

Cu/CeO₂ 촉매의 구조적 특성이 일산화탄소 저온 산화반응에 미치는 영향 연구

김민수¹, 최경륜¹, 김세원³, 홍성창^{2,*}

¹경기대학교 일반대학원 환경에너지공학과
16227 경기도 수원시 영통구 광교산로 154-42

²경기대학교 환경에너지공학과
16227 경기도 수원시 영통구 광교산로 154-42

³한국생산기술연구원, 고온에너지시스템 그룹
31056 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89

(2020년 10월 8일 접수; 2020년 11월 15일 수정본 접수; 2020년 11월 18일 채택)

A Study on the Influence of the Structural Characteristics of Cu/CeO₂ Catalyst on the Low-Temperature Oxidation of Carbon Monoxide

Min Su Kim¹, Gyeong Ryun Choi¹, Se Won Kim³, and Sung Chang Hong^{2,*}

¹Department of Environmental Energy Engineering, Graduate School of Kyonggi University
154-42, Gwanggyosan-ro, Yeongtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea

²Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University
154-42, Gwanggyosan-ro, Yeongtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea

³Korea Institute of Industrial Technology, Thermochemical Energy System Group
89, Yangdaegiro-gil, Ipiang-myeon, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do 31056, Korea

(Received for review October 8, 2020; Revision received November 15, 2020; Accepted November 18, 2020)

요 약

본 연구는 Cu/CeO₂-X 촉매의 저온 CO 산화 활성에 미치는 영향을 촉매의 구조적 특성, 반응 특성을 통해 확인하였다. 사용된 촉매는 습윤 함침법으로 제조되었으며, 각기 다른 소성온도(300~600 °C)에서 형성된 CeO₂ (지지체)를 이용하여 Cu (활성금속)를 담지함으로써 Cu/CeO₂-X 촉매를 제조하였다. 제조된 Cu/CeO₂-X 촉매는 저온 CO 산화 활성을 평가하였다. 125 °C에서 Cu/CeO₂_300 촉매는 90% 이상의 활성을 나타냈으며, CeO₂의 소성온도가 증가됨에 따라 활성이 점차 감소하여, Cu/CeO₂_600 촉매는 65%를 나타냈다. 다음으로 촉매의 물리/화학적 특성을 Raman, BET, XRD, H₂-TPR, XPS 분석으로 확인하였다. XPS 분석 결과, CeO₂-X의 소성온도가 낮을 수록 불안정한 Ce³⁺ 종(비 화학양론 종) 비율이 증가하였다. 증가된 Ce³⁺ 종은 Cu와 결합함으로써 치환결합을 형성하였으며 Raman 분석의 CeO₂ peak 변화와 H₂-TPR 분석의 치환결합 구조의 환원 peak를 통해 확인하였다. 결과적으로 Cu와 CeO₂의 치환 결합 형성은 촉매의 redox 특성 및 저온 CO 산화 활성을 증진시켰다고 판단된다.

주제어 : 일산화탄소 산화, 구리/세륨산화물, 치환결합, 산화환원 특성

Abstract : This study confirmed the effect of the Cu/CeO₂-X catalyst on the CO oxidation activity at low temperature through the catalyst's structure and reaction characteristics. The catalyst was prepared by the wet impregnation method. Cu/CeO₂-X catalysts were manufactured by loading Cu (active metal) using CeO₂ (support) formed at different calcination temperatures (300-600 °C). Manufactured Cu/CeO₂-X catalysts were evaluated for the low-temperature activity of carbon monoxide. The Cu/CeO₂_300 catalyst showed an activity of 90% at 125 °C, but the activity gradually decreased as the calcination temperature of the CeO₂-X and Cu/CeO₂_600 catalysts showed an activity of 65% at 125 °C. Raman, XRD, H₂-TPR, and XPS analysis confirmed the physicochemical properties of the catalysts. Based on the XPS analysis, the lower the calcination temperature of the CeO₂ was, the higher the unstable Ce³⁺ species (non-stoichiometric species) ratio became. The increased Ce³⁺ species formed a solid

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: schong@kyonggi.ac.kr; Tel: +82-31-249-9744; Fax: +82-31-249-9743

doi: 10.7464/ksct.2020.26.4.286 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

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.

solution bond between Cu and CeO₂-X, and it was confirmed by the change of the CeO₂ peak in Raman analysis and the reduction peak of the solid solution structure in H₂-TPR analysis. According to the result, the formation of the solid solution bond between Cu and Ce has been enhanced by the redox properties of the catalysts and by CO oxidation activity at low temperatures.

Keywords : CO oxidation, Cu/CeO₂, Solid solution, Redox property

1. 서 론

에너지 소비가 급증하고 산업화의 급속한 진행에 따라 전 세계적으로 경제성장이 지속되고 있으며 인구, 교통량 및 산업시설의 분포가 급격하게 증가하고 더불어 환경오염의 문제도 가속화 되고 있는 실정이다.

