



논문

구리와 망간이 ZSM-5 골격구조에 치환된 촉매의 물성 및 벤젠제거 연구

A Study on the Removal of Benzene and the Properties of Catalysts Prepared by Framework Substitution of Copper and Manganese in ZSM-5

유정현, 양재환*

충남대학교 환경공학과

Jeong Hyun You, Jae Hwan Yang*

Department of Environmental Engineering, Chungnam National University, Daejeon, Republic of Korea

접수일 2019년 8월 20일
 수정일 2019년 9월 6일
 채택일 2019년 9월 9일

Received 20 August 2019
 Revised 6 September 2019
 Accepted 9 September 2019

*Corresponding author
 Tel : +82-(0)42-821-6677
 E-mail : yjh98@cnu.ac.kr

Abstract In this study, copper and manganese containing catalysts were prepared to remove gaseous benzene emitted during industrial activities. Active materials, copper and manganese, were directly incorporated into the ZSM-5 zeolite support during the synthesis of catalysts. Characterization of as-synthesized samples confirmed that most of copper and manganese were isomorphously substituted into the frameworks of ZSM-5 instead of being bonded on the surfaces of ZSM-5, which commonly occurs when wet impregnation or ion-exchange method are employed. Catalytic tests showed that the activity of the sample containing both copper and manganese was highest among all samples, with the 90% oxidation temperature (T_{90}) of 405°C. In contrast, ZSM-5 without any metals showed a very poor efficiency, removing only 10% of total benzene even at 550°C. The catalytic performance of the samples was closely related to the portion of surface adsorbed oxygen species ($O_{adsorbed}$), which was actively involved in the catalytic oxidation of benzene.

Key words: Benzene, Catalytic oxidation, Copper and manganese substitution, ZSM-5, Surface adsorbed oxygen

1. 서론

세계적인 인구증가에 따른 산업 활동의 결과로 각종 오염원의 배출량이 증가하고 있다. 그 중에서 특히 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)은 대기 중에서 광화학반응을 통해 오존 및 2차 유기입자와 같은 광화학 스모그를 발생시키는 원인이 된다(Ye *et al.*, 2018). 또한 인체에 장시간 동안 노출되면 유전자 손상 및 발암 등 건강에 좋지 않은 영향을 끼치므로 주의해야 한다(Liu *et al.*, 2019). VOCs는 토양, 습지, 초목 등 자연 배출원과 세탁소,

저유소, 주유소 및 자동차 등의 인공 배출원으로부터 배출되는 것으로 알려져 있다(He *et al.*, 2019). 산업 시설에서 배출되는 다양한 VOCs 중에서 대표적인 것으로 벤젠을 들 수 있다. 벤젠은 산업시설에서 다른 화학물질을 만들기 위한 중간물질로 주로 사용되며, 인체에 장시간 노출될 경우 백혈병, 골수이상 등 치명적 영향을 끼칠 수 있다(Falzone *et al.*, 2016). 이러한 벤젠을 유해하지 않은 물질로 변환하여 배출하고자 많은 연구자들이 노력하고 있다(He *et al.*, 2019; Ahn *et al.*, 2017; Tang *et al.*, 2015).

벤젠을 비롯한 VOCs를 제거하는 여러 가지 방법

중 활성화 에너지를 낮춰 산화온도를 내리는 방법이 촉매산화법이다. 일반적으로 촉매 제조를 위해 귀금속을 주로 사용하였으며 (Liotta, 2010), Au (Wang *et al.*, 2015), Pt (Joung *et al.*, 2014), Pd (Tabakova *et al.*, 2015) 등이 주로 많이 연구되었다. 그러나 귀금속은 VOCs에 대한 산화성능은 우수하나 가격이 매우 비싸서 경제성이 떨어지고, 장기간 사용시 피독에 취약한 점으로 인해 실용화하는데 문제가 있다 (Ahn *et al.*, 2017). 이로 인해 최근에는 Ni, Co, Ce, Fe, Cu, Mn 등의 전이금속 산화물을 이용하여 VOCs 제거용 촉매를 많이 제조한다 (Jampaiah *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2015; Piumetti *et al.*, 2015; Kondrat *et al.*, 2011). 전이금속 산화물 촉매는 귀금속에 비해 경제성이 우수하고 피독에 대한 저항성도 상대적으로 높다고 알려져 있다 (Tang *et al.*, 2015).

다양한 전이금속 산화물 촉매 중 hopcalilite라고 불리는 구리와 망간으로 구성된 산화물은 우수한 성능으로 인해 여러 가지 VOCs나 CO를 산화시키는 용도로 사용되어 왔다 (Behar *et al.*, 2012; Chen *et al.*, 2012; Chen *et al.*, 2009). 지금까지 이루어진 연구결과에 의하면 hopcalilite의 뛰어난 성능은 구리-망간 산화물이 지닌 우수한 산화-환원 성능 ($\text{Cu}^{2+} + \text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Cu}^{+} + \text{Mn}^{4+}$)과 밀접한 관련이 있는 것으로 알려져 있다 (Kim *et al.*, 2011; Vepřek *et al.*, 1986). 다시 말해 두 금속 간에 원활한 전자 이동이 이루어지며 격자산소 결합이 발생하고 이 자리에 기체산소가 흡착하여 산화작용에 필요한 산소가 공급되는 것이다. 이것은 촉매의 산화반응을 설명하는 기작인 Mars-van Krevelen 메커니즘에서 설명하는 바와 맥을 같이 한다 (Mars and van Krevelen, 1954).

촉매 활성물질을 분산시켜 접촉 표면적을 증가시키기 위해 실리카, 알루미나, 제올라이트 등 다양한 종류의 지지체가 사용되었다 (Li *et al.*, 2009). 그 중 제올라이트는 실리콘과 알루미늄을 골격원소로 하여 구성된 결정성 규산염 광물로서, 결정구조 내 존재하는 매우 규칙적으로 배열된 미세 기공들을 이용하여 작은 크기의 기체분자들을 크기 및 모양에 따라 선택

적으로 분리할 수 있는 특징이 있다. 현재까지 기공 구조가 다른 다양한 종류의 제올라이트가 보고되고 있으며, 그 중 ZSM-5라 명명된 제올라이트는 정유 산업 분야에서 많이 활용되는 촉매이다. 또한 ZSM-5는 독특한 채널 구조에 기인한 우수한 흡착성과 열적 안정성 및 표면에 분포한 많은 산점으로 인해 여러 종류의 VOCs를 산화하는 촉매반응에도 적합하다 (Chen *et al.*, 2013; Aranzabal *et al.*, 2012; Divakar *et al.*, 2011).

