

LaCoO₃ Perovskite 촉매상에서의 NO 환원반응

김영호 · 이충균 · 이화영* · 이현구* · 이호인

서울대학교 공과대학 공업화학과

*서울대학교 공과대학 화학공학과

(1991년 4월 17일 접수, 1991년 7월 23일 채택)

NO Reduction on LaCoO₃ Perovskite Catalyst

Young Ho Kim, Choong Kyun Rhee, Wha Young Lee*, Hyun Ku Rhee* and Ho-In Lee

Department of Chemical Technology(*Department of Chemical Engineering),

College of Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received 17 April 1991; accepted 23 July 1991)

요 약

LaCoO₃ 페로프스카이트형 산화물 촉매에서의 NO 분해 및 환원반응에 미치는 CO의 영향을 초고진공하에서 열탈착 실험을 통하여 조사하였다. 흡착되는 NO중 약 70%는 LaCoO₃ 표면의 Co³⁺에 분자상태로 흡착하였으며, 나머지는 산소결함에 분해흡착하여 표면 complex를 형성하였다. Co³⁺에 분자상태로 흡착한 NO는 그 일부가 450 K에서 최대 탈착속도를 보였으며, 나머지는 분해되어 N₂ 및 N₂O를 생성하였다. 선흡착된 CO가 후흡착되는 NO의 분해 및 환원에 큰 영향을 미치지 못한 반면, 후흡착된 α-CO는 Co³⁺에 분자상태로 흡착한 NO와 반응하여 α-CO₂로 탈착함으로써 NO의 분해를 촉진하였고, NO의 dimer나 chelate형 흡착물의 산소를 이용하여 후흡착된 β-CO는 β-CO₂를 생성하여 탈착함으로써 N₂의 생성을 촉진하였다.

Abstract—NO decomposition and NO reduction by CO on LaCoO₃ perovskite catalyst have been studied using the technique of thermal desorption spectrometry(TDS) under ultrahigh vacuum(UHV) condition at the adsorption temperature of 300 K. About 70% of NO adsorbed molecularly on Co³⁺ ion, and the others adsorbed dissociatively on oxygen vacancy and formed various surface complexes. A part of NO adsorbed on Co³⁺ showed maximum desorption rate at 450 K, and the others decomposed to form N₂ or N₂O. Pre-adsorbed CO gave little effect on NO dissociation, but in the case of pre-adsorption of NO, the post-dosed CO promoted both the dissociation of NO and the formation of N₂. The post-dosed α-CO reacted with NO adsorbed on Co³⁺ and desorbed as α-CO₂ resulting in the enhancement of NO dissociation. And the post-dosed β-CO, which adsorbed on the oxygen of the complex, also promoted the formation of N₂ by desorbing as β-CO₂.

1. 서 론

자동차수의 급증으로 대도시에서의 대기오염문제는 매우 심각한 상태에 와 있다. 적절한 촉매를 이용하여

자동차 배기가스에 의한 대기오염문제를 해결하려는 노력은 오래전부터 계속되어 왔으며[1, 2], 주로 CO, NO_x, 탄화수소로 구성되는 자동차 배기가스의 유해 배출물에 대하여 CO 및 탄화수소를 CO₂와 H₂O로 산화

시키는 동시에 NO_x를 N₂로 환원시키는 bifunctional catalyst의 개발을 목적으로 여러 가지 귀금속 담지촉매와 금속산화물 촉매가 연구되었다[3]. 귀금속 담지촉매는 매우 좋은 활성을 보여 현재 실제로 사용되고 있으나[4] 고가이며 그 양이 일부 지역에 국한되어 있어 공급상의 문제가 많다. 따라서 귀금속 대체촉매의 개발이 시급하던 중 1971년 Libby[5]에 의해 cobaltate나 manganite perovskite가 CO 산화반응 및 NO 환원반응에 강한 활성을 갖는다는 연구결과가 보고된 이후 perovskite형 산화물 촉매에 많은 관심이 집중되었다[6-9]. 이들의 연구결과는 perovskite 구조내에서 활성이 강한 B 점 금속이온이 안정하게 유지된다는 점과 격자산소 결함을 매개로 산화-환원반응의 순환이 일어난다는 점을 perovskite형 산화물 촉매의 주요한 활성요인으로 지적하고 있다.

한편, 자동차 배기가스 정화문제에서는 NO_x의 제거가 보다 더 중요하게 취급되고 있다. NO_x는 산화분위기에서는 물론 제거되기 어려우나, 환원분위기에서는 배기가스중의 H₂, CO 및 탄화수소에 의해 환원될 수 있으며, 이 중 가장 바람직스러운 것은 NO와 CO가 반응하여 무해한 N₂와 CO₂로 되는 반응으로서 현재 실용하고 있는 삼원촉매(three-way catalyst)가 이 역할을 잘 해내고 있다[10]. 여러 가지 perovskite형 산화물 촉매에서의 NO+CO 반응에 대한 연구도 많이 진행되었으나 대부분 상압 혹은 mTorr 영역에서 수행되어 보다 기초적인 표면반응 연구에 의한 반응기구 규명이 아쉬운 실정이다.

본 연구실에서는 이미 UHV system내에서의 열탈착 실험을 통하여 삼원촉매의 한 구성원인 Pt 표면에서의 NO+CO 반응[11] 및 perovskite형 산화물인 LaCoO₃에서의 CO 산화반응[12]에 관하여 연구하였으며, 이를 기초로 하여 본 연구에서는 동일한 조건하에서 LaCoO₃에서의 NO 분해반응 및 NO+CO 반응을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 실험장치

본 실험에 사용한 장치는 주 반응기인 초고진공계, 기체도입장치, 시료 가열 및 온도측정장치 등으로 구성되어 있으며 보다 상세한 설명은 문헌[13]에 보고된 바와 같다. 초고진공계는 3×10^{-9} Torr의 최종압력을 얻었으며 실험시 압력범위는 1.2×10^{-8} Torr이었다. 실험에 사용된 기체는 소형 실린더에 충전된 고순도 NO(99.8%, 일본산소)와 CO(99.9%, 일본산소)로서 acetone-dry ice trap을 거쳐 정제된 후 반응기내로 주입하였다.

