

산화아연에서의 CO, C₂H₄의 산화반응

韓鍾洙 · 全學濟

한국과학원 화학과

(1980. 2. 7 접수)

Oxidation Reaction of CO and C₂H₄ on Zinc Oxide

Chong Soo Han and Hakze Chon

Department of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science, Seoul 131, Korea

(Received Feb. 7, 1980)

요 약. 산화아연에 흡착한 산소종과 CO, C₂H₄의 표면반응을 EPR 분광법을 사용하여 연구했다. (1) 25°, 100°, 200°, 300°C 등 여러 온도에서 산소가 흡착된 산화아연의 EPR 스펙트럼을 비교하여 $g=2.014$ 의 피크가 산소결함에 trap된 O⁻에서 나옴을 알았다. (2) 각 온도에서 산소가 흡착된 산화아연을 CO, C₂H₄와 접촉시켜 흡착종의 반응성을 알아보았으며, 안정한 O₂⁻의 EPR 스펙트럼을 이용하여 탈착된 표면을 검출했다. (3) 비교적 높은 온도에서 존재하는 O⁻는 25°C에서도 CO, C₂H₄와 반응하여 완전산화반응을 하며 생성된 흡착종들은 200°C에서 탈착되었다. (4) 180°C까지 주로 존재하는 O₂⁻는 CO의 반응하지 않았고 C₂H₄와 반응하여 200°C에서 탈착되는 $g=2.002$ 의 등방성 EPR 스펙트럼을 갖는 생성물을 만들었다.

ABSTRACT. The surface reactions of CO and C₂H₄ with adsorbed oxygen on ZnO were studied by means of EPR spectroscopy.

The EPR spectra of O₂ adsorbed ZnO at various temperatures were compared, and the signal at $g=2.014$ was characterized as trapped O⁻ at oxygen vacancy.

CO and C₂H₄ react with O⁻ at 25°C and desorbed as CO₂ and H₂O above 200°C. O₂⁻ species interact with C₂H₄ about 100°C, but desorption of partial oxidation products was not observed until the temperature was raised to 200°C.

1. 서 론

산화아연에서 CO, C₂H₄는 200°C 이상의 온도에서 모두 완전산화되어 CO와 H₂O로 변한다. 이런 촉매특성은 불포화 탄화수소의 부분산화를 연구하는데, 특히 산화아연상에서 비교적 많이 연구된 흡착산소종과 산화반응 경로를 연관짓는데 많이 이용되고 있다.¹⁻³

산화아연에 흡착된 산소종은 전기적 방법과 EPR 분광법에 의해서 깊이 연구되었다.⁴⁻⁷ 이들에 의하면 180°C의 온도에서는 흡착산소 한 분

자가 전도대의 전자 하나와 결합하여 $g=2.054$, 2.008, 2.0033의 매우 안정한 EPR 스펙트럼을 보이는 O₂⁻ 형태로 존재하고 200, 350°C에서는 흡착산소 한분자당 자유전자들이 관여한다고 알려졌다. 높은 온도범위에 존재하는 흡착종은 흡착산소에 소요된 전자의 수에 의해 O⁻라는 견해가 대부분이나 -196°C에서 N₂O의 광분해로 얻어진 O⁻라고 생각되는 산소종의 EPR 연구로부터 이 흡착종이 불안정한 것으로 보고되어 있다.

본 연구에서는 EPR 분광법을 이용하여 200,

350°C 범위에서 주로 존재하는 산소종의 상태를 제시하고 이 산소종과 낮은 온도에서 주로 존재하는 O₂⁻가 CO, C₂H₄와 어떤 상호작용을 갖는지를 여러 온도에서 조사했다. 또, 안정한 O₂⁻의 EPR 스펙트럼을 이용하여 반응생성물의 탈착여부를 확인하고 중간생성물의 탈착여부가 반응경로에 어떤 영향을 미치는가를 검토했다.

2. 실험

시약 및 기구. 산화아연은 액체질소 온도(-196°C)에서 질소흡착에 의해 얻은 BET 표면적이 5.0 m²/g인 New Jersey Zinc. Company의 S. P 500을 사용하였다. CO, C₂H₄는 Matheson gas product의 화학용 순수약품(C. P.)을 썼고, 산소는 KMnO₄의 열분해로 얻었으며 액체질소를 이용 증류해서 사용했다.

