

## $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ 이온이 지지된 zeolite의 6-R window상에서의 CO 흡착이론(I)

김종현 · 김영훈 · 이종렬\* · 김종택

경북대학교 공업화학과

\*산업과학기술연구소

(1993년 6월 25일 접수, 1993년 12월 9일 채택)

## A Theoretical Adsorption Studies of CO on the $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ Ion Exchanged 6-R Window of Zeolites(I)

Jong Hyun Kim, Young Hoon Kim, Jong Ryul Lee\* and Jong Taik Kim

*Department of Industrial Chemistry, Kyungpook National University*

*\*Research Institute of Science and Technology*

(Received 25 June 1993; accepted 9 December 1993)

### 요 약

Faujasite와 A-형 제올라이트의 흡착 site인 6원환상에  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  등 전이금속이온이 교환될 때 그리고 이들 금속이온상에 CO 분자가 흡착되었을 때의 금속이온의 전하, CO 분자와의 결합강도, 결합거리, CO의 결합강도, 원자전하 등을 CNDO/2 방법에 의하여 6-Ring 모델을 써서 계산하였다. 계산 결과는 6원환에 지지된 상태에서 현장전하가  $\text{Cr}^{3+}$ 는 +3.67,  $\text{Fe}^{2+}$ 는 +1.96,  $\text{Fe}^{3+}$ 는 +3.33,  $\text{Co}^{2+}$ 는 +2.60,  $\text{Ni}^{2+}$ 는 +1.85,  $\text{Cu}^{2+}$ 는 +1.70의 값을 띠고 있었다. 전이금속이온들은 6원환에 지지되었을 때 산소로부터 전자를 받아 T(Si, Al) 원자에게 주어 산소의 (-) 전하와 T의 (+) 전하를 동시에 감소시키고 있었다. 그리고 골격 T-O의 결합강도를 증가시켰다. CO의 흡착은  $\text{CO} \rightarrow \text{M}$ 로의 전하이동이 수반되었고 C-M의 결합차수는  $\text{Ni}^{2+}$ 와  $\text{Fe}^{2+}$ 가 약 0.25로 큰 편이었고  $\text{Co}^{2+}$ 가 0.006으로 가장 약했다. 그와 동시에 C-O의 결합차수는  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ 의 영향으로 2.15정도로 가장 적었다. 그리고 계산에 의한 흡착 energy의 크기는  $\text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cr}^{3+}$ 의 차례였다.

**Abstract**—Located positions, charges, bond orders, potential energy variations and theoretical adsorption energies of CO on the  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  exchanged 6-membered ring window model were calculated by means of CNDO/2 method. Significant changes on the charges of cations and of skeletal atoms due to the cation exchanges were noticed; Charges of cation such as  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  increased to +3.67, +3.33 and +2.60 respectively while those of the others decreased. Transition metal cations induced an electron transformation, ruled out by the lowering negative charges of oxygen as well as positive charges of Si and Al atoms in the 6-R. This eventually led to strengthen the bond orders of skeletal atoms. Adsorption of CO took place in due cause of electron donation from CO molecule to the skeletal atoms through the cations  $\text{Co}^{2+}$  manifested weakest bonding order with CO molecule. The heats of adsorption of CO on the 6-R model were calculated to be following orders:  $\text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cr}^{3+}$

## 1. 서 론

실리카, 알루미늄,  $\text{TiO}_2$ 와 기타 금속 산화물을 담체로 하는 대신 제올라이트를 담체로 사용한 촉매는 cavity의 제한된 공간내에서의 반응특성 때문에 분자의 크기와 형상 선택성촉매로서 널리 알려져 왔다.

5A 제올라이트에 의한 n-파라핀계의 선택적 전환반응이 처음으로 알려진지 30여년이 지났다.

제올라이트의 분자체로서 적당한 pore 크기, 그의 골격구조내의 Al원자에 의해 얻어지는 L산점 그리고 동형치환에서 오는 B산점 그리고 이들에 의한 특수한 촉매 작용 그리고 그들의 높은 양이온 교환능(CEC)만큼 포화된 양이온. 이와 같은 구조적 특성들이 초기 10여년 동안에 밝혀지게 되었다[1, 2]. 제올라이트는 그의 높은 양이온 교환능(cation exchange capacity) 때문에 양이온의 지지체(supporter)로서 촉매에 사용되게 되었다.

CO의 수소화반응에 있어서 제올라이트 촉매를 사용했을 때 생성물의 분포가 매우 특징적이었다[3-5]. 특히 제올라이트에 기체 올레핀을 흡착시켜 두고 CO가스를 주입함으로 제올라이트 표면에서 방향족 화합물이 생성되는 것을 발견하였다[6].

제올라이트에 포화된 전이금속이온의 수소화 또는 크래킹 촉매역할에 대한 보고는 많다[7-9]. 제올라이트의 구조와 흡착 site에 대한 지식이 알려지면서 6-Ring과 8-Ring의 양이온 교환 site는 매우 흥미있는 것으로 주의를 끌게 된 것이다. 즉 6-R의 평면 중심은 A-형 제올라이트의 흡착 site I로서, X와 Y-형 제올라이트의 흡착 site II로서 그리고 8원환은 A-형 제올라이트의 site II로서 쓰여지고 있다. 따라서 모든 양이온의 주된 교환 위치인 동시에 기체의 흡착 site로서 그리고 기체반응의 중심점으로 알려졌다.

이 촉매반응의 메카니즘연구를 위한 이론이 발달하면서 6-R과 8-R 위치에 알칼리금속이나 알칼리토금속의 이온 교환에 따르는 양자화학적 연구가 최근에 시도되었으나[10-12], 전이금속에 대해 보고된 바는 없다.

따라서 본 연구는 전이금속이온이 이들 6-R 평면상에 이온 교환될 때의 평면상의 위치, 이온 교환시의 전하 및 제올라이트 골격구조와의 상대적 결합강도 등을 분석 연구하였으며 특히 일산화탄소가 흡착될 경우 금속이온의 전하변화 및 CO와 금속이온과의 결합강도, 흡착 메카니즘, 흡착거리 그리고 결합강도변화 등에 대해서 분자궤도법을 이용하여 이론적으로 고찰해 보았다.

## 2. 실험 및 계산

A-형 제올라이트의 site I에 해당하는 6-R과 X, Y-형

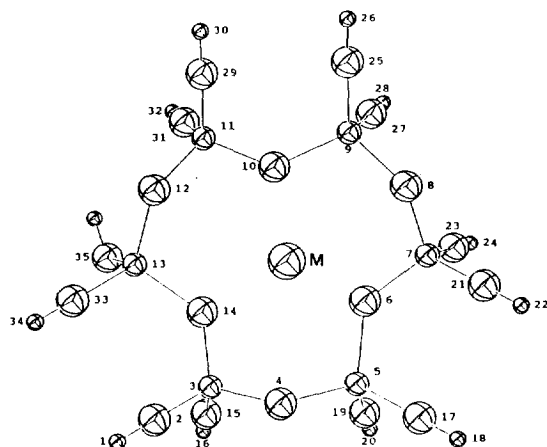


Fig. 1. Computer projection of  $M^{n+}$ -6R window model from the vertical direction to the 6-R window plane.

