

실리카지지 루테늄-철 촉매에서 일산화탄소의 흡착에 관한 적외선 분광법을 이용한 연구

박상윤[†] · 류광선 · 양성봉 · 윤구식

울산대학교 자연과학대학 화학과
(2009년 10월 20일 접수, 2009년 12월 11일 채택)

A Study on the Adsorption of Carbonmonoxide on Silica Supported Ru-Fe Catalyst by Infrared Spectroscopy

Sang-Youn Park[†], Kwang-Sun Ryu, Sung-Bong Yang, and Koo-Sik Yoon

Department of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

(Received October 20, 2009; Accepted December 11, 2009)

실리카 지지 루테늄과 철의 합금(Ru/Fe-SiO₂) 시료에 일산화탄소(CO)를 흡착시켰을 때 Ru/Fe의 몰비 9/1 이상에서 다섯 적외선 흡수띠(2138.7~2142.5 cm⁻¹, 2067.3~2073.1 cm⁻¹, 1976.7~2017.2 cm⁻¹, 1737.9~1799.3 cm⁻¹, 1625.7 cm⁻¹)를 관찰했고, Ru/Fe의 몰비 8/2 이하에서 두 적외선 흡수띠(1934.0~1990.2 cm⁻¹, 1625.7 cm⁻¹)를 관찰했다. 2138.7~2142.5 cm⁻¹ 흡수띠, 2067.3~2073.1 cm⁻¹ 흡수띠, 1976.7~2017.2 cm⁻¹ 흡수띠는 Ru/Fe 뭉치 표면의 Ru 원자에 선형결합한 CO의 신축진동에 의한 것으로, 1774.2~1799.3 cm⁻¹ 흡수띠는 Ru/Fe 뭉치 표면의 Ru 원자와 다리결합하거나 높은 지수 평면에 있는 Ru 원자에 결합한 CO의 신축진동에 의한 것으로, 1934.0~1990.2 cm⁻¹ 흡수띠는 Ru/Fe 뭉치 표면의 Fe 원자에 선형결합한 CO의 신축진동에 의한 것으로 제시할 수 있다. Ru/Fe-SiO₂에서 CO를 흡착시켰을 때 Ru/Fe 몰비가 8/2 이하에서 증가할 때 CO가 Fe에 선형결합하여 생긴 1934.0~1990.2 cm⁻¹ 흡수띠의 흡광도가 증가하였는데, 이 현상은 Ru/Fe 몰비가 8/2 이하에서 증가할 때 Ru/Fe 뭉치 표면에서 시료의 함량과 비교하여 Fe 농도가 증가했고 Fe-SiO₂ 시료와 비교하여 표면적 Ru/Fe 몰비의 증가에 따라 점차 증가했기 때문으로 설명할 수 있다.

On adsorbing carbon monoxide (CO) on the silica supported ruthenium/iron alloy (Ru/Fe-SiO₂) samples above mole ratio 9/1 of Ru/Fe five bands (2138.7~2142.5 cm⁻¹, 2067.3~2073.1 cm⁻¹, 1976.7~2017.2 cm⁻¹, 1737.9~1799.3 cm⁻¹, 1625.7 cm⁻¹) were observed, and in Ru/Fe-SiO₂ samples below mole ratio 8/2 of Ru/Fe two bands (1934.0~1970.9 cm⁻¹, 1625.7 cm⁻¹) were observed. The 2138.7~2142.5 cm⁻¹ bands, the 2067.3~2073.1 cm⁻¹ bands, and the 1988.3~2030.7 cm⁻¹ bands may be ascribed to stretching vibrations of CO molecules lineally bonded to the Ru atoms on supported Ru/Fe cluster surface, the 1737.9~1799.3 cm⁻¹ bands to stretching vibrations of CO molecules bridge bonded to the Ru atoms on supported Ru/Fe cluster surface or to stretching vibrations of CO molecules bonded to the Ru atoms on high Miller index planes, and the 1934.0~1990.2 cm⁻¹ bands to stretching vibrations of CO molecules lineally bonded to the Fe atoms on supported Ru/Fe cluster surface. The absorbances of the 1934.0~1990.2 cm⁻¹ bands in Ru/Fe-SiO₂ samples gradually increased with the increases of Ru/Fe mole ratio below the ratio of 8/2. This phenomena may be ascribed to the increases of Fe concentration of surface compared with the one of the sample and to the increases of surface area of supported Ru/Fe cluster according as increase of Ru/Fe mole ratio below the ratio of 8/2 compared with the Fe-SiO₂ sample.

Keywords: CO adsorption, ruthenium-iron alloy, ruthenium-iron catalyst, silica support

1. 서 론

Ru와 Fe은 Co와 더불어 주요한 Fisher-Tropsch 촉매[1]이다. Vannice 등[2]은 Fisher-Tropsch 반응에서 Ru/Fe-SiO₂에서 Ru를 증가시키면 전환수가 증가하며 메탄생성이 줄어들고 올레핀/파라핀 비가 크게 증가하는 것을 관찰했으며 Ott 등[3]은 Ru/Fe 합금에서 XPS와 SIMS의 측정을 통하여 표면에서 Fe의 농도가 크고 표면의 전자성질을 변화시켜

메탄생성이 줄어들고 올레핀/파라핀 비가 크게 증가하는 것을 관찰했다. Ru와 Fe에 대한 일산화탄소(CO)의 화학흡착은 순수한 금속의 단일 결정을 사용하여 많은 연구가 이루어져 왔고 지지된 전이금속 합금은 화학 산업에 이용되어 왔으나 복잡성으로 인하여 많이 연구되지 않았다. Ru/Fe 합금 표면의 경우에도 CO의 화학흡착에 대해서는 많은 연구가 이루어지지 않았다.

합금 촉매계에 대하여 IR, EELS, ARUPS, TPD, LEED 등의 기기를 이용한 연구와 DFT의 이론을 이용한 연구가 보고된 바 있으며 이 중 IR은 표면에서 화학반응에 대한 연구에 효과적인 방법이어서 표면이

[†] 교신저자 (e-mail: sypark46@mail.ulsan.ac.kr)

나 촉매연구에 많이 이용되고 있다[4].

