

실리카지지 니켈-구리 합금에서 일산화탄소의 흡착에 관한 FTIRS 연구

박상윤 · 윤구식 · 윤동욱

울산대학교 자연과학대학 화학생명과학부 응용화학전공

<요 약>

실리카지지 니켈, 실리카지지 구리, 실리카지지 니켈과 구리의 합금에서 일산화탄소의 압력을 변화시키면서 적외선 스펙트럼을 관찰했다. 또한 시료를 실온에서 진공탈착시키면서 적외선 스펙트럼을 관찰했다.

실리카지지 니켈에 일산화탄소를 흡착시켰을 때 $2019.1\sim 2036.5\text{ cm}^{-1}$, $1862.9\sim 1868.7\text{ cm}^{-1}$ 의 두 흡수띠가 관찰되었고, 실리카지지 구리에 일산화탄소를 흡착시켰을 때 $2109.8\sim 2115.5\text{ cm}^{-1}$ 의 두 흡수띠가 관찰되었으며, 실리카지지 니켈과 구리의 합금에서는 $2113.6\sim 2123.2\text{ cm}^{-1}$, $2009.5\sim 2036.4\text{ cm}^{-1}$, $1876.4\text{ cm}^{-1}\sim 1899.5\text{ cm}^{-1}$ 의 세 흡수띠가 관찰되었다.

실리카지지 구리, 실리카지지 니켈, 실리카지지 구리-니켈에서 관찰된 흡수스펙트럼은 이전의 보고와 근사적으로 일치했다. 실리카지지 구리-니켈에서 조성때 따른 흡수띠의 이동은 Ni과 Cu의 원자의 크기의 차이로 인한 표면 스트레인의 변화, 표면에서 금속의 전자밀도 변화, 표면 구조의 변화의 복합작용으로 설명이 가능하다.

A FTIRS Study on the Adsorption of Carbonmonoxide on Silica Supported Ni-Cu Alloys

Park, Sang-youn · Yoon, Ku-sik · Yoon, Dong-wook
School of Chemistry and Biological Science

<Abstract>

We have investigated the infrared spectra for CO adsorbed on silica supported nickel,

copper, Ni-Cu alloys of several compositions at various CO partial pressures and on pumping to vacuum at room temperature within the frequency range of $1500\text{ cm}^{-1} \sim 2500\text{ cm}^{-1}$. Two bands ($2019.1 \sim 2036.5\text{ cm}^{-1}$, $1862.5 \sim 1868.7\text{ cm}^{-1}$) were observed for the 4 % Ni-SiO₂ sample, a band ($2109.8 \sim 2115.5\text{ cm}^{-1}$) was observed for the 4 % Cu-SiO₂ sample, and three bands ($2113.6 \sim 2123.2\text{ cm}^{-1}$, $2009.5 \sim 2036.5\text{ cm}^{-1}$, $1876.4 \sim 1888.5\text{ cm}^{-1}$) were observed for the 4 % Ni/Cu-SiO₂ samples. These absorption bands corresponded with those of the previous reports. With the 4 % Ni/Cu-SiO₂ samples the absorption band shifts may be ascribed to interaction of the strain changes due to atomic size difference, the changes of electronic densities, and the changes of surface geometries.

I. 서론

구리와 니켈은 Fisher-Tropsch 탄화수소 합성에서 촉매로 널리 사용된다고 알려진 금속들이다.

Eischen 등⁽¹⁾은 실리카지지 Ni에서 CO를 흡착시켰을 때 2073 cm^{-1} , 1924 cm^{-1} , 1870 cm^{-1} 의 세 흡수띠를 관찰하고 2000 cm^{-1} 이상의 흡수띠는 표면의 Ni 원자에 선형결합한 CO에 기인하고 2000 cm^{-1} 이하의 흡수띠는 Ni 원자에 다리결합한 CO에 기인한다고 주장한 바 있고 현재도 이러한 설명을 받아들이고 있다. Smith 등⁽²⁾은 실리카지지 Cu의 경우 -70°C 에서 2070 cm^{-1} , 2100 cm^{-1} , 2120 cm^{-1} 의 세 흡수띠를 관찰하고 40°C 이상에서 2120 cm^{-1} 흡수띠를 관찰한 바 있다. Ponec 등⁽³⁾은 Ni-Cu 필름에서 Ni에 Cu의 첨가는 활성자리 당 변환속도를 낮추어 주고 C₂와 C₃ 탄화수소의 비율을 증가시켜 준다고 보고한 바 있다.

Sachtler⁽⁴⁾ 등은 Ni-Cu 필름에서 합금의 대부분 조성에서 일함수가 일정한 값을 가지며 X-ray 회절실험은 두상으로 존재함을 보이고 구리가 많은 조성의 상이 그렇지 않은 상을 둘러싸는 형태로 존재한다고 주장한 바 있다.

Soma-Noto⁽⁵⁾ 등은 실리카지지 Ni-Cu 합금에서 CO를 흡착시켰을 때 CO 흡수띠의 위치가 조성에 따라 크게 변하지 않는 것을 관찰하고 Ni-Cu 합금에서 Ni과 Cu 금속 간 리간드 효과는 크지 않다고 설명한 바 있다.

본 연구에서는 Ni/Cu(합금)-SiO₂에서 합금의 조성과 CO의 압력을 변화시키고 적외선 흡수띠를 관찰하여 촉매로 많이 사용되고 있는 Ni/Cu(합금)-SiO₂에서 CO와 금속 간의 상호작용을 이해하려 시도하였다.

II. 실험 방법

본 실험에 사용한 장치 및 가스셀은 박 등⁽⁶⁾의 논문에서와 같다. 실험 전에 장치를 구우면서 진공으로 하여 실험장치내의 압력이 10^{-5} torr 이하가 되도록 했다.

