

## 산화니켈- $\alpha$ 형 산화철 상에서 이산화황의 산화 반응메카니즘

李圭龍<sup>†</sup> · 金容祿 · 李成漢

한림대학 화학과

\*연세대학교 이과대학 화학과

(1982. 12. 22 접수)

## Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Sulfur Dioxide on Nickel Oxide- $\alpha$ -Ferric Oxide System

Kyu Yong Lee<sup>†</sup>, Yong Rok Kim\* and Sung Han Lee\*

Department of Chemistry, Hallym College, Chun Chon 200, Korea

\*Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120, Korea

(Received December 22, 1982)

요 약 이산화황의 산화반응을 10 mol % Ni-doped  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 촉매로 하여 반응온도 범위 320~440°C에서 여러 산소 및 이산화황의 부분압으로서 반응속도를 측정하였다. 위 온도 영역에서 SO<sub>2</sub> 산화반응의 활성화에너지 값은 13.8 kcal·mol<sup>-1</sup>로써 얻어졌다. 반응속도 데이터는 산소에 대해서 0.5차, 이산화황에 대해서는 1차로서 전반응차수는 1.5차를 나타내었다. 이산화황과 산소를 여러 압력으로 도입하여 전기전도도를 측정하였다. 반응속도 데이터와 전기전도도 데이터로부터 반응기체들의 산화물계상에서 흡착메카니즘을 제안하였고, 촉매상에서 SO<sub>2</sub>의 산화반응 메카니즘을 제안하였다. 산소와 이산화황은 이온상태로서 흡착하며, 산소는 니켈 dope로 인해 형성된 산소공위에 이산화황은 격자 산소에 흡착하였다. 반응속도 데이터와 전기전도도 데이터로부터 이산화황의 산화반응속도를 결정짓는 단계는 이산화황이 격자산소에 흡착하는 과정임을 알았다.

**ABSTRACT** The catalytic oxidation of SO<sub>2</sub> has been investigated in the presence of vacuum-activated 10 mol % Ni-doped  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under various partial pressures of SO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> at temperatures from 320 to 440°C. Over the temperature range 320~440°C, the activation energy is 13.8 kcal·mol<sup>-1</sup>. The oxidation rates have been correlated with 1.5 order kinetics; first order with respect to SO<sub>2</sub> and 0.5 order with respect to O<sub>2</sub>. From the kinetic data and conductivity measurements, the adsorption, oxidation mechanism of SO<sub>2</sub> and the defect structure of vacuum-activated 10 mol % Ni-doped  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are suggested. O<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> appear to be adsorbed essentially as ionic species. Two surface sites, probably an O<sup>2-</sup> lattice and an oxygen vacancy which is induced by Ni-doping, might be required to adsorb SO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. The conductivity measurements and kinetic data indicate that the adsorption process of SO<sub>2</sub> ( $\text{SO}_2 + \text{O}^{2-}_{(\text{lat})} \rightleftharpoons \text{SO}_3^-_{(\text{ads})} + e'$ ) is the rate-determining step.

### 1. 서 론

금속산화물은 그 자체가 지니는 비화학양론적 조성에 기인된 결함구조로 인해 기체반응에 대

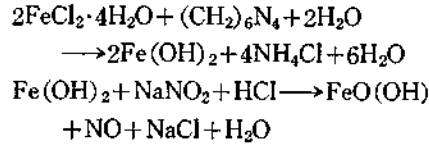
해 촉매활성을 나타낼 수 있다. 이때 반응기체가 촉매표면에 물리 혹은 화학흡착을 하며 전이 상태(transition state)의 활성화 에너지가 낮추어 지므로 반응이 용이하게 진행될 수 있다.