Lynds 등[5]은 Ru-Al₂O₃에 CO가 흡착되었을 때 2125 cm⁻¹ 흡수띠와 2060 cm⁻¹ 흡수띠를, Ru-SiO₂에 CO가 흡착되었을 때는 2151 cm⁻¹과 2083 cm⁻¹ 흡수띠를 관찰한 바 있다. Rao 등[6]은 Fe/Ru-SiO₂ (5/5; mole ratio)에 CO가 흡착되었을 때 2000 cm⁻¹ 흡수띠와 1875 cm⁻¹ 흡수띠를 관찰한 바 있다. Iwasawa 등[7]은 Fe(1 ML)/Ru(001)에 CO를 흡착시켰을 때 HREELS를 사용하여 1860~1990 cm⁻¹ 흡수띠를 관찰한 바 있다.

Eischens 등[8]은 Fe-SiO₂에 흡착된 CO에 대하여 1960 cm⁻¹에의 흡수띠와 2019 cm⁻¹ 위치의 어깨를 관찰한 바 있다. 한편 Fe(CO)₅에 대하여 선형의 2028 cm⁻¹와 1994 cm⁻¹ 흡수띠, Fe₂(CO)₉에 대하여 선형의 2080 cm⁻¹와 2034 cm⁻¹ 흡수띠, 다리결합의 1847 cm⁻¹ 흡수띠가 보고된 바 있다[9].

대체로 지지된 합금에 CO가 흡착되는 현상에 대하여 복잡성으로 인하여 연구가 많이 이루어지지 않은 경향이 있으며 Ru/Fe 합금 표면의 경우에도 CO의 화학흡착에 대해서는 많은 연구가 이루어지지 않았다. 본 연구에서는 파수 1500~2300 cm⁻¹ 범위에서 몇가지 Ru/Fe 몰비의 Ru/Fe-SiO₂에 대하여 일산화탄소를 흡착시키고 적외선 흡수 스펙트럼을 관찰하여 SiO₂에 지지된 Ru/Fe 합금 표면에서의 Ru/Fe 합금과 CO와 상호작용을 규명하려 시도하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용한 장치 및 가스셀은 Lee 등[10]의 논문에서와 같은 것을 사용하였다. 실험 전에 장치를 구우면서 진공으로 하여 실험장치내의 압력이 10⁻⁶ torr 이하가 되도록 했다.

실리카지지 루테튬과 철을 만들기 위해 적당량의 RuCl₃·3H₂O (Aldrich Chem. Co., reagent grade, 금속 함량 38%)와 FeCl₃ anhydrous (Seoul Chem. Co., reagent grade)를 증류수에 녹이고 이것과 실리카겔 (Cab-O-Sil, M5, BET surface area 200 m²/g)과 혼합한 후 물을 가하여 슬러리 상으로 만든 후 회전건조기로 건조 시켰다.

건조된 것을 수정막자 사발에 넣고 곱게 갈아준 후 30 mg을 취하여 압력 0.3 ton/cm²에서 압축하여 직경 2 cm의 시료 디스크를 만든 후, 수소 기류하에서(10 cc/min) 3 h 동안 온도를 400 °C까지 올리고, 400 °C에서 3 h 동안 가열하여 환원시켰다. 이 시료 디스크를 흡착실험을 위한 cell에 넣고 10⁻⁵ torr 이하에서 1 h 동안 진공으로 하고, 325 °C와 H₂ 압력 250 torr에서 50 min 유지 후 10 min 식혀준 후, 다시 10 min 진공 탈착하는 과정을 2번 반복한 후 실온으로 식히면서(약 1 h) 진공으로 하였다. 이런 과정을 거친 후 CO 압력을 변화시키면서 흡착실험을 하였다.

일차 환원 및 이차 환원에 사용한 H₂ (프렉스에어 코리아 Co.)의 순도는 99.999%였고, CO (울산 종합가스)의 순도는 98.88% (포화탄화수소 1.10%)이었으며 더 이상 처리하지 않고 그대로 사용하였다. 사용한 기기는 적외선 분광기(Satellite 5000 FTIR, Thermo Mattson Co. U.S.A), XRD (RAD-3C, Rigaku, Japan), SEM (Jeol JSM-820, Japan) 이었다.

3. 결과 및 고찰

CO가 금속표면에 흡착되었을 때 생기는 결합의 성질을 설명하기 위해 IR이나 EELS 스펙트럼에서 관찰된 파수와 금속 카보닐에서 관찰된 파수와 비교하거나 일함수, TPD, EELS, LEED, 자기적 성질,

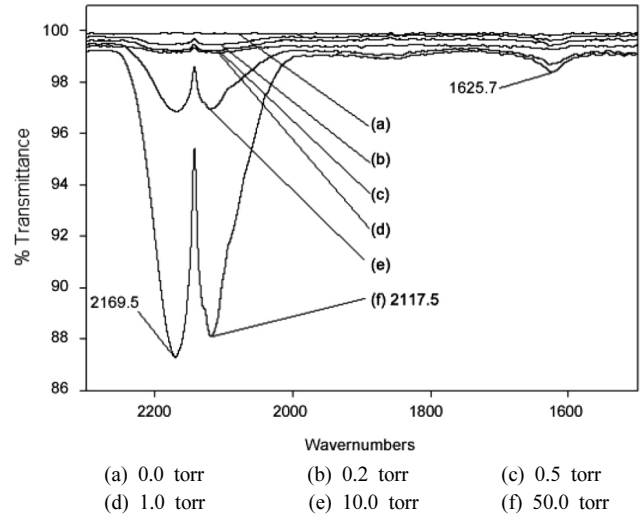


Figure 1. FTIR spectra of adsorbed CO on SiO₂ sample as varying CO pressure at 25 °C.

AFM, MO 계산으로부터 얻어진 정보를 근거로 이용한다. 담체에 지지된 합금의 경우에 CO 흡착에 관한 연구는 비교적 드물고 CO 흡착 시 적외선 스펙트럼에 영향을 미치는 요인이 많아 관찰한 적외선 스펙트럼의 해석에 어려움이 있다. 따라서 지지된 합금에서 관찰한 적외선 스펙트럼을 단일 금속이나 합금의 결정 평면에서의 CO 흡착현상에 대한 연구 결과와 관련지워 보는 것이 적절한 방법으로 판단된다.