본 연구에서는 VOCs 산화성능이 우수한 구리와 망간을 ZSM-5 제올라이트 지지체와 결합한 촉매를 제조하였다. 구리와 망간의 첨가로 인해 벤젠의 제거가 어떻게 달라지는지 확인하기 위해 총 4종의 시료로서 구리와 망간을 함께 ZSM-5에 첨가한 시료, 구리나 망간 중 한 개의 금속만 ZSM-5에 첨가한 시료, 및 금속을 첨가하지 않은 ZSM-5 시료를 제조하였다. 이를 대표적 VOCs 중 하나인 벤젠제거에 적용하여 촉매로서의 활용 가능성을 평가하였다. 제조된 촉매에 대해 다양한 분석 장비를 활용하여 물성을 분석하였고, 산화 반응장치를 제작하여 온도에 따라 달라지는 벤젠제거율을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 촉매 제조 방법

ZSM-5에 금속을 결합시킨 기존 연구에서는 ZSM-5를 먼저 제조한 후 금속 전구체 용액에 ZSM-5를 넣어 금속을 결합하는 함침법이나 이온교환법 등을 주로 사용했으나, 이 경우 결합된 금속이 제올라이트의 표면의 기공 입구를 막아 촉매성능이 저하될 수 있는 단점이 있다 (Zhao *et al.*, 2018; Chen *et al.*, 2014; Puértolas *et al.*, 2014; Kustova *et al.*, 2006). 따라서 이번 연구는 함침법이나 이온교환법을 사용하지 않고 ZSM-5를 제조하는 과정에서 ZSM-5와 구리 및 망간의 전구물질을 함께 첨가하는 방식으로 촉매를 제조하였다 (Yuan *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2010).

ZSM-5에 금속을 포함시킨 기존의 연구(Yuan *et al.*, 2016)와 유사한 비율을 적용하여 몰비로 Cu : Mn : Si = 3 : 3 : 100에 해당하는 시료를 제조하기 위해 구리와 망간의 전구체인 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99%, 대정화금)와 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (97%, Junsei)을 각각 0.33 g (0.00135 mol)과 0.40 g (0.00135 mol)씩 증류수 36 mL에 첨가하였다. 거기에 금속과 착화합물을 형성하여 금속화합물의 침전을 방지하고자 0.1 M Ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt (EDTA-2Na, 대정화금) 용액 13.5 mL (0.00135 mol)를 첨가한 뒤 용해한다. 마그네틱 바를 이용하여 이 용액을 교반하는 상태에서 ZSM-5 골격원소인 실리콘의 전구체로서 tetraethylorthosilicate (TEOS, 95%, Wako) 용액을 10.5 mL (0.045 mol) 넣고 1시간 동안 교반한다. 다음으로 ZSM-5의 구조 유도제인 tetrapropylammoniumhydroxide (TPAOH, 10%, Wako) 용액 22.7 mL (0.0113 mol)를 분액깔대기로 한 방울씩 첨가한 후, 온도 70°C에서 5시간 동안 교반한다. 만들어진 용액을 테플론 용기에 담고, 테플론 용기를 스테인레스 재질의 수열 반응장치에 넣고 완전히 밀봉한 후에 수열반응기에 넣어 175°C에서 24시간 동안 수열반응을 한다. 수열반응이 끝난 후 충분히 냉각되면 슬러리 형태의 물질을 원심분리기에 넣고 고-액분리하고 고체를 회수한다. 회수된 시료는 수분을 제거하기 위해 100°C의 오븐에 넣고 12시간 이상 건조시킨다. 마지막으로 건조된 시료 내부에 존재하는 유기물질을 제거하기 위해 전기로에서 2°C/min의 승온률로 550°C까지 승온하여 4시간 동안 열처리를 한다. 구리나 망간 중 하나의 금속만 포함된 시료는 하나의 전구체만 첨가하여 동일한 방식으로 제조하였고, 금속이 첨가되지 않은 시료는 금속 전구체를 첨가하는 과정을 생략하고 나머지는 동일하게 제조하였다.

2.2 특성분석

제조된 시료의 원소분석을 위해 화학분석법인 induced coupled plasma-atomic emission spectra (ICP-AES, OPTIMA 7300 DV, Perkin-Elmer)을 사용

했고, 결정구조는 X-ray diffractometer (XRD, D/MAX-2200 Ultima/PC, Rigaku)를 사용하여 분석했다. 전압과 전류가 각각 40 kV와 20 mA에서 발생한 Cu K α 방사선 ($\lambda = 0.15406$ nm)을 X-선으로 사용했고, $2\theta = 5 \sim 90^\circ$ 범위에서 1°/min으로 스캔했다. 시료의 비표면적과 기공분포는 질소 흡·탈착장치 (BELSORP-max, BEL Japan Inc.)를 사용하여 조사했다. 액체 상태의 질소를 -196°C에서 흡착시키기 전 시료 내부의 수분 및 오염물을 제거하기 위해 아르곤을 이용해 200°C에서 1시간 동안 전처리했으며, 표면적과 기공 정보는 BET (Brunauer-Emmett-Teller)와 BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 이론을 이용하여 계산했다. 시료의 형상과 원소 분석을 위해 두 가지 종류의 전자현미경을 활용했으며, 이는 각각 Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS, Merlin Compact, Zeiss)와 Transmission Electron Microscope (TEM, JEM-ARM200F, JEOL)이다. 전자를 가속시키기 위해 SEM과 TEM의 가속전압을 각각 15 kV와 300 kV로 유지했다. 표면원소의 산화상태를 확인하기 위해 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS, MultiLab 2000, Thermo Scientific)를 사용했다. 측정을 시작하기 전, 탄소의 1s 오비탈 구속에너지가 284.8 eV인 표준물질을 이용하여 장비를 보정하였다. 시료 내 원소의 결합상태를 확인하기 위해 Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FT-IR, ALPHA-P, BRUKER)를 사용하였다. 촉매를 통과한 반응기체에 존재하는 벤젠의 농도를 측정하기 위해 gas chromatography (GC, DANI Instruments, Italy) 장비를 사용했으며, 검출기로서 Flame Ionization Detector (FID)를 이용하여 벤젠을 검출했다.