산화물층배를 이용한  $\text{SO}_2$ 의 산화반응은 p 혹은 n형 산화물 반도체의 이온성 또는 전자성을 이해하기 위한 시험반응으로서 연구되어 질 수 있다. n형 반도체인 ZnO에서 비화학양론적 조성은 틸새에 있는 과량의 아연에 기인한다고 보고되어 있다<sup>1~3</sup>. Ambigues<sup>4</sup> 등은 이  $\text{Zn}_i^{+}$ 에 일산화탄소가 흡착된다고 보고하였으며 또한 Boer<sup>5</sup>, H. Chan<sup>6</sup> 등은 산화아연에서는 과잉의 금속아연으로 인해 생성된 산소공위가 촉매활성을 나타낸다고 보고하였다. Kim<sup>7</sup> 등은  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 촉매로한 일산화탄소 산화반응에 있어서 일산화탄소의 흡착자리는  $\text{Fe}_i^{2+}$ 라고 보고하였다. 그러나 Choi<sup>8</sup> 등은 n형 반도체인  $\text{TiO}_2$  촉매에 의한  $\text{SO}_2$  산화반응에서  $\text{SO}_2$ 는  $\text{Ti}_i$ 이온에 의해 흡착되지 않고 산소 공위에 산소와 경쟁적으로 흡착한다고 보고하였다. Salmon<sup>9</sup>은  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 비화학양론적 특성은 산소공위 혹은  $\text{Fe}_i$ 이온에 기인한다고 보고하였다. 본 연구에서 사용한 외성영역을 나타내는 10 mol % Ni-doped  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  산화물계를 촉매로 하여 반응분자의 흡착자리를 반응속도론적 연구와 전기전도도 측정으로서 알아보는 것은  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 결함구조를 이해하는데 있어 의의가 있다. 본 연구의 목적은 고체화학적, 반응속도론적 그리고 전기전도도 측정을 통해 각 반응기체의 흡착메카니즘과  $\text{SO}_2$ 의 산화반응 메카니즘을 제안하고 본 산화물계에 존재하는 결함구조를 규명하는 데 있다.

## 2. 실험

**시료제조** (1) 10 mol % Ni-doped  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

분말:  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (extra pure reagent) 20 g 을 300 ml 증류수에 용해하였고,  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  (extra pure reagent) 28g 을 증류수 160 ml 에 용해하였다. 위에서 얻은  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  를  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  용액에 가하여  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  를 침전시켰다.  $\text{NaNO}_2$  (extra pure reagent) 79 g 을 용해하여  $\text{NaNO}_2$  용액을 만든 후 위의  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  용액과 혼합한 후 60°C 에서 4시간 동안 저어주면서 반응시킨 다음 침전물을 걸러 온수로 10~12회 세척하고 80°C 로 건조하여  $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$  를 얻었다. 이때 반응식은 다음과 같다.



위에서 얻은  $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$  를 350°C 에서 6시간 가열한 후 실온으로 냉각하여  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  를 제조한 후 650°C 에서 20시간 소결하여 적갈색의 분말인  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  를 제조하였다. 이  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  와 순수한 NiO 분말 (Johnson Matthey Co.) 을 10 mol % Ni- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  가 되도록 혼합한 후 에탄올 용액으로 40시간 ball-milling 한 후 150°C 에서 건조하였다. 그리고 800°C 에서 전처리를 한 다음 대기중 1,200°C 에서 120시간 동안 가열한 후 실온으로 냉각하였다. 10 mol % Ni-doped  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  분말은 blain test 를 통해 표면적이 9,873  $\text{cm}^2/\text{g}$  임을 알았다. 전기전도도 측정을 위한 펠렛제조는 이미 발표된 문헌<sup>7,8,10</sup> 과 동일하다.

(2)  $\text{SO}_2$  와  $\text{O}_2$  제조: 반응기체인  $\text{SO}_2$  와  $\text{O}_2$  의 제조 및 분석은 이미 발표된 논문<sup>7,8</sup> 과 동일하다.

