

Al-Ce 산화물에 담지된 CuO 촉매상에서 저온 CO산화반응

박정현 · 윤현기* · 신채호**†

한국화학연구원 탄소화자원연구소 온실가스자원화그룹

34114 대전광역시 유성구 가정로 141

*충북대학교 산학협력단

28644 충청북도 청주시 서원구 충대로 1

**충북대학교 화학공학과

28644 충청북도 청주시 서원구 충대로 1

(2016년 11월 18일 접수, 2016년 12월 21일 수정본 접수, 2016년 12월 27일 채택)

Low Temperature CO Oxidation over CuO Catalyst Supported on Al-Ce Oxide Support

Jung-Hyun Park, Hyun Ki Yun* and Chae-Ho Shin**†

Korea Research Institute of Chemical Technology, Carbon Resource Institute, Greenhouse Gas Resources Research Group,

141, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34114, Korea

*Industry-University Cooperation Foundation, Chungbuk National University,

1, Chungdae-ro, Seowon-gu, Cheongju, Chungbuk, 28644, Korea

**Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 1, Chungdae-ro, Seowon-gu, Cheongju, Chungbuk, 28644, Korea

(Received 18 November 2016; Received in revised form 21 December 2016; accepted 27 December 2016)

요 약

CuO의 함량이 반응활성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 CuO(x)/0.3Al-0.7Ce (x = 2~20 wt%) 촉매를 함침법으로 제조하고 저온 CO 산화반응을 수행하였다. CuO(10)/0.3Al-0.7Ce 촉매가 반응물 중 수분의 존재 유무에 관계없이 가장 우수한 반응활성을 나타내었다. 수분의 존재는 활성점에 CO와의 경쟁흡착으로 활성점이 감소하여 50% CO 전환을 온 도인 $T_{50\%}$ 가 약 50 °C 고온으로 이동되어 관찰되었다. N_2O -적정실험으로 구한 구리 표면적과 CO-펄스 실험으로 계산 된 격자산소의 양은 CuO의 함량 증가에 따라 증가하였고, CuO(10)/0.3Al-0.7Ce 촉매에서 최대화되었다. 이러한 특성 분석결과는 사용된 촉매의 CO 산화반응에 대한 $T_{50\%}$ 의 경향과 잘 일치하였다. 위의 특성분석 결과로부터, CuO(x)/0.3Al-0.7Ce 촉매의 CO 산화반응에 대한 반응성은 구리 표면적과 격자산소의 양과 밀접하게 관련된다고 결론지을 수 있다.

Abstract – CuO(x)/0.3Al-0.7Ce catalysts with different CuO loadings (x = 2~20 wt%) were prepared by impregnation method and investigated the effects of CuO loadings on the low temperature CO oxidation. Of the used catalysts, the CuO(10)/0.3Al-0.7Ce catalyst showed the highest catalytic performance in the absence or presence of water vapor. In the presence of water vapor, the catalytic performance was drastically decreased, with a temperature of 50% CO conversion ($T_{50\%}$) shifted to higher temperature by 50 °C compared to the those in dry conditions because of the competitive adsorption of water vapor on the active sites. The copper metal surface area calculated from N_2O -titration analysis and the oxygen capacity from CO-pulse experiments were increased with the CuO loadings and showed a maximum at 10 wt%CuO/0.3Al-0.7Ce catalyst. These trends are in good agreement with the tendency of $T_{50\%}$ of the catalysts. From these characteristic aspects, it could be deduced that the catalytic performance was closely related to the oxygen capacity and the copper metallic surface area.

Key words: CuO/AlCe catalyst, CO oxidation, Copper surface area, Oxygen capacity

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: chshin@chungbuk.ac.kr

‡이 논문은 고려대학교 김성현 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

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

일산화탄소(CO)는 매우 유해한 물질로서 엄격한 환경규제에 대응하기 위하여 많은 연구가 있었으며, 산업적 공기배출 정화, 저온 매연 산화, 삼원촉매와 연료전지 분야 등 유용한 산업분야에서도 CO 산화를 위한 연구들이 수행되어 왔다[1-4]. CO 산화반응에 사용되는 촉매 중에는 일반적으로 Pt, Pd, Rh 등의 귀금속류의 촉매가 우수한 활성과 안정성을 갖는다고 알려져 있다[5-10]. 그러나 귀금속류의 높은 가격으로 인하여 귀금속류 촉매를 대체하기 위하여 전이 금속 촉매에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.

구리(Copper, Cu) 근간의 촉매는 활성 금속으로서의 적절한 가격 대와 CO 산화반응에서 귀금속류와 비슷하거나 또는 보다 우수한 활성을 갖기 때문에 귀금속류 촉매를 대체하기 위하여 활발히 연구가 진행되었다[11-13]. Cu 근간 촉매 지지체로 Al_2O_3 [14,15], SiO_2 [16], TiO_2 [17], ZrO_2 [18] 등 다양하게 사용되고 있고, 지지체의 특성은 촉매의 우수한 활성을 갖게 하는 중요한 인자 중 하나이기 때문에[19], 활성물질인 Cu와의 상승효과 극대화를 이루기 위하여 우수한 특성을 갖는 지지체에 관한 연구도 활발히 진행되고 있다.

산소저장방출(oxygen storage-release)을 갖는 CeO_2 를 지지체로 사용한 Cu 촉매는 구리와 CeO_2 의 강한 상호작용과 $\text{Ce}^{4+}+\text{Cu}^{1+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}+\text{Cu}^{2+}$ 의 산화-환원(Redox) 효과로 인해 CO 산화반응에 우수한 활성을 갖는다고 보고되었다[20,21]. 또한 CO 산화반응에 대한 Cu 촉매의 반응성은 지지체의 산소 공간의 존재 및 산소 이동성에 의해 증진될 수 있다고 알려져 있다. CeO_2 의 고유 특성인 산소 공간 및 높은 산소이동성은 격자 또는 벌크에서 촉매의 표면 또는 Cu와 CeO_2 의 경계면으로 활성산소의 이동으로 반응성을 향상시킨다고 보고되었다[20]. 이는 마스-반 크레블린 반응기구(Mars-van Krevelen mechanism, MvK)로 알려진 촉매의 산화-환원 특성에 의한 반응성 증진으로 해석 할 수 있다.