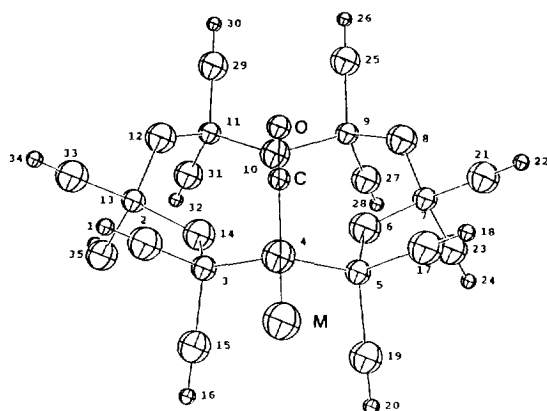


Fig. 2. Inclined projection of  $M^{n+}$ -6R window with CO adsorbed model.

제올라이트의 site II에 해당하는 6-R과 일산화탄소의 흡착 모델은 Fig. 1, 2와 같았다. 그리고 이 때  $\text{T}_6\text{O}_6(\text{OH})_{12}$ 의 T(Si, Al)-O의 거리, O-T(Si, Al)-O와 Al-O-Si의 평면각 등은 전보[13]의 X-ray 데이터를 그대로 사용하였다.

여섯개의 T 원자는 동일 평면상에 있었으나 6개의 골격산소중 4, 8, 12번은 평면위에 높게 올라 있었고 그리고 6, 10, 14번 산소는 평면하에 낮게 자리 잡고 있다. 그리고 전이금속이온은 T 평면 아래에 있으며 CO분자는 평면상에서 Fig. 2와 같이 금속이온 위에 접근한다고 보았다.

여기에 사용된 COORD 프로그램은 QCPE No. 261과 No. 226을 확장한 것이며 평면각, 이면각, 원자간 거리 등의 변화값을 80개까지 연속 처리할 수 있도록 프로

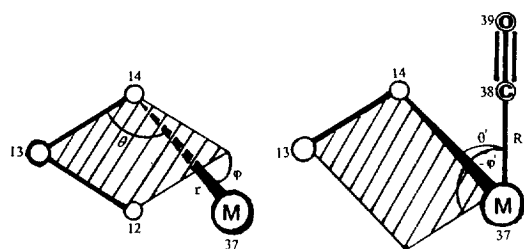
**Table 1. Total energy(A.U.) variation due to the CO adsorption angle,  $\theta'$ , with fixed dihedral angle  $\varphi'(-104.48)$  and bond length  $R(3.8 \text{ \AA})$  on the  $\text{Co}^{2+}$ -A zeolite**

$\theta'$ (결합각)	24.37°	28.37°	*32.37°	36.37°	40.37°
Total energy	-390.81	-391.67	-392.10	-391.71	-391.52

\*: 32.37° represents the vertical standing of CO to the 6-R plane.

그램을 개량한 것을 사용하였다. 사용한 P.C.는 486-DX<sub>2</sub> 66였으며 8 mega RAM과 기억용량을 240 mega 갖춘 것을 사용하였고 계산조건은 전보[13]와 동일하였다.

제올라이트의 6-R 구조 중앙에 양이온이 놓이게 되나 그 정확한 위치와 평면상에 떠있는 위치는 13번 원자(Al)와 14번 산소와 금속이온이 이루는 평면각( $\theta$ )과 12번 산소와 13번 Al, 그리고 14번 산소가 이루는 평면에 대한 O(14)-M(37)이 이루는 이면각( $\varphi$ ), 그리고 O(14)와 M(37)간의 거리( $r$ )로 나타내었다. 즉 금속이온의 공간위치는  $\theta$ ,  $\varphi$ ,  $r$ 에 의해서 결정된다.



그리고 CO의 흡착위치는 O(14)-M(37)-C(38)이 이루는 평면각( $\theta'$ )과 Al(13)-O(14)-M(37)이 이루는 면에 대한 M(37)-C(38)의 이면각( $\varphi'$ )과 M(37)-C(38)의 거리( $R$ )로써 표현된다.

CO는 6-R 평면상에서 접근할 때 가장 안정화된 거리와 각도로부터 계산하였다. 6-R window의 각 원자의 optimum 위치에 따른 입체구조와 양이온의 위치와 CO 흡착시의 공간배위도 등은 computer에 의해 그려졌으며 이 때 사용한 program은 ORTEP(Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program)였다. 이 때 얻어진 6-R window,  $\text{T}_6\text{O}_{18}\text{H}_{12}$ 의 구조와 교환된 양이온  $\text{M}^{n+}$  및 흡착 CO 분자의 배치도는 다음과 같다.

**Table 2. Positions of cations on the 6 membered ring**

	$\theta$	$\varphi$	$r$	$h_M^*$
$\text{Cr}^{3+}$	104.27	83.32	4.44	-4.10
$\text{Fe}^{2+}$	103.82	84.95	4.71	-4.40
$\text{Fe}^{3+}$	107.00	72.40	3.27	-2.72
$\text{Co}^{2+}$	105.77	77.61	3.72	-3.27
$\text{Ni}^{2+}$	104.53	82.40	4.30	-3.94
$\text{Cu}^{2+}$	107.47	70.20	3.12	-2.53

\* $h_M$ : Distance from the cation to the 6-R plane.

CO의 흡착 에너지는 CO가 평면에서 무한대 거리에 있을 때의 total 에너지와 가장 안정된 위치에 놓였을 때의 total 에너지의 차이로부터 계산되었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 양이온과 CO의 위치

CO가 흡착되기 위해 접근하는 방향을 결정하기 위하여  $\text{Co}^{2+}$ -A 상에서  $\varphi'$ 를  $-104.48^\circ$ , bond 길이( $R$ )를  $3.8 \text{ \AA}$ 로 고정하고 결합각( $\theta'$ )을  $24^\circ$ 에서  $40^\circ$ 까지 변화시켰을 때의 total energy를 CNDO/2로 계산한 값을 Table 1에 나타내었다. 이 Table에 의하면  $\theta'$ 의 값이  $32.37^\circ$ 일 때 가장 안정화되었으며 이 각도는 CO가 6-R 평면에 대해 수직으로 접근할 때를 나타낸다.

따라서 모든 금속에 대하여 CO가 수직방향에서 접근한다고 가정하고 CNDO/2법으로 계산한 CO의 optimum 위치는 Table 2와 3에 나타내었다.

6-R의 평면아래 낮게 있는 양이온의 위치는 Table 2의  $h_M$ 의 값으로 주어진 것과 같이  $\text{Fe}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+}$ 의 차례였다. 즉 평면에 가장 가깝게 밀착되어 있는 이온이  $\text{Cu}^{2+}$ 이며, 그 다음이  $\text{Fe}^{3+}$ , 그

**Table 3. Positions of cations on the 6-R window with CO molecule adsorbed**

	$\theta$	$\varphi$	$r$	$h_M^*$	$\theta'$	$\varphi'$	$R$	$h_C^{**}$
$\text{Cr}^{3+}$	104.34	83.06	4.40	-4.05	26.91	-105.89	5.548	1.50
$\text{Fe}^{2+}$	104.95	80.77	4.08	-3.69	29.21	-105.31	3.991	0.30
$\text{Fe}^{3+}$	107.00	72.40	3.27	-2.72	37.52	-103.02	3.976	1.25
$\text{Co}^{2+}$	105.77	77.61	3.72	-3.27	32.37	-104.48	3.792	0.52
$\text{Ni}^{2+}$	105.05	80.44	4.04	-3.64	29.55	-105.24	3.917	0.27
$\text{Cu}^{2+}$	107.47	70.20	3.12	-2.53	39.67	-102.35	3.349	0.82

\*\* $h_C$ : Distance from CO to the 6-R plane.