환경오염 중 대기오염은 온실가스의 생성으로 인해 지구 온난화 현상, 산성비, 오존층 감소 등 심각한 사회적 문제가 생기는 것으로 알려져 있으며, 최근에는 이러한 문제들이 점점 더 심각해지고 있는 실정이다. 온실가스를 대표하는 일산화탄소가 저농도로 존재할 지라도, 환경적 피해뿐만 아니라 헤모글로빈과 강한 결합을 하여 카르복시헤모글로빈(COHB)를 형성하여 독성으로 작용함으로써 혈액 내 산소운반 능력 감소 및 세포의 저산소증이 발생되어 심근과 뇌에 저산소성 피로를 유발시킬 수 있고 고농도에 도달하면 의식불명 또는 사망에 이를 수 있다. 따라서 다양한 산업공정으로부터 발생하는 일산화탄소에 대한 환경적, 인체적 영향을 줄이기 위한 열처리 기술(직접연소, 촉열연소, 촉매연소 등), 분리·제거 기술(흡착, 흡수, 응축방법 등)과 같은 여러 가지 방법들이 사용되고 있다.

현재 일산화탄소를 포함한 배기가스를 직접적인 연소 온도 범위보다 낮은 온도(400 °C 이하)에서 불균일계 금속산화물들의 혼합물을 통해 완전 연소시키고, 발생하는 반응열을 외부로 방출하지 않고 기타 필요공정으로 얻어진 열에너지를 공급함으로써 대기오염 및 인체적 피해를 방지함과 동시에 에너지를 얻는 효과적 방법으로 촉매연소에 대한 관심이 증대되고 있다.

촉매연소는 귀금속계(Noble metal), 전이금속계(Transition metal) 금속산화물로 구성된 촉매를 사용하고 있으며, 귀금속계 촉매는 높은 촉매의 활성 및 내구성으로 인하여 과거로부터 현재까지 가장 안정적인 방법으로 사용되고 있지만 백금(Platinum), 팔라듐(Palladium), 로듐(Rhodium) 등과 같은 귀금속의 높은 가격으로 인하여 가격경쟁력에 있어 경쟁력이 떨어지는 실정이다. 최근 전 세계의 연구진들은 가격 경쟁력의 확보에 대한 방안으로 전이금속 계 촉매에 대한 관심 및 연구를 지속적으로 진행하고 있다.

Mock et al. [1]에 따르면, CeO₂ 지지체에 Cu, Ni, Co, Fe, Mn을 활성금속으로 사용하여 반응활성을 비교하였을 때, Cu-CeO₂ 촉매에서 가장 우수한 활성을 나타내었고, H₂-TPR 및 Raman 분석을 통하여 Cu와 Ce의 치환결합 형성에 의한 결과라고 언급하고 있다. 마찬가지로 Hossain et al. [2]에 따르면, 활성금속 Cu를 CeO₂ 및 SiO₂ 지지체에 담지하고 반응활성을 비교하였을 때, Cu와 Ce의 치환결합으로 인해 Cu-CeO₂ 촉매가 활성이 우수하다고 언급하고 있다. 서론에서 언급된 연구 뿐 만 아니라 많

은 문헌들에서는 전이금속 계 촉매에서 Cu와 Ce의 치환결합의 형성에 따른 반응활성 증진을 언급을 하고 있다[1-12]. 따라서 본 연구에서도 Ce 전구체를 이용한 CeO₂의 제조조건을 달리하였으며, Cu를 담지한 후 저온 CO 산화 활성을 비교하고 Cu와 Ce의 구조적 특성과 redox 특성을 확인함으로써 반응특성에 미치는 영향에 대한 연구를 진행하였다.

2. 실 험

2.1. 촉매 제조방법

본 연구는 Cu와 CeO₂를 사용하였으며, 습윤 함침법(wet impregnation method)을 이용하여 촉매를 제조하였다. 활성금속으로 사용된 Cu는 copper (III) nitrate trihydrate (Sigma Aldrich Co.)를 사용하였으며, 지지체는 Cerium nitrate hexahydrate (Sigma Aldrich Co.)를 공기분위기에서 10 °C min⁻¹의 승온 속도로 일정온도까지 승온 시킨 후, 4시간동안 소성하여 제조하였다. 제조된 CeO₂에 활성금속 Cu를 지지체 무게비로 5 wt.%로 계산하여 증류수에 용해시킨 후 수용액을 CeO₂에 담지하여 1 h동안 교반시킨다. 혼합된 촉매 슬러리(slurry)를 회전진공증발기(Eyela Co. N-N series)를 이용하여 65 °C에서 65 mmHg의 압력을 가하여 수분을 증가시킨 후, 미세공공에 남아 있는 수분을 완전히 제거하기 위하여 dry oven을 이용하여 103 °C에서 24 h 동안 건조시켰다. 수분을 완전히 제거시킨 촉매는 air 분위기에서 10 °C min⁻¹의 속도로 400 °C까지 승온시킨 뒤, 4 h 동안 소성하여 제조하였다. 이와 같은 방법으로 제조된 금속산화물에서 지지체인 CeO₂는 “CeO₂_X (X = 300~600)”, 최종촉매는 “Cu/CeO₂_X (X = 300~600)”로 명명하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 수행한 일산화탄소 산화 실험은 고정층 반응기를 사용하였으며, 실험 장치는 크게 가스주입부분, 반응기 부분, 그리고 반응가스 분석부분으로 구성하였다. 반응기에 공급되는 가스는 CO, N₂, O₂의 각 bomb로부터 MFC (Mass Flow Controller, MKS Co.)를 사용하여 유량을 조절하였다. 또한, 수분공급은 N₂가 bubbler를 통하여 수분을 함유하여 반응기에 주입되도록 하였으며, 공급되는 양을 일정하게 하기 위하여 이중 jacket 형태의 bubbler 외부에 circulator를 이용하여 일정 온도의 물을 순환시켰다. 가스공급관은 전체에 걸쳐 sus 관으로 하였으며, 반응가스 중의 수분이 응축되지 않기 위하여 heating band를 감아 180 °C로 일정하게 유지하였다. 반응기는 연속 흐름형 고정층 반응장치로서 내경 10 mm, 외경 12 mm,