2.3 촉매 산화 실험

촉매의 VOCs 산화성능을 테스트하기 위한 실험장치를 그림 1과 같이 구성하였다. 먼저 촉매를 장입하는 수직형 고정층 반응기를 제작하기 위해 내경 10 mm와 길이 700 mm의 석영관을 준비하였고, 이 석영관 주위를 온도 컨트롤러가 연결된 전기로로 감쌌다.

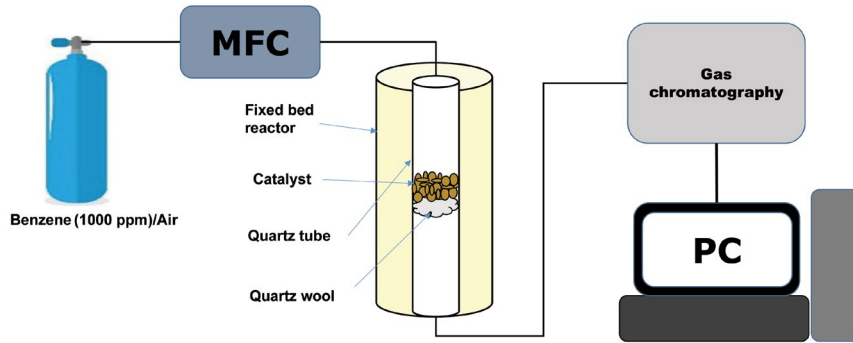


Fig. 1. Experimental set-up for the catalytic oxidation of benzene.

Table 1. Compositions of samples prepared in this study.

(unit: wt%)

Sample	Nominal ^a			Analyzed ^b		
	Cu	Mn	Si	Cu	Mn	Si
Cu/Mn-ZSM-5	2.8	2.4	44.2	4.29	2.74	N.A.
Cu-ZSM-5	2.9	0	45.3	N.A.	N.A.	N.A.
Mn-ZSM-5	0	2.5	45.5	N.A.	N.A.	N.A.
ZSM-5	0	0	46.7	N.A.	N.A.	N.A.

^aThis means that the mass percentage of each element determined based on the used amounts of materials.

^bThis was determined by the chemical analysis based on ICP-AES.

촉매는 막자를 이용하여 분말화한 뒤 40~60 mesh의 체를 이용하여 180~250 μm 크기의 입자만 선별하여 사용하였다. 석영관의 중앙에 석영울을 두께 10 mm 정도로 넣고 그 위에 촉매 분말을 7.6 mm 정도의 두께가 되도록 집어넣는다. 다시 촉매 분말 위에 석영울을 두께 10 mm 정도로 넣은 후 석영관의 양쪽 끝을 가스관과 연결한다. 기존의 벤젠 산화 연구(Wang *et al.*, 2018; Mo *et al.*, 2016; Hou *et al.*, 2014)에서 설정한 벤젠 농도와 유사하게 반응가스로서 벤젠을 1000 ppm 농도로 포함한 건조공기를 제조하였으며, 레귤레이터를 통해 압력이 조정되어 배출되는 가스를 MFC에서 원하는 유량으로 조절하여 고정층 반응기에 유입시켰다. 촉매 산화 실험을 하기 전에 시료에 존재하는 수분과 불순물을 제거하기 위해 100°C에서 1시간 동안 전처리하였다. 전처리가 완료되고 난 후 100°C에서 550°C까지 분당 2°C의 속도로 승온하며 온도에 따른 촉매산화성능을 조사하였다. 이때 반응 가스의 유량은 100 mL/min으로 유지하여 촉매 분말

두께 7.6 mm일 때 기체공간속도(GHSV)가 10,000 h^{-1} 가 되게 하였다. 촉매를 통과한 기체는 주기적으로 가스 크로마토그래피 장비에 들어가게 하여 기체에 포함된 벤젠의 농도를 20°C 간격으로 측정하였다. 특정 온도에서의 벤젠 제거율($R_{b,t}$)은 다음의 식을 통해 계산하였다.

$$R_{b,t}(\%) = (C_{init} - C_t) / C_{init} \times 100$$

여기서 C_{init} 와 C_t 은 각각 100°C에서와 각 온도에서의 벤젠의 농도를 의미한다.

3. 결과 및 고찰

표 1은 본 연구를 통해 제조된 시료에 첨가된 주요 성분의 비율을 나타낸다. 첨가한 전구체 시약의 양을 기준으로 계산했을 때 구리와 망간의 함량은 전체 질량 대비 각각 2.8~2.9 wt%와 2.4~2.5 wt%였고,

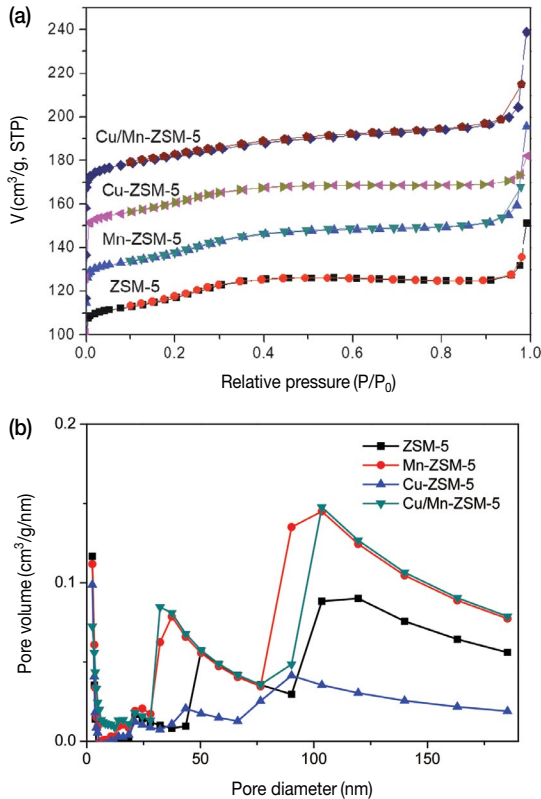


Fig. 2. (a) Adsorption/desorption isotherms, and (b) pore distributions of different samples.

