

침적침전법에 의해 제조된 Cu-Mn 촉매의 활성 및 특성

Activity and Characteristics of Cu-Mn Oxide Catalyst Prepared by the Deposition-Precipitation Method

김 혜 진 · 최 성 우 · 이 창 섭^{1),*}
계명대학교 환경과학과 · ¹⁾화학과
(2005년 2월 3일 접수, 2006년 4월 20일 채택)

Hye-jin Kim, Sung-woo Choi and Chang-Seop Lee^{1),*}
Department of Environment Science, ¹⁾Department of Chemistry Keimyung University
(Received 3 February 2005, accepted 20 April 2006)

Abstract

The catalytic combustion of toluene was investigated on the Cu-Mn oxide catalysts prepared by the deposition-precipitation method. Experiment of toluene combustion was performed with a fixed bed flow reactor in the temperature range of 100~280°C. Among the catalysts, 1.29Cu/Mn showed the most activity at 260°C. The deposition-precipitation method may be showed the potential to enhance the activity of catalysts. The catalysts were characterized by BET, scanning electron microscopy (SEM), temperature-programmed reduction (TPR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray diffraction (XRD) techniques. On the basis of catalyst characterization data, the results showed that the surface of catalysts by deposition-precipitation method had uniform distribution and smaller particle size, which enhanced the reduction capability of catalysts. The XRD results showed that $Cu_{1.5}Mn_{1.5}O_4$ spinel phase was made by deposition-precipitation method, and increased catalyst activity and redox characteristic. It was assumed that the reduction step of $Cu_{1.5}Mn_{1.5}O_4$ spinel phase progressed $Cu_{1.5}Mn_{1.5}O_4$ to $CuMnO_2$, and Cu_2O to $CuMn_2O_4$ and Cu.

Key words : Toluene, Catalyst, Combustion, $Cu_{1.5}Mn_{1.5}O_4$, TPR

1. 서 론

휘발성 유기화합물 (VOC)은 페인트를 희석할 때 사용하는 용제, 접착제, 잉크 등에 널리 사용되고 있으며 대기 중에 연간 약 185만톤이 배출되고 있다. VOC는 1960년대부터 광화학 옥시던트의 원인물질

로 알려져 왔는데 최근에는 부유입자상물질 (SPM)의 원인물질이라는 사실까지 밝혀지면서 SPM, NOx, SOx와 함께 4대 대기오염물질의 하나로서 VOC배출억제는 대기오염방지행정에 있어 심각한 과제로 남아 있다(편집부, 2004). VOC처리에 효과적인 방법으로는 활성탄 흡착법, 연소처리법, 생물탈취법 등이 있으며 그중 촉매연소법은 연소로의 온도를 낮게 설정할 수 있어 연료 사용량을 줄일 수 있다는 것이 특징이다(편집부, 2004). 촉매 연소법에 주로 이용되

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)53-580-5192, E-mail : surfkm@kmu.ac.kr

는 촉매로는 귀금속 촉매, 전이금속 촉매 등이 있다. 귀금속 촉매로는 Au, Rh, Pd (Wu *et al.*, 2004; Okumura *et al.*, 2003; Centeno *et al.*, 2002)가 연구되어 실공정에 이용이 되고 있으나 고비용으로 인한 문제점이 있어 전이금속을 이용한 연구 또한 활발히 진행되어 왔다. 전이금속 중 특히 Mn, Co, Cu, Fe (Choudhary *et al.*, 2004; Wang, 2004; Alvarez-Galvan *et al.*, 2004; Kim, 2002; Scire *et al.*, 2001; Cordi *et al.*, 1997)은 VOC제거에 활성이 뛰어난 촉매로 알려져 있다. 최근 들어 촉매의 활성을 증진시키기 위한 새로운 촉매제조 방법에 대한 연구들이 활발히 진행되고 있다. 그 중 염기성 분위기에서 촉매를 제조한 침적침전법은 촉매의 분산도를 증진시키고 촉매의 안정성을 향상시킬 수 있는 방법으로 보고되고 있다 (Khouidiakov *et al.*, 2005; Xiao *et al.*, 2005; Zanella *et al.*, 2005; Centeno *et al.*, 2003).

본 연구에서는 전이 금속류 중 Cu와 Mn을 침적 침전법에 의해 제조하여 촉매의 저온 환원 특성을 확인하고 촉매의 표면 특성과 촉매 활성간의 관련성을 조사하며 촉매의 환원 단계를 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 촉매제조

본 연구에서는 γ -Al₂O₃ (Aldrich 155 mesh)를 지지체로 하여 Cu와 Mn을 담지하여 금속산화물 촉매를 만들고자 금속 전구체 (Cu (NO₃)₂·H₂O, Mn (NO₃)₂·H₂O)를 원하는 몰비 만큼 증류수에 용해시킨 후 우레아 0.2 M ((NH₂)₂CO) 수용액을 추가한 후 γ -Al₂O₃ (Aldrich 155 mesh)를 첨가하여 교반 하였다. 혼합된 반응물의 온도는 70°C로 유지하고 4 M NH₄OH 수용액을 일정량씩 첨가하면서 pH 8로 일정하게 조절하여 4시간 동안 교반하였다. 교반 후 졸-겔 상태가 된 반응물을 건조기에서 120°C의 온도로 12시간 건조하였다. 건조된 반응물은 150 mesh 이하의 크기로 분쇄한 후, 전기 오븐기에서 공기 분위기로 500°C의 온도로 5시간동안 소성하였다.

