

그래파이트 표면에 증착된 자기결합 헤테로폴리산 단분자층의 STM 연구: NDR 거동과 산화환원 반응성

송인규[†] · 마무드 카바* · 마크 바토* · 이화영**

강릉대학교 공과대학 공업화학과

*델라웨어대학교 화학공학과 촉매연구센터

**서울대학교 공과대학 화학공학과

(1996년 11월 20일 접수, 1997년 4월 2일 채택)

Scanning Tunneling Microscopy of Self-Assembled Heteropolyacid Monolayers Deposited on Graphite Surface: NDR(Negative Differential Resistance) Behavior and Redox Activity

In Kyu Song[†], Mahmoud S. Kaba*, Mark A. Barteau* and Wha Young Lee**

Department of Industrial Chemistry, Kangnung National University, Kangnung, Kangwondo 210-702, Korea

*Center for Catalytic Science and Technology, Department of Chemical Engineering,

University of Delaware, Newark, DE 19716, U.S.A.

**Department of Chemical Engineering, Seoul National University, Shinlim-dong, Kwanak-ku, Seoul 151-742, Korea

(Received 20 November 1996; accepted 2 April 1997)

요 약

본 연구에서는 STM(scanning tunneling microscopy)에 의해 측정된 헤테로폴리산의 NDR(negative differential resistance) 거동과 헤테로폴리산의 산화환원력과 상관관계에 대하여 살펴보았다. 이를 위해 양이온 및 배위원소가 헤테로폴리산의 NDR 거동에 미치는 영향을 조사하였다. 헤테로폴리산의 NDR 거동은 촉매의 전자적인 성질, 즉 촉매의 산화환원 능력과 밀접한 관련이 있는 것으로 나타났다. 산화환원능력이 우수한 헤테로폴리산일수록 낮은 음전압에서 NDR 거동이 나타났다. 또한 헤테로폴리산의 환원상태에 따른 산소이탈량은 NDR 전압 변화량과 밀접한 관련이 있는 것으로 나타났다. 따라서 STM에 의해 측정된 헤테로폴리산의 NDR 거동은 촉매의 산화환원능력을 예측하는 지표가 될 수 있음을 알 수 있었다.

Abstract—A correlation between redox potential and NDR(negative differential resistance) behavior of heteropolyacid probed by STM(scanning tunneling microscopy) was examined in this work. The effects of counter cations and polyatoms on the NDR behavior of heteropolyacid were examined for this purpose. It was revealed that NDR behavior was closely related to the electronic property of heteropolyacid, and in turn to the redox potential of heteropolyacid. More reducible heteropolyacid showed NDR behavior at less negative voltage. It was also found that the amounts of oxygen loss from polyanion with respect to reduction state was related to the changes in NDR voltage. It was concluded that NDR behavior of heteropolyacid probed by STM could be a fingerprint for the prediction of redox potential of heteropolyacid.

Key words: STM, NDR, Heteropolyacid, Redox Activity

1. 서 론

촉매 전체의 평균화된 특성이 아닌 촉매 표면의 국부적 위치(site)에서 촉매현상을 관찰하기 위한 분석방법으로 탐침(probe)을 이용하는 기법이 1980년대 초반부터 본격적으로 보급되기 시작하였다[1-3]. SPM(scanning probe microscopy)이라고 통용되는 분석기법 중에서 STM(scanning tunneling microscopy) 및 AFM(atomic force microscopy)은 탐침을 이용하는 대표적인 촉매 분석기종이다. SPM이