높이 600 mm인 석영관에서 실험을 실시하였다. 촉매층을 고정하기 위해 quartz wool을 사용하였다. 반응기의 온도는 고정층 상부에 장착된 K-type의 열전대를 이용하여 PID 온도제어기로 조절하였으며 가스 유입부분의 온도를 측정하기 위하여 촉매층 상부에 열전대를 설치하여 촉매층 온도를 측정하였다. 반응물과 생성물의 농도를 측정하기 위하여 CO, CO₂ 가스는 비분산 적외선 가스분석기(ZJK-2, FUJI Electronic co.)를 사용하였다.

실험의 경우, 0.225 cc의 촉매가 반응기에 충전 되었을 때 압력손실의 영향을 피하기 위하여 제조된 촉매는 40~50 mesh 크기로 sieving하여 얻었으며, 촉매의 불순물 및 잔여수분을 제거하고 촉매의 산화 상태를 균일하게 유지하기 위하여 산소를 포함하는 N₂ 분위기상에서 300 °C의 온도로 30 min 간 전처리를 하였다. 전처리 후 촉매층에 총 유량 600 cc min⁻¹의 속도로 반응가스(CO 0.1 vol.%, O₂ 8.0 vol.%, H₂O 6 vol.%)를 통과시키면서 아래와 같은 반응식을 통해 일산화탄소 전환율을 계산하였다.

$$CO \text{ 전환율} (\%) = \frac{\text{반응 후 } CO_2 \text{ 농도}}{\text{초기 } CO \text{ 농도}} \times 100 \quad (1)$$

2.3. 촉매특성분석

2.3.1. BET (Brunauer Emmett Teller)

촉매의 비표면적 및 pore size 측정은 Micromeritics Co.의 ASAP 2010C를 사용하였으며 BET (Brunauer-Emmett-Teller)식을 이용하여 비표면적을 구하였으며, pore size distribution은 Kelvin식을 통해 유체의 meniscus의 평균반경과 상대압력에서의 흡착 층의 두께를 이용하여 세공의 크기를 계산하는 방법인 BJH (Barrett-Joyer-Hanlenda)법에 의하여 계산하였다. 이 때 각각의 시료는 300 °C에서 2 h 동안 진공상태로 가스를 제거 한 후 분석하였다.

2.3.2. XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

XPS 분석은 Thermo사의 Alpha-K를 사용하였으며, 본 연구에 사용된 촉매는 전도성이 없으므로 전자부족 현상을 상쇄시키기 위한 방법으로 Dual source로서 Al K α monochromatic (1486.6 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.

2.3.3. Raman spectroscopy

촉매의 구조적인 특징을 분석하기 위해 Raman spectroscopy 분석을 수행하였다. Raman spectra는 HORIBA JOBIN YVON Co.의 LabRAM HR UV/Vis/NIR 모델을 사용하였다. Detector는 multichannel thermal electriccooled (-70 °C) CCD를 사용하였으며, laser source는 He-Ne laser (Red 633 nm)를 사용하였으

며, laser power는 300 mW이고, scan 회수는 100으로 사용하였다. Raman shift range는 700~1200 cm⁻¹이며, resolution은 0.017~0.02 m⁻¹로 하여 분석하였다. 분석한 촉매는 내경 1 mm의 tube에 충전한 후에 air 분위기에서 350 °C까지 승온하여(10 °C min⁻¹) 30 min간 유지하여 전처리한 후에 분석을 수행하였다.

2.3.4. XRD (X-Ray Diffraction)

촉매의 결정구조를 관찰하기 위해 XRD 분석을 수행하였다. XRD pattern은 Panalytical Co.의 X'pert PRO MPD에 의해 분석되었다. Radiation source로는 Cu K α (λ = 0.1506 nm)가 사용되었다. 주사속도는 2 θ = 10~90°의 범위에서 6° min⁻¹로 하여 측정하였다.

2.3.5. H₂-TPR (Temperature Programmed Reduction)

촉매의 REDOX 능력의 평가 및 촉매 산화상태를 확인하기 위하여 H₂-TPR분석을 수행하였다. 100 μ m 이하로 분쇄된 촉매 0.3 g을 충전한 후, 촉매 표면의 수분 및 불순물 제거와 표면 활성화를 위하여 5 vol.% O₂/He balance 50 cc min⁻¹을 흘리며 300 °C까지 10 °C min⁻¹으로 승온 후 30 min 간 유지하였다. 이후 60 °C로 하온 후 10 vol.% H₂/Ar balance 가스를 공급하면서 촉매표면의 흡, 탈착을 안정화시켜 환원분위기로 만들었다. 이후 10 vol.% H₂/Ar balance 가스를 50 cc min⁻¹으로 지속적인 공급을 하면서 10 °C min⁻¹의 속도로 700 °C까지 승온하며 TCD (Thermal conductivity Detector)로 소모된 H₂의 농도를 확인하였다. 분석기는 2920 Autochem (Micromeritics)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. CeO₂의 소성온도에 따른 CO 산화 반응 활성

