

DAHAN HWAHAK HWOEJEE  
(*Journal of the Korean Chemical Society*)  
Vol. 30, No. 5, 1986  
Printed in the Republic of Korea

## $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 SiO<sub>2</sub>에 입혀진 산화 구리의 승온 환원

李和景 · 韓鍾洙 · 趙玟壽 · 李啓水<sup>†</sup> · 全學濟\*

전남대학교 자연대 화학과

\*한국과학기술원 화학과

(1985. 12. 13 접수)

## Temperature-Programmed Reduction of Copper Oxide Supported on $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>

Hwa-Gyung Lee, Chong-Soo Han, Min-Soo Cho,  
Kae-Soo Rhee<sup>†</sup>, and Hakze Chon\*

Department of Chemistry, Chonnam National University, Kwangju 500, Korea

\*Department of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science  
and Technology, Seoul 131, Korea

(Received December 12, 1985)

**요약.**  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SiO<sub>2</sub>에 입혀진 CuO 계에서 지지체와 금속과의 상호 작용을 X선 회절법과 승온 환원법으로 연구했다. CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계의 CuO X 선 회절 피크는 구리의 농도가 약 5wt % 이상일 때 관찰될 수 있었으며 CuO/SiO<sub>2</sub> 계에서는 2.5wt %의 구리 함량에서도 볼 수 있었다. CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 수소에 의한 승온 환원 실험에서는 145°C, 185°C, 210°C, 그리고 250°C 부근에서 네개의 주 피크가 나타났으며 CuO/SiO<sub>2</sub>의 경우는 425°C에서의 작은 피크와 함께 250°C에서 큰 피크가 나타났었다. 1000°C에서 소성시킨 CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>에 대한 승온 환원 피크들과 145°C, 200°C(185°C, 210°C), 250°C 부근의 피크들을 비교해 보면 그들은 각각  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 상호작용하는 CuO 격자에 있는 Cu<sup>+</sup> 이온,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결함 자리들에 존재하는 Cu<sup>+</sup> 이온, 그리고 입자가 큰 CuO 층에 있는 Cu<sup>2+</sup> 이온에 대응시킬 수 있었다. 이러한 결과들로 부터 CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계에서는 지지체와 금속간에 상당한 상호작용이 있으며 이 상호 작용이 CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계의 Cu<sup>+</sup> 이온을 안정화 시킴을 알 수 있었다.

**ABSTRACT.** The metal-support interaction of copper oxide supported on  $\gamma$ -alumina and silica was studied by X-ray diffraction(XRD) and temperature-programmed reduction(TPR). It was found that XRD pattern of CuO can not be observed up to 5.0wt% copper content for CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> while CuO/SiO<sub>2</sub> sample shows the CuO pattern even at 2.5wt% copper content. H<sub>2</sub>-TPR of CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system shows four major peaks at 145°C, 185°C, 210°C, and 250°C. In the case of CuO/SiO<sub>2</sub>, a large peak at 250°C was appeared accompanying a small peak at 425°C. Comparing the TPR peaks with that of copper aluminate which was prepared from the calcination of CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 1000°C, the peaks at around 145°C, 200°C (185°C and 210°C), and 250°C were corresponded to Cu<sup>+</sup> ion in CuO interacting  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu<sup>+</sup> ions in defect sites of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cu<sup>2+</sup> ion in the bulk CuO layer, respectively. From the results, it was concluded that there is considerable metal-support interaction in CuO on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the interaction results in a stabilization of Cu<sup>+</sup> ion in the system.

## 1. 서 론

공업적으로 많이 사용되는 촉매는 대부분 촉매작용에 직접 참여한다고 생각되는 금속자신만을 사용하기보다는 금속을 어떤 지지체에 분산시켜 표면에 노출되는 금속 원자와 입혀진 금속의 전체양과의 비를 높이는 경우가 대부분이다. 이러한 처리는 촉매 제조 원가를 낮추고 금속 입자의 성장을 막으며 금속의 촉매능을 변화 시킨다.

지지체에 얹혀진 금속이 순수한 금속과 다른 촉매작용의 선택성이나 활성을 보이는 것은 금속과 지지체가 일종의 화학 결합 작용을 함으로서 금속 성분의 특성이 변화하는 것에 기인하리라 생각된다.

특히 지지체가 화학적으로 활성인 경우나 반도체 특성이 현저할 경우 얹혀진 금속의 성격을 많이 변화 시킨다고 보고되어 있다<sup>1</sup>.

이러한 금속-지지체간의 상호 작용이 비교적 잘 연구된 계로서 Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계를 예로 들 수 있다.

여러 가지 표면 분석법<sup>2~12</sup>이나 자화율 측정에<sup>13,14</sup> 의하면 Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계에서는 구리가 Cu<sup>+</sup>, CuO, CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 등의 상태로 존재한다고 보고되어 있다. 특히 Jacono<sup>2</sup> 등은 입혀진 구리는 낮은 구리 함량에서 Cu<sup>+</sup>이온이 우선적으로 형성됨을 제시했고, Berger<sup>8</sup> 등은 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 분산된 CuO는 많은 양의 Cu<sup>2+</sup>이온들을 갖고 있으며 이 이온들은 팔면체 자리에 있음을 보고한 바 있다.