실리카지지 니켈, 실리카지지 구리, 실리카지지 니켈과 구리의 합금을 만들기 위해 적당량의 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O (Aldrich Chem. Co.)와 적당량의 Cu(CH₃COO)₂ · H₂O (Hayashi

Pure Chem)을 물에 녹이고 이것과 실리카겔(Cab-O-Sil, M5. 200 m²/g)과 혼합한 후 물을 가하여 슬러리상으로 만든 후 evaporator로 건조시켰다. 건조된 것을 수정막자 사발에 넣고 곱게 갈아준 후 30mg을 취하여 압력 3.0 Ton/cm²에서 압축하여 직경 2cm의 시료 디스크를 만들어서 수소기류하에서 (10cc/min) 온도를 300°C까지 올리는데 2시간, 300°C에서 3시간 동안 가열하여 환원시켰다. 공기중에서 충분히 식힌 후(약1시간) 이 시료 디스크를 재환원시키기 위하여 흡착실험을 위한 cell에 디스크를 넣고 10⁻⁵ torr이하에서 1시간동안 진공으로 하고, 325°C와 H₂ 압력 250 torr에서 50분 유지 후 10분간 식혀준 후 다시 10분간 진공 탈착하는 과정을 2번 반복한 후 실온으로 식히면서 (약 1시간) 진공으로 하였다. 이런 과정을 거친 후 CO 압력을 변화시키면서 흡착실험을 하였다.

일차 환원 및 이차 환원에 사용한 H₂는 국산으로 순도는 99.999%였고 CO는 국산으로 98.88% 이었으며 더 이상 처리하지 않고 그대로 사용하였다. 사용한 적외선 분광기는 Satellite 5000 FTIR Spectrometer(Thermo Mattson Co. U.S.A) 이었다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 실리카겔에서 CO의 압력을 변화시키면서 흡착시켰을 때의 스펙트럼이고 Fig. 2와 Fig. 3은 실리카겔에 지지된 Cu에서 CO의 압력을 변화시키면서 흡착시켰을 때의 스펙트럼과 진공탈착 시켰을 때(10⁻⁵torr이하)의 스펙트럼이다. Fig. 4와 Fig. 5는 실리카겔에 지지된 Ni에서 CO의 압력을 변화시키면서 흡착시켰을 때의 스펙트럼과 진공탈착 시켰을 때(10⁻⁵torr)의 스펙트럼이며 Fig. 6~Fig. 11은 각각 실리카에 지지된 Cu와 Ni의 합금에서 조성비를 달리하고 CO의 압력을 변화시켜 흡착시켰을 때의 스펙트럼과 진공탈착 시켰을 때(10⁻⁵torr 이하)의 스펙트럼이다.

Fig. 1은 실리카겔에서 CO의 압력을 0.2 torr에서 50 torr까지 증가시켰을 때의 스펙트럼이다. CO의 압력이 10 torr이상일 때 2169.5 cm⁻¹, 2117.5 cm⁻¹ 흡수띠가 현저해지는데(Q 가지 2143 cm⁻¹) 기체 상태의 CO로 인한 것이며 1625.7 cm⁻¹에도 흡수띠가 관찰되는데 CO의 압력이 변함에 따라 SiO₂ 담체의 투광도 변화에 기인하는 흡수띠로 판단된다.

Fig. 2는 4% Cu-SiO₂ 에서 CO의 압력이 0.2 torr에서 50 torr까지 증가시켰을 때의 스펙트럼으로 압력이 증가함에 따라 가장 센 흡수띠(~2115.5cm⁻¹ 흡수띠)가 2109.7 cm⁻¹에서 2115.5 cm⁻¹로 이동한다. 1743 cm⁻¹에도 흡수띠가 관찰되는데 CO의 압력이 변함에 따라 SiO₂담체의 투광도 변화에 기인하는 흡수띠로 판단된다.

Fig. 3은 상기 시료를 진공탈착시켰을 때의 스펙트럼이다. 10분 이상 진공탈착 시켰을 때 흡수띠가 거의 사라진다.

Fig. 4는 4% Ni-SiO₂ 에서 CO의 압력이 0.2 torr에서 50 torr까지 증가시켰을 때의 스펙트럼으로 ~ 2117.5 cm⁻¹, 2059.6 cm⁻¹, ~2036.5 cm⁻¹, ~ 1868.7 cm⁻¹, ~1625.7 cm⁻¹ 의 다섯 흡수띠가 관찰되었다. 압력이 증가함에 따라 ~2036.5cm⁻¹ 흡수띠는 2019.1 cm⁻¹에서 2036.5 cm⁻¹로 이동하였으며 1868.7 cm⁻¹ 흡수띠는 1862.9 cm⁻¹에서 1868.7 cm⁻¹로 파수가 이동하였다. 2059.6 cm⁻¹ 흡수띠 는 기체상태 nickel carbonyl의 흡수띠와 파수가 거의 일치하므로 물리흡착된 nickel carbonyl에 기인한 흡수띠로 볼 수 있다. 1625.7 cm⁻¹에도 흡수띠가 관찰되는데 CO의 압력이 변함에 따라 SiO₂ 담체의 투광도 변화에 기인하는 흡수띠

로 판단된다.

Fig. 5는 상기사료를 진공탈착시킨 스펙트럼이다. $\sim 2036.5\text{cm}^{-1}$ 흡수띠의 파수가 2036.5cm^{-1} 에서 2009.5cm^{-1} 로 이동하는 것을 관찰할 수 있으며, 12시간을 진공탈착 시켜도 흡수띠가 남아 있다.

Fig. 6은 4% Cu/Ni(mole ratio 3/7)-SiO₂에서 CO의 압력을 0.2 torr에서 50 torr까지 증가시켜 가면서 흡착시켰을 때의 스펙트럼이다. $\sim 2119.4\text{cm}^{-1}$, 2057.7cm^{-1} , $\sim 2036.4\text{cm}^{-1}$, $\sim 1880.3\text{cm}^{-1}$ 의 네 흡수띠가 관찰되었다. Cu 원자에 선형결합된 CO에 의한 흡수띠로 판단되는 $\sim 2119.4\text{cm}^{-1}$ 흡수띠가 CO의 압력이 증가함에 따라 2113.6cm^{-1} 에서 2119.4cm^{-1} 로 이동하고, $\sim 2036.4\text{cm}^{-1}$ 흡수띠는 CO의 압력이 증가함에 따라 2011.4cm^{-1} 에서 2036.4cm^{-1} 로 이동하였으며, $\sim 1880.3\text{cm}^{-1}$ 흡수띠는 CO의 압력이 증가함에 따라 1876.4cm^{-1} 에서 1880.3cm^{-1} 로 이동하였다. 상기 두 흡수띠는 각각 Ni 원자에 선형 및 다리 결합한 CO에 의한 흡수띠로 판단된다. 2057.7cm^{-1} 흡수띠는 기체상태의 nickel carbonyl의 흡수띠와 파수가 같아 시료 표면에 물리흡착한 nickel carbonyl에 의한 흡수띠로 판단된다.