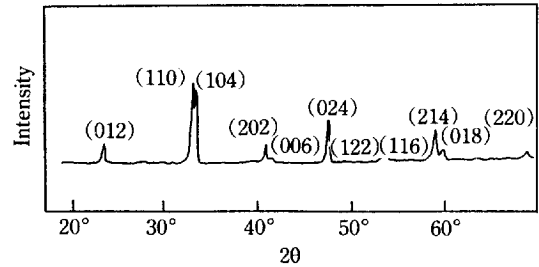
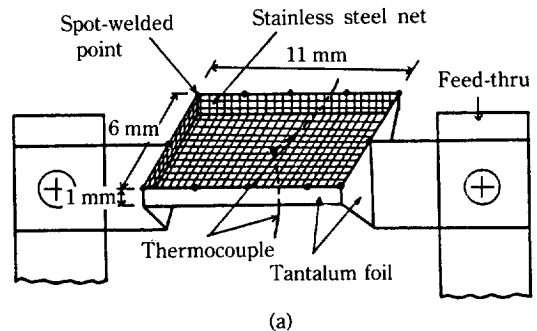
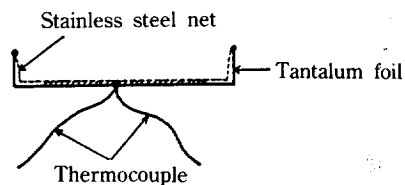


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of LaCoO₃ perovskite.



(a)



(b)

Fig. 2. (a) The tantalum boat held on feed-thru.
(b) Cross-section of tantalum boat.

2-2. 촉매제조

LaCoO₃ perovskite 촉매는 La와 Co의 질산염으로부터 공침법[14]으로 제조하였다. 침전물을 900°C에서 24 시간 소성한 다음 분말로 갈아 300 kg/cm²의 압력을 가하여 plate형으로 만든 후 다시 1100°C에서 6시간 가열하였다. 이와 같은 과정을 통하여 제조된 LaCoO₃에 대하여 XRD pattern(Fig. 1)을 조사함으로써 제조된 촉매가 단일상의 perovskite구조를 가졌음을 알 수 있었다. 촉매는 분말형태의 다결정으로 실험에 사용하였으며 비표면적은 0.81 m²/g이었다.

2-3. 온도측정

실험에 사용한 촉매는 분말형태의 금속산화물로서 가열시키는데 특별한 방법이 필요하였다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 tantalum foil(Alpha Product, 0.0025 cm thick-

ness)을 사용하여 그것을 boat 형태로 접은 다음 그 안에 LaCoO_3 분말을 담았다. 촉매입자가 움직이지 않도록 하기 위하여 200 mesh의 stainless steel 망을 내부에 점용접하였다. Ta boat는 feed-thru에 부착하여 쉽게 저항가열할 수 있었으며, 녹는점이 매우 높아(3300 K) 실험온도 범위(300-1000 K)에서는 안정하였다. 촉매시료는 용량 2 kW의 transformer 2대를 이용하여 얻은 저전압 고전류의 교류전원을 사용하여 가열하였다.

온도는 chromel-alumel 열전쌍(Omega Engineering Inc., Φ 0.0127 cm)을 Ta boat 뒷면에 점용접한 다음 ice-water bath reference junction과 연결하여 측정하였다. 그러나 LaCoO_3 는 산화물이기 때문에 열전도도가 낮아 Ta boat와 촉매사이에 약 200 K의 온도차가 발생하였으므로 optical pyrometer를 사용하여 실제 촉매층의 온도를 측정함으로써 34 K/s의 승온속도를 얻었으며 이를 이용하여 열전쌍과 시료온도와의 차이를 보정하였다.

2-4. TDS data를 얻는 과정

10 mg의 촉매를 Ta boat와 stainless steel망 사이에 채운 다음 초고진공계에 넣고 기체들을 배기하였다. 촉매표면을 세척하기 위하여 700°C로 6시간 동안 가열하면서 탈착되는 기체들을 질량분석기로 관찰한 바, 소량의 O_2 피크가 관찰되었는데, 이것은 가열온도를 700°C 이상으로 올리면 급격히 증가하였다. 이 때 탈착하는 O_2 는 bulk oxygen으로서 이것의 유출을 최대한 방지하기 위하여 촉매의 가열온도를 700°C를 넘지 않도록 주의하였다. 가열하는 동안 유출된 bulk oxygen을 보충하기 위하여 200°C에서 1×10^{-6} Torr의 O_2 로 20분 동안 annealing하고 500°C로 승온하여 흡착산소를 탈착시키는 과정을 3회 반복하였다. 이상의 표면 세척 과정은 문헌[12]에 따른 것으로 이와 같이 하여 깨끗하고 oxygen stoichiometric한 표면을 얻은 것으로 가정하였다.

열탈착 스펙트럼은 X축을 시간 눈금, Y축을 QMS 이온전류의 양으로 하여 얻었으며, X축은 승온속도를 이용하여 온도 눈금으로 변환할 수 있었다. 기체의 유입은 300 K에서 실시하였으며, 유입량은 ion gauge로 측정한 유입압력과 초시계로 측정한 유입시간으로 결정하였다. 또한, background pressure 중 CO의 분압이 높아 이에 의한 영향을 줄이기 위하여 유입압력을 높게 하고 유입시간을 짧게 하였다. 실험이 진행됨에 따라 촉매의 oxygen stoichiometry가 계속 변하므로 수시로 일정량의 NO 흡착에 대한 열탈착 곡선을 조사하여 처음의 그것과 비교하였고, 필요에 따라 O_2 로 annealing 하였다.