3.1. SiO₂에서 CO 흡착

Figure 1은 SiO₂ 시료에서 실온에서 CO의 압력을 0.2 torr에서 50 torr까지 증가시켰을 때의 적외선 스펙트럼이다. CO의 압력이 10 torr 이상일 때 2169.5 cm⁻¹, 2117.5 cm⁻¹ 흡수띠가 현저해지는데(Q 가지 2143 cm⁻¹) 기체 상태의 CO[11]로 인한 것이다. 1625.7 cm⁻¹에도 흡수띠가 관찰되는데 SiO₂의 격자 배진동으로 인한 흡수띠라고 제안된 바[12] 있으나 물의 굽힘 진동수(1595 cm⁻¹)[13]와 유사하고 CO의 압력에 따라 흡수띠 세기가 가역적으로 증가 또는 감소하는 등의 CO 농도와 관련 현상을 나타내므로 규명을 위해 조금 더 검토가 필요해 보인다.

3.2. Ru-SiO₂에서 CO 흡착

Figure 2와 Figure 3는 각각 25 °C에서 4% Ru-SiO₂에서 CO의 압력을 0.2 torr에서 50.0 torr까지 증가시켰을 때와 진공탈착시켰을 때의 스펙트럼이다. Ru-SiO₂ 시료에 CO를 흡착시켰을 때와 진공탈착시켰을 때 2000 cm⁻¹ 이상의 영역에서는 2138.7 cm⁻¹, 2067.3~2071.2 cm⁻¹, 1988.3~2030.7 cm⁻¹의 적외선 흡수띠를 관찰했고 2000 cm⁻¹ 이하의 영역에서는 1748.0~1799.3 cm⁻¹, 1625.7 cm⁻¹에 적외선 흡수띠를 관찰했는데 관찰된 흡수띠의 위치가 실리카지지 Ru에서 얻은 Lynds 등[5]의 결과(2083 cm⁻¹, 2151 cm⁻¹), Dalls Betta[14]의 알루미늄 지지 Ru에서의 결과(Ru 입자의 직경이 대략 90 Å 일 때는 2020 cm⁻¹, 60 Å 이하일 때는 2140 cm⁻¹, 2080 cm⁻¹, 2040 cm⁻¹), Pfnüer 등[15]의 Ru(001)에서의 CO 흡착에 관하여 IRAS를 이용한 연구 결과(1984~2061 cm⁻¹), Kostof 등[16]의 산소로 덮인 Ru(001)에서의 CO 흡착에 관한 연구 결과(1850 cm⁻¹, 2050 cm⁻¹), Hoffman 등[17]의 FT-IRS를 이용한 Ru(001)에서의 CO 산화반응 연구 결과(산화되지 않은 Ru(001)에서 1990~2042 cm⁻¹, 산화된 Ru(001)에서, 2076 cm⁻¹, 2090 cm⁻¹) 등의 결과와도 같은 범위에 있다. 1988.3~2030.7 cm⁻¹에서 나타

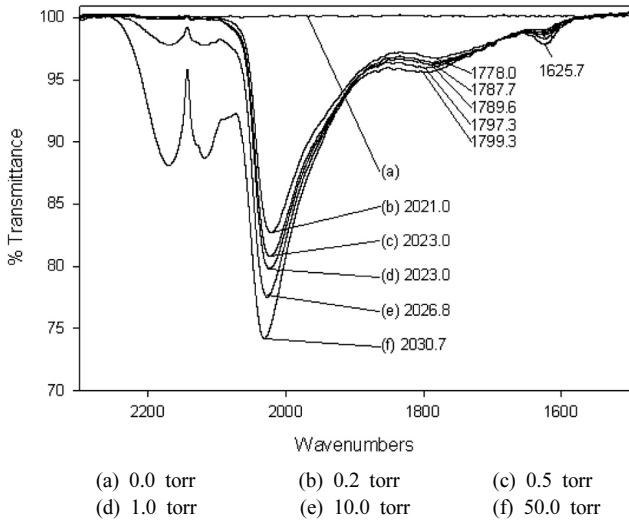


Figure 2. FTIR spectra of adsorbed CO on 4% Ru-SiO₂ sample as varying CO pressure at 25 °C.

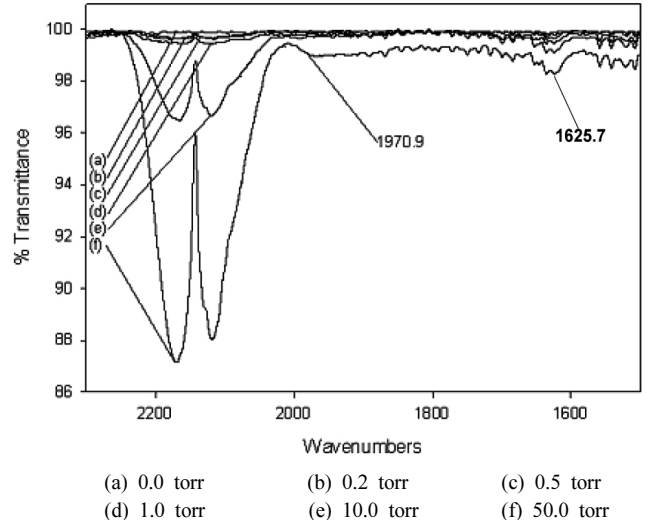


Figure 4. FTIR spectra of adsorbed CO on 4% Fe-SiO₂ sample as varying CO pressure at 25 °C.

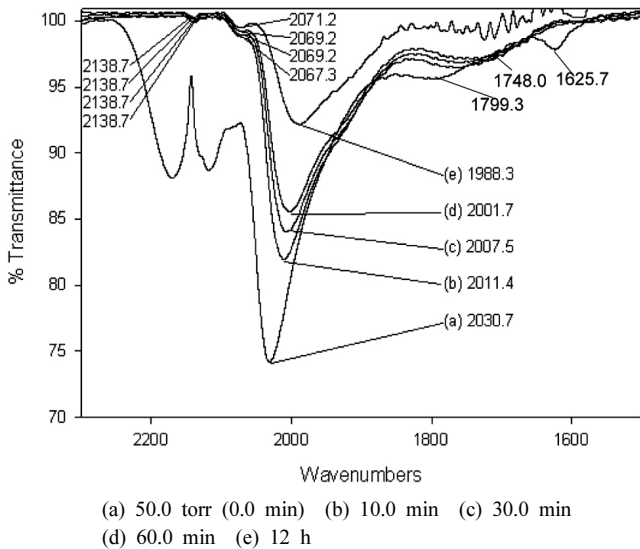


Figure 3. FTIR spectra of 4% Ru-SiO₂ sample after pumping to vacuum at 25 °C.

