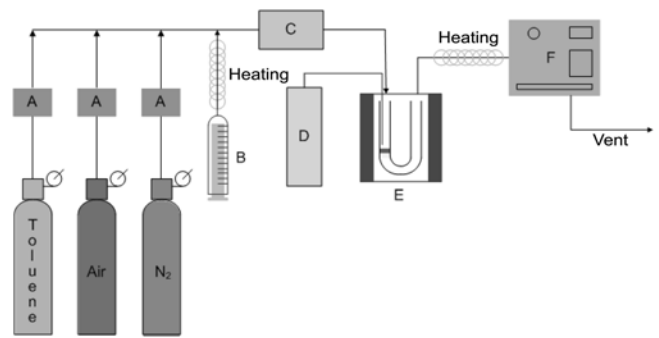


Fig. 1. Schematic diagram of the micro reactor.

- | | |
|--------------------|---------------------------|
| A. Mass flow meter | D. Temperature controller |
| B. Micro syringe | E. Catalyst reactor |
| C. Heater | F. GC-FID |

1%의 H_2O 농도를 Fig. 1의 micro syringe를 이용하여 주입하였으며, 반응기로 주입 전 110 °C의 온도에서 기화시켜 반응가스와 충분히 혼합한 다음 촉매반응 실험을 수행하였다.

2-3. 촉매의 물성 분석

촉매의 산화 환원 특성을 조사하기 위하여 TCD가 장착된 TPR/TPO 장치(Autochem 2910, Micromeritics Inc.)을 사용하여 승온 환원 및 산화 실험을 실시하였다. 환원 실험은 0.1 g의 촉매를 반응기에 넣고 500 °C에서 1시간 동안 O_2 로 전 처리한 다음 10% H_2/Ar 가스를 20 ml/min의 유속으로 흘려주면서 2.5 °C/min의 승온 속도로 상온에서부터 500 °C까지 H_2 의 소모량을 측정하였다. 산화 실험은 환원이 끝난 후 촉매를 상온으로 냉각시키고, 2% O_2/He 가스 20 ml/min의 유량을 흘려주면서 3 °C/min의 승온 속도로 상온에서 500 °C까지 O_2 의 소모량을 측정하였다.

제조된 촉매의 비표면적은 BET(Micromeritics, ASAP 2400)을 이용하였고 촉매의 표면 상태는 SEM(Hitachi, S-4200)을 이용하여 측정하였다. 촉매의 결정구조는 X-ray diffraction(XRD, Panalytical X'pert PRO MRD analyzer)를 이용하였고, 분석조건은 Cu $K\alpha$ ($\lambda=0.1543$ nm)을 사용하여 스캔 범위(2θ)는 20~80°에서 0.0167°씩 하였다. 촉매표면의 산화상태를 조사하기 위하여 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) spectrometer(V.G. Scientific, Escalab 250)를 사용하여 Al K-alpha(CAE=50 eV) 조건에서 XPS 분석을 하였으며, 처리 결과는 C1s 피크의 결합에너지 값을 285 eV로 기준하여 chemical shift 현상을 보정하였다.

3. 결 과

3-1. 촉매의 활성 측정

Cu-Mn 복합 산화물 촉매에 의한 톨루엔 완전산화 반응을 조사하여 Fig. 2에 나타내었다. 톨루엔 농도가 30 ppm인 경우, 약 260 °C 부근에서 톨루엔이 완전산화 됨을 알 수 있으나 Cu 담지량의 증가에 따른 촉매 활성의 차이는 관찰되지 않았다. 이에 반해, 톨루엔의 농도가 75 ppm인 경우에는 10 Cu-10 Mn과 15 Cu-10 Mn 촉매에 의한 톨루엔의 완전산화 반응은 260 °C에서 나타났으며, 15 Cu-10 Mn 촉매의 톨루엔 산화 효율이 가장 우수하였으며 촉매활성 능력이 15 Cu-10 Mn>20 Cu-10 Mn>10 Cu-10 Mn>5 Cu-10 Mn의 순

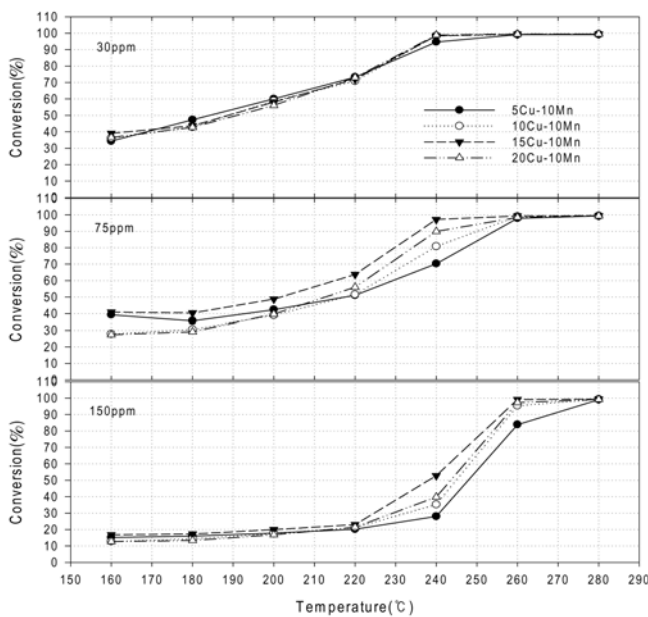


Fig. 2. Catalytic oxidation of toluene over Cu-Mn oxide catalysts as functions of reaction temperature and concentration.