Fig. 7은 상기사료를 진공탈착 시킨 스펙트럼이다. Ni 원자와 CO 간 선형결합에 기인하는 흡수띠가 2036.5cm^{-1} 에서 2005.6cm^{-1} 으로 이동하였다. $\sim 1691.3\text{cm}^{-1}$ 에도 흡수띠가 관찰되는데 CO의 압력이 변함에 따라 SiO₂ 담체의 투광도 변화에 기인하는 흡수띠로 판단된다.

Fig. 8은 4% Cu/Ni(mole ratio 5/5)-SiO₂에서 CO의 압력을 0.2 torr에서 50 torr까지 변화시켰을 때의 스펙트럼이다. $\sim 2119.4\text{cm}^{-1}$, 2057.7cm^{-1} , $\sim 2015.3\text{cm}^{-1}$, $\sim 1889.9\text{cm}^{-1}$ 의 네 흡수띠가 관찰되었다. Cu 원자에 선형결합된 CO에 의한 흡수띠($\sim 2119.4\text{cm}^{-1}$)의 파수가 CO의 압력이 증가함에 따라 2117.5cm^{-1} 에서 2119.4cm^{-1} 로 이동하고 Ni 원자에 선형결합한 CO에 의한 흡수띠($\sim 2015.3\text{cm}^{-1}$)의 파수는 2009.5cm^{-1} 에서 2015.3cm^{-1} 로 이동하였으며 Ni 원자에 다리결합한 CO에 의한 $\sim 1889.9\text{cm}^{-1}$ 흡수띠는 1878.3cm^{-1} 에서 1889.9cm^{-1} 로 이동하였다. 4% Cu/Ni(mole ratio 3/7)-SiO₂ sample에서와 같이 nickel carbonyl의 물리적 흡착에 의한 흡수띠가 2057.7cm^{-1} 에서 나타났고 CO 압력에 따라 스펙트럼의 파수가 거의 변하지 않았다.

Fig. 9는 상기사료를 진공탈착 시켰을 때의 스펙트럼이다. 진공탈착했을 때 Cu 원자에 선형결합한 CO에 의한 흡수띠($\sim 2119.4\text{cm}^{-1}$)와 물리흡착된 nickel carbonyl에 의한 흡수띠(2057.7cm^{-1})가 10분 이내에 사라졌다. Ni에 선형결합한 CO에 의한 흡수띠($\sim 2015.3\text{cm}^{-1}$)가 2015.3cm^{-1} 에서 2003.7cm^{-1} 으로 이동하였다.

Fig. 10은 4% Cu/Ni(7/3)-SiO₂에 CO의 압력을 0.2 torr에서 50 torr까지 변화시켜 가면서 흡착시켰을 때의 스펙트럼이다. 2123.2cm^{-1} , 2057.7cm^{-1} , $\sim 2019.1\text{cm}^{-1}$, $\sim 1899.6\text{cm}^{-1}$, $\sim 1625.7\text{cm}^{-1}$ 의 다섯 흡수띠가 관찰되었다. Cu 원자에 흡착된 CO에 의한 흡수띠(2123.2cm^{-1})의 위치가 CO의 압력이 증가했을 때 2123.2cm^{-1} 로 일정하고 Ni 원자에 선형결합한 CO에 의한 흡수띠($\sim 2019.1\text{cm}^{-1}$)는 2017.2cm^{-1} 에서 2019.1cm^{-1} 로 이동하였으며 Ni 원자에 다리결합한 CO에 의한 흡수띠($\sim 1899.5\text{cm}^{-1}$)는 1891.8cm^{-1} 에서 1899.5cm^{-1} 로 이동하였다. 4% Cu/Ni(mole ratio 3/7)-SiO₂(Fig. 6 참조)에서와 같이 nickel carbonyl의 물리적 흡착에 의한 흡수띠가 2057.7cm^{-1} 에서 나타났고 CO의 압력이 변함에 따라 스펙트럼의 파수가 거의 변하지 않았다.

Fig. 11은 상기사료를 진공탈착 시켰을 때의 스펙트럼이다. 진공탈착했을 때 Cu 원자에 선형결합한 CO에 의한 흡수띠($\sim 2123.2\text{cm}^{-1}$)와 물리흡착된 nickel carbonyl에 의한 흡수

띠(2057.7 cm^{-1})가 10분 이내에 사라졌다. Ni에 선형결합한 CO에 의한 흡수띠($\sim 2019.1\text{ cm}^{-1}$)가 2019.1 cm^{-1} 에서 2017.2 cm^{-1} 으로 이동하였다.

실리카지지 Cu, 실리카지지 Ni, 실리카지지 Cu-Ni 합금에서 CO 흡착시 관찰된 흡수스펙트럼은 이전의 보고와 대체로 일치한다(각각 Smith 등⁽²⁾, Eischen 등⁽¹⁾, Soma-Noto⁽⁵⁾ 등).

본 연구에서 CO의 압력을 변화시켰을 때($0.2\sim 50.0\text{ torr}$) 관찰된 세 흡수띠의 ($1862.9\text{ cm}^{-1} \sim 1899.5\text{ cm}^{-1}$, $2009.5\text{ cm}^{-1} \sim 2036.5\text{ cm}^{-1}$, $2109.7\text{ cm}^{-1} \sim 2123.4\text{ cm}^{-1}$)파수와 흡수 세기가 증가하고 진공탈착시 그 역의 현상이 관찰되었다. 일반적으로 흡착시 압력이 증가하면 세 흡수띠 모두가 얼마간 단파장 쪽으로 이동하고 진공탈착시 이와 반대로 장파장 쪽으로 이동하는 현상이 관찰된다.