나는 가장 센 흡수띠는 CO의 분압이 0.2 torr일 때에도 나타나고 실온에서 거의 탈착되지 않는다. 루테튬 카르보닐 화합물에서의 적외선 흡수띠의 위치, Ru 단결정에서 CO의 흡착에 대한 HREELS, LEED, TPD 등의 스펙트럼과 일함수의 변화[15], MO 계산[16] 등에서 얻은 정보를 종합하여 보면 1988.3 cm⁻¹~2030.7 cm⁻¹의 적외선 흡수띠는 결정표면의 Ru 원자에 CO가 1 : 1로 C를 Ru 원자 쪽으로 하여 선형 결합된 경우에 나타나는 것이라고 설명이 가능하다. Brown 등[18]은 2135 cm⁻¹와 2080 cm⁻¹ 흡수띠를 관찰하고 각각 표면에 있는 산화된 루테튬과 루테튬 원자 주위의 산소에 의해 영향을 받고 있는 루테튬 원자에 흡착된 CO에 의한 것이라고 주장한 바 있는데 본 연구에서 관찰한 2138.7 cm⁻¹, 2067.3~2071.2 cm⁻¹의 두 적외선 흡수띠와 위치가 Brown 등의 결과와 거의 일치하고 본 연구에서 흡착 셀의 진공도가 10⁶ torr이어서 Ru이 실온에서 산화되기 어려운 조건이지만 약간의 산화된 Ru가 존재할 가능성이 있으므로 Brown 등의 주장을 받아들이는 것도 타당하여 보인다. 한편 Ru-SiO₂ 시료에서 SiO₂에 지지된 Ru

멍치 표면에 다양한 결정 표면 또는 상태가 가능하므로(멍치 크기 0.2 μm 이하) 이러한 흡착자리에 있는 Ru 원자에 여러 개의 CO가 흡착하여 나타난 적외선 흡수띠에서 비롯된 것이라는 해석도 가능해 보인다. 2000 cm⁻¹ 이하의 영역에서는 1748.0~1799.3 cm⁻¹의 적외선 흡수띠가 관찰되었는데 Ru(001) 평면에서 CO 흡착의 경우에는 보고된 바 없으나 Schiffer[19] 등은 산화된 Ru(001) 평면에서 CO 흡착에 경우에 1810 cm⁻¹ 흡수띠를 관찰하고 다리결합에 비롯되었다고 설명한 바 있다. 1748.0~1799.3 cm⁻¹ 흡수띠는 본 연구 조건에서 Ru-SiO₂ 시료에서 SiO₂ 표면에 있는 Ru 멍치에 다양한 Miller 지수 평면이 가능하므로 이러한 표면 중 높은 Miller 지수 평면에 존재하는 Ru 원자와 CO와의 결합이나 산화된 Ru 원자에 영향을 받는 Ru 원자와 다리결합한 CO 분자에 비롯된 것이라고 설명할 수 있다. 1625.7 cm⁻¹에 흡수띠에 대하여는 SiO₂ 시료의 CO의 흡착에서 이미 언급한 바 있다.

3.3. Fe-SiO₂에서 CO 흡착

Figure 4는 25 °C에서 4% Fe-SiO₂ 시료에서 CO의 압력이 0.2 torr에서 50.0 torr까지 증가시켰을 때의 적외선 스펙트럼이다. 흡착시킨 후 진공탈착시켰을 때, 적외선 스펙트럼에서 흡착한 CO에 기인하는 흡수띠는 5 min 이내에 쉽게 없어져 진공탈착시 스펙트럼을 그림으로 나타내지 않았다. SiO₂에 지지된 Fe 표면에서 CO와 접촉시 생성될 것으로 예상되는 Fe(CO)₅ 와 Fe₂(CO)₈에 의한 2080.0 cm⁻¹와 2028.0 cm⁻¹ 흡수띠[20]는 관찰되지 않았는데 흡착시에는 기체상태의 CO 흡수띠에 묻히고, 진공탈착시 물리흡착된 Fe carbonyl 화합물이 존재할 경우 쉽게 떨어져 나가며 Fe 표면에 결합된 CO도 쉽게 떨어져 나가기 때문으로 판단된다. 관찰 결과는 Eischens 등(2018 cm⁻¹, 1959 cm⁻¹)[8], Blyholder 등(2019 cm⁻¹, 1998 cm⁻¹)[21]의 연구 결과와 대체로 일치한다. 1970.9 cm⁻¹ 흡수띠는 Eischens의 주장을 받아들이면 Fe 원자에 선형결합된 CO 분자에 의한 것으로 판단된다.

3.4. Ru/Fe-SiO₂ 시료

Figure 5는 25 °C에서 4% Ru/Fe(9/1)-SiO₂에서 CO의 압력이 0.2 torr에서 50.0 torr까지 증가시켰을 때의 스펙트럼이고 Figure 6는 같은 시료를 진공탈착시켰을 때의 스펙트럼으로 다섯 흡수띠(2140.6 cm⁻¹, 2073.1 cm⁻¹, 1976.7~2007.5 cm⁻¹, 1705.7~1787.7 cm⁻¹, 1625.7 cm⁻¹)

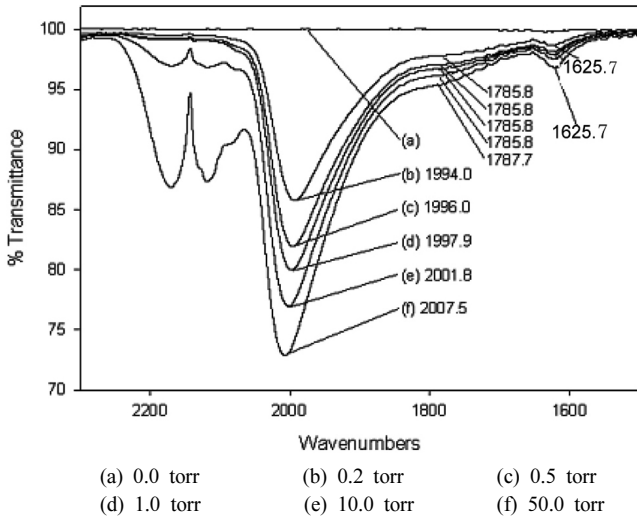


Figure 5. FTIR spectra of adsorbed CO on 4% Ru/Fe (9/1)-SiO₂ sample as varying CO pressure at 25 °C.