또한 Wolberg<sup>6</sup> 등은 알루미나에 분산된 구리 이온에는 격리된 CuO, CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Cu<sup>+</sup>이온의 세 가지상이 존재함을 관찰했고, Gentry<sup>15</sup> 등은 SiO<sub>2</sub>에 입혀진 구리에는 분산된 CuO와 Copper Silicate의 두 상이 있으며 이 두 상의 상대적인 양은 지지체 표면적과 구리 함량에 의존함을 보고한 바 있다.

본 연구에서는 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 입혀진 Cu를 수소와 산소로 처리 시킬 때 Cu의 형태가 어떻게 변화하는지를 많은 보고된 결과들과 비교하여 조사함으로서 여러가지 구리 이온종 특히 Cu<sup>+</sup>이온의 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 위에서의 안정성을 고찰하고자 하였다.

## 2. 실험

**2.1. 촉매의 제조.** 본 실험에서 지지체로 사용된 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 질산 알루미늄으로부터 제조했다. 3M NH<sub>4</sub>OH에 0.5M의 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O를 첨가하여 얻은 초기 침전물을 24시간 동안 80°C에서 가열 산화 시켰다. 생성된 섬유상 젤을 세척하고 공기가 환류되는 오븐 속에서 건조하여 pseudoboehmite를 만든 후 주로 500~550°C 사이에서 5시간 동안 소성시켜 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 얻었으며 BET 법에<sup>16</sup> 의한 표면적은 50m<sup>2</sup>/g이었다. 그리고 SiO<sub>2</sub>는 SiCl<sub>4</sub>를 에탄올과 상온에서 반응시켜 에틸 실리케이트를 합성하고 에틸 실리케이트를 160°C에서 분별 증류시켜 순도를 높여 물과 반응 시킨 후 500°C에서 5시간 동안 소성시켜 얻었다.

제조된 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SiO<sub>2</sub>에 무게비로 구리의 양이 5, 7.5, 10, 30, 40, 50(wt%)가 되도록 impregnation 방법을 사용하여 CuO 상태로 입혔다. 질산구리 수용액에 미리 제조한 지지체를 혼들면서 서서히 넣어준 후 1시간 동안 방치한다. 여기서 얻어진 일정량의 질산구리가 입혀진 지지체를 110°C 오븐 속에서 12시간 동안 건조한 후 550°C furnace에서 12시간 소성시켰다.<sup>17~19</sup> 여기서 소성 온도가 높으면 지지체가 다른 상태로 변하며 구리의 상태도 변화하므로 600°C 아래의 온도 조건이 사용되었다.

**2.2. 실험장치.** 온도 sensor로 사용된 열전대(Type K)와 증폭부분의 비선형성을 보정해 주기 위해 linearizer<sup>20</sup>를 포함한 proportional type 온도 조절기를 제작 사용했으며 온도 상승을 위해 personal computer IQ 1000<sup>®</sup>을 사용했다(Fig. 1). 온도는 ±0.5°C의 오차 범위 안에서 잘 조절되었다. 시료는 0.10~0.20g을 석영관에 넣어 사용했고, 기체의 유속은 30ml/min이었다. 사용된 기체는 각각 He(99.999%, CO, CH<sub>4</sub>이 0.1ppm 이하), O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>(5.12% O<sub>2</sub>), H<sub>2</sub>/Ar(4.40% H<sub>2</sub>), CO/He(5.11% CO)로 한국 표준 연구소에서 구입하여 바로 사용했다.

**2.3. 실험방법.** 일정량의 시료를 석영관에 넣고 200°C에서 1시간 동안<sup>1</sup> He 기체를 흘려 수

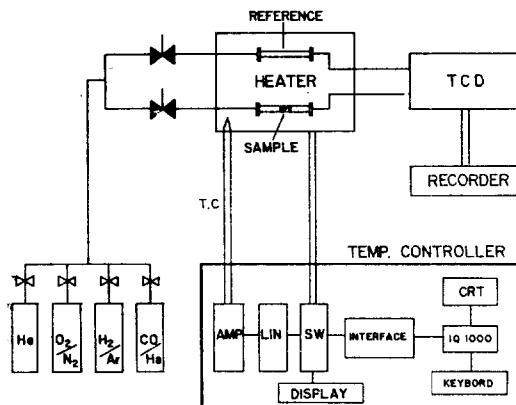


Fig. 1. Schematic diagram of TPR apparatus. AMP : Amplifier, LIN : Linearizer circuit, SW : Switching circuit, T. C : Thermocouple.

분을 제거했다. 다음에 온도를 600°C 까지 올린 후 600°C에서 30분 동안 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>기체를 통과시켜 주었다. 그리고 그 온도에서 20분 동안 He 기체를 흘려준 후 He 기체를 통과시키면서 실온 까지 냉각 시켰다. 실온에서 약 1시간 동안 H<sub>2</sub>/Ar 기체를 흘려준 후 5°C/min의 속도로 600°C 까지 온도를 올려 주면서 시료위에 통과시킨 H<sub>2</sub>/Ar 기체와 Reference 관을 통과한 반응하지 않은 H<sub>2</sub>/Ar 기체의 열전도도를 4개의 filament를 가진 TCD(Thermal Conductivity Detector)를 사용하여 비교하므로서 환원에 소모된 H<sub>2</sub>의 양을 측정했다(600°C O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>TPR). 산화 온도를 낮추었을 때의 금속 상태를 알아보기 위하여 400°C에서 O<sub>2</sub> 산화시킨 시료를 He 기체를 통과시키면서 실온 까지 냉각시킨 후 그 온도에서 1시간 동안 H<sub>2</sub>/Ar 기체를 흘려준 후 5°C/min의 속도로 온도를 400°C 까지 올려 주면서 H<sub>2</sub>/Ar 기체를 사용하여 환원에 소모된 H<sub>2</sub>의 양을 TCD로 측정했다(400°C O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>TPR).