**시료분석** 고체시료분석은 X-ray diffraction scanning 으로 이루어 졌으며 dope 된 Ni 의 양은 원자흡수 분광기로 분석하였다. 반응물 기체와  $\text{SO}_3$  생성물 기체는 기체크로마토그래피법에 의해 분석하였다.

**반응속도 및 전기전도도 측정** 전기전도도 및 산화반응속도 측정 방법은 이미 보고된 문헌<sup>7,8,10</sup> 과 동일하며 사용된 촉매량은 1g 으로 고정하였으며, 촉매는 사용하기전 d- $\text{HNO}_3$  로 8~10회 세척하고 다시 온수로서 10~12회 세척한 후 80°C 에서 건조시켜 분쇄하고 100~160 mesh 의 입자만을 사용하였다. 초기반응기체 압력은 화학양론적인 압력으로 210 torr 이었다.

## 3. 실험결과

Fig. 1 은 온도영역 320~440°C 에서 부분차수가  $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_2$  에 대해 각각 0.5차, 1차임을 가 정하고 시간에 따른 반응속도 값을 도시한 것이

다. 여기서 일어난 적선관계는 위의 반응체분압에 대한 전차수가 옳음을 나타내 주고 있다.

Table 1 은 시간의 함수로서  $500(P^{-0.5}-P_0^{-0.5})$  을 도시하여 얻어진 기울기 값으로부터 산출된 속도상수를 얻거한 것이다. Fig. 2 는 속도상수를 온도에 대해 Arrhenius plot 한 것으로서 그 기울기로부터 활성화 에너지 값이  $13.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  임을 얻었다.

Table 2 는  $\text{O}_2$  와  $\text{SO}_2$  분압을 바꾸어 가며 측정된 초기반응속도 값이며 이로부터  $\text{O}_2$  에 대해

Table 2. Reaction rate effect of  $P_{\text{SO}_2}$  and  $P_{\text{O}_2}$  for the  $\text{SO}_2$  oxidation on Ni-doped  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

$T(^{\circ}\text{C})$	$P_{\text{O}_2}$	$P_{\text{SO}_2}$	$V(\text{torr}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$
320	70	140	0.47
320	36	70	0.17
320	35	140	0.33
400	70	140	1.93
400	36	71	0.70
400	53	142	1.39

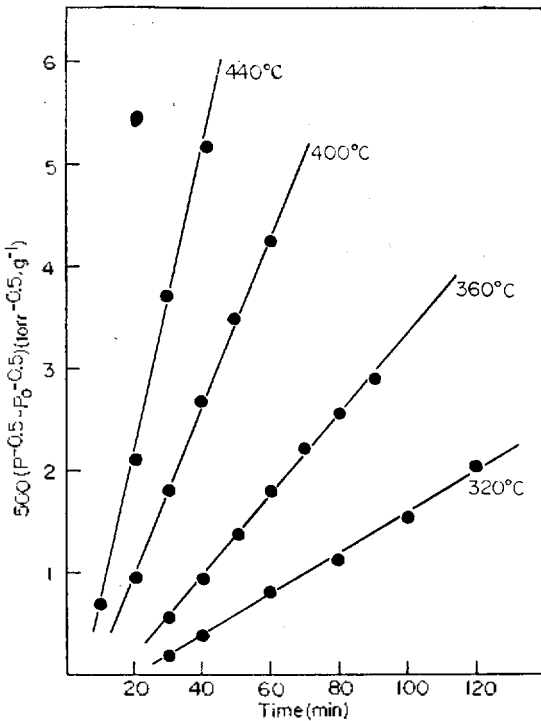


Fig. 1. Reaction rates of the oxidation of sulfur dioxide on Ni-doped  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  at temperatures from 320 to 440°C;  $P_{\text{SO}_2}=140 \text{ torr}$ ;  $P_{\text{O}_2}=70 \text{ torr}$ ; Catalyst=1.0 g;  $P$ , total pressure;  $P_0$ , total initial pressure

Table 1. Temperature dependence of rate constant for  $\text{SO}_2$  oxidation on Ni-doped  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