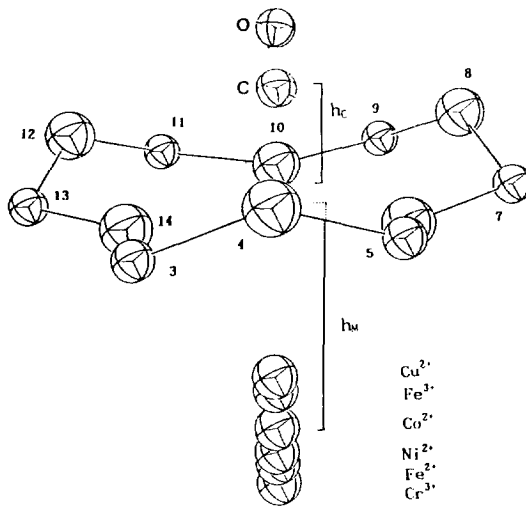


Fig. 3. Schematic diagram of each cation separated from the 6-R window.

다음은  $\text{Co}^{3+}$ 의 차례였다.

이것은 Fig. 3에서 잘 도시되어 있다. 그리고 이  $h_M$ 은 CO의 흡착에 의하여 Table 3과 같이 변하고 있다. 그리고 양이온에서 6-R 평면까지의 수직거리  $h_M$ 과 CO의 C-6-R 수직거리  $h_C$ 가 Table 2와 3에 잘 나타나 있다.

양이온은 일반적으로 평면 아래로 낮게 위치하고 CO는 평면위에 매우 가까이 접근해 있음을 본다.

Table 3에서 CO 분자가 흡착되었을 경우 금속이온의 위치변화는  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ 의 경우를 제외하면 매우 미약하였음을 알 수 있다.  $\text{Fe}^{2+}$ 와  $\text{Ni}^{2+}$ 의 경우는 상당한 표면접근을 나타내며 결합안정화를 보여 주었다. 그리고 금속이온에서부터의 CO 흡착거리(R)는  $\text{Cu}^{2+}$ 가 가장 짧았고 다음이  $\text{Co}^{2+}$ , 그 다음이  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ 의 차례였다.

X와 Y-형 제올라이트의 6-R의 평면위에  $\text{C}_{36}$ 의 대칭성을 가지고  $\text{Cu}^{2+}$ 가 떠있는 구조를 Packet과 그의 동료들이 최근 밝힌 바 있다[14]. 이들 양이온은 3개의 골격산소와  $\gamma$ 결합과 미약한  $\pi$ 결합을 하고 있는 것으로 보고하였다.

### 3-2. 전하 및 감도

Table 4는 6-원환(I)과 전이금속이온이 지지된 6-R(I-M) 그리고 일산화탄소가 흡착되었을 때 (I-M-CO) 각 원자의 전하이다. 여기서 각 원자의 전하를 살펴보면 몇 가지 특이한 사실을 발견할 수 있다.

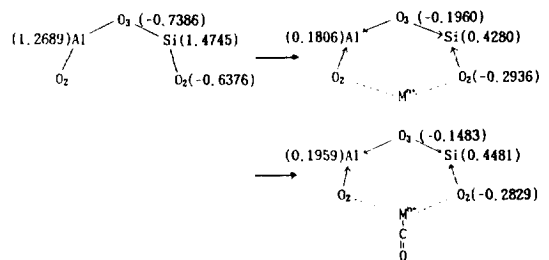
첫째로 Table 5에서 전하감소량으로 다시 정리되어 있지만 골격의 Si와 Al원자들이 +1.28+1.47의 값을 가지고 있었으나 금속이온에 의하여 +0.4+0.2 부근

으로 낮아져 대체로 -1 정도 전하강하를 보여주고 있음을 발견할 수 있다. 이와 같은 강하폭은 Si보다 Al이 더욱 심하다.

전이금속의 종류에 따라 강하폭은 비슷하였으나 대체로  $\text{Cu}^{2+}$ 와  $\text{Fe}^{3+}$ 가 특히 CO 흡착시에 다른 이온에 비해 심한 감소를 나타내었다. 이 차례는 첫 전이금속의 d궤도의 바닥상태의 에너지준위의 높이와 상관된 것으로 보인다[15]. CO의 흡착은 이들 골격의 T(Si 또는 Al)원자의 전하변화에는 크게 영향을 주지 않았다. 이와 같은 전하 감소효과가  $\text{Cu}^{2+}$ 와  $\text{Fe}^{3+}$ 의 경우 9번 원자(Al)가 가장 심했고 그 다음 5번 원자(Al)가 심하게 나타나 이들 이온이 6-R 중심에서 9번 Al원자쪽으로 다소나마 편재화되어 있음을 나타내고 있다.

둘째로 전이금속에 의한 골격 산소원자의 전하 강하효과(charge reduction effect)도 들 수 있다. Table 4와 6으로부터 전이금속이온이 전반적으로 산소원자의 (-) 전하를 감소시켜 positive shift를 일으키고 있다. 그리고  $\text{Cu}^{2+}$ 의 경우는 이와 같은 산화작용이 더욱 심하게 나타났다. 특히 이와 같은 현상은 일반적으로 4번, 8번, 12번 산소, 즉 T-6R 평면위에 돌출된  $\text{O}_3$ 산소가 강하게 나타나고 있음을 확인할 수 있다. 즉 금속이온에서 거리가 먼 산소가 일반적으로 심하게 나타났고 가까운 쪽 산소( $\text{O}_2$ 산소)가 약하게 나타나고 있다.

$\text{Cu}^{2+}$ 의 경우를 제외하고 골격원자의 평균값의 변화는 다음 그림과 같았으며



양이온이 점유될 때  $\text{O}_2$ 는 약 0.36,  $\text{O}_3$ 는 0.54의 전하 감소를 볼 수 있었으며 CO의 흡착시 감소폭은 증가하였다. 그와 동시에 Al은 +1.2가에서 0.2가, Si는 1.5가에서 0.4가로 (+)charge가 감소하여 산소의 이동전하가 T원자로 옮겨짐을 확인할 수 있다. 따라서 전이금속이온이 산소원자의 전하를 T원자로 이동시키는 유발효과(induction effect)를 나타내고 있다.

셋째로 특이한 사실은 금속의 전하이다.  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ 는 똑같이 3가로 작용하였으나 이온 교환후 전하이동에 의하여  $\text{Cr}^{3+}$ 은 +3.7가,  $\text{Fe}^{3+}$ 은 +3.33가로 증가하였으며  $\text{Co}^{2+}$ 는 +2.60가로 전하가 증가하였다. 그러나  $\text{Ni}^{2+}$ 는 +1.85로,  $\text{Cu}^{2+}$ 는 1.70으로  $\text{Fe}^{2+}$ 는 +1.96으로 감소

Table 4. Atomic charge,  $q$ , of each atoms for the interaction of CO molecules with the 6-R model cluster(I)