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 와 SiO<sub>2</sub>에 입혀진 Cu의 상태를 알아보기 위하여 X-ray diffractometer(Rigaku, Geiger flex)를 써서 X-ray 회절 스펙트럼을 얻었다.

### 3. 결과 및 고찰

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 입혀진 구리 산화물의 존재를 XRD로 확인하기 위하여 Cu(99.9%), CuO(99.9%),

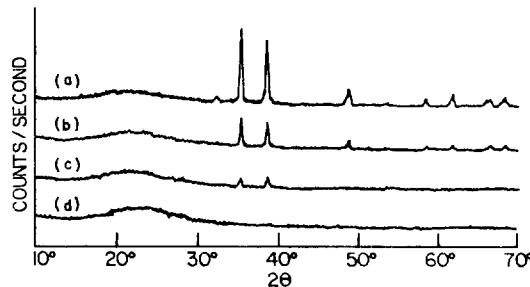


Fig. 2. X-ray diffraction patterns (Ni filtered Cu K $\alpha$  radiation) for Cu/SiO<sub>2</sub> with various copper contents : (a) 20wt%, (b) 7.5wt%, (c) 2.5wt%, and (d) SiO<sub>2</sub>.

Cu<sub>2</sub>O(99.9%) 분말에 대한 X선 회절 스펙트럼을 얻었다. Cu의 X선 회절에서는  $2\theta=43.2^\circ$ ,  $50.3^\circ$ ( $d=2.09\text{\AA}$ ,  $1.81\text{\AA}$ )에서 주 피크를 보여 주었고, CuO의 경우는  $2\theta=35.4^\circ$ ,  $38.5^\circ$ ( $d=2.53\text{\AA}$ ,  $2.33\text{\AA}$ )에서 두개의 주 피크를 관찰할 수 있었다. 그리고 Cu<sub>2</sub>O의 경우는  $2\theta=36.2^\circ$ ( $d=2.48\text{\AA}$ )에서 한개의 주 피크를 볼 수 있었다. 이들 값들은 X-ray 표준 회절 수치(JCPDS)들과 잘 일치했다<sup>21</sup>.

지지체의 온도에 따른 변화를 알기 위해서 공기 중에서  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 SiO<sub>2</sub>를 200°C에서 1000°C 까지 소성 온도를 변화시켜 가면서 X선 회절 스펙트럼을 비교했다. SiO<sub>2</sub>의 X선 회절 스펙트럼은 특정한  $2\theta=10^\circ \sim 70^\circ$ 의 범위에서 특정한 피크를 발견할 수 없었으며  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 600°C 이하의 소성 온도에서는 그 원래의 X선 회절 스펙트럼( $2\theta=37.4^\circ$ ,  $45.6^\circ$ ,  $66.8^\circ$ )이 보존되었으나 600°C 이상 온도에서 점차  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>( $2\theta=35^\circ$ ,  $43.2^\circ$ ,  $57.25^\circ$ )의 X선 회절 스펙트럼이 증가하였다. 이 결과를 기초로 하여 모든 산화 환원 실험은 600°C 이하에서 실시 하였다.

구리가 입혀진 SiO<sub>2</sub>의 X선 회절 스펙트럼은 600°C에서 소성한 경우 구리의 양이 증가함에 따라 CuO( $2\theta=35.5^\circ$ ,  $38.5^\circ$ )에 대응하는 피크들이 증가 했으며  $2\theta=35.5^\circ$ ,  $38.5^\circ$  이외의 다른  $2\theta$  값에 있는 CuO 피크는 거의 나타나지 않았고 구리 함량이 거의 0 wt%에 해당하는 조성에서 CuO의 피크가 없어졌다(Fig. 2). 이와 달리 구리가 얹힌  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우는 5 wt%에 해당하

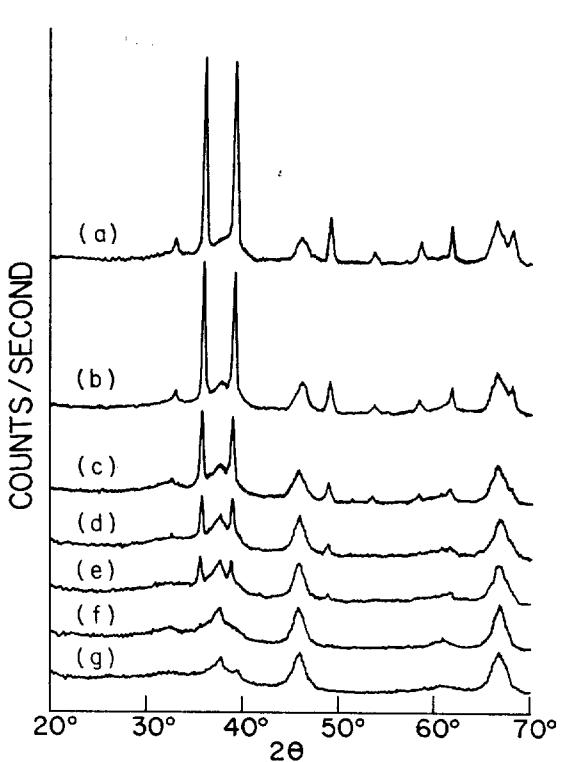


Fig. 3. X-ray diffraction patterns (Ni filtered Cu K $\alpha$  radiation) for Cu/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with various copper contents : (a) 30wt%, (b) 20wt%, (c) 15wt%, (d) 10wt%, (e) 7.5wt%, (f) 5.0wt%, and (g) γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