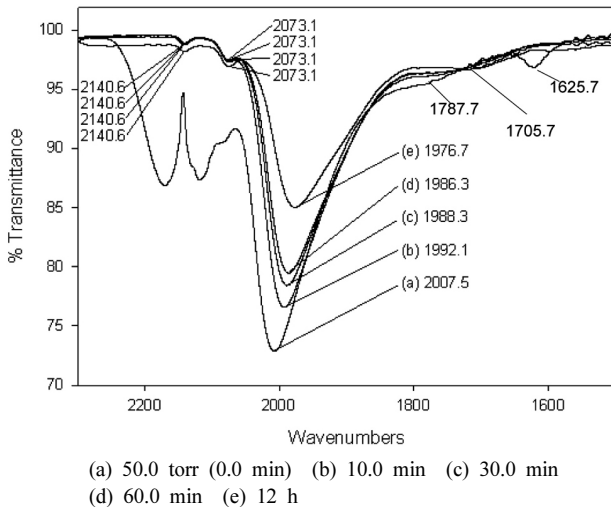


Figure 6. FTIR spectra of 4% Ru/Fe (9/1)-SiO₂ sample after pumping to vacuum at 25 °C.

가 관찰되었는데 관찰된 스펙트럼은 흡수띠의 세기와 위치에서 4% Ru-SiO₂와 흡수띠와 유사한 스펙트럼을 나타낸다. Figure 5와 Figure 6에서 관찰된 2140.6 cm⁻¹, 2073.1 cm⁻¹, 1976.7~2007.5 cm⁻¹ 흡수띠는 Figure 2와 Figure 3와 같이 Ru 원자에 선형결합한 CO의 신축진동에 의한 것으로 1705.7~1787.7 cm⁻¹는 높은 Miller 지수 평면에 존재하는 Ru 원자와 CO와의 결합이나 산화된 Ru 원자에 영향을 받는 Ru 원자와 다리결합한 CO 분자에 비롯된 것이라는 설명이 가능하다.

Figure 7은 25 °C에서 4% Ru/Fe (8/2)-SiO₂에서 CO의 압력이 0.2 torr에서 50.0 torr까지 증가시켰을 때의 스펙트럼으로 두 흡수띠 (1972.8~1990.2 cm⁻¹, 1625.7 cm⁻¹)가 관찰되었다. Figure 7의 스펙트럼은 Ru/Fe의 몰 비가 8/2로 대단히 큼에도 불구하고 4% Fe-SiO₂ 시료에서 CO의 흡착의 경우 스펙트럼과 흡수띠의 세기는 크기나 모양이나 위치가 유사하고 진공탈착시 5 min 이내에 CO 결합에서 비롯된 흡수띠가 사라졌다. 따라서 4% Ru/Fe (8/2)-SiO₂에서 SiO₂에 지지된 Ru/Fe 합금 문치의 표면이 거의 Fe로 덮혀 있기 때문으로 추정된다. Ru/Fe-SiO₂에서 Ru/Fe의 몰비가 8/2보다 작은 경우에는 진공탈착시 5

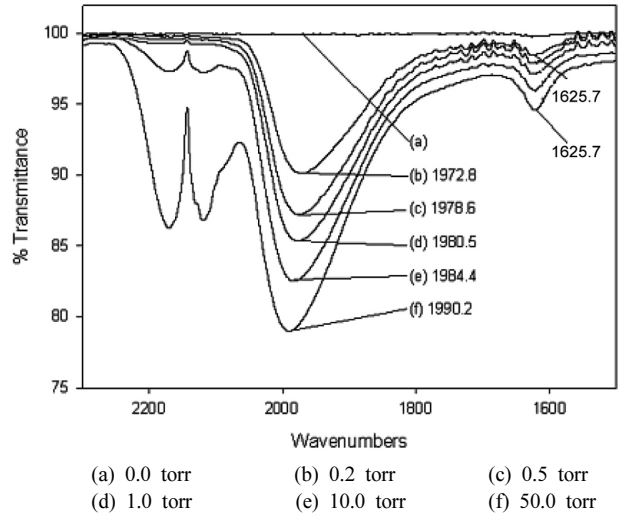


Figure 7. FTIR spectra of adsorbed CO on 4% Ru/Fe (8/2)-SiO₂ sample as varying CO pressure at 25 °C.

min 이내에 CO 결합에서 비롯된 흡수띠가 사라지므로 탈착시의 스펙트럼을 그림에 실지 않았다. 1972.8~1990.2 cm⁻¹ 흡수띠는 Figure 4와 같이 SiO₂에 지지된 Fe루테늄 원자에 선형결합한 CO의 신축진동에 의한 것이라는 설명이 가능하다.

Figure 8은 25 °C에서 4% Ru/Fe (5/5)-SiO₂에서 CO의 압력이 0.2 torr에서 50.0 torr까지 증가시켰을 때의 스펙트럼으로 두 흡수띠 (1938.1~1967.0 cm⁻¹, 1616.1 cm⁻¹)가 관찰되었다. Figure 8의 스펙트럼에서 흡수띠의 모양이나 위치가 4% Ru/Fe (8/2)-SiO₂와 마찬가지로 4% Fe-SiO₂ 시료와 유사하게 나타났다. 1938.1~1967.0 cm⁻¹ 흡수띠는 Figure 4에서와 같이 SiO₂에 지지된 Fe루테늄 원자에 선형결합한 CO의 신축진동에 의한 것이라는 설명이 가능하다.

Ru과 Fe의 합금은 774 K 이하일 때 Ru 함량이 24 mole% 이하 함량에서 hcp 구조를 가지고 1 상으로 존재하고, 24.5~4.5 mole% 사이의 함량에서 2 상으로, 4.5 mole% 이하 함량에서 bcc 구조를 가진다 [22]고 보고된 바 있다. 본 연구에서 Ru/Fe 몰비가 8/2 이하일 때 관찰한 스펙트럼이 Fe-SiO₂에서 CO를 흡착시킨 경우와 유사하고 진공탈착시 흡수띠가 5 min 이내에 사라지는 등 Fe-SiO₂에서와 같은 현상을 보여 Ru/Fe의 몰비가 8/2 이하일 때 SiO₂에 지지된 합금 문치의 표면이 거의 Fe로 덮혀있다는 설명이 가능하다. Ott[3] 등의 Ru과 Fe의 합금계에서 SIMS 측정으로부터 Fe의 농도가 낮은 경우에도 합금 표면이 거의 Fe로 덮혀있다고 추정할 결과와도 일치한다.