임을 알 수 있었다. 150 ppm의 농도에서는 촉매 활성이 다소 떨어짐을 볼 수 있었고 촉매 활성 능력순서는 75 ppm 농도 일 때와 유사하였으며, 15 Cu-10 Mn 촉매는 260 °C에서 톨루엔의 완전 산화 반응이 나타났으나 5 Cu-10 Mn 촉매는 280 °C에서 톨루엔이 완전 산화되었다. 이와 같이, 톨루엔의 농도가 상승함에 따라 톨루엔 완전 산화능력이 떨어짐을 알 수 있었으며, 이러한 현상은 Kim[8]의 결과에서도 유사하게 나타났다. Kim은 톨루엔 농도가 증가함으로 인해 활성 감소결과가 나타나며 VOC 촉매 산화 반응에서 일반적으로 나타나는 현상이라고 하였다. Fig. 2에 나타난 결과를 이용하여 50%, 90%의 톨루엔 전환율을 나타내는 온도를 T_{50} 및 T_{90} 으로 각각 표시하여 Table 1에 나타내었다. 톨루엔의 농도를 30 ppm의 저농도로 설정하여 실험한 결과, Cu의 담지량 변화와는 무관하게 T_{50} 은 190 °C 부근에서, T_{90} 은 235 °C 부근에서 거의 유사한 분해 효율을 나타내었다. 한편, 75 ppm 농도에서 15 Cu-10 Mn 촉매의 T_{50} 은 202 °C T_{90} 은 236 °C임을 알 수 있으며 150 ppm 농도에서 15 Cu-10 Mn 촉매의 T_{50} 은 238 °C T_{90} 은 256 °C으로 상당히 저온 영역에서 톨루엔

Table 1. Catalytic oxidation of toluene over Cu-Mn oxide catalysts

Catalyst	Concentration	T_{50} (°C)	T_{90} (°C)
5 Cu-10 Mn	30 ppm	183	236
	75 ppm	219	254
	150 ppm	248	267
10 Cu-10 Mn	30 ppm	189	233
	75 ppm	219	250
	150 ppm	245	258
15 Cu-10 Mn	30 ppm	189	233
	75 ppm	203	236
	150 ppm	238	256
20 Cu-10 Mn	30 ppm	192	234
	75 ppm	213	240
	150 ppm	243	257

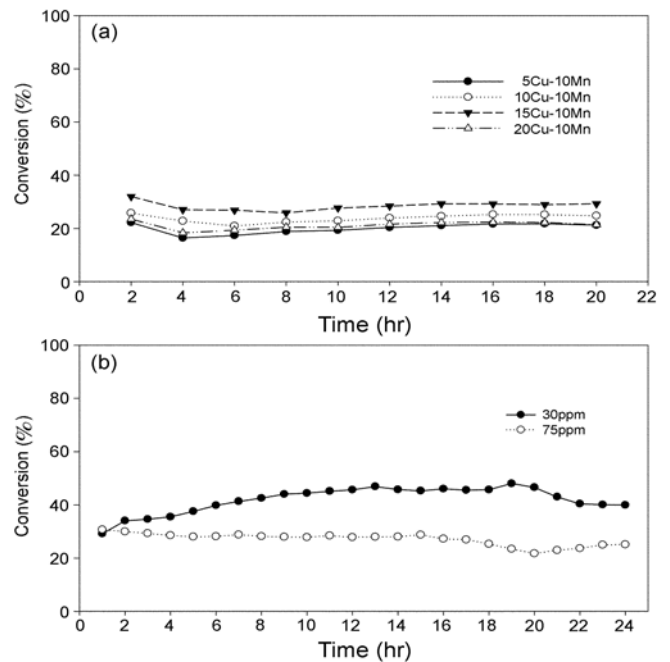


Fig. 3. The influence of reaction time on reactivity of catalytic oxidation of toluene over Cu-Mn oxide catalysts (A: toluene concentration=150 ppm, temperature=220 °C; B: toluene concentration=30, 75 ppm, temperature=220 °C at 15 Cu-10 Mn catalyst).

의 완전산화가 진행됨을 확인할 수 있었다. 고농도일 때는 Cu 담지량의 변화에 따른 톨루엔의 완전 산화 온도 차이를 나타냈으며, 15 Cu-10 Mn 촉매가 가장 저온에서 톨루엔의 완전 산화 반응을 나타내는 것을 알 수 있었다. 따라서, 15% Cu-10% Mn 비율로 Cu-Mn 산화물 촉매를 제조함으로써 톨루엔의 완전 산화 활성을 높일 수 있음을 확인하였다.

