

전위금속의 산소산염의 열분해에 관한 연구(제 5 보)
Ammonium Metavanadate 의 열분해에 따르는 V_2O_5 의 생성

朴 一 鉉

成均館大學校 理工大學 化學科
(1972. 1. 21接受)

Thermal Decomposition of Ammonium Salts of Transition Metal
Oxyacids. V.
Study on the Thermal Decomposition of Ammonium Metavanadate

Il-Hyun Park

Department of Chemistry, Sung Kyun Kwan University, Seoul, Korea
(Received Jan. 21, 1971)

要約 Ammonium metavanadate의 열분해過程을 spring balance와 示差熱分析에 의하여 調査하였다. 分解는 $180^{\circ}\text{C}\sim 220^{\circ}\text{C}$ 와 $310^{\circ}\text{C}\sim 330^{\circ}\text{C}$ 의 두 溫度範圍에서 일어나며 最終生成物은 V_2O_5 (orange yellow)임을 알았다. 第一段階分解는 NH_3 와 H_2O 가 2:1의 比로 放出되는 過程임을 NH_3 의 定量, omegatron mass spectrometer에 의하여 알았으며, 第二段階의 分解는 NH_3 , H_2O 外에 N_2 도 放出된다는 것을 gas chromatography, omegatron mass spectrometer에 의하여 認知하였다. 分解生成物을 X-ray 回折에 의하여 分析한 結果는 空氣中에서의 分解生成物은 V_2O_5 이고, 眞空中 또는 He 氣體中에서의 分解物은 V_2O_5 보다도 低級酸化物인 V_3O_7 의 組成을 가진 것이 生成되었음을 確認하였다. 또한 NH_4VO_3 熱分解에 있어서의 活性化에너지는 各各 41.4 kcal/mole, 64.4 kcal/mole의 값을 갖었음을 알았다.

Abstract Thermal decomposition of ammonium metavanadate has been investigated by using the quartz spring balance and differential thermal analysis. It showed that the decomposition of ammonium metavanadate is proceeded at two stages which correspond to $180^{\circ}\text{C}\text{--}220^{\circ}\text{C}$ and $310^{\circ}\text{C}\text{--}330^{\circ}\text{C}$ decomposition temperatures, respectively.

Evolved ammonia gas in thermal decomposition has been analyzed quantitatively by titration. And the constituents of gases evolved have been evaluated by gas chromatography and omegatron spectrometer. From these results, it was concluded that the gases evolved in the first step decomposition were NH_3 and H_2O with 2:1 ratio and the second step decomposition corresponded to the formation of NH_3 , H_2O and N_2 which was produced in oxidation of NH_3 by V_2O_5 .

The decomposition products were identified by means of X-ray diffraction method. The decomposition product in air was V_2O_5 and the product in vacuum V_3O_7 . The kinetics of the thermal decomposition was studied, giving the values of the activation energy of 41.4 kcal/mole and 64.4 (kcal/mole) respectively.

서 론

바나듐산화물은 오래전부터 산화촉매로서 널리 쓰이고 V_2O_5 는 접촉법에 의한 황산제조, alcohol의 산화 및 olefin의 hydrogenation에 표현촉매로서 이용되어왔다. 특히 근자에 와서는 V_2O_5 촉매상에서의 산소 tracer와 CO의 반응¹, V_2O_5 와 탄소의 상호반응과 그의 반응기구에 관한 연구가 발표되었으며 V_2O_5 촉매로서의 이용보다도 산화제로서 더긴요하게 쓰인다. 이와 같은 V_2O_5 는 주로 NH_4VO_3 의 열분해에 의하여 얻어진다는 것이 일반적으로 잘 알려져있다. 그러나 NH_4VO_3 가 어떤 분해 과정을 거쳐 열분해되어 최종적으로 V_2O_5 가 생성되는가, 즉 NH_4VO_3 의 열분해에 대하여는 아직 상세히 연구되어 있지 않으며 특히 熱重量分析 및 示差熱分析에 의한 NH_4VO_3 의 열분해과정의 검토가 아직 발표되어 있지 않다. 일반적으로 염류의 열분해과정을 化學量論적으로 취급할은 물론 분해에 의하여 생성된 산화물입자의 生成機構를 논한다는 것은 매우 중요한 것이다. 특히 昇溫加熱에 의한 열분해과정에 있어 열분해조건, 분해분위기에 따르는 생성물의 성장조건을 검토하고 최종 고체물의 촉매로서의 성질을 검토하여 볼 필요가 있는 것이다. 따라서 저자는 NH_4VO_3 의 열분해를 熱重量分析, 示差熱分析에 의하여 관찰하고, 기체생성물의 조성결정은 분해생성물인 암모니아의 정량 및 gas chromatography에 의하여 얻었으며 특히 진공중에서 분해시켰을 때의 생성 기체를 半定量的으로 omegatron mass spectrometer에 의하여 결정하였다. 또한 열분해에 의하여 얻어지는 고체물 V_2O_5 의 결정구조를 X-ray diffractometer에 의하여 조사하였으며 공기중, 진공중에서 열분해시켰을 때의 V_2O_5 의 결정구조를 비교하였다.

실 험

熱重量分析 열중량변화의 측정장치는 Fig. 1과 같다.