EPR 스펙트럼은 Varian E-4 X band spectrometer로 기록했고 시료는 석영으로 된 시료관에 넣어 이동식진공장치에 연결하였다. 대부분의 EPR 스펙트럼은 동조진폭 1.0×1 gauss에서 얻었으며 *g* 값의 보정은 DPPH (*g*=2.0036)을 사용했다.

실험방법. 시료를 500°C에서 10⁻⁴ mmHg로 배기하여 5분마다 EPR 스펙트럼을 그린 결과 15분이 지나면 2.1~1.9의 *g* 값 범위에서는 *g*=1.960 피이크 이외의 모든 피이크가 없어졌다. 그래서 모든 반응실험전에 시료를 500°C, 10⁻⁴ mmHg에서 15분동안 처리했다.

전처리가 끝난 시료는 EPR로 표면의 흡착상태유무를 확인한 후 다음 과정을 거쳐 세종류의 스펙트럼을 얻었다 (Fig. 2~6).

(1) 실험하고자 하는 온도(*t*°C)에서 6 mmHg의 산소를 2분동안 시료와 접촉시키고, 같은 온도에서 2분동안 배기한 후 흡착된 산소의 EPR 스펙트럼을 -196°C에서 얻었다(스펙트럼 A). (2) *t*°C에서 산소가 흡착된 시료를 다시 *t*°C에서 5분동안 CO, C₂H₄와 접촉시키고 2분동안 배기시켜 반응하지 않은 반응물과 탈착된 생성물을 제거한 후 -196°C에서 EPR 스펙트럼을 얻는다 (스펙트럼 B) (3) 시료를 25°C에서 2분동안 5 mmHg의 산소와 접촉시킨 후

같은 온도에서 2분간 배기시켜서 흡착되지 않은 산소를 제거한 뒤 25°C에서 EPR 스펙트럼을 얻는다 (스펙트럼 C).

A와 B를 비교하여 흡착종의 반응여부를 알았고, B와 C를 비교하여 생성물의 탈착여부를 알았다.

3. 결 과

흡착산소의 EPR 스펙트럼. 산화아연에서의 흡착산소종을 확인하기 위하여 25, 100, 200, 300°C에서 6 mmHg의 산소를 5분동안 접촉시킨 후 -196°C 0.5 gauss의 동조진폭에서 EPR 스펙트럼을 얻었다 (Fig. 1). 흡착산소의 EPR 스펙트럼의 변화를 알기 위해 300°C에서 흡착시킨 시료를 25°C에서 5시간 방치했으나 EPR 스펙트럼은 변하지 않았다.

모든 온도에서 *g*=1.960의 피이크가 보였으며 흡착온도가 높아질 수록 *g*=2.014 피이크는 *g*=2.002, 2.008, 2.050의 피이크를 보다 그 크기가 증가했는데 후자는 다른 연구자들이 O₂⁻ 흡착종으로 대응시킨 *g* 값들과 잘 일치한다. 350°C에서 30분간 시료를 5 mmHg의 산소와 접촉시킨 결과 *g*=2.014 피이크는 O₂⁻ 스펙트럼이나 *g*=1.960의 스펙트럼과 겹치는 부분이 없는 단일피이크임을 알 수 있었다.

흡착산소와 CO의 상호작용. CO는 25, 100°C에서 *g*=2.014 피이크를 가지는 산소종과 상호작용을 했으나 스펙트럼 B와 C 사이에는 뚜렷한 차이가 없었다 (Fig. 2). 200°C와 300°C에서는 CO는 흡착된 산소와 반응하고 그 생성물도 탈착되었다 (Fig. 3). *g*=2.014의 흡착종과 CO의 상호작용을 확인하기 위하여 350°C에서 30분간 5 mmHg의 산소와 접촉시킨 시료를 25°C에서 5 mmHg의 CO와 반응시켰을 때 처음 20분간은 *g*=2.014 피이크가 감소했으나 그 뒤 30여 분이 지나도 피이크의 크기는 변화하지 않았다. 이 피이크는 200°C에서 2분간 배기했을 때 완전히 없어졌고 *g*=1.960의 피이크가 커졌다.

