

Differential 광음향 셀을 이용한 CO 산화반응의 $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-y}$ 촉매 효과

鄭夏俊 · 姜熙典 · 嚴嘉煥 · 林鍾泰 · 黃鐵秀[†] · 呂鐵鉉 · 崔重吉*

연세대학교 이과대학 화학과

[†]한국화학연구소 고체화학연구실

(1994. 4. 13 접수)

Photoacoustic Detection of CO Oxidation Reaction Catalyzed by $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-y}$ Using a Differential Photoacoustic Cell

Ha-Jun Jung, Hee-Seok Kang, Ka-Won Oum, Jong-Tae Lim, Jin-Soo Hwang[†],
Chul-Hyun Yo, and Joong-Gill Choi*

Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

[†]Solid-State Chemical Research Lab. Korea Research Institute of
Chemical Technology, Daejeon 305-606, Korea

(Received April 13, 1994)

일산화탄소의 산화반응은 오래전부터 많은 관심과 연구의 대상이 되어 왔으며 이 반응에 대한 금속 산화물의 촉매 효과 및 반응 경로에 관한 연구가 진행되어 왔다. 특히 페롭스카이트형 산화물에 대한 일산화탄소의 산화반응에 있어서의 촉매 활성 및 그 응용연구가 활발히 이루어지고 있다¹⁻¹⁰. 그러나, 촉매 물질들은 아주 미세한 분말의 형태로 존재하기 때문에 일반적인 분광법으로는 그 특성을 연구하기가 매우 어렵다는 단점을 가지고 있다. 그동안 일산화탄소의 산화반응을 이용한 촉매활성 연구에 여러가지 방법이 시도되었으나^{1-7,8} 반응의 연속적인 측정에 많은 문제점이 내포되어 있다. 광음향 효과(photoacoustic effect)는 일정한 주기로 변조된 빛이 시료에 흡수되어 흡수된 에너지 일부가 열로서 주기적으로 발생하고 이에 따른 주기적인 압력의 변화가 음파의 형태로 나타나는 현상이다⁹. 이 방법은 시료의 전처리가 거의 필요 없고 시료의 상태에 관계없이 사용할 수 있는 비파괴 분석이라는 장점 이외에도 반응 용기 안에서 직접 반응의 진행과정을 연속적으로 용이하게 추적할 수 있는 커다란 장점을 지니고 있다.

최근, H. S. Kang 등에 의하여 일산화탄소의 산화반응에 매우 효과적인 촉매로 알려져 있는 페롭스카이트 산화물인 $Gd_{1-x}Sr_xCoO_{3-y}$ 에 의한 CO 산화반응을 광음향 효과를 이용하여 추적함으로써 이 물질의 촉매 효과를 규명한 연구가 수행되었다¹⁰. 또한 광음향 분석법을 이용하여 밀폐형 CO₂ 레이저의 페롭스카이트 촉매 전극의 개발에 대한 연구가 S. H. Kim 등에 의하여 이루어지는 등¹¹ 촉매 효과에 대한 광음향 효과의 응용연구가 증가하고 있다. 이 논문은 광음향 분광법을 사용한 $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-y}$ 페롭스카이트 산화물의 CO 산화반응에 대한 촉매 효과의 연구로서, Sr의 치환정도와 온도 및 반응 기체의 조성비에 따른 촉매 효과를 관찰함으로써 그 결과를 기존에 보고된 페롭스카이트형 산화물 촉매와 비교하기 위함이다.

페롭스카이트 구조의 $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-y}$ 촉매는 Nd_2O_3 (Aldrich Chemical Co., 99.9%), $SrCO_3$ (Katayama Chemical Co., Extra Pure Reagent), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Shynyo Chemical Co., First Grade)를 출발물질로 사용하여 조성별로 적당량 평량하고 HNO_3 (Duksan Pharmaceutical Co., First Grade)와 증류수로 용해

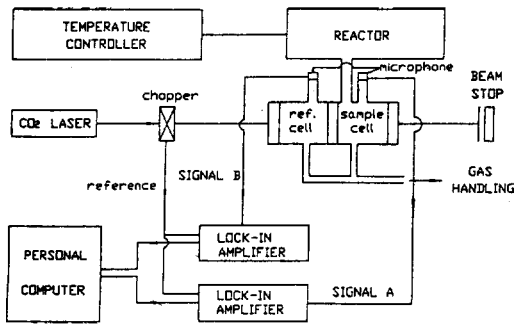


Fig. 1. Schematic diagram of experimental setup.