가는 石英棒에 매달은 石英도가나속에 분말시료를 넣고, 중량감소에 따라 변화되는 helix의

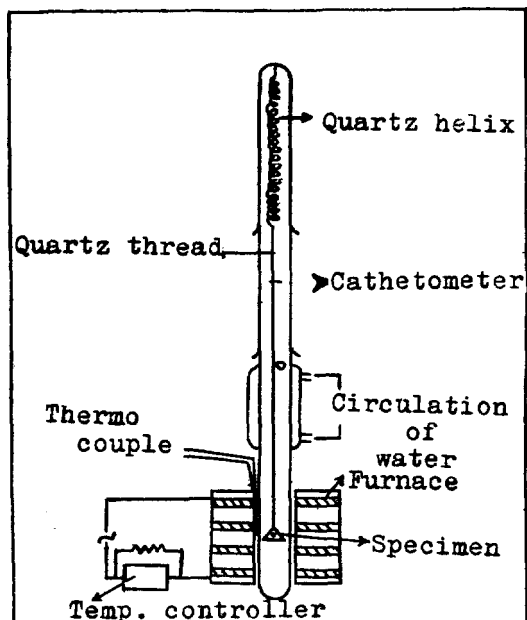


Fig. 1. Schematic representation of the quartz helix apparatus used in the thermogravimetric studies

단축은 여기에 연결된 석영봉의 표시의 움직임을 cathetometer로 읽어 줌으로써 결정하였다. 이 spring balance의 감도는 0.4 mg/mm 이며 최고 허용중량은 1 g , 시료용기의 중량은 약 0.2 g 이다. 온도측정에는 반응관밖에 매단 chromel-alumel thermocouple을 사용하였다.

실험에 사용된 시약은 Merck 제의 화학특급 분말을 그대로 썼으며 사용중량은 400 mg , 昇溫速度 3°C/min 에서 열분해시켰다.

示差熱分析(Differential thermoanalysis) Shimadzu 제 DT-2B형 시차열분석기를 이용하여 示差熱分析 및 熱重量分析을 동시 측정하였다. 사용된 시료는 100 mg 이며 昇溫速度는 10°C/min . 비교물질은 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 사용하였다.

Ammonia의 定量 분해에 의하여 생성방출되는 암모니아의 연속적 정량장치로 Fig. 2와 같은 것을 사용하였다. 반응관 A속에는 시료 220 mg 을 boat에 넣고 관의부를 tape heater로 가열 그외부를 석면으로 완전 보온되도록 하였으며 昇溫加熱速度는 열중량분석에서와 같은 3°C/

min을 택하였다. B는 암모니아정량에 사용된 0.0859 N H_2SO_4 를 넣은 burette이며 그 상단에는 pinch cock를 부착시켜 이것으로 일정량의 묽은황산이 滴下되도록 조절한다. 분해기체인 암모니아의 carrier gas로는 공기를 썼으며 먼지를 제거하기 위하여 탈지면과, 공기중의 CO_2 gas의 제거를 위하여 KOH를 사용하였다. 측정조작은 0.2 cc의 묽은황산과 methyl orange indicator를 반응관 C에 미리 넣고 magnetic stirrer로 저어준다.吸引 pump에 의하여 연속적으로 carrier gas인 공기가 반응관 C에 도입된다. 열분해가 시작되면 분해생성기체는 carrier gas와 같이 반응병 C에 들어와 중화반응을 하게된다. 중화점에 도달되면 또 일정량의 황산용액을 될 수 있는 限 빨리 넣어준다. 이와같은 조작을 되풀이하여 일정온도에서의 발생암모니아를 연속적으로 정량하게 된다. 암모니아가 발생되는 영역에서는 암모니아의 정량을 1분간격으로 결정하였다.

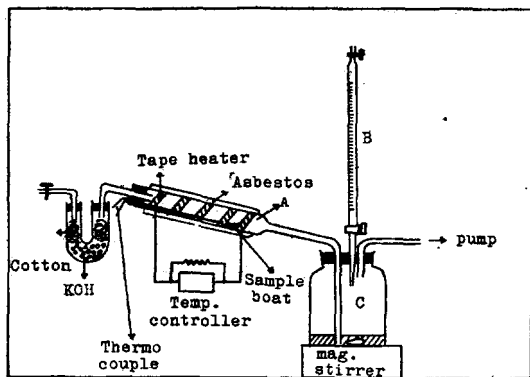


Fig. 2. Apparatus used for the quantitative analysis of ammonia.

Gas Chromatography에 의한 기체의 분석.

열분해에 따라 생성되는 기체를 일정 온도에서 포집하여 gas chromatography에 의하여 정성분석하였다. 사용된 장치는 Yanaco G-8이며 carrier gas로는 He를 사용하였다. NH_4VO_3 를 공기중, 진공중(10^{-2} Torr), He기체중에서 각각 열분해시키고 이때 각 열분해생성 기체를 vacuum line에서 액체질소로 응축포집하여 syringe(용량 0.5 cc)로 gas chromatography에 주입시켰으