$T(^{\circ}\text{C})$	$10^3(1/T)$	$k(\text{torr}^{-0.5}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1})$
320	1.67	$8.01 \times 10^{-6}$
360	1.58	$1.62 \times 10^{-4}$
400	1.49	$3.34 \times 10^{-4}$
440	1.40	$6.11 \times 10^{-4}$

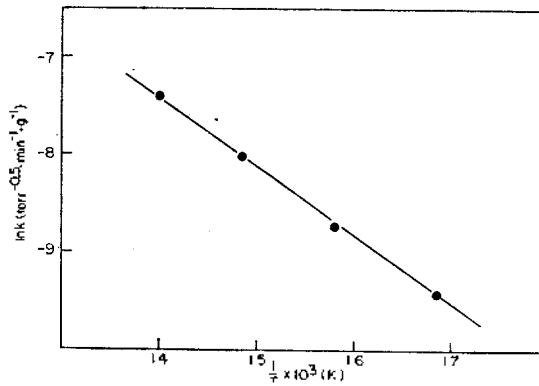


Fig. 2. Arrhenius plot on the reaction rate of the oxidation of sulfur dioxide on Ni-doped  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  catalyst.

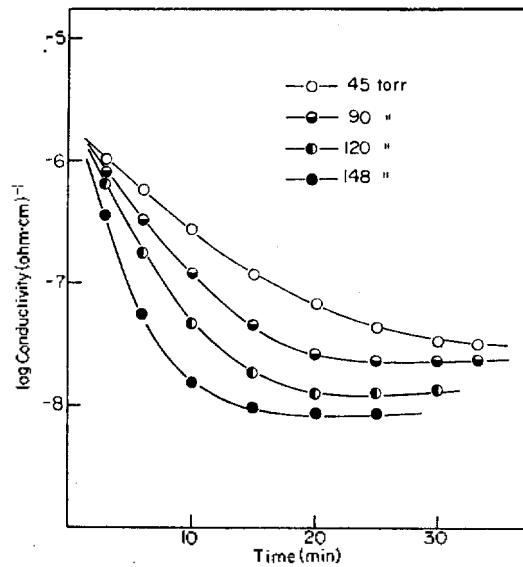


Fig. 3. Electrical conductivities of Ni-doped  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  under various partial pressures of oxygen as a function of time at 400°C.

0.5 차,  $\text{SO}_2$ 에 대해 1 차임을 알 수 있었다. Fig. 3은  $400^\circ\text{C}$ 에서 여러 산소압력하에 시간에 따른 전기전도도 값을 도시한 것이며, Fig. 4는  $400^\circ\text{C}$ 에서 여러  $\text{SO}_2$  압력하에 시간에 따른 전기전도도 값을 도시한 것이다.

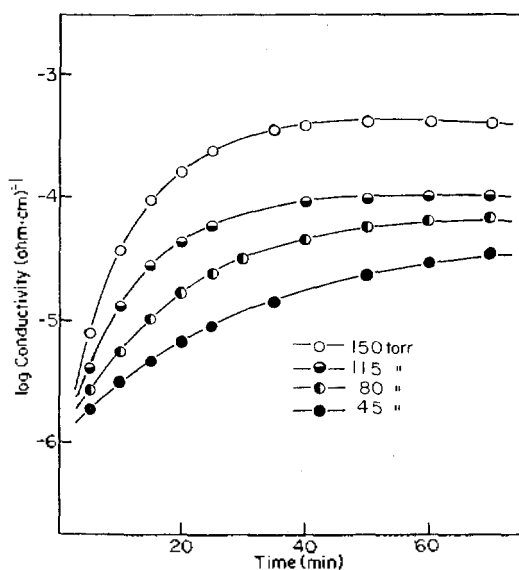
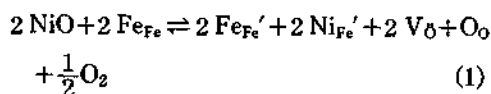