일반적인 침전법으로 제조한 CeO_2 의 비표면적 값은 매우 작고, 고온에서의 열적 안정성이 낮은 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 다른 산화물을 첨가하여 CeO_2 가 가지고 있는 고유의 특성의 증진과 지지체로서의 단점을 해결 할 수 있다. Vidal 등[22]은 CeO_2 에 Zr을 첨가하여 제조한 Ce-Zr 혼합산화물은 순수한 CeO_2 와 비교하여 우수한 환원특성을 갖고, 산소저장방출 특성 또한 큰 향상된다고 보고하였다. 또한 CeO_2 - Al_2O_3 지지체 위에 담지된 Rh 촉매의 저온 프로판 습식개질반응에서 순수한 CeO_2 와 달리, CeO_2 - Al_2O_3 혼합산화물은 Al_2O_3 위에 CeO_2 의 고분산으로 인하여 Rh의 분산도 향상에 기여하는 CeO_2 - Al_2O_3 의 경계면의 형성을 증진시키고, Rh과 지지체의 강한 상호작용을 이끌어 CeO_2 와 Rh의 환원성 증대에 기여한다고 보고하였다[23]. Al/(Al+Ce)의 몰 비를 달리하여 제조한 Cu 근간의 촉매상에서 CO 산화반응에 대한 이전의 연구에서 촉매 활성 및 물리화학적 특성은 Al/(Al+Ce)의 몰 비에 의해 크게 영향을 받았으며, 제조한 촉매 중에서 0.3Al-0.7Ce 산화물 지지체에 담지된 CuO 촉매가 CO 산화반응에서 가장 우수한 반응성을 나타내었다[24]. 또한, 활성상으로 작용하는 CuO의 함량에 따라 지지체와의 다른 상호작용을 야기하여 CuO의 분산도, 환원특성 및 반응성에 많은 영향을 준다고 보고하고 있다[25]. 이에 본 연구에서는 CO 산화반응에서 높은 활성을 나타낸 0.3Al-0.7Ce 산화물을 지지체로 사용하여 CuO의 함량을 달리한 촉매를 제조하고, CO 산화반응을 수행하여 CuO의 함량이 촉매의 특성 및 반응활성에 미치는 영향을 조사하였다. 제조

한 촉매는 X-선 회절 분석(X-ray Diffraction, XRD), 질소 흡·탈착 분석(N_2 sorption), 수소-승온환원법(H_2 -temperature programmed reduction, H_2 -TPR), N_2O -적정실험(N_2O -titration), CO-펄스실험(CO-pulse experiments) 등의 특성분석을 수행하여 CuO 함량을 달리하여 제조된 촉매의 물리화학적 특성과 반응성 간의 관계를 규명하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조

본 연구에서 사용된 전구체는 추가적인 순도 정제과정을 거치지 않고, 시약사에서 받은 그대로 사용하였다. 0.3Al-0.7Ce 산화물 지지체는 질산알루미늄 구수화물($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 98%, Samchun)과 질산세륨 옥수화물($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%, Samchun)을 사용하여 Al/(Al+Ce)의 몰비를 0.3으로 고정하고 공침법으로 제조하였다. 계산된 알루미늄 및 세륨을 완전히 용해시킨 후, 세륨 전구체의 산화상태를, Ce^{3+} 에서 Ce^{4+} 로 조절하기 위하여 과산화수소와 세륨의 비율을 1:3으로 하여 5 °C에서 1시간동안 처리하였다. 과산화수소로 처리한 전구체 용액을 암모니아수(28 wt% NH_4OH , Samchun)를 침전제로 사용하여 pH 10으로 조절하였다. 침전용액은 상온에서 24시간 교반하였고, 여과 및 수세과정을 거친 후, 100 °C 건조오븐에서 24시간동안 건조하였다. 건조된 샘플은 산소 흐름 하에 500 °C에서 2 시간 소성하여 지지체로 사용하였다. 제조된 지지체 위에 질산구리 수화물($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$, 99%, Aldrich)을 전구체로 사용하여 CuO의 함량을 2~20 wt%로 달리하여 CuO/Al-Ce 촉매를 함침법으로 제조하였다. 제조된 촉매는 80 °C에서 건조 후, 공기 흐름하에 500 °C에서 2 시간동안 소성하여 촉매로 사용하였다. 촉매는 CuO의 함량에 따라 CuO(x)/AlCe로 표시하였고, x는 CuO의 함량을 의미한다.

2-2. 촉매 특성분석

제조한 촉매의 결정성을 살펴보기 위해 Siemens D-5005 기기를 사용하여 X선 회절분석(X-ray Diffraction, XRD)을 수행하였다. 이때 사용한 전압과 전류는 30 mA, 50 kV이고, $0.12^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 의 주사 속도, $2\theta = 10 \sim 80^\circ$ 의 범위에서 측정하였다. 제조한 촉매의 비표면적 및 총 기공부피는 -196 °C의 액체질소 온도 하에서 Micromeritics사의 ASAP 2020을 사용하여 질소흡착법으로 측정하였다. 촉매의 비표면적은 BET (Brunauer-Emmett-Teller)식을 이용하여 $P/P_0 = 0.05 \sim 0.2$ 범위 내에서 측정된 값으로 구하였고, 총 기공부피는 $P/P_0 = 0.995$ 에서의 흡착량으로 계산하였다.

CuO(x)/AlCe 촉매의 환원특성을 알아보기 위해 Micromeritics사의 AutoChem 2920을 사용하여 수소-승온환원법(H_2 -temperature programmed reduction, H_2 -TPR)을 수행하였다. 헬륨분위기 하에서 0.2 g의 촉매를 승온 속도 5 °C·min⁻¹으로 상온에서 500 °C까지 온도를 올린 후 500 °C에서 2시간 동안 전처리하고 같은 가스 흐름 하에서 상온으로 냉각하였다. 상온에서 10% H_2/Ar 을 50 cm³·min⁻¹로 흘려주면서 700 °C까지 10 °C·min⁻¹으로 승온하여 소모되는 수소를 열전도도검출기로 관찰하였다.

활성상인 구리의 분산도를 측정하기 위하여 N_2O -적정실험(N_2O -titration)을 수행하였다. 0.04 g의 촉매를 250 °C에서 2시간동안 10% H_2/Ar 을 50 cm³·min⁻¹로 흘려주면서 환원시켰다. 환원 후, 촉매 층을 헬륨분위기에서 90 °C까지 냉각시키고 N_2O 적정 실험을 수행하였다.

분석은 Porapak N 컬럼이 장착된 열전도도검출기(Thermal conductivity detector, TCD)를 이용하여 N_2O 와 N_2 를 분리하여 다음과 같은 식을 이용하여 계산하였다; $N_2O(g) + 2Cu_{(s)} \rightarrow N_2(g) + (Cu-O-Cu)_{(s)}$. 여기서 $Cu_{(s)}$ 는 표면의 구리 원자를 의미하고, N_2O/Cu 의 비는 0.5로 가정하였고, 표면구리의 밀도는 $1.46 \times 10^{19} \text{ atoms} \cdot \text{m}^{-2}$ 를 사용하여 계산하였다[26].