며, 그진공도는 10^{-2} Torr이다. 열중량분석에 의하여 NH_4VO_3 의 분해단계와 그의 분해온도가 결정되었으므로 각분해단계에 있어 방출되는 기체를 gas chromatography로 분석하였다. 제 1단계 열분해의 생성물로는 실온에서 $240^\circ C$ 까지의 것을 포집 분석하고, 제 2단계 분해생성기체는 미량이므로 포집곤란하여 실온에서 $450^\circ C$ 까지 열분해시킨 총생성물을 포집하여 주입시켰다. gas chromatography의 column material은 질소의 생성여부에 촛점을 두어 분해생성된 질소와 공기중의 질소를 비교분석 하기위하여 molecular sieve 5A를, 예측되는 NH_3 와 H_2O 를 분리키워 해 PEG-4000을 각기 선정하였다. (H_2O 는 기체포집시 응축되어 실제 gas chromatography에는 주입되지 않음. 그러나 pyrolyzer와 직접 연결시켰을때 확인되었음.) 각기 실험을 비교분석키 위해 동일조건하에서 조작하였고 그 gas chromatogram을 standard peak와 비교하였다. 제 2단계 열분해 생성물은 總生成量에서 제 1단계 분해생성물의 것을 감산하여 고찰하였다.

Omegatron Mass Spectrometer에 의한 기체 분석. 초고진공하(10^{-5} Torr)에서 열분해시켜 얻어진 생성물을 作動範圍 10^{-5} Torr에서 측정할 수 있는 omegatron mass spectrometer를 이용하여 NH_4VO_3 열분해생성기체를 조사하였다. gas analysis에 이용된 장치, 측정방법 및 측정조건은 저자가 TiO_2 의 열분해³에서 적용한 것과 동일하다.

X-선 회절분석. NH_4VO_3 를 공기중, 진공중에서 열분해시켜 얻은 최종고체물의 X-선 회절도를 $M\alpha-K\alpha$ 선을 써서 촬영하여 이를 해석하였다 X-선 분석에 사용한 장치는 Picker형의 X-ray diffractometer이다.

실험결과 및 고찰

熱重量分析 및 示差熱分析. 각 분해온도에 있어서의 중량감소율을 온도에 따라 plot한 것이 Fig. 3이며, 이 열중량감소율의 시간에 대한 미분값을 온도에 대하여 plot한 것이 Fig. 4이다.

두곡선에서 보는바와 같이 NH_4VO_3 의 열분해는 두단계분해임을 알 수 있으며 그의 중량감

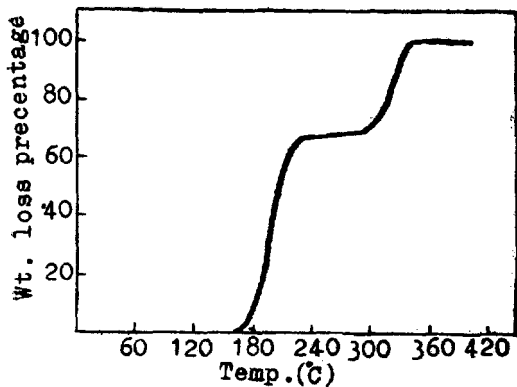


Fig. 3. Thermogravimetric curve

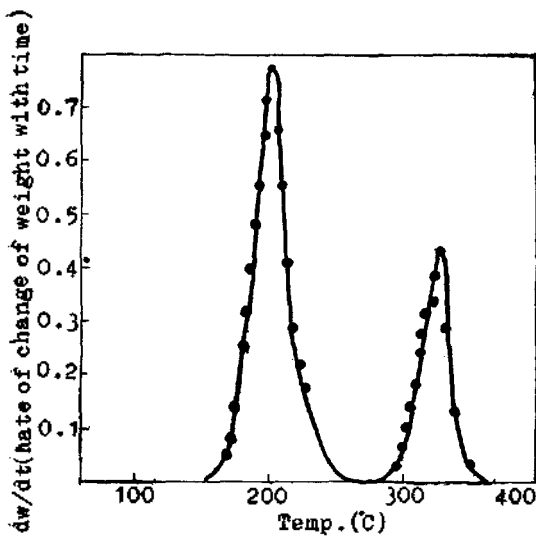
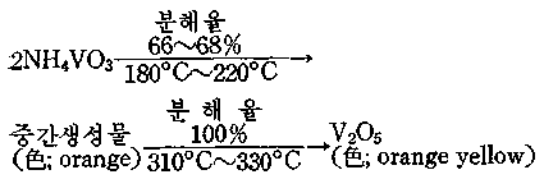


Fig. 4. Differential Thermogravimetric curve



소울 및 분해 온도를 구하여 보면 다음과 같다. 중량감소를 22.3% (이론치 22.2%). 자동동시기록에 의한 示差熱分析 및 熱重量分析 결과를 Fig. 5에 제시한다. 이 결과도 spring balance에 의한 결과와 분해율 및 분해온도가 일치되며 제 1단계 분해는 흡열반응이며 제 2단계 분해는 발열반응임을 알 수 있다. 이상의 결과에서 NH_4VO_3 의 제 1단계 분해생성물은 비교

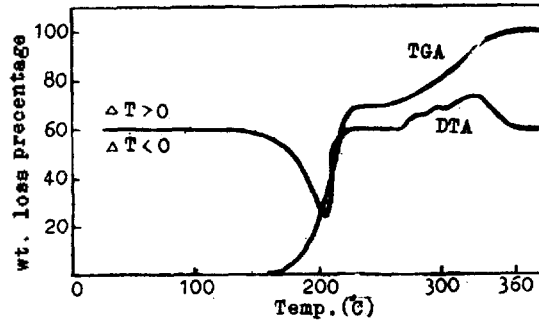


Fig. 5. DTA, TGA curves

적 안정한 화합물로 그의 존재온도는 $230^\circ\text{C}\sim 260^\circ\text{C}$ 의 영역을 가지고 있다는 것을 알 수 있다. 또한 이 中間生成物에는 組成上으로 보아 未分解 NH_3 및 H_2O 가 殘留되어 있다.