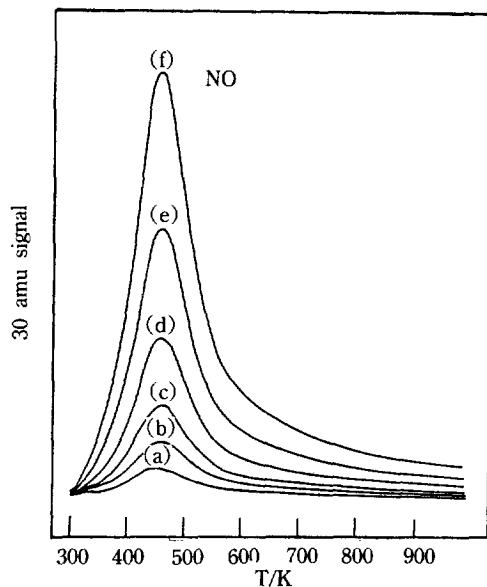


Fig. 3. Thermal desorption spectra of NO after exposures of (a) 1 L, (b) 3 L, (c) 6 L, (d) 15 L, (e) 30 L, and (f) 60 L.

3. 결과 및 고찰

3-1. NO의 흡착상태

Fig. 3은 LaCoO_3 의 표면에 대하여 NO의 노출량을 1 L에서 60 L까지 변화시키면서 얻은 NO의 열탈착 곡선들이다. LaCoO_3 에 흡착된 NO는 450 K에서 최대 탈착 속도를 보이며 1차의 탈착차수를 갖는 탈착형태를 보인다. NO의 탈착피크가 하나인 것으로 보아 LaCoO_3 표면에서의 NO 흡착상태가 한 가지임을 유추할 수 있다.

금속산화물에 대한 NO의 흡착상태로는, NO 분자의 질소원자가 금속이온과 결합하여 nitrosyl complex를 이룬 형태[15], NO 분자의 산소원자가 금속이온과 결합하여 금속산화물의 산소와 함께 chelate complex를 이루거나 혹은 NO의 dimer를 이룬 형태[16] 등이 알려져 있으며, 환원된 금속산화물에서는 상온에서 분해 흡착하면서 금속산화물을 산화시킨다는 보고[17]도 발표된 바 있다.

LaCoO_3 의 경우, 표면에 노출된 La^{3+} , Co^{3+} 및 격자 산소 결합점 등이 NO의 흡착점으로 제공될 수 있다. Fig. 3의 NO 탈착에 대하여 pre-exponential factor를 10^{13} s^{-1} 로 가정하고 Redhead의 1차식[18]에 의해 탈착 활성화에너지를 구해보면 101 kJ/mole 정도가 되는데, 이 값은 일반 전이금속의 표면에서 구한 값과 유사하므로[19], Fig. 3의 NO는 LaCoO_3 표면에 노출된 금속

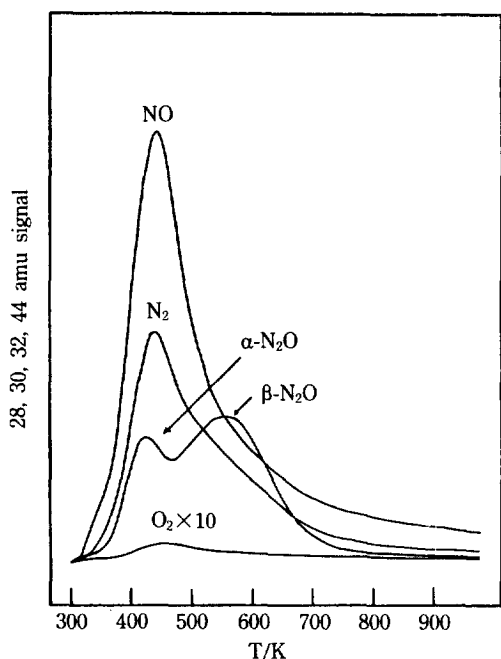


Fig. 4. Thermal desorption spectra of NO, N₂, N₂O, and O₂ after exposing NO of 180 L.

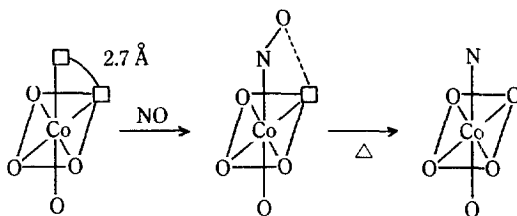
이온에 흡착된 것으로 생각할 수 있다. 표면에 노출된 금속이온에 대한 흡착은 대체로 일반 전이금속의 표면에서와 같이 nitrosyl complex를 형성하는 흡착상태를 가질 것으로 예상되는데, 금속에 대한 NO의 결합이 π -back bonding을 통하여 이루어짐을 고려하면, NO는 Xe의 전자구조를 갖는 La³⁺보다는 d-궤도가 어느정도 비워져 있는 Co³⁺에 흡착할 가능성이 높다. Perovskite형 촉매상에서 NO의 환원반응은 intrafacial process를 통하여 진행되는 것으로 알려져 있으므로[20] NO의 산소원자쪽이 금속에 결합된 경우는 대부분 승온탈착시 분해되리라 예상된다. 한편, 산소결합에 흡착되는 NO는 흡착시 바로 분해되거나 혹은 격자산소와 반응하여 복잡한 complex를 이루는 것으로 보인다. 따라서, Fig. 3의 탈착피크는 1차의 탈착형태를 보이는 것으로 보아 분자흡착된 NO, 즉 Co³⁺에 nitrosyl complex를 이룬 형태로 흡착된 NO가 승온함에 따라 그대로 탈착하면서 나타내는 피크로 생각된다.