톨루엔 완전 산화 활성이 급격히 상승하기 시작하는 온도인 220 °C에서 시간에 따른 톨루엔 전환율을 측정하였다. Fig. 3(a)에 의하면 15 Cu-10 Mn 산화물 촉매의 활성이 상대적으로 우수함을 확인할 수 있으며, 전환율은 2시간이 경과 했을 때 31%이고 8시간 경과 시 25%로 전환율이 낮아짐을 관찰하였으나 14시간이 경과함에 따라 29%로 거의 일정하게 유지됨을 확인할 수 있었다. 또한, 이러한 경향은 Cu의 담지량이 다른 촉매에서도 관찰되었다. 톨루엔 전환율이 우수한 15 Cu-10 Mn 촉매에서의 30, 75 ppm 농도별 장기 테스트 결과를 보면 Fig. 3(b)에 나타난 바와 같이 30 ppm 농도에서는 30%의 전환율을 보이다가 45%가량의 높은 전환율을 나타내었으며, 75 ppm 농도에서는 30% 가량에서 25% 사이의 톨루엔 전환율을 나타냄을 볼 수 있었다. 220 °C에서도 반응물의 농도가 낮을수록 전환율이 우수하며 15 Cu-10 Mn 촉매의 활성이 뛰어난 것을 확인할 수 있었다.

3-2. 촉매의 표면 특성 분석

Cu의 담지량을 변화시켜 제조한 촉매의 비표면적을 측정한 결과를 Table 2에 나타내었다. γ -Al₂O₃에 Mn과 Cu를 담지한 Cu-Mn 산화물 촉매의 비표면적은 155 m²/g인 γ -Al₂O₃의 비표면적보다 매우 감소하였음을 알 수 있으며, Cu 함량이 증가함에 따라 비표면적이 감소하는 경향을 나타내었다. 이전 결과에 의하면 γ -Al₂O₃에 10%

Table 2. The BET surface area of Cu-Mn oxide catalysts

Catalyst	Surface Area (m ² /g)
5 Cu-10 Mn	106.6
10 Cu-10 Mn	102.3
15 Cu-10 Mn	101.6
20 Cu-10 Mn	96.5

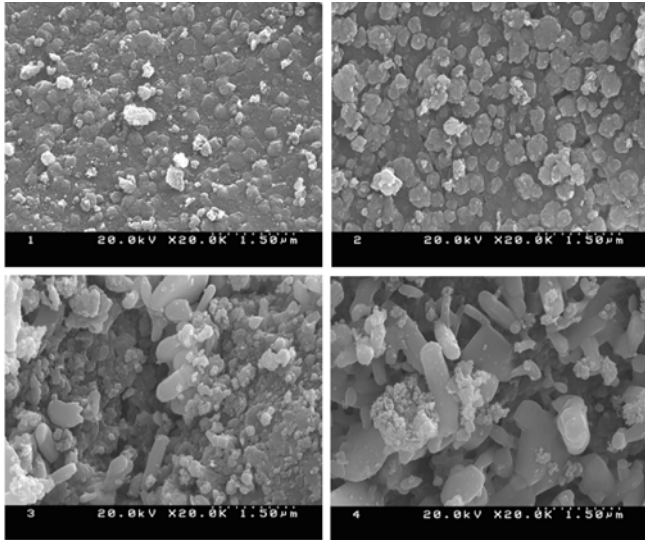


Fig. 4. SEM images of Cu-Mn oxide catalysts (1:5 Cu-10 Mn, 2:10 Cu-10 Mn, 3:15 Cu-10 Mn, 4:20 Cu-10 Mn).

Mn를 담지시켰을 경우 촉매의 비표면적이 127.2 m²/g로 감소하였으며 Cu의 추가로 인해 촉매의 비표면적은 106.6 m²/g으로 더욱 감소되었음을 알 수 있으며, Cu 함량이 증가됨에 따라 촉매의 비표면적이 더욱더 감소하였음을 알 수 있었다.

Cu-Mn 산화물 촉매의 표면 상태를 조사하기 위해 SEM 측정한 결과 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 5 Cu-10 Mn, 10 Cu-10 Mn 산화물 촉매의 표면에서는 주로 300 nm 이하의 작은 입자만이 관찰되었다. 이러한 결과는 촉매활성물질인 Cu와 Mn이 γ -Al₂O₃ 담체 표면에 고분산되어 있다는 것을 나타내 주고 있다. 그러나 15 Cu-10 Mn 산화물 촉매에서는 크기가 큰 입자상의 물질이 부분적으로 관찰되었고, Cu 함량이 가장 높은 20 Cu-10 Mn 산화물 촉매는 입자상 물질의 커다란 결정들이 주로 관찰되었다.

비표면적 측정 및 SEM 분석 결과를 톨루엔 완전산화 활성 결과와 연계시켜 생각하여 볼 때, 촉매의 비표면적과 분산도는 촉매 활성에 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 Kim[8]이 실시한 γ -Al₂O₃에 금속 산화물을 담지하여 VOC 산화 반응에 관한 연구에서도 관찰되어지는 것으로 보아, 본 연구에서 관찰된 촉매의 분산도가 톨루엔의 완전산화 활성과 관련성이 없다는 주장을 뒷받침하여 주고 있다.