제조된 금속 함량은 Cu/Mn 몰비율 0.43, 0.86, 1.29, 1.72로 제조하여 0.43Cu/Mn 형식으로 나타내었다.

2.2 촉매 특성 분석

본 연구에서 사용한 실험 장치는 그림 1과 같이

상압 고정층 반응기로서 내경 10 mm의 U-type 석영관에 촉매 0.1 g을 석영섬유로 지지하여 사용하였다. 초기 흡착에 의한 전환율 영향을 고려하여 상온에서 3시간 동안 흡착한 후 반응기의 온도를 100~260°C 범위에서 20°C 간격으로 승온 시켜 분석하였으며, 각 온도마다 1시간 동안 안정화시킨 후 톨루엔 농도를 분석하였다. 반응가스는 톨루엔 200 ppm/N₂ balance로 제조된 톨루엔 가스와 순수 O₂, 순수 N₂를 사용하였으며, 질량유량 제어기 (MFC, BROOKS 5850E SERIES)를 사용하여 톨루엔농도를 각각 30, 75, 150 ppm으로 하였으며 O₂농도 21 vol%, N₂농도 78.99 vol%로 조절하였다. 전체유량은 50 mL/min으로 일정하게 유지하여 촉매반응 실험을 하였다. 반응가스 및 반응 후 가스 분석은 가스 크로마토그래프 (Hewlett Packard model 6890 Series)를 이용하여 다음과 같은 방법으로 톨루엔 전환율을 계산하였다. Inlet 톨루엔 농도는 촉매를 충전하지 않은 공시험 결과를 사용하였으며 Outlet 톨루엔 농도는 촉매를 충전한 후 온도에 따른 촉매 활성 반응 후 결과를 사용하였다.

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

제조된 촉매의 비표면적을 알아보기 위하여 BET (micromeritics, ASAP 2400)를 이용하였으며, 촉매 분말의 모양, 크기 및 분포 상태는 SEM (Hitachi, S-4200)을 이용하여 측정하였다.

촉매의 결정구조를 조사하기 위한 X-ray diffraction (XRD) 실험은 Panalytical X'pert PRO MRD analyzer를 사용하였으며, 분석조건은 Cu K α ($\lambda = 0.1543$ nm)을 사용하여 스캔 범위 (2θ) 20~80°에서 0.0167°씩 측정하였다.

촉매표면의 산화상태를 조사하기 위하여 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) spectrometer (V.G. Scientific, Escalab 250)를 사용하였으며 Al K-alpha (CAE=50 eV) 조건에서 XPS 분석을 하였다.

촉매 표면의 환원 특성을 알아보기 위하여 승온 환원 실험을 하였으며, U-type 석영관을 장착한 Autochem 2,910 (Micromeritics Inc.)을 사용하여 H₂ 소모량을 TCD 검출기로 분석하였다. 환원 실험은 0.1 g의 촉매를 충전 한 후 500°C에서 1hr 동안 O₂로 전처리한 다음 10% H₂/Ar 가스를 20 mL/min의 유속으로 흘려주면서 2.5°C/min의 승온속도로 상온

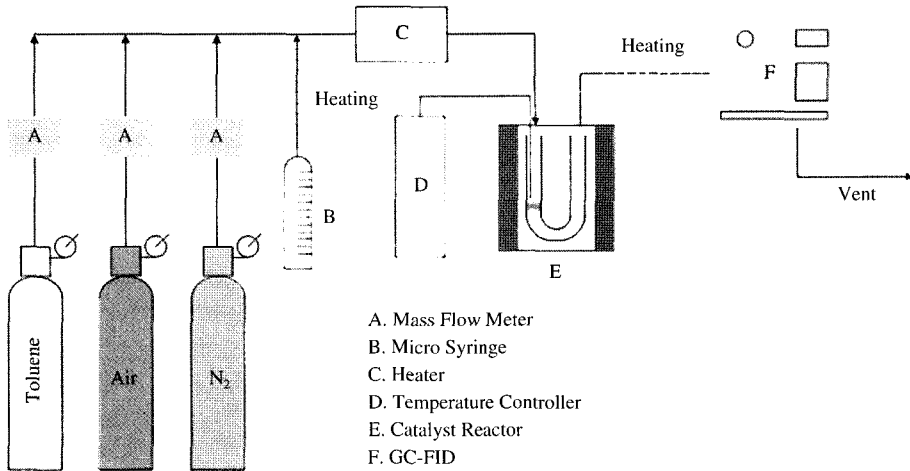


Fig. 1. Schematic diagram of the toluene combustion reactor.

에서부터 500°C까지 H₂의 소모량을 측정하였다.