反應速度 :

重量, 容量, 比熱 등의 물리적 성질의 변화물 온도상승에 따라 연속적으로 측정된 값으로 열 분해의 화학반응에 있어서의 活性化에너지, 反應次數와 같은 속도의존 parameter를 계산해 줄 수 있다. 熱重量分析法에 의하여 얻어진 data를 써서 반응속도를 결정하는 것은 等溫分解에 의하여 얻어진 것보다도 data가 많지 않아도 좋으며 계속적 全溫度範圍內에서 결정하여 줄 수 있는 이점이 있다. 그리고 시료가 昇溫加熱에 의하여 열분해반응을 하고 있을 경우 等溫方法에 의하여 검토된 반응속도의 결과는 때때로 의문점을 가져올 때가 많다. 昇溫過程에서 계속적인 열증량변화의 측정방법에 있어서 중요한 것은 온도의 정확한 측정과, 吸熱 또는 發熱효과가 가열속도에 큰 영향을 미치지 말아야 된다.

이와같은 것은 될수 있는한 少量의 시료를 사용함으로써 면할 수가 있다. Freeman, Carroll 등⁴은 어느 온도까지 상승된 시료에 의하여 계속적 분해가 일어나는 반응에 적용될 수 있는 다음과 같은 반응식을 유도하여 그 적용성을 검토하였다.

$$\frac{-\Delta E^*}{2.3R} \Delta \left(\frac{1}{T} \right) = -x + \frac{\Delta \log(dw/dt)}{\Delta \log W}$$

E^* = activation energy, R = gas constant
 T = 절대온도 x = 반응차수

$$W_r = W_c - W$$

W = 시간 t 에 있어서의 減量

W_c = 反應完結點에 있어서의 減量

윗 式에 있어서 $\frac{\Delta(1/T)}{\Delta \log W_r}$ vs. $\frac{\Delta \log(dw/dt)}{\Delta \log W_r}$ 의

plot 는 $+\frac{E^*}{2.3R}$ 또는 $-\frac{E^*}{2.3R}$ 의 slope 와 $-x$

의 intercept 를 가진 직선을 나타낸다. 열중량분석에 의하여 얻어진 Fig. 3의 결과를 보면 NH₄VO₃의 열분해는 두단계에 걸친 반응임을 알았다. 반응에 대한 $\frac{\Delta \log(dw/dt)}{\Delta \log W_r}$ vs. $\frac{\Delta(1/T)}{\Delta \log W_r}$

의 graph가 Fig. 6이다. 이 plot 를 하기 위하여 dw , W_r 은 測定値에서 직접계산 결정하였다. 이 그림에 의하여 시료의 열분해에 따르는 두단계에 있어서의 각분해에 대한 활성화 에너지를 구하면 각각 41.4 kcal/mole, 64.4 kcal/mole의 값을 가짐을 알았다.

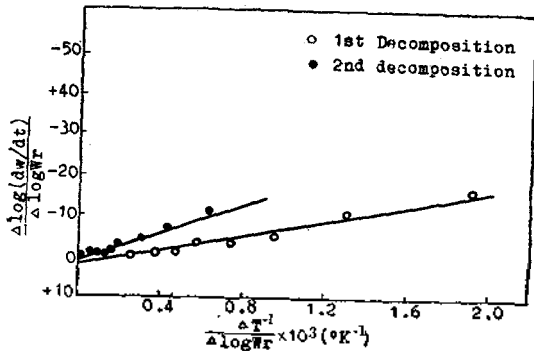


Fig. 6. Kinetics of Decomposition

발생 암모니아의 定量. 암모늄염의 열분해에 있어 분해방출되는 암모니아의 量을 계속적으로 측정한다는 것은 매우 중요한 일이다. 공기중에서 NH₄VO₃를 열분해시켰을 때 방출되는 암모니아의 量을 계속적으로 定量한 결과가 Fig. 7이다. 이 결과에 의하면 암모니아의 生成過程도 두 단계에 걸친 것이며 그의 발생개시온도는 열중량분석 결과와 비교하였을 때 완전 일치되고 있음을 알 수 있다.

또한 암모니아 定量曲線을 (NH₄)₂O로 換算하여 分解減量을 백분율로 하고 重量減少率의 분해곡선과 합치시켜 그려본 것이 Fig. 8이다. 이

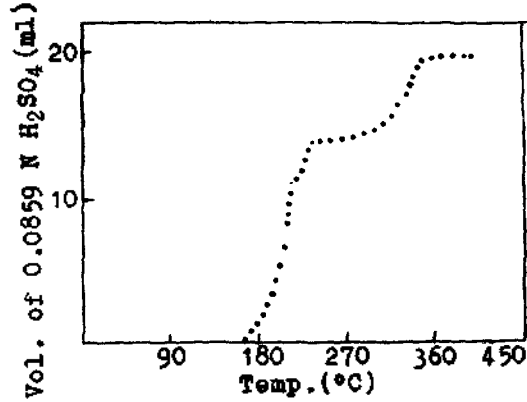


Fig. 7. Ammonia evolution curve.