Kim et al. [12]은 Cu/CeO₂를 제조할 때, Cu 함량이 5 wt.%일 때, 가장 우수한 활성을 나타내며, 그 이상의 함량으로 제조할 경우 Cu가 CeO₂와 치환결합을 완전히 형성하지 못하고 촉매 표면에 Bulk Cu로 존재한다고 언급하였다. 이에 따라 본 연구에서는 CeO₂_X의 소성온도를 300~600 °C까지 다르게 하여 지지체를 제조하고 활성금속인 Cu의 함량을 5 wt.%로 고정하여 담지한 후 최종 촉매를 제조하였으며, CO 산화 반응 활성을 Figure 1에 나타내었다. 실험 결과, 모든 촉매에서 150~300 °C의 온도범위에서 100%의 CO 전환율을 확인하였다. 반면, 125 °C에서는 Cu/CeO₂_300 촉매만이 91% 이상의 전환율을 나타내었으며, 제조되는 CeO₂의 소성온도가 높아짐에 따라 각각 83%, 78%, 63%로 감소되는 것을 확인하였다. 또한 제조된 모든 촉매는 100 °C에서 25% 이하의 전환율을 나타내었으며, 300 °C에서 CeO₂를 제조하여 Cu를 담지한 Cu/CeO₂_300 촉매에서 가장 우수한 활성을 나타내었다. 따라서 Cerium nitrate hexahydrate의 소성온도에 따라 제조되는 CeO₂의 조건이 다를 때, 촉매의 활성차이의 원인을 확인하기 위하여 다음절에서 CeO₂_X와 Cu/CeO₂_X 촉매의 물리/화학적 특성 분석을 수행함으로써 저온 CO 산화 활성인자에 관한 연구를 진행하였다.

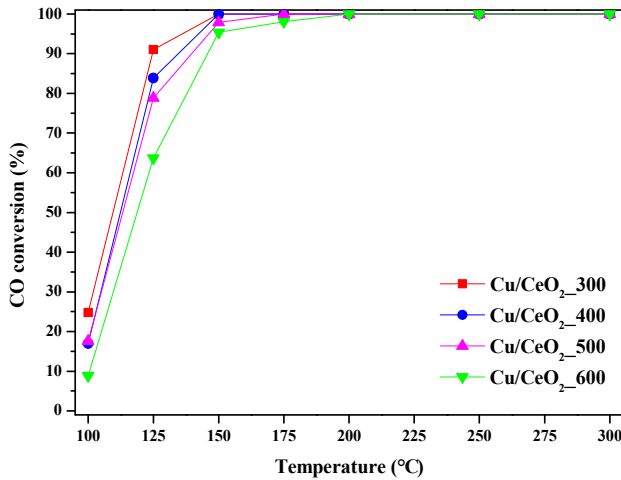


Figure 1. The effect of CeO₂ calcination temperature CO conversion over calcined catalyst (Inlet gas : CO 1000 ppm, O₂ 8%, H₂O 8%, N₂ balance S.V. : 160,000 h⁻¹).

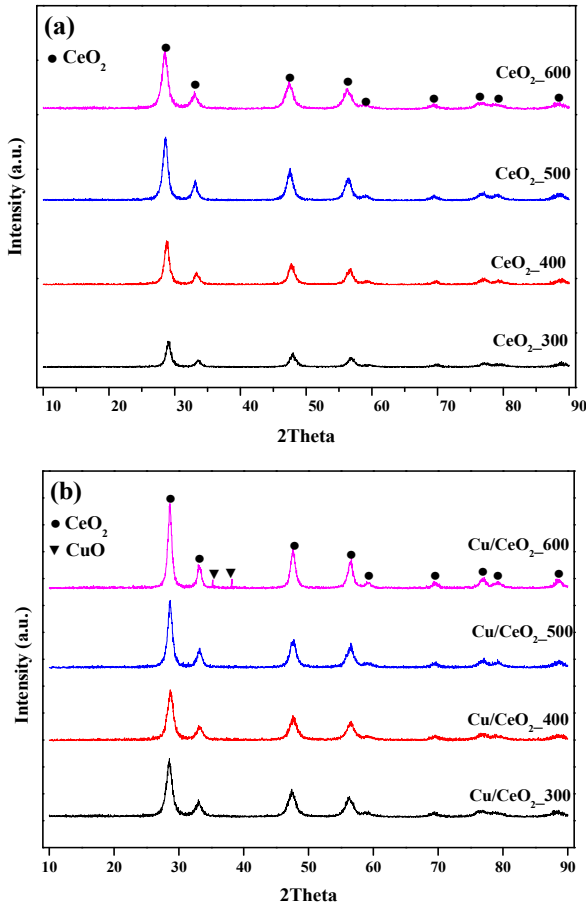


Figure 2. XRD analysis of Cu/CeO₂ at various calcination temperature.