Figure 9의 SEM 사진을 보면 시료의 종류에 관계없이 SiO₂에 지지된 금속 또는 합금 문치의 크기가 0.2 μm 정도이거나 그 이하임을 알 수 있다. SiO₂에 지지된 금속 또는 합금 문치에서 에너지 측면과 Wuff 정리[23]를 고려하면 결정형태에 따라 조금 차이가 있겠지만 표면은 주로 (100)평면이나 (111)평면 등의 낮은 지수의 Miller 평면과 많은 스텔로 구성되어 있을 것으로 예상된다. 지지된 금속 또는 합금 문치에서 스텔에 위치한 금속 원자수의 금속 또는 합금 문치 전 표면에 위치한 원자수 대한 비율은 문치의 형태와 크기에 따라 다르겠지만 적어도 2a/r보다 클 것으로 추정할 수 있다[24](r; 문치의 반지름, a; 표면에서 원자간 최단거리). 이 제안에 따라 계산하면 문치의 크기가 0.1 μm 이하일 때 스텔에 위치한 원자가 0.5% 이상되어 스펙트럼의 선모양에 무시할 수 없는 영향을 미치리라 판단된다. 지지된 금속 또는 합금에서 다양한 평면과 많은 스텔의 존재가 본 연구에서 관찰한 스펙

Table 1. The Optical Densities of Absorption Bands Observed from 1800 to 2000 cm^{-1} in 4% Ru/Fe-SiO₂ Samples below Mole Ratio 8/2 of Ru/Fe

Ru/Fe mole ratio	8/2	7/3	6/4	5/5	3/7	0/10
Optical density	0.105	0.066	0.053	0.035	0.011	0.0046

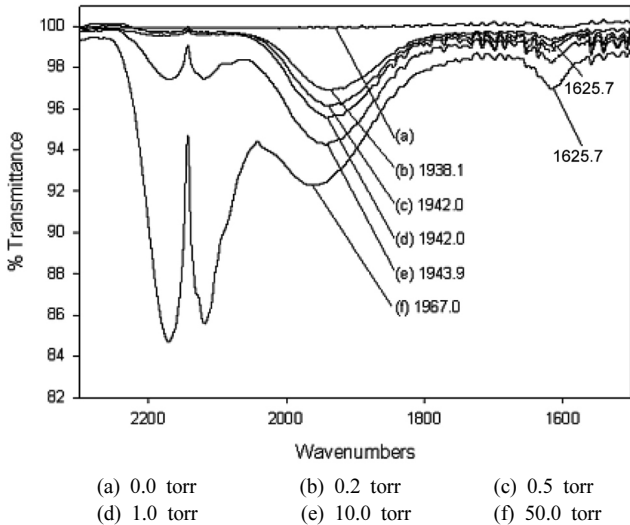


Figure 8. FTIR spectra of adsorbed CO on 4% Ru/Fe (5/5)-SiO₂ sample as varying CO pressure at 25 °C.

트럼의 흡수띠가 넓게 퍼지고 흡수띠의 피크가 분명하지 않은 현상과 관련이 있다고 판단된다. 본 연구에서 관찰한 스펙트럼에서 가장 센 흡수띠의 FWHM이 100 cm^{-1} 이상이나 결정의 경우 50 cm^{-1} [15,19,25] 이하이어서 본 연구에서 SiO₂에 지지된 금속 또는 합금 문치의 표면이 다양한 평면으로 이루어져 있음을 알 수 있다.

Table 1은 Ru/Fe의 몰비가 8/2 이하이고 CO의 압력이 50 torr일 때 1938.1~1967.0 cm^{-1} 흡수띠의 흡광도의 비를 나타낸 것이다. Ru/Fe-SiO₂ 시료에서 Fe-SiO₂ 시료보다 흡광도가 2~20배 큰 것을 보이고 Ru/Fe의 몰비가 증가할수록 증가했고, Rao 등[6]의 Ru/Fe-SiO₂에서 Fe-SiO₂보다 CO 흡착량 및 흡수띠 세기가 대단히 크다는 결과와도 일치한다. 이미 위에서 언급한 Ru/Fe의 몰비가 8/2 이하일 때 SiO₂에 지지된 합금 문치의 표면이 거의 Fe로 덮혀있다는 현상과 Moon 등[26]과 Wadayama 등[27]이 관찰한 스펙트럼에서 결합된 CO의 흡광계수가 Fe 흡착표면의 종류에 따라 크게 다르지 않다는 결과를 적용하면 Ru/Fe-SiO₂ 시료에서 Ru의 첨가가 Fe-SiO₂ 시료와 비교하여 표면적을

크게 증가시켰다고 추정할 수 있다.

Figure 10은 4% Ru/Fe (5/5)-SiO₂의 경우 금속 함량이 낮아 XRD 스펙트럼이 노이즈가 너무 커서 금속의 함량을 크게 증가시킨 20% Ru/Fe (5/5)-SiO₂의 XRD 측정 결과인데도 노이즈가 많아 특징이 잘 드러나지는 않으나 Ru와 Fe의 2 θ 위치는 각각의 순수한 결정(44.080, 44.520)에서와 차이가 없다. 합금을 이룰 때 격자상수는 큰 변화가 없음을 알 수 있다.