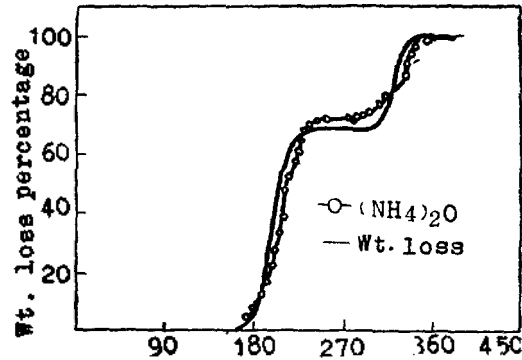


Fig. 8. Weight decrease curve of NH₄VO₃.

그림에 있어 제 1단계의 分解量이 두 곡선에 있어 일치되지 않음을 볼 수 있으며 암모니아 定量結果가 더 많은 量의 분해를 가져왔다고 말할 수 있다. 그러나 열분해에서 생성되는 기체를 (NH₄)₂O (= 2NH₃ + H₂O)라고 간주하였을 때 NH₄VO₃에서 생성되는 전 기체량을 NH₄VO₃의 중량감소라고 가정하면 19.84%였으며 이 중량감소에 대한 (NH₄)₂O의 生成량을 백분율로 나타낸 것이 Fig. 8의 (NH₄)₂O 곡선이다. 또한 암모니아 定量에 있어 열분해후의 잔유고체물 (V₂O₅)의 중량으로부터 계산된 중량감소율은 21.46%였으며 전 기체량에서 유도된 위의 값과 상위됨을 알 수 있다. 따라서 단일 고체생성물로부터의 중량감소를 기준으로 하여 (NH₄)₂O의 총발생량의 백분율곡선을 그려보면 熱重量減少率의 분해곡선과 (NH₄)₂O의 曲線이 제 1段階分解에서 거

의 일치되며 66.1%의 값을 나타낸다. 물론 이와같은 계산에 의하면 제 2 단계분해에서 생성되는 $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ 의 양은 필선 적게되며 $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ 의 곡선은 熱重量曲線의 그것보다 아래에 위치하게 된다. 즉 암모니아定量실험에 있어 全生成氣體를 $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ 로 하였을때와 암모니아定量후의 殘留固體物의 중량으로 부터 계산된 중량감소 즉 全生成氣體量 사이에는 약간의 차이가 있게되며 이 차이는 특히 제 2 단계 분해에 있어 생긴다. 따라서 제 2 단계 분해에서 생성되는 기체로 NH_3 및 H_2O 외에 어떤 다른 기체가 일부 생성되었다고 推定하면 암모니아定量에서의 결과와 熱重量分析에서의 결과가 일치될 수 있을 것이다. 그러나 암모니아定量에 의한 결과로 부터 NH_4VO_3 의 全分解過程은 두 分子의 암모니아와 한 分子의 물의 생성이 主反應이라 할 수 있으며 高溫部分에서 위 두 기체 외에 약간의 다른 기체가 생성된 것이라고 말할 수 있다.

Gas Chromatography. NH_4VO_3 의 열분해가 두 단계에 걸쳐 진행된다는 것을 熱分析 및 암모니아定量결과로 확정하였으며, 또 그때 생성되는 기체조성에 대하여도 암모니아定量으로 알게 되었다. 그러나 암모니아定量에서 얻은 曲線과 熱重量曲線이 제 2 단계분해에 있어 一致되지 않았다. 그 원인으로 저자는 제 2 단계 분해에서 암모니아, 물 이외에 암모니아로 정량되지 않는 어떤 다른 기체가 생성되지 않았나 추측하였다. 이 온도영역에 있어서의 생성기체를 검출하기 위하여 열분해 생성물을 gas chromatography로 조사하였다. 먼저 NH_4VO_3 를 공기중에서 열분해시키고 그 생성기체를 240°C, 450°C에서 각각 채취하여 gas chromatography로 조사하여본 결과 240°C까지 분해된 기체의 조성은 암모니아였으며(물은 기체포집시 응축되어 실제 gas chromatography에는 주입되지 않았음.) 450°C까지의 열분해생성물도 암모니아만 검출되었을 뿐 기타기체의 생성은 확인되지 않았다. 암모니아 외에 새로운 기체로 질소의 생성여부를 추측하게 된다. 질소의 생성은 분해에서 생긴 암모니아의 일부가 열분해에 의해 얻어진 V_2O_5 에 의하여 산화되어 생기는 것이라 생각된다. 이와같은 질소생성과정의 추정은 저자의 전실험⁵⁾에

어 ammonium paramolybdate, ammonium chromate, 및 ammonium dichromate 열분해에 있어 분해생성 물인 MoO_3 , Cr의 산화물들의 各酸化物이 고온영역에서 각각 암모니아 酸化反應을 일으켜 질소 또는 질소의 산화물로 된다는 결론으로 말할 수 있다. 본 실험에 있어 열분해에 의하여 생성되는 V_2O_5 가 강력한 산화촉매로서의 일반적 성질을 가지고 있다는 것은 잘 알려진 사실이며 V_2O_5 에 의한 암모니아의 酸化反應의 진전이 가능할 것이다. 즉 분해에 의하여 結晶內에 생성된 암모니아氣體는 고온에서 V_2O_5 의 결정표면과 接觸反應하여 산화되어 一次 질소의 생성을 가져온다. 분해생성되는 암모니아의 산화를 면밀히 조사하기 위하여 분해분위기를 공기중 1氣壓에서의 열분해 대신 진공중에서 열분해시키는 분해분위기를 조정하는 실험방법을 택하였다. 공기중에서의 열분해에 있어 V_2O_5 가 촉매의 역할을하여 암모니아가 공기중의 산소에 의하여 산화된다는 가능성은 위 실험결과로 보아 극히 희박한 것이다.