ZSM-5의 주요 원소인 실리콘은 전체 질량 대비 44.2~46.7 wt%에 해당했다. 제조가 완료된 시료 중 Cu/Mn-ZSM-5에 대해 화학분석을 실시한 결과, 구리와 망간은 전체 시료 대비 각각 4.29 wt%와 2.74 wt%가 포함된 것으로 분석되었다. 화학분석을 통해 얻어진 값이 첨가한 양을 기준으로 계산한 값보다 다소 크게 나타나는 이유는 현 단계의 분석으로 정확하게 파악할 수 없으나, 시료 제조과정에서 첨가한 실리콘 전구물질에 비해 구리와 망간 전구물질이 상대적으로 덜 손실되었을 가능성이 있다고 판단된다.

그림 2는 질소 흡·탈착법을 이용하여 각 시료의 비표면적과 기공크기를 분석한 결과를 그래프로 나타낸 것이다. 그림 2(a)에 나타난 흡·탈착 등온선은 상대압력 전 범위에서 히스테리시스 루프가 거의 나

Table 2. Comparison of different catalysts for BET.

	Surface area ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume ($\text{cm}^3 \text{ (STP)} \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore diameter (nm)
Cu/Mn-ZSM-5	401.78	92.311	1.927
Cu-ZSM-5	438.34	100.71	1.8424
Mn-ZSM-5	448.88	103.13	2.3257
ZSM-5	467.48	107.4	1.9776

타나지 않는 전형적인 I형의 등온선을 보여주는데 (Alothman, 2012), 이는 ZSM-5의 기공구조의 특성에 기인한 것이다.

즉, ZSM-5 내부에는 주로 크기 2 nm 이하의 미세 기공이 주로 분포하는 반면, 메조기공은 거의 존재하지 않는다. 모든 시료의 등온선이 유사한 형태를 보이는 것으로 미루어볼 때, 각 시료의 기공구조는 ZSM-5와 유사한 구조일 것으로 판단된다. 그림 2(b)은 질소 흡·탈착법을 이용하여 나타난 데이터를 BJH 이론에 근거하여 시료별 기공 크기에 따른 부피를 나타낸 것이다 (Barrett *et al.*, 1951). 그림 2(a)의 흡·탈착 등온선 분석에서 기술한 것처럼 기공크기 2 nm 미만 범위에서 미세기공의 분포가 두드러진 것을 확인할 수 있다. 수십 혹은 백 나노미터 이상에서 나타나는 기공분포는 시료의 기본입자인 ZSM-5 사이의 빈 공간에 해당하는 것으로 추정한다. 질소 흡·탈착법을 통해 얻은 데이터를 이용하여 BET 및 BJH 이론에 근거해 각 시료의 비표면적, 기공크기 및 기공분포를 계산하였고, 표 2에 나타내었다. 표에 나타난 것처럼 시료 중에서 금속이 첨가되지 않은 ZSM-5의 비표면적이 가장 큰 것으로 분석되었고, 금속이 첨가된 시료는 상대적으로 비표면적이 작아지는데 구리와 망간이 모두 포함된 시료의 비표면적이 가장 작은 것을 볼 수 있다. 이것은 금속이 첨가된 시료의 경우 금속 입자가 ZSM-5 표면의 기공입구를 가로막아 기공 내부의 표면에 질소가 흡착되지 못했기 때문으로 파악된다.

그림 3은 본 연구에서 제조된 시료 4개의 결정구조를 조사하기 위해 X-선 회절분석을 실시한 결과를 나타낸다. 구리와 망간이 첨가되지 않은 ZSM-5 시료에서 나타나는 피크를 XRD 피크 분석 소프트웨어를 이

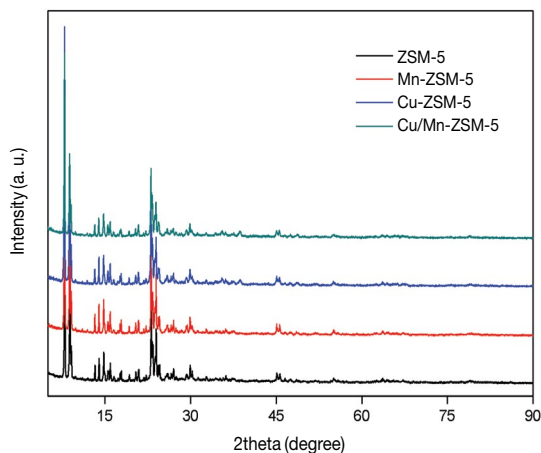


Fig. 3. XRD patterns of various samples.

용하여 분석한 결과, 모두 ZSM-5 제올라이트의 결정 피크와 일치하였다. 구리 혹은 망간이 포함된 나머지 3개 시료의 XRD 피크 역시 ZSM-5 결정피크와 일치하는 것을 알 수 있었다. 이 결과는 대략 두 가지의 가능성과 관련이 있다고 보여진다. 첫째, 구리와 망간의 함유량이 미량이어서 결정구조를 형성했다 하더라도 XRD의 검출한계로 인해 검출되지 못한 것이다. 둘째, 구리와 망간이 별도의 결정구조를 형성하지 않고 ZSM-5의 골격원소인 실리콘을 치환하여 존재하는 것이다. 두 번째 가능성이 사실이라면 시료는 의도한 대로 성공적으로 제조된 것으로 판단된다. 그러나 이것이 사실로 판명되려면 또 다른 증거가 뒷받침되어야 하며, 이를 위해 적외선 분광법(FT-IR)을 이용한 분석을 추가로 실시했다.

그림 4에 나타난 FT-IR 스펙트럼을 보면 파수에 따라 흡수피크가 나타나고 있다. 파수 450 cm^{-1} , 550 cm^{-1} 및 790 cm^{-1} 부근의 피크는 각각 Si-O 굽힘 진동, ZSM-5 골격구조 진동 및 Si-O-Si 대칭 진동에 기인한 것이다(Yuan *et al.*, 2016). 파수 1100 cm^{-1} 부근에 존재하는 가장 크기가 큰 피크는 ZSM-5 내 Si-O-Si 결합이 진동하는 것과 관련된 피크이다(Yuan *et al.*, 2016; Meng *et al.*, 2013; Vitale *et al.*, 2013). 주목할 만한 점은 이 피크의 너비가 ZSM-5 시료에 비해 구리

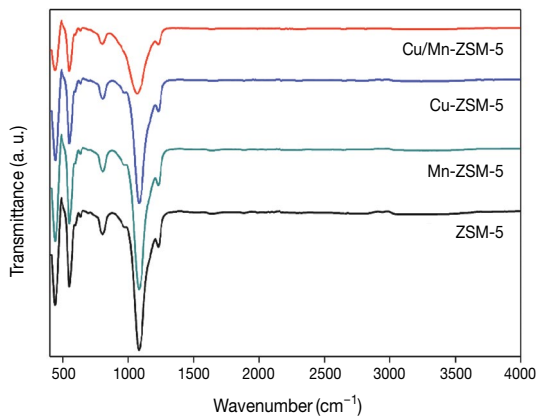


Fig. 4. FT-IR spectra of different samples.