	I	Cr <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup> -CO	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup> -CO	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup> -CO	Co <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup> -CO	Ni <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup> -CO	Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup> -CO
q( 1)	.0589	.1661	.1667	.1302	.1423	.1831	.1852	.1593	.1850	.1346	.1481	.1661	.1769
q( 2)	-.6244	-.3080	-.3233	-.3381	-.3175	-.2532	-.2562	-.3016	-.3028	-.3344	-.3138	-.2535	-.2490
q( 3)	1.4748	.4446	.4378	.4377	.4667	.4373	.4353	.4451	.4871	.4387	.4728	.3956	.4221
q( 4)	-.7421	-.1907	-.1922	-.2661	-.1912	-.1542	-.1451	-.1738	-.0852	-.2414	-.1638	.2859	.0088
q( 5)	1.2821	.1917	.1853	.2042	.2174	.1495	.1446	.1797	.2351	.1961	.2152	.0482	.0998
q( 6)	-.6386	-.2863	-.2366	-.1968	-.2619	-.4544	-.4473	-.3093	-.2047	-.1997	-.2295	-.4594	-.4191
q( 7)	1.4744	.4215	.4134	.4245	.4498	.4061	.4054	.4216	.4789	.4237	.4572	.3587	.4005
q( 8)	-.7368	-.1942	-.1912	-.2601	-.1883	-.1533	-.1436	-.1673	-.0866	-.2324	-.1589	.3875	.0489
q( 9)	1.2792	.1883	.1812	.2007	.2144	.1438	.1391	.1750	.2328	.1919	.2113	.0282	.0921
q(10)	-.6396	-.2876	-.2382	-.2006	-.2662	-.4569	-.4508	-.3103	-.2113	-.2043	-.2326	-.4635	-.4153
q(11)	1.4744	.4239	.4170	.4265	.4518	.4162	.4131	.4263	.4768	.4261	.4592	.3633	.4077
q(12)	-.7370	-.1668	-.1758	-.2572	-.1832	-.0977	-.0942	-.1553	-.0708	-.2300	-.1550	.3859	.0253
q(13)	1.2455	.1832	.1780	.1975	.2124	.1432	.1343	.1745	.2265	.1898	.2103	.0301	.0927
q(14)	-.6345	-.2960	-.2446	-.2053	-.2783	-.4607	-.4581	-.3209	-.2342	-.2147	-.2502	-.5070	-.4648
q(15)	-.6186	-.3679	-.3720	-.3542	-.3630	-.3689	-.3695	-.3626	-.3914	-.3569	-.3663	-.4395	-.3553
q(16)	.0536	.0825	.0822	.0808	.1048	.1173	.1212	.0985	.1699	.0871	.1192	.1439	.1446
q(17)	-.6129	-.3263	-.3417	-.3650	-.3452	-.2548	-.2605	-.3208	-.3183	-.3599	-.3391	-.1713	-.2584
q(18)	-.0120	.0954	.0967	.0587	.0689	.1135	.1148	.0882	.1051	.0629	.0730	.0832	.0984
q(19)	-.6115	-.4005	-.4040	-.3865	-.3956	-.4043	-.4041	-.3987	-.4286	-.3904	-.3997	-.4879	-.3814
q(20)	-.0095	.0202	.0203	.0168	.0401	.0578	.0612	.0360	.1010	.0237	.0528	.0923	.0787
q(21)	-.6243	-.3069	-.3202	-.3375	-.3166	-.2517	-.2539	-.2995	-.3010	-.3336	-.3125	-.2561	-.2511
q(22)	.0573	.1657	.1675	.1297	.1419	.1841	.1863	.1595	.1836	.1346	.1476	.1677	.1759
q(23)	-.6212	-.3717	-.3769	-.3578	-.3661	-.3728	-.3728	-.3677	-.3957	-.3613	-.3704	-.4569	-.3614
q(24)	.0575	.0805	.0810	.0815	.1064	.1183	.1224	.0994	.1696	.0883	.1206	.1494	.1443
q(25)	-.6127	-.3264	-.3402	-.3636	-.3432	-.2568	-.2622	-.3177	-.3164	-.3582	-.3372	-.1329	-.2582
q(26)	-.0119	.0961	.0976	.0594	.0695	.1141	.1155	.0893	.1046	.0638	.0733	.0800	.0983
q(27)	-.6125	-.4014	-.4053	-.3880	-.3965	-.4051	-.4049	-.4002	-.4298	-.3921	-.4009	-.5007	-.3839
q(28)	-.0100	.0200	.0202	.0164	.0401	.0590	.0623	.0366	.1013	.0236	.0528	.0950	.0787
q(29)	-.6242	-.3081	-.3214	-.3378	-.3172	-.2513	-.2554	-.2996	-.3031	-.3340	-.3132	-.2566	-.2505
q(30)	.0573	.1661	.1670	.1290	.1414	.1850	.1871	.1589	.1839	.1337	.1472	.1665	.1758
q(31)	-.6213	-.3727	-.3768	-.3577	-.3659	-.3709	-.3717	-.3662	-.3955	-.3610	-.3700	-.4541	-.3580
q(32)	.0573	.0875	.0872	.0850	.1089	.1239	.1277	.1039	.1719	.0917	.1229	.1516	.1472
q(33)	-.6152	-.3097	-.3355	-.3634	-.3424	-.0886	-.1353	-.3103	-.3146	-.3579	-.3361	-.1199	-.2537
q(34)	-.0107	.0963	.0973	.0593	.0694	.1142	.1143	.0895	.1050	.0634	.0736	.0790	.0992
q(35)	-.6109	-.4020	-.4039	-.3865	-.3948	-.4038	-.4037	-.3972	-.4276	-.3899	-.3987	-.4906	-.3773
q(36)	-.0096	.0262	.0256	.0194	.0422	.0651	.0683	.0401	.1039	.0264	.0549	.0951	.0819
q(37)	-	3.6673	3.6399	1.9646	1.5072	3.3279	3.2850	2.5975	.9955	1.8520	1.0744	1.6966	1.7630
q(38)	-	-	.3850	-	.1812	-	.1545	-	.4347	-	.2631	-	.0460
q(39)	-	-	-.3482	-	-.1439	-	-.0886	-	-.0348	-	-.1016	-	.1302
q(O <sub>2</sub> )	-.6376	-.2900	-.2398	-.2009	-.2688	-.4573	-.4520	-.3135	-.2167	-.2062	-.2374	-.4766	-.4331
q(O <sub>3</sub> )	-.7386	-.1839	-.1864	-.2611	-.1876	-.1350	-.1276	-.1655	-.0809	-.2346	-.1592	.3531	.0277
q(Al)	1.2689	.1877	.1815	.2008	.2147	.1455	.1393	.1764	.2315	.1926	.2123	.0335	.0949
q(Si)	1.4745	.4300	.4227	.4296	.4561	.4199	.4179	.4310	.4809	.4295	.4631	.3725	.4101

하였다. 즉 Cr<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>는 전자주체로서 그리고 다른 이온들은 전자받체로서 작용하였다. 이 사실은 금속이온이 양이온이기 때문에 실리카나 금속산화물의 표면에서 전자를 받기만 하고 결합될 것이라는 예측을

흔들고 있다. 그리고 일반적으로 CO의 흡착이 Table 7의  $\delta_M$ 의 값만큼 금속의 현장전하(charge in situ; CIS)를 감소시키는 방향으로 일어나고 있었다. 즉 CO 흡착시 Co<sup>2+</sup>는 +2.6가에서 +0.996가로, Ni<sup>2+</sup>는 +1.85가에서

Table 5. Atomic charge shift of Al &amp; Si atoms in 6-R window due to the cation and CO adsorption