3.2. CeO₂의 소성온도에 따른 촉매의 물리적 특성 분석

Lykaki et al. [6]은 Cu와 CeO₂의 결합에 있어 CeO₂ 결정상 또는 제조되는 환경에 따라 촉매의 활성이 상이하며, Hossain et al.에 따르면 Cu와 Ce가 치환결합을 형성할 때 CeO₂의 격자상소와 Cu가 치환됨으로써 CeO₂의 형태가 변형된다고 언급하고

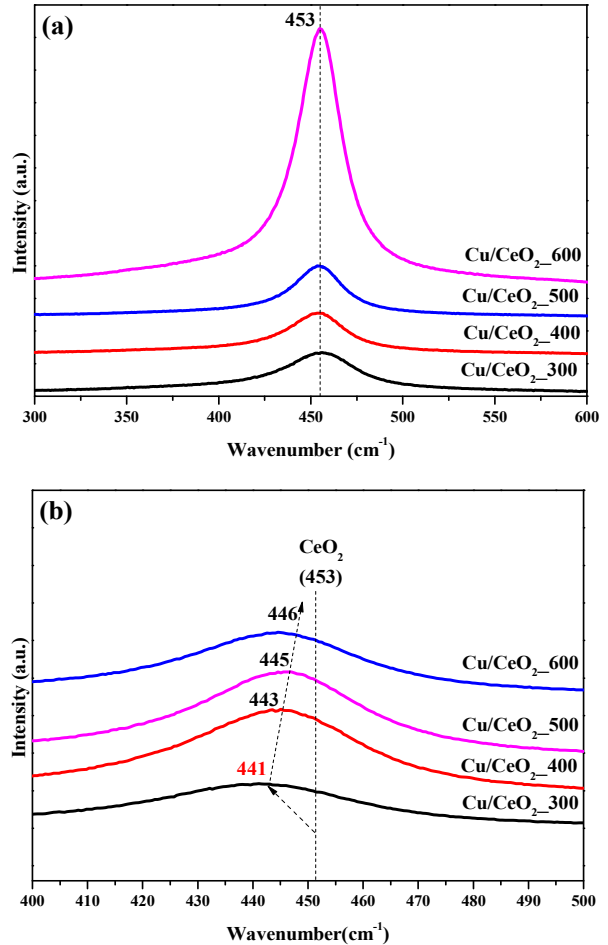


Figure 3. Raman analysis of Cu/CeO₂ at various calcination temperature.

있다. Mock et al. [1]에 따르면, Cu와 Ce의 치환결합을 형성은 Raman 분석과 같은 구조적 특성분석을 통해 확인할 수 있다고 언급하고 있다. 따라서 본 절에서는 Cerium nitrate hexahydrate로부터 각기 다른 소성온도(300~600 °C)에서 제조되는 CeO₂_X의 구조적 특성이 Cu와 결합을 형성할 때, 물리적 특성 변화를 확인하였으며 비표면적에 대한 BET 분석을 Table 1, 구조적 특성에 대한 XRD 분석을 Figure 2, Raman 분석을 Figure 3에 나타내었다.

먼저 Figure 2(a)의 CeO₂_X 비표면적은 소성온도가 증가됨에 따라 100.56 m² g⁻¹, 83.89 m² g⁻¹, 78.14 m² g⁻¹, 69.39 m² g⁻¹로 점차 감소되었으며, Figure 2(b)에의 Cu/CeO₂_X도 동일한 경향으로 CeO₂_X의 소성온도가 증가됨에 따라 91.11 m² g⁻¹, 76.58 m² g⁻¹, 69.21 m² g⁻¹, 41.99 m² g⁻¹로 감소되었다. 앞선 결과는 Cerium nitrate hexahydrate의 소성온도가 증가됨에 따라 Ce와 O 원자 간의 안전한 산화물 형태로 결합하게 되면서 나타나는 결과라고 판단되며 CeO₂_X에 Cu를 담지 할 때도 동일한 결과를 나타내었다.

다음으로 XRD 분석결과, 모든 CeO₂_X는 28.4°, 33.0°, 47.4°, 56.4°, 59.1°, 69.6°, 76.7°, 79.4°, 88.9°에서 CeO₂의 결정 peak [4]가 확인되었다. Cu/CeO₂_X의 경우, 모든 촉매에서 CeO₂_X와

Table 2. XPS analysis of CeO₂ at various calcination temperature

Calcination temp. (°C)	O _α / (O _α + O _β)	O _β / (O _α + O _β)	Ce ³⁺ / (Ce ³⁺ + Ce ⁴⁺)	Ce ⁴⁺ / (Ce ³⁺ + Ce ⁴⁺)
300	0.8183	0.1817	0.3063	0.6937
400	0.5414	0.4586	0.1711	0.8289
500	0.4289	0.5711	0.1622	0.8378
600	0.4006	0.5994	0.0957	0.9043

동일한 결정 peak를 확인할 수 있었으며, Cu/CeO₂_600 촉매만이 35.23°, 38.08°에서 CuO의 peak [3]가 새롭게 확인되었다. 이러한 결과는 앞선 BET 분석에서도 확인할 수 있듯이, CeO₂가 안정한 형태로 존재함으로써 Cu와의 결합을 이루지 못하고 Cu 간의 결합에 의한 결과라고 판단된다.

