

Cu-Y 제올라이트상의 NO분해반응에 대한 양자화학적 해석

김 명 철

경북산업대학교 교양학부
(1995년 11월 20일 접수, 1996년 2월 27일 채택)

Quantum Chemical Calculation of NO Decomposition over Cu-Y Zeolite

Myung-Chul Kim

College of General Education, Kyungpook Sanup University, Kyungsan 712-701, Korea
(Received November 20, 1995, Accepted February 27, 1996)

요 약 : Cu²⁺ 교환된 Y형 제올라이트 상에서 진행되는 NO분해반응의 특성을 양자화학적 계산을 통해 해석하였다. 제올라이트내 양이온 자리를 나타내는 Cluster모델들에 대해 CNDO/2와 같은 이론적 계산을 수행하여 전체에너지, LUMO에너지 및 Wiberg결합차수값들을 얻었다. 각 모델들의 전체에너지와 결합차수값들을 통해 제올라이트 골격내 Cu²⁺ 양이온 자리에서의 NO분해반응에 대한 반응기구를 고찰하였다. 제안된 분자모델들은 각기 다른 Si/Al비와 Cu⁺ 및 Cu²⁺ 교환된 양이온의 경우로 구분하여 고찰하였다. LUMO에너지의 계산을 통해 모델분자들의 L산성도를 해석하였다. NO분해 반응의 메카니즘은 NO의 흡착, N₂ 및 O₂ 로의 분해, N₂ 및 O₂의 탈착의 단계가 연속적으로 진행될 가능성이 있었다. 양이온 자리에서 Cu²⁺는 Cu⁺보다 더 강한 L산성을 나타내었다.

Abstract: Quantum chemical calculations are used to characterize the decomposition of nitrogenmonoxide over Cu²⁺-Y zeolite. The method of theoretical calculations, such as CNDO/2, have been applied to cluster models representing cation sites in zeolite to obtain total energies, LUMO energies, and Wiberg bond orders. The calculated total energies and bond orders of cluster models showed the reaction mechanism of NO decomposition over Cu²⁺ site in zeolite framework. The suggested cluster models of varying Si/Al ratios studied with exchange cations in the Cu⁺ and in the Cu²⁺ states. And the calculated LUMO energies can predict L acidities of cluster models. The results from these experiments showed the possibility of the mechanism of NO decomposition, progressing adsorption of NO, conversion to N₂ and O₂, desorption of N₂ and O₂ in sequence. The L acidity of Cu²⁺ ion in cation site is more strong than Cu⁺.

1. 서 론

양이온 교환된 제올라이트는 특징적인 촉매능과 선택성으로 인해 촉매 및 촉매지지체로 널리 사용되고 있으며 석유화학공업의 크래킹 반응[1,2]외에도 탈황 반응[3], 알코올의 탈수반응등[4,5] 여러 분야의 유기 화학공업과 C₁화학의 여러 합성반응[6,7]에도 이

용되고 있다. 특히 전이금속이온의 교환을 통한 촉매능 향상에 관해서는 다양한 분석이 행해지고 있으며 [8-10], 최근에는 전 세계적인 질소산화물의 저감방안에 대한 관심의 증가와 함께 Cu-ZSM계열[11,12]이나 Cu-Y Zeolite계[13,14]촉매를 이용한 NO의 분해 및 환원반응에 대한 연구가 활발하다. Cu²⁺ 교환된 제올라이트의 NO 분해반응에 관한 연구는 대개 적외

선 분광법(I.R Spectroscopy)[15,16], 전자상자기공명법(EPR,ESR)[17,18], X-선 광전자분광법(XPS)[19], 고체 핵자기 공명 분광법 (Solid-NMR Spectroscopy)[20], 광발광(Photoluminescence)법 [21] 등을 이용하거나 두 가지 이상의 분광학적 방법을 통해 종합적으로 고찰하기도 한다[22,23]. 또한 승온탈착법(TPD)을 이용한 열특성이나[13] 반응기구에 대한 속도론적 연구[24,25] 역시 활발하다.