따라서 암모니아의 산화반응은 V_2O_5 중의 산의 일부가 분담하게 되리라 생각된다. 이와같은 견지에서 NH_4VO_3 의 열분해를 진공중에서 시키면 분해에 의하여 생성된 기체는 試料周圍에서 쉽게 逸散除去되고 NH_4VO_3 의 열분해가 더 한층 활발히 진전되어 결정구조상 비교적 불안정한 V_2O_5 가 생성될 수 있으며, 이와같은 상태의 V_2O_5 는 反應성이 증가되어 酸化作用을 나타내게 될 것이다. 이推論下에 NH_4VO_3 를 진공중에서 열분해시켜 이때 생성되는 기체성분을 240°C, 450°C에서 gas chromatography에 의하여 조사하였다. 그 결과가 Fig. 9, 10이며 240°C까지의 열분해 결과는 암모니아의 생성이며 450°C까지의 열분해 결과는 암모니아 외에 窒素생성도 認知되었다. 즉 제 2 단계 분해에 있어 생성되는 기체는 암모니아의 生成과 동시에 일부 암모니아의 酸化에 의한 窒素의 생성이라 말할 수 있다. Fig. 10에 있어 窒素의 생성과정을 살펴보면 240°C까지 분해된 기체중에는(Fig. 10. b) 질소가 포함되어 있지 않음을 공기의 peak (Fig. 10. a)와 비교하므로써 결정할 수 있었으며 450°C까지의 분해생성 기체의 gas chromato-

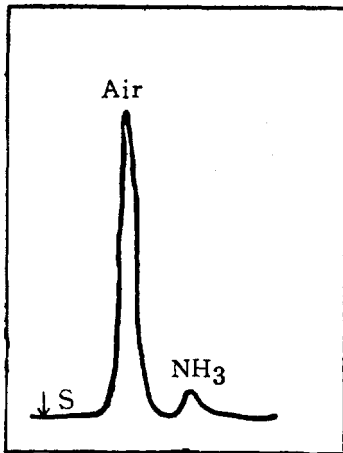


Fig. 9. Chromatogram of NH_3 gas evolved up to $240^\circ C$ (in vacuo.)
Column PEG-4000; Isothermal $80^\circ C$.
TCD $110^\circ C$, Carrier gas He 10 ml/min.

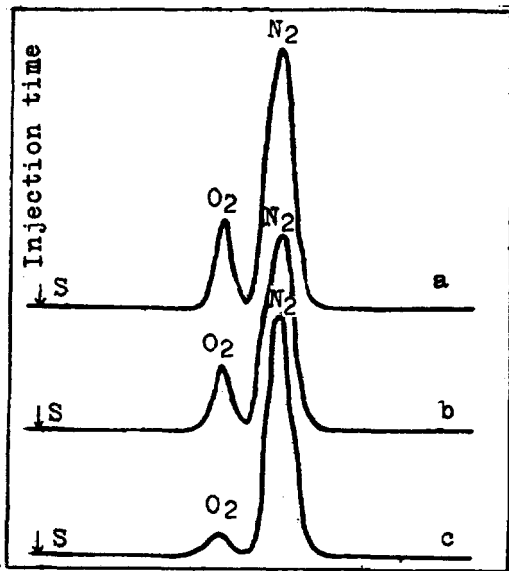


Fig. 10. Chromatogram of air (a), gases evolved up to $240^\circ C$ in vacuo (b) and gases evolved up to $450^\circ C$ in vacuo (c).
Column molecular sieve 5A,
Isothermal $30^\circ C$, TCD $80^\circ C$
Carrier gas He 10ml/min.

gram (Fig. 10. c)으로 이때에는 질소의 생성을 확인할 수 있었다.