Raman 분석 결과, Figure 3(a)의 CeO₂의 경우 wavenumber 451 cm⁻¹의 CeO₂ peak[8]의 변화는 확인할 수 없었지만, 소성 온도가 증가됨에 따라 결정성이 증가되는 것을 확인하였다. Figure 3(b)의 Cu/CeO₂_X 경우, CeO₂_X의 소성온도 증가되어도 결정성의 변화는 미미하였지만, 소성온도가 300 °C 일 때, CeO₂ peak가 441 cm⁻¹로써 낮은 peak 방향으로 이동됨을 확인하였다. 반면 400 °C부터 600 °C까지 온도가 증가됨에 따라 443 cm⁻¹, 445 cm⁻¹, 446 cm⁻¹로써 다시 CeO₂ 고유 peak 방향으로 이동하는 것을 확인하였다. 따라서 Raman 분석에서의 CeO₂ peak가 낮은 peak 방향으로 이동은 Cu와 Ce의 치환결합 때문이며, CeO₂를 300 °C에서 소성할 때 치환결합 형성이 가장 우수하다고 판단된다[1,3]. 또한 CeO₂를 300 °C에서 소성할 때, 넓은 비표면적 및 많은 치환결합의 형성이 반응활성인자라고 판단된다. 반대로 CeO₂가 600 °C로 소성될 경우, Cu와 치환결합을 형성하기 위한 CeO₂의 결합 비표면적이 부족하였으며, 이에 따라 완전한 치환결합을 형성하지 못하고 촉매 표면에 Cu 결정체가 존재하게 되어 반응활성이 가장 저조하였다고 판단된다.

3.3. CeO₂ 소성온도에 따른 촉매의 반응 특성 분석

앞서 수행한 촉매의 물리적 특성 분석을 통하여, Cu와 Ce의 치환결합 형성 가장 많을 때, 반응 활성이 우수함을 확인하였다. 따라서 본 절에서는 Cu와 CeO₂의 치환결합이라는 구조적 특성이 촉매의 반응 특성에 미치는 영향에 대한 연구를 수행하였다. 이에 대한 특성 분석으로써 촉매의 redox 특성 확인을 위한 H₂-TPR 분석을 수행하였으며, CeO₂_X의 결과를 Figure 4(a), Cu/CeO₂_X의 결과를 Figure 4(b)에 나타내었다.

CeO₂_X의 H₂-TPR 분석 결과, 제조된 모든 CeO₂_X는 다른 온도영역에서 3가지 환원 peak가 확인되었으며, 315 ~ 340 °C에서 불안정한 결합구조인 CeO₂에 의한 환원 peak, 355 ~ 382 °C에서 CeO₂의 표면 산소 종에 의한 환원 peak, 503 ~ 525 °C에서 CeO₂의 격자 산소 종에 의한 환원 peak가 확인되었다[1].

다음으로 Cu/CeO₂_X의 분석 결과, 모든 촉매는 120 ~ 135 °C에서 치환결합 형성으로 인한 Cu와 Ce의 환원 peak, 150 ~

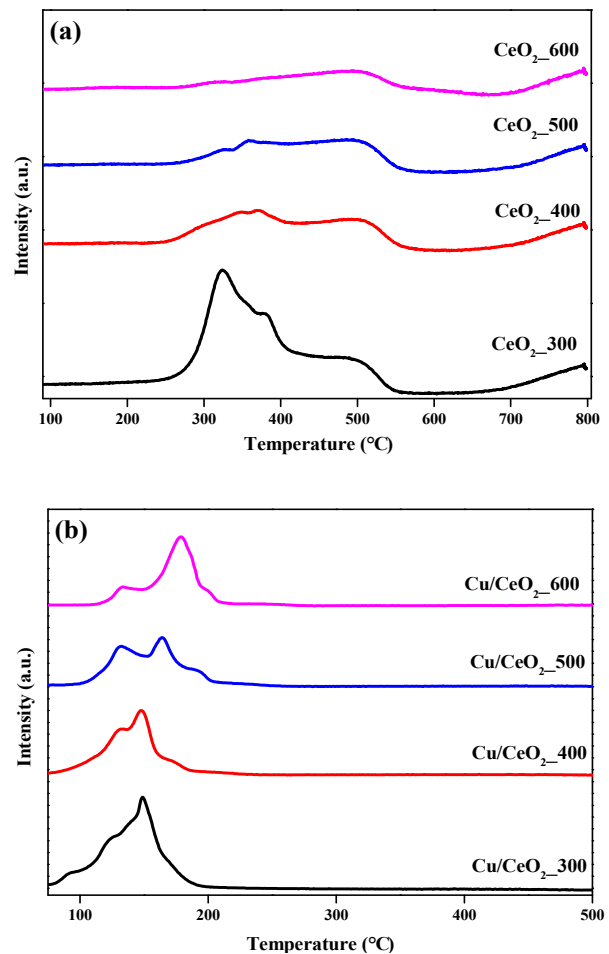


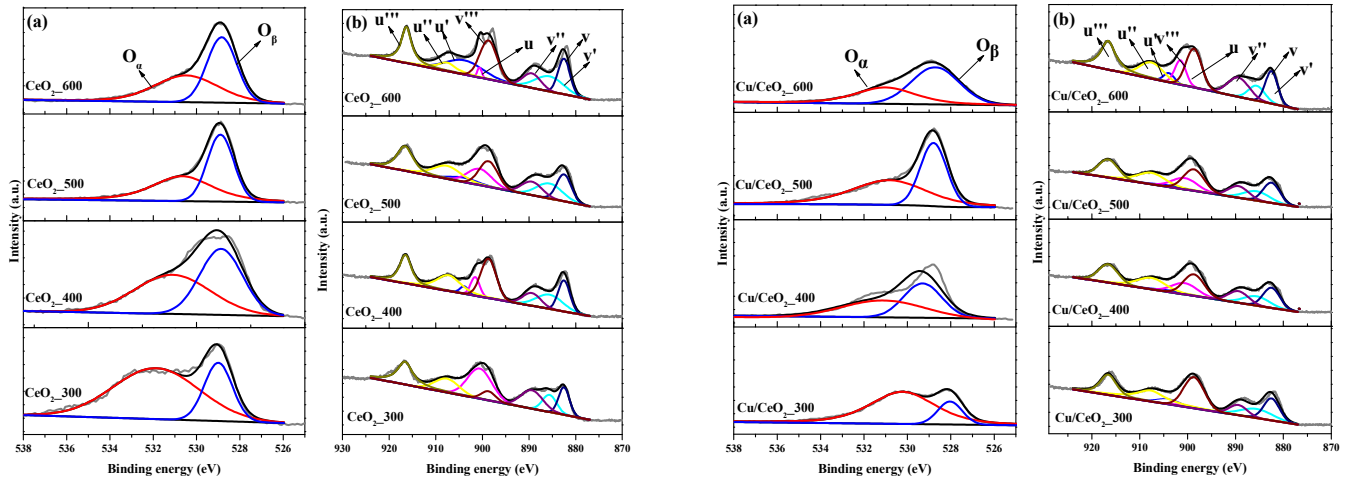
Figure 4. H₂-TPR analysis of Cu/CeO₂ at various calcination temperature.