이러한 연구법과는 달리 제올라이트의 촉매작용을 양자화학적으로 해석하려는 시도가 최근 활발히 진행되고 있다[26,27]. 그러나 아직 Cu-Y 제올라이트의 NO분해반응에서의 촉매작용에 대해서는 이 같은 이론화학적 접근이 미미하다. 특히 최근의 양자화학적 방법들이 대부분 10원자 안밖의 모델을 대상으로 하는 Ab-Initio 분자궤도법이나 AM1(Austin Model 1)[28]등을 이용하여 수행됨으로써 40여 원자로 구성되는 Y형 제올라이트내 양이온자리에 대해 적용하는데에는 어려움이 있다. 따라서 본 연구에서는 반경험적 분자궤도법인 CNDO/2법[29]을 이용하여 Y형 제올라이트를 구성하는 Faujasite내 S_T 와 S_{II} 양이온 자리의 육각모델을 대상으로 NO 분해반응의 특성을 이론화학적으로 해석하고자 한다. 아울러 반응기구상에서 가능한 반응경로를 이론적으로 고찰하여 다른 연구자들의 실험적 보고들과도 비교하고자 한다.

2. 계산 및 모델

양자화학적 계산을 위한 분자모델은 Y형 제올라이트 골격구조인 Faujasite내 양이온 자리, S_T 와 S_{II} [9]를 대상으로 하였다. 또한 양이온 자리는 구리이온을 중심으로 한 6각형 Cluster 모델로 표현하였으며 수소로 말단화시킨[30] 그 구조를 Fig. 1에 나타내었다.

분자 Cluster 모델의 기하학적 구조는 Faujasite에 대한 x-ray 자료[31]를 사용하여 설정하였으며, Fig. 1에서 임의 번호는 계산시 원자들간의 구분을 위한 것이고, T원자는 Si 또는 Al이다. Fig. 1에 나타낸 바와 같이 T원자의 구성은 Si/Al=5이면 T_5 가 Al원자이고, Si/Al=2이면 T_5 및 T_{11} 이 Al원자이다. 구리이온을 제외한 각각의 분자식은 $Si_5AlO_{18}H_{12}$ 및 $Si_4Al_2O_{18}H_{12}$ 이다. 서로 다른 Si/Al 비를 가지는 이 분자모델들에 대해서도 구리의 각기 다른 산화상태(Cu^+ , Cu^{2+})에 따라 구분하여 고찰하였다. NO분해반

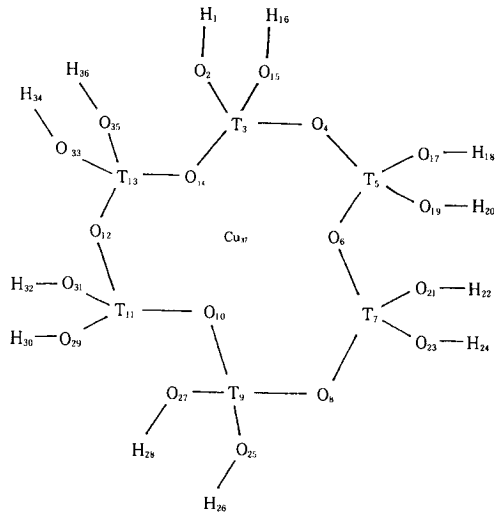


Fig. 1. Schematic depiction of cluster model of cation sites (S_T , S_{II}) in faujasite. For Si/Al=5, T_5 is Al atom; Si/Al=2, T_5 and T_{11} are Al atoms.

응에서 구리이온에 흡착되는 기체흡착종의 형태[17]는 NO , N_2 , O_2 로 구분하였으며, 그 배향과 계산을 위한 임의번호는 Fig. 2에 나타내었다.

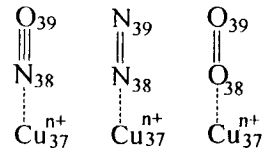


Fig. 2. Adsorbed molecules on cation site

계산에 사용된 컴퓨터 프로그램은 QCPE(Quantum Chemical Program Exchange) NO.226, NO. 261, 및 NO.389 이었으며, d궤도의 결합매개변수 (bonding parameter, β)를 보완하고, 확장된 수학적 계산이 가능하도록 개선하였다. 프로그램내 사용된 분자궤도법은 표준 CNDO/2법이었으며 자기일치장(Self Consistent Field, SCF)의 전자에너지 수렴한계는 1.0×10^{-3} A.U 로 하였다. 교환된 구리이온을 고려하여 계산시 허용된 전자궤도는 s, p, d이었으며 (spd basis), 계산을 수행하는 컴퓨터는 HP-9000 및 IBM-PC/80486 기종이었다.