촉매의 산소저장특성(oxygen vacancy/capacity)을 알아보기 위하여 상압, 90 °C의 온도에서 CO-펄스실험을 수행하였다. 분석온도는 CO-승온환원법(CO-temperature programmed reduction, CO-TPR)을 수행 후, 지지체의 격자산소와 반응으로 관찰되는 피크의 온도영역을 기준으로 선정하였다. 헬륨분위기 하에서 0.05 g의 촉매를 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 으로 상온에서 300 °C까지 온도를 올린 후 300 °C에서 1시간 동안 전처리하고 90 °C로 냉각하였다. 헬륨을 이동가스로 사용하여 5%CO/Ar을 매 9분의 간격으로 촉매층으로 주입하였다. 한번 주입 시, 사용된 CO는 3.6 μmol 이었고, CO의 주입은 검출기에 상응하는 CO의 피크가 변화가 없을 때까지 주입하였다. 이때 $m/z = 2(\cdot\text{H}_2)$, 28($\cdot\text{CO}$), 그리고 44($\cdot\text{CO}_2$)의 질량분석기(quadruple mass spectroscopy, QMS) 신호를 검출하였다. CO-펄스실험 동안에 관찰되는 CO_2 피크는 촉매의 격자산소와 주입된 CO의 표면반응으로 생성되며, 관찰되는 CO_2 의 양은 촉매가 포함하고 있는 격자산소의 양으로 해석 할 수 있으며, 격자산소의 양은 QMS의 CO_2 피크의 면적을 적분하여 계산하였다.

2-3. CO 산화반응

CO 산화반응은 직경 12 mm인 수정(quartz) 재질의 U-모양 고정층 반응기로 상압 하에서 실시하였다. 소성한 $\text{CuO}(x)/\text{AlCe}$ 촉매 0.1 g을 반응기에 충전시키고 헬륨($200 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) 분위기 하에서 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 의 승온 속도로 500 °C까지 상승시키고, 2시간 동안 유지한 후 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 의 냉각속도로 50 °C까지 냉각하였다. 수분이 없는 반응조건으로는 $\text{CO}/\text{O}_2/\text{He}$ 의 비를 1/4/95의 몰비로 하여 총 유량 $200 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 로 고정하였다. 이때 기체 유량속도(Gas Hourly Space velocity, GHSV)는 $120,000 \text{ cm}^3 \cdot \text{g cat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 으로 계산되었다. 또한 수분의 영향을 관찰하기 위해 물이 충전되어 있는 포화기를 사용하여 5 vol%의 수분을 반응기로 공급하였다. CO, O_2 와 He는 유량 조절기(Mass Flow Controller, Brooks 5820 E MFC)를 이용하여 반응 장치에 주입하였고, 반응 후 CO의 농도는 IR 시스템이 구축되어 있는 IR 분석기(Teledyne Model 7600)로 실시간 분석을 진행하였다. CO 전환율은 반응된 CO 농도를 공급된 CO 농도로 나누어 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 사용한 $\text{CuO}(x)/\text{AlCe}$ 촉매의 물리적 특성을 알아보기 위해 X-선 회절분석, 질소 흡·탈착분석을 수행하였다. $\text{CuO}(x)/\text{AlCe}$ 촉매의 XRD분석 결과를 Fig. 1에 나타냈다. $\text{CuO}(x)/\text{AlCe}$ 촉매의 모두 정방형의 CeO_2 가 주요 상으로 관찰되었고, CuO와 관련된 피크들은 CuO의 함량이 7 wt%까지는 관찰되지 않았다. 이는 CuO의 함량이 7 wt%까지 AlCe 지지체 위에 고 분산 되는 것으로 추측된다. 그 이상의 CuO 함량에서는 $2\theta = 35.5$ 와 38.7° (JCPDS #332-1111)에서 정방형의 CuO 피크가 관찰되었고, 피크의 크기는 함량이 증가함에 따라 증가하였으며, 이는 CuO의 소결현상으로 입자 크기가 커짐을 의미한다.

$\text{CuO}(x)/\text{AlCe}$ 촉매의 비표면적 및 기공부피를 측정하기 위하여

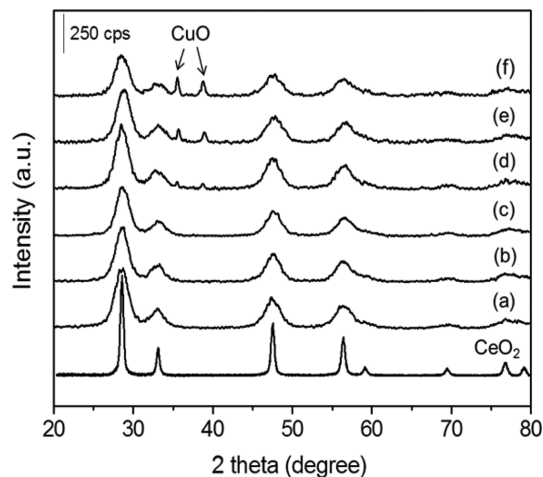


Fig. 1. Powder XRD patterns of $\text{CuO}(x)/\text{AlCe}$ catalysts; (a) $x = 2$ (b) 5, (c) 7, (d) 10, (e) 15, and (f) 20.

Table 1. Physicochemical properties of $x \text{ wt}\%$ CuO/AlCe catalysts

$x \text{ wt}\%$ CuO/AlCe Catalyst	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Total pore volume ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Copper surface area ($\text{m}^2 \cdot \text{g catalyst}^{-1}$) ^a
$x = 2$	118	0.281	4.7
5	99	0.278	15.3
7	98	0.263	21.1
10	93	0.234	20.7
15	89	0.200	15.5
20	84	0.222	14.0

^aObtained by N_2O -titration analysis

질소 흡·탈착분석을 실시하였고 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 제조된 모든 촉매는 중간세공 및 흡·탈착의 이력현상을 나타내는 전형적인 Type IV 형태의 등온 흡·탈착 그래프를 나타내었다(본 논문에는 도시하지 않음). $\text{CuO}(x)/\text{AlCe}$ 촉매의 비표면적 및 기공부피는 CuO의 함량이 2에서 20 wt%로 증가함에 따라 각각 118에서 84 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 로, 0.28에서 0.20 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 로 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 담지된 CuO가 지지체의 기공을 부분적으로 막음으로서 비표면적 및 기공부피가 감소하는 것으로 사료된다.