흡착산소와 C₂H₄의 상호작용. C₂H₄는 25°C에서는 *g*=2.014를 가지는 흡착종과 상호작용을 했으나 스펙트럼 B와 C 사이에는 큰 차이가 없

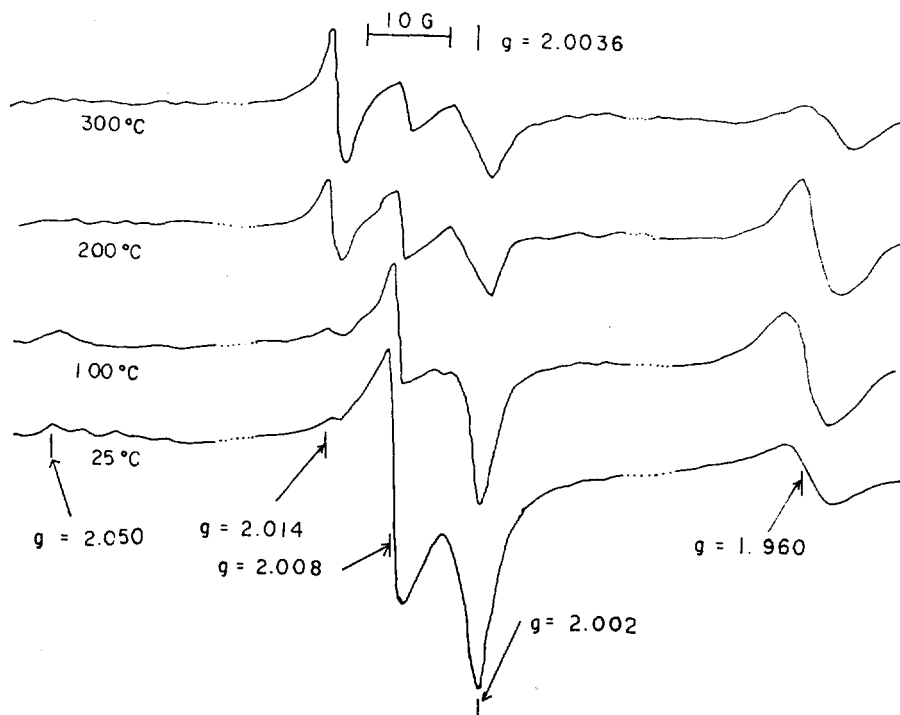


Fig. 1. EPR spectra of O_2 adsorbed on ZnO at various temperature, taken at $77^\circ K$.

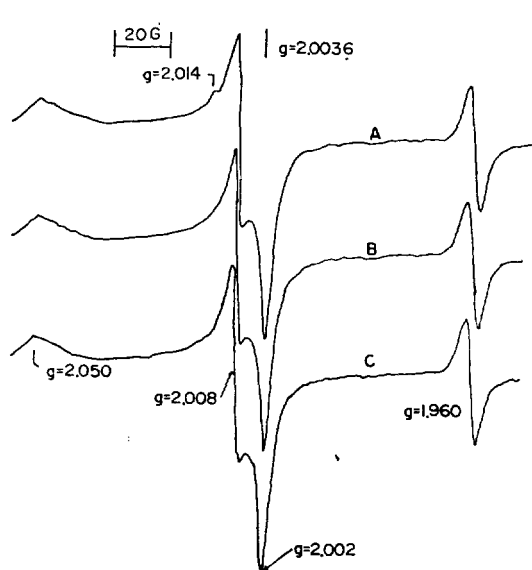


Fig. 2. EPR spectra of ZnO- O_2 -CO system. A: O_2 adsorbed on ZnO at $25^\circ C$; B: CO introduced at $25^\circ C$ on A; C: O_2 adsorbed at $25^\circ C$ after evacuating B at $25^\circ C$.