Table 1. The Calculated Total Energies(A.U) of Cluster Models(Si/Al=5)

	Cu ⁺	Cu ²⁺
Si ₅ AlO ₁₈ H ₁₂ Cu ⁺⁺	-361.345	-361.549
Si ₅ AlO ₁₈ H ₁₂ Cu ⁺⁺ NO	-367.381	-367.624
Si ₅ AlO ₁₈ H ₁₂ Cu ⁺⁺ N ₂	-381.650	-381.853
Si ₅ AlO ₁₈ H ₁₂ Cu ⁺⁺ O ₂	-370.196	-371.944

Table 2. The Calculated Total Energies(A.U) of Cluster Models(Si/Al=2)

	Cu ⁺	Cu ²⁺
Si ₄ Al ₂ O ₁₈ H ₁₂ Cu ⁺⁺	-359.650	-359.652
Si ₄ Al ₂ H ₁₈ Cu ⁺⁺ N ₂	-365.543	-366.452
Si ₄ Al ₂ O ₁₈ H ₁₂ Cu ⁺⁺ N ₂	-379.961	-379.830
Si ₄ Al ₂ O ₁₈ H ₁₂ Cu ⁺⁺ O ₂	-368.689	-370.413

3. 결과 및 고찰

Cu-Y 제올라이트의 NO 분해에 대한 전체적인 반응기구를 이론화학적으로 고찰하기 위하여 반응기구 상에서 가능한 여러 분자 모델들의 전체에너지를 분자궤도법으로 계산하고 그 결과를 Table 1 과 Table 2에 수록하였다.

Table 1 은 Y형 제올라이트의 대표적 양이온 자리인 S₇ 및 S₁₁의 육각고리(hexagonal ring)를 이루는 6개의 T원자중 Si가 5개, Al이 1개인 경우이며, Table 2에서는 Si가 4개, Al이 2개로서 서로 다른 Si/Al 비를 가진 분자 모형에 대한 결과이다. 먼저 Table 1에서 Cu⁺의 경우와 Cu²⁺의 경우, 공히 흡착 전 형태(Si₅AlO₁₈H₁₂Cu⁺⁺)의 분자에 대한 전체에너지 값을 분자가 흡착된 형태 (Si₅AlO₁₈H₁₂Cu⁺⁺NO) 또는 생성물 분자의 탈착 전 형태 (Si₅AlO₁₈H₁₂Cu⁺⁺N₂, Si₅AlO₁₈H₁₂Cu⁺⁺O₂)와 비교하면 흡착된 형태의 전체에너지 값이 상대적으로 낮음을 볼 수 있다. 이것은 반응물인 NO분자의 흡착이 에너지적으로 유리한 과정이며 6 A.U정도의 발열량을 수반하는 전형적인 화학흡착형태임을 의미한다. 그러나 생성물 분자인 N₂와 O₂가 양이온자리로부터 탈착시에는 에너지를 필요로 하는 흡열과정임을 보여주고 있는데, 이는 O₂의 탈착시 높은 온도가 필요하다는 실험적 결과[13]와도 일치됨을 알 수 있다. 또한 Cu⁺⁺교환된 제올라이트 촉매

의 NO 분해반응에 대한 반응기구(reaction mechanism)는 실험적 결과를 통해 Langmuir-Hinshelwood형이라고 보고되고[24] 있다. 따라서 반응 경로상의 핵심반응인 식(1)의 반응열은 Table 1 과 Table 2의 자료로 부터 구할 수 있다.