Fig. 2에 $\text{CuO}(x)/\text{AlCe}$ 촉매의 TEM 결과를 나타냈다. 모든 촉매에서 CeO_2 의 결정면에 따른, 각기 다른 방향으로 배향된 CeO_2 의 격자가 관찰되었다. CuO의 함량이 7 wt%까지 증가하여도 CuO와 관련된 입자를 관찰하기 어려웠으나, 그 이상의 함량에서는 약 10 nm의 CuO 입자들이 관찰되었다. 이는 CuO 입자들이 AlCe 지지체 위에 잘 분산되었음을 의미하며, 앞서 언급한 XRD 분석결과와 잘 일치하는 경향을 보였다.

CuO 촉매의 반응성은 활성상으로 사용된 CuO의 분산도에 따라 많은 영향을 미친다고 알려져 있다. 따라서 사용된 $\text{CuO}(x)/\text{AlCe}$ 촉매상의 Cu의 분산도를 알아보기 위하여 N_2O -적정실험을 수행하였고, 그 결과를 Table 1에 나타냈다. Cu의 분산도는 CuO의 함량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였고, $\text{CuO}(7)/\text{AlCe}$ 촉매에서 Cu 비표면적은 $21.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 로 가장 큰 분산도 값을 나타냈다. 7 wt%이상의 CuO가 담지된 촉매들은 CuO의 함량이 증가함에 따라 Cu 비표면적이 줄어드는 경향을 보였다. CuO 함량의 증가는 인접한 Cu 입자들 사이의 간격의 감소를 야기하여 Cu의 뭉침을 유발하고, 입자들이 커짐에 따라 지지체 표면에 노출된 Cu의 원자수의 감소를 야기한다. 따

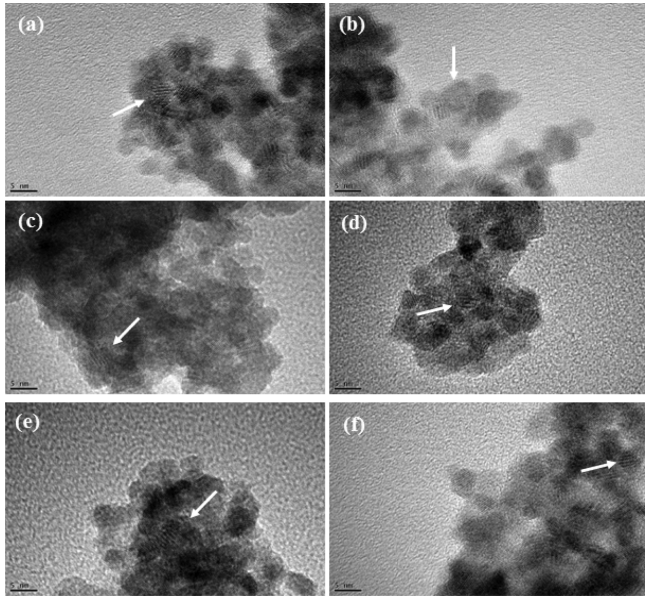


Fig. 2. TEM images of CuO(x)/AlCe catalysts; (a) $x = 2$ (b) 5, (c) 7, (d) 10, (e) 15, and (f) 20. The inserted arrow indicates the CuO particles.

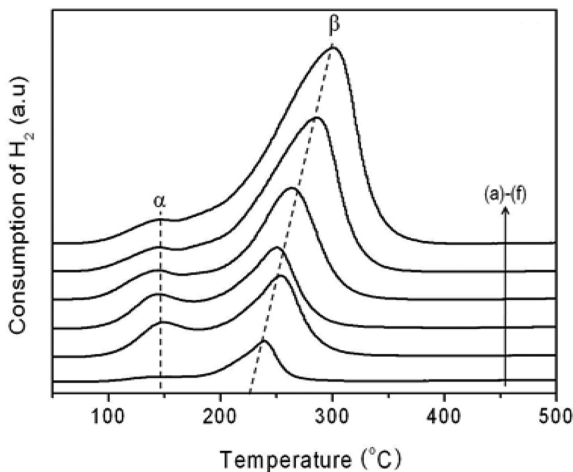


Fig. 3. H_2 -TPR profiles of CuO(x)/AlCe catalysts; (a) $x = 2$ (b) 5, (c) 7, (d) 10, (e) 15, and (f) 20.

라서 Cu 비표면적은 Cu와 지지체의 상호작용에 따라 증가하지만, 어느 특정한 함량을 기점으로 Cu 입자간의 소결현상으로 그 이상의 함량에서는 Cu 비표면적의 감소를 야기한다[27].

CuO(x)/AlCe 촉매의 환원특성을 알아보기 위하여 H_2 -TPR 분석을 수행하였다(Fig. 3). 모든 CuO(x)/AlCe 촉매는 TPR 분석온도영역에서 크게 두 종류의 환원 피크가 관찰되었다. 약 145 °C 부근의 저온에서 관찰되는 피크는 나노크기로 AlCe 위에 잘 분산된 CuO 종의 환원에 관한 피크로 AlCe 지지체와 강하게 결합을 하고 있는 CuO 종으로 볼 수 있다. 240~300 °C 부근에서 관찰되기 시작하는 피크는 클러스터 또는 벌크 CuO 종으로 CuO의 함량에 증가함에 따라 피크의 크기가 증가하는 경향이 보였고, 꼭지점 피크의 온도 또한 고온영역으로 이동하는 것이 관찰되었으며[28], 이는 큰 벌크 CuO 종으로 인하여 환원되기 어려움을 의미한다.