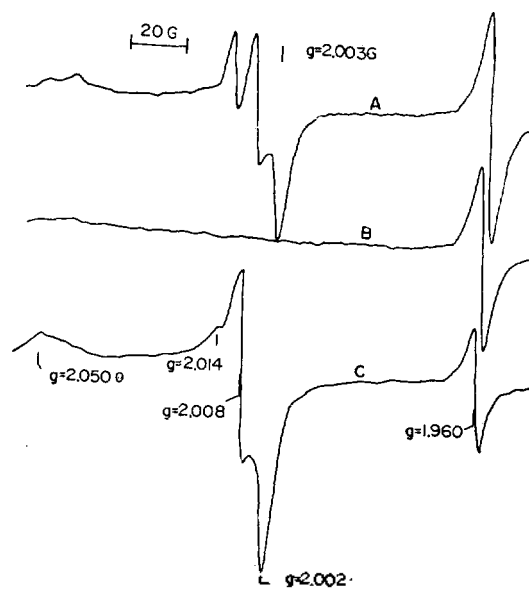


Fig. 3. EPR spectra of ZnO- O_2 -CO system. A: O_2 adsorbed on ZnO at $200^\circ C$; B: CO introduced at $200^\circ C$ on A; C: O_2 adsorbed at $25^\circ C$ after evacuating B at $200^\circ C$.

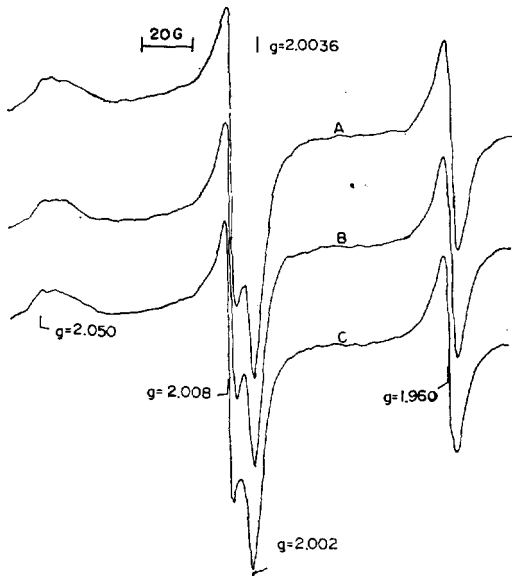


Fig. 4. EPR spectra of ZnO-O₂-C₂H₄ system. A: O₂ adsorbed on ZnO at 25°C; B: C₂H₄ introduced at 25°C on A; C: O₂ adsorbed at 25°C after evacuating B at 25°C.

었다 (Fig. 4). 100°C에서는 O₂⁻와도 상호작용을 했으며 생성물은 탈착하지 않았고 200, 300°C에서는 흡착산소와 반응한생성물이 탈착했다 (Fig. 5, 6).

100°C에서의 주된 흡착종인 O₂⁻와 C₂H₄의 상호작용을 정확히 검토하기 위하여 100°C에서 산소를 흡착시킨 시료를 5 mmHg의 C₂H₄와 100분간 접촉시킨 결과 O₂⁻의 스펙트럼은 현저히 줄고 g=2.002의 대칭성 피이크가 나타났는데 이 피이크는 200°C에서 2분동안 배기했을 때 완전히 사라졌다.

300°C에서 10분간 산소를 흡착시킨 시료를 25°C에서 5 mmHg의 C₂H₄와 접촉시켰을 때 O₂⁻의 스펙트럼은 변화가 없고 g=2.014의 피이크와 g=1.960의 피이크가 커졌으며 200°C에서는 g=2.014의 피이크가 사라졌다 (Fig. 7).

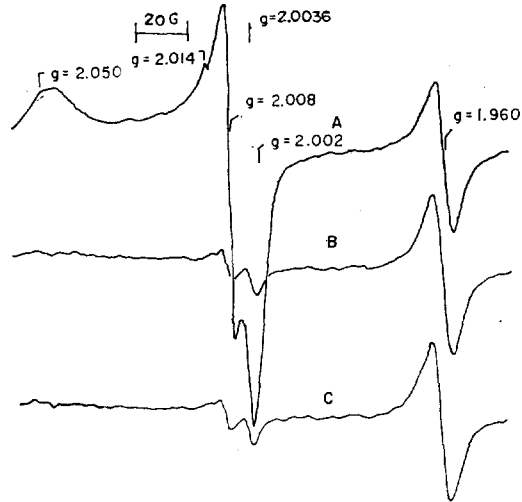


Fig. 5. EPR spectra of ZnO-O₂-C₂H₄ system. A: O₂ adsorbed on ZnO at 100°C; B: C₂H₄ introduced at 100°C on A; C: O₂ adsorbed at 25°C after evacuating B at 100°C.