지니는 가장 큰 특징은 촉매표면을 수 Å 범위내에서 이미지로 영상화하여 분자 혹은 원자수준까지 표면을 분석할 수 있다는 것과 촉매표면에 대한 site-by-site 접근이 가능하여 촉매표면에 있는 활성점의 위치와 그 활성점의 특성을 파악할 수 있다는 것이다[4]. STM은 SPM 중에서 제일 먼저 개발된 분석기기로 날카로운 탐침(probe 혹은 tip)이 촉매표면에 수 Å 이내로 접근하면 탐침과 시료사이의 전압차에 의해 탐침과 시료의 접촉없이도 전자투과(electron tunneling)가 일어나며, 이때 발생하는 투과전류(tunneling current)를 전자적인

피드백 함수로 제어함으로서 시료표면의 STM 이미지가 얻어진다[5-7]. 따라서 초기 STM은 전도성 물질의 연구에만 주로 사용되어 왔으나 기법이 발달함에 따라 부도체의 경우에도 도체위에 얇은 막으로 도핑하면 전자투과가 일어나기 때문에 STM 이미지 분석이 가능하게 되었다. 최근들어 전도성이 없는 물질인 단백질[8], 액정크리스탈[9], 석유화학 아스팔텐[10], Langmuir-Boldgett 필름[11], 자기결합 단분자층[12], 산화물층[13] 등을 전도성이 우수한 graphite 등에 증착시킨 후 그 이미지를 얻는데 성공하였다. 촉매현상과 밀접한 관련이 있는 흡착연구에 있어서도 STM은 매우 강력한 정보를 제공해 주는데 금속촉매에 대한 CO나 benzene의 흡착상태에 대한 연구[14]가 UHV하에서 많이 진행되어 왔다.

헤테로폴리산은 산 및 산화환원특성을 동시에 지니는 무기촉합산이며, 전형적인 Keggin형 헤테로폴리산의 크기는 약 10-12 Å이다[15-18]. 헤테로폴리산이 지니는 산 및 산화환원특성은 양이온 혹은 배위원소를 치환함으로써 제어할 수 있으며 반응물의 종류에 따라 표면형 반응이 진행되거나 내부형(bulk) 반응이 진행된다[19-21]. 극성 물질은 헤테로폴리산의 내부에 쉽게 침투하여 흡착량이 많고 의 액상거동[22]을 보이지만 비극성물질은 표면에만 소량 흡착하여 흡착량이 작다. 이러한 특징적인 촉매반응성 때문에 헤테로폴리산은 메타크릴산을 제조하는 상업화공정에 이용되고 있으며, 산화환원반응과 관련하여 양이온 및 배위원소 영향에 대한 연구가 지금까지 매우 활발하게 진행되어 왔다[23].

헤테로폴리산은 비전도체이나 그 크기가 STM 연구[24]에 적절하며 STM으로 측정되는 전류-전압(I-V) 특성에서 NDR(negative differential resistance) 현상이 나타나는 것으로 알려지고 있다[25-27]. 이러한 NDR 거동이 촉매의 전자적인 특성과 밀접한 관련이 있는 것으로 판단되어 본 연구에서는 그래파이트에 증착된 헤테로폴리산 촉매의 STM 연구를 통해 헤테로폴리산 촉매가 지니는 NDR 거동과 산화환원력과의 상관관계에 대하여 살펴보았다. 이를 위해 양이온 및 배위원소를 달리하는 헤테로폴리산을 제조하여 NDR 거동을 살펴보고자 하였다. 이러한 분석기법을 통해 헤테로폴리산을 설계하는데 필요한 기초적인 정보를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

2. 실험

2-1. 촉매

Keggin형 헤테로폴리산인 $H_3PMo_{12-x}W_xO_{40}$ 촉매를 사용하여 배위원소의 영향을 살펴보았으며, 세슘(Cs)과 구리(Cu)로 치환된 $H_3P-Mo_{12}O_{40}$ 촉매를 사용하여 양이온 치환 정도에 따른 NDR 거동을 살펴보고자 하였다. 사용된 각 촉매는 문헌에 있는 방법[28-30]으로 제조하였으며 정량화를 위해 300 °C의 질소분위기하에서 1시간 동안 전처리한 후 사용하였다. STM 분석을 위해 각 촉매를 정량한 후 약 0.01 M의 수용액을 제조하였다.