는 조성에서 CuO의 피크를 관찰할 수 없었다 (Fig. 3). γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대한 구리의 비(Cu/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)와 X선 회절 스펙트럼에서의 CuO 피크( $2\theta=38.5^\circ$ )와 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 피크( $2\theta=45.6^\circ$ )의 높이의 비( $I_{\text{CuO}}/I_{\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3}$ )를 도시했을 때 5 wt% 구리 이상의 조성에서는 Cu/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 와  $I_{\text{CuO}}/I_{\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3}$  사이에는 직선적 관계가 있었으며 5 wt%에 해당하는 조성에서 CuO에 해당하는 피크의 소멸을 볼 수 있었다 (Fig. 4). 이 사실들에서 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우는 SiO<sub>2</sub>와 다른 금속—지지체 상호작용을 함으로서 CuO 결정의 성장이 저지되거나 낮은 농도에서는 다른 구리 상태가 존재함을 시사한다고 하겠다.

10wt%~50wt%의 Cu가 입혀진 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 1000°C 공기 속에서 가열하면 CuO의 X선 회절 피크는 거의 없어지고 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>( $2\theta=35^\circ$ ,  $43.2^\circ$ ,

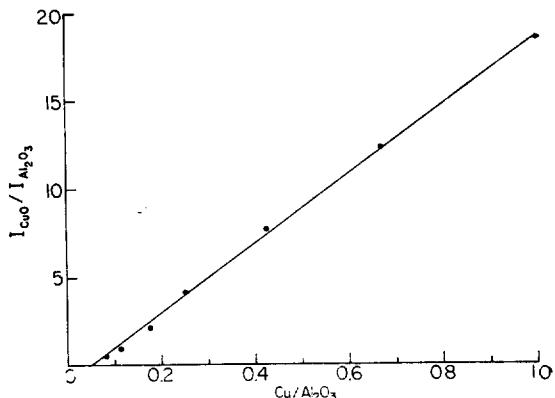


Fig. 4. Relative intensity of copper oxide diffraction as a function of copper loading on γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = quantity of Cu/quantity of γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $I_{\text{CuO}}/I_{\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3}$  = peak height of CuO( $2\theta=38.5^\circ$ )/peak height of γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $2\theta=45.6^\circ$ ).

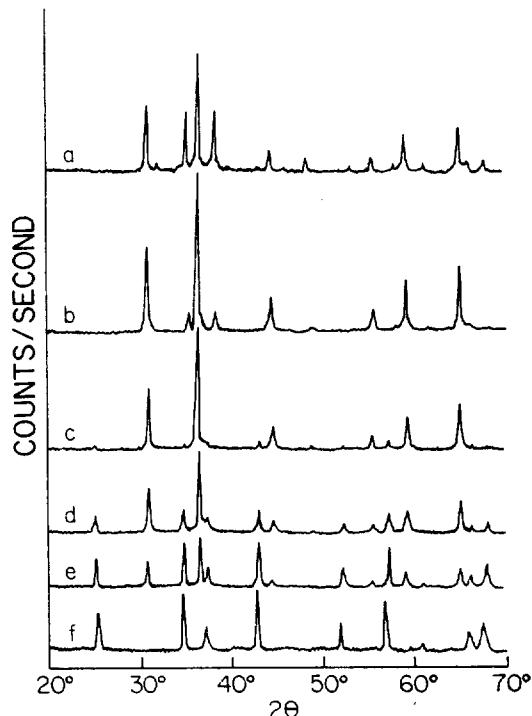


Fig. 5. X-ray diffraction patterns (Ni filtered Cu K $\alpha$  radiation) for Cu/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, calcined at 1000°C : (a) 50wt%, (b) 40wt%, (c) 30wt%, (d) 20wt%, (e) 10wt%, and (f) α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

$57.25^\circ$  피크 외에  $2\theta=31.5^\circ$ ,  $36.77^\circ$ ,  $65.24^\circ$

( $d=2.82\text{\AA}$ ,  $2.44\text{\AA}$ ,  $1.42\text{\AA}$ )에서 새로운 피크가 나타났다 (Fig. 5). 10~30wt% 범위에서는 Cu의 함량이 증가함에 따라  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  피크는 감소하고 이들 새 피크가 증가 했으며 30~50wt% 범위에서는 Cu 피크의 증가가 현저해졌다. 이러한 사실들에서 새로운 피크들 ( $2\theta=31.5^\circ$ ,  $36.77^\circ$ ,  $65.24^\circ$ )은  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ 에 기인함을 알 수 있었고 이들 피크의 위치는 다른 보고와 일치 했다<sup>2</sup>.