본 연구에서 4% Ru/Fe-SiO₂ 시료에 CO를 흡착시켰을 때 2138.7~2142.5 cm^{-1} , 2067.3~2073.1 cm^{-1} , 흡수띠는 CO 압력의 증가에 따라 거의 이동하지 않으나 1976.7~2017.2 cm^{-1} 흡수띠는 최대 30.8 cm^{-1} , 1737.9~1799.3 cm^{-1} 흡수띠는 최대 61.4 cm^{-1} , 1934.0~1990.2 cm^{-1} 흡수띠는 최대 34.8 cm^{-1} 이동했는데 일반적으로 흡착시 CO 압력이 증가하면 흡수띠 모두가 얼마간 단파장 쪽으로 이동하고 진공탈착시 이와 반대로 장파장 쪽으로 이동하는 현상이 관찰된다. 이러한 현상에 대하여 현재 화학적 이동, 이중극자 어울림, 궤도함수를 차지한 전자간 반발 등으로 설명하고 있다. Blyholder[28]는 CO의 압력이 커져 덮임율이 증가하면 금속으로부터 제공받은 전자에 대하여 많은 흡착된 CO 분자가 경쟁하게 되고 따라서 CO분자에 제공되는 d 전자가 부족해지고 M-C결합(금속원자-탄소원자 결합)이 약해지며 그로 인하여 C-O결합의 2 π 반결합 궤도함수에 제공되는 전자가 상대적으로 적게 되므로 C-O결합이 강해지고 진동수가 증가한다고 설명한 바 있다(화학적 이동). Hollins[29]에 의하면 금속표면에서 흡착질의 농도가 커지면 이중극자 어울림 현상이 두드러져 흡수띠가 단파장으로 이동하고 흡광계수가 작아지고 인접띠 간 흡광세기 이동이 일어날 수 있음을 설명하고 있다(이중극자 어울림). 한편 Bradshaw 등[30]에 의하면 덮임율이 커져 흡착질이 인접하게 되면 궤도함수를 점유한 전자가 반발해 척력이 발생하여 흡착질 분자의 진동수가 변하고 흡광계수의 변화를 가져올 수 있다고 설명한 바 있다(궤도함수를 차지한 전자간 반발).

Fe 촉매에 Ru를 가하여 만든 Fischer-Tropsch Ru/Fe 합금촉매에서 전환수가 증가하고 생성물의 선택성과 표면의 전자적 성질이 크게 변하는 것이 알려져 있고 성능이 우수한 새로운 촉매 개발 가능성도 있으나 Ru/Fe 합금 촉매에 대하여 비교적 많은 연구가 이루어져 있지 않다. 또한 SiO₂에 지지된 Ru/Fe 합금 문치에서 표면은 주로 (100)평면이나 (111)평면 등의 낮은 Miller 지수의 평면과 많은 스텝으로 구성되어 있을 것으로 추정되기는 하나 이제까지의 연구결과는 합금 문치 표면 상태의 다양성을 고려한 연구결과는 드물다. SiO₂에 지지된 Ru, Fe, Ru/Fe 합금 문치 표면의 경우 다양한 상태가 존재하여 표면에 존재하는 원자와 CO의 흡착 상태는 단일 결정표면과는 상이한 점이 많을 것이 예상되므로 본 연구가 이러한 현상의 이해와 응용을 위해 도움이 되길 기대한다.

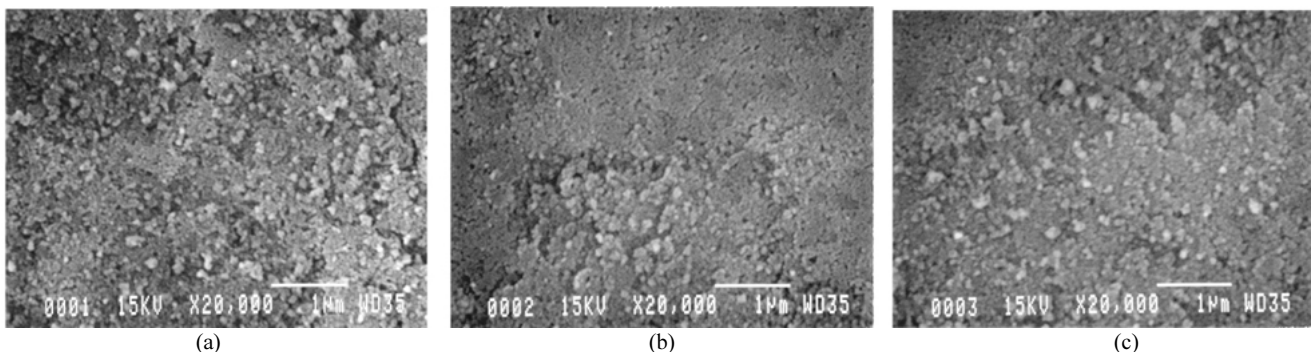


Figure 9. SEM photographs of the samples, (a) 4% Ru-SiO₂ sample, (b) 4% Ru/Fe (5/5)-SiO₂ sample, (c) 4% Fe-SiO₂ sample.

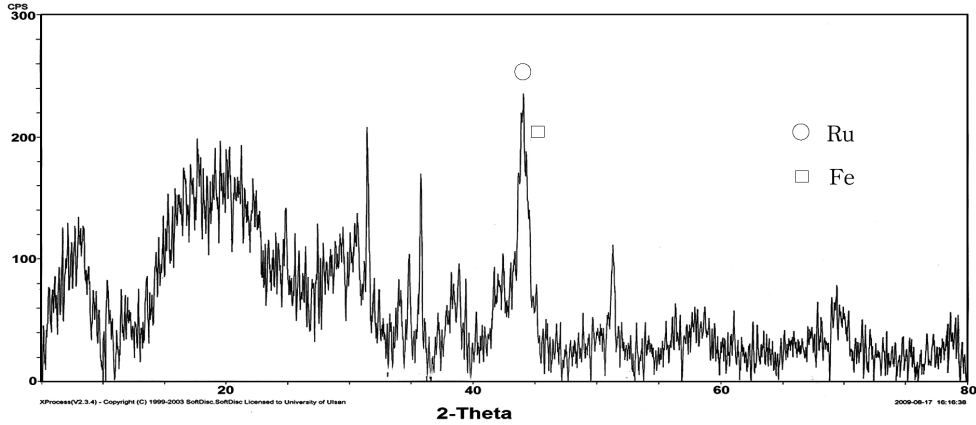


Figure 10. XRD pattern of 20% Ru/Fe (5/5)-SiO₂ sample.

4. 결 론

4% Ru-SiO₂ 시료에 CO를 흡착시켰을 때 2000 cm⁻¹ 이상의 영역에서는 세 적외선 흡수띠(2138.7 cm⁻¹, 2067.3~2071.2 cm⁻¹, 1988.3~2030.7 cm⁻¹)를 관찰했고, 2000 cm⁻¹ 이하의 영역에서는 1625.7 cm⁻¹과 Ru(001)에서는 관찰된 바 없는 1748.0~1799.3 cm⁻¹ 두 적외선 흡수띠를 관찰했으며 관찰 결과는 이전의 보고와 근사적으로 일치했다. 4% Fe-SiO₂ 시료에 CO를 흡착시켰을 때 두 적외선 흡수띠(1970.9 cm⁻¹, 1625.7 cm⁻¹)를 관찰했고 관찰 결과는 이전의 보고와 근사적으로 일치했다.