170 °C에서 CeO₂ 표면에 고분산 된 Cu의 환원 peak, 170 ~ 200 °C에서 Bulk Cu 종에 의한 환원 peak가 확인되었다[1]. Cu/CeO₂_300의 경우 85 ~ 95 °C에서 불안정한 CeO₂와 Cu의 결합에 의해 발생하는 환원 peak가 확인되었다. Cu/CeO₂_300 촉매는 타촉매 대비 상대적 수소 소모 비율이 가장 높았으며, 치환결합에 의한 환원 peak가 가장 낮은 온도에서 발생하였다. 또한 추가적인 Cu/CeO₂ 환원 peak가 확인됨에 따라 촉매의 산소 이용 능력이 타촉매 대비 우수함을 확인하였으며 이에 따라 가장 우수한 CO 산화 활성을 나타냈다고 판단된다.

다음으로 많은 산화촉매의 문헌들에서 언급되고 있는 산소 특성에 대한 분석으로 XPS 분석을 수행하였으며 CeO₂의 O1s

Table 3. XPS analysis of Cu/CeO₂ at various calcination temperature

Calcination temp. (°C)	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⁺)
300	0.7283	0.2717	0.1677	0.8323	0.7369	0.2631
400	0.5143	0.4857	0.1211	0.8789	0.6521	0.3479
500	0.5125	0.4875	0.1209	0.8791	0.6293	0.3707
600	0.4886	0.5114	0.1111	0.8889	0.5938	0.4062

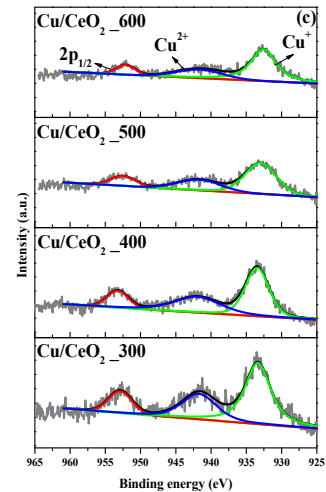
**Figure 5.** XPS analysis of CeO₂ at various calcination temperature.

및 Ce 3d에 대한 결과를 Figure 5 및 Table 2, Cu/CeO₂의 결과를 Figure 6 및 Table 3에 나타내었다.

CeO_{2-X}에서 O1s의 경우, O_α(surface oxygen)와 O_β(lattice oxygen)의 binding energy peak가 확인되었으며, 소성온도가 증가됨에 따라 Ce와 O가 강한 결합을 하게 되고, 이에 따른 안정한 CeO₂ 구조를 형성하기 때문에 O_α가 감소되고 O_β가 증가되었다고 판단된다. 또한 Ce 3d의 경우, Ce³⁺(u, u'', u''', v, v''), Ce⁴⁺(u', v')를 확인할 수 있었으며[13], 소성온도가 증가됨에 따라 불안정한 Ce³⁺ 종이 감소되고 안정한 Ce⁴⁺ 종이 증가됨을 확인하였다.

다음으로 Cu/CeO_{2-X}의 O1s는 CeO₂와 동일한 경향으로 소성온도가 증가됨에 따라 O_α가 감소되고 O_β가 증가되었으며, 활성이 가장 우수하였던 Cu/CeO_{2_300} 촉매에서 치환결합을 가장 많이 형성함으로써 Ce의 격자산소가 치환되고 표면산소종이 증가됨으로써 O_α 및 Ce³⁺종이 가장 존재함을 확인하였다. 마지막으로 Cu 2p의 경우, Cu⁺, Cu²⁺에 대해 분석하였으며 소성온도가 증가됨에 따라 Cu⁺가 감소되고 Cu²⁺가 증가됨을 확인하였다[1,2,12].

따라서 Cu/CeO_{2_300} 촉매의 경우, Ce 전구체를 낮은 온도에서 소성하여 CeO₂를 제조함으로써 비 화학양론 종(non-stoichiometric species)인 Ce³⁺ 종의 비중이 높아 Cu와의 치환결합이 우수하였기 때문에 Cu와 Ce의 치환결합을 형성할 때 CeO₂ 내 격자산소가 치환되어 산소 빈자리(Oxygen vacancy) 및 표면 산소종이 증가되고 저온 CO 산화 활성이 가장 우수하였다고 판단된다.