Fig. 6~8은 지지체에 입혀진 구리를 적정온도 ( $600^\circ\text{C}$  및  $400^\circ\text{C}$ )에서 30분간 산소로 산화 시킨 후  $\text{H}_2/\text{Ar}$ 기체로 승온 환원할 때 얻은 수소의 소모량을 기록한 것이다. 여러 가지 조성을 갖는 시료들의 피크를 검토한 결과 피크들의 존재 온도가 6개로 크게 구별됨을 알았고 편의상  $90^\circ\text{C}$ ~ $110^\circ\text{C}$ ,  $135^\circ\text{C}$ ~ $155^\circ\text{C}$ ,  $165^\circ\text{C}$ ~ $195^\circ\text{C}$ ,  $205^\circ\text{C}$ ~ $220^\circ\text{C}$ ,  $250^\circ\text{C}$ ~ $270^\circ\text{C}$ ,  $420^\circ\text{C}$ ~ $430^\circ\text{C}$  이상등의 온도 범위에 해당하는 피크를 각각 피크 I, II, III, IV, V, VI 등으로 명명했다.

Fig. 6은  $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를  $600^\circ\text{C}$ 에서 산화 시킨 후  $\text{H}_2/\text{Ar}$ 기체로 승온 환원한 결과이다. 5wt%

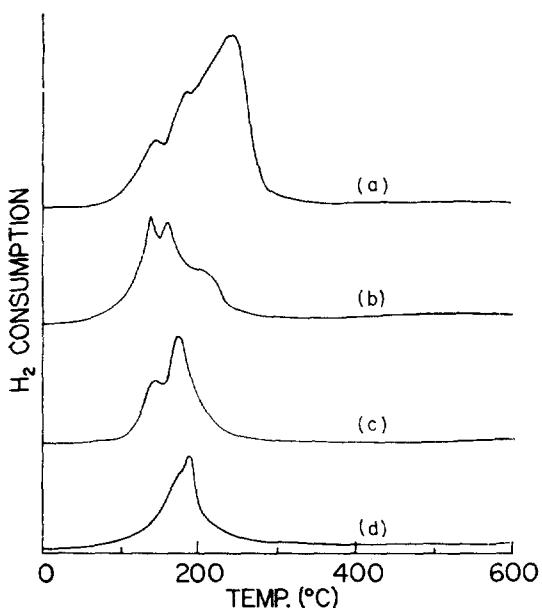


Fig. 6. Effect of metal loading on TPR profile of  $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , previously oxidized at  $600^\circ\text{C}$  for 30 minutes: (a) 20wt%, (b) 10wt%, (c) 7.5wt%, and (d) 5.0 wt%.

시료에서는  $185^\circ\text{C}$ (피크III)에서 하나의 피크를 보여 주었으며 7.5wt% 시료에서는  $150^\circ\text{C}$ (피크II),  $175^\circ\text{C}$ (피크III)에서 두 피크를 보여 주었다. 10wt%와 20wt% 구리 시료에서는  $140^\circ\text{C}$ (피크II),  $165^\circ\text{C}$ (피크III),  $205^\circ\text{C}$ (피크IV), 그리고  $150^\circ\text{C}$ (피크II),  $190^\circ\text{C}$ (피크III),  $250^\circ\text{C}$ (피크V)에서 각각 피크들을 보여 주었다. 7.5wt% Cu, 10wt% Cu, 20wt% Cu 시료에서 제일 큰 피크들은 각각 피크III, 피크II, 피크V였다.

Fig. 7은  $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  시료를  $400^\circ\text{C}$ 에서 산화 시킨 후  $\text{H}_2/\text{Ar}$ 기체로 승온 환원시켰을 때의 결과이다. 5wt%에 대한 승온 환원 피크는  $110^\circ\text{C}$ (피크I),  $140^\circ\text{C}$ (피크II),  $190^\circ\text{C}$ (피크III)의 온도 범위에 해당하는 피크를 각각 피크 I, II, III, IV, V, VI 등으로 명명했다.

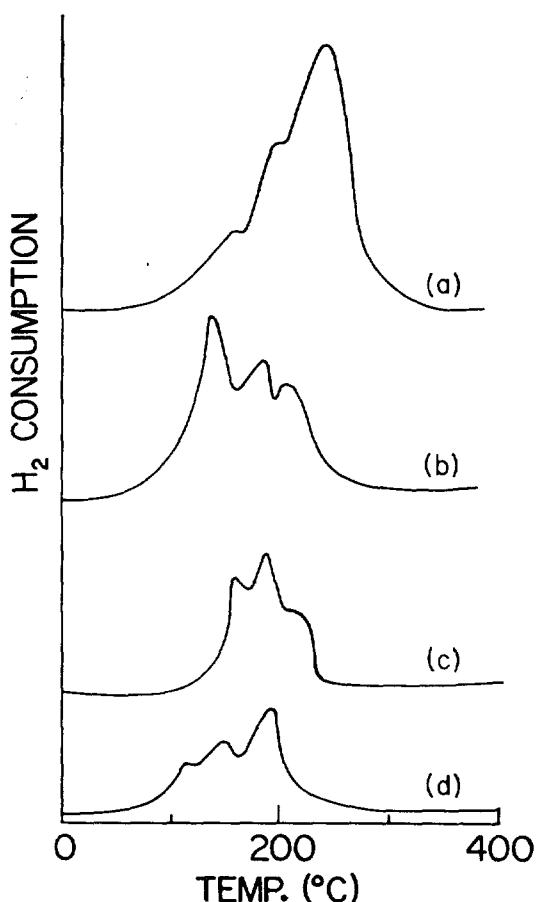


Fig. 7. Effect of metal loading on TPR profile of  $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , previously oxidized at  $400^\circ\text{C}$  for 30 minutes: (a) 20wt%, (b) 10wt%, (c) 7.5wt%, and (d) 5.0 wt%.