Cu 담지량에 따른 Cu-Mn 산화물 촉매의 결정구조를 조사하기 위하여 XRD 분석을 하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 결과에 의하면 5 Cu-10 Mn 산화물 촉매에서는 $2\theta = 30.43, 35.88, 43.74, 57.73, 63.34$ 부근에서 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄의 스핀넬 구조에 귀속되는 피크가 거의 무정형에 가까운 형태로 관찰되었으며, 10 Cu-10 Mn 산화물 촉매부터는 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄의 결정에 귀속되는 피크가 강하게 관

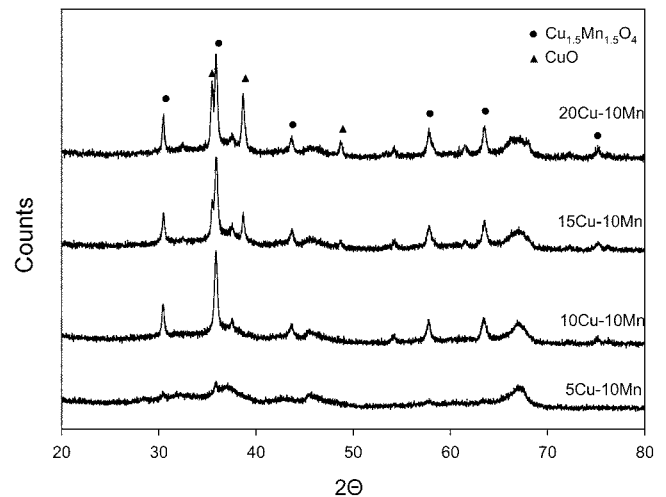


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of Cu-Mn oxide catalysts.

찰되었다. Papavasiliou 등[9]의 논문에서도 본 실험에서 제조된 촉매와 유사한 위치에서 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄의 스핀넬 구조 결정피크가 관찰되었음을 볼 수 있었다. 15 Cu-10 Mn 산화물 촉매부터는 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄에 귀속되는 피크 이외에도 CuO에 귀속되는 피크가 $2\theta = 35.45, 38.69, 48.68$ 부근에서 강하게 관찰되었고 이들 피크는 Cu 담지량이 증가함에 따라 증가하였다. 또한, Mn의 함량이 Cu보다 높은 5 Cu-10 Mn 산화물 촉매에서는 Mn 산화물에 귀속되는 피크가 관찰되지 않는 것으로 보아 Mn은 Cu와 고용체를 형성하여 스핀넬 구조의 형태로 존재하거나 무정형 상태로 존재하는 것으로 사료된다. Cheon 등[10]은 Mn을 5% 이상 담지한 경우 결정상의 Mn 산화물상이 관찰되는 것을 보고하였고, Papavasiliou 등[9]은 우레아를 넣어 제조한 Cu-Mn 산화물 촉매에서는 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄의 스핀넬 구조와 Mn₂O₃상이 관찰되는 것으로 보고하였다. 이에 반해 Alonso 등[11]의 CuO와 MnO₂를 기계적으로 혼합하여 제조한 촉매에서는 본 연구에서 관찰된 것과 유사한 XRD pattern이 관찰된다고 보고하였다. 그리고 Tang 등[12]은 혼합된 산화물 MnO-CeO_x의 XRD 패턴이 Mn과 Ce의 몰비에 의존한다고 하였다. Mn/(Mn+Ce)≥0.75 비율일 때 Mn₂O₃의 결정이 나타나고 Mn/(Mn+Ce)≤0.5 일 때 Mn₂O₃와 CeO₂ 사이에 고용체가 형성되므로 Mn₂O₃의 피크는 넓게 분산되어 나타나지 않으며 CeO₂의 결정만 나타난다고 하였다. 그러므로 Mn은 고용체를 형성하기 용이한 금속으로 본 연구에서도 Mn의 결정은 Mn/(Cu+Mn)의 몰비에 의존하는 것으로 생각되어진다. 촉매별 Mn/(Cu+Mn) 비율을 살펴보면, 5 Cu-10 Mn:0.7, 10 Cu-10 Mn:0.54, 15 Cu-10 Mn:0.44, 20 Cu-10 Mn:0.37으로 Mn의 함량이 높은 5 Cu-10 Mn과 10 Cu-10 Mn 촉매에서 Mn의 함량이 Mn 산화물 결정 피크를 나타낼 만큼 높지 않으므로 Cu와 Mn 사이에 고용체가 형성되고 Mn 산화물 피크는 고분산되어 나타나지 않는 것으로 생각된다. 이러한 결과는 본 연구의 제조법을 통하여 Mn 산화물이 촉매표면에 고분산 되었음을 의미 한다.