나 망간이 첨가된 시료에서 더 커졌다는 것이다. 이는 시료에 첨가된 구리나 망간이 ZSM-5의 골격원소인 실리콘을 치환하여 Si-O-Si 결합 중 일부가 Si-O-Cu 혹은 Si-O-Mn로 바뀌었고, 그 결과 결합의 진동 패턴이 달라졌기 때문이다. 이 결과는 앞서 기술한 XRD 분석 결과의 두 번째 가능성을 지지하는 것으로서, 구리와 망간은 대체로 ZSM-5 입자의 골격원소인 실리콘을 치환하여 존재하고 있다고 판단된다.

그림 5는 전자현미경을 이용하여 시료의 현상을 촬영한 사진이다. 모든 시료는 $1\text{ }\mu\text{m}$ 내외의 판형 ZSM-5 입자로 구성되어 있음을 알 수 있다. 또한 금속이 포함된 시료의 입자 크기가 ZSM-5 시료에 비해 작아지는데, 이는 금속이 골격 원소에 포함되며 원소간 결합거리가 달라진 것과 관계있다고 여겨진다. 구리나 망간이 첨가된 시료에서는 ZSM-5 입자와 다른 형태의 입자도 관찰되는데 EDS를 이용하여 원소분석을 한 결과 구리 혹은 망간의 산화물로 판명되었으며, 이 사실은 ZSM-5 골격구조에 치환되지 못하고 산화물로 존재하는 구리나 망간도 일부 있음을 의미한다. 금속입자가 ZSM-5 내에서 어느 정도의 크기로 분산되어 있는가를 확인하기 위하여 투과전자현미경을 이용해 분석하였으며, 그 결과는 그림 5(b)와 같다. 사진에 나타난 것처럼 금속입자는 열처리 과정에서 응집되지 않고 주로 $20\sim 30\text{ nm}$ 의 작은 크기로

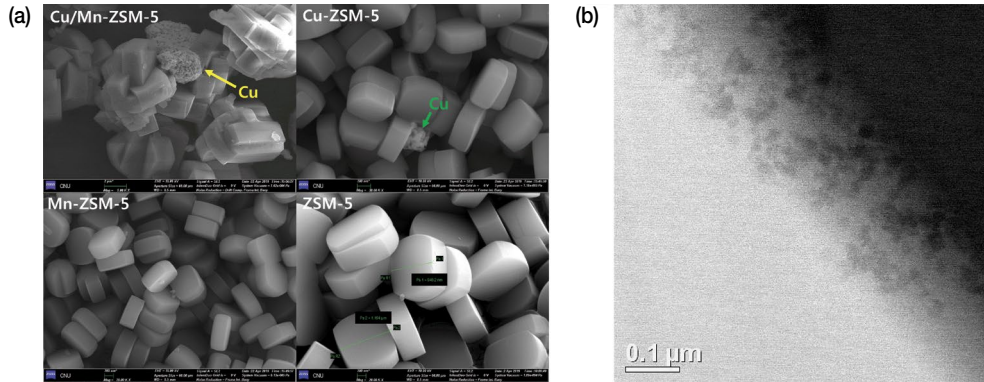


Fig. 5. (a) Morphology of various samples revealed by SEM, and (b) Metal particles shown on the surface of Cu/Mn-ZSM-5 (TEM image).

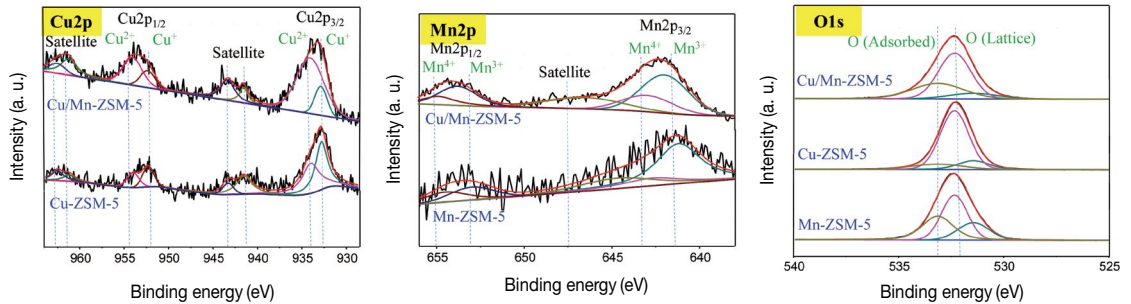


Fig. 6. XPS spectra of Cu 2p, Mn 2p, and O 1s of different samples.

ZSM-5 입자 내부에 대체로 균일하게 분포하고 있음을 알 수 있다.

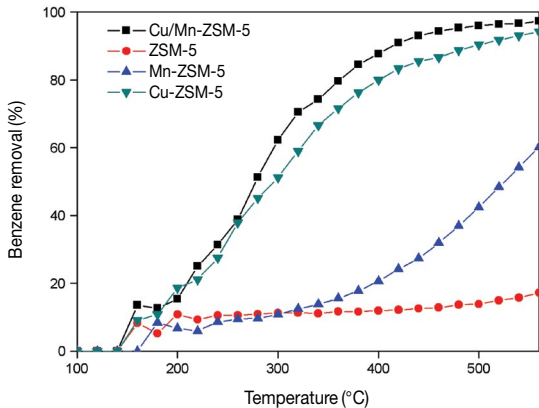
표면 분석을 위해 X-선 광전자 분광법(XPS)을 이용하였으며, 그림 6에 Cu 2p, Mn 2p 및 O 1s에 대한 XPS 스펙트럼을 나타내었다. XPS 피크 분리 소프트웨어를 사용하여 측정된 XPS 스펙트럼의 피크를 각 원소종의 바인딩 에너지에 해당하는 피크로 분리하였으며 그림에 표시하였다. 표 3에 표면원소종의 물비를 나타내고 있는데 $O_{\text{adsorbed}}/O_{\text{lattice}}$ 비는 Cu/Mn-ZSM-5가 5.58로 가장 높았고, Mn-ZSM-5가 2.13으로 가장 낮았다. 촉매의 산화반응이 활성화되려면 표면에 흡착한 기체산소종의 비율이 높은 것이 유리하다는 것을 상기할 때, 시료의 $O_{\text{adsorbed}}/O_{\text{lattice}}$ 비는 벤젠의 산화성과 밀접한 연관이 있을 것으로 예상

된다.