2-2. STM 분석

촉매 수용액 한방울을 깨끗한 HOPG(highly oriented pyrolytic graphite) 표면에 떨어뜨린 후 상온에서 약 1시간 정도 건조한 후 STM 분석에 사용하였다. STM 분석은 Topometrix TMX 2010을 사용하여 상온에서 진행되었으며 가위로 절단하여 얻은 기계적으로 형성된 Pt/Ir(90/10) 팁을 사용하였다. 100 mV로 시료가 positive bias되고 투과전류가 1-2 nA인 영역에서 일정전류모드로 탐색(scanning)이 이루어졌다. 팁의 정상상태를 파악하기 위해 시료표면을 탐색하기 이전에 잘 정의된 HOPG 표면을 먼저 탐색하여 2.46 Å의 결정크기를 확인함으로써 팁의 정상상태를 결정하였다. 정상적인 팁을 사용하여 촉매시료의 이미지를 얻고 임의로 정의된 시료표면의 몇몇 위치

에서 I-V 특성을 파악하였다. I-V 특성치의 신뢰성을 높이기 위해 같은 촉매시료에 대한 I-V 특성을 LK Technologies LK-1000 STM을 이용하여 다시 확인하였다. 하나의 시료에 대해 서로 다른 3개의 팁을 사용하고 각 팁에 대해 10개 이상의 위치에서 독립적으로 I-V를 측정하여 특성 I-V 값의 신뢰도를 높였다. I-V 특성분석은 팁에 대해 시료를 -2 V에서 +2 V로 상태로 변화시키면서 나타나는 투과전류를 모니터링함으로써 이루어졌다.

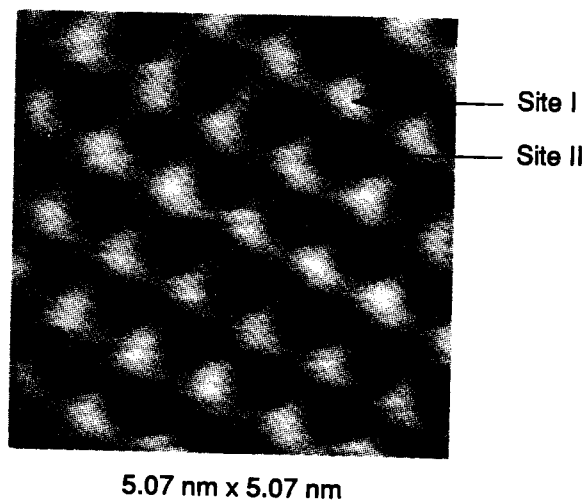
2-3. 산화환원능력 측정

STM에 의해 측정된 헤테로폴리산의 I-V 특성과 촉매의 산화환원능력의 관계를 고찰하기 위해 문헌 연구와 실험을 병행하였다. 이미 알려진 헤테로폴리산의 산화환원능력은 문헌의 자료를 이용하였으며, 알려지지 않았거나 정량화를 필요로 하는 촉매의 산화환원능력은 Cahn 2000 Electrobalance를 사용하여 측정하였다. 약 50 mg의 촉매를 Cahn Balance에 장착한 후 헬륨(80 cc/min)을 운반기체로 사용하여 330 °C로 승온한 후 더 이상의 무게 변화가 없을 때까지 유지하였다. 이후 전체를 진공으로 처리한 후 수소(50 cc/min)와 헬륨(80 cc/min)을 동시에 흘려주면서 이때 나타나는 무게 감량을 측정하였으며 더 이상의 무게 변화가 없을 때까지 온도를 유지하였다. 무게 감량을 기록계로 기록하였으며 이로부터 촉매의 산화환원능력을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. STM 이미지

Fig. 1은 필터링을 하지 않은 이