3. 결 과

3.1 촉매 활성 분석

본 실험에서는 Cu와 Mn의 몰비와 톨루엔 농도에 따른 톨루엔 전환율을 비교하여 그림 2에 나타내었다. 톨루엔 농도 30 ppm일 때 Cu/Mn의 몰비에 따른 전환율의 뚜렷한 차이는 볼 수 없었으나, 1.29Cu/Mn 촉매가 반응 온도 전구간에서 우수한 톨루엔 전환율을 나타내었다. 99%의 톨루엔 전환율을 나타내는 온도를 살펴보면 0.43Cu/Mn, 0.86Cu/Mn, 1.72Cu/Mn 촉매는 240°C에서 99%의 톨루엔 전환율을 나타내었으며 1.29Cu/Mn 촉매는 220°C에서 99% 이상의 톨루엔 전환율을 나타내었다. 톨루엔 농도 75 ppm 일 때는 전 구간에 걸쳐 0.43Cu/Mn, 0.86Cu/Mn, 1.72Cu/Mn, 1.29Cu/Mn 순으로 톨루엔 분해능이 높아짐을 볼 수 있었으며, 1.29Cu/Mn 촉매의 톨루엔 전환율이 가장 우수하게 나타났다. 그리고 0.43Cu/Mn를 제외한 모든 촉매가 260°C에서 99%의 전환율을 나타내었다. 150 ppm 농도에서는 모든 촉매가 비슷한 전환율을 나타내다가 220°C 부근에서 급격히 상승하면서 1.29Cu/Mn 촉매가 비교적 높은 톨루엔 전환율을 나타내었다. 이상의 결과로부터 Cu와 Mn을 혼합하여 침적침전법으로 제조된 촉매는 톨루엔 분해

활성이 상당히 우수한 촉매임을 알 수 있다. 본 연구 결과들을 비교해 보기 위하여 보고된 논문들을 살펴 보면, Choudhary (2004)의 연구에서는 ZrO₂에 담지한 여러전이 금속 중 Co가 가장 우수한 촉매로 보고하였으며 600 K에서 100%의 전환율을 기록하였다. Kim (2002)과 Wang (2004)의 논문에서는 Al₂O₃에 전이 금속을 담지하여 실험한 결과 Cu가 가장 우수한 촉매인 것으로 발표하였으며 350, 360°C에서 98% 이상의 톨루엔 전환율을 보여주었다. 이와 같이 함침법에 의해 제조된 전이금속 촉매상에서 톨루엔 완전 분해가 300°C 이상에서 이루어지는데 반하여, 본 연구에서 이용된 전이금속촉매 제조 방법은 톨루엔 완전 분해 온도를 100°C 가량 낮추었다.

촉매의 내구성을 검토해 보기 위하여 촉매활성이 우수했던 1.29Cu/Mn 촉매를 사용하였다. 반응온도는 중간 농도인 75 ppm 결과의 light-off temperature를 기준으로 220°C로 설정하였다. Light-off temperature는 각종 기체상반응물질에 대한 촉매반응 활성도를 비교하여 촉매의 등급을 평가 할 수 있는 지표를 제공하므로 그 의미가 중요하다고 할 수 있다(이득기와 정선문, 1998). 그림 3은 30, 75, 150 ppm 각각의 농도에서 50 mL/min 유량으로 22시간 동안 톨루엔 전환율 변화 양상을 조사한 결과이다. 톨루엔 농도 30 ppm 일 때는 초기에 92%의 톨루엔 전환율을 나타내었으나 시간이 경과함에 따라 다소 톨루엔 전환율이 감소하였으나 90~88% 범위를 지속적으로 유

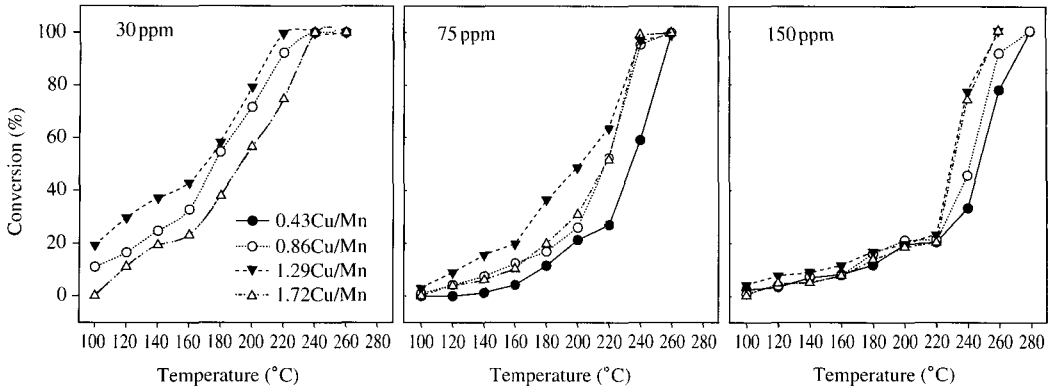


Fig. 2. Toluene conversion vs. reaction temperatures and concentrations over catalysts.

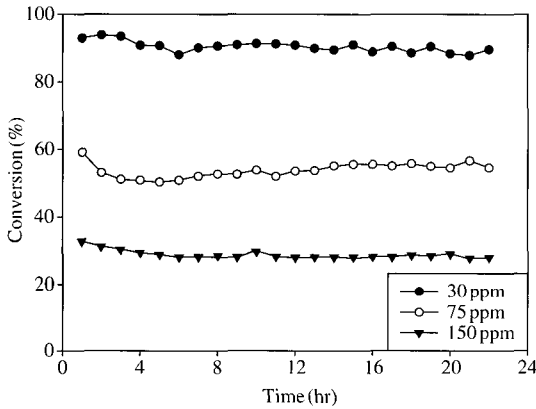


Fig. 3. Toluene conversion vs. reaction times over 1.29 Cu/Mn catalyst (toluene concentration=30, 75, 150 ppm, total flow=50 mL/min, temperature=220°C).