Table 3에는 XRD 분석결과를 통하여 얻어진 결정성 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄와 CuO의 비율을 나타내었다. 5 Cu-10 Mn 및 10 Cu-10 Mn 산화물 촉매는 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ 결정만이 존재하는 것으로 관측되었으며, 15 Cu-10 Mn과 20 Cu-10 Mn 촉매는 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄와 CuO의 결정이 동시에 존재

Table 3. The crystallite ratios of Cu-Mn oxide catalysts

Catalyst	XRD phases(%)	
	Cu _{1.5} Mn _{1.5} O ₄	CuO
5Cu-10Mn	100	-
10Cu-10Mn	100	-
15Cu-10Mn	64	36
20Cu-10Mn	51	49

하며 Cu의 함량이 증가함에 따라 CuO의 함량이 높아지는 것을 알 수 있었다. 즉 5 Cu-10 Mn 및 10 Cu-10 Mn 산화물 촉매에서는 주로 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄이 주요 결정 구조로 관측되었다. 이에 반해, Cu의 담지량이 15% 이상의 Cu-Mn 산화물 촉매의 경우에는 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄이 외에도 CuO 결정구조가 관찰되었으며 CuO 결정의 비율은 Cu의 담지량이 증가할수록 증가하는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과를 통해, 본 연구에서 제조된 Cu-Mn 복합 산화물 촉매가 다른 전이금속에 비해 저온영역에서 우수한 활성을 갖는 것은 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ 결정이 존재하기 때문인 것으로 추정되며 Cu의 담지량이 증대된 15 Cu-10 Mn 촉매의 활성이 가장 우수하였으므로 고분산된 Mn 산화물보다 CuO 결정이 촉매 활성인자로서 역할이 우수한 것으로 판단된다. 또한, 15 Cu-10 Mn 촉매의 활성이 20 Cu-10 Mn 촉매보다 우수하게 나타났으므로 CuO의 함량이 높다고 활성이 증진된 것은 아니므로 CuO가 주요 활성인자는 아닌 것으로 추정된다. 따라서 고분산된 Mn 산화물보다 CuO의 역할이 우수하며 CuO 결정보다 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄의 촉매활성 인자로서의 역할이 더욱 우수한 것으로 생각된다. 그러므로 톨루엔 산화 반응에서의 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄와 CuO의 각각의 역할에 대한 연구가 추후에 진행될 필요성이 있을 것으로 판단된다.

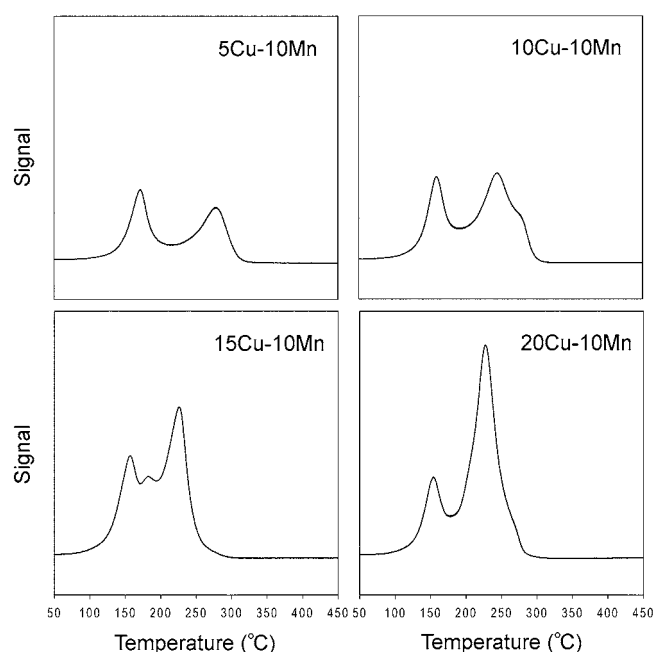
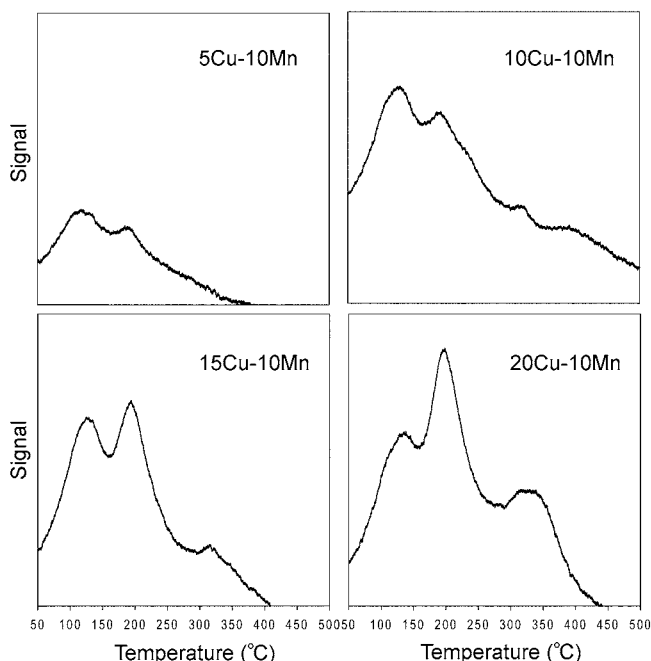
촉매의 환원 특성을 측정하기 위하여 H₂-TPR 실험을 수행하였으며 그 측정 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 촉매의 H₂-TPR 결과, 5 Cu-10 Mn