시킨 후 Hot Plate와 IR lamp로 건조시켜 합성하였다. 이 시료를 균일한 분말로 만들기 위하여 마노막자로 1시간 정도 갈아 분말시료를 만들고 이를 전기로로 1200°C에서 24시간 정도 고체상 반응을 시킨 후 상온까지 급냉시켜 분말시료를 얻었다. 만들어진 각 조성의 시료를 마노막자 사발을 이용하여 2시간 이상을 균일하게 갈아서 촉매 효과가 극대화 되도록 시료 표면적을 보다 넓게 하였다. 각 조성에 따른 고용체 화합물은 X-선 회절 분석기(Rigaku D/MAX III-B), 주사현미경(Jeol JSM 840A), 에너지 분산형 X-선 분광기(EDX)를 사용하여 합성된 시료에 대한 미세구조의 조성과 변화 및 불순물의 존재 여부를 포함한 시료들의 구조를 결정하였다.

Fig. 1에 도시한 광음향 실험장치와 실험방법은 원리면에서 H. S. Kang 등¹⁰에 의하여 보고된 것과 동일하나, differential 셀¹⁴을 사용하여 시료에 따른 광음향 신호를 동시에 보정할 수 있도록 보완되었다. 즉, differential 셀의 앞부분은 reference 셀로서 0.05 torr의 CO₂ 기체가 전체압력이 40 torr가 되도록 N₂와 함께 채워졌다. 200°C에서 미세가루의 Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-y} 촉매가 채워진 반응용기와 연결된 sample 셀에는 일정 비율의 CO 및 O₂와 함께 완충기체인 N₂를 혼합하여 전체압력을 40 torr가 되게 하였다. 2CO + O₂ → 2CO₂의 촉매반응이 시작되어 생성된 sample 셀 속의 CO₂는 광음향 효과에 의하여 검출(신호 A)되며 reference 셀의 신호(신호 B)와 lock-in 증폭기에서 두 신호의 비인 A/B가 PC를 통하여 기록됨으로서 생성된 절대적 양이 시간에 따라 추적된다. 한편, 반응물과 생성물의 몰수 변화에 따른 용기내 총압력의 변화는 위의 조건에서 전체의 5%

Table 1. Rate order of CO and O₂ on CO oxidation with Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-y} catalyst at 200°C

Catalyst	<i>m</i>	<i>n</i>
NdCoO _{3-y}	0.16	0.97
Nd _{0.75} Sr _{0.25} CoO _{3-y}	0.51	0.45
Nd _{0.50} Sr _{0.50} CoO _{3-y}	-0.57	1.93
Nd _{0.25} Sr _{0.75} CoO _{3-y}	-0.58	1.86

이내로서 이에 대한 압력 변화에 따른 광음향 신호의 변화는 무시할 수 있는 것으로 확인되었다. 이와 같이 reference 셀을 사용하여 두 신호를 보정하는 광음향 실험장치는 실험조건에 따른 window noise, microphone noise, 변조 주파수의 영향, 총압력 변화에 따른 광음향 효과의 변화 등의 모든 조건들의 영향을 최소화시킬 수 있다. 또한 일정량의 CO₂가 포함된 reference 셀의 신호와 비교된 sample 셀의 신호로서 촉매 효과에 따른 CO₂의 절대생성량이 직접 검출되게 된다.

이 실험에서 사용된 일산화탄소의 산화반응에 대한 일반적인 반응 속도식은 다음과 같이 주어질 수 있다.

$$-dP/dt = k P_{CO}^m P_{O_2}^n$$

여기서 *P*는 전체압력이고 $-dP/dt$ 는 반응속도 *v*이다. 이러한 광음향 분광계를 이용하여 Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-y} 촉매에 의한 일산화탄소의 산화반응을 반응기체의 몰비에 따른 PAS 신호를 시간에 따라 연속적으로 측정하고 그 결과로부터 integration method를 이용하여 Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-y}계의 반응 차수를 구하여 Table 1에 도시하였다. Table 1로부터 200°C에서 Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-y} 촉매에 의한 일산화탄소의 산화반응의 속도에 대한 결과로부터 일산화탄소와 산소의 반응차수가 각각 -0.58~0.51, 0.45~1.93인 것과 전체 반응 차수가 0.96~1.36인 것을 알 수 있었다. 이 표에서 CO 및 O₂에 대한 반응차수가 Sr의 치환정도에 따라 일정한 범위내에서 변하는 것은 조성에 따른 촉매 효과의 변화에 기인한 것으로, 기존에 보고된 결과와 유사한 것으로 나타났다.