Fig. 4. Electrical conductivities of Ni-doped  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  under various partial pressures of sulfur dioxide as a function of time at  $400^\circ\text{C}$

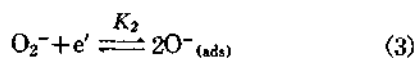
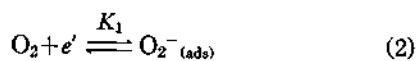
#### 4. 고 찰

반응기체분자의 흡착메카니즘, Fig. 1으로부터 10 mol % Ni-doped  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 는  $320^\circ\text{C}$  이상에서  $\text{SO}_2$  산화반응에 대해 촉매활성을 보이고 있으며 반응속도는 그래프법에 의해 산소에 대해 0.5차, 이산화황에 대해 1차임을 추측할 수 있었다. 또한  $320\sim 440^\circ\text{C}$  온도영역에서 온도가 증가함에 따라 반응기체 분자들의 화학흡착 속도가 빨라짐이 나타났다. Fig. 2에서 나타난 바처럼  $\ln k$ 를  $10^3/T$ 로서 도시하여 얻어진 기울기로서 활성화 에너지가  $13.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 임을 알았다. 활성화 에너지의 크기를 고려할 때 반응기체들은 화학흡착한다고 생각할 수 있다. Table 2의 반응속도 데이터로

부터 반응속도가 산소와 이산화황의 부분압에 의존함을 알 수 있고 각 기체에 대한 부분반응 차수를 알 수 있었다. 10 mol % Ni-doped  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 는 위의 온도 영역에서 외성영역을 보이며 NiO가  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 에 dope 됨으로서 일어날 수 있는 disorder reaction은 보고된 바 처럼<sup>10</sup> 다음과 같다.

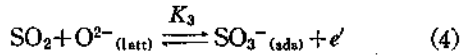


즉  $\text{Ni}^{2+}$ 가  $\text{Fe}^{3+}$ 의 자리에 치환됨으로서 조절원자가 원리 (principle of controlled valency)에 의해 산소공위가 형성된다고 생각할 수 있다. 또한  $\text{O}_2$ 의 부분차수가 0.5 차임은  $\text{O}_2$ 가 흡착되어 원자이온 상태로 해리될 수 있음을 나타내고 있다. 결국 Ni-doped  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 가능한 흡착자리로서  $\text{Ni}'_{\text{Fe}}$ ,  $\text{Fe}'_{\text{Fe}}$ ,  $2\text{V}_\text{O}$ ,  $\text{O}_\text{O}$ ,  $\text{Fe}_{\text{Fe}}$  들을 들 수 있다. 먼저  $\text{O}_2$ 의 흡착자리를 고려하면 가장 타당한 자리인 산소공위를 들 수 있다. 만일  $\text{O}_2$ 가 산소공위에 흡착한다면 다음과 같은 평형식을 생각할 수 있다.



평형식 (2)의 과정은 분자계도론적으로 생각할 때 산소공위에 포획되어 있는 자유전자가  $\text{O}_2$ 의  $\pi_g^*$ 를 점유하므로써 비편재화전자효과에 의해 이루어진다고 생각될 수 있다. 이때  $\text{O}_2^-$ 의 life-time이 측정온도  $320\sim 440^\circ\text{C}$ 에서 작을 것으로 예측되어 더 낮은 에너지 상태인 평형식 (3)의  $\text{O}^-$  형태로 존재하고 있을 것으로 생각된다<sup>11</sup>. 이러한 흡착과정은 Fig. 3에서의 결과와 일치된다. 즉  $\text{O}_2$ 의 압력이 증가할수록 전기전도도는 감소한다. 또한 앞에서 언급한 바처럼  $\text{O}_2$ 의 부분차수가 0.5 차라는 실험적 사실로부터  $\text{O}^-(\text{ads})$ 가 반응에 기여하고 있다고 볼 수 있다.  $\text{SO}_2$ 의 흡착자리가  $\text{O}_2$ 와는 다름을 Fig. 4로부터 알 수 있다.  $\text{SO}_2$ 의 압력을 증가시키에 따라 전기전도도가 증가한다는 결과로부터  $\text{SO}_2$ 의 흡착자리는 산소공위가 아님을 알 수 있다. 따라