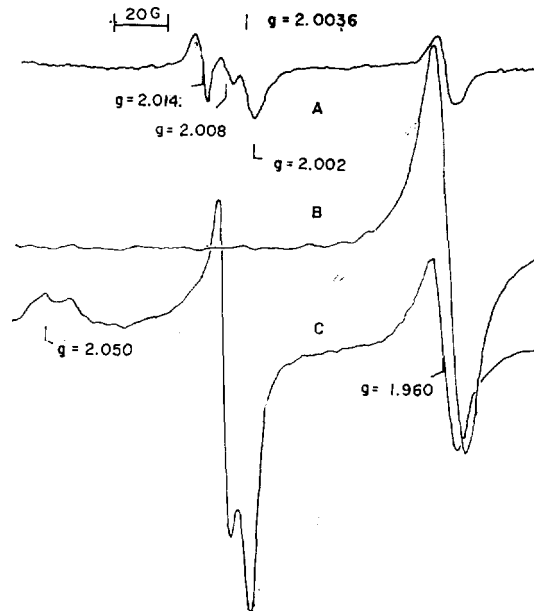


Fig. 6. EPR spectra of ZnO-O₂-C₂H₄ system. A: O₂ adsorbed on ZnO at 300°C; B: C₂H₄ introduced at 300°C on A; C: O₂ adsorbed at 25°C after evacuating B at 300°C.

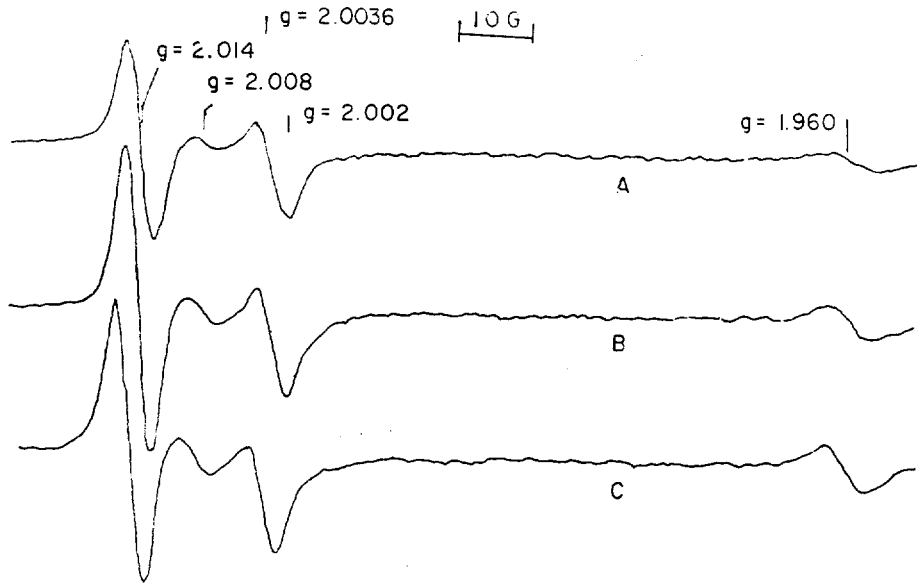


Fig. 7. EPR spectra of C_2H_4 and O_2 adsorbed ZnO at 77°K. A: O_2 adsorbed at 300°C; B: after contacting A with C_2H_4 for 10min at 25°C; C: after contacting A with C_2H_4 for 40 min at 25°C.