3-2. NO의 분해반응

LaCoO₃ 표면에 흡착된 NO를 열탈착시킬 경우, NO 외에도 N₂, N₂O 및 O₂의 탈착이 관찰되었다. Fig. 4는 180 L의 NO에 LaCoO₃를 노출시킨 후 얻은 NO, N₂, N₂O 및 O₂의 열탈착 곡선들이다. N₂는 450 K에서 최대 탈

착속도를 가지며, 600 K를 중심으로 하는 또하나의 작고 넓은 탈착피크를 보이고 있다. N₂O는 두개의 뚜렷한 탈착피크를 보이는데, 430 K에서 탈착하는 것을 α -N₂O, 570 K에서 탈착하는 것을 β -N₂O라 하면 β -N₂O의 탈착량이 α -N₂O의 2배정도 된다. 각 기체들에 대한 질량분석기의 감도를 고려하였을 경우, 흡착된 NO중의 약 70%가 N₂ 및 N₂O로 탈착되어짐을 알 수 있다. 한편, 산소는 470 K에서 아주 작은 탈착피크를 주는데, 산소의 탈착량이 N₂ 및 N₂O의 탈착량에 비하여 매우 작다는 것은 NO의 분해로부터 생성된 산소원자의 대부분이 촉매에 남아 있다는 것을 의미한다. 따라서 NO의 열탈착 실험을 반복할 경우 이러한 산소가 LaCoO₃의 표면에 누적되어 NO의 흡착 및 분해에 영향을 미칠 것으로 예상하였으나, 일정량의 NO를 반복적으로 흡착시켜서 얻은 NO 혹은 O₂ TDS 실험결과는 거의 일정하였다. 즉, 이것은 NO의 분해로부터 생성된 산소원자가 LaCoO₃의 표면에 누적되지 않고 bulk중의 결합격자로 빠르게 이동하였음을 의미한다. 이와 같이 LaCoO₃상에서 NO를 분해시킬 경우 산소가 방출되지 않고 촉매 자체를 산화시키는 현상은 Voorhoeve[20] 및 Sorenson[21] 등의 연구에서도 보고된 바 있다.

NO의 흡착에 의하여 N₂ 및 N₂O가 생성되었다는 것은 흡착된 NO가 분해되었음을 나타낸다. NO의 흡착량에 따라 달라지겠지만, Fig. 4는 흡착된 NO의 약 70%가 분해됨을 나타내고 있다. Co³⁺에 흡착된 NO가 분해되려면 그 주위에 비어있는 흡착점이 존재해야 한다. NO의 분해에 필요한 흡착점으로 제공될 수 있는 것은 그 주위의 산소결합점으로 예상되는데, Co³⁺ 흡착점도 어느 의미에서는 산소결합점이다. Co³⁺ 이온 주위의 산소는 팔면체구조로 배위되는데, 여기서 이웃하는 산소이온간의 거리는 약 2.7 Å이다. 두 개 이상의 산소결합을 갖는 Co³⁺이온에 NO가 흡착하였다면, NO는 Co³⁺에 대하여 보다 안정한 위치를 찾아 팔면체구조로 배위하려는 경향을 갖게 될 것으로 예상되는데, NO가 금속에 흡착하여 형성되는 M-N-O 구조는 일반적으로 선형구조를 갖기보다는 굽은 모양의 구조를 유지하는 것으로 알려져 있으므로[22] 팔면체구조로 배위할 가능성은 보다 높아진다. 이 때, 약 1.2 Å의 결합길이를 갖는 NO는 그 결합길이가 더 늘어나게 된다. 한편, 코발트 이온에 흡



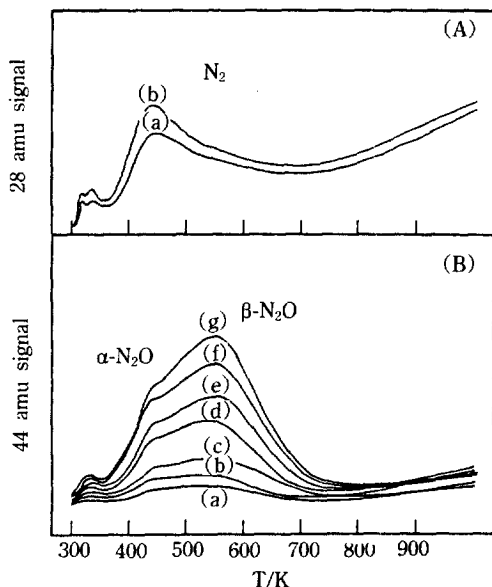


Fig. 5. (A) Thermal desorption spectra of N_2 after exposures of (a) 960 L and (b) 1920 L.

(B) Thermal desorption spectra of N_2O after exposures of (a) 40 L, (b) 80 L, (c) 160 L, (d) 320 L, (e) 480 L, (f) 720 L, and (g) 960 L.

착한 NO는 금속으로 σ -전자를 주는 대신 금속으로부터 π -전자를 받게 되는데, 이 전자는 NO의 π^* -반결합성 궤도에 들어가게 되므로 N-O의 결합세기는 약화된다.

이렇게 볼 때, NO의 분해는 NO로의 전자공급이 쉬운 낮은 산화상태의 코발트 이온에서 보다 잘 일어나리라 예상되며 따라서 낮은 산화상태의 코발트 이온량과 산소결함량에 크게 의존할 것으로 생각된다.