서  $\text{SO}_2$ 의 흡착이 가능한 여러 자리중에 격자산소를 타당한 흡착자리로 생각할 수 있고 이때 다음과 같은 평형식을 생각할 수 있다.

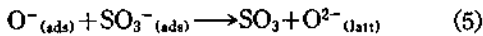
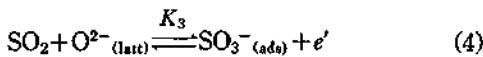
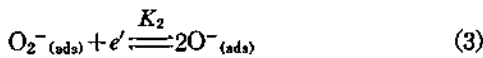


평형식 (4)에서  $\text{O}^{2-}_{(\text{latt})}$ 는 격자산소를 나타내며  $\text{SO}_3^{-}_{(\text{ads})}$ 는 격자산소에 흡착된  $\text{SO}_2$ 를 의미한다 평형식 (4)에서 나타난 바에 의하면  $\text{SO}_2$ 의 분압이 증가함에 따라 전기전도도는 증가할 것이며 이는 Fig. 4에서의 실험적 결과와 일치됨을 볼 수 있다. 결론적으로 Fig. 3, 4로부터  $\text{SO}_2$ 와  $\text{O}_2$ 의 흡착자리는 각각  $\text{O}^{2-}_{(\text{latt})}$ 와  $(V_{\text{O}} - 2e')$ 이라고 생각할 수 있다.

**$\text{SO}_2$ 의 산화반응 메카니즘.** Table 2의 반응속도 값들은  $\text{SO}_2$ 와  $\text{O}_2$ 의 분압 증가에 따라 정반응속도가 증가함을 보여주고 있으며 이 사실로부터 다음과 같은 단일단계반응(elementary reaction)이 포함되고 있음을 생각할 수 있다.



Fig. 3, 4로부터  $\text{SO}_2$ 와  $\text{O}_2$ 가 이온상태로 흡착되며 이온화된  $\text{SO}_2$ 와  $\text{O}_2$ 가 Ni-doped  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 에서 전기전도 전자의 농도를 좌우한다고 생각할 수 있다. 또한 식 (5)가 포함된다면 평형식 (3)과 (4)로부터 전기전도도 측정 결과인 Fig. 3, 4와 반응속도 데이터인 Table 2가 잘 일치함을 보일 수 있다. 반응속도 측정 결과에 의하면 반응속도식은  $v = k P_{\text{O}_2}^{1/2} P_{\text{SO}_2}$ 와 같다. 위의 사실들을 종합해 볼 때 다음과 같은 메카니즘을 제안할 수 있다.



평형식 (2)와 (3)에서  $\text{O}^{-}_{(\text{ads})}$ 의 농도를 구하면 다음과 같다.

$$K_1 = \frac{[\text{O}_2^{-}_{(\text{ads})}]}{[\text{O}_2] [e']}$$

여기서  $[\text{O}_2^{-}_{(\text{ads})}] = K_1 [\text{O}_2] [e']$ , 그리고

$$K_2 = \frac{[\text{O}^{-}_{(\text{ads})}]^2}{[\text{O}_2^{-}_{(\text{ads})}] [e']}$$

여기서

$$\begin{aligned} [\text{O}^{-}_{(\text{ads})}]^2 &= K_2 \cdot [e'] [\text{O}_2^{-}_{(\text{ads})}] \\ &= K_2 \cdot [e'] K_1 [\text{O}_2] [e'] \\ &= K_1 K_2 [e']^2 [\text{O}_2] \end{aligned}$$

$$[\text{O}^{-}_{(\text{ads})}] = (K_1 K_2)^{1/2} \cdot [e'] [\text{O}_2]^{1/2}$$