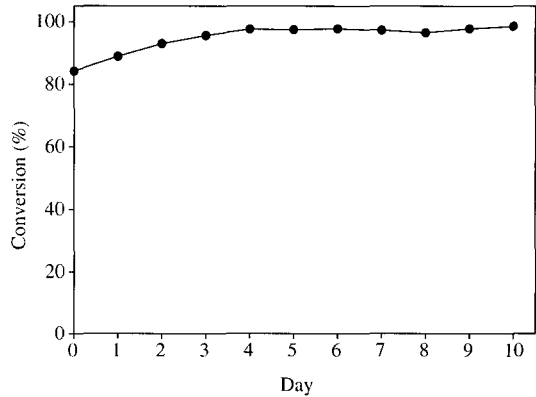


Fig. 4. Toluene conversion with time on stream over 1.29 Cu/Mn catalysts. (toluene concentration=150 ppm, total flow=50 mL/min, temperature=240°C).

지하는 경향을 나타내었다. 75 ppm 농도에서는 초기 반응 시간 1시간이 경과한 지점에서는 59%의 톨루엔 전환율을 보이다가 4시간이 경과한 후 50%까지 떨어졌으나 시간이 경과함에 따라 55%의 톨루엔 전환율을 유지하는 것을 볼 수 있었다. 150 ppm 농도일 때는 32%의 초기 전환율을 볼 수 있으며 5시간이 경과한 이후부터는 28%의 톨루엔 전환율을 유지하였다. 이상의 장기테스트 결과, 4시간이 경과하는 지점까지 톨루엔 전환율이 다소 감소하였으나 시간이 경과함에 따른 큰 변화는 없는 것으로 조사되었으며 톨루엔 농도가 높아짐에 따른 톨루엔 전환율 감소 현상을 볼 수 있었다.

톨루엔 전환율이 가장 우수했던 1.29Cu/Mn 촉매

의 안정성을 확인하기 위하여 톨루엔 농도 150 ppm, 50 mL/min의 유량의 조건에서 240°C의 온도에서 10일간 촉매 활성 변화 양상을 측정하였다. 그림 4에서 볼 수 있듯이 초기 1일째 되는 날 톨루엔 전환율은 84% 가량을 나타내었으며 4일째 되는 날까지 차츰 전환율이 상승하다가 10일째 되는 날까지 98%가량의 톨루엔 전환율을 유지하는 것을 볼 수 있었다. 이러한 결과는 장기간 수행된 톨루엔 분해 반응에 있어서 초기 전환율 상승은 촉매 표면이 21%의 농도로 주입되는 산소로 인해 촉매 표면의 산화가 계속되기 때문인 것으로 추정된다. 금속산화물에 있어서 산소를 많이 활성화 시킬 수 있는 산화물은 산화반응에 있어서 촉매 활성이 높다고 하였다(전학제와

서곤, 2002). 그러므로 촉매 활성이 상승되는 현상은 활성화 될 수 있는 산소의 양이 증대되었기 때문인 것으로 판단된다. 또한 장시간 동안 톨루엔 전환율이 떨어지지 않고 높은 전환율을 유지하는 것은 산화반응에 있어서 촉매 표면은 일반적으로 환원이 되지만 Cu/Mn 촉매는 환원되지 않고 산화 상태를 유지하는 것으로 추정되며, 21%의 산소 농도로 운전되는 실공정에 도입시 장기적인 성능 유지가 가능할 것으로 예측된다.

3.2 촉매 표면 특성 분석

제조된 촉매의 Cu와 Mn의 몰비율에 따른 비표면적의 변화를 측정하여 표 1에 나타내었다. Cu와 Mn이 담지된 촉매의 비표면적은 알루미늄의 비표면적 155.5 m²/g보다 작은 값을 나타내었으며 Cu/Mn의 몰비가 커짐에 따라 비표면적은 더 작은 값을 갖는 것을 알 수 있었다. 알루미늄에 촉매를 담지함으로써 촉매의 비표면적이 감소하는 현상은 Wang (2004)과

Alvarez-Galvan *et al.* (2004)의 연구 결과에서도 동일하게 나타나고 있다. 이러한 결과들은 촉매의 비표면적이 촉매 활성에 주요한 영향을 끼치지 않는 것을 의미하므로 촉매 반응을 용이하게 하는 특정 구조의 활성점이 있는 것으로 추정된다.

침적침전법에 의해 제조된 촉매의 표면 분산 상태와 크기를 알아보기 위하여 SEM 측정을 수행하였다. 그림 5에서 볼 수 있듯이 촉매 표면이 고른 분산 상태를 나타내는 것을 확인할 수 있으며 입자의 크기는 60 nm 이하인 것을 볼 수 있다. 알루미늄에 촉

Table 1. BET surface area of catalysts.