4. 고 찰

EPR 스펙트럼 $g=2.014$. $g=1.960$ 의 등방성 스펙트럼은 산화아연의 표면에 산소가 흡착되지 않았을 때 나타나며 일반적으로 전도대의 전자에 관여한다고 해석되었다.^{5,6,9} 특히 Hausmann은 ^{67}Zn 에 의해 이 스펙트럼의 초미세구조가 나타나지 않음을 보아 이 피크가 틱자리 Zn^{2+} 가 아니라 산소결합에 trap된 전자 즉 F-center에 기인하며 95%의 s-character를 갖는다고 설명했다.⁹ Wurtzite 구조인 산화아연에서는 아연이온은 4개의 산소이온으로 둘러싸여 있고 산소이온 또한 4개의 아연이온으로 둘러싸여 있다. 표면에서 산소결합이 빠지면 아연이온에는 4전자하나가 남아 다른 궤도나 전도대로 여기될 수 있다. 분광스펙트럼에서 얻은 $f(4s-4p) = -0.0717$ 을 사용하면 $\Delta E = 1.7$ eV 정도일 때 1.960의 g 값을 갖게 된다.¹⁰

산소를 흡착시킨 산화아연에서 O_2^- 의 스펙트럼이외에 O^- 흡착종에 관여하리라 생각되는 $g=2.014$ 의 등방성 단일 피크는 산화아연 위에서 N_2O 의 광분해에 의해 얻은 스펙트럼 $g=2.021$,

2.0023이나⁷ MgO의 O^- 스펙트럼 $g=2.0016$, 2.0297, 2.0565 등과 매우 달라 흡착된 산소가 특이한 환경에 있음을 알려준다.¹¹ 즉 O_2^- 의 해리에 의해 생성된 산소원자가 F center에 trap된 전자와 상호작용하고 있다고 생각되며 그 결과 1.960의 g 값에 O의 스핀-궤도상호작용이 합쳐져 2.014의 g 값을 갖는 단일피크가 얻어진 것 같다.

따라서 비교적 높은 온도에서 산화아연에 존재하는 산소흡착종은 산소결합에 trap된 O^- 라 할 수 있겠다.

CO의 산화. 산화아연에서 일산화탄소의 산화반응은 반도체적측매이론의 시험반응으로 비교적 많이 연구되었으며 흡착종의 반응성도 여러가지로 보고되었다.

Chon과 Prater는 반응온도에서 산소 한 원자가 전도대전자 한개와 결합함을 발견하여 CO의 산화에 관여하는 산소종은 아마도 O^- 일 것이라 결론지었다.¹² 또, Sancier는 EPR 분광법을 이용하여 실온에서 흡착된 산소와 CO가 접촉할 때 $g=1.96$ 의 피크변화와 2.010의 피크변화 사이에 상관관계가 적음을 발견, 두 종류의 산

소종이 매우 다른 반응성을 갖는다고 추론했으며, ¹³ Morrison과 Bonnelle는 Fe²⁺ 등의 표면상태로 Fermi 준위를 조절하여 반응속도를 측정, 산소 흡착종은 확인하지 못했으나 O₂⁻가 CO와 반응한다고 보고 했다.

본 연구에서는 온도가 높아짐에 따라 일어나는 흡착종간의 상호변화(O₂⁻-O⁻)를 감안하여 비교적 짧은 시간에 반응성을 조사했다.

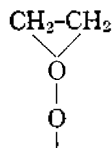
낮은 온도에서 존재하는 O₂⁻는 CO와 100°C까지는 상호작용을 하지 않았으며 더 높은 온도에서는 흡착종의 변화로 확실한 결과를 얻을 수 없었다.

$g=2.014$ 의 피이크를 갖는 산소결합에 trap된 O⁻는 25°C에서도 CO와 반응하여, 그 크기가 감소했고 감소한 피이크는 200°C에서 완전히 없어지면서 $g=1.960$ 의 피이크가 커졌다. 이런 결과는 200°C보다 낮은 온도에서는 O⁻가 CO와 반응하여 생성물이 생긴다 하더라도 표면에서 탈착이 못해 전체적인 반응은 진행하지 않으나 200°C에서는 생성물이 탈착전자를 되돌려줌으로써 전체반응이 진행됨을 시사하며 이는 다른 반응실험결과들을 잘 설명한다.¹²

Sancier의 실험에서 $g=2.010$ 의 피이크를 갖는 O₂⁻의에 반응성이 좋은 O⁻가 존재한다고 보면 $g=1.96$ 의 피이크가 처음에 약간 커진 것은 O⁻와 CO가 결합한 생성물의 일부가 탈착 전자를 되돌려준 결과이겠고, O₂⁻의 농도가 아주 훨씬 감소하는 것은 그 온도에서 작은 양의 O₂⁻가 O⁻로 변화한 결과라 할 수 있다.