이러한 현상에 대하여 현재 화학적 이동, 이중극자 어울림, 흡착에너지의 변화로 인한 것이라는 설명이 받아들여지고 있다. 화학적 이동에 관하여 Blyholder⁽⁷⁾는 CO의 압력이 커져 덮임율이 증가하면 금속으로부터 제공받을 전자에 대하여 많은 흡착된 CO분자가 경쟁하게 되고 따라서 CO분자에 제공되는 d 전자가 부족해지고 M-C결합(금속원자-탄소원자 결합)이 약해지며 그로 인하여 C-O결합의 2π 반결합 궤도함수에 제공되는 전자가 상대적으로 적게 되므로 C-O결합이 강해지고 진동수가 증가한다고 설명한 바 있다(화학적 이동). 또한 표면의 덮임율이 증가함에 따라 흡착열이 현저히 감소하는 데 이러한 감소로 인하여 M-C결합이 약해져 C-O결합의 진동수가 점차 증가되는 것으로 설명되기도 한다(흡착에너지). 이중극자 어울림에 대하여는 Hollins의 상세한 리뷰⁽⁸⁾가 있다. 이 리뷰에서, 금속표면에서 흡착질의 농도가 커지면 이중극자 어울림 현상이 두드러져 흡수띠가 단파장으로 이동하고 흡광계수가 작아지고 인접띠 간 흡광세기 이동이 일어날 수 있음을 설명하고 있다.

Table 1. Band frequencies at 1.0 torr of CO pressure

Band frequency sample	above 2100 cm^{-1}	below 2000 cm^{-1}
Ni-SiO ₂	-	1866.7
Cu/Ni(3/7)-SiO ₂	2119.4	1878.3
Cu/Ni(5/5)-SiO ₂	2119.4	1880.3
Cu/Ni(7/3)-SiO ₂	2123.2	1891.8
Cu/SiO ₂	2109.8	

Table 1은 CO의 압력이 1.0 torr일 때 시료 표면의 Cu 원자와 Ni 원자에 결합된 CO의 해 흡수된 흡수띠의 위치를 표로 나타낸 것이다. Cu 원자에 결합된 CO에 의해 흡수된 흡수띠의 파수는 4% Cu-SiO₂ 시료에서는 2109.8 cm^{-1} 이었으며 4% Cu/Ni alloy-SiO₂ 시료에서는 흡수띠가 단파장 쪽으로 이동했다. Ni 원자에 결합된 CO에 의한 흡수띠의 파수는 4% Ni-SiO₂에서 2000 cm^{-1} 이상의 경우 2019.1 cm^{-1} 이었으며 2000 cm^{-1} 이하의 경우 1866.7 cm^{-1} 이었다. 2000 cm^{-1} 이상의 흡수띠의 파수는 니켈의 함량에 따라 일정한 경향을 보이지 않았고 2000 cm^{-1} 이하의 흡수띠는 Ni-Cu 합금 시료에서 Cu 함량이 증가할 경우 단파장 쪽으로 이동했다. 한편 Ni-Cu 합금 시료에서 2000 cm^{-1} 이상과 2000 cm^{-1} 이하의 흡수띠의 세기의 비가 순수한 니켈 시료와 비교할 때 크게 증가했으며 진공탈착시에도

세기의 비가 그대로 유지되었다.

Hufner 등⁽⁹⁾은 Ni-Cu 합금에서 니켈 전자밀도는 구리의 영향을 거의 받지않음을 보고한 바 있으며 Elford 등⁽¹⁰⁾은 대략 같은 몰수 조성에서 실온 정도의 낮은 온도일 때 두 상으로 존재함을 보고한 바 있다. 니켈과 구리의 전기음성도는 각각 1.8과 1.9로 구리의 전기음성도가 조금 크고 원자반경은 각각 128 pm, 124 pm이며 두 금속 모두 입방밀집구조를 가진다. Cartenhead 등⁽¹¹⁾은 Ni-Cu 합금 필름에서 대략 같은 몰수 조성일 때 필름 표면의 조성이 일정함을 보고한 바 있다. Eischen 등⁽¹²⁾은 구리 표면에 CO가 흡착할 때 표면의 산화상태에 따라 흡수띠의 파수가 2100 cm^{-1} 에서 2120 cm^{-1} 까지 변함을 관찰한 바 있다.

Ni-Cu 합금에서 일정 CO 압력에서 조성의 변화에 따른 CO 흡수띠(2100 cm^{-1} 이상과 2000 cm^{-1} 이하)의 이동을 Ni-Cu 합금에서 전자밀도가 거의 변하지 않는다는 Hufner 등⁽⁹⁾의 결과나 Ni과 Cu의 전기음성도의 작은 차이를 고려할 때 전자이동만으로 설명하기 어려워 보인다. 합금 시료에서 조성의 변화에 따른 흡수띠 파수의 이동을 Ni과 Cu의 원자의 크기의 차이로 인한 표면 스트레인의 변화, 표면에서 금속의 전자밀도 변화, 표면 구조의 변화의 복합작용으로 설명이 가능할 것 같으나 이에 대한 연구 검토가 필요할 것으로 판단된다.

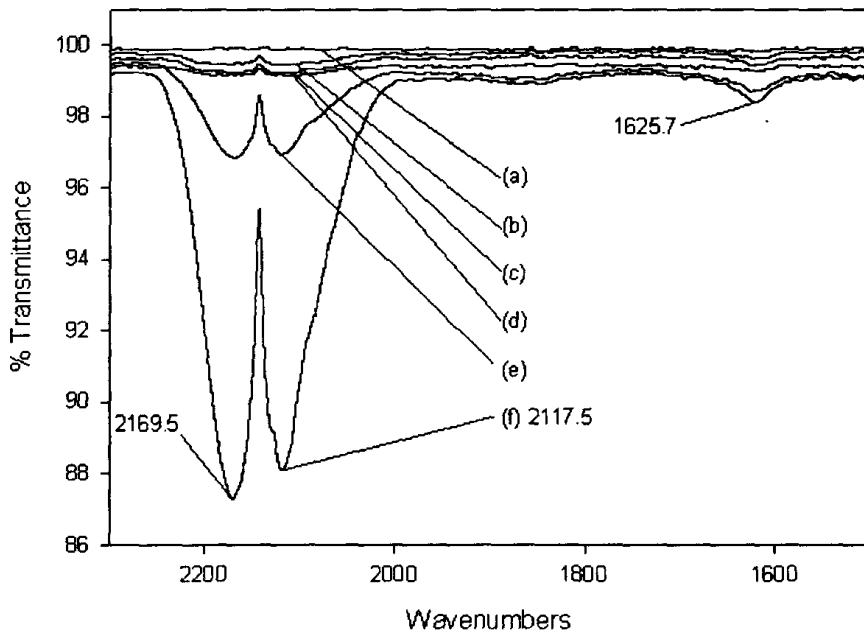


Figure 1. FTIR spectra of adsorbed CO on SiO₂ sample as varying CO pressure at 25°C