Fig. 4에 CuO(x)/AlCe 촉매 상에서 온도에 따른 CO 산화반응 결

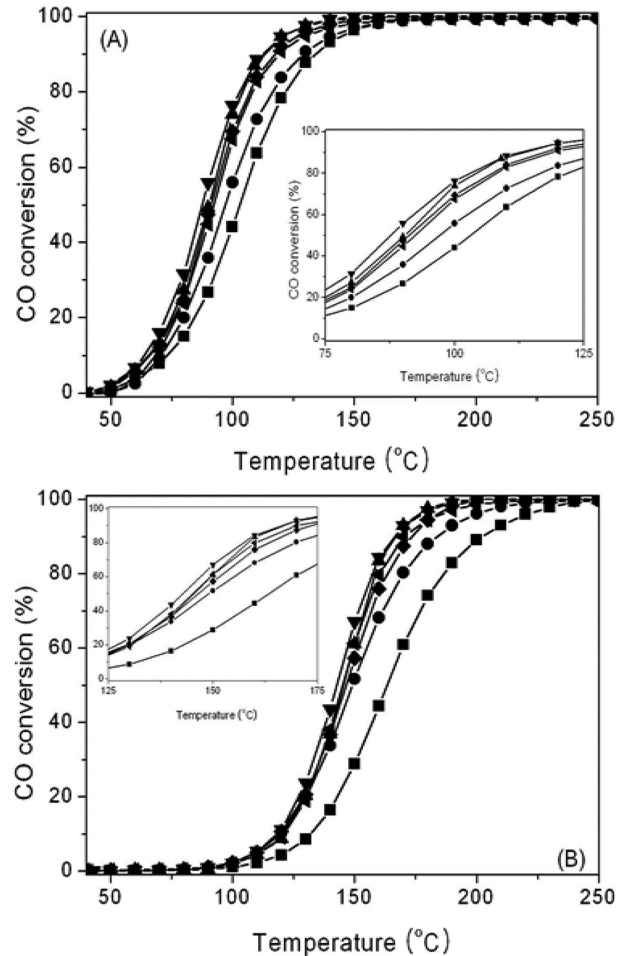


Fig. 4. Catalytic performance on the CO oxidation over CuO(x)/AlCe catalysts; (■) $x = 2$ (●) 5, (▲) 7, (▼) 10, (◆) 15, and (◀) 20. Reaction conditions: (A) dry conditions, $CO/O_2/He$ (mol ratio) = 1/4/95, $F/W = 5.38 \text{ mol g}_{cat}^{-1} \text{ h}^{-1}$, and (B) wet conditions, continuous addition of 5% water vapor.

과를 보였다. 수분이 없는 건조조건에서 모든 촉매는 150 °C의 반응 온도 아래에서 우수한 활성을 나타내었다. CO 전환율이 50%가 되는 $T_{50\%}$ 온도는 CuO의 함량이 10 wt%까지 온도가 낮아지는 경향을 나타내었고, 그 이상의 함량에서는 온도가 증가하였다. CuO(10)/AlCe 촉매의 $T_{50\%}$ 의 온도는 88 °C로 CuO의 함량에 따라 역산화형 형태의 CO 전환율 그래프를 나타내었다. Ratnasamy 등[29] 또한 CuO 함량에 따른 CO 산화반응에서 비슷한 결과를 보고하였다. 5%의 수분이 존재하는 습식반응 조건에서도 건식반응조건에서와 비슷한 결과를 나타내었다. 수분의 존재 시, 모든 촉매는 CO 산화반응에 대한 촉매의 활성 저하가 관찰되었고, 180 °C의 온도에서 완전한 CO 산화가 이루어졌다. 건식조건에서 가장 우수한 활성을 나타내었던 CuO(10)/AlCe 촉매의 $T_{50\%}$ 온도가 143 °C에서 관찰되었으며, 건식조건보다 약 50 °C 정도 $T_{50\%}$ 온도가 고온으로 이동하였다. 이는 수분의 첨가에 따라 촉매의 활성상에 CO와 수분의 경쟁흡착으로 인한 활성점이 줄어들었기 때문으로 추측된다. 또한 수분의 존재 시, 활성상인 CuO가 수분과 반응하여 활성이 없는 $Cu(OH)_2$ 로 형성됨으로서 CO 산화반응에 대한 반응성이 감소하는 것으로 사료된다.

활성상인 Cu 비표면적은 기존의 많은 문헌에서 반응활성과 관련이 있다고 보고되어 있다[30-32]. 따라서 앞서 N_2O -적정분석으로 구

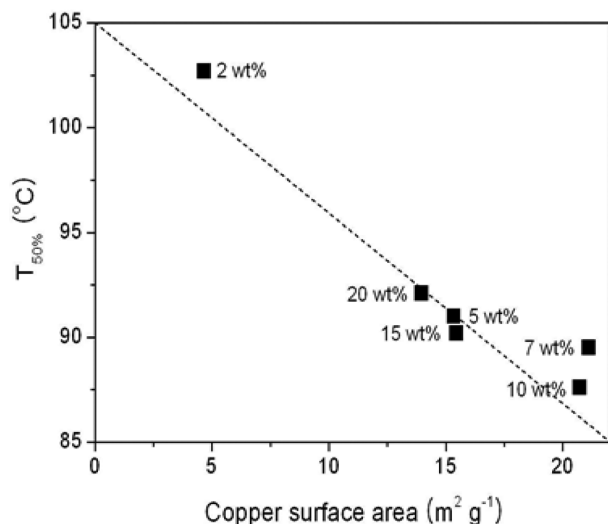


Fig. 5. Relation curve between the copper surface area and light-off ($T_{50\%}$) values of $\text{CuO}(x)/\text{AlCe}$ catalysts.

한 Cu 비표면적과 CO 산화반응에서 관찰된 $T_{50\%}$ 의 온도와의 연관성을 조사하여 Fig. 5에 도시하였다. $T_{50\%}$ 의 온도는 CuO 함량에 따른 Cu 비표면적 증가와 거의 유사한 경향을 나타내었다. 사용된 모든 촉매 중, $\text{CuO}(10)/\text{AlCe}$ 촉매가 CO 산화반응에서 가장 낮은 $T_{50\%}$ 의 온도를 보이나, N_2O -적정분석에서는 $\text{CuO}(7)/\text{AlCe}$ 촉매가 가장 큰 Cu 비표면적 값을 나타내었다. 그러나 두 촉매의 $T_{50\%}$ 온도 및 Cu 비표면적은 무시할 만한 수준의 차이를 나타내었고, 도식한 상관관계 그래프로부터 전체적인 CO 산화반응 활성은 Cu 비표면적과 밀접하게 관련되어 있음을 알 수 있었다.

일반적으로 CeO_2 는 산소저장배출의 독특한 특성을 갖고 있어 산화반응에 지지체 또는 증진제로 많이 사용된다. 이 특성은 제조방법, 혼합물의 조성, 활성물질과의 상호작용 등 다양한 인자에 의해 결정될 수 있다. 앞서 언급한바와 같이 산화반응에서 격자산소의 양 또는 격자산소의 이동성은 MvK 반응기구의 산화-환원 거동과 관련하여 촉매의 반응활성과 밀접하게 관련되어 있다. Liu[33] 등은 CeO_2 지지체를 이용한 CO 산화반응에서 격자 산소의 이동성참여와 관련된 산화-환원 거동을 보고하였다. 또한 홉칼라이트(Hopcalite)라고 알려진 Cu-Mn 근간의 촉매 상에서도 격자산소의 이동성은 촉매의 반응성을 결정짓는 중요한 인자라고 제시하였다[34]. 따라서 CuO 함량에 따른 AlCe 지지체와의 상호작용에 의한 특성을 알아보고, CO 산화반응 활성관계를 규명하고자 하였다. 산소공급을 측정하기 위하여 CO-펄스 실험을 수행하였고 그 결과를 Fig. 6에 도시하였다. CO-펄스실험 동안에 관찰되는 CO_2 의 피크는 다음과 같은 반응에 의해 생성될 수 있다. $\text{CO} \cdot * + \text{O}_{\text{L-O}} = \text{CO}_2 + *$ 그리고 $\text{CO} \cdot * + \text{OH}_{(\text{s})} = \text{CO}_2 + \text{H}_2 + *$, 여기서 L-O는 격자산소, *는 CO가 흡착할 수 있는 활성점을 의미한다[35]. CO를 주입함과 동시에 CO가 활성점에 흡착을 하고, 촉매에 존재하는 격자산소와의 반응으로 CO_2 가 생성된다. CO 주입이 계속됨에 따라서 CO_2 의 피크 크기가 감소하는 경향을 보이며, 이는 촉매에 존재하는 격자산소의 소모에 의한 것으로 해석할 수 있다. 약 10번의 CO 주입 후에도 계속적인 CO_2 가 피크가 관찰되지만, 무시할 만한 수준이었다. 또한 주입된 CO의 피크크기는 CO가 포화되면서 일정한 값을 나타냈다. 또한 앞서 언급한 흡착된 CO와 표면의 하이드록실기와 반응을 통하여 수소 피크가 관