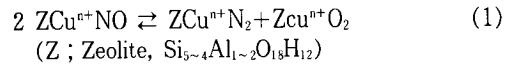


Table 1에서, 식(1)의 반응이 진행될때 수반되는 에너지 변화는 Cu⁺의 경우 및 Cu²⁺의 경우, 각각 -17.084A.U와 -18.549A.U이다. 또한 Table 2의 경우에는 각각 -17.564A.U 및 -17.339A.U 이다. 따라서 Cu⁺⁺에 흡착된 NO 분해반응은 17~18 A.U의 에너지를 방출하며 쉽게 진행될 수 있음을 알 수 있다. 특히 Cu⁺와 Cu²⁺의 두 경우에서는 에너지적으로 볼때 미세하지만 Cu²⁺의 상태가 Cu⁺의 상태보다 상대적으로 안정하며 반응진행 역시 더욱 용이함을 알 수 있다. 이 같은 결과는 Cu⁺⁺교환된 제올라이트 촉매의 NO 분해반응에 관한 기존의 실험적 고찰들중, 촉매활성점인 구리이온의 산화상태가 -1 이라는 M.Anpo등 [22]의 주장보다는 W.Grunert[23]와 W. K. Hall 등[25]이 주장한 -2 상태라는 주장이 이론적 계산 결과와 더 부합됨을 알 수 있다. Table 2에서도 Table 1에서 보여준 전반적인 경향이 동일하게 나타나고 있는데, 다만 Table 1과 Table 2에서 같은 조건을 비교하면 Si/Al가 5인 경우가 2인 경우에 비해 공통적으로 1.5~2 A.U정도의 낮은 전체에너지값을 나타내고 있다. 이 점은 Cu-Y제올라이트상에서 NO 분해반응이 진행될때 Si/Al가 클수록 에너지적으로 유리하며, 반응의 진행 또한 상대적으로 용이함을 의미한다. Cu⁺⁺ 제올라이트계 촉매의 NO분해반응에 대한 활성은 이미 실험적 결과를 통해 Cu⁺⁺제올라이트의 redox 촉매작용으로 설명되고 있다[13,25]. Cu⁺⁺의 L 산성(Lewis acidity)을 알아보기 위하여 각 분자모델에 대해 최저비점유분자궤도 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) 에너지를 계산하고, 그 값을 Table 3에 수록하였다.

Table 3에서 Si/Al가 5인 경우에는 Cu⁺의 상태와 Cu²⁺의 상태가 0.393과 0.391로서 거의 유사하나, Si/Al가 2인 경우에는 각각 0.517과 0.225로 차이가 남을 볼 수 있다. LUMO 에너지는 그 값이 작을수록 에너지가 낮으므로 전자를 받을 수 있는 능력(L산성)이 큼을 의미한다. 따라서 L산성의 크기는

Table 3. The Calculated LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital) Energies(A.U) for Cluster Models

	Cu ⁺	Cu ²⁺
Si ₅ AlO ₁₈ H ₁₂ Cu ²⁺	0.393	{0.391
Si ₄ Al ₂ O ₁₈ H ₁₂ Cu ²⁺	0.517	0.255

4가지 분자모델중에서 Si/Al가 2이고, Cu²⁺의 산화상태가 +2인 경우, 가장 큼을 알 수 있다. 그러나 이 점을 전체적인 활성의 크기와 비교할 때에, 최적조건이 Cu²⁺의 산화상태가 +2인 경우는 동일하나 양이온 자리를 구성하는 T원자의 Si/Al구성비는 차이가 있음을 알 수 있다. 즉 Cu²⁺ 제올라이트의 NO분해반응에 있어서 촉매활성이 산성도에만 의존된 것이 아니며 Redox촉매작용의 가능성이 있음을 보여준다. NO분해반응에 대한 Cu²⁺-Y 제올라이트의 촉매작용에서 반응기구상의 중간생성물의 결합상태를 알아보기 위하여 Cu²⁺와 기체흡착종들간의 결합차수(bond order)를 계산하고 그 결과를 Table 4에 수록하였다.

Table 4에서 B.O(37-38)은 Cu²⁺과 기체흡착종간의 결합차수이며 B.O(38-39)는 기체흡착종 내부의 구성원자간 결합차수값이다. 먼저 Cu²⁺과 기체흡착종간의 결합력을 보면 전반적으로 NO의 경우가 0.37~0.87 정도로 가장 크고, 그 다음이 O₂로서 0.47~0.59 정도이며, N₂의 경우에는 공통적으로 0.01 미만의 지극히 약한 결합력을 보여주고 있다. 이를 통해 ZCu²⁺NO형태의 분자형성은 Cu²⁺와 NO의 강한 화학흡착으로 이루어져 있으며, Table 1에서 본 바와 같이 에너지적으로도 용이하여 반응기구적으로 자발성을 가진 단계라고 볼 수 있다. 그러나 N₂와 O₂로 분해된 상태인 ZCu²⁺N₂와 ZCu²⁺O₂형태의 분자들은 N₂의 경우 쉽게 탈착될 수 있으나, O₂의 경우에는 Cu²⁺에 강하게 결합되어 있어서 탈착이 쉽지 않음을 볼 수 있다. 따라서 이 같은 결과는 Cu-Y제올라이트의 NO분해반응에서 O₂의 탈착온도가 높다는 실험적 고찰[13]과도 일치하고 있으며, O₂분자의 탈착단계가 반응기구적으로 볼때에 속도결정단계(rate determining step)라고 생각할 수 있다.