NO의 분해로 생성된 산소원자는 bulk 중의 산소결함점으로 이동해 가는 반면, 분해된 질소원자는 그 자체로는 불안정하여 다른 흡착종과 만나 안정화되기까지 $LaCoO_3$ 의 표면에서 어느정도 이동성을 가지리라 예상된다. NO의 분해가 흡착온도에서 이루어지는지 아니면 승온함에 따라 진행되는지는 알 수 없지만, Fig. 4에서 N_2 의 탈착이 350 K에서 시작되는 것으로 보아 이 온도 이상에서는 분해된 질소원자가 어느정도 이동성을 가진다는 것을 알 수 있다.

$LaCoO_3$ 표면에 대한 N_2 및 N_2O 의 열탈착 곡선들은 Fig. 4에서 보인 N_2 및 N_2O 의 열탈착 곡선과 비슷한 양상을 갖는다. Fig. 5(A)는 $LaCoO_3$ 를 N_2 에 노출시킨 후 얻은 N_2 열탈착 곡선들이다. N_2 의 노출량을 늘리고 질량분석기의 감도를 높였음에도 불구하고 N_2 의 탈착량이 매우 적은 것으로 보아 N_2 는 $LaCoO_3$ 표면에 거의 흡착하지 않음을 알 수 있다. 그러나 소량의 흡착된 N_2 는

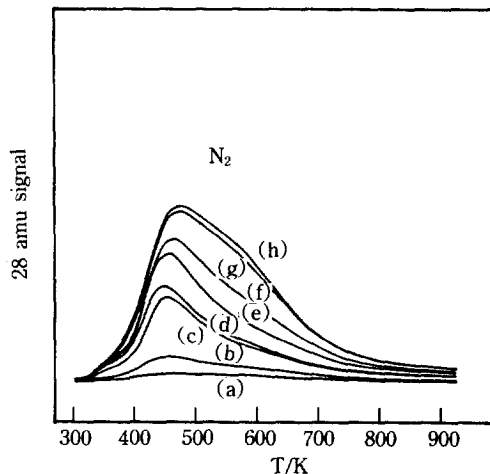


Fig. 6. Thermal desorption spectra of N_2 after exposing NO of (a) 20 L, (b) 60 L, (c) 180 L, (d) 300 L, (e) 600 L, (f) 1200 L, (g) 2700 L, and (h) 3600 L.

450 K에서 최대 탈착속도를 주며 500 K 이후에서도 계속해서 서서히 탈착되는 양상을 보인다. 340 K의 작은 피크는 물리흡착되어 있는 N_2 의 탈착으로 생각되며, 700 K 이후의 탈착은 background CO에 의한 side effect이다. N_2 분자가 $LaCoO_3$ 에 화학흡착하기는 매우 어려우나 흡착된 소량의 N_2 는 높은 흡착 활성화에너지를 필요로 하는 분리흡착상태로 존재할 것으로 생각되며, 이것이 온도가 상승함에 따라 표면이동하여 N_2 분자를 형성하면서 이와 같은 탈착피크를 주는 것으로 사료된다. Fig. 4의 N_2 탈착곡선과 Fig. 5(A)의 N_2 탈착곡선의 유사성은 이들 각각의 N_2 탈착이 거의 비슷한 경로를 따르고 있음을 암시해 준다.

NO의 흡착량을 변화시키면서 NO의 분해에 의하여 생성되는 N_2 의 열탈착 곡선을 Fig. 6에 나타내었다. NO의 흡착량이 증가함에 따라 N_2 의 최대 탈착속도를 주는 온도가 상승함을 볼 수 있는데, 이는 NO의 흡착량이 증가함에 따라 N_2 로의 탈착이 어려워진다는 것을 의미한다. N_2 로의 탈착 활성화에너지나 질소원자의 표면이동에 대한 활성화에너지가 비교적 낮음을 고려하면, NO의 흡착량이 증가함에 따라 N_2 로의 탈착이 어려워지는 것은 NO의 분해가 어려워졌기 때문이다. 즉, NO의 흡착량이 증가하면 NO의 분해에 필요한 산소결함량이 감소하므로 NO의 분해가 어려워지며 따라서 N_2 의 생성도 어려워진다. 그러므로 이 온도에서의 N_2 생성에는 NO의 분해가 유효단계로 작용한다고 볼 수 있다.

한편, Fig. 6에서 NO의 흡착량이 증가함에 따라 600 K 피크의 탈착율이 점점 증가함을 볼 수 있다. 표면이동이나 N_2 로의 탈착에 필요한 에너지가 충분히 공급됨에

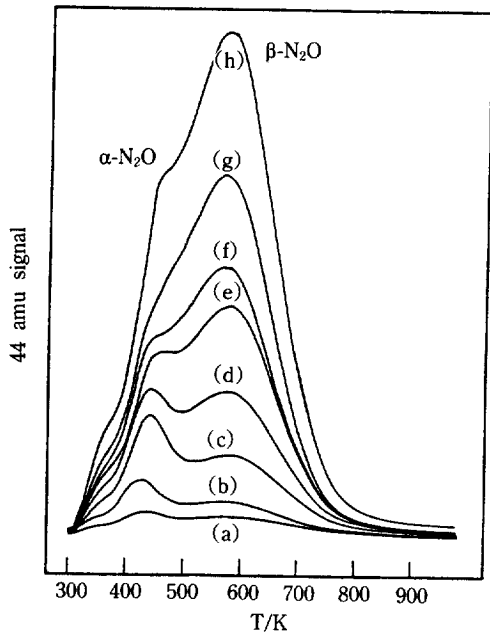


Fig. 7. Thermal desorption spectra of N₂O after exposing NO of (a) 30 L, (b) 60 L, (c) 180 L, (d) 300 L, (e) 330 L, (f) 420 L, (g) 600 L, and (h) 720 L.