4% Ru/Fe-SiO₂ 시료에 CO를 흡착시켰을 때 Ru/Fe의 몰비 9/1 이상에서 다섯 적외선 흡수띠(2138.7~2142.5 cm⁻¹, 2067.3~2073.1 cm⁻¹, 1976.7~2017.2 cm⁻¹, 1737.9~1799.3 cm⁻¹, 1625.7 cm⁻¹)를 관찰했고 Ru/Fe의 몰비 8/2 이하에서 두 적외선 흡수띠(1934.0~1990.2 cm⁻¹, 1625.7 cm⁻¹)를 관찰했다. 2138.7~2142.5 cm⁻¹ 흡수띠, 2067.3~2073.1 cm⁻¹ 흡수띠, 1976.79~2017.2 cm⁻¹ 흡수띠는 SiO₂에 지지된 Ru/Fe 문치 표면의 Ru 원자에 선형결합한 CO의 신축진동에 의한 것으로, 1737.9~1799.3 cm⁻¹ 흡수띠는 Ru/Fe 문치 표면의 Ru 원자와 다리결합하거나 높은 지수 평면에 있는 Ru 원자에 흡착한 CO의 신축진동에 의한 것으로, 1934.0~1990.2 cm⁻¹ 흡수띠는 Ru/Fe 문치 표면의 Fe 원자에 선형결합한 CO에 의한 것으로 제시가 가능하다.

4% Ru/Fe-SiO₂ 시료에 CO를 흡착시켰을 때 2138.7~2142.5 cm⁻¹, 2067.3~2073.1 cm⁻¹, 흡수띠는 CO 압력의 증가에 따라 거의 이동하지 않으나 1976.7~2017.2 cm⁻¹ 흡수띠는 최대 30.8 cm⁻¹, 1737.9~1799.3 cm⁻¹ 흡수띠는 최대 61.4 cm⁻¹, 1934.0~1990.2 cm⁻¹ 흡수띠는 최대 34.8 cm⁻¹ 이동했다. Ru/Fe-SiO₂에서 CO를 흡착시켰을 때 Ru/Fe 몰비가 8/2 이하에서 증가할 때 CO가 Fe에 선형결합하여 생긴 1934.0~1990.2 cm⁻¹ 흡수띠의 흡광도가 증가하였는데, 이 현상은 Ru/Fe 문치 표면에서 Ru/Fe 몰비가 8/2 이하에서 증가할 때 시료의 함량과 비교하여 Fe 농도가 증가했고 Fe-SiO₂ 시료와 비교하여 표면적 Ru/Fe 몰비의 증가에 따라 점차 증가했기 때문으로 설명할 수 있다.

참 고 문 헌

1. R. B. Anderson, The Fischer-Tropsch Synthesis, Academic Press Inc. (1984).
2. M. A. Vannice, Y. L. Lam, and R. L. Garten, *Amer. Chem. Div. Petrol. Chem. Prepr.*, **23**, 495 (1978).
3. G. L. Ott, T. Fleisch, and W. N. Delgass, *J. Catal.*, **60**, 394 (1979).

4. Y. J. Chabal, *Surf. Sci. Rep.*, **8**, 211 (1988).
5. L. Lynds, *Spectrochem. Acta*, **20**, 1369 (1964).
6. G. U. Kulkarni, K. R. Kannan, T. Arunakavjalli, and C. N. R. Rao, *Adv. Catal. Des., Proc. Workshop*, **2**, 373 (1993).
7. T. Sasaki, T. Aruga, and Y. Iwasawa, *Surf. Sci.*, **291**, 429 (1993).
8. R. P. Eischens and W. A. Pliskin, *Adv. Catal.*, **10**, 1 (1958).
9. J. W. Cable and R. K. Sheline, *Chem. Rev.*, **56**, 1 (1956).
10. J. W. Lee, S. Chang, H. Pak, K. J. Shin, M. Kim, and W. I. Chung, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **9**, 137 (1988).
11. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. Volume I. Spectra of Diatomic Molecules*, D. Van Nostrand Co, Inc.: Princeton, New Jersey (1950).
12. M. Agnelli, H. M. Swann, C. Marquez-Alvarez, G. A. Martin, and C. Mirodatos, *J. Catal.*, **175**, 117 (1998).
13. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. Volume II. Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules*, D. Van Nostrand Co, New York, 281 (1945).
14. R. A. Dalla Betta, *J. Phys. Chem.*, **79**, 2519 (1975).
15. H. Pnürer, D. Menzel, F. M. Hoffman, A. Ortega, and A. M. Bradshaw, *Surf. Sci.*, **93**, 431 (1980).
16. K. L. Kostov, H. Rauscher, and D. Menzel, *Surf. Sci.*, **278**, 62 (1992).
17. F. M. Hoffman and M. D. Weisel, *Surf. Sci.*, **253**, 59 (1988).
18. M. F. Brown and R. D. Gonzalez, *J. Phys. Chem.*, **80**, 1731 (1976).
19. A. Schiffer, P. Jakob, and D. Menzel, *Surf. Sci.*, **389**, 116 (1997).
20. J. W. Cable and R. K. Sheline, *Chem. Rev.*, **56**, 1 (1956).
21. G. Blyholder, *J. Phys. Chem.*, **36**, 2036 (1962).
22. R. P. Elliot, *Constitution of binary alloys: First supplement*. McGraw-Hill, St. Louis, 431 (1966).
23. G. Wuff, C. Benson, and D. Patterson, *J. Chem. Phys.*, **23**, 670 (1955).
24. J. S. Ahn, K. S. Yoon, S. Y. Park, and S. K. Park, *J. Kor. Chem. Soc.*, **53**, 233 (2009).
25. U. Seip, M.-C. Tsai, K. Christmann, J. Kueppers, and G. Ertl, *Surf. Sci.*, **160**, 400 (1984).
26. D. W. Moon, S. L. Bernas, D. J. Dwyer, and J. L. Gland, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 4363 (1985).
27. T. Wadayama, K. Kubo, T. Yamashita, T. Tanabe, and A. Hatta, *J. Phys. Chem. B.*, **107**, 3768 (2003).
28. G. Blyholder, *J. Phys. Chem.*, **79**, 756 (1975).
29. P. Hollins, *Surf. Sci. Rep.*, **16**, 51 (1992).
30. A. M. Bradshaw and F. M. Hoffman, *Surf. Sci.*, **72**, 513 (1978).