- | | | |
|--------------|---------------|---------------|
| (a) 0.0 torr | (b) 0.2 torr | (c) 0.5 torr |
| (d) 1.0 torr | (e) 10.0 torr | (f) 50.0 torr |

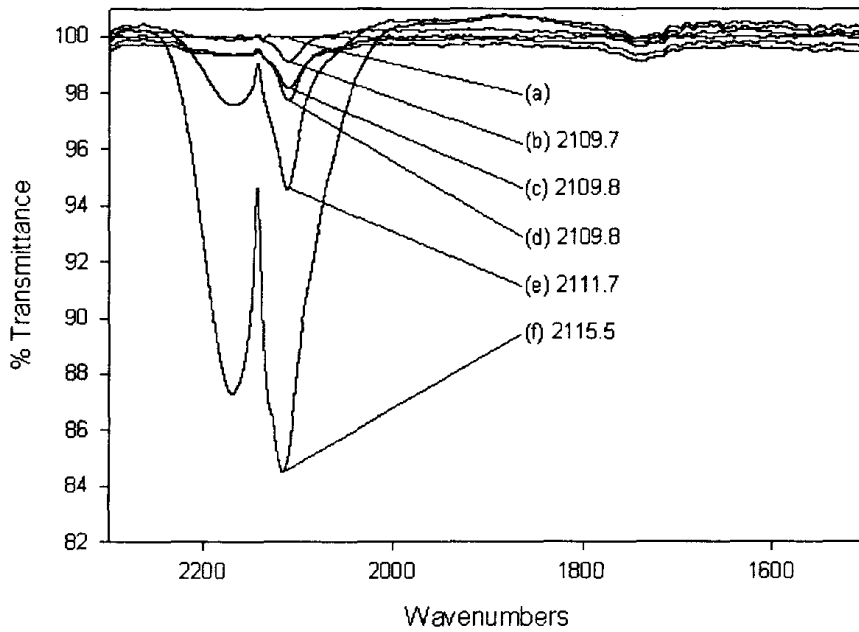


Figure 2. FTIR spectra of adsorbed CO on 4% Cu-SiO₂ sample as varying CO pressure at 25°C

- | | | |
|--------------|---------------|---------------|
| (a) 0.0 torr | (b) 0.2 torr | (c) 0.5 torr |
| (d) 1.0 torr | (e) 10.0 torr | (f) 50.0 torr |

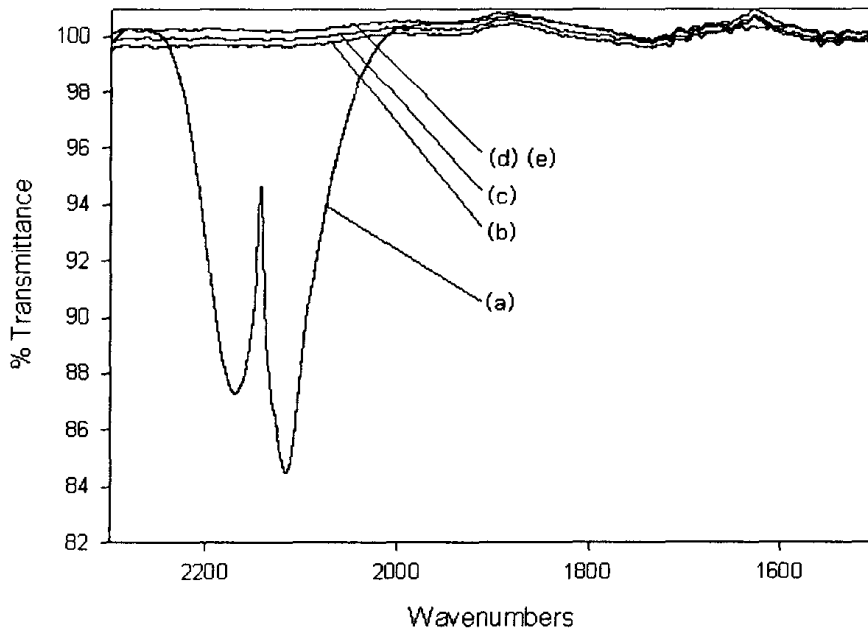


Figure 3. FTIR spectra of 4% Cu-SiO₂ sample after pumping at 25°C

- | | | |
|----------------------|------------|------------|
| (a) 50.0 torr(0 min) | (b) 10 min | (c) 30 min |
| (d) 60 min | (e) 12 hrs | |

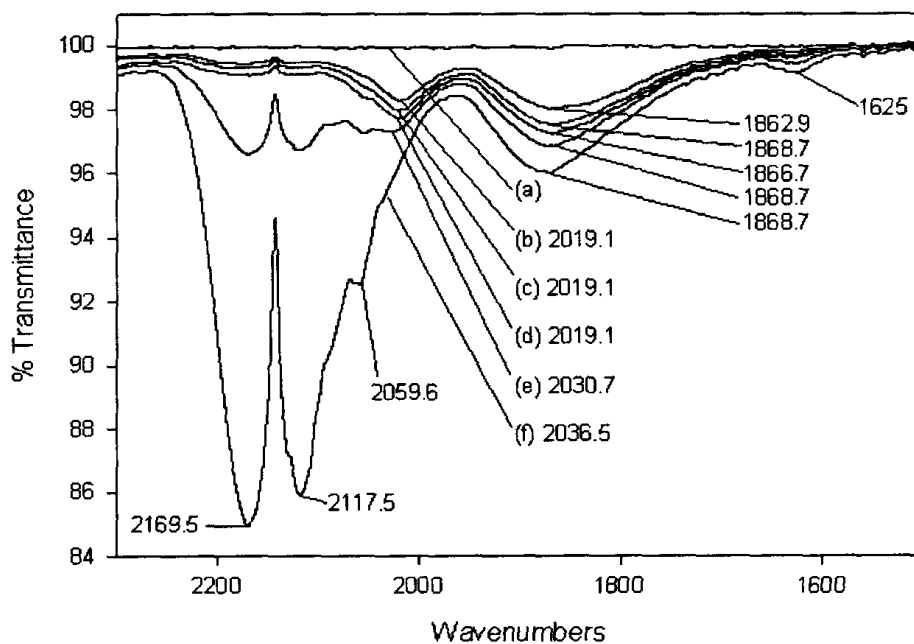


Figure 4. FTIR spectra of adsorbed CO on 4% Ni-SiO₂ sample as varying CO pressure at 25°C