도 불구하고 상당한 고온까지 LaCoO₃의 표면에 남아 있는 질소원자는 LaCoO₃의 격자산소와 함께 complex를 형성하고 있는 질소원자들일 것으로 추측된다. NO의 분해로 생성된 질소원자는 LaCoO₃ 표면을 이동하면서 N₂ 및 α-N₂O를 생성하여 탈착하는 한편, 산소결합점에 강하게 분해흡착하고 있는 NO와 결합하여 표면 complex를 형성한다. 표면 complex는 대체로 NO의 dimer나 chelate형 흡착물일 것으로 추측되며 상당히 강한 흡착상태를 지닐 것으로 생각된다. 600 K의 N₂ 탈착과 570 K의 β-N₂O 탈착을 연관지어 고찰하면 이 두 가지 탈착종은 이러한 complex가 분해되면서 생성되는 것임을 유추할 수 있다. NO의 흡착량이 증가하면 NO의 분해가 어려워지는 반면 NO의 dimer가 형성되는 등 complex의 형성이 용이해지므로 600 K의 N₂ 탈착율이 증가하게 된다.

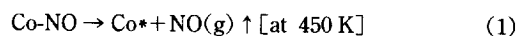
Fig. 5(B)는 N₂O의 노출량을 변화시키면서 얻은 N₂O 열탈착 곡선들이다. N₂O는 두 가지 흡착상태를 가지며 각각 430 K와 570 K에서 탈착하는데, 이것은 Fig. 4에서 보인 α-N₂O 및 β-N₂O의 탈착온도와 일치한다. 따라서 N₂O에 노출됨으로써 생성되는 N₂O의 흡착상태와 NO의 분해에 의하여 생성되는 N₂O의 흡착상태는 동일한 것으로 판단된다. Fig. 5(B)에서도 β-N₂O의 탈착량이 α-N₂O에 비해 약 2배 정도 많다. 이 때, N₂O 노출시간과 동일한

시간 동안의 CO₂ back pressure에 의한 44 amu의 탈착량은 상대적으로 매우 작았기 때문에 무시하였다.

NO의 분해에 의하여 생성되는 α-N₂O와 β-N₂O의 생성비는 NO의 흡착량에 따라 달라진다. Fig. 7은 NO의 흡착량을 변화시키면서 얻은 N₂O 열탈착 곡선들이다. NO의 흡착량이 적을 때는 α-N₂O와 β-N₂O의 탈착량이 거의 동일하며 α-N₂O가 예리한 탈착피크를 주는 반면 β-N₂O는 넓은 탈착피크를 보인다. 그러나 NO의 흡착량이 증가함에 따라 α-N₂O에 비하여 β-N₂O의 탈착량이 점점 증가함을 관찰할 수 있다.

α-N₂O의 탈착은 대체로 2차의 탈착차수를 갖는 탈착형태를 보이는데, 이것은 α-N₂O의 탈착이 어떤 두 흡착종간의 반응을 통하여 이루어짐을 나타낸다. 즉, NO의 분해로부터 생성된 질소원자가 nitrosyl 형태로 흡착한 NO와 반응하여 α-N₂O를 생성하고 이 α-N₂O는 매우 불안정하여 430 K에서 최대 탈착속도를 보인다. 이러한 반응은 nitrosyl 형태로 흡착한 NO의 최대 탈착속도가 α-N₂O의 최대 탈착속도보다 약 20 K 정도 높은 450 K에서 나타나므로 일어날 가능성이 충분하다. 이렇게 볼 때, NO의 탈착과 α-N₂O의 탈착은 어느정도 경쟁적으로 일어나리라 예상되며, 그 생성비율은 표면에서 이동하는 질소원자의 양에 크게 의존할 것으로 생각된다. α-N₂O의 탈착피크가 β-N₂O에 비하여 대체로 예리하게 나타나는 것은 표면에 흡착되어 있는 nitrosyl 형태의 NO가 급격히 감소하기 때문이며 이것은 α-N₂O가 nitrosyl 형태의 NO로부터 생성됨을 반증해 주는 결과이다.

한편, β-N₂O는 앞에서 고찰한 바와 같이 complex로부터 분해되어 생성된다. β-N₂O와 600 K의 N₂는 경쟁적으로 탈착하는 것으로 보이며 이들간의 탈착비율은 LaCoO₃ 표면의 산화 혹은 환원 상태에 의존할 것으로 생각된다. 이 온도 근처에서 NO의 탈착이 관찰되지 않는 것으로 보아 complex의 분해로 NO가 생성되지 않는다는 것을 알 수 있는데, 이것은 complex내의 N-N 결합세기가 매우 강함을 의미한다. NO의 흡착량이 증가함에 따라 β-N₂O의 탈착율이 α-N₂O에 비해 크게 증가하는 것은 NO의 흡착량이 증가하면 산소결합의 부족으로 NO의 분해가 어려워져 α-N₂O의 생성이 힘들어지는 반면 complex의 생성은 계속 증가하기 때문이다. 여기서 complex가 모두 N₂ 및 β-N₂O로 분해되어 탈착된다고 볼 때, 흡착되는 NO중 약 30%가 LaCoO₃ 표면에서 complex를 형성함을 알 수 있다. 이상의 고찰로부터 NO의 분해반응에 대한 다음과 같은 반응기구를 제안할 수 있다.



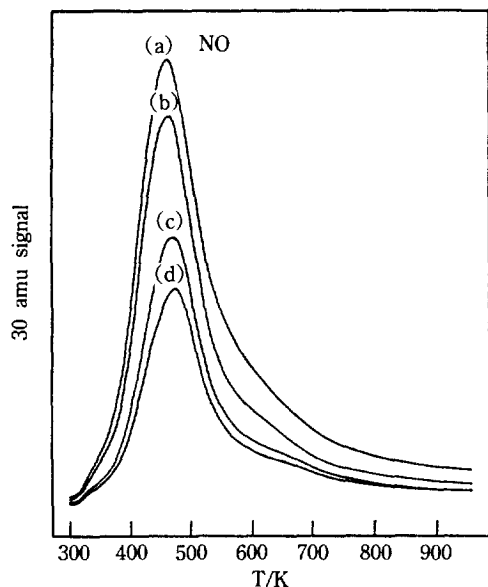


Fig. 9. Thermal desorption spectra of NO after exposing CO of (a) 0 L, (b) 60 L, (c) 120 L, and (d) 360 L on the 180 L NO-covered surface.