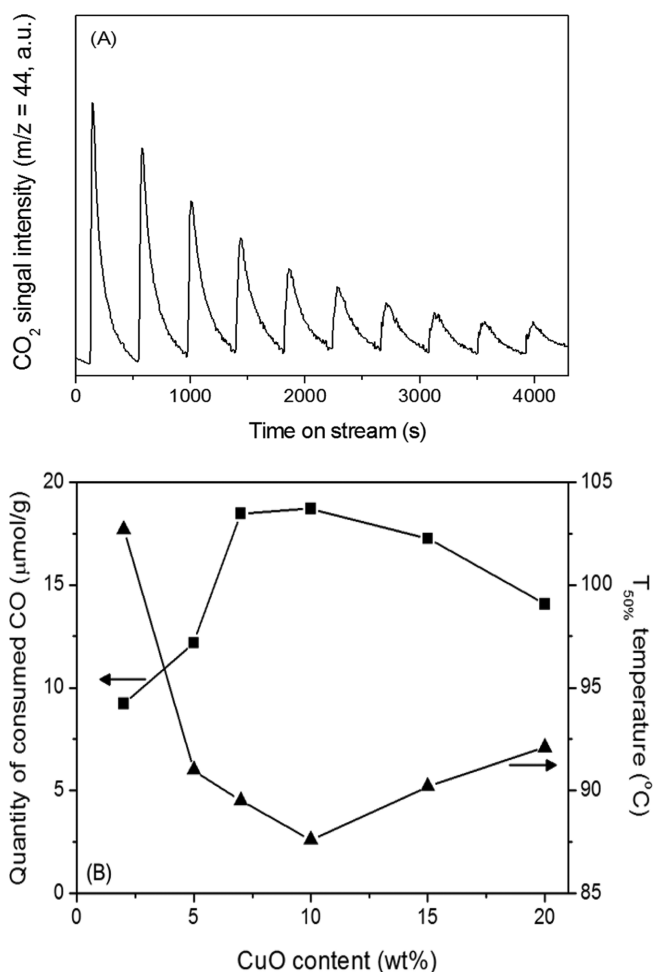


Fig. 6. (A) Typical MS response profiles for the pulse experiments over $\text{CuO}(10)/\text{AlCe}$ catalyst and (B) the correlation curve between the oxygen capacity obtained by integrating of MS signal of $\cdot\text{CO}_2$ ($m/z = 44$) and $T_{50\%}$ values of the $\text{CuO}(x)/\text{AlCe}$ catalysts.

찰되었으며, 수소 피크의 크기는 CO-펄스 실험동안 일정한 값을 나타내었다. CO-펄스 실험동안 관찰된 CO_2 의 양은 촉매 자체에 포함되어 있는 격자산소의 양으로 볼 수 있으며, 촉매의 격자산소의 양은 관찰된 CO_2 피크의 면적을 적분하여 계산하였다. 격자산소의 양은 CuO의 함량이 증가함에 따라 증가하다가 10 wt%CuO에서 가장 큰 값을 나타내었고, 그 이상의 함량에서는 감소하는 경향을 나타내었다. CuO의 함량에 따른 CO 산화반응에 대한 촉매활성 또한 CuO 함량에 따른 격자산소의 양과 유사한 경향을 나타내었다. CO-펄스 실험으로부터 촉매의 반응활성은 MvK 반응기구에 따라 CuO와 AlCe 지지체 사이의 상호작용으로 생성되는 격자산소의 양과 밀접하게 관련된다고 볼 수 있다.

CO 또는 탄화수소의 산화반응에 표면 또는 격자산소의 참여 그리고 산소이동성은 산화반응활성에 중요한 인자로 알려져 있다[33,36]. CO 산화반응에서 생성물인 CO_2 는 촉매 활성금속의 표면 또는 활성금속과 지지체사이의 경계면에서 생성될 수 있다. 따라서 활성금속과 지지체 사이의 상호작용은 산화반응에서 중요한 역할을 한다. 본 연구에서 사용된 $\text{CuO}(x)/\text{AlCe}$ 촉매에서 주입된 CO는 활성상인 Cu에 흡착을 하고 촉매 자체가 가지고 있는 격자산소는 벌크에서 표면으로 이동하여 반응이 진행된다. 모든 촉매가 동일한 격자산소의 양

과 산소이동성을 갖는다고 가정하면 촉매표면에 노출된 Cu 표면적은 CO의 흡착점을 제공함에 있어 중요한 역할을 한다. CuO(7)/AlCe 촉매는 $21.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 로 본 연구에서 사용된 촉매 중 가장 큰 Cu 비표면적 값을 보여주었고, 이는 가장 많은 CO 흡착점을 갖는다는 것을 의미한다. CuO(7)/AlCe 촉매가 가장 많은 CO 흡착점을 가지지만, CO 산화반응 활성에서는 CuO(10)/AlCe 촉매보다 다소 낮은 촉매활성이 관찰되었다. CuO(10)/AlCe 촉매 또한 $20.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 로 큰 Cu 표면적 수치를 나타내었다(Table 1). 비슷한 Cu 표면적을 갖는 두 촉매이지만, CO-펄스 실험에서는 다른 CO_2 생성거동이 관찰되었다. CuO(10)/AlCe 촉매가 CuO(7)/AlCe 촉매보다 큰 CO_2 생성 수치를 나타내었고, 이는 CuO(10)/AlCe 촉매가 보다 많은 격자산소의 양 또는 산소이동성이 용이함을 의미한다. CO_2 생성의 다른 거동은 CuO와 AlCe 지지체 사이의 상호작용의 다름에 기인하는 것으로 생각되며, CuO와 AlCe의 경계면에서의 상호작용, 특히 CuO와 CeO_2 사이의 작용이 큰 영향을 미치는 것으로 추측된다. 이전 문헌에서도 CeO_2 를 지지체로 사용한 Cu 촉매의 반응성은 CuO/ Al_2O_3 또는 CuO/ZSM-5촉매보다 우수한 활성을 보인다고 보고되었다[33]. 따라서 본 연구에서 사용된 촉매의 산화반응 활성은 Cu 비표면적과 CuO와 AlCe 지지체 사이의 상호작용에 의한 격자산소의 양 및 산소이동성과 밀접한 관련이 있으며, CuO와 AlCe 지지체 경계면 사이의 흡-탈착 거동에 관련된 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