산화물 촉매의 첫 번째 환원 봉우리는 172 °C에서 두 번째 환원봉우리는 278 °C에서 관찰되었으며, 10 Cu-10 Mn 산화물 촉매는 160 °C와 246 °C에서, 20 Cu-10 Mn 산화물 촉매는 154 °C와 227 °C에서 각각 첫 번째 및 두 번째 환원봉우리를 나타내었다. 한편, 15 Cu-10 Mn 촉매는 세 개의 환원 피크를 나타내고 있는데, 각각 154 °C와 182 °C, 226 °C에서 촉매가 환원됨을 확인할 수 있었다. 또한, Cu의 담지량이 증가함에 따라 촉매의 환원 온도가 저온으로 이동하였으나 15, 20%의 Cu가 담지된 촉매의 경우 첫 번째 환원 온도는 동일하였다. 또한, 15 Cu-10 Mn과 20 Cu-10 Mn 산화물 촉매의 첫 번째 환원 피크의 H₂ 소모 정도를 signal로 비교해 보면 15 Cu-10 Mn 산화물 촉매의 H₂ 소모량이 다소 높음을 확인할 수 있었다.

환원 실험 종료 후 촉매의 재산화 특성을 조사하기 위하여 O₂-TPO 실험을 수행하였고 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 환원된 촉매의 산화 능력이 5 Cu-10 Mn 보다 Cu의 담지량이 증가 할수록 저온에서의 산화 능력이 높아지는 것을 확인할 수 있었으며, 첫 번째 산화 봉우리가 즉 O₂ 소모량이 저온에서 가장 높은 것은 15 Cu-10 Mn 촉매인 것으로 나타났다. 또한, 상온영역에서부터 일찍 산화가 시작되어 넓은 온도 구간에 걸쳐 서서히 산화가 진행됨을 알 수 있다. 이러한 현상의 원인을 Kim과 Lee[13]는 환원과정에서 금속입자간의 소결이 일어나 금속 입자의 크기가 증가하고 재 산화 과정에서 금속입자 내부로의 산소 확산 시간이 증가함에 따른 영향으로 판단하였다.

이상의 산화 환원 실험 결과를 종합해 보면, 15 Cu-10 Mn 촉매의 산화 환원 능력이 가장 우수함을 확인할 수 있으며, 촉매의 산화 환원 결과와 촉매 활성 결과가 비례관계에 있는 것으로 나타났으므로 Cu-Mn 산화물 촉매에서는 촉매의 산화 환원 능력이 촉매의 활성을 결정하는 것으로 판단된다. 이를 뒷받침하기 위하여 다음의 톨루엔 흡착실험을 수행하였다.

촉매반응은 반응물이 생성물로 전환될 때 여러 반응기구로 촉매 반응을 설명할 수 있다. 여러 반응기구 중 Langmuir-Hinshelwood

**Fig. 6.** TPR curves of Cu-Mn oxide catalysts.**Fig. 7.** TPO curves of Cu-Mn oxide catalysts.

반응기구는 활성점에 반응물이 흡착되어 활성화된 상태에서 반응에 참여한다는 흡착을 전제로 한 반응기구이고 Mars-van Krevelen 반응기구는 금속 산화물 촉매에서 산화반응이 산화물의 격자산소에 의해 진행되며 금속원자와 격자산소의 결합이 강하지 않으므로 격자산소가 쉽게 떨어져 금속원자와 반응하고 비어 있는 격자산소 자리는 기상산소에 의해 다시 채워져 촉매 활성점이 재생되어 촉매반응이 계속되는 산화환원 반응기구이다[14]. 본 연구에서 사용된 Cu-Mn 산화물 촉매는 톨루엔 완전산화 반응 시 촉매의 산화 환원 반응에 의한 반응인지 아니면 톨루엔 흡착에 의한 촉매 반응인지를 확인하기 위하여 톨루엔 흡탈착 실험을 수행하였다. 먼저 흡착 실험을 위해 0.1 g의 촉매를 110 °C에서 O₂로 1시간 전처리한 후 상온에서 질소로 퍼지 시킨 후 200 ppm 톨루엔을 50 ml/min의 속도로 주입하면서 톨루엔 흡착량을 GC-FID로 분석하였다. 주입되는 200 ppm의 톨루엔 중 촉매에 흡착이 진행되고 흡착되지 않고 배출되는 톨루엔의 양을 2 min 간격으로 분석하였다. 검출되는 톨루엔의 양이 blank 실험 때와 같은 양이 검출될 때를 톨루엔 흡착이 종료된 것으로 보고 시간에 대한 톨루엔 검출량 변화 그래프를 그려서 흡착이 이루어진 부분의 면적과 톨루엔이 주입된 총 면적을 계산하여 그 비를 계산하였다. 그리고 주입된 톨루엔 양을 계산하여 흡착부분의 면적과 총면적의 비를 곱하여 흡착량을 계산하였다. 그 결과, 톨루엔 흡착량은 0.178 mmol/g이었다. 이어서 흡착이 충분히 이루어진 후 촉매표면에 물리적으로 흡착된 톨루엔을 제거하기 위하여 상온에서 질소기체로 충분히 퍼지 시킨 후, 2 °C/min 간격으로 온도를 상승하며 온도에 따른 톨루엔 탈착실험을 수행한 결과 온도에 따른 뚜렷한 탈착 피크를 얻지는 못하였다. 따라서 Cu-Mn 산화물 촉매의 톨루엔 완전산화 반응은 흡착 메커니즘에 의한 것이 아니라 산화환원 메커니즘에 의한 것으로 사료되며 산소가 부가되는 산화반응에서는 일반적으로 열이 많이 발생하므로 완전산화반응이 더욱 촉진된 것으로 생각된다.