그림 7은 본 연구에서 제조된 촉매를 이용하여 벤젠 산화실험을 한 후 온도별 벤젠 산화성능을 나타낸 것이다. 모든 시료에서 벤젠의 산화는 140~150°C 부근에서 시작되었고, 산화가 10% 완료되는 온도 T_{10} 은 ZSM-5, Mn-ZSM-5, Cu-ZSM-5, Cu/Mn-ZSM-5에서 각각 200, 300, 170 및 150°C 정도로 나타났다. 산화가 50% 완료되는 온도 T_{50} 은 각각 N.A. (알 수 없음), 510, 300 및 290°C 정도로 나타났고, 산화가 90% 완료되는 온도 T_{90} 은 각각 N.A., N.A., 490, 405°C 정도로 나타났다. 550°C까지 승온을 해도 산화가 완료되는 온도는 모든 시료에서 확인되지 않았다. 또한 가스 크로마토그래피에 나타난 피크를 확인했을 때, 모든 온도에서 벤젠 피크의 위치가 아닌 다른 곳에서 피크

Table 3. Molar ratio of elemental species for different samples.

Sample	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	$\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$	$\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{latt}}$
Cu/Mn-ZSM-5	3.67	2.08	5.58
Cu-ZSM-5	0.93	-	5.56
Mn-ZSM-5	-	2.52	2.13

**Fig. 7.** Removal rate of benzene for each sample with respect to temperature.

는 발견되지 않았다. 벤젠이 산화되는 과정에서 불완전 산화로 인해 다른 유기물질로 변환된다면 새로운 피크가 검출될 것인데, 그렇지 않았다는 것은 산화과정에서 벤젠이 아닌 다른 유기물질은 생기지 않았음을 의미한다.

T_{10} , T_{50} , 그리고 T_{90} 을 기준으로 판단할 때, 4종의 시료 중 가장 낮은 벤젠 산화온도를 나타내는 시료는 Cu/Mn-ZSM-5로 볼 수 있다. 낮은 산화온도는 곧 산화반응이 쉽게 일어날 수 있다는 것을 의미하므로 Cu/Mn-ZSM-5 시료가 4개의 시료 중 벤젠 산화성능이 가장 우수하다고 말할 수 있다. 흥미로운 점은 Cu-ZSM-5의 성능은 Cu/Mn-ZSM-5에 조금 못 미치는 반면, Mn-ZSM-5는 벤젠 제거 성능이 현저하게 뒤떨어진다는 것이다. 이것은 XPS 분석결과를 정리한 표 3의 격자산소 대비 표면 흡착 산소종의 비율 ($\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{latt}}$)과 긴밀하게 연관된다. 다시 말해 Cu/Mn-ZSM-5, Cu-ZSM-5 및 Mn-ZSM-5의 $\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{latt}}$ 가 각각 5.58, 5.56 및 2.13이었고, 이 값의 크기에 따라 벤젠

제거 성능이 나타나는 것을 알 수 있다. 산소종에 따른 촉매성능의 차이는 산화-환원 반응기구를 이용하여 설명된다. 마스-반 크레벨렌(Mars and van Krevelen) 메커니즘이라고 불리는 산화-환원 반응기구에 의하면, 비어있는 격자산소의 자리에 기체산소가 흡착되고 흡착된 산소는 전자를 받아 활성화되므로, 분자나 원자 이온 상태로 존재하는 격자산소에 비해 산화반응에 유리하다(Mars and van Krevelen, 1954).

Cu-ZSM-5의 $\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{latt}}$ 이 Mn-ZSM-5에 비해 매우 높게 나타나는 이유는 명확하지 않다. ZSM-5의 골격 원소인 실리콘(Si^{4+})이 산화수가 다른 구리($\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$)나 망간($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$)으로 치환되면서 전기적 중성상태를 유지하기 위해 금속원자 주변의 격자산소가 이탈하고, 빈 자리는 기체산소에 의해 채워질 것이다(Kim *et al.*, 2019). 표 3에서 보듯이 Cu-ZSM-5의 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 는 0.93이고 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 는 2.52로서, 망간에 비해 구리가 치환될 때 전기적 중성을 유지하기 위해 산소이탈이 더 많이 발생하여 결과적으로 $\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{latt}}$ 의 값이 더 높게 나타난 것으로 추정된다.

산화온도를 통해 판단할 때 4개의 시료 중 ZSM-5의 촉매성능이 가장 낮다고 판단되며, 이는 ZSM-5의 비표면적이 컸음에도 불구하고 구리나 망간과 같은 활성물질이 존재하지 않아 산화반응이 일어나기 어려웠기 때문이다. 기존의 연구(Ahn *et al.*, 2017)에 비해 다소 벤젠의 산화온도가 높게 나타난 것은 지지체인 ZSM-5의 기공이 주로 크기 2 nm 미만의 미세기공인 것과 관련 있다고 보여진다. 다시 말해, 미세기공을 통한 물질전달이 원활하지 못해 반응기체가 촉매 내부로 쉽게 확산되지 못했으며, 이로 인해 벤젠 산화반응에 이용되지 못한 활성점이 촉매 내부에 다수 분포할 것으로 추정된다. 이를 극복하기 위해 최근 알칼리 용액을 이용한 화학 에칭과 산 세척 등의 방법으로 메조기공과 미세기공이 함께 존재하는 위계적(hierarchical) 구조의 제올라이트 촉매를 제조한 연구가 보고되고 있으며(Puértolas *et al.*, 2014), 향후 ZSM-5의 기공구조를 개선하여 물질 확산을 향상시킨 제올라이트를 지지체로 사용한다면 금속 활성물

질의 함량이 동일해도 산화성능이 향상될 수 있을 것으로 기대한다.