Atom no	3(Si)	7(Si)	11(Si)	5(Al)	9(Al)	13(Al)
-Cr <sup>3+</sup>	-1.0302	-1.0529	-1.0505	-1.0904	-1.0909	-1.0623
-Cr <sup>3+</sup> -CO	-1.0370	-1.0610	-1.0574	-1.0968	-1.0980	-1.0675
-Fe <sup>2+</sup>	-1.0371	-1.0499	-1.0479	-1.0779	-1.0785	-1.0480
-Fe <sup>2+</sup> -CO	-1.0081	-1.0246	-1.0226	-1.0647	-1.0648	-1.0331
-Fe <sup>3+</sup>	-1.0375	-1.0683	-1.0583	-1.1326	-1.1354	-1.1023
-Fe <sup>3+</sup> -CO	-1.0395	-1.0690	-1.0613	-1.1375	-1.1401	-1.1112
-Co <sup>2+</sup>	-1.0297	-1.0528	-1.0481	-1.1024	-1.1042	-1.0710
-Co <sup>2+</sup> -CO	-0.9877	-0.9955	-0.9976	-1.0470	-1.0464	-1.0190
-Ni <sup>2+</sup>	-1.0361	-1.0507	-1.0483	-1.0860	-1.0873	-1.0557
-Ni <sup>2+</sup> -CO	-1.0020	-1.0172	-1.0152	-1.0669	-1.0679	-1.0352
-Cu <sup>2+</sup>	-1.0792	-1.1157	-1.1111	-1.2339	-1.2510	-1.2145
-Cu <sup>2+</sup> -CO	-1.0527	-1.0739	-1.0667	-1.1823	-1.1871	-1.1528

Table 6. Atomic charge shift of oxygen in 6-R window due to the cation and CO adsorption

Atom no	4(O)	6(O)	8(O)	10(O)	12(O)	14(O)
-Cr <sup>3+</sup>	.5514	.3523	.5426	.3520	.5702	.3385
-Cr <sup>3+</sup> -CO	.5499	.4020	.5456	.4014	.5612	.3899
-Fe <sup>2+</sup>	.4760	.4418	.4767	.4390	.5798	.4292
-Fe <sup>2+</sup> -CO	.5509	.3767	.5485	.3734	.5538	.3562
-Fe <sup>3+</sup>	.5879	.1842	.5835	.1827	.6393	.1738
-Fe <sup>3+</sup> -CO	.5970	.1913	.5932	.1888	.6428	.1764
-Co <sup>2+</sup>	.5683	.3293	.5695	.3293	.5817	.3136
-Co <sup>2+</sup> -CO	.6569	.4339	.6502	.4283	.6662	.4003
-Ni <sup>2+</sup>	.5007	.4389	.5044	.4353	.5070	.4198
-Ni <sup>2+</sup> -CO	.5783	.4091	.5779	.4070	.5820	.3843
-Cu <sup>2+</sup>	1.0280	.1792	1.1243	.1761	1.1229	.1275
-Cu <sup>2+</sup> -CO	.7509	.2195	.7857	.2243	.7623	.1697

+1.074가로 charge가 감소되어 있었고 다음이 Fe<sup>2+</sup>가 1.507가로 감소하였다. 그러나 Cr<sup>3+</sup>와 Fe<sup>3+</sup>의 경우는 미약한 감소효과에 그쳤고 Cu<sup>2+</sup>는 예외로 1.763가로 증가했다. CO 흡착으로 인한 M<sup>n+</sup>의 전하감소량  $\delta_M$ 는 Table 7에서 나타난 바와 같이 Co<sup>2+</sup>의 경우 가장 크게 나타났고 다음이 Ni<sup>2+</sup>, 다음이 Fe<sup>2+</sup>로 나타났다. 이와 같은 양이온의 전하이동은 CO의 결합강도나 흡착강도와 관계된다.

넷째로 원래 (+)0.076인 C와 (-)0.076의 전하를 띤 O로 되어 있었던 CO가 흡착시 전하이동이 일어나면서 Table 7의  $\delta_{CO}$ 의 값과 같이 (CO)<sup>+</sup>이온으로 변해져 있음을 발견할 수 있다. 즉 모든 양이온에 있어서 전자가 M<sup>n+</sup>←CO와 같이 양이온쪽으로 이동하였으나 Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>에 있어서 더욱 심하였다.

따라서 CO는 결합시에  $\sigma(5\sigma)$  전자가 금속이온쪽으로 이동하면서 결합이 이루어진다는 사실[16]과 일치한다.

Table 7. Atomic charge of cation adsorbed by CO

	M <sup>n+</sup>	M	C	O	$\delta_M$	$\delta_{CO}$
Cr <sup>3+</sup>	3.6673	3.6399	0.3850	-0.3482	-0.0274	0.0368
Fe <sup>2+</sup>	1.9646	1.5072	0.1812	-0.1439	-0.4574	0.0373
Fe <sup>3+</sup>	3.3279	3.2850	0.1545	-0.0886	-0.0429	0.0659
Co <sup>2+</sup>	2.5975	0.9955	0.4347	-0.0348	-1.6020	0.3999
Ni <sup>2+</sup>	1.8520	1.0744	0.2631	-0.1016	-0.7776	0.1615
Cu <sup>2+</sup>	1.6966	1.7630	0.0460	0.1302	0.0664	0.1762

\* $\delta_M$ : Charge shift of cation due to the CO adsorption

\* $\delta_{CO}$ : The molecular charge of CO adsorbed.

이와 같은 전하이동과 흡착분자의 전하변동은 연속되는 기체반응의 활성을 가늠하는 요인이 될 것이다. 즉 일산화탄소의 산소 전하에 따라서 CO의 산화반응과 환원반응이 결정될 것이며 C-O의 결합강도의 변화가 후속반응에 큰 영향을 미칠 것이다.

### 3-3. 결합강도의 증가

Table 8과 9의 결합차수로부터 다음과 같은 몇 가지 사실을 발견할 수 있다.

골격 T와 산소사이의 결합이 양이온이 지지되었을 때 원자위치에 따라 다르지만 일반적으로 크게 증가하는 것을 볼 수 있다. 그리고 증가 경향은 금속이온에 따라 다소 차이가 있으나 대체로 비슷한 경향을 나타내었다. 특히 4, 6, 8, 10, 12, 14번 산소와 T와의 결합차수를 비교해 보면 3-4, 7-8, 11-12의 Si-O<sub>3</sub> 결합강도가 0.98→1.45로, 그리고 Si-O<sub>2</sub>의 결합강도는 1.02→1.34로, 그리고 Al-O<sub>3</sub>는 0.66→1.07로, Al-O<sub>2</sub>는 0.71→0.98로 증가하고 있음을 나타내고 있다. 따라서 양이온의 포화는 전자 이동을 일으켜 skeletal 구조를 더 튼튼하게 해 주고 있음을 확인할 수 있으며 특히 Si-O 결합차수는 Al-O 결합차수 보다 더욱 크게 나타났다. 그리고 CO의 흡착은

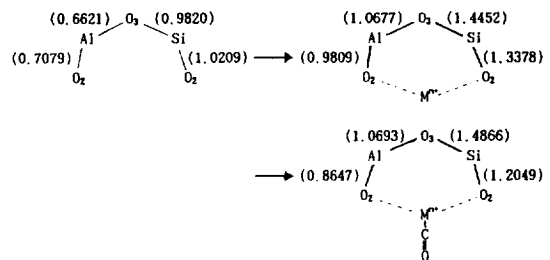
Table 8. Bond orders,  $p$ , of the selected atoms for the interaction of CO on the M-6-R model cluster