- | | | |
|--------------|---------------|---------------|
| (a) 0.0 torr | (b) 0.2 torr | (c) 0.5 torr |
| (d) 1.0 torr | (e) 10.0 torr | (f) 50.0 torr |

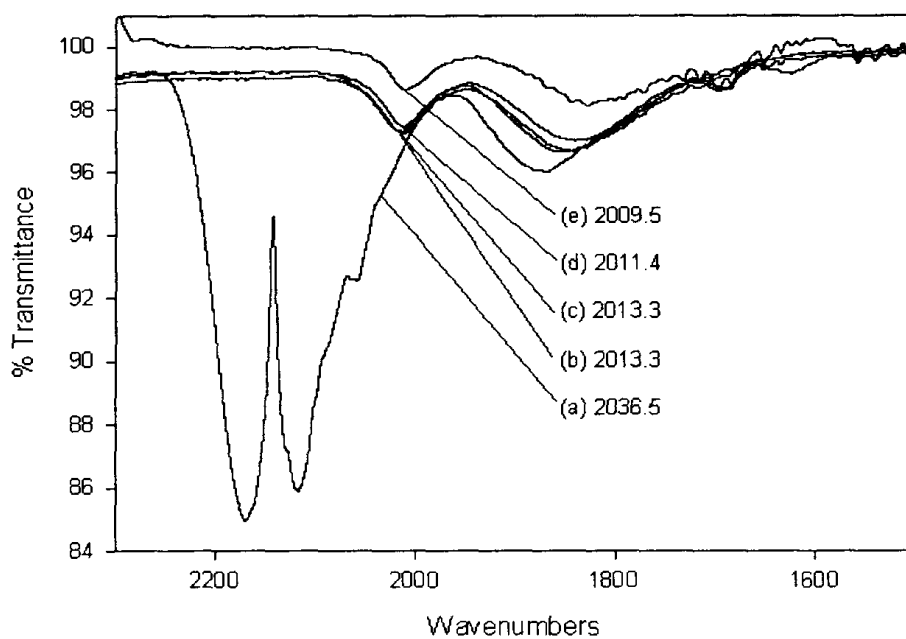


Figure 5. FTIR spectra of 4% Ni-SiO₂ sample after pumping at 25°C

- | | | |
|----------------------|------------|------------|
| (a) 50.0 torr(0 min) | (b) 10 min | (c) 30 min |
| (d) 60 min | (e) 12 hrs | |

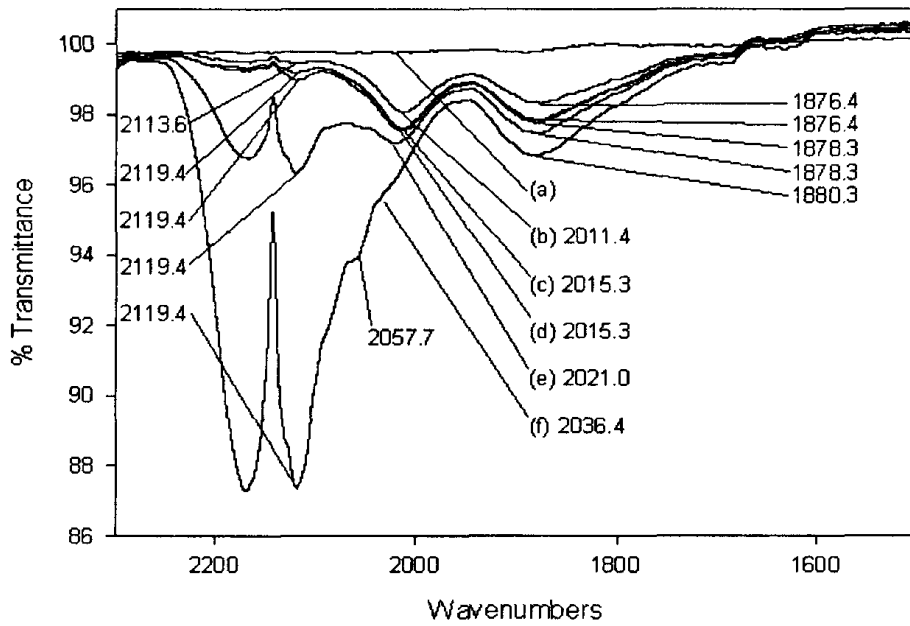


Figure 6. FTIR spectra of adsorbed CO 4% Cu/Ni(mole ratio 3/7)-SiO₂ sample as varying CO pressure at 25°C

- | | | |
|--------------|---------------|---------------|
| (a) 0.0 torr | (b) 0.2 torr | (c) 0.5 torr |
| (d) 1.0 torr | (e) 10.0 torr | (f) 50.0 torr |

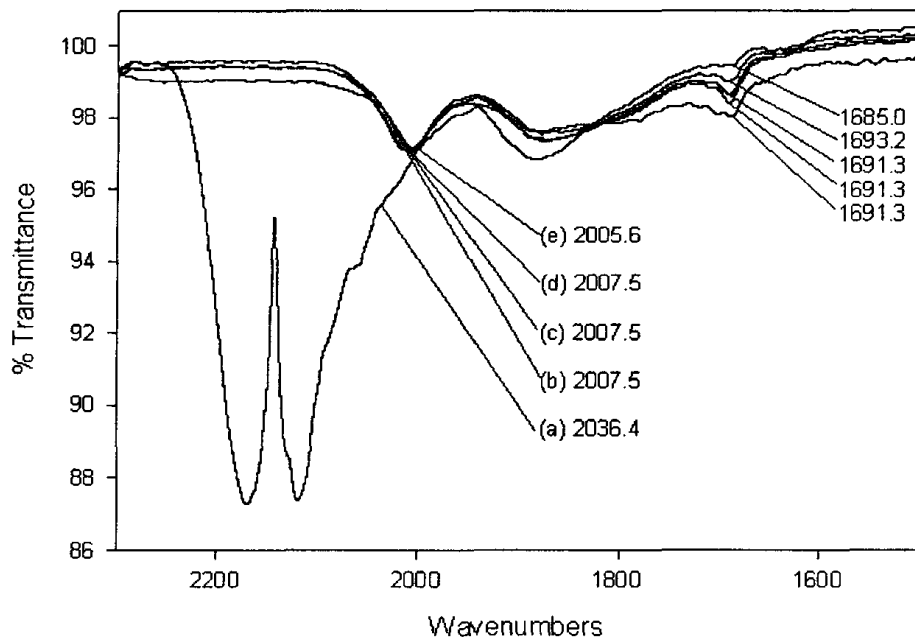


Figure 7. FTIR spectra of 4% Cu/Ni(3/7)-SiO₂ sample after pumping at 25°C

- | | | |
|----------------------|------------|------------|
| (a) 50.0 torr(0 min) | (b) 10 min | (c) 30 min |
| (d) 60 min | (e) 12 hrs | |