생성을 억제하게 된다. 즉, 후흡착된 NO는 선흡착된 α -CO나 β -CO의 영향을 받지 않고, 남아 있는 산소결합 점을 이용하여 자체적으로 분해함으로써 N₂ 및 N₂O를 생성할 것으로 예상되며, 따라서 선흡착된 CO는 NO의 분해나 환원반응에 큰 영향을 미치지 못할 것으로 보인다.

Fig. 8에서 CO의 선흡착량이 증가함에 따라 600 K를 중심으로 하는 NO의 새로운 탈착피크가 나타났으며 점점 증가하였는데, 이것은 후흡착되는 NO중 일부 분리흡착되어 있던 질소원자가 β -CO와 반응하여 표면 complex를 형성하였다가 β -CO가 탈착한 후 격자산소와 반응하여 생성되는 NO로 추정된다. 즉 이것은 NO의 분해로 생성된 질소원자의 표면이동이 β -CO에 의해 방해받고 있음을 나타내는 결과로서 이 때문에 N₂ 및 N₂O의 생성이 어느 정도 감소될 것으로 예상된다. 이러한 NO의 새로운 탈착피크는 다음에서 보는 Fig. 9와 Fig. 10에서도 계속 나타나고 있다.

Fig. 9는 180 L의 NO를 선흡착시킨 후 후흡착되는 CO의 양을 0 L에서 360 L까지 변화시키면서 얻은 NO의 열탈착 곡선들이다. Fig. 8에서와는 달리 후흡착되는 CO의 양이 증가함에 따라 NO의 탈착량이 크게 감소함을 볼 수 있다. 후흡착되는 CO에 의하여 선흡착된 NO가 치환되는 것은 관찰할 수 없었으므로, 후흡착되는 CO에 의하여 NO의 탈착량이 감소하는 것은 NO가 CO와 반

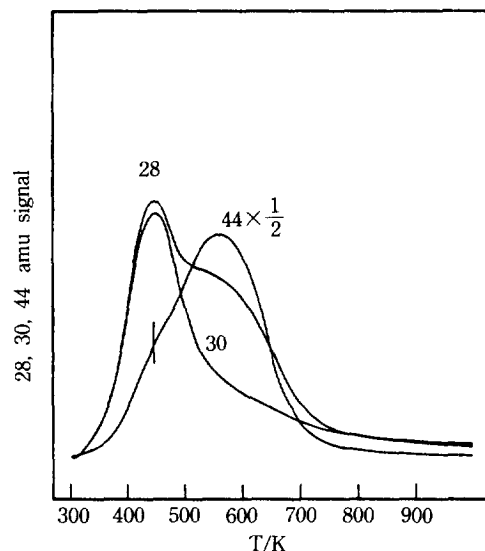


Fig. 10. Thermal desorption spectra of NO, N₂, and CO₂ after exposing CO of 90 L on the 90 L NO-covered surface.

응하거나 CO에 의하여 NO의 분해가 촉진됨을 의미한다. 즉, 일부 비어있는 Co³⁺ 흡착점에 후흡착되는 α -CO는 주위의 nitrosyl 형태로 흡착한 NO와 반응하여 α -CO₂를 생성하고, 이 때 생성되는 α -CO₂는 매우 불안정하여 450 K에서 탈착함으로써[12], NO의 분해에 필요한 빈 흡착점을 다량 제공할 수 있다. 따라서 CO의 후흡착량이 증가함에 따라 분해되는 NO의 양이 증가하므로 NO의 탈착량은 감소하게 된다.

한편, LaCoO₃의 표면에 선흡착된 NO의 30%는 산소결합 및 격자산소를 이용하여 dimer나 chelate complex를 형성하는데, 여기에 후흡착되는 CO중 LaCoO₃ 표면의 격자산소에 흡착되는 β -CO는 격자산소와 complex의 산소를 구별하지 못할 것으로 추측된다. 따라서, NO가 선흡착된 LaCoO₃의 표면에 CO를 후흡착시킬 경우 β -CO의 대부분은 complex의 산소에 흡착될 것으로 보이며, 이러한 β -CO가 complex의 산소와 반응하여 β -CO₂로 산화됨에 따라 complex의 분해 양상이 크게 달라지리라 예상된다.

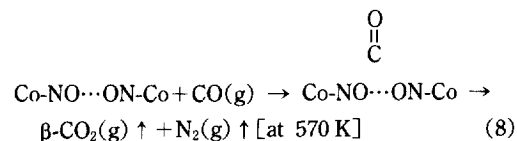
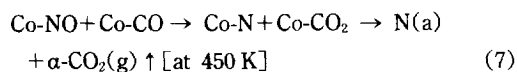


Fig. 10은 90 L의 NO를 선흡착시키고 같은 양의 CO를 후흡착시킨 후 얻은 NO, N₂ 및 CO₂의 열탈착 곡선이다. Fig. 4에 비하여 NO의 탈착이 감소한 반면 N₂의 탈착이 크게 증가하였고, CO₂의 탈착도 매우 크게 나타남을 볼 수 있다. 여기서 O₂의 탈착은 관찰되지 않았다. N₂는 450 K와 570 K에서 탈착피크를 주는데, 특히 570 K의 탈착량이 크게 증가하였다.