본 연구의 의의는 구리와 망간을 ZSM-5 골격구조에 치환하여 새롭게 제조된 촉매의 물성과 기초적인 벤젠 제거성능을 조사하여 실제 산업 현장에서의 적용 가능성을 확인하는 데 있다. 이 연구를 기초로 하여 벤젠을 효율적으로 산화하는 촉매가 상용화된다면, 현재 석유화학, 도금공정 및 도로산업 등에서 발생하는 다량의 벤젠을 처리하기 위해 적용하는 열소각법을 대체할 수 있다. 궁극적으로 우수한 산화성능과 경제성이 담보된 촉매 적용으로 유독한 벤젠의 대기 유출을 방지하여 누구나 안심하고 숨 쉴 수 있는 깨끗한 대기환경을 만드는 데 기여하게 될 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 산업 활동 중 발생하는 대표적인 VOCs인 벤젠을 효율적으로 제거하기 위해 ZSM-5 제올라이트를 지지체로 사용하고 활성물질로서 구리와 망간을 포함시킨 촉매를 제조하여 물성을 분석하고 벤젠 산화 성능을 테스트했다. 촉매를 제조할 때 기존에 흔히 사용되는 제조방법과 달리 구리와 망간의 전구체를 ZSM-5 전구물질과 함께 첨가하여 제조했으며, 제조된 시료에 존재하는 구리나 망간은 ZSM-5의 골격원소인 실리콘을 치환하여 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 온도에 따른 벤젠의 산화성능을 조사했을 때 시료 중 구리와 망간을 모두 포함한 Cu/Mn-ZSM-5의 벤젠 산화성능이 4개의 시료 중 가장 우수함을 확인할 수 있었고, 반면 ZSM-5의 경우 550°C까지 온도를 올려도 벤젠을 10% 정도밖에 산화하지 못함을 알 수 있었다. 시료의 산화성능은 표면에 흡착된 기체산소와 격자산소의 비율에 밀접하게 연관되어 있었으며, 이는 Mars-van Krevelen 기작에서도 알려진 것처럼 표면에 흡착된 기체산소가 활성화된 산소이기 때문에 격자산소에 비해 산화반응에 매우 유리하기 때문이다. 본 연구를 통해 밝혀진

결과를 기초로 하여 경제성이 우수하면서도 벤젠 제거에 효율적인 촉매 연구가 촉발되기를 기대한다.

감사의 글

이 논문은 환경부의 폐자원에너지화 전문인력 양성사업으로 지원되었습니다 (사사번호없음).

References

- Ahn, C.W., You, Y.W., Heo, I., Hong, J.S., Jeon, J.K., Ko, Y.D., Kim, Y.H., Park, H., Suh, J.K. (2017) Catalytic combustion of volatile organic compound over spherical-shaped copper-manganese oxide, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 47, 439-445.
- Allothman, Z.A. (2012) A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials, *Materials (Basel)*, 5, 2874-2902, <https://doi.org/10.3390/ma5122874>.
- Aranzabal, A., Romero-Sáez, M., Elizundia, U., González-Velasco, J.R., González-Marcos, J.A. (2012) Deactivation of H-zeolites during catalytic oxidation of trichloroethylene, *Journal of Catalysis*, 296, 165-174, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.09.012>.
- Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P. (1951) The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. computations from nitrogen isotherms, *Journal of American Chemical Society*, 73(1), 373-380, <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>.
- Behar, S., Gonzalez, P., Agulhon, P., Quignard, F., Świerczyński, D. (2012) New synthesis of nanosized Cu-Mn spinels as efficient oxidation catalysts, *Catalyst Today*, 189, 35-41, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.04.004>.
- Chen, H., Tong, X., Li, Y. (2009) Mesoporous Cu-Mn Hopcalite catalyst and its performance in low temperature ethylene combustion in a carbon dioxide stream, *Applied Catalysis A: General*, 370, 59-65, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.09.017>.
- Chen, H., Wang, J., Li, H., Wu, D., Yao, M., Li, Y. (2012) Low temperature combustion of ethylene in a carbon dioxide stream over a cordierite monolith-supported Cu-Mn Hopcalite catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 427-428, 73-78, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.03.035>.