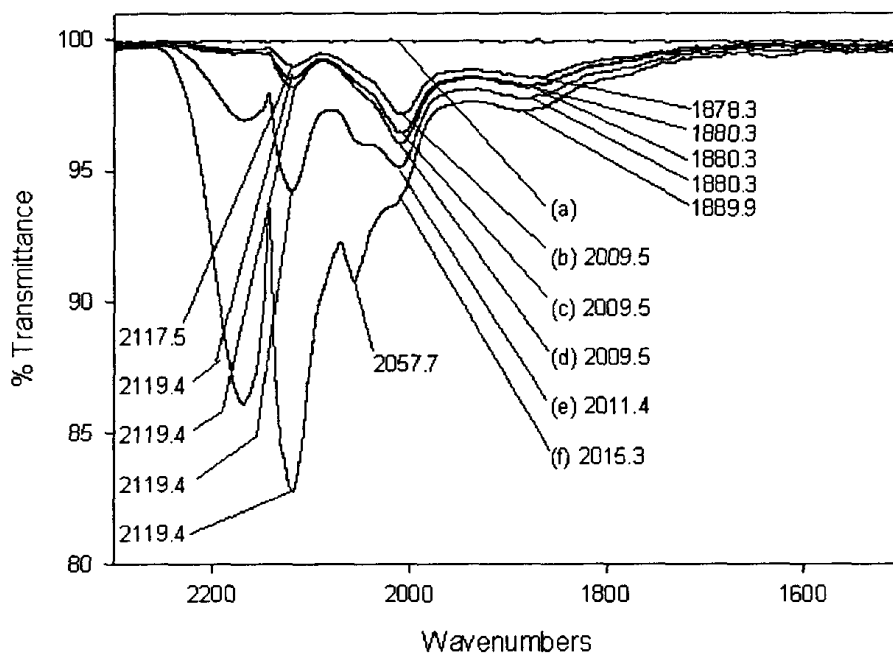


Figure 8. FTIR spectra of adsorbed CO 4% Cu/Ni(5/5)-SiO₂ sample as varying CO pressure at 25°C

- | | | |
|--------------|---------------|---------------|
| (a) 0.0 torr | (b) 0.2 torr | (c) 0.5 torr |
| (d) 1.0 torr | (e) 10.0 torr | (f) 50.0 torr |

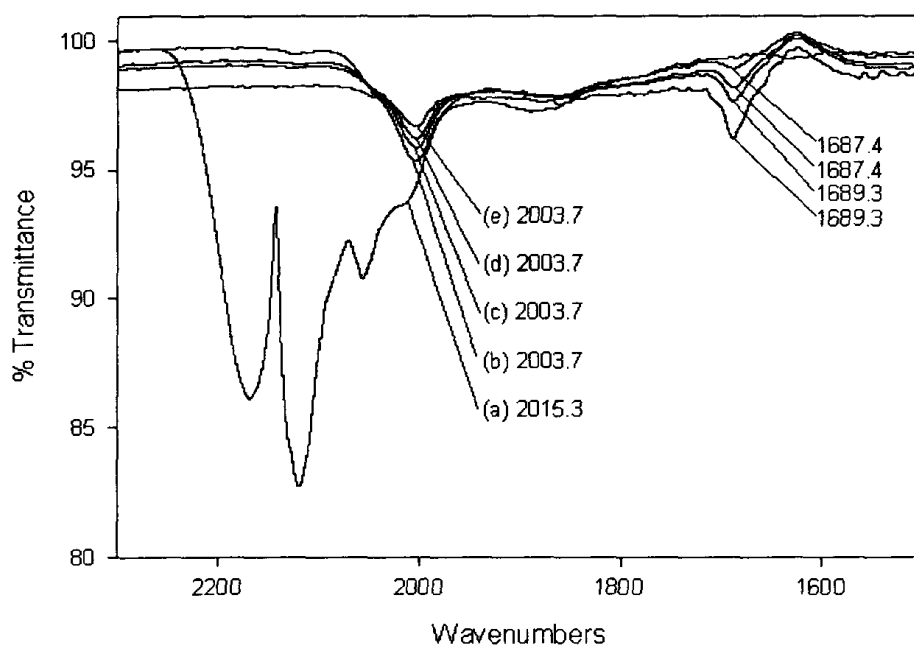


Figure 9. FTIR spectra of 4% Cu/Ni(5/5)-SiO₂ sample after pumping at 25°C

- | | | |
|----------------------|------------|------------|
| (a) 50.0 torr(0 min) | (b) 10 min | (c) 30 min |
| (d) 60 min | (e) 12 hrs | |