Table 4에서 기체흡착종 내부 원자간 결합력을 나타내는 B.O(38~39)를 보면 N₂는 거의 2.91~3.00 정도로서 독립된 기체분자일 경우와 차이를 나타내고 있지 않다. 독립된 기체분자일 경우, 이들 기체의 결합차수는 Table 4에는 수록되지 않았으나 NO, N₂,

Table 4 The Calculated Bond Orders(B.O) of Cu²⁺(37)-N(38)-O(39), Cu²⁺(37)-N(38)-N(39), Cu²⁺(37)-O(38)-O(39) at Each Cluster Models

	B.O(37-38)	B.O(38-39)
Si ₅ AlO ₁₈ H ₁₂ Cu ²⁺ NO	0.865	1.707
Si ₅ AlO ₁₈ H ₁₂ Cu ²⁺ N ₂	0.007	2.995
Si ₅ AlO ₁₈ H ₁₂ Cu ²⁺ O ₂	0.536	2.452
Si ₅ AlO ₁₈ H ₁₂ Cu ₂ ²⁺ NO	0.854	1.782
Si ₅ AlO ₁₈ H ₁₂ Cu ₂ ²⁺ N ₂	0.007	2.995
Si ₅ AlO ₁₈ H ₁₂ Cu ₂ ²⁺ O ₂	0.541	2.461
Si ₄ Al ₂ O ₁₈ H ₁₂ Cu ²⁺ NO	0.367	2.360
Si ₄ Al ₂ O ₁₈ H ₁₂ Cu ²⁺ N ₂	0.008	2.992
Si ₄ Al ₂ O ₁₈ H ₁₂ Cu ²⁺ O ₂	0.586	2.224
Si ₄ Al ₂ O ₁₈ H ₁₂ Cu ₂ ²⁺ NO	0.628	2.170
Si ₄ Al ₂ O ₁₈ H ₁₂ Cu ₂ ²⁺ N ₂	0.007	2.914
Si ₄ Al ₂ O ₁₈ H ₁₂ Cu ₂ ²⁺ O ₂	0.472	2.252

O₂의 경우 각각 2.93, 3.00, 2.00 이다. 또한 Table 4에서 NO와 O₂는 각각 1.71~2.36, 2.22~2.46 정도로서 독립된 기체상태의 분자와는 차이를 나타내고 있다. 즉 NO는 N원자와 O원자사이의 결합력이 결합차수상으로 약 0.6~1.2정도 약해졌으나 O₂의 경우에는 오히려 0.2~0.5정도 강해졌음을 볼 수 있다. 이는 NO의 경우 Cu²⁺와의 강한 결합에 기인한 것이며, O₂의 경우에는 산소원자들의 큰 전기음성도로 인해 Cu²⁺와의 결합도 강하게 유지하며 동시에 산소원자간에도 상대적으로 큰 전자밀도를 유지할 수 있기 때문에 여겨진다. 또한 ZCu²⁺N₂ 및 ZCu²⁺O₂에 있어서 B.O(37~38)과 B.O(38~39)를 비교하면, 흡착된 상태에서의 원자간 결합강도를 나타내는 B.O(38~39)값이 2.22~3.00 정도로서, 흡착분자와 Cu²⁺과의 결합세기를 나타내는 B.O(37~38)의 0.01~0.59보다 큼을 알 수 있다. 이는 탈착시 흡착된 상태에서의 원자간 결합이 깨어지지 않고, N₂와 O₂의 분자상태로 온전히 탈착 될 수 있음을 보여주는 것이다.

4. 결 론

Cu²⁺-Y제올라이트 촉매상에서의 NO분해반응은 반응물 기체인 NO의 흡착, 활성점에서의 N₂ 및 O₂로의 분해, N₂ 및 O₂의 탈착의 순서로 진행될 가능성이 있으며 NO의 분해단계가 가장 용이하고 발열량도

가장 크다. 그러나 N_2 및 O_2 의 탈착단계반응은 흡열 과정이며 NO의 흡착단계는 비교적 약한 발열과정이다. 활성점인 양이온자리와 흡착분자간의 결합력은 NO의 경우가 0.86정도의 결합차수값을 나타내며 가장 강하다. 그 다음이 0.54정도의 결합차수 값을 가지며 O_2 의 경우이며, N_2 의 경우는 0.01정도로서 매우 약하다. N_2 및 O_2 의 경우 흡착된 상태에서의 원자간 결합이 강하여 반응 생성물로서 탈착시에도 분자가 깨어지지 않고 탈리될 수 있었다.