- Chen, H., Zhang, H., Yan, Y. (2013) Catalytic Combustion of volatile organic compounds over a structured zeolite membrane reactor, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(36), 12819-12826, <https://doi.org/10.1021/ie401882w>.
- Chen, H., Zhang, H., Yan, Y. (2014) Gradient porous Co-Cu-Mn mixed oxides modified ZSM-5 membranes as high efficiency catalyst for the catalytic oxidation of isopropanol, *Chemical Engineering Science*, 111, 313-323, <https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.02.031>.
- Divakar, D., Romero-Sáez, M., Pereda-Ayo, B., Aranzabal, A., González-Marcos, J.A., González-Velasco, J.R. (2011) Catalytic oxidation of trichloroethylene over Fe-zeolites, *Catalysis Today*, 176(1), 357-360, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.11.065>.
- Falzone, L., Marconi, A., Loreto, C., Franco, S., Spandidos, D.A., Libra, M. (2016) Occupational exposure to carcinogens: Benzene, pesticides and fibers (Review), *Molecular Medicine Reports*, 14, 4467-4474, <https://doi.org/10.3892/mmr.2016.5791>.
- He, C., Cheng, J., Zhang, X., Douthwaite, M., Pattisson, S., Hao, Z. (2019) Recent Advances in the Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds: A Review Based on Pollutant Sorts and Sources, *Chemical Reviews*, 119, 4471-4568, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00408>.
- Hou, J.T., Li, Y.Z., Mao, M.Y., Ren, L., Zhao, X.J. (2014) Tremendous effect of the morphology of birnessite-type manganese oxide nanostructures on catalytic activity, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6, 14981-14987.
- Jampaiah, D., Venkataswamy, P., Coyle, V.E., Reddy, B.M., Bhargava, S.K. (2016) Low-temperature CO oxidation over manganese, cobalt, and nickel doped CeO₂ nanorods, *RSC Advances*, 6, 80541-80548, <https://doi.org/10.1039/c6ra13577c>.
- Joung, H.J., Kim, J.H., Oh, J.S., You, D.W., Park, H.O., Jung, K.W. (2014) Catalytic oxidation of VOCs over CNT-supported platinum nanoparticles, *Applied Surface Science*, 290, 267-273, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.11.066>.
- Kim, H.J., Lee, G., Jang, M.G., Noh, K.-J., Han, J.W. (2019) Rational design of transition metal co-doped ceria catalysts for low-temperature CO oxidation, *ChemCatChem*, 11, 2288-2296, <https://doi.org/10.1002/cctc.201900178>.
- Kim, M.H., Cho, K.H., Shin, C.H., Kang, S.E., Ham, S.W. (2011) Total oxidation of propane over Cu-Mn mixed oxide catalysts prepared by co-precipitation method, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 28, 1139-1143, <https://doi.org/10.1007/s11814-011-0035-3>.
- Kondrat, S.A., Davies, T.E., Zu, Z., Boldrin, P., Bartley, J.K., Carley, A.F., Taylor, S.H., Rosseinsky, M.J., Hutchings, G.J. (2011) The effect of heat treatment on phase formation of copper manganese oxide: Influence on catalytic activity for ambient temperature carbon monoxide oxidation, *Journal of Catalysis*, 281, 279-289, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.05.012>.
- Kustova, M.Y., Rasmussen, S.B., Kustov, A.L., Christensen, C.H. (2006) Direct NO decomposition over conventional and mesoporous Cu-ZSM-5 and Cu-ZSM-11 catalysts: Improved performance with hierarchical zeolites, *Applied Catalysis B: Environmental*, 67, 60-67, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.04.014>.
- Li, S., Wang, H., Li, W., Wu, X., Tang, W., Chen, Y. (2015) Effect of Cu substitution on promoted benzene oxidation over porous CuCo-based catalysts derived from layered double hydroxide with resistance of water vapor, *Applied Catalysis B: Environmental*, 166-167, 260-269, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.040>.
- Li, W.B., Wang, J.X., Gong, H. (2009) Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts, *Catalysis Today*, 148, 81-87, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.03.007>.
- Liotta, L.F. (2010) Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals, *Applied Catalysis B: Environmental*, 100, 403-412, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.08.023>.
- Liu, P., Wei, G., He, H., Liang, X., Chen, H., Xi, Y., Zhu, J. (2019) The catalytic oxidation of formaldehyde over palygorskite-supported copper and manganese oxides: Catalytic deactivation and regeneration, *Applied Surface Science*, 464, 287-293, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.070>.
- Mars, P., van Krevelen, D.W. (1954) Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts, *Chemical Engineering Science*, 3, 41-59, [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(54\)80005-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(54)80005-4).
- Meng, Y.T., Genuino, H.C., Kuo, C.H., Huang, H., Chen, S.Y., Zhang, L.C., Rossi, A., Suib, S.L. (2013) One-step hydrothermal synthesis of manganese-containing MFI-type zeolite, Mn-ZSM-5, characterization, and catalytic oxidation of hydrocarbons, *Journal of American Chemical Society*, 135, 8594-8605, <https://doi.org/10.1021/ja4013936>.
- Mo, S.P., Li, S.D., Li, W.H., Li, J.Q., Chen, J.Y., Chen, Y.F. (2016) Excellent low temperature performance for total

- benzene oxidation over mesoporous CoMnAl composited oxides from hydrotalcites, *Journal of Materials Chemistry A*, 4, 8113-8122.
- Piumetti, M., Fino, D., Russo, N. (2015) Mesoporous manganese oxides prepared by solution combustion synthesis as catalysts for the total oxidation of VOCs, *Applied Catalysis B: Environmental*, 163, 277-287, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.08.012>.
- Puértolas, B., García-Andújar, L., García, T., Navarro, M.V., Mitchell, S., Pérez-Ramírez, J. (2014) Bifunctional Cu/H-ZSM-5 zeolite with hierarchical porosity for hydrocarbon abatement under cold-start conditions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 154-155, 161-170, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.02.013>.
- Tabakova, T., Ilieva, L., Petrova, P., Venezia, A.M., Avdeev, G., Zanella, R., Karakirova, Y. (2015) Complete benzene oxidation over mono and bimetallic Au-Pd catalysts supported on Fe-modified ceria. *Chemical Engineering Journal*, 260, 133-141, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.099>.
- Tang, W., Wu, X., Li, S., Shan, X., Liu, G., Chen, Y. (2015) Co-nanocasting synthesis of mesoporous Cu-Mn composite oxides and their promoted catalytic activities for gaseous benzene removal, *Applied Catalysis B: Environmental*, 162, 110-121, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.06.030>.
- Vepřek, S., Cocke, D.L., Kehl, S., Oswald, H.R. (1986) Mechanism of the deactivation of Hopcalite catalysts studied by XPS, ISS, and other techniques, *Journal of Catalysis*, 100, 250-263, [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(86\)90090-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(86)90090-4).
- Vitale, G., Molero, H., Hernandez, E., Aquino, S., Birss, V., Pereira-Almao, P. (2013) One-pot preparation and characterization of bifunctional Ni-containing ZSM-5 catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 452, 75-87, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.11.026>.
- Wang, X.Y., Zhao, W.T., Zhang, T.H., Zhang, Y.F., Jiang, L.L., Yin, S.F. (2018) Facile fabrication of shape-controlled $\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ nanocatalysts for benzene oxidation at low temperatures, *Chemical Communications*, 54, 2154-2157.
- Wang, Y., Chen, B., Crocker, M., Zhang, Y., Zhu, X., Shi, C. (2015) Understanding on the origins of hydroxyapatite stabilized gold nanoparticles as high-efficiency catalysts for formaldehyde and benzene oxidation, *Catalysis Communications*, 59, 195-200, <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.10.028>.
- Ye, Z., Giraudon, J.-M., Nuns, N., Simon, P., De Geyter, N., Morent, R., Lamonier, J.-F. (2018) Influence of the preparation method on the activity of copper-manganese oxides for toluene total oxidation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 223, 154-166, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.06.072>.
- Yuan, E., Zhang, K., Lu, G., Mo, Z., Tang, Z. (2016) Synthesis and application of metal-containing ZSM-5 for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 , *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 42, 142-148, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.07.030>.
- Zhang, X., Liu, P., Wu, Y., Yao, Y., Wang, J. (2010) Synthesis and Catalytic Performance of the Framework-Substituted Manganese β Zeolite, *Catalysis Letters*, 137, 210-215, <https://doi.org/10.1007/s10562-010-0367-3>.
- Zhao, S., Huang, L., Jiang, B., Cheng, M., Zhang, J., Hu, Y. (2018) Stability of Cu-Mn bimetal catalysts based on different zeolites for NO_x removal from diesel engine exhaust, *Chinese Journal of Catalysis*, 39, 800-809, [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(18\)63013-X](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(18)63013-X).

Authors Information

유정현 (충남대학교 환경공학과 석사과정 학생)

양재환 (충남대학교 환경공학과 교수)