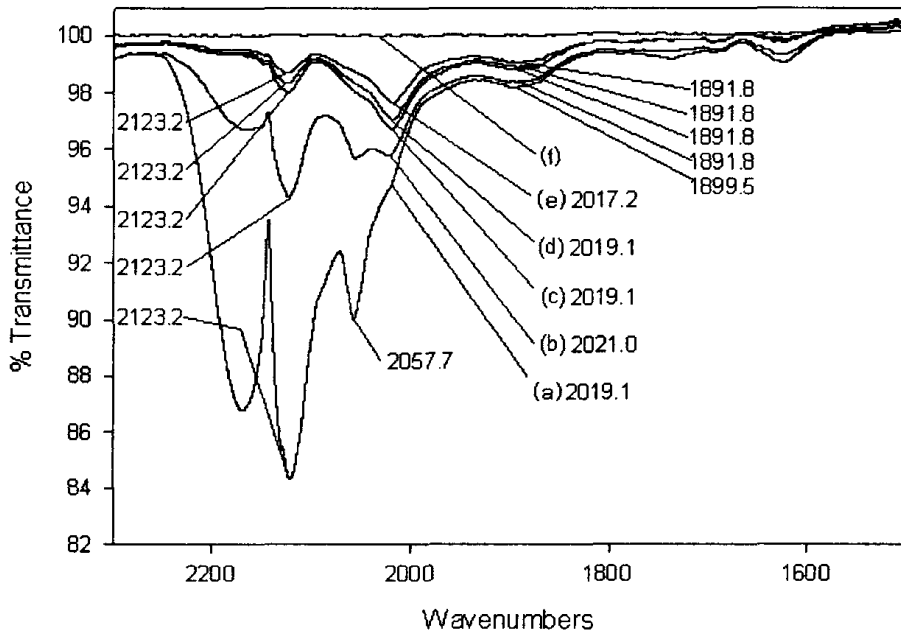


Figure 10. FTIR spectra of adsorbed CO 4% Cu/Ni(7/3)-SiO₂ sample as varying CO pressure at 25°C

- | | | |
|--------------|---------------|---------------|
| (a) 0.0 torr | (b) 0.2 torr | (c) 0.5 torr |
| (d) 1.0 torr | (e) 10.0 torr | (f) 50.0 torr |

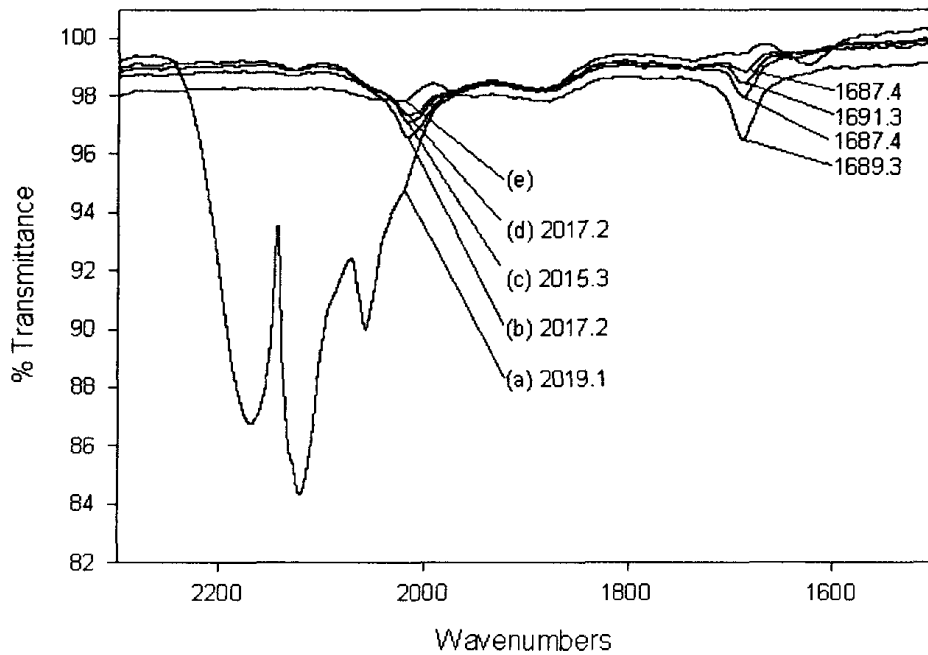


Figure 11. FTIR spectra of 4% Cu/Ni(7/3)-SiO₂ sample after pumping at 25°C

- | | | |
|----------------------|------------|------------|
| (a) 50.0 torr(0 min) | (b) 10 min | (c) 30 min |
| (d) 60 min | (e) 12 hrs | |

IV. 결 론

1) 실리카지지 구리에 CO의 압력을 변화시키면서(0.2 ~ 50.0 torr) 적외선 흡수스펙트럼을 관찰했을 때 2109.8~2115.5 cm^{-1} 의 흡수띠가 관찰되었으며 실리카지지 니켈에 CO의 압력을 변화시켰을 때 적외선 흡수스펙트럼을 관찰하면 2019.1~2036.5 cm^{-1} , 1862.9~1868.7 cm^{-1} 의 두 흡수띠가 관찰되었다.

2) 실리카지지 Cu-Ni 합금에 CO의 압력을 변화시키면서(0.2 ~ 50.0 torr) 적외선 흡수스펙트럼을 관찰했을 때 2109.7~ 2123.2 cm^{-1} , 2009.5~ 2036.5 cm^{-1} , 1862.9~ 1899.5 cm^{-1} 세 개의 흡수띠가 관찰되었다.

3) 실리카지지 구리, 실리카지지 니켈, 실리카지지 구리-니켈에서 관찰된 CO 흡수스펙트럼은 이전의 보고와 근사적으로 일치한다.

4) 실리카지지 구리-니켈에서 조성의 변화에 따른 CO 흡수띠 파수의 이동을 Ni과 Cu의 원자의 크기의 차이로 인한 표면 스트레인의 변화, 표면에서 금속의 전자밀도 변화, 표면 구조의 변화의 복합작용으로 설명이 가능하다.

V. References

1. R. P. Eischen, S. A. Francis, and W. A. Pliskin, J. Phys. Chem., 60, 194(1956)
2. A. W. Smith and J. M. Quests, J. Catal., 4, 163(1965)
3. M. Araki and V. Ponec, J. Catal., 44, 439(1976)
4. W. M. H. Sachtler and G. J. H. Dorgelo, J. Catal. 4, 654(1965)
5. Y. Soma-Noto and W. M. H. Sachtler, J. Catal. 34, 162(1974)
6. S. Park, Y. Pae, and W. Chung, UOU report, 20(1)(Natural Science and Engineering), 61(1989)
7. G. Blyholder, J. Phys. Chem., 79, 756(1975)
8. P. Hollins, Surface Science Reports, 16, 51 (1992)
9. S. Hufner, G. K. Werterheim, R. L. Cohen, and J. H. Wernick, Phys. Rev. Let., 28, 488(1972)
10. L. Elford, F. Muller, and O. Kubaschewski, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 73, 601(1969)
11. D. A. Cartenhead and N. J. Wagner, J. Catal., 27, 475(1972)
12. R. P. Eischen and W. A. Pliskin, Advan. Catalysis, 10, 1(1958)