4. 결 론

Al/(Al+Ce)의 몰 비를 0.3으로 고정하고 침전법으로 제조한 AlCe 지지체 위에, CuO를 활성물질로 담지한 CuO(x)/AlCe 촉매를 제조하고, CO 산화반응에서 활성물질로 담지된 CuO의 함량에 따른 촉매의 성능과 활성물질과 지지체의 상호작용에 의한 물리화학적 특성을 조사하였다. XRD 분석 결과, 제조된 모든 촉매는 CeO_2 상이 주된 상으로 관찰되었고, CuO의 함량이 7 wt%까지는 CuO와 관련된 피크는 관찰되지 않았다. 제조된 촉매 중, 10 wt% CuO가 담지된 촉매가 건식 및 습식 반응조건에서 가장 우수한 활성을 나타내었고, 수분의 존재유무에 관계없이 200 °C의 반응온도에서 100% CO 전환율을 나타내었다. N_2O -적정분석결과, CuO(10)/AlCe 촉매에서 Cu 표면적이 가장 크게 관찰되었으며, Cu 표면적은 촉매 활성과 유사한 경향을 나타내었다. 또한 CO-펄스실험 결과, CuO(10)/AlCe 촉매에서 활성상인 CuO와 지지체 사이의 상호작용으로 형성되는 용적산소의 양이 가장 크게 관찰되었다. 본 연구의 준비된 CuO(x)/AlCe 촉매 상에서의 반응활성은 N_2O -적정분석의 구리 표면적과 CO-펄스실험의 용적산소량 경향과 잘 일치하였다.

감 사

이 연구는 산업통상자원부 지원의 산업융합원천기술개발사업 과제(2014-10042591)의 일부로 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

References

1. Manzoli, M., Monte, R. D., Boccuzzi, F., Coluccia, S. and Kašpar, J., "CO Oxidation over CuO_x - CeO_2 -ZrO₂ Catalysts: Transient

Behaviour and Role of Copper Clusters in Contact with Ceria," *Appl. Catal. B: Environ.*, **61**(3-4), 192-205(2005).

2. Hoflund, G. B., Gardner, S. D., Schryer, D. R., Upchurch, B. T. and Kielin, E. J., "Au/MnOx Catalytic Performance Characteristics for Low-temperature Carbon Monoxide Oxidation," *Appl. Catal. B: Environ.*, **6**(2), 117-126(1995).
3. Botas, J. A., Gutiérrez-Ortiz, M. A., González-Marcos, M. P., González-Marcos, J. A. and González-Velasco, J. R., "Kinetic Considerations of Three-way Catalysis in Automobile Exhaust Converters," *Appl. Catal. B: Environ.*, **32**(4), 243-256(2001).
4. Reddy, B. M. and Rao, K. M., "Copper Promoted Ceria-zirconia Based Bimetallic Catalysts for Low Temperature Soot Oxidation," *Catal. Commun.*, **10**(9), 1350-1353(2009).
5. Ruth, K., Hayes, M., Burch, R., Tsubota, S. and Haruta M., "The Effects of SO_2 on the Oxidation of CO and Propane on Supported Pt and Au Catalysts," *Appl. Catal. B: Environ.*, **24**(3-4), L133-L138(2000).
6. Laguna, O. H., Centeno, M. A., Boutonnet, M., Odriozola, J. A., "Au-supported on Fe-doped Ceria Solids Prepared in Water-in-oil Microemulsions: Catalysts for CO Oxidation," *Catal. Today*, **278**(1), 140-149(2016).
7. Park, J.-H., Kang, S. E., Cho, K. H., Lee, T. W., Han, H. S. and Shin, C.-H., "Low-temperature CO Oxidation over Water Tolerant Pt Catalyst Supported on Al-Modified CeO_2 ," *Korean J. Chem. Eng.*, **30**(3), 598-604(2013).
8. Park, J.-H., Cho, K. H., Kim, Y. J. and Shin, C.-H., "CO Oxidation over Pt Supported on Al-Ce Mixed Oxide Catalysts with Different Mole Ratios of Al/(Al+Ce)," *Clean Technology*, **17**(2), 166-174(2011).
9. Río, E., Hungria, A. B., Tinoco, M., Manzorro, R., Cauqui, M. A., Calvino, J. J. and Pérez-Omil, J. A., " CeO_2 -modified Au/ TiO_2 Catalysts with Outstanding Stability Under Harsh CO Oxidation Conditions," *Appl. Catal. B: Environ.*, **197**(15), 86-94(2016).
10. Vedyagin, A. A., Volodin, A. M., Kenzhin, R. M., Stoyanovskii, V. O., Shubin, Y. V., Plyusnin, P. E. and Mishakov, I. V., "Effect of Metal-metal and Metal-support Interaction on Activity and Stability of Pd-Rh/alumina in CO Oxidation," *Catal. Today*, In Press (2016).
11. Avgouropoulos, G. and Ioannides, T., "Selective CO Oxidation over CuO- CeO_2 Catalysts Prepared via the Urea-nitrate Combustion Method," *Appl. Catal. A: Gen.*, **244**(1), 155-167(2003).
12. Sedmak, G., Hočevar, S. and Levec, J., "Transient Kinetic Model of CO Oxidation over a Nanostructured $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-y}$ Catalyst," *J. Catal.*, **222**(1), 87-99(2004).
13. Martínez-Arias, A., Hungria, A.B., Munuera, G. and Gamarra, D., "Preferential Oxidation of CO in Rich H_2 over CuO/ CeO_2 : Details of Selectivity and Deactivation Under the Reactant Stream," *Appl. Catal. B: Environ.*, **65**(3-4), 207-216(2006).
14. Artizzu, P., Garbowski, E., Primet, M., Brulle, Y. and Saint-Just, J., "Catalytic Combustion of Methane on Aluminate-supported Copper Oxide," *Catal. Today*, **47**(1-4), 83-93(1999).
15. Sun, K., Liu, J. and Browning, N. D., "Direct Atomic Scale Analysis of the Distribution of Cu Valence States in Cu/g- Al_2O_3 Catalysts," *Appl. Catal. B: Environ.*, **38**(4), 271-281(2002).
16. Carniti, P., Gervasini, A., Modica, V. H. and Ravasio, N., "Catalytic Selective Reduction of NO with Ethylene over a Series of Copper Catalysts on Amorphous Silicas," *Appl. Catal. B: Envi-*