또한 진공중에서 열분해시켰을 때 고체생성물의 색은 제 1 단계 분해에서는 벽돌색의 고체이

며 제 2 단계의 것은 흑색의 것이었다. 이와같은 색의 변화는 공기중에서 열분해시켰을 때의 색과는 다르며 진공중에서 열분해시켰을 때는 결정구조내에 약간의 산소의 결핍이 생겼기 때문이라 추측되며 이와같은 결정내부에 있어서의 일부의 산소결핍은 암모니아酸化에 소비되었다고 생각된다. 이 사실은 진공중에서 열분해시켜 얻어진 $450^\circ C$ 에 있어서의 흑색의 고체생성물을 갑자기 공기중에 노출시키면 이 물질의 색이 orange yellow (공기중에서 분해시켜 얻어진 것의 색과 같다)로 변색된다는 것으로 일부의 산소결핍 구조라는 것을 뒷받침해준다. 진공중에서의 열분해 대신 He기체 분위기속에서 NH_4VO_3 를 열분해시켜 생성기체를 분석하였다. 이 실험은 gas chromatography에 Yanagimoto제 Gp-1000 type의 pyrolyzer를 연결시켜 행하였다. $240^\circ C$ 까지의 열분해 생성물에 미량의窒素가 포함되어 있음을 알았으며, $450^\circ C$ 까지의 것에는 진공중에서와 같은량의窒素生成이 있었음을 알았다. 이때에도 固體生成物の 색은 흑색이었다. 이상 실험을 통하여 진공중 및 He기체내에서 NH_4VO_3 를 열분해시켰을 때 제 2 단계에서는 분해 결과 생성된 V_2O_5 가 암모니아의 일부를 산화시켜 질소를 생성한다고 결론짓게 된다. 한편 공기중에서의 열분해에 있어서는 V_2O_5 가 산화작용을 할 만큼의 산소 공급상태의 結晶內構造를 가지지 못하였고 또한 $NH_3 \rightarrow N_2$ 변화에 따르는 질소의 생성량이 극히 微量인 관계로 gas chromatography로서는 확인하기 곤란하였던 것이 아닌가 생각된다. 그러나 진공중에서의 결과로 미루어 극히 일부나마 암모니아가 V_2O_5 에 의하여 공기중에서의 열분해에서도 산화되었기 때문에 암모니아 定量 실험 결과에 있어 不一致된 것이라 해석된다.

Omegatron Mass Spectrography. Omeatron 질량분석계에 의한 분해기체 조성을 조사한 결과가 Fig. 11이다.

熱重量微分曲線의 결과로부터 NH_4VO_3 열분해의 극대부분을 결정하고 이 온도부근에서 방출되는 기체의 組成을보면 max. peak는 $200^\circ C$ 에 존재하며 방출기체는 암모니아와 물 뿐임을 알 수 있다. 즉 제 1 단계의 분해는 NH_3 와 H_2O 이

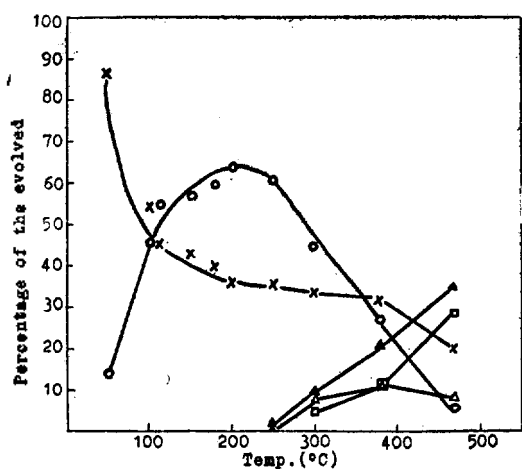


Fig. 11. Composition of gases decomposed in vacuo.
 × : H₂O; O : NH₃; Δ : N₂; □ : CO₂; △ : NO.

다. 또한 이 온도에서, NH₃와 H₂O의 비를 보면 2:1에 가까운 값을 가지고 있어 두 분자의 암모니아와 한 분자의 물의 생성이라 할 수 있다. 250 °C에 있어서의 기체組成은 NH₃의 감소가 생기는 동시에 N₂의 생성이 시작되며 온도 상승에 따라 NH₃의 감소는 커지고 그대신 N₂의 생성이 증가된다. omegatron에 의한 기체 분석은 NH₄VO₃를 10⁻⁵ Torr의 초고진공에서 열분해시켜 얻어진 기체를 사용한 것이기 때문에 비교적 낮은 온도에서 N₂가 쉽게 생성되며 V₂O₅에 의한 암모니아의 산화작용이 더 잘 일어날 수 있다. 즉 370 °C 부근에서 NO의 생성은 암모니아의 산화가 N₂, NO까지 진행되었다는 것을 뜻한다. 放出氣體中 CO₂의 생성은 金屬酸化物의 열분해에서 일반적으로 볼 수 있는 것이며^{2,5}이는 시료의 열분해로 생성된 V₂O₅에 의하여 시료중의 불순물로 존재하는 炭素가 高溫에서 산화되어 CO₂로 된 것이라 추측된다. omegatron에 의한 기체組成 분석결과는 NH₄VO₃의 열분해생성물이 두 분자의 NH₃와 한 분자의 H₂O이며 이 때 생긴 V₂O₅에 의한 암모니아의 산화 반응은 N₂, NO 생성까지 추진됨을 암시한다. O₂ 분자의 단독적인 생성은 검출되지 않았다. 이상 결과로 V₂O₅의 산화촉매로서의 작용은 V₂O₅ 표면층의 산소가 觸媒反應에 직접 관여한다고 말할 수 있으며 이는 廣田⁶ 등의 보고와 같은 결

Table 1. 熱分解生成物의 回折結果(空氣中)

實驗 值		文獻值(V ₂ O ₅)	
d(Å)	強 度	d(Å)	強 度
5.49	w	5.7	
4.40	vs	4.38	(100)
		4.09	
3.40	s	3.39	(0.83)
2.87	s	2.87	(0.53)
		2.76	
		2.68	
2.58	m	2.61	
2.22	m	2.18	
1.99	w	1.99	
		1.92	
1.88	m	1.86	
1.77	m	1.77	
		1.65	
		1.56	
		1.51	
1.49	m	1.49	
		1.452	
1.306	w	1.305	