	I	Cr <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup> -CO	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup> -CO	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup> -CO	Co <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup> -CO	Ni <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup> -CO	Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup> -CO
p(3-2)	.6058	1.3265	1.3097	1.2441	1.2842	1.4142	1.4133	1.3234	1.3539	1.2542	1.2945	1.3914	1.4098
p(3-4)	.9816	1.4521	1.4522	1.4250	1.4786	1.4683	1.4763	1.4382	1.5309	1.4228	1.4889	1.4509	1.4857
p(3-14)	1.0167	1.3452	1.3556	1.4314	1.2559	1.2170	1.1921	1.3293	1.0846	1.4151	1.2033	1.1973	1.0513
p(5-4)	.6594	1.0692	1.0653	1.0451	1.0655	1.0824	1.0794	1.0624	1.0765	1.0463	1.0650	1.1040	1.0572
p(5-6)	.7083	1.0023	.9993	1.0608	.9057	.9122	.8786	.9861	.7935	1.0482	.8639	.8718	.7518
p(5-17)	.5800	1.2392	1.2250	1.1490	1.1883	1.3309	1.3326	1.2344	1.2628	1.1597	1.1976	1.3615	1.3206
p(7-6)	1.0233	1.3769	1.3865	1.4505	1.2789	1.2582	1.2293	1.3578	1.1066	1.4334	1.2217	1.2218	1.0704
p(7-8)	.9819	1.4577	1.4603	1.4290	1.4809	1.4736	1.4835	1.4419	1.5270	1.4262	1.4900	1.4549	1.4867
p(7-21)	.6043	1.3258	1.3109	1.2417	1.2818	1.4139	1.4138	1.3239	1.3477	1.2524	1.2916	1.3850	1.3987
p(9-8)	.6642	1.0680	1.0626	1.0447	1.0645	1.0830	1.0793	1.0604	1.0798	1.0445	1.0651	1.0990	1.0620
p(9-10)	.7080	1.0052	1.0061	1.0664	.9101	.9113	.8800	.9907	.7914	1.0547	.8669	.8750	.7523
p(9-25)	.5803	1.2454	1.2310	1.1519	1.1922	1.3396	1.3406	1.2393	1.2670	1.1630	1.2009	1.3801	1.3191
p(11-10)	1.0227	1.3662	1.3729	1.4416	1.2698	1.2511	1.2212	1.3462	1.1023	1.4238	1.2158	1.2171	1.0705
p(11-12)	.9826	1.4584	1.4623	1.4321	1.4843	1.4548	1.4705	1.4425	1.5305	1.4305	1.4923	1.4551	1.4778
p(11-29)	.6044	1.3220	1.3073	1.2403	1.2801	1.4103	1.4088	1.3212	1.3460	1.2506	1.2902	1.3828	1.4002
p(13-12)	.6627	1.0701	1.0622	1.0446	1.0650	1.0894	1.0840	1.0592	1.0856	1.0446	1.0663	1.1024	1.0617
p(13-14)	.7074	.9996	.9982	1.0596	.9019	.9141	.8798	.9849	.7814	1.0487	.8607	.8635	.7434
p(13-33)	.5765	1.2365	1.2218	1.1467	1.1872	1.3009	1.3160	1.2295	1.2638	1.1574	1.1965	1.3786	1.3214
p(37-14)	-	.0795	.0966	.0085	.1115	.1196	.1381	.0807	.0048	.0290	.1412	.0599	.1209
p(37-4)	-	.0377	.0310	.0037	.0071	.0398	.0346	.0688	.0043	.0301	.0178	.1527	.0751
p(37-3)	-	.0096	.0105	.0008	.0117	.0084	.0085	.0077	.0008	.0044	.0216	.0903	.0764
p(37-10)	-	.0678	.0865	.0082	.1130	.0962	.1232	.0779	.0045	.0354	.1454	.0687	.1304
p(37-38)	-	-	.0230	-	.2408	-	.0605	-	.0061	-	.2672	-	.0784
p(38-39)	-	-	2.2706	-	2.1537	-	2.4408	-	2.1717	-	2.1484	-	2.4181
p(Al-O <sub>2</sub> )	.7079	1.0024	1.0012	1.0623	.9059	.9125	.8795	.9872	.7888	1.0505	.8638	.8701	.7492
p(Al-O <sub>3</sub> )	.6621	1.0691	1.0634	1.0448	1.0650	1.0849	1.0809	1.0607	1.0806	1.0451	1.0655	1.1018	1.0603
p(Si-O <sub>2</sub> )	1.0209	1.3628	1.3717	1.4412	1.2682	1.2421	1.2142	1.3444	1.0978	1.4241	1.2136	1.2121	1.0641
p(Si-O <sub>3</sub> )	.9820	1.4561	1.4583	1.4287	1.4813	1.4656	1.4768	1.4409	1.5295	1.4265	1.4904	1.4536	1.4834

Table 9. T-O bond order increment,  $\Delta p$  of zeolite skeletal with cation located on 6-ring

	Cr <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>
p(3-2)	.7207	.6363	.8084	.7176	.6484	.7856
p(3-4)	.4705	.4434	.4867	.4566	.4412	.4693
p(3-14)	.3285	.4147	.2003	.3126	.3984	.1806
p(5-4)	.4098	.3857	.4230	.4030	.3869	.4446
p(5-6)	.2940	.3525	.2039	.2778	.3399	.1635
p(5-17)	.6592	.5690	.7509	.6544	.5797	.7815
p(7-6)	.3536	.4272	.2349	.3345	.4101	.1985
p(7-8)	.4758	.4471	.4917	.4600	.4443	.4730
p(7-21)	.7215	.6374	.8096	.7196	.6481	.7807
p(9-8)	.4038	.3805	.4188	.3962	.3803	.4348
p(9-10)	.2972	.3584	.2033	.2827	.3467	.1670
p(9-25)	.6651	.5716	.7593	.6590	.5827	.7998
p(11-10)	.3435	.4189	.2284	.3235	.4011	.1944
p(11-12)	.4758	.4495	.4722	.4599	.4479	.4725
p(11-29)	.7176	.6359	.8059	.7168	.6462	.7784
p(13-12)	.4074	.3819	.4267	.3965	.3819	.4397
p(13-14)	.2922	.3522	.2067	.2775	.3413	.1561
p(13-33)	.6600	.5702	.7244	.6530	.5809	.8021

T-O의 결합강도에 큰 변화를 주지 못했으나 T-O<sub>2</sub>를 약화시키고 T-O<sub>3</sub>를 강화하는 방향으로 영향을 미쳤다.



양이온과 골격원자와의 결합차수는 Table 10에서 자세히 비교되었다. 금속이온과 골격원자와의 결합강도로부터 Cr<sup>3+</sup>은 10번 및 14번 산소와 Fe<sup>2+</sup>는 6번, 10번, 14번 산소와 Fe<sup>3+</sup>는 12번 및 14번 산소와 Co<sup>2+</sup>는 4번, 6번 산소와 Ni<sup>2+</sup>은 모든 골격산소와 고르게 그리고 Cu<sup>2+</sup>는 8번, 12번 산소와, 그리고 5번, 9번, 13번 Al원자와 비교적 강한 결합을 하고 있음을 보여주고 있다.