Table 4는 촉매 각성분의 산화상태에 대한 정보를 얻기 위한 XPS 분석 결과이다. 일반적으로 CuO는 933.4~933.9 eV, Cu₂O는 932.1~932.5 eV, MnO는 641.0 eV, Mn₂O₃는 641.1~641.4 eV, MnO₂는 642.0~642.4 eV 영역의 결합에너지에 갖는다[15]. 따라서 본 연구 결과에서 나타난 Cu와 Mn의 산화수를 알아보면, Cu 2p_{3/2}의 결합에너지는 932.45~933.10 eV를 나타내므로 γ -Al₂O₃ 상의 Cu는 Cu¹⁺~Cu²⁺로 존재함을 확인할 수 있으며, Mn 2p_{3/2}의 결합에너지는 641.45~642.15 eV로 Mn²⁺~Mn⁴⁺ 상태임을 확인할 수 있다. 촉매의 산화상태와 활성간의 정확한 관련성을 찾기는 어려우나 촉매활성이 가장 우수한 15 Cu-10 Mn 촉매의 산화수가 가장 높은 것으로 나타났으므로 높은 산화수가 톨루엔의 완전산화 활성에 영향을 끼친 것으로 사료된다. 일반적으로 산화상태 증가는 결합에너지를 증가시킨다고 하였으며[16] 결합에너지의 증가는 산화수가 높음을 의미한다. 또한, 높은 산화상태는

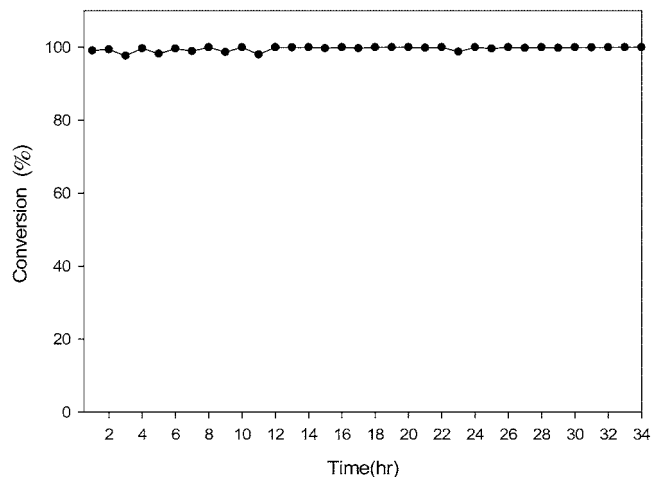


Fig. 8. Influence of water on reactivity of catalytic oxidation of toluene over 15 Cu-10 Mn catalyst (water concentration=1%, toluene concentration=100 ppm, reaction temperature=260 °C).

자유전자가 많아 산소를 많이 활성화 시킬 수 있으므로 산화반응에서 촉매활성이 높다고 하였다[14]. 그러므로 본 연구에서 사용된 촉매는 높은 산화 상태가 톨루엔 산화 반응을 우수하게 이끄는 것으로 생각된다.

Fig. 8에서는 제조한 촉매의 실제 공정 적용 가능성을 추정해 보기 위하여 촉매독으로 작용하는 수분의 영향을 조사하였다. 먼저 260 °C 온도에서 20시간 동안 톨루엔 완전산화반응의 변화가 나타나는지를 조사하였다. 실험 결과 촉매는 99.9%의 톨루엔 전환율을 유지함을 확인할 수 있었으며, 수분 1%를 주입하여 260 °C에서 톨루엔 분해 반응의 영향을 분석한 결과 수분에 의한 분해 효율의 감소 현상은 나타나지 않았다. γ -Al₂O₃에 Cu만을 담지하여 수분의 영향을 조사한 Wang[17]의 연구에서는 20%가량 효율 감소 현상이 보고하였는데 Wang은 이러한 결과를 수분 흡착에 의한 결과로 보았다. 그러나 본 연구에서 제조된 Cu-Mn 복합 산화물 촉매는 수분 흡착현상이 발생하지 않는 것으로 조사되었으므로 수분이 발생하는 공정에도 적용이 가능할 것으로 사료된다.

4. 결 론

Cu-Mn 복합 산화물 촉매를 이용한 톨루엔 완전산화 반응에서 촉매 반응의 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

적절한 촉매의 비율은 γ -Al₂O₃에 Cu 15%, Mn 10%를 담지한 것으로 나타났으며, 톨루엔의 농도가 높아짐에 따라 전환율이 감소하였으나 260 °C 부근에서 완전산화되는 것으로 보아 저온 활성이 우수함을 알 수 있었다. 제조된 촉매의 비표면적과 촉매의 분산상태는 촉매활성에 큰 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있었다. 그러나 산화 환원 특성이 뛰어난 촉매가 톨루엔의 완전산화에 높은 촉매활성을 나타내는 것을 알 수 있었다. 촉매의 결정 구조와 산화 상태 분석을 통해 고분산된 Mn 산화물보다 CuO의 역할이 우수하며 CuO 결정보다 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄의 촉매활성 인자로서의 역할이 더욱 우수한 것으로 생각되므로 톨루엔 완전산화 반응에 있어서 활성이 뛰어난 결정은 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄인 것으로 추정되며 높은 산화수가 활성요인으로 작용하는 것으로 판단된다. 실 공정 도입 가능성을 추정해 보기