반응의 용이성으로 볼 때에 전체적인 촉매활성은 Cu^+ 상태보다 Cu^{2+} 상태가, Si/Al가 클 수록 더욱 우수하다.

참고 문헌

1. J. A. Rabo, "Zeolite Chemistry and Catalysis", ACS Monograph, Washington D. C.(1976).
2. Y. Murakami, "New Developments in Zeolite Science and Technology", 725-732, Kodansa. Tokyo(1986).
3. Y. Murakami, "New Developments in Zeolite Science and Technology", 811-818, Kodansa. Tokyo(1986).
4. J. Arribas, *J. Catal.*, **104**, 135(1987).
5. L. M. Aparicio, *J. Catal.*, **104**, 381(1987).
6. C. D. Chang, "Hydrocarbons from Methanol", 4-35, Marcel Dekker Inc., New York(1983).
7. Y. Murakami, "New Developments in Zeolite Science and Technology", 875-882, Kodansa. Tokyo(1986).
8. W. Grunert, U. Sauerlandt, R. Schlogl, and H. G. Karge, *J. Phys. Chem.*, **97**, 1413(1993).
9. W. P. J. H. Jacobs, J. W. de Hann, L. J. M. van de ven, and R.A. van Santen, *J. Phys. Chem.*, **97**, 10394(1993).
10. B. Gil, E. Broclawik, J. Datka, and J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, **98**, 930(1994).
11. J. Valyon and W. K. Hall, *Catal. Lette.*, **19**, 109 (1993).
12. G. D. Lei, B. J. Adelman, J. Sarkany, and. W. M. H. Sachtler, *Appl. Catal. B. Envir.* **5**, 245 (1995).
13. J. Valyon and W. K. Hall, *J. of Catal.*, **143**, 520 (1993).
14. J. Valyon and W. K. Hall, *J. Phys. Chem.*, **97**, 1204(1993).
15. J. Valyon and W. K. Hall, *J. Phys. Chem.*, **97**, 7054(1993).
16. Y. Itho, S. Nishiyama, S. Tsuruya, and M. Masai, *J. Phys. Chem.*, **98**, 960(1994).
17. E. Giamello, D. Murphy, G. Magnacca, C. Morterra, Y. Shioya, T. Nomura, and M. Anpo, *J. of Catal.*, **136**, 510(1992).
18. A. V. Kucherov, J. L. Gerlock, H. W. Jen, and M. Shelef, *J. of Catal.*, **152**, 631(1995).
19. I. Jirka and V. Bosacek, *Zeolites*, **11**, 77(1991).
20. M. Crocker, R. H. M. Herold, M. H. W. Sonnemans, C. A. Emeis, A. E. Wilson, and J. N. Moolen, *J. Phys. Chem.*, **97**, 432(1993).
21. J. Dedecek and B. Wichterlova, *J. Phys. Chem.*, **98**, 5721(1994).
22. M. Anpo, M. Matsuoka, Y. Shioya, H. Yamashita, E. Giamello, C. Morterra, M. Che, H. H. Patterson, S. Webber, S. Ouellette, M. A. Fox, *J. Phys. Chem.*, **98**, 5744(1994).
23. W. Grunert, N. W. Hayes, R. W. Joyner, E. S. Shpiro, M. R. H. Siddiqui, and G. N. Baeva, *J. Phys. Chem.*, **98**, 10832(1994).
24. Y. Li and W. K. Hall, *J. of Catal.*, **129**, 202 (1991).
25. W. K. Hall and J. Valyon, *Catal. Lette.*, **15**, 311 (1992).
26. E. Kassab, K. Seiti, and M. Allavena, *J. Phys. Chem.*, **95**, 9425(1991).
27. S. Bates and Dwyer, *J. Phys. Chem.*, **97**, 5897 (1993).
28. M. J. S.Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, and J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985).
29. I. N. Levine, "Quantum Chemistry", 3rd ed., 499, Allyn and Bacon Inc., Boston(1983).
30. S. Beran, *J. Phys. Chem.*, **86**, 111(1982).
31. D. H. Olson, *J. Phys. Chem.*, **74**, 2758(1970).