Table 10. Bond orders of cation-skeletal atoms with and without CO adsorbed

Bond	Cr <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup> -CO	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup> -CO	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup> -CO	Co <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup> -CO	Ni <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup> -CO	Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup> -CO
37- 3	.0096	.0105	.0008	.0117	.0084	.0085	.0077	.0008	.0044	.0216	.0903	.0764
37- 4	.0377	.0310	.0037	.0071	.0398	.0346	.0688	.0043	.0301	.0178	.1527	.0751
37- 5	.0103	.0113	.0007	.0079	.0063	.0067	.0060	.0006	.0062	.0269	.1300	.1349
37- 6	.0566	.0781	.0081	.1126	.0871	.1175	.0689	.0044	.0360	.1452	.0698	.1296
37- 7	.0096	.0112	.0008	.0121	.0061	.0071	.0075	.0009	.0063	.0251	.1136	.0950
37- 8	.0233	.0240	.0041	.0068	.0324	.0284	.0699	.0050	.0347	.0186	.1732	.0873
37- 9	.0112	.0124	.0008	.0080	.0066	.0069	.0067	.0007	.0068	.0283	.1450	.1446
37-10	.0678	.0865	.0082	.1130	.0962	.1232	.0779	.0045	.0354	.1454	.0687	.1304
37-11	.0110	.0113	.0008	.0118	.0166	.0161	.0085	.0009	.0058	.0240	.1099	.0884
37-12	.0563	.0404	.0039	.0073	.1104	.0940	.0853	.0048	.0332	.0189	.1726	.0816
37-13	.0106	.0114	.0007	.0075	.0187	.0153	.0064	.0005	.0056	.0257	.1357	.1318
37-14	.0795	.0966	.0085	.1115	.1196	.1381	.0807	.0048	.0290	.1412	.0599	.1209
(37-T)*	.0104	.0114	.0008	.0098	.0105	.0101	.0071	.0007	.0059	.0253	.1208	.1119
(37-O)*	.0535	.0594	.0061	.0597	.0809	.0893	.0753	.0046	.0331	.0812	.1162	.1042
(37-Si)*	.0101	.0110	.0008	.0119	.0104	.0106	.0237	.0009	.0055	.0236	.1046	.0866
(37-Al)*	.0107	.0117	.0007	.0078	.0316	.0096	.0064	.0006	.0062	.0270	.1369	.1371
(37-O <sub>2</sub> )*	.0680	.0871	.0083	.1124	.1010	.1263	.0758	.0046	.0335	.1439	.0661	.1270
(37-O <sub>3</sub> )*	.0391	.0318	.0039	.0071	.0609	.0523	.0747	.0047	.0327	.0184	.1662	.0813

\*: Average bond order.

전반적으로 보아 금속이온과 산소와의 결합은 평면 아래로 돌출된 산소와 강한 결합을 나타내었으며 그 중에서도 Cu<sup>2+</sup>와 Fe<sup>3+</sup>이온이 강하게 결합하는 반면에 Fe<sup>2+</sup>와 Ni<sup>2+</sup>이 약한 결합차수를 나타내었다.

CO의 흡착은 Co<sup>2+</sup>를 제외하고 M<sup>n+</sup>과 6번, 10번, 14번 돌출산소와의 결합차수를 증가시키는 반면에 다른 원자와의 결합에는 미약한 변화를 보였다.

금속이온과 6-R 평면 원자들과의 결합 강도는 Table 10의 평균치로부터 전이금속이온과 산소와의 결합차수가 금속이온과 T(Al 또는 Si)원자와의 결합차수에 비해서 대체로 4-8배 크게 나타났으나 Cu<sup>2+</sup>만은 예외로 M<sup>n+</sup>-O와 M<sup>n+</sup>-T가 다 강하게 나타난 것도 특이한 사실이다.

그리고 Table 10의 평균치인 (37-T)\*와 (37-O)\*로부터 전이금속이온과 골격원자들과의 결합차수에 있어서 Cu<sup>2+</sup>이온이 단연코 뛰어난 값을 나타내고 있으며 Fe<sup>2+</sup>와 Ni<sup>2+</sup>가 가장 작은 값을 보여주었다. 그리고 그 크기의 차이는 다음과 같았다.

$$[M(37-T)*]: Cu^{2+} > Fe^{3+} > Cr^{3+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Fe^{2+}$$

$$[M(37-O)*]: Cu^{2+} > Fe^{3+} > Co^{2+} > Cr^{3+} > Ni^{2+} > Fe^{2+}$$

### 3-4. CO의 결합강도

Table 11은 CO기체가 흡착되었을 때 금속이온과 탄소 그리고 탄소와 산소사이의 결합차수를 나타내고 있다. 탄소와 전이금속이온과 사이의 결합강도의 차이는 Ni<sup>2+</sup> > Fe<sup>2+</sup> > Cu<sup>3+</sup> > Fe<sup>3+</sup> > Cr<sup>3+</sup> > Co<sup>2+</sup>와 같았으며, 특히

Table 11. Bond order of M-C-O when CO adsorbed on the cations

M <sup>n+</sup>	M — C — O
Cr <sup>3+</sup>	0.0230 2.2706
Fe <sup>2+</sup>	0.2408 2.1537
Fe <sup>3+</sup>	0.0605 2.4408
Co <sup>2+</sup>	0.0061 2.1717
Ni <sup>2+</sup>	0.2672 2.1484
Cu <sup>2+</sup>	0.0784 2.4181

Co<sup>2+</sup>의 경우 M-C의 결합강도가 다른 이온의 경우에 비해 수십분의 1에 해당하는 적은 값으로 나타나 있다. 그리고 C-O의 결합강도는 Ni<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>가 가장 낮았다. 즉 3중결합에 가까운 CO결합이 이들 이온에 결합될 때 2중결합으로 감소하였다.

CO분자가 촉매표면에서 해리하는 반응기구에 있어서 이와 같은 흡착시의 결합강도의 약화현상이 가장 중요하게 작용될 것이다.

Co<sup>2+</sup>이온이 CO 수소화반응에 있어서 가장 활성적인 촉매로 알려져 왔으나[17] 그 이유에 대해서는 아직까지 잘 밝혀져 있지 않다. 그리고 Co<sup>2+</sup>이온이 교환된 A-형 제올라이트가 촉매활성 뿐만 아니라 선택성에 있어서도 뛰어난 것을 보고한 바 있다[18].

C-O결합이 약할수록 이 반응은 용이해짐을 짐작할 수 있다. 그런 전지에서 Table 11의 결과와 비교해 볼 때 수소화반응촉매로서 Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>가 가장 유리한



Table 12. Adsorption energy(kcal/mole) calculated by means of CNDO/2 method

	Cr <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>
Ads. energy(kcal/mol)	-28.8	-100.3	-59.5	-170.3	-136.2	-134.8
R(Å)	5.548	3.991	3.976	3.792	3.917	3.349

R: Minimum potential location, distance from CO to the cation.

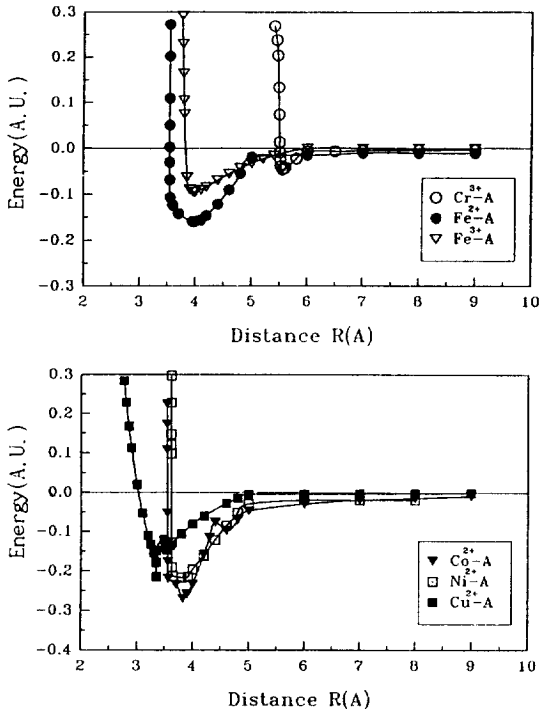


Fig. 4. Potential energy curve of 6-R-M-CO adsorption system as a function of CO approaching distance, R.