Table 4. The binding energies(eV) of Cu(2p) and Mn(2p) levels for Cu-Mn oxide catalysts

Catalyst	Binding energies (eV)	
	Cu 2p _{3/2}	Mn 2p _{3/2}
5Cu-10Mn	932.80 eV	641.85 eV
10Cu-10Mn	932.80 eV	641.60 eV
15Cu-10Mn	933.10 eV	642.15 eV
20Cu-10Mn	932.45 eV	641.45 eV

위한 장시간에 걸친 촉매 활성 변화와 수분의 영향을 조사한 결과, 시간이 경과함에 따른 수분에 의한 톨루엔의 전환율 감소 현상은 나타나지 않았다. Cu-Mn 복합 산화물 촉매는 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ 스핀넬 구조를 형성하여 저온 활성이 뛰어날 뿐만 아니라 수분에 대한 안정성이 우수하였으며, 촉매 활성이 산화환원 메커니즘을 따르는 것으로 사료된다.

감 사

본 연구는 산업자원부에서 시행한 지역전략산업 석·박사 연구 인력 양성사업비에 의해 수행된 것입니다. 연구비를 지원해 준 한국산업기술재단에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Soichiro, S., *J. Env. Hi-Tech.*, **9**, 15-19(2004).
2. Cooper, C. D., Alley, F. C., *Air Pollution Control*, 2nd ed., Waveland Press, **337**(1994).
3. Ihm, S. K., Jun, Y. D., Kim, D. C. and Jeong, K. E., "Low-temperature Deactivation and Oxidation State of Pd/-Al₂O₃ Catalysts for Total Oxidation of n-hexane," *Catal. Today*, **93**(95), 149-154(2004).
4. Centeno, M. A., Paulis, M., Montes, M. and Odriozola, J. A., "Catalytic Combustion of Volatile Organic Compounds on Au/CeO₂/Al₂O₃ and Au/Al₂O₃ Catalysts," *Appl. Catal. A:Gen.*, **234**, 65-78(2002).
5. Li, W. B., Chu, W. B., Zhuang, M. and Hua, J., "Catalytic Oxidation of Toluene on Mn-Containing Mixed Oxides Prepared in Reverse Microemulsions," *Catal. Today*, **93**(95), 205-209(2004).
6. Mazzocchia, C. and Kaddouri, A., "On the Activity of Copper Chromite Catalysts in Ethyl Acetate Combustion in the Presence and Absence of Oxygen," *J. Mol. Catal. A:Chem.*, **204**(205), 647-654(2003).
7. Terribile, D., Trovarelli, A., Leitenburg, C. D., Primavera, A. and Dolcetti, G., "Catalytic Combustion of Hydrocarbons with Mn and Cu-doped Ceria-zirconia Solid Solutions," *Catal. Today*, **47**, 133-140(1999).
8. Kim, S. C., "The Catalytic Oxidation of Aromatic Hydrocarbons over Supported Metal Oxide," *J. Haz. Mat.*, **B91**, 285-299(2002).
9. Papavasiliou, J., Avgouropoulos, G. and Ioannides, T., "Steam Reforming Over Copper-manganese Spinel Oxide Catalysts," *Catal. Com.*, **6**, 497-501(2005).
10. Cheon, T. J., Kim, H. J. and Choi, S. W., "Toluene Catalytic Oxidation by Manganese Oxide: (1) Activity and Characterization," *J. Korean. Soc. Atmos. Env.*, **21**(2), 161-168(2005).
11. Alonso, L., Palacios, J. M., Garcia, E. and Moliner, R., "Characterization of Mn and Cu Oxides as Regenerable Sorbents for Hot Coal Gas Desulfurization," *Fuel Proc. Tech.*, **62**, 31-44(2000).
12. Tang, X., Li, Y., Huang, X., Xu, Y., Zhu, H., Wang, J. and Shen, W., "MnOx-CeO₂ Mixed Oxide Catalysts for Complete Oxidation of Formaldehyde: Effect of Preparation Method and Calcination Temperature," *Appl. Catal. B:Env.*, **62**, 265-273(2005).
13. Kim, Y. H. and Lee, H. I., "Redox Property of Transition Metal Oxides in Catalytic Oxidation," *J. Korean. Ind. Eng. Chem.*, **10**(8), 1161-1168(1999).
14. Chon, H. Z. and Seo, G., *Catalysis an Introduction*, 4rd ed., Hanlimwon, Seoul(2002).
15. <http://www.lasurface.com>.
16. Niemantsverdriet, J. W., *Spectroscopy in Catalysis*, second., Netherlands(2000).
17. Wang, C. H., "Al₂O₃-Supported Transition-Metal Oxide Catalysts for Catalytic Incineration of Toluene," *Chemosphere*, **55**, 11-17(2004).