평형식 (4)에서  $\text{SO}_3^{-}_{(\text{ads})}$ 의 농도를 구하면 다음과 같다

$$K_3 = \frac{[\text{SO}_3^{-}_{(\text{ads})}] [e']}{[\text{SO}_2] [\text{O}^{2-}_{(\text{latt})}]}$$

여기서

$$\begin{aligned} [\text{SO}_3^{-}_{(\text{ads})}] &= K_3 [\text{SO}_2] [\text{O}^{2-}_{(\text{latt})}] / [e'] \\ (\text{여기서 } K_1, K_2, K_3 \text{는 평형상수이다.}) \end{aligned}$$

단일단계 반응식 (5)로부터  $\text{SO}_3$ 의 생성속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{d[\text{SO}_3]}{dt} = k [\text{O}^{-}_{(\text{ads})}] [\text{SO}_3^{-}_{(\text{ads})}]$$

이식에 위에서 구한  $[\text{SO}_3^{-}_{(\text{ads})}]$ 와  $[\text{O}^{-}_{(\text{ads})}]$ 의 값을 대입하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{SO}_3]}{dt} &= k (K_1 K_2)^{1/2} [e'] [\text{O}_2]^{1/2} \cdot K_3 [\text{SO}_2] \\ &\quad \times [\text{O}^{2-}_{(\text{latt})}] / [e'] \\ &= k (K_1 K_2)^{1/2} \cdot K_3 [\text{O}_2]^{1/2} \cdot [\text{SO}_2] [\text{O}^{2-}_{(\text{latt})}] \end{aligned}$$

여기서  $\text{O}^{2-}_{(\text{latt})}$ 의 농도를 일정하다고 가정할 때 반응속도식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{d[\text{SO}_3]}{dt} \approx k' [\text{SO}_2] [\text{O}_2]^{1/2} \quad (6)$$

반응속도식 (6)에서 나타난 부분반응차수는 Table 2의 실험 결과와 일치한다.

또한 Fig. 1과 Fig. 3, 4의 각 반응기체흡착 시간과 반응시간을 고려할 때 Fig. 4에서의  $\text{SO}_2$  흡착과정이 비교적 느리게 진행됨을 알 수 있으며 결론적으로 이 과정이  $\text{SO}_2$  산화반응을 결정

하는 단계라고 할 수 있다.

본 연구를 수행함에 있어 재정적(1982년도 문교부 연구비)으로 협조해 주신 문교부에 감사하는 바이다.

#### 인 용 문 헌

1. F. A. Kröger, "Chemistry of Imperfect Crystals", P. 692. North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1964.
2. B. M. Arghiroopoulos and S. J. Teichner, *J. Catal.*, **3**, 477(1964).
3. H. Krebs, "Fundamentals of Inorganic Crystal Chemistry," P. 162. McGraw-Hill, London, 1968.
4. P. Amigues and S. J. Teichner, *Discuss, Faraday Soc.*, **41**, 362 (1966).
5. J. H. Boer, "Reactivity of Solids," P. 381. Elsevier, Amsterdam, 1961.
6. H. Chon and C. D. Prater, *Discuss, Faraday Soc.*, **41**, 380(1966).
7. K. H. Kim, H. S. Han and J. S. Choi, *J. Phys. Chem.*, **83**, 1286 (1979).
8. J. S. Choi, K. H. Kim, and S. R. Choi, *Int. J. Chem. Kinet.*, **9**, 489(1977).
9. O. N. Salmon, *J. Phys. Chem.*, **65**, 550 (1961).
10. J. S. Choi, and K. H. Yoon, *J. Phys. Chem.*, **74**, 1095 (1970).
11. John L. Gland, Brett A. Sexton, Galen B. Fisher, *Surface Science* (in press).