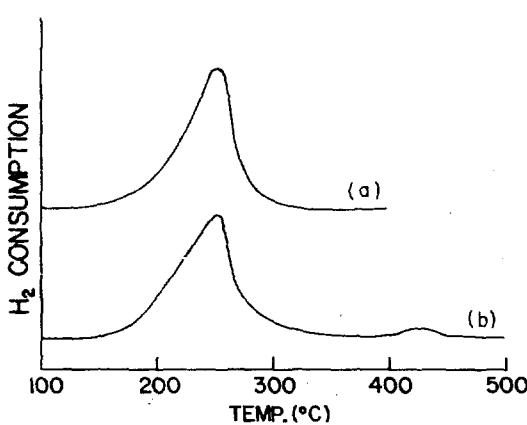


Fig. 8. TPR patterns of 7.5wt% Cu/SiO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>/Ar : (a) previously oxidized at 400°C, and (b) previously oxidized at 600°C.

도에서 나타났고 피크III가 주 피크였다. 7.5wt %에 대한 것은 150°C(피크II), 185°C(피크III), 210°C(피크IV)의 온도에서 피크가 나타났으며, 피크III가 제일 커다. 10wt%와 20wt% 시료에서는 145°C(피크II), 190°C(피크III), 210°C(피크IV) 그리고 155°C(피크II), 190°C(피크III), 250°C(피크V)에서 각각 피크들이 나타났으며 10wt% 시료에서는 피크II, 20wt% 시료에서는 피크V가 주 피크였다.

Fig. 8은 7.5wt% Cu/SiO<sub>2</sub> 시료를 600°C와 400°C에서 산화시킨 후 H<sub>2</sub>/Ar 기체로 승온환원한 결과이다. 600°C 산화후 승온 환원 했을 때 피크는 250°C에서 아주 큰 피크가 나타났고 425°C에서 피크의 흔적이 있었다. 400°C에서 산화 후 승온 환원한 경우는 250°C에서 하나의 피크만 나타났다. 그리고 SiO<sub>2</sub>에 입혀진 Cu의 승온 환원 피크는 Cu의 양에 큰 관계가 없었다.

Fig. 9는 20wt% Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 시료를 1000°C에서 소성시킨 후 승온 환원한 결과이다. 시료를 600°C에서 산화한 후 H<sub>2</sub>/Ar 기체로 승온 환원 했을 때는 185°에서 작은 피크, 그리고 425°C에서 큰 피크가 나타났으며 400°C에서 산화할 경우는 220°C에서 하나의 피크만 보였다.

승온 환원 피크 V는 20wt% Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 7.5wt% Cu/SiO<sub>2</sub> 시료에서 주 피크로 나타남을 알 수 있었고 Cu/SiO<sub>2</sub>에 대한 피크 위치는 다른 보

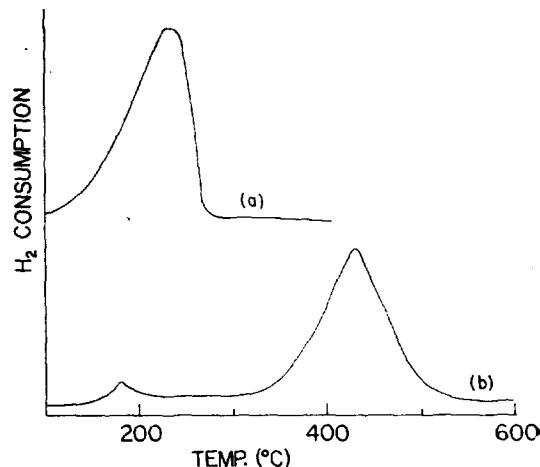


Fig. 9. TPR patterns of 20wt% Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, calcined at 1000°C for 5hr: (a) previously oxidized at 400°C, and (b) previously oxidized at 600°C.

도와 일치했다<sup>15</sup>. 또 20wt% Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 7.5wt% Cu/SiO<sub>2</sub>의 X선 회절 스펙트럼에 의하면 구리가 CuO의 상태로 표면에 쌓여 있음을 알 수 있다(Fig. 2, 3). 이 두 사실들로부터 피크V는 담체 표면에 있는 CuO 격자, 즉 팔면체 자리에 위치한 Cu<sup>2+</sup>의 환원에 기인한다고 생각된다.

승온 환원 피크III와 IV는 5wt%에서 20wt% 구리를 포함하는 Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 시료에서 나타났으며 특히 이들 피크가 X선 회절 스펙트럼에서 CuO 상이 발견되지 않은 5wt% 구리 함량 범위에서도 존재하는 것으로 보아 전술한 피크V와 관련된 CuO 상과는 다른 형태의 구리, 예를 들면 지지체 표면과 상호작용이 큰 CuO의 작은 입자나 다른 형태의 구리상에 기인한다고 생각된다. 이러한 생각은 Cu/SiO<sub>2</sub>계에서 이들 피크가 발견되지 않은 것으로 보아 더 확실해 진다. 1000°C에서 소성시킨 20wt% Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 시료에서 존재하는 CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 Cu<sup>2+</sup> 이온이  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 격자에 침투된 구조로서 Cu<sup>2+</sup>가 주종을 이룰것이며 환원 상태에 따라 Cu<sup>+</sup>도 적은양이 존재할 것이므로 이들의 승온 환원피크는 바로  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 격자와 밀접한 상호작용을 하는 Cu 이온들의 환원 온도를 예측하게 한다(Fig. 9). 그리고 산화 온도가 낮을수록 그 산화도가 낮을것이 기대 되므로 600°C O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>승온 환원에서의 185°C 피크