- ron., **28**(3-4), 175-185(2000).
17. Miyadera, T., "Selective Reduction of NO_x by Ethanol on Catalysts Composed of Ag/Al₂O₃ and Cu/TiO₂ with out Formation of Harmful by-products," *Appl. Catal. B: Environ.*, **16**(2), 155-164(1998).
 18. Pietrogiaconi, D., Sannino, D., Tuti, S., Ciambelli, P., Indovina, V., Occhiuzzi, M. and Pepe, F., "The Catalytic Activity of CuO_x/ZrO₂ for the Abatement of NO with Propene or Ammonia in the Presence of O₂," *Appl. Catal. B: Environ.*, **21**(2), 141-150(1999).
 19. Rao, K. N., Bharali, P., Thirumurthulu, G. and Reddy, B. M., "Supported Copper-ceria Catalysts for Low Temperature CO Oxidation," *Catal. Commun.*, **11**(10), 863-866(2010).
 20. Sedmak, G., Hočevár, S. and Levec, J., "Kinetics of Selective CO Oxidation in Excess of H₂ over the Nanostructured Cu_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-y} Catalyst," *J. Catal.*, **213**(2), 135-150(2003).
 21. Harrison, P. G., Ball, I. K., Azelee, W., Daniell, W. and Goldfarb, D., "Nature and Surface Redox Properties of Copper(II)-Promoted Cerium(IV) Oxide CO-Oxidation Catalysts," *Chem. Mater.*, **12**(12), 3715-3725(2000).
 22. Vidal, H., Kašpar, J., Pijolat, M., Colon, G., Bernal, S., Cordón, A., Perrichon, V. and Fally, F., "Redox Behavior of CeO₂-ZrO₂ Mixed Oxides: II. Influence of Redox Treatments on Low Surface Area Catalysts," *Appl. Catal. B: Environ.*, **30**(1-2), 75-85(2001).
 23. Li, Y., Wang, X. and Song, C., "Spectroscopic Characterization and Catalytic Activity of Rh Supported on CeO₂-modified Al₂O₃ for Low-temperature Steam Reforming of Propane," *Catal. Today*, **263**, 22-34(2016).
 24. Park, J.-H. and Shin, C.-H., "Low Temperature CO Oxidation over CuO Catalyst Supported on Al-Ce Oxide: Effects of Support Composition," *Korean Chem. Eng. Res.*, in preparation.
 25. Zhao, F., Gong, M., Zhang, G. and Li, J., "Effect of the Loading Content of CuO on the Activity and Structure of CuO/Ce-Mn-O Catalysts for CO Oxidation," *J. Rare Earth*, **33**(6), 604-610(2014).
 26. Evans, J. W., Wainwright, M. S., Bridgewater, A. J. and Young, D. J., "On the Determination of Copper Surface Area by Reaction with Nitrous Oxide," *Appl. Catal.*, **7**(1), 75-83(1983).
 27. Hsin-Fu, C., Abu, S. M., Wen-Su, H. and Wen-Hsiung, L., "Effect of Acidity and Copper Surface Area of the Cu/Al₂O₃ Catalyst Prepared by Electroless Splatting Procedure on Dehydrogenation Reactions," *J. Mol. Catal.*, **94**(2), 233-242(1994).
 28. Dow, W. P., Wang, Y. P. and Huang, T. J., "Yttria-Stabilized Zirconia Supported Copper Oxide Catalyst: I. Effect of Oxygen Vacancy of Support on Copper Oxide Reduction," *J. Catal.*, **160**(2), 155-170(1996).
 29. Ratnasamy, P., Srinivas, D., Satyanarayana, C. V. V., Manikandan, P., Kumaran, R. S. S., Sachin, M. and Shetti, V. N., "Influence of the Support on the Preferential Oxidation of CO in Hydrogen-rich Steam Reformates over the CuO-CeO₂-ZrO₂ System," *J. Catal.*, **221**(2), 455-465(2004).
 30. Flores, J. H., Peixoto, D. P. B., Appel, L. G., Avillez, R. R. and Silva, M. I. P., "The Influence of Different Methanol Synthesis Catalysts on Direct Synthesis of DME from Syngas," *Catal. Today*, **172**(1), 218-225(2011).
 31. Bae, J. W., Kang, S.-H., Lee, Y.-J. and Jun, K.-W., "Synthesis of DME from Syngas on the Bifunctional Cu-ZnO-Al₂O₃/Zr-modified Ferrierite: Effect of Zr Content," *Appl. Catal. B: Environ.*, **90**(3-4), 426-435(2009).
 32. Venugopal, A., Palgunadi, J., Jung, K., D., Joo, O.-S. and Shin, C.-H., "Dimethyl Ether Synthesis on the Admixed Catalysts of Cu-Zn-Al-M (M = Ga, La, Y, Zr) and γ-Al₂O₃: The Role of Modifier," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **302**(1-2), 20-27(2009).
 33. Liu, W. and Flytzani-Stephanopoulos, M., "Total Oxidation of Carbon Monoxide and Methane over Transition Metal Fluorite Oxide Composite Catalysts: I. Catalyst Composition and Activity," *J. Catal.*, **153**(2), 304-316(1995).
 34. Hasegawa, Y., Fukumoto, K., Ishima, T., Yamamoto, H., Sano, M. and Miyake, T., "Preparation of Copper-containing Mesoporous Manganese Oxides and Their Catalytic Performance for CO Oxidation," *Appl. Catal. B: Environ.*, **89**(3-4), 420-424(2009).
 35. Azzam, K. G., Babich, I. V., Seshan, K. and Lefferts, L., "Bifunctional Catalysts for Single-stage Water-gas Shift Reaction in Fuel Cell Applications.: Part 1. Effect of the Support on the Reaction Sequence," *J. Catal.*, **251**(1), 153-162(2007).
 36. Liu, W., Sarofim, A. F. and Flytzani-Stephanopoulos, M., "Reduction of Sulfur Dioxide by Carbon Monoxide to Elemental Sulfur over Composite Oxide Catalysts," *Appl. Catal. B: Environ.*, **4**(2-3), 167-186(1994).