Table 2. 熱分解生成物의 回折結果(眞空中)

實驗 值		文獻值(V ₂ O ₅)	
d(Å)	強 度	d(Å)	強 度
		10.956	m
5.42	w	5.46	m
4.39	m	4.50	m
4.07	m	4.08	w
3.62	vs	3.64	vs
		3.57	m
		3.50	m
		3.32	w
		3.04	w
2.95	w	3.00	w
		2.90	w
		2.73	m
		2.18	m
1.99	w		
1.82	m	1.82	m
1.49	w		
1.35	w		

* 強度項에서 m, w, s, vs.는 각각 medium, weak, strong, very strong를 뜻함

론이 된다.

X-ray analysis 공기중에서 NH_4VO_3 를 열분해시켜 얻은 시료에 대한 X-선 해석결과와 V_2O_5 의 표준 pattern⁷을 Table 1에 제시하였다. 표에서 보는바와 같이 공기중에서 열분해시켜 얻은 시료의 X-ray pattern은 문헌치와 거의 일치되어 분해에 의한 최종 고체물질이 V_2O_5 라 확인하게 된다. 다음 진공중에서 얻은 결과를 Table 2에 제시한다.

이 회절결과는 V_2O_5 의 pattern과는 상위된 회절도이며 V_2O_5 에서 어느 정도 酸素의 缺乏이 생긴 것으로 간주되어 V_3O_7 의 문헌치⁸(Table 2)와 비교하여본 結果 V_3O_7 에 가까운 결정구조를 가짐을 알았다. 또한 공기중에서의 열분해 생성물은 orange yellow이며 진공중에서는 흑색이었다. 이색은 pyrolyzer를 gas chromatography에 연결하고 He기체중에서 열분해시켰을 때 얻은 것과 같다. Toda⁸ 등은 $V_2O_4 \sim V_2O_5$ 사이의 여러組成을 가진 시료를 만들고 V_3O_7 이 單相으로 존재한다는 것을 확인하였다. 이와같은 화합물의 존재를 Ariya⁹, Tudo¹⁰도 보고하고 있다. 저자의 진공중에서 얻은 시료는 진공중 昇溫加熱하여 분해시킨 것으로 還元을 충분히 시키지 못하였기 때문에 완전일치의 결정구조의 것이 생기지 못했다고 생각된다. 그러나 공기중에서의 분해생성물과 진공중에서의 분해생성물에 있어서의 결정구조의 차이는 명백하며 진공중에서 얻은 고체생성물은 V_2O_5 보다도 酸素가 缺乏된 V_3O_7 의 것이며 여기의 결핍되는 산소가 암모니아를 산화시키는데 관여하였다고 말할 수 있으며 암모니아 산화에 의한 질소생성이 X-선 해석에 의하여 확인된 것이다.

결 론

이상 NH_4VO_3 의 열분해는 2 단계로 분해가 일어난다는 것을 확인하였으며 제 1 단계 분해는 두 분자의 NH_3 와 한 분자의 H_2O 의 생성이며 제 2

단계의 분해생성물은 암모니아, 물외에 일부 질소가 생성된다는 것을 알았다. 이와같은 암모니아 산화반응은 공기중보다도 진공중, He기체중에서 더 활발하며 공기중에서의 분해생성물은 V_2O_5 이며 진공중에서의 것은 V_3O_7 의 조성을 가진 결정이라는 것을 X-선 회절에 의하여 확인하였다. 또한 V_2O_5 에 의한 암모니아의 산화반응은 촉매 자체의 산소가 반응에 관여한다고 볼 수 있다. NH_4VO_3 열분해의 제 1 단계 및 제 2 단계 분해반응에 있어서의 활성화에너지는 각각 41.4 kcal/mole, 64.4 kcal/mole의 값을 가진다.

본 연구는 문교부 학술연구조성비에 의한 것이다.

gas chromatography 측정에 협조하여주신 원자력연구소 변형직박사께 감사할 드리며, 본 실험에 시종 수고해 주신 성균관대학교 이공대학화학과 김교훈조교에게 감사하는 바이다.

인 용 문 헌

- Hirota K. Kery, S. Teratani: *J. Phys. Chem.*, **72**, (9), 3133-3141 (1968).
- N₃ By, Yephaz MeT **12** (5), 5-8 (1969).
- 朴一鉉: 成均館大學校論文集 **4**, 31 (1969).
- E. S. Freeman, B. Carroll, *J. Phys. Chem.*, **62**, 394 (1958).
- 朴一鉉: *Bulletin of Chem. Soc. of Japan*, **45** (1972).
- K. Hirota, et. al., 觸媒, **6**, (1964), 48.
- 久保, 加藤: X-線回折에 의한 化學分析 (1955), 日刊工業新聞社 p. 217.
- T. Toda, K. Kosuge and S. Kachi, *Nippon Kagaku Zasshi*, **87**, 1311-1314 (1966).
- S. M. Ariya, M. P. Morozova: *Zhur. Obshchei Krim*, **32**, 2081 (1962).
- J. Tudo, G. Tridot, *Compt. rend.*, **26**, 2911 (1965).