나  $400^{\circ}\text{C}$   $\text{O}_2\text{-H}_2$  승온 환원의  $220^{\circ}\text{C}$  피크는  $\text{Al}_2\text{O}_3$  격자의 직접 상호 작용하는  $\text{Cu}^+$  이온에 기인하며  $600^{\circ}\text{C}$   $\text{O}_2\text{-H}_2$  승온 환원에서의  $425^{\circ}\text{C}$  피크는 아마 같은 환경의  $\text{Cu}^{2+}$ 에 대응될 것이다. 사실 이러한 피크들을 피크 III, IV의 위치와 비교해 보면 피크 III, IV는  $\text{CuO}$ 의 작은 입자보다는  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 격자속에 침투된  $\text{Cu}^+$ 이온의 환원에 기인한다고 할 수 있을 것이다. S. Soled<sup>22</sup>에 의하면 spinel 구조인  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 사면체 빙자리와 팔면체 빙자리가 존재한다고 보고 되었는데 염 혼탁한 구리는 우선 이 빙자리를 차지할 것이 예측된다. 또 Fig. 7과 Fig. 8을 비교해 보면  $600^{\circ}\text{C}$ 에서 산화시킨 경우보다  $400^{\circ}\text{C}$ 에서 산화시킨 경우가 피크III보다 피크IV가 더 커지는 것을 알 수 있다. 이러한 사실은 피크III에 해당하는  $\text{Cu}^+$ 이온이 보다 안정하며  $600^{\circ}\text{C}$ 에서 그 농도가 증가하는 반면 피크IV나 앞으로 설명할 피크II에 해당하는 금속종들은 불안정한 위치에 있다는 것을 나타내 준다. 다른 연구자들의 연구에 의하면 시료의 소성 온도가  $600^{\circ}\text{C}$  이상으로 높아지면 Cu를 포함하는  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에서 사면체 자리에 있는 Cu가 증가함이 발견되었고 사면체 자리에 있는 Cu이온이 팔면체 자리보다 안정하므로<sup>3</sup> 확실치는 않으나 피크 III, IV는 각각  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 사면체 자리 및 팔면체 자리에 있는  $\text{Cu}^+$ 이온들에 대응된다고 하겠다.

피크 II는 5~20wt% Cu 함량을 가진  $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  계에서 크기는 차이가 있으나 모두 존재하며 특히 10wt% Cu를 함유한 경우 주 피크임을 알 수 있다. 전술한 바와 같이  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  위에 구리가 염 혼탁할 때 우선 이온들이  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 빙자리에 들어갈 것이며 또 일부는  $\text{CuO}$ 의 격자 형태로  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  위에 존재할 것이다. 이  $\text{CuO}$ 는 그 크기가 작을 때는  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 어느정도 상호 작용을 하지만 크기가 커짐에 따라  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 상호 작용은 점차 약해질 것이다. 상호 작용이 약해진  $\text{CuO}$  구조의  $\text{Cu}^{2+}$ 이온이 피크 V에 대응되었던 사실을 상기한다면 피크 II는  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 어느정도 상호 작용을 갖는 크기가 작은  $\text{CuO}$  입자의 환원에 기인하는 것 같다. 이러한 생각은 입자의 크기나 입자 수가 성장해 가리라 생

각되는 5wt% Cu→7.5wt% Cu→10wt% Cu의 구리 함량 변화에서 점차 피크 II의 크기가 증가했으며 입자의 수 보다는 입자의 크기가 현저히 증가하여  $\text{CuO}$ 의 층이 생길 것으로 기대되는 20wt% Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  시료에서 그 크기가 감소한 결과에서 어느 정도 지지된다. 또 피크II의 그 크기가 같은 환경 즉  $\text{CuO}$  격자의 Cu이온에 대응하는 피크V의 크기와 연관이 없는 것으로 보아 피크 II와 피크 V는 각각  $\text{Cu}^+(\text{CuO lattice}) \rightarrow \text{Cu}^\circ$  와  $\text{Cu}^{2+}(\text{CuO lattice}) \rightarrow \text{Cu}^\circ$ 로 연관시킬 수 있어 간접적으로 피크 II는  $\text{Cu}^+$ 의 환원에 기인함을 알 수 있다.

피크 VI은  $1000^{\circ}\text{C}$ 에서 소성시킨  $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 승온 환원에서 주 피크로 발견 되었으며  $\text{Cu}/\text{SiO}_2$  시료의 경우에 작은 흔적을 관찰할 수 있었다. 전술한 바와 같이  $1000^{\circ}\text{C}$ 에서 소성시킨  $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  계에서 Cu가  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 격자속에 침투되어 있을 것이며 또한  $1000^{\circ}\text{C}$  소성의 경우  $\text{Cu}^{2+}$ 가 주종을 이룰 것이므로 피크 VI은 이들  $\text{Cu}^{2+}$ 이온의 환원에 대응된다. 또  $\text{SiO}_2$ 에 염 혼탁한 구리의 경우 피크 VI의 온도 범위에서 작은 흔적을 보여 주는데 이는 copper silicate 종들에 존재하는  $\text{Cu}^{2+}$ 이온의 환원에 기인하는 것으로 보여 진다<sup>15</sup>. 피크 I은 낮은 wt% Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  시료의 승온 환원에서만 관찰되어 졌는데 아직 충분히 연구되지 못했다.