여기서 N₂의 탈착은 CO₂의 생성과 연관지어 고찰하여야 한다. 450 K에서 탈착하는 N₂의 양은 Fig. 4에서 나타난 NO의 분해에 의하여 생성되는 N₂에 비하여 그 탈착량이 상당히 증가하였는데, 이것은 Co³⁺에 흡착한 α-CO가 같은 흡착점에 흡착한 NO와 반응하여 α-CO₂를 생성함으로써 NO의 분해가 촉진되었기 때문이다. 450 K에서의 44 amu 피크가 크게 나타난 것은 바로 이러한 α-CO₂의 탈착으로 인한 것이다. 한편, 570 K의 N₂ 탈착량은 Fig. 4에 비하여 매우 크게 증가하였는데, 이것은 후흡착되는 β-CO가 complex의 환원을 도운 것으로 보아야 한다. 즉, NO의 흡착으로 형성된 complex가 자체적으로 분해할 경우 N₂ 및 N₂O를 생성하는데, complex에 흡착한 β-CO가 산화함에 따라 N₂O의 생성이 억제되고, 그만큼 N₂의 생성이 증가한 것이다. 570 K에서 β-CO₂의 탈착이 크게 나타나는 것으로 보아 β-CO가 complex의 산소를 이용하여 쉽게 산화됨을 알 수 있다.

4. 결 론

1-2×10⁻⁸ Torr의 고진공계에서 perovskite형 산화물인 LaCoO₃에 대하여 NO 열탈착 실험 및 NO와 CO의 공흡착 실험을 수행함으로써 다음과 같은 결론들을 얻을 수 있었다.

(1) 흡착되는 NO중 약 70%는 LaCoO₃ 표면의 Co³⁺에 분자상태로 흡착하였으며, 나머지는 산소결합에 분해흡착하여 표면 complex를 형성하였다. Co³⁺에 분자상태로 흡착한 NO는 그 일부가 450 K에서 최대 탈착속도를 보였으며, 나머지는 분해되어 N₂ 및 N₂O를 생성하였다.

(2) NO의 분해에 의하여 생성되는 N₂는 두 가지 탈착피크를 보였는데, 450 K의 탈착피크는 NO의 분해가 율속단계이고 600 K를 중심으로 하는 작고 넓은 탈착은 complex의 분해가 율속인 반응기구로 설명되었다.

(3) NO의 분해에 의하여 생성되는 N₂O도 역시 두 가지 탈착피크를 보였는데, 430 K에서 탈착피크를 보이는 α-N₂O는 NO의 분해로 생성된 질소원자가 Co³⁺에 분자상태로 흡착한 NO와 결합하여 생성된 것이며, 표면에 형성된 complex의 분해로부터 생성된 β-N₂O는

570 K에서 탈착피크를 보였다.

(4) 선흡착된 CO가 후흡착되는 NO의 분해 및 환원에 큰 영향을 미치지 못한 반면, 후흡착된 α-CO는 Co³⁺에 분자상태로 흡착한 NO와 반응하여 α-CO₂로 탈착함으로써 NO의 분해를 촉진하였고, NO의 dimer나 chelate형 흡착물의 산소를 이용하여 후흡착된 β-CO는 β-CO₂를 생성하여 탈착함으로써 N₂의 생성을 촉진하였다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 차관연구비에 의하여 수행된 것입니다. 연구비를 지원하여 준 재단에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. Dwyer, F. G.: *Catal. Rev.*, **6**, 261(1972).
2. Shelef, M.: *Catal. Rev.*, **11**, 1(1975).
3. Kummer, J. T.: *Prog. Ener. Combust. Sci.*, **6**, 177 (1980).
4. Hegedus, L. L., Summers, J. C., Schlatter, J. C. and Baron, K.: *J. Catal.*, **56**, 321(1979).
5. Libby, W. F.: *Science*, **171**, 499(1971).
6. Voorhoeve, R. J. H., Remeika, J. P. and Trimble, L. E.: "The Catalytic Chemistry of Nitrogen Oxides", Plenum, pp. 215-233, New York, N. Y., 1975.
7. Voorhoeve, R. J. H.: "Advanced Materials in Catalysis", Burton, J. J. and Garten, R. L.(eds.), Academic Press, Chap. 5, New York, N. Y., 1977.
8. 김중배, 이화영, 이현구, 이호인 : 화학공학, **26**, 535 (1988).
9. 탁용석, 이근대, 이화영, 이호인 : 화학공학, **26**, 641 (1988).
10. 김영호, 이호인 : 촉매, **6**, 20(1990).
11. Park, Y. S., Lee, W. Y., Rhee, H.-K., Sung, B. P. and Lee, H.-I.: *Korean J. Chem. Eng.*, **3**, 165(1986).
12. 이충균 : 공학석사학위논문, 서울대학교, 1985.
13. 박운석, 이호인 : 화학공학, **23**, 79(1985).
14. Voorhoeve, R. J. H., Johnson, D. W., Jr., Remeika, J. P. and Gallagher, P. K.: *Science*, **195**, 827(1977).
15. Shelef, M. and Kummer, J. T.: *Chem. Eng. Prog.*, **67**, 74(1971).
16. Kugler, E. L., Kadet, A. B. and Gryder, J. W.: *J. Catal.*, **41**, 72(1976).
17. Yao, H. C. and Shelef, M.: *J. Catal.*, **31**, 377(1973).
18. Redhead, P. A.: *Vacuum*, **12**, 203(1962).

19. Hendershot, R. E. and Hansen, R. S.: *J. Catal.*, **98**, 150(1986).
20. Voorhoeve, R. J. H., Remeika, J. P. and Trimble, L. E.: *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **272**, 3(1976).
21. Sorenson, S. C., Wronkiewicz, J. A., Sis, L. B. and Wirtz, G. P.: *Ceram. Bull.*, **53**, 446(1974).
22. DeLouise, L. A. and Winograd, N.: *Surface Sci.*, **159**, 199(1985).