

CdO- α -Fe₂O₃ 촉매상에서 일산화탄소의 산화반응에 대한 CdO의 첨가 효과

李成漢 · 金容錄 · 金奎弘 · 崔在時[†]
연세대학교 이과대학 화학과
(1984. 11. 19 접수)

Doping Effect of CdO on the Oxidation of Carbon Monoxide over CdO- α -Fe₂O₃ System

Sung Han Lee, Yong Rok Kim, Keu Hong Kim and Jae Shi Choi[†]

Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120, Korea

(Received November 19, 1984)

요 약. 4 mol% Cd-doped α -Fe₂O₃, 8 mol% Cd-doped α -Fe₂O₃ 및 12 mol% Cd-doped α -Fe₂O₃ 상에서 CO 산화반응이 각기 연구되었다. Cd의 doping level에 관계없이 반응차수는 1.5차이며 CO에 대하여 1차, O₂에 대하여 0.5차이다. 350~460°C의 반응온도 범위에서 CO 산화반응의 활성화 에너지는 10.10~11.30kcal·mol⁻¹이며 Cd-doped α -Fe₂O₃의 전기전도도 테이타와 반응속도 테이타로부터 CO 산화반응 메커니즘이 규명되었다. 특히 Cd doping 효과로부터 α -Fe₂O₃의 촉매활성이 격자산소의 공위에 포획되어 있는 전자의 여기(excitation)에 기인된다는 사실이 밝혀졌으며 반응분자들의 흡착자리를 알게되었다.

ABSTRACT. The oxidation reaction of CO on the catalysts of 4 mol%, 8 mol%, and 12 mol% Cd-doped α -Fe₂O₃ is individually investigated. Regardless of Cd doping level, over-all reaction order for the oxidation of CO is 1.5; the first order with respect to CO and the one-half order with respect to O₂. Over the temperature range of 350~460°C, the activation energy for CO oxidation is 10.10~11.30kcal/mol. From the agreement between the kinetic data and conductivity measurements, the reaction mechanism is suggested. Especially from the effect of Cd doping, the fact that catalytic activity of α -Fe₂O₃ is due to the excitation of electrons which are trapped on oxygen vacancy is found, and the adsorption sites for reactant molecules are found.

1. 서 론

금속 산화물 반도체를 촉매로 한 일산화탄소의 산화반응은 반도체의 결함구조 및 촉매활성 요인을 규명하기 위하여 많은 연구가 되어져 왔다. 대부분 금속 산화물의 촉매활성은 결정 내에 과잉의 산소 또는 과량의 금속을 함유하는 결함구조에 기인된 것으로 알려져 왔다.

Wagner와 Hauffe¹는 과잉의 산소에 의한 양이온 구멍(positive hole)이 반응물인 기체를 활성화시킨다고 보고하였으며, Schwab 등²은 촉매활성이 양이온 구멍이나 음이온 공위(anion vacancy)를 생성시킬 수 있는 불순물 첨가에 따라 달라진다는 것을 CO 산화반응 연구를 통해서 입증하였다. 또한 *n*형 반도체인 산화아연(ZnO)에서의 비화학양론적 조성은 틸새에 있

는 과량의 아연에 기인된다고 보고되어 있으며³⁻⁵ Choi 등^{6,7}은 산화아연과 산화철 촉매 반응에서 CO의 산화는 산소공위(oxygen vacancy, V_{O-2e})에 흡착된 O_2 와 CO가 반응하여 이루어진다고 보고하였다. 이러한 반응 메커니즘은 Ambigues와 Teichner⁸, Chan 등⁹의 연구결과들과 일치된다.

또한 Mörgen 등¹⁰은 산화아연에 일산화탄소가 화학흡착되었을 때 산화아연 표면의 전기전도도 변화에 관하여 보고하였으며, Ambigues⁸는 촉매 활성도와 전기전도도 사이의 관련성을 순수한 촉매와 불순물을 첨가한 촉매를 이용하여 CO의 산화반응 속도와 전기전도도를 측정함으로써 입증하였다. 반도체 형을 갖는 금속 산화물상에 O_2 가 흡착하면 금속 산화물의 전기전도도가 변화하며, 또한 금속 산화물로부터 흡착된 산소(adsorbed oxygen)로 전자가 이동한다는 실험결과¹¹는 이미 보고된 바 있으며, Hayward 등¹²은 금속 산화물상에서의 흡착현상을 고체의 전기적 특성과 결부시켜 설명하였다.

본 연구에서는 이미 연구 보고된 결과¹³를 참고로 하여 4, 8 및 12 mol%로 각각 doping된 Cd-doped α - Fe_2O_3 를 촉매로 하여 350~460°C에서 CO의 산화반응 속도와 Cd-doped α - Fe_2O_3 의 전기전도도를 측정하여 CO 산화반응 메커니즘과 반도체 촉매의 결합 구조 및 doping 효과 등을 연구하였다.

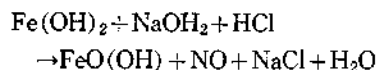
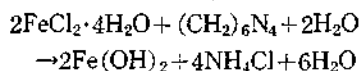
2. 실험

1. 시료 제조 및 분석

(1) 순수한 α - Fe_2O_3 다결정^{13,14}

$FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 20g을 300ml 증류수에 용해시킨 다음 걸러내었다. 또한 $(CH_2)_6N_4$ 28g을 증류수 160ml에 용해시킨 다음 걸러내었으며, 위에서 얻은 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 를 $(CH_2)_6N_4$ 용액에 가하여 $Fe(OH)_2$ 의 침전을 얻었다. $NaNO_2$ 79g을 증류수에 용해시켜 얻은 용액과 위에서 얻은 $Fe(OH)_2$ 를 혼합한 후, 60°C에서 3시간 정도 저어주며 반응을 완결시킨 뒤 침전물을 걸러 따뜻한 증류수로 6~7회 세척하고 drying oven을 사용하여 80°C에서 건조시켰다. 여기서 얻어진 생성물은

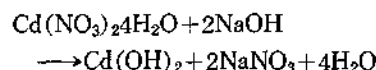
γ - $FeO(OH)$ 이며 반응식은 다음과 같다.