Fig. 2는 전체압력이 40 torr일 때, 일산화탄소와 산소의 몰분율(2:1)을 고정하고 온도에 따른 광음향 신호를 나타낸 것이다. 그림으로부터 온도에 따른

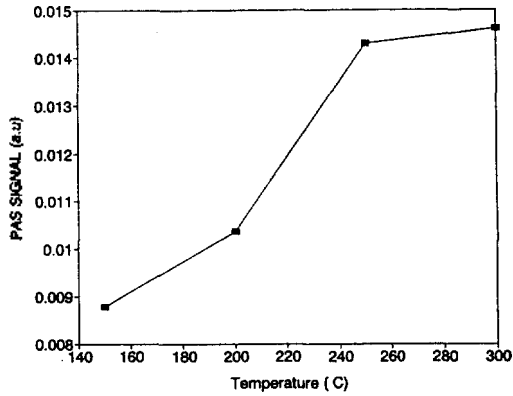


Fig. 2. Temperature dependence of catalytic effect on CO oxidation reaction with Nd_{0.50}Sr_{0.50}CoO_{3-x}.

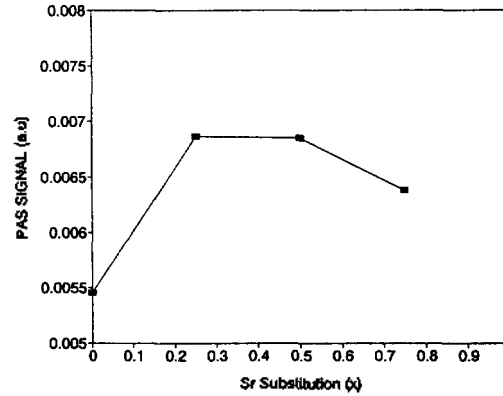


Fig. 3. Comparison of catalytic activity on CO oxidation reaction catalyzed by Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-x} system according to Sr substitution(x).

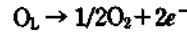
반응속도, 즉 기울기가 Arrhenius 그래프로부터 벗어난다는 것을 알 수 있다. 이것으로부터 이 반응은 두 분자가 모두 흡착하여 반응이 일어나는 Langmuir-Hinshelwood Mechanism³에 따라 진행되는 것으로 생각할 수 있다.

Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-x}계 페로브스카이트 산화물에서 일산화탄소 산화반응의 촉매활성을 비교하기 위하여 CO와 O₂의 몰분율(2:1), 전체압력(40 torr), 온도(200°C) 등 모든 실험 조건을 고정시키고, 오직 Sr의 치환 정도에 따른 반응속도를 비교하여 Fig. 3에 도시하였다. Sr의 치환이 증가할수록 촉매 효과가 증가하다가 x값이 0.25에서 최대값을 갖고 x값이 더 커지면 촉매 효과가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 Nakamura⁵(La_{1-x}Sr_xCoO_{3-x}), Nitadori¹⁵(Gd_{1-x}Sr_xCoO_{3-x}, La_{1-x}Sr_xCoO_{3-x}) 등의 결과와 잘 일치하고 있다.

페로브스카이트의 촉매 효과는 일반적으로 ABO₃의 B에 의해 크게 좌우된다¹⁶. Sr이 치환됨에 따라 전하 중성화(Charge Neutrality) 때문에 Co⁺³의 일부가 Co⁺⁴로 바뀌게 되고, 또 일부는 산소 공위로 나타난다. Co⁺⁴가 Co⁺³ 보다 불안정하기 때문에 x 값이 0.5까지는 Co⁺⁴가 증가하다가 0.5 이상에서는 감소하며¹⁷ 산소공위는 0.5까지 보다 0.5 이상에서 그 증가폭이 더 크다¹⁸ 알려져 있다. Co⁺⁴의 경우, e_g 오비탈에는 모두 전자가 채워져 있고 t_{2g} 오비탈은 비어있어서 CO의 흡착이 용이하기 때문에 다음 반응이 활성화되어 촉매의 활성이 커지게 된다.