앞의 결과들로 부터 각각 피크 II는  $\text{Cu}^+$ , 피크 III와 IV는  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 사면체 자리 및 팔면체 자리에 위치한  $\text{Cu}^+$ , 피크 V는  $\text{CuO}$  격자의 팔면체 자리에 있는  $\text{Cu}^{2+}$ , 그리고 피크 VI은  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 격자속에 있는  $\text{Cu}^{2+}$ 나 copper silicate 종들에 위치한 구리 이온들의 환원에 기인하는 것으로 생각된다.

금속 이온이 지지체에 염 혼탁할 때 일반적으로 지지체와 상호 작용을 하여 화학적 반응성이 변화할 것이며 지금까지 논술한 내용을 기초로  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{CuO/SiO}_2$ 에서의 산소와 수소에 대한 반응성을 다음과 같이 정리할 수 있다.

1.  $\text{SiO}_2$ 에서는  $\text{CuO}$ 가 염 혼탁할 때 처음부터  $\text{CuO}$  상태로 존재하나  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에서는 먼저 구리가  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 빙자리 결합으로 침투한 후 구리

- 의 함량이 증가했을 때 CuO 격자가 형성된다.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에는 빈 자리 결함이 사면체 자리와 팔면체 자리의 두 종류가 있을 수 있는데 구리 이온이 침투했을 때 그 안정도에 차이가 있고<sup>22</sup> 보다 안정한 쪽이 사면체 자리라 생각된다.
2. 얹혀진 구리 종들의 산소에 대한 반응성은 CuO 나  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 팔면체 자리에 있는  $\text{Cu}^+$  가  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 사면체 자리에 있는  $\text{Cu}^+$  보다 더 쉽게 산화된다.
  3. Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에 존재하는 몇 가지 구리 종들의 수소에 대한 반응성은 다음 순서로 감소할 것이 기대된다.  
 $\text{Cu}^+(\text{CuO lattice}) > \text{Cu}^+(\text{Td site of } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3) \simeq \text{Cu}^+(\text{Oh site of } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3) > \text{Cu}^{2+}(\text{CuO lattice}) > \text{Cu}^{2+}(\text{CuAl}_2\text{O}_4)$
  4. 전반적으로  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 얹혀진  $\text{Cu}^+$ 의 산소에 대한 반응성과  $\text{Cu}^+$ 의 수소에 대한 반응성을 감소시킴으로써  $\text{Cu}^+$ 의 안정화에 기여한다고 생각된다.

본 연구는 문교부 기초 과학 육성 연구비의 지원에 의한 것입니다.

### 인 용 문 헌

1. G. M. Schwab, "Advanced in Catalysis," Vol. 27, p. 3, D. D. Eley, H. Pines, and P. B. Weisz, Ed., Academic Press, New York, 1978.
2. M. Lo Jacono, A. Cimino, and M. Inversi, *J. Catal.*, **76**, 320(1982).
3. R. M. Friedman, J. J. Freeman, and F. W. Lytle, *J. Catal.*, **55**, 10(1978).
4. E. D. Pierron, J. A. Rashkin, and J. F. Roth, *J. Catal.*, **9**, 38(1967).
5. A. Wolberg, J. L. Ogilvie, and J. F. Roth, *J. Catal.*, **19**, 86(1970).
6. A. Wolberg and J. F. Roth, *J. Catal.*, **15**, 250 (1969).
7. M. Barber, P. K. Sharpe, and J. C. Vickerman, *J. Catal.*, **41**, 240(1976).
8. P. A. Berger and J. F. Roth, *J. Phys. Chem.*, **71**, 4307(1967).
9. E. A. Stern, D. E. Sayers, and F. W. Lytle, *Phys. Rev.*, **B11**, 4836(1975).
10. F. W. Lytle, D. E. Sayers, and E. A. Stern, *Phys. Rev.*, **B11**, 4825(1975).
11. P. A. Berger and J. F. Roth, *J. Catal.*, **4**, 717 (1965).
12. P. B. Himelfarb, F. W. Wawner, A. Bieser, and S. N. Vines, *J. Catal.*, **83**, 469(1983).
13. P. A. Jacobsen and P. W. Selwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2641(1954).
14. P. W. Selwood and N. S. Dallas, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2145(1948).
15. S. J. Gentry and P. T. Walsh, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **78**, 1515(1982).
16. R. B. Anderson, "Experimental Method in Catalytic Research," 1st Ed., Vol. 1, p. 45, Academic Press, New York, 1968.
17. N. Wakao, J. M. Smith, and P. W. Selwood, *J. Catal.*, **1**, 62(1962).
18. H. H. Voge and L. T. Atkins, *J. Catal.*, **1**, 171 (1962).
19. E. Iglesia and M. Boudart, *J. Catal.*, **81**, 204 (1984).
20. C. S. Han and S. L. Bernasek, *Rev. Sci. Instrum.*, **55**, 1510(1984).
21. "Selected Powder Diffraction Data for Metals and Alloys," Vol. 1, S. M. Weissman, Ed., JCPDS-International centre for diffraction data, Pennsylvania, U.S.A., 1978.
22. S. Soled, *J. Catal.*, **81**, 252(1983).