이온임을 짐작할 수 있다.

### 3-5. 흡착시의 potential 변화

Fig. 4는 일산화탄소 분자가 전이금속이온이 지지된 6-R에 접근할 때 CO분자로부터 양이온 중심까지의 거리(R)가 적어짐에 따라 total 퍼텐셜 에너지의 변화가 어떻게 나타나는가를 보여주고 있다.

각 금속이온은 그 종류에 따라 각각 특성있는 변화를 보여주고 있다. CO의 금속이온에 대한 접근거리는 이미 설명되어 있다. 그림으로부터 Ni<sup>2+</sup>와 Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>가 유사한 곡선을 나타내었다. Fe<sup>3+</sup>와 Cr<sup>3+</sup> 안정화 에너지가 적은 것이 특색이다. 그리고 구리이온은 2.7Å까지 접근하고 있음을 볼 수 있다. 특히 Fe<sup>2+</sup>는 3.5-5Å 사이에 broad한 피크를 가지고 있어 6-R 상의 수직공간에서 유연한 진동의 흔들림이 일어나고 있음을 나타내고 있

다.

Table 12에 나타난 CO 흡착에너지는 얻어진 안정화 에너지(A.U.단위)에서 환산한 값으로서 절대적 의미보다 상대적 의미가 크다.

이렇게 볼 때 흡착에너지의 크기는 Table 12와 같으며, Co<sup>2+</sup>>Ni<sup>2+</sup>>Cu<sup>2+</sup>>Fe<sup>2+</sup>>Fe<sup>3+</sup>>Cr<sup>3+</sup>의 차례로 감소하였다.

## 4. 결 론

이상으로부터의 검토에서 다음과 같은 몇 가지 결론을 도출할 수 있었다.

(1) 6-R window에 전이금속이온이 이온 교환되었을 때 6-R의 평면 중심에 위치하지 않고 평면에서 아래로 2.5-4Å 떨어져 있었다. 그리고 평면에서 멀어지는 차례는 Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>였다.

(2) CO가 6-R 평면에 수직으로 접근할 가능성이 높게 나타났으며 6-R 평면위 0.27-1.5Å인 위치에 머물러 있었다. 그리고 CO흡착은 양이온의 위치를 변화시켰으며 특히 Fe<sup>2+</sup>와 Ni<sup>2+</sup> 이온을 6-R평면 쪽으로 접근되었다.

(3) 6-R에 전이금속이온이 지지되었을 때 Si와 Al은 +1.3부근에서 +0.3부근으로 골격산소는 -0.7부근에서 -0.2부근으로 전하를 감소시켰으며, 금속이온은 Cr<sup>3+</sup>가 +3.67, Fe<sup>3+</sup>가 +3.33, Co<sup>2+</sup>가 +2.60으로 전하가 증가된 반면에 Ni<sup>2+</sup>는 +1.85로, Cu<sup>2+</sup>는 +1.70, Fe<sup>2+</sup>는 1.96으로 감소되었다.

(4) CO의 흡착은 M<sup>n+</sup>-6R의 원자들의 전하변화에는 영향이 적었으나 Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> 등 이온의 전하를 감소시키는 결과를 가져왔다. 그리고 흡착된 CO분자는 + 전하를 띄었다.

(5) 금속이온은 Cu<sup>2+</sup>가를 제외하고 6번, 10번, 14번 산소(아래로 돌출한 산소)와 강하게 결합하고 있는 반면 다른 원자와의 결합은 약하게 나타났다. 전이금속이온이 지지되었을 때 Si-O<sub>3</sub>의 결합차수는 0.98→1.45로, Si-O<sub>2</sub>는 1.0→1.34로, Al-O<sub>3</sub>는 0.66→1.07로, Al-O<sub>2</sub>는 0.71→0.98로 증가되었다.

전이금속이온과 T의 결합차수 그리고 전이금속이온과 골격산소와의 결합차수[(37-T)\*와 (37-O)\*]로부터의 차례는 다음과 같이 나타났다.

[M(37)-T]\*:  $\text{Cu}^{2+} \gg \text{Fe}^{3+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$

[M(37)-O]\*:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$

(6) 흡착된 CO의 탄소와 전이금속이온과 사이의 결합강도의 차이는  $\text{Ni}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Co}^{2+}$ 이고, 그리고 흡착된 일산화탄소의 탄소와 산소사이의 결합강도에 미친 양이온의 영향의 차이는  $\text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ 였다.

(7) 흡착에너지의 크기는  $\text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cr}^{3+}$ 의 차례로 감소하였다.

## 감 사

이 연구는 포항공대 촉매기술연구소(RCCT)를 통한 '92년도 촉매연구의 일환으로 수행되었으며, 이에 RCCT와 과학재단에 심심한 감사의 뜻을 표하고자 합니다.

## 참고문헌

1. *Catalytica Highlights*, **12**(4), 1(1986).
2. Flanigan, E. M., et al.: Proc. 7th Int. Zeol. Conf., Murakami, Y., Iijima, A. and Ward, J. W., Eds. Elsevier, 103-125(1986).
3. Ceasar, P. D., Brennan, J. A., Garwood, W. E. and Ciric, J.: *J. Catal.*, **57**, 274(1978).
4. Nijs, H. H., Jacobs, P. A. and Uytterhoeven, J. B.: *J. C. S. Chem. Comm.*, 180(1979).
5. Fraenkel, D. and Gates, B. C.: *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2478(1980).
6. Chang, C. D., Lang, W. H. and Silvestri, A. J.: *J. Catal.*, **58**, 268(1979).
7. Perot, G., Hilaireau, P. and Guisnet, M.: Proc. 6th Int. Zeolite Conf., Olsen, D. and Bisio, A., Eds.: Reno, USA, 427(1983).
8. Galich, P. N., Guturya, V. S. and Galinski, A. A.: Proc. 5th Int. Conf. Zeolite, L. V. C. Reeds, Eds.: Naples, Italy, 661(1980).
9. Bager, K. H., Vogt, F. and Bremer, H.: "Molecular Sieve", Katzer, J. R. Ed., ACS Symposium Series no. 40, Amer. Chem. Soc. Washington D. C., 528(1977).
10. *Surface Sci.*, **61**, 377(1976); Engel, T. and Ertl, G.: *Adv. Catalysis*, **28**, 1(1979).
11. Pav, R. G.: "The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure", Benjamin, W. A., Inc. Phys., New York(1964).
12. Mueller, F. M.: *Phys. Rev.*, **153**, 659(1967).
13. Kim, J. T., et al.: *Kor. J. of Chem. Eng.*, **7**(3), 169(1990).
14. Packet, D. and Schoonheydt, R. A.: "Perspective in Molecular Sieve Science", Flank, W. H. and Whyte, T. E., Jr. Ed. ACS Symposium Ser. 368, Washington D. C., 203-219(1988).
15. Hoffmann, R., Wijeyesekera, S. D. and Sing, S. S.: *Pure and Applied Chem.*, **58**, 481(1986).
16. Campbell, I. M.: "Catalysis at Surface", Chapman and Hall, Inc., New York, 132-139(1988).
17. Vannice, M. A.: *J. Catal.*, **50**, 228(1977).
18. Fraenkel, D. and Gates, B. C.: *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2478(1980).