γ - $FeO(OH)$ 를 350°C에서 6시간 동안 가열한 후 실온에서 냉각하여 γ - Fe_2O_3 를 제조하였다. 이를 660°C에서 15시간 열처리를 하여 상온에서 냉각시킴으로써 적갈색의 분말인 α - Fe_2O_3 를 얻었으며 X-선 회절법으로 α -phase를 확인하였다.

(2) 순수한 CdO 다결정¹⁵

$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 25.3g을 증류수 20ml에 용해시키고 NaOH 6.56g을 증류수에 용해하여 0.082M 용액을 만든 다음 이 용액을 125°C에서 $Cd(NO_3)_2$ 용액에 가하여 약 30분 동안 반응시킨 후 $Cd(OH)_2$ 의 침전을 얻었다. 이때 얻어진 침전을 따뜻한 증류수로 6~7회 세척한 다음 150°C에서 건조시켰다. 반응식은 다음과 같다.



앞의 방법으로 얻은 $Cd(OH)_2$ 를 300°C에서 5시간 열처리하여 갈색의 CdO를 상온에서 얻었다. CdO는 X-선 회절법을 이용하여 확인하였다.

(3) Cd-doped α - Fe_2O_3 분말¹⁶⁻²⁰

갈색의 CdO와 α - Fe_2O_3 를 잘 분쇄한 후 4mol%, 8mol% 및 12mol% CdO· α - Fe_2O_3 가 되도록 평량한 다음, 아래와 같이 제조하였다.

여러 몰비로 얻어진 CdO· α - Fe_2O_3 를 균일하게 분산시키기 위해 순수한 에탄올 용액에서 48시간 동안 ball-milling 한 다음 150°C에서 건조하였다. 비교적 volatile한 CdO와 α - Fe_2O_3 혼합물을 600°C에서 10시간 동안 열처리한 후 1100°C 대기중에서 30시간 동안 소결 하였다. 이때 얻어진 분말을 10% 암모니아 용액으로 세척하여 uncombined CdO를 제거하였으며 120°C에서 건조 하였다.

Cd-doped α - Fe_2O_3 solid solution은 X-선 회절법을 이용하여, 첨가된 Cd^{2+} 의 양은 원자흡수 분광법을 이용하여 확인하였다. 이때 doping된

Cd의 양에 따라 다음과 같이 시료를 구분하였다.

시료 1: 4 mol% Cd-doped α -Fe₂O₃

시료 2: 8 mol% Cd-doped α -Fe₂O₃

시료 3: 12 mol% Cd-doped α -Fe₂O₃

(4) Cd-doped α -Fe₂O₃ pellet

위에서 제조한 분말을 에탄올 용액 (extra pure reagent)에서 5시간 ball-milling 한 다음 120°C에서 건조시킨 후 mortar에서 잘 분쇄하였다. 분쇄된 분말을 2tons/cm²의 압력을 가하여 pellet으로 만들고 800°C 대기중에서 소결하였다. 이 pellet를 연마지로 연마하여 표면의 흠을 제거한 후 묽은 질산용액 및 20% (NH₄)₂S₂O₈ 용액에 차례로 식각하여 표면 처리한 다음 전기전도도 측정기에 맞는 크기 (1.0×0.5×0.2cm)로 절단하였다. 직육면체의 pellet은 앞면과 같은 과정에 의해 다시 한번 표면처리되었다.

(4) 반응기체

일산화탄소는 Weinhouse report²¹에 의해 CaCO₃와 Zn 분말을 1:2의 몰비로서 700°C에서 반응시켜 제조하였으며, 산소기체는 KClO₃와 소량의 MnO₂로서 250°C에서 반응시켜 제조하였다. 이때 제조된 기체의 순도는 99.9% 이상으로 분석되었다.

2. 실험 장치 및 측정

(1) 산화반응 장치 및 반응속도 측정

반응속도 측정장치는 보고된 문헌^{22,23}과 같고 반응온도를 정확히 고정하기 위하여 열전대, 변압기 및 온도조절기를 사용하였다. 반응용기 (reactor)와 preheater는 local heating 문제를 제거하기 위해 니크롬 선 ($\phi=0.5$ mm)으로 촘촘히 감은 후 절연체로 둘러 쌓았다. 반응속도의 측정과정은 다음과 같다.

촉매를 반응용기에 분산한 다음 300°C 및 1×10^{-3} torr에서 1시간 동안 진공처리한 후, 진공상태에서 실온으로 냉각하고 preheater에 화학양론적인 몰비의 반응 기체 혼합물을 도입하여 preheater와 반응용기의 온도를 동시에 반응온도까지 올린 후 반응용기 내로 반응 기체 혼합물을 도입하여 시간에 따르는 압력의 변화를 관

찰하여 반응속도를 측정하였다. 이와같은 방법으로 각 반응온도에서 여러 화학양론적 몰비의 반응 기체 혼합물들에 대해 실험하였다. 시료 1, 2, 3에 대해서도 위와 같은 과정을 반복하여 각기 산화반응에 대한 실험을 하였다.

반응용기의 blank test로 부터 반응용기의 기벽과 반응 기체 사이의 반응이 없음을 관찰하였다. 반응용기의 용량은 140 ml 이고 사용된 촉매는 grain size가 100-160mesh인 것만을 취하였으며 또한 촉매 사용량은 언제나 1.0g으로 고정하였다. CO 및 O₂의 초기 압력은 90 torr이며, 촉매는 사용 전에 d-HNO₃로 5~7회 세척한 다음 다시 온수 (deionized water)로 7~10회 세척한 후 반응기에 도입하였다.

(2) 전기전도도의 측정

온도조절기와 열전대를 사용하여 전기로의 온도를 고정시키고 시료를 4개의 백금전극과 접촉되어 있는 시료 고정용기에 넣어 이 시료의 고정용기를 석영관에 삽입시켰다. 이때 시료에 4개의 백금전극을 동일한 간격 ($S_1=S_2=S_3=2.0$ mm)으로 접촉시켰으며 ohmic contact의 영향을 줄이기 위해 고정용기에는 2개의 백금스프링이 장치되었다. 시료에 걸리는 전위차는 시료의 안쪽에 있는 두 개의 백금선에 Lead & Northrup type K-4 potentiometer를 연결하여 측정하였고 전류는 시료의 바깥쪽에 있는 두개의 백금선에 Keithley 610B electrometer를 연결하여 측정하였으며 자세한 측정장치는 보고된 문헌¹³에서와 동일하다. 촉매가 CO 산화반응에 미치는 효과를 알기 위해 1×10^{-3} torr의 대기압 하에서 얻어진 전기전도도를 기준상태로 하고 CO와 O₂를 각기 도입하여 촉매의 전기전도도 변화를 측정하였으며, 또한 시료 1, 2, 3에 대해 각기, 연속적으로 O₂와 CO를 도입하여 시료들의 전기전도도 변화를 측정하였다.

3. 결 과

Fig. 1은 분말상태의 시료 2를 촉매로 하여 350~460°C 온도영역에서 CO의 산화반응 속도를 전 반응차수가 1.5임을 가정하고 ($P_{CO}+P_{O_2}$)의 변화를 시간의 함수로 도식한 것이다. Fig. 1

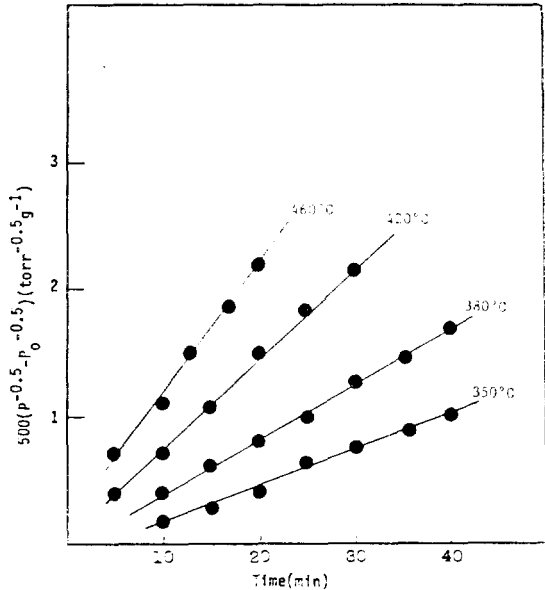


Fig. 1. Integrated rate expression of CO oxidation at 350~460°C; $P_{CO}=60$ torr, $P_{O_2}=30$ torr, catalyst=1.0g, P =total pressure, P_0 = total initial pressure.

Table 1. Effect of temperature on the specific rates of CO oxidation on Cd-doped α -Fe₂O₃

Catalyst	T(°C)	$k(\text{torr}^{-0.5}, \text{min}^{-1}, \text{g}^{-1})$
4mol% Cd-doped α -Fe ₂ O ₃	350	1.55×10^{-4}
	380	2.29×10^{-4}
	420	3.31×10^{-4}
	460	5.01×10^{-4}
8mol% Cd-doped α -Fe ₂ O ₃	350	2.34×10^{-4}
	380	3.63×10^{-4}
	420	5.75×10^{-4}
	460	8.71×10^{-4}
12mol% Cd-doped α -Fe ₂ O ₃	350	2.69×10^{-4}
	380	4.17×10^{-4}
	420	6.92×10^{-4}
	460	1.07×10^{-3}

에서 보는 바와 같이 반응속도 구간에서 ($P_{CO} + P_{O_2}$) vs. time의 직선 관계로부터 CO산화반응의 전 반응차수가 1.5임을 알 수 있었다.

시료 1과 3도 시료 2와 같은 방법으로 plot하여 속도 상수들을 구한바 그 결과는 Table 1과 같다. Table 1에서 보는바와 같이 속도상수

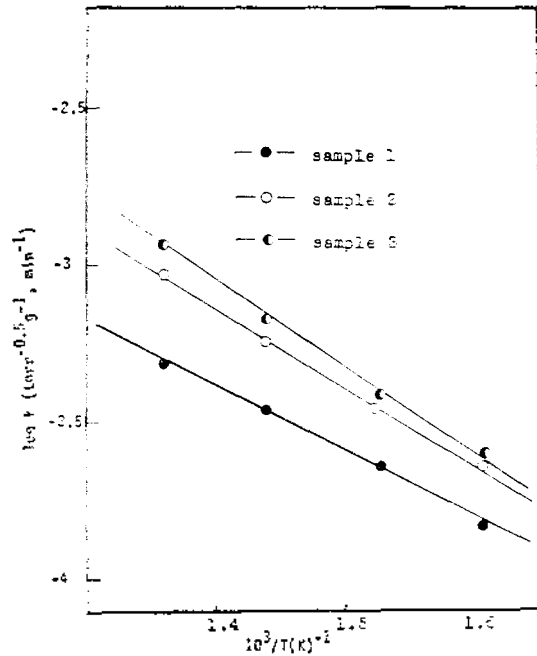


Fig. 2. Arrhenius plot for the oxidation of carbon monoxide on sample 1, 2, and 3.

는 모든 시료에 대하여 온도가 증가함에 따라 증가하였으며 일정한 온도에 대해 시료 1, 2, 3의 순서로 속도상수 값이 증가하였다. 각 실험은 CO의 conversion 30% 이하에서 반응을 진행시켰다.

Fig. 2는 Table 1의 속도상수 값들을 Arrhenius plot한 것이며 이 기울기로부터 얻은 활성화에너지는 $10.10 \sim 11.30 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 이다. Table 2는 각 시료들을 촉매로 하여 CO와 O₂를 여러 부분압으로 반응용기에 도입하여 측정된 산화반응 속도 값들을 나타낸 것이며, 이 값들로부터 각 촉매상에서 CO 산화반응에 대한 부분차수가 CO, O₂에 대해 1차, 0.5차임을 알 수 있다.

Fig. 3은 전체 압력이 90 torr와 45 torr가 되도록 O₂와 CO를 도입하여 반응시켰을 때 얻어진 반응속도 값들을 doping된 Cd의 mol%에 대한 함수로서 도시한 것이며, 이때 doping된 Cd의 mol%가 증가할수록 반응속도 값이 증가함을 보인다.

Fig. 4는 시료 2에 CO를 여러 압력으로 도입

하여 전기전도도를 측정한 것이며 이때 일정한 압력 하에서 전기전도도는 시간에 따라 증가하는 경향을 나타낸다. 또한 도입된 압력이 증가함에 따라 전기전도도는 증가하였다.

Fig. 5는 시료 2에 O₂를 여러 압력으로 도입하여 전기전도도를 측정한 것이다. 일정한 압력 하에서 시간에 따라 촉매의 전기전도도는 감소하는 경향을 보이며 또한 도입된 압력이 증가함에 따라 전기전도도는 더욱 감소하였다.

Fig. 6은 화학양론적 압력인 O₂와 CO를 연속적인 단계로 도입시켜 도입과정 중 변화하는 촉매들의 전기전도도를 측정하여 이 값을 시간의 함수로 도시한 것으로서 O₂존재 하에서 촉매의 전기전도도는 시료 1, 2, 3의 순서로 감소폭이 커지며 CO 존재하에서는 시료 3, 2, 1의 순서로 증가폭이 커짐을 알 수 있다. 속도상수의 결정에 대한 실험 오차는 $\leq 8\%$ 이었고, 활성화에너지에 대한 실험오차는 $\pm 1\text{kcal/mol}$ 이었다.

4. 고 찰

1. Cd-doped α -Fe₂O₃상에서 반응분자의 흡착 n형 반도체 촉매의 경우, 촉매(adsorbent)와

반응 기체(adsorbate) 사이의 전하이동은 반도체의 절도대로 부터 반응 기체분자(M)의 vacant

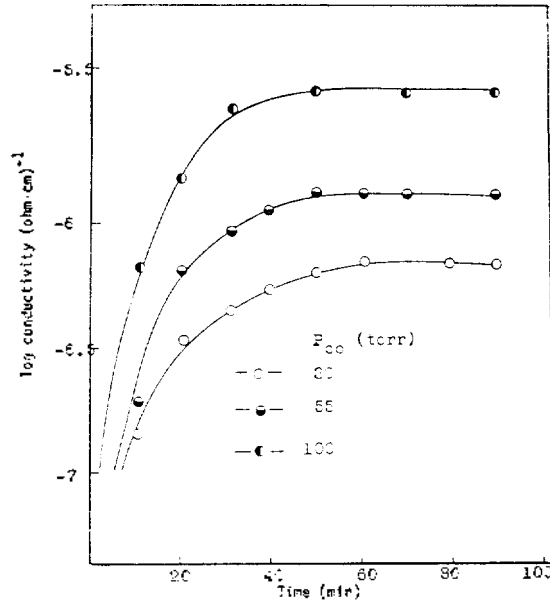


Fig. 4. Conductivity changes of sample 2 with CO as a function of time at 400°C.

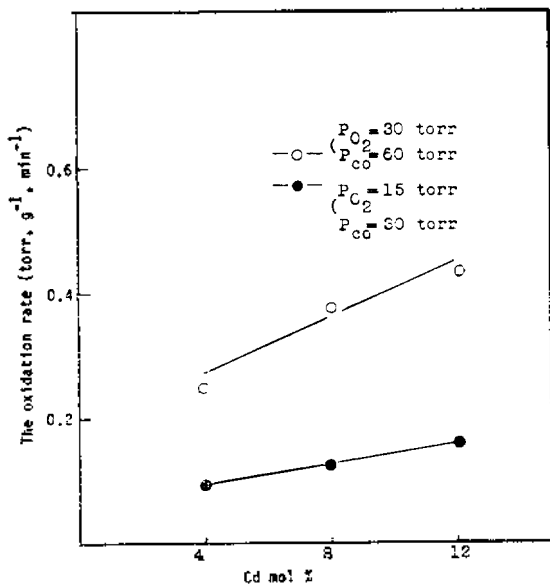


Fig. 3. The rate of oxidation of carbon monoxide vs. doped Cd mol% at 350°C, catalyst 1.0g.

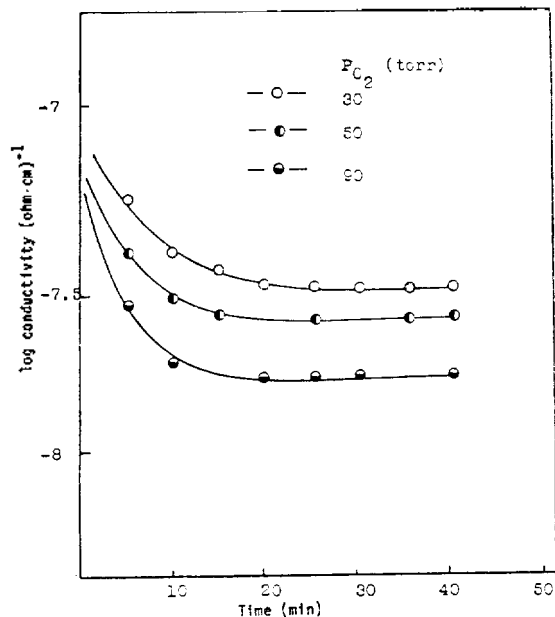


Fig. 5. Conductivity changes of sample 2 with O₂ as a function of time at 400°C.

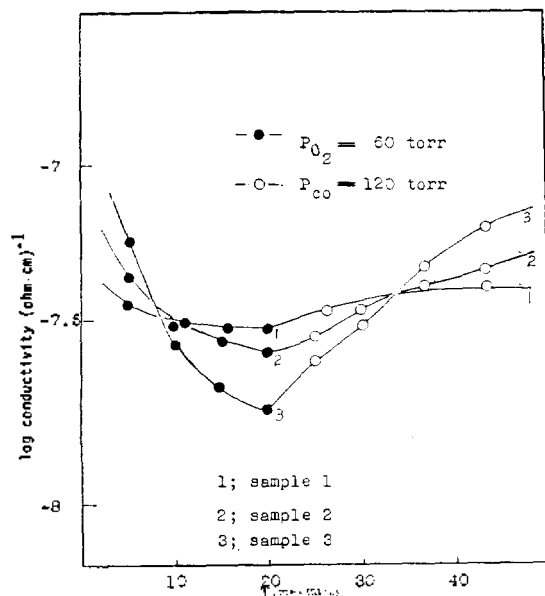
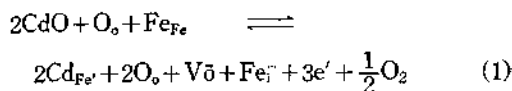


Fig. 6. Conductivity changes of sample 1, 2, and 3 under O_2 and after introduction of CO as a function of time at $400^\circ C$.

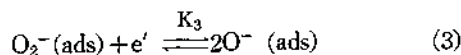
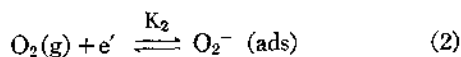
혹은 unfilled level 까지 그 이동이 가능하다. 이때 유리되는 에너지는 $E-\phi$ 가 된다. (E 는 기체분자의 전자친화력이며 ϕ 는 반도체의 일함수이다). 이 경우 반도체 촉매의 표면근처에 있는 주계자리(donor center)가 효과적인 전자 공급원이 될 수 있을 것이다. 분자(M)가 M^- 로 진행되는 화학흡착은 반도체의 전기전도 운반체를 감소시키는 고갈흡착(depletive chemisorption)이라고 볼 수 있다. 이러한 고갈흡착을 통해서 전자의 이동이 흡착분자로 무한히 일어날 수 없으며 반도체 촉매 표면에 분자(M)가 화학흡착될 때 경계막에서 공간전하층이 생성되며 이때 에너지장벽(potential barrier)은 변하게 된다. 그러므로 반도체내에 존재하는 전자의 potential energy (ie, Fermi energy)가 흡착분자에 있는 전자의 potential energy와 같아질 때 평행에 도달할 것이다. 본 연구의 결과에 의하면 산소기체는 고갈화학흡착됨을 보이고 있다. Fig. 1로부터 반응온도 범위 ($350\sim 460^\circ C$)에서 CO 산화반응에 대해서 Cd -doped $\alpha-Fe_2O_3$ 는 촉매활성을 보이고 있으며 Fig. 2로부터 얻은 활성화 에너지

($10.10\sim 11.30 kcal \cdot mol^{-1}$) 값의 크기는 반응기체의 흡착이 화학흡착임을 나타내고 있다. Fig. 5의 결과에 의하면 산소기체를 도입하였을 때 시간에 따르는 전기전도도는 점차로 감소하여 결국에는 포화되는 현상을 보인다. 이러한 결과는 산소기체의 흡착이 반도체의 전기운반체 농도를 점차로 감소시킨다는 것을 나타낸다.

산소기체가 흡착될 수 있는 흡착자리로는 전자주게 자리(electron donor center)인 산소공위(V_o), 틸세형철(Fe_i), 격차형철이온(Fe_{Fe}) 등을 들 수 있으나 가장 합리적인 흡착자리로 산소공위를 생각할 수 있다^{7,22}. 카드뮴을 doping 함으로써 생성되는 산소공위(V_o-2e')는 조절원자원리(the principle of controlled valency)에 의해 다음과 같은 평형식으로 나타낼 수 있다.



여기서 V_o 은 effectively positively doubly charged oxygen vacancy이며 e' 는 effectively negatively singly charged electron이다. 평형식(1)에 의해 생성된 e' 는 활성화 에너지를 얻기 전에는 산소공위에 포획되어 있을 것이다. 이와 같이 생성된 산소공위(V_o-2e')에 산소분자가 화학흡착된다면 산소압력이 증가함에 따라 전기전도 전자가 더욱 감소함으로써 전기전도도는 감소할 것이다. 이는 Fig. 5의 결과와 일치하며 산소압력이 증가할 수록 전기전도도가 더욱 감소하는 결과에 의해 이 과정은 가역적(reversible)으로 일어날 수 있음을 보여주고 있다. 또한 Table 2로부터 반응속도에 대한 산소분자의 부분차수가 0.5차인 점으로 미루어보아 산소분자는 원자이온 상태로 해리되어 흡착됨을 알 수 있다. 이와같은 산소기체의 흡착과정을 다음과 같은 평형식으로 나타낼 수 있다.



$O_2^-(ads)$ 의 lifetime은 측정온도, $350\sim 460^\circ C$ 에서 작을 것으로 예측되며 더 낮은 에너지 상태인 평행식(3)에 의해 생성되는 $O^-(ads)$ 의 형

Table 2. Effect of P_{CO} and P_{O₂} on the rate of CO oxidation on catalysts at 350°C

Catalyst	P _{CO} (torr)	P _{O₂} (torr)	v(torr, g ⁻¹ , min ⁻¹)
4 mol%	60	30	0.25
Cd-doped	60	15	0.19
α -Fe ₂ O ₃	31	16	0.10
8 mol%	60	30	0.38
Cd-doped	60	15	0.26
α -Fe ₂ O ₃	30	15	0.12
12 mol%	60	30	0.44
Cd-doped	60	15	0.30
α -Fe ₂ O ₃	30	15	0.16

태로 존재하고 있을 것이다². 왜냐하면 CO의 산화속도가 O₂에 대하여 1/2차이므로 1개의 O₂ 분자는 2개의 O⁻ species를 생성하므로서 2O⁻(ads)로 흡착하며 2개의 전자를 산소공위로 부터 회수 (withdrawing)할 것이다. 즉 평형식(2) 및 (3)을 만족하는 실험결과는 Fig. 6과 일치하며, P_{O₂}=60 torr에 의하여 감소된 전기전도도는 P_{CO}=120 torr에 의하여 증가된 전기전도도와 같다. 다시 말하면 산화속도는 CO에 대하여 1차이며 CO 한분자의 흡착은 1개의 전자를 donor하기 때문이다. 또한 Cd의 doping level이 증가할수록 산소공위의 농도는 더욱 증대될 것이며 산소기체가 화학흡착될 때 전기전도도의 감소율은 더욱 커질 것이다. 이런 사실도 Fig. 6의 결과와 잘 일치되고 있다. 그러므로 산소분자는 O⁻(ads)의 형태로 산소공위 (V δ -2e')에 화학흡착된다고 할 수 있다.

그러한 반면 일산화탄소는 산소공위 (V δ -2e')에 흡착될 수 없다. 만일 산소공위에 흡착되면 촉매의 전기전도도는 감소해야 하는데 이는 Fig.

4 및 5의 결과에 모순된다. 따라서 CO의 흡착자리로서 산소공위외에 다른 자리를 고려해야 한다. 이에 가능한 흡착자리로는 Fe_i와 O²⁻(latt)를 들 수 있다⁷. CO가 위의 두 자리에 화학흡착될 경우 다음과 같은 평형식으로 각기 나타낼 수 있다.

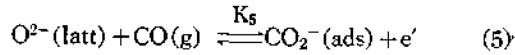
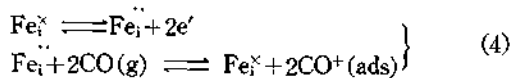
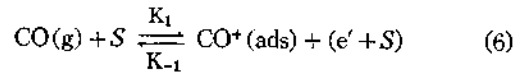


Fig. 4와 6의 결과에 의하면 촉매에 CO를 도입하였을 때 전기전도도가 증가하며 또한 CO의 압력이 증가할수록 전기전도도의 증가폭이 커짐을 알 수 있다. 이로부터 CO의 흡착은 가역적인 것으로 간주할 수 있다. 이러한 Fig. 4와 산소 도입시 측정된 전기전도도를 비교할 때 전기전도도의 변화폭이 CO의 경우가 훨씬 더 크다. 따라서 평형식(4)의 흡착과정은 타당하지 못하다. 그 이유는 8 mol%를 doping 한 시료에서 산소공위의 농도에 비해 Fe_i의 농도는 대단히 작을 것으로 기대할 수 있기 때문이다. 그러므로 CO는 평형식(5)와 같은 흡착과정에 의해 격자 산소에 흡착된다는 사실이 옳다. 또한 Table 2로부터 얻어진 산화반응에 대한 CO의 부분차수가 1차임으로 보아 CO는 분자상태로 흡착된다고 볼 수 있으며 이 역시 평형식(5)의 결과와 일치된다. 이러한 평형식(5)가 CO의 흡착과정일 때 전기전도도는 CO와 O²⁻(latt)의 농도에 의존하게 된다. 만일 촉매표면에 흡착되는 산소의 표면분율을 θ 라고 하면 CO가 흡착될 수 있는 표면분율은 (1- θ)이다. 결국 CO가 흡착될 수 있는 자유자리(bare site)의 농도는 (1- θ)에 비례하며 일정한 온도에서 CO의 흡착자리를 S라하면 다음과 같은 식으로서 흡착과정을 나타낼 수 있다.



식(6)에 의해서 CO⁺(ads)로 흡착되는 CO의 흡착속도를 V_a라 하면 S의 농도는(1- θ)에 비례하므로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

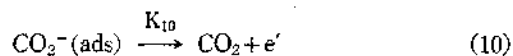
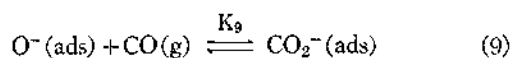
$$V_a = K_1 P_{\text{CO}} (1 - \theta) \quad (7)$$

또한 탈착속도를 V_d이라 하고 흡착된 산소와 반응을 하여 탈착한다면 다음 식으로 쓸 수 있다.

$$V_d = K_{-1} \theta \quad (8)$$

식(7)에 의하면 CO의 흡착속도는 CO의 압력에 비례하며 이는 CO의 압력이 증가할수록 전기 전도도 증가가 빠름을 보여주는 Fig. 4와

결과와 일치한다. 또한 Cd의 doping level이 증가하면 O^{2-} (latt)의 농도, 즉 CO의 흡착자리는 감소하게 될 것이며 결국 식(7)에서 $(1-\theta)$ 항의 값이 감소할 것이므로 흡착속도는 느리게 된다. 그러나 Fig. 6의 결과에 의하면 산소를 도입한 후 변화하는 촉매의 전기전도도를 시간의 변화에 따라 측정하고 일정 시간 후에 다시 연속적으로 CO를 도입하여 시간의 변화에 따라 측정된 전기전도도의 변화폭이 O_2 존재하에서는 시료 3, 2, 1의 순서로 작아짐을 보이고 있으며 CO 도입 후에는 시료 3, 2, 1의 순서로 전기전도도의 증가가 빠르게 진행됨을 나타내고 있다. 이 결과는 식(7)에 의한 흡착속도와 식(8)에 의한 탈착속도가 모두 시료 1, 2, 3의 순서로 증가됨을 나타낸다. 이러한 실험적인 결과는 CO 흡착단계를 평형식(5) 만으로는 설명하기 어려움을 나타내고 있다. 따라서 다음과 같은 CO 흡착단계를 더 고려해야 한다.



즉, 기 흡착된 $O^-(ads)$ 에 기체상태의 CO가 화학흡착하여 $CO_2^-(ads)$ 를 형성하며 $CO_2^-(ads)$ 가 $CO(g)$ 로 탈착될 때 전자를 촉매의 Fermi surface에 제공함으로써 전기전도도가 증대된다고 볼 수 있다. 이 과정은 Fig. 6의 결과를 만족하고 있다.

결론적으로 CO의 흡착자리는 평형식(5)에서의 격자산소($O^{2-}(latt)$)와 평형식(9)에서의 기 흡착된 산소원자($O^-(ads)$)이다.

2. 일산화탄소의 산화반응 메카니즘

Fig. 1과 Table 2에 의해 얻어진 속도식은 반응차수가 1.5차로서 CO, O_2 에 대해서 각기 1차 0.5차인 아래와 같은 식으로 쓸 수 있다.

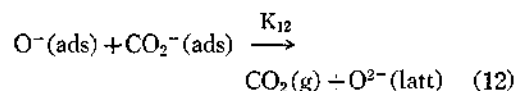
$$-dp/dt = K P_{CO} P_{O_2}^{0.5} \quad (11)$$

그리고 Table 2의 반응속도 값들은 CO와 O_2 의 분압 증가에 따라 정반응속도가 증가됨을 보여주고 있다.

이와같은 반응속도의 데이타와 전기전도도를

일치시킴으로써 다음과 같은 반응 메카니즘을 제안할 수 있다.

먼저, 평형식(2), (3), (5)에 의해 반응기체들이 화학흡착됨으로써 CO_2 가 생성된다고 가정할 때 산화반응에 대한 속도론적 데이타는 다음과 같은 기본 반응(elementary reaction)이 CO 산화반응에 포함되어 있음을 나타내고 있다.



평형식(2)와 (3)에 의해서 $O^-(ads)$ 의 농도를 구하면 식(13)과 같다.

$$[O^-(ads)] = (K_2 \cdot K_3)^{\frac{1}{2}} \cdot [e^-] \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

한편, 평형식(5)로부터 $CO_2^-(ads)$ 의 농도를 구하면

$$[CO_2^-(ads)] = K_5 \cdot \frac{[O^{2-}(latt)]}{[e^-]} \cdot P_{CO}$$

여기서 $[O^{2-}(latt)]$ 를 일정하다고 가정하면

$$[CO_2^-(ads)] \approx K_5 \cdot \frac{P_{CO}}{[e^-]} \quad (14)$$

반응식(12)에 의한 메카니즘을 고려하면 아래와 같이 반응속도 식을 전개할 수 있다.

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = K_{12} \cdot [O^-(ads)] \cdot [CO_2^-(ads)] \quad (15)$$

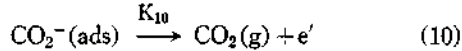
여기서 식(13)의 $[O^-(ads)]$ 와 식(14)의 $[CO_2^-(ads)]$ 의 관계식을 도입하면 식(15)는 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned} \frac{d[CO_2]}{dt} &\approx K_{12} \left\{ (K_2 K_3)^{\frac{1}{2}} \cdot [e^-] \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}} \right\} \cdot \left\{ \frac{K_5}{[e^-]} P_{CO} \right\} \\ &= K_{12} \cdot (K_2 \cdot K_3)^{\frac{1}{2}} \cdot K_5 \cdot P_{CO} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}} \\ &= K \cdot P_{CO} \cdot P_{O_2}^{0.5} \end{aligned} \quad (16)$$

그러므로 식(16)과 같은 최종식을 얻을 수 있으며 이식은 실험 데이타로부터 얻은 속도식(11)과 일치한다.

다음으로 평형식(2), (3), (9)와 산화반응에 대한 속도론적 데이타에 의하면 아래와 같은 기

본 반응 역시 CO 산화반응에 기여한다고 볼 수 있다.



즉 반응식 (9) 및 (10)에 의한 반응 메카니즘도 아래와 같이 반응 속도 데이터와 전기전도도의 측정 데이터 사이의 일치성을 얻을 수 있다.

반응식 (10)에 의한 CO₂의 생성 속도식은 다음과 같다.

$$\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = K_{10}[\text{CO}_2^-(\text{ads})] \quad (17)$$

CO₂⁻(ads)의 농도는 평형식 (9)로 부터 다음과 같이 얻어낼 수 있다.

$$[\text{CO}_2^-(\text{ads})] = K_9 \cdot [\text{O}^-(\text{ads})] \cdot P_{\text{CO}}$$

식 (13)을 이용하여 [O⁻(ads)]를 대입시키면

$$[\text{CO}_2^-(\text{ads})] \approx (K_2 K_3)^{\frac{1}{2}} \cdot K_9 \cdot [e']^{\frac{1}{2}} P_{\text{CO}} \quad (18)$$

식 (18)에서 생성된 (e')은 다시 산소공위에 포획되는 재결합과정(recombination process)을 나타내는 다음과 같은 평형식에 의해 설명되어 질 수 있다.

$$e' + \frac{1}{2} V\ddot{o} \xrightleftharpoons{K_{19}} \frac{1}{2} V\ddot{o}' \quad (19)$$

평형식 (19)에서 $K_{19} = \frac{[V\ddot{o}']^{\frac{1}{2}}}{[e'][V\ddot{o}]^{\frac{1}{2}}}$ 이며, [e'] 다음과 같다.

$$[e'] = \frac{1}{K_{19}} \cdot \left\{ \frac{[V\ddot{o}']}{[V\ddot{o}]} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (20)$$

이와같이 촉매표면에서 (e')와 (V \ddot{o}), (V \ddot{o}')가 재결합 과정에 의한 평형상태로서, $\frac{[V\ddot{o}']}{[V\ddot{o}]}$ 의 비가 일정하게 유지 된다면 식 (20)은 [e'] = K'로 나타낼 수 있다. 그러므로 식 (18)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} [\text{CO}_2^-(\text{ads})] &\approx (K_2 \cdot K_3)^{\frac{1}{2}} \cdot K_9 \cdot K' \cdot P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} \\ &= K'' \cdot P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (21)$$

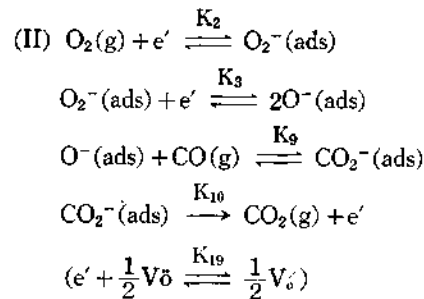
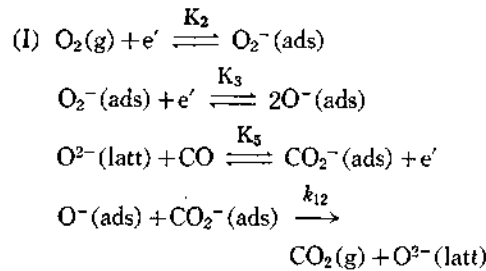
식 (21)을 식 (17)에 대입하여 전개하면 다음과

같다.

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{CO}_2]}{dt} &\approx k_{10} \cdot K'' \cdot P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} \\ &= k' \cdot P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (22)$$

식 (22) 역시 실험 데이터로부터 얻은 속도식 (11)과 일치한다. 다시 말하면 산소가 먼저 흡착될 경우인 식 (2), (3)과 (9), (10) 그리고 식 (19)에 의한 CO₂ 생성 메카니즘도 모든 실험 결과를 만족하고 있다.

결론적으로, 본 실험에 사용된 Cd-doped α -Fe₂O₃ 촉매상에서 CO의 산화반응은 다음과 같은 두 형태의 메카니즘에 의한 것이라고 할 수 있다.



인 용 문 헌

1. C. Wanger and K. Hauffe, *Z. Phys. Chem.*, **B44**, 181(1938).
2. G. M. Schwab, *Z. Phys. Chem.*, **1**, 42(1954).
3. F. A. Kröger, "Chemistry of Imperfect Crystals", p. 692, North-Holland pub. Co., Amsterdam, 1964
4. B. M. Arghiroopoulos and S. J. Teichner, *J. Catal.*, **3**, 477 (1964).
5. H. Krebs, "Fundamentals of Inorganic Crystal Chemistry", p. 162, McGraw-Hill, London, 1968.
6. J. S. Choi and B. W. Kim, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 21 (1973).

7. K.H. Kim, H.S. Han and J.S. Choi, *J. Phys. Chem.*, **83**, 1286(1979).
8. P. Ambigues and S.J. Teichner, *Discuss Faraday Soc.*, **41**, 362 (1966).
9. H. Chan and C.D. Prater, *Discuss Faraday Soc.*, **41**, 380 (1966).
10. P. Mörge, J.H. Onsagard and S. Tougaard, *J. Appl. Phys.*, Vol.47, No.11, 5094(1976).
11. P.A. Barnes and F.S. Stone, "Reactivity of Solids", J.W. Mitchell, Ed., Wiley-Interscience, N.Y., (1969).
12. D.O. Hayward and B.M.W. Trapnell, "Chemisorption", Butterworths, London, 1964
13. S.H. Lee, K.H. Kim and J.S. Choi, *J. Phys. Chem. Solids*, (in press)
14. G. Bauer, "Hand Book of Preparative Inorganic Chemistry", Vol.2, 2nd Ed., Academic press, N.Y., p. 707, 1969
15. R. Fricke and F. Blaschke, *Z. Elektrochem.*, **46**, 46(1940).
16. W.R. Cares and J.W. Hightower, *J. Catal.*, **39**, 36(1975).
17. M. Boudart, A. Delbouille, J.A. Dumesic, S. Khammouma and H. Topse, *J. Catal.*, **37**, 486 (1975).
18. D. Cerovic I. Momcilovic, S.J. Kiss and S. Malsic, "Proceedings of the 7th International Symposium on the Reactivity of Solids," Edited by J.S. Anderson, Chapman and Hall, London, p.774, 1972
19. S.L. Blank and J.A. Pask, *J. Amer. Chem. Soc.*, **52**, 669 (1969).
20. P.Y. Eveno and M.P. Paulis, "Proceedings of the International Symposium on the Reactivity of Solid", Edited by John Wood, Plenum Press, 433 (1977).
21. S. Weinhouse, *J. Amer. Chem. Soc. Lett.*, **70**, 442 (1948).
22. K.H. Kim, D. Kim and J.S. Choi, *J. Catalysis*, **86**, 219 (1984).
23. K.H. Kim, S.H. Lee, Y.R. Kim and J.S. Choi, *J. Catalysis*, **88**, 283, (1984).
24. John L. Gland, Brett A. Sexton, Galen B. Fisher, *Surface Science*, (in press).