Catalyst	Surface area (m ² /g)
	D.P method
0.43Cu/Mn	121.51
0.86Cu/Mn	110.52
1.29Cu/Mn	103.24
1.72Cu/Mn	92.91

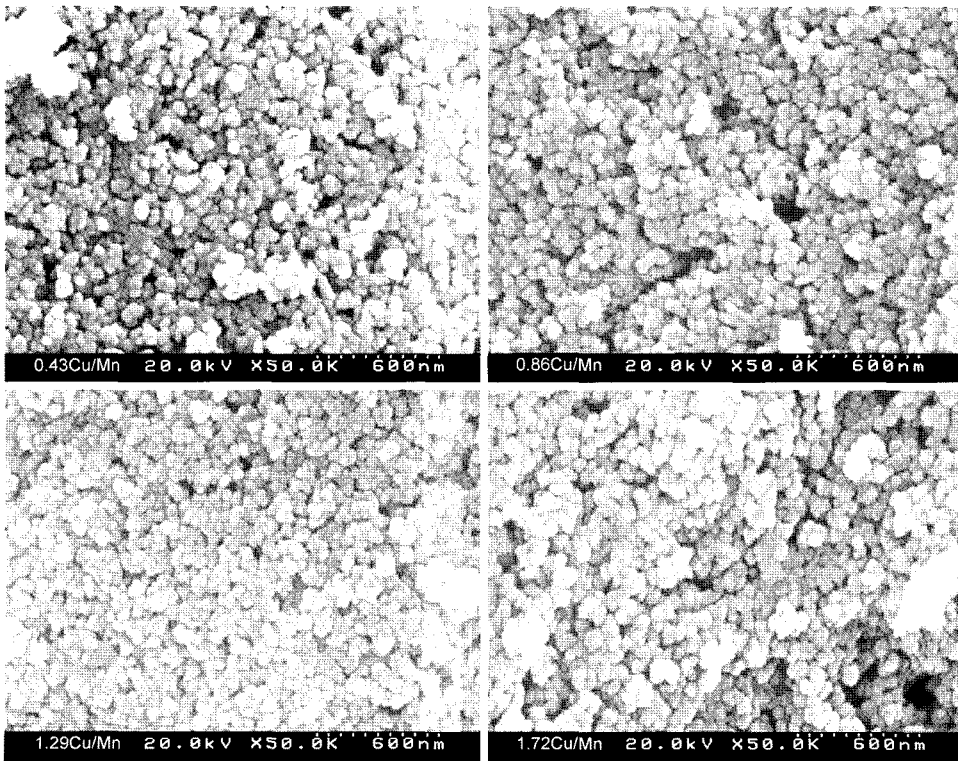


Fig. 5. SEM images of catalysts.

매를 합침법으로 담지한 Kim (2002)의 연구에서는 담지량이 높아짐에 따라 촉매 표면의 뭉침 현상이 관측되었으나 침적침전법에 의해 제조된 촉매는 담지량이 증가되어도 일정한 크기를 갖는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상의 원인은 산성상태인 알루미늄에 염기성 분위기를 조성하여 산성인 Cu와 Mn의 전구체를 넣어 줌으로써 입자의 분산도를 증진 시키는 것으로 판단된다. Khoudiakov *et al.* (2005)는 침적침전법으로 나노크기의 귀금속 촉매를 합성하였음을 보고하였으며 CO 산화활성 또한 뛰어난 것으로 보고하였다. Xiao *et al.* (2005)의 연구에서는 합침법과 침적침전법에 의해 촉매를 제조하여 메탄올의 산화능력을 비교한 결과 침적침전법이 양이온 파라돌종을 형성하여 메탄올 산화의 활성 중심으로 작용하는 것으로 설명하였다. 이와 같이 Haruta에 의해 개발된 NaOH 침적침전법은 금 입자의 크기를 나노 크기로 만들며 합침법이나 침전법보다 촉매활성을 증진시키는 것으로 알려져 있다 (Zanella *et al.*, 2005). 본 연구에서도 침적침전법은 전이 금속 입자의 크기를 작은 사이즈로 만들며 고르게 분산시키는 것을 확인 할 수 있었다.

제조된 촉매의 결정구조를 알아보기 위하여 XRD 분석을 수행하여 그림 6에 나타내었다. 촉매 결정구조는 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 스피넬 구조인 것으로 관측되었다. 0.43Cu/Mn 촉매는 무정형형태로 나타났으며 Cu의 담지량이 증대된 0.86Cu/Mn 촉매는 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 스피넬 구조가 확연히 관측됨을 볼 수 있었다. Cu의 담지 비율이 더욱 증가된 1.29Cu/Mn과 1.72Cu/Mn 촉매상에서의 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 결정피크와 0.86Cu/Mn 촉매상에서의 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 결정피크의 형태는 거의 유사한 것으로 관측되었으며 Cu 담지 비율이 증대됨에 따라 $2\theta=36.00^\circ$ 지점에서 왼쪽으로 0.02° 가량 이동됨을 볼 수 있다. 그리고 0.43Cu/Mn과 0.86Cu/Mn 촉매는 Mn의 담지량이 많아 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 스피넬 구조를 형성하고 여분의 Mn이 남아 있을 것으로 추정되었으나 Mn 산화물은 관측되지 않았다. 1.29Cu/Mn과 1.72Cu/Mn 촉매는 Cu의 담지량이 많으므로 Cu 산화물이 관측될 것으로 예상되나 Cu 산화물 역시 관측되지 않았다. 이러한 결과는 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 스피넬 구조를 이루고 남은 여분의 Cu와 Mn 금속이 촉매 표면에 고르게 분산되어 있음을 의미한다. Papavasiliou *et al.* (2005)의 연구에서는 Cu와 Mn

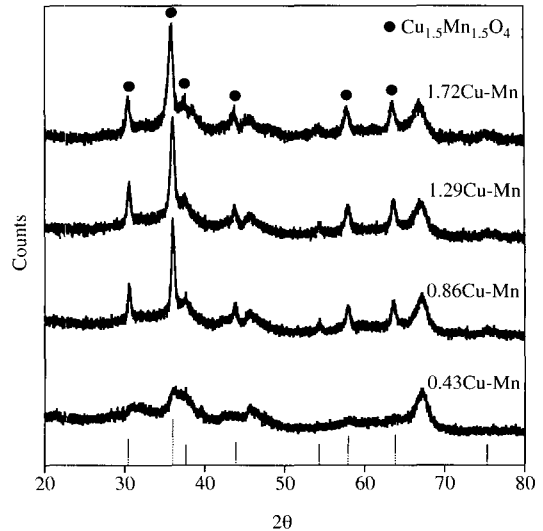


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of catalysts (vertical mark=reference peak).

금속만을 사용하여 Mn의 함량을 높여 제조하였을 때 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 스피넬 구조와 Mn_2O_3 의 결정구조가 존재하는 것으로 보고하였다. 따라서 침적침전법은 촉매의 분산도를 증진시켜 분자크기가 상대적으로 작은 Cu와 Mn 산화물을 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 스피넬 구조에 고용시켜 고용체를 형성하는 것으로 사료된다.

Cu와 Mn이 산소와 결합한 산화상태에 따라 결합에너지는 변화하므로 결합에너지를 알아보기 위하여 XPS 측정을 수행하여 그 측정 결과를 표 2에 나타내었다. Cu와 Mn의 결합에너지를 측정한 결과, Cu는 $932.75 \sim 932.95 \text{ eV}$ 로 $+1 \sim +2$ 가의 영역에 있는 것으로 관측되었으며 Mn은 $641.40 \sim 641.80 \text{ eV}$ 로 $+3 \sim +4$ 의 영역에 있는 것으로 확인되었다 (Moulder *et al.*, 1992). 또한 표면의 Cu/Mn비율을 살펴보면 0.43Cu/Mn 촉매 0.32, 0.86Cu/Mn 촉매 0.68, 1.29Cu/Mn 촉매 0.93, 1.72Cu/Mn 촉매 1.17로 1.29Cu/Mn의 Cu/Mn 원자비율이 1에 가장 가까운 것을 확인할 수 있었다. 따라서 활성이 가장 우수했던 1.29Cu/Mn 촉매는, 가장 낮은 결합에너지 값을 갖는 것을 관찰할 수 있었으며 Cu와 Mn이 비슷한 비율로 표면에 고르게 분포되어 있음을 알 수 있었다.

3.3 촉매 환원 특성 및 환원 단계

톨루엔을 산화시키기 위해서는 촉매의 환원 능력

Table 2. The binding energies of core electrons and atomic ratio of Cu/Mn in catalysts.

Catalyst	Binding energy of centre (eV)		Cu/Mn atomic ratio
	Cu2p _{3/2}	Mn2p _{3/2}	
0.43Cu/Mn	932.95eV	641.80eV	0.32
0.86Cu/Mn	932.75eV	641.75eV	0.68
1.29Cu/Mn	932.75eV	641.40eV	0.93
1.72Cu/Mn	932.95eV	641.70eV	1.17

이 매우 중요하므로 촉매의 환원 특성을 분석하여 그 결과를 그림 7에 나타내었다. 0.43Cu/Mn 촉매의 첫 번째 환원 피크가 180°C 부근에서 관찰되었으며 두 번째 환원 피크는 270°C 부근에서 관찰되었다. 0.43Cu/Mn 촉매를 제외한 세 촉매 모두 약 150°C 부근에서 첫 번째 환원 피크가 관찰되었으며 300°C 이전에 두 번째, 세 번째 환원 피크가 종료 되었다. 따라서 본 연구에서 제조된 촉매는 저온 환원 특성이 우수한 것으로 생각된다. 그리고 1.29Cu/Mn 촉매의 환원 능력이 가장 우수하며 1.72Cu/Mn, 0.86Cu/Mn, 0.43Cu/Mn의 순으로 촉매의 환원 능력이 감소됨을 확인 할 수 있었다. 이러한 특성은 그림 2에서 나타난 톨루엔 분해 특성과 거의 일치함을 알 수 있다. Cu 단일촉매를 합침법에 의해 제조한 Kim (2002)과 Wang (2004)의 연구 결과와 본 연구 결과의 H₂ 환원 특성을 비교해 보면, 본 연구에서 제조된 촉매의 환원 피크가 50~100°C 가량 저온으로 이동하였음을 볼 수 있다. 이러한 저온 환원 특성이 촉매의 톨루엔 산화 능력을 향상 시키는 것으로 생각된다.

활성이 우수했던 1.29Cu/Mn 촉매를 사용하여 Cu/Mn 촉매의 환원 단계를 알아보았다. 환원이 종료된 단계별 촉매 결정 상태를 XRD로 분석 하여 그림 8에 나타내었다. 촉매 환원 단계는 173°C 부근에서 1차 환원이 종료되며 175°C 부근에서 작은 환원 피크가 관측되며 250°C 부근에서 3번째 환원이 종료되는 것을 볼 수 있다. 환원단계는 3단계를 거치는 것으로 보여지나 두 번째 환원 피크의 분리가 어려워 첫 번째 환원이 끝나는 173°C와 세 번째 환원이 끝난 250°C 두 지점의 온도까지 환원을 실시한 후 분석하였으며, 1단계 환원, 2단계 환원으로 표시하였다. 제조된 촉매는 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄의 결정으로 조성되어 있으며 첫 번째 환원 단계가 종료된 지점의 결정은 CuMnO₂와 Cu₂O로 구성되어 있음을 볼 수 있다. 다음 두 번째

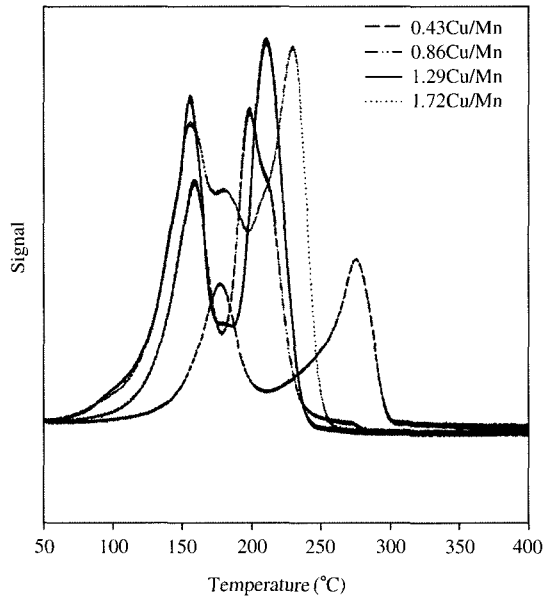


Fig. 7. TPR curves of catalysts.

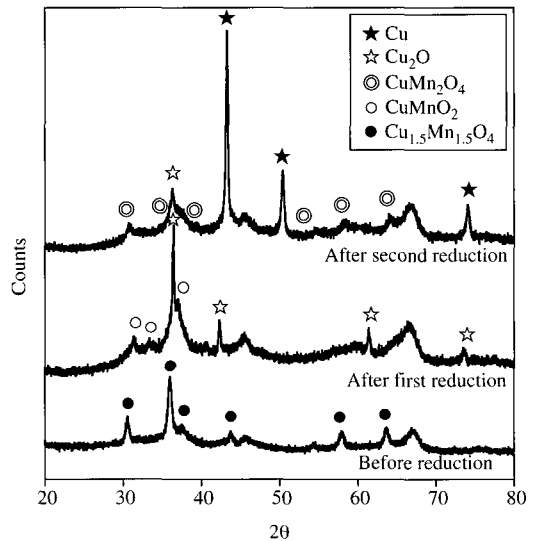


Fig. 8. XRD patterns for the reducing step of 1.29Cu/Mn catalyst.

환원 후 CuMn₂O₄, Cu의 결정이 관찰 되었으며 CuMn₂O₄는 무정형에 가까운 형태로 나타났다. 따라서 첫 번째 환원 단계에서는 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄가 CuMnO₂로의 환원이 주를 이루며 일부 Cu는 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄에

서 분리되어 Cu_2O 결정을 이루는 것으로 여겨지며, 두 번째 환원 단계에서는 Cu_2O 에서 Cu로 환원이 주를 이루어지는 것으로 판단된다. 또한 두 번째 환원 단계에서 CuMnO_2 는 CuMn_2O_4 로 환원이 진행되는 것으로 추정되나 무정형에 가까운 것으로 관측이 되므로 결정화가 완전하게 이루어지지 않은 것으로 생각된다. 그러므로 환원단계는 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4 \rightarrow \text{CuMnO}_2$, $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuMn}_2\text{O}_4$, Cu로 진행됨을 확인 할 수 있었다.

4. 결 론

Cu와 Mn을 침적침전법에 의해 제조하여 표면 특성 및 톨루엔 분해 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

톨루엔 전환율 실험 결과 $0.43\text{Cu}/\text{Mn} < 0.86\text{Cu}/\text{Mn} < 1.72\text{Cu}/\text{Mn} < 1.29\text{Cu}/\text{Mn}$ 순으로 1.29Cu/Mn 촉매가 우수한 톨루엔 분해능을 나타내고 있으며 톨루엔 완전 분해 온도를 260°C 부근 낮추었음을 알 수 있었다. 1.29Cu/Mn 촉매를 사용하여 촉매의 내구성을 검토해 본 결과 톨루엔 농도 30 ppm 일 때 약 90%, 75 ppm 농도에서는 약 55%, 150 ppm 농도일 때는 약 28%의 톨루엔 전환율을 유지하므로 시간의 경과에 따른 큰 변화는 없는 것으로 조사되었으며 톨루엔 농도가 높아짐에 따른 톨루엔 전환율 감소 현상을 볼 수 있었다.

1.29Cu/Mn 촉매의 안정성을 240°C 의 온도에서 10일간 확인한 결과, 톨루엔 전환율은 84%에서 98%까지 상승하다가 4일째부터는 98%의 톨루엔 전환율을 유지하는 것을 볼 수 있었다. 이러한 결과는 촉매 표면의 산화 상태가 장시간 유지되며 실공정에 도입시 장기적인 성능 유지가 가능할 것으로 예측된다.

침적침전 제조법은 Cu와 Mn의 담지량의 증대에도 불구하고 고르게 분산시켜 60 nm 이하의 작은 사이즈를 형성하며 촉매활성과 촉매의 환원특성을 증진시키는 것으로 확인되었다. Cu와 Mn의 몰비에 따른 톨루엔 분해 특성과 촉매 환원 특성은 일치하는 경향을 보이며, 1.29Cu/Mn 촉매의 톨루엔 분해능과 환원 특성이 가장 우수한 것으로 나타났다. XPS 결과에서 1.29Cu/Mn 촉매의 표면 원자 비율이 0.93인 것으로 나타났으며 촉매의 결정구조를 측정할 XRD

분석결과에서 촉매 표면은 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 스피넬 구조로 존재하는 것으로 확인 되었다. 그러므로 이러한 Cu/Mn 산화물 촉매의 저온 영역에서의 높은 활성은 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 스피넬 구조에 기인하며 산화환원 능력이 우수한 촉매인 것으로 확인되었다.

또한, 촉매의 환원 단계는 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4 \rightarrow \text{CuMnO}_2$, $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuMn}_2\text{O}_4$, Cu로 진행됨을 확인할 수 있었다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

- 이득기, 정선문(1998) 알루미늄담지 전이금속산화물 촉매를 이용한 휘발성 염화유기화합물의 산화처리, 광주대학교 산업기술연구소, 10, 141-160.
- 전학제, 서곤(2002) 촉매개론, 4판, 한림원, 281-282pp.
- 편집부(2004) VOCs 배출억제 기술의 현상과 전망, 첨단환경기술, 9, 26-35.
- Moulder, J.F., W.F. Stickle, P.E. Sobol, and K.D. Bomben (1992) Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Co., U.S.A., 79, 87pp.
- Alvarez-Galvan, M.C., B. Pawelec, V.A.P. O'Shea, J.L.G. Fierro, and P.L. Areas (2004) Formaldehyde/methanol combustion on alumina-palladium oxide catalyst, Appl. Catal. B: Env., 51, 83-91.
- Centeno, M.A., I. Carrizosa, and J.A. Odriozola (2003) Deposition-precipitation method to obtain supported gold catalysts: dependence of the acid-base properties of the support exemplified in the system $\text{TiO}_2\text{-YiO}_x\text{N}_y\text{-TiN}$, Appl. Catal. A: Gen., 246, 365-372.
- Centeno, M.A., M. Paulis, M. Montes, and J.A. Odriozola (2002) Catalytic combustion of volatile organic compounds on $\text{Au/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Au/Al}_2\text{O}_3$ catalysts, Appl. Catal. A: Gen., 234, 65-78.
- Choudhary, V.R., G.M. Deshmukh, and S.G. Pataskar (2004) Low temperature complete combustion of dilute toluene and methyl ketone over transition metal-doped ZrO_2 (cubic) catalysts, Catal. Com., 5, 115-

- 119.
- Cordi, E.M., P.J. O'Neill, and J.L. Falconer (1997) Transient oxidation of volatile organic compounds on a CuO/Al₂O₃ catalyst, *Appl. Catal. B: Env.*, 14, 23-66.
- Kim, S.C. (2002) The catalytic oxidation of aromatic hydrocarbons over supported metal oxide, *J. Haz. Mat.*, B91, 285-299.
- Khoudiakov, M., M.C. Gupta, and S. Deevi (2005) Au/Fe₂O₃ nanocatalysts for CO oxidation: A comparative study of deposition-precipitation and coprecipitation techniques, *Appl. Catal. A: Gen.*, 291, 151-161.
- Okumura, K., T. Kobayashi, H. Tanaka, and M. Niwa (2003) Toluene combustion over palladium supported on various metal oxide supports, *Appl. Catal. B: Env.*, 44, 325-331.
- Papavasiliou, J., G. Avgoiopoulos, and T. Ioannides (2005) Stream reforming of methanol over copper-manganese spinel oxide catalysts, *Catal. Com.*, 6, 497-501.
- Scire, S., S. Minico, C. Crisafulli, and S. Galvagno (2001) Catalytic combustion of volatile organic compounds over group IB metal catalysts on Fe₂O₃, *Catal. Com.*, 2, 229-232.
- Wang, C.H. (2004) Al₂O₃-supported transition-metal oxide catalysts for catalytic incineration of toluene, *Chemosphere*, 55, 11-17.
- Wu, X., L. Xu, and D. Weng (2004) The thermal stability the catalytic performance of Ce-Zr promoted Rh-Pd/ γ -Al₂O₃ automotive catalysts, *Appl. Surf. Science*, 221, 375-383.
- Xiao, L.H., K.P. Sun, X.L. Xu, and X.N. Li (2005) Low-temperature catalytic combustion of methane over Pd/CeO₂ prepared by deposition-precipitation method, *Catal. Com.*, 6, 796-801.
- Zanella, R., L. Delannoy, and C. Louis (2005) Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO₂ during the preparation by cation adsorption and deposition-precipitation with NaOH and Urea, *Appl. Catal. A: Gen.*, 291, 62-72.