**Figure 6.** XPS analysis of Cu/CeO₂ at various calcination temperature.

4. 결론

본 연구에서는 CeO₂를 각기 다른 소성온도에서 제조하고 습윤침침법을 이용하여 Cu를 담지하여 제조된 Cu/CeO₂ 촉매의 구조적 특성이 CO 산화 반응특성에 미치는 영향에 대한 연구를 수행하였다. 제조되는 CeO₂의 소성온도가 높아짐에 따라 Cu와 결합할 수 있는 CeO₂가 안정적인 형태로 존재하여 치환결합 형성이 억제되고 Cu 결정형 상태로 존재하게 되어 반응 활성이 감소됨을 확인하였다. Cu/CeO_{2_300} 촉매의 경우, 가장 우수한 저온 활성을 나타내었으며, Ce 전구체를 300 °C에서 소성함으로써 결합에 유리한 비 화학양론 종인 Ce³⁺ 종이 많은

비중을 차지하였다. 따라서 Cu와의 치환결합이 형성이 가장 유리한 형태에서 CeO₂의 격자산소가 Cu와 치환됨에 따라 산소빈자리 및 표면흡착산소 종이 증가되고 이로 인한 촉매의 redox 특성이 증진됨에 따라 CO 산화 활성이 가장 우수하였고 판단된다.

감사

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 2018 201010635B).

References

1. Mock, S. A., Sharp, S. E., Stoner, T. R., Radetic, M. J., Zell, E. T., and Wang, R., "CeO₂ Nanorods-supported Transition Metal Catalysts for CO Oxidation," *J. Colloid Interface Sci.*, **466**, 261-267 (2016).
2. Hossain, S. T., Almesned, Y., Zhang, K., Zell, E., Bernard, D. T., Balaz, S., and Wang, R., "Support Structure Effect on CO Oxidation: A Comparative Study on SiO₂ Nanospheres and CeO₂ Nanorods Supported CuOx Catalysts", *Appl. Surf. Sci.*, **428**, 598-608 (2018).
3. Hossain, S. T., Azeeva, E., Zhang, K., Zell, E., Bernard, D. T., Balaz, S., and Wang, R., "A Comparative Study of CO Oxidation Over Cu-O-Ce Solid Solutions and CuO/CeO₂ Nanorods Catalysts", *Appl. Surf. Sci.*, **455**, 132-143 (2018).
4. Sun, S., Mao, D., and Yu, J., "Enhanced CO Oxidation Activity of CuO/CeO₂ Catalyst Prepared by Surfactant-assisted Impregnation Method", *J. Rare Earths*, **33**(12), 1268-1274 (2015).
5. Du, L., Wang, W., Yan, H., Wang, X., Jin, Z., Song, Q., Si, R., and Jia C., "Copper-ceria Sheets Catalysts: Effect of Copper Species on Catalytic Activity in CO Oxidation Reaction", *J. Rare Earths*, **35**(12), 1186-1196 (2017).
6. Lykaki, M., Pachatouridou, E., Carabineiro, S. A. C., Iliopoulou, E., Andriopoulou, C., Kallithrakas-Kontos, N., Boghosian, S., and Konsolakis, M., "Ceria Nanoparticles Shape Effects on the Structural Defects and Surface Chemistry: Implications in CO Oxidation by Cu/CeO₂ Catalysts", *Appl. Catal. B: Environ.*, **230**, 18-28 (2018).
7. Alkhoori, A. A., Polychronopoulou, K., Belabbes, A., Jaoude, M. A., Vega, L. F., Sebastian, V., Hinder, S., Baker, M. A., and Zedan, A. F., "Cu, Sm Co-doping Effect on the CO Oxidation Activity of CeO₂. A Combined Experimental and Density Functional Study," *Appl. Surf. Sci.*, **521**, 146305 (2020).
8. Li, R., Yang, Y., Sun, N., and Kuai, L., "Mesoporous Cu-Ce-O_x Solid Solutions from Spray Pyrolysis for Superior Low-Temperature CO Oxidation," *Chem. - Eur. J.*, **25**(68), 15586-15593 (2019).
9. Alketbi, M., Polychronopoulou, K., Jaoude, M. A., Vasiliades, M. A., Sebastian, V., Hinder, S. J., Baker, M. A., Zedan, A. F., and Efstathiou, A. M., "Cu-Ce-La-Ox as Efficient CO Oxidation Catalysts: Effect of Cu Content," *Appl. Surf. Sci.*, **505**, 144474 (2020)
10. Li, Y., Cai, Y., Xing, X., Chen, N., Deng, D., and Wang, Y., "Catalytic Activity for CO Oxidation of Cu-CeO₂ Composite Nano Particles Synthesized by a Hydrothermal Method," *Anal. Methods*, **7**, 3238-3245 (2015).
11. Jiadong, Z., Yaqiong, S., Jiachun, C., Valery, M., Nikolay, K., and Emiel, J. M. H., "Mechanism and nature of active sites for methanol synthesis from CO/CO₂ on Cu/CeO₂," *ACS catal.*, **10**, 11532-11544 (2020).
12. Kim, S. B., Kim, M. S., Kim, S. W., and Hong, S. C., "Reaction Characteristics of Cu/CeO₂ Catalysts for CO Oxidation," *Appl. Chem. Eng.*, **30**(5), 620-626 (2019).
13. Paparazzo, E., "XPS Study of Damage Induced by X-ray Irradiation on CeO₂ Surfaces," *Sur. Sci.*, **234**(1-2), 253-258 (1990).