200°C에서 탈착가능하고 전자에 대한 상호작용이 산소결합에 trap된 O⁻와 비슷하며 전체반응 생성물이 CO₂임을 고려할 때 새로 생성된 흡착종은 산소결합에 trap된 CO₂⁻라 볼 수 있겠다.

C₂H₄의 산화. 은촉매에서 에틸렌의 산화반응은 그 반응의 특이성때문에 많이 연구되어 표면에 흡착한 O₂⁻는



Ag 등의 착체를 거쳐 C₂H₄O를 생성하고

O⁻는 완전 산화에 관여한다고 알려졌다¹⁴. 그러나 산화아연에서는 실온에서 O₂⁻와 C₂H₄는 상호작용을 하지 않는다는 결과 이외의 보고가 되어있지 않다.¹⁵

본 연구결과에 의하면 O₂⁻와 C₂H₄는 100°C에서 상호작용하여 $g=2.002$ 의 단일피이크를 갖는 흡착종으로 변화했으며 이는 200°C에서 전자를 내놓고 탈착했다. 이 상호작용에서 $g=1.96$ 의 피이크 크기가 변하지 않고 O⁻ 등의 피이크가 나타나지 않는 것으로 보아 O₂⁻의 산소 모두가 생성물에 포함되어 있고 전자에 대한 친화력은 O⁻ 경우보다 적기는 하지만 아직도 전자에 대한 상호작용이 꽤 큼을 알 수 있다. 이런 사실들은 탈착되지 못한 이 생성물이 은촉매에서의 착체와 비슷한 구조임을 말해준다.

반면 O⁻는 상온에서 C₂H₄와 상호작용을 하며 또 $g=2.014$ 의 피이크가 커짐이 관찰되었다. 이는 전술한 CO₂⁻ 이외의 어떤 다른 흡착종이 생겼음을 의미한다. 또 $g=1.960$ 의 피이크가 증가하는 현상은 C₂H₄의 일부가 완전산화하여 산소에 묶여있던 전자가 원래의 상태로 돌아갔음을 말해준다.

다시 말해서 중간체의 구조는 명확하지 않지만 C₂H₄에 대해서 산화아연에서도 O₂⁻는 부분산화작용을 하고 O⁻는 완전산화를 한다고 생각된다. 또 산화아연에서 부분산화물이 생성되지 않는 원인은 중간생성물이 탈착하거나 분해되는 온도에서 O₂⁻가 존재하지 못하기 때문인 듯하다.

REFERENCES

1. A. A. Davydov, A. A. Yefremov, V. G. Mikhalechenko and V. D. Sokolovskii, *J. Catal.*, **58**, 1 (1979).
2. B. L. Kugler and J. W. Gryder, *J. Catal.*, **44**, 126 (1976).
3. C. Daniel and G. W. Keulks, *J. Catal.*, **24**, 529 (1972).
4. H. Chon and J. Pajares, *J. Catal.*, **14**, 257 (1969).
5. R. J. Kokes, *J. Phys. Chem.*, **66**, 99 (1962).

6. J. H. Lunsford and J. P. Jayne, *J. Chem. Phys.*, **44**, 1489 (1966).
7. N. Wong, Y. B. Taarit and J. H. Lunsford, *J. Chem. Phys.*, **60**, 2148 (1974).
8. S. R. Morrison and J. P. Bonnells, *J. Catal.*, **25**, 416 (1972).
9. H. Hausmann, *Z. Phys.*, **237**, 86 (1970).
10. Y. Yafet, *Solid State Phys.*, **14**, 1 (1963).
11. A. J. Tench, T. Lawson and J. F. J. Kibblewhite, *Trans. Faraday Soc.*, **68**, 1169 (1972).
12. H. Chon and C. D. Prater, *Discussions Faraday Soc.*, **41**, 380 (1966).
13. K. Sancier, *J. Catal.*, **9**, 331 (1967).
14. N. W. Cant and W. K. Hall, *J. Catal.*, **52**, 81 (1978).
15. B. L. Kugler and R. J. Kokes, *J. Catal.*, **32**, 170 (1974).