또한, 산소 공위가 과다하게 생기면 진공에 의해서 유도되는 다음과 같은 반응이 억제되어 촉매의 활성이 떨어진다. 여기서 O_L은 격자(lattice) 안에 있는 산소이다.



그러므로 촉매의 활성은 Co⁺⁴의 양과 산소공위의 양에 복합적으로 의존하게 되며 일정한 x값에서 극대를 보이고 다시 떨어진다.

결론적으로 Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-x}계 페로브스카이트에 의한 일산화탄소 산화반응에서 광음향 분광법을 이용하여 화학반응의 진행과정을 연속적으로 추적함으로써 반응속도 연구에 있어서 기존의 실험방법들이 갖고 있던 문제점을 보완할 수 있다. 아울러 촉매 표면적의 측정(BET)과 함께 CO₂와 O₂의 압력에 따른 전기전도도의 측정들을 통하여 일산화탄소의 촉매 산화반응에 대한 좀더 자세하고 확실한 반응메커니즘을 밝혀낼 수 있을 것이다. 특히 이 실험에서 수행된 바와 같이 differential 셀을 이용함으로써 특별한 보정 없이도 생성물 절대량을 반응 중에 측정할 수 있으며 광음향 분광법의 비파괴적인 검출 특성은 높은 검출감도와 함께 in-situ detection을 가능하게 함으로써 고감도가 요구되는 촉매 효과 연구에 폭넓은 응용이 기대된다.

이 연구는 연세대학교 학술연구비 지원(91-111)에 의하여 수행되었음.

인 용 문 헌

1. Yao, Y. Y. *J. Catal.* 1975, 36, 266.
2. Katz, S.; Croat, J. J.; Laukonis, J. V. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* 1975, 14, 4.
3. Becker, E. R.; Wei, J. *J. Catal.* 1977, 46, 365.
4. Shimizu, T. *Chem. Soc. Jan.* 1980, 1980, 1.
5. Nakamura, T.; Misono, M.; Yoneda, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1982, 55, 394.
6. Krementc, G.; Nieto, J. M. L.; Tascon, J. M. D.; Tejuca, L. G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 1985, 81, 939.
7. Kim, K. H.; Kim, S. H.; Lee, D. H.; Kim, Y. Y.; Choi, J. S. *Bull. Kor. Chem. Soc.* 1991, 12, 35.
8. 엄가원, 광음향 분광법을 이용한 $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-x}$ 촉매하의 CO 산화반응의 연구; 연세대학교 석사학위논문, 1991.
9. Miró, E. E.; Petunchi, J. O. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1992, 88, 1219.
10. Kang, H. S.; Oum, K. W.; Hwang, J. S.; Yo, C. H.; Choi, J. G. *J. Kor. Chem. Soc.* 1993, 37, 55.
11. Kim, S. H.; Choi, J. G.; Cho, U. I. *Bull. Kor. Chem. Soc.* 1994, 15, 23.
12. Rosenwaig, A. *Photoacoustic and Photoacoustic Spectroscopy*; John Wiley & Sons: New York, U. S. A., 1980.
13. Atkin, P. W. *Physical Chemistry*; Oxford Press: Fourth Edition, 1990.
14. Deaton, T. F.; Depatie, D. A.; Walker, T. W. *Appl. Phys. Lett.* 1975, 26, 300.
15. Nitadori, T.; Ichiki, T.; Misono, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1988, 61, 621.
16. Voorhoeve, R. J. H. *The Nature and Effects of Platinum in Perovskite Catalysts, in Advanced Materials in Catalysis*; Burton, J. J.; Garten, R. L., Ed.; Academic Press: New York, U. S. A., 1977.
17. Schwab, G. M.; Kanungo, S. R. *Phy. Chem.(NF)* 1977, 107, 109.
18. 류광원, 페로브스카이트 $Gd_{1-x}Sr_xCoO_{3-x}$ 계의 비화학양론과 자기적 성질에 관한 연구; 연세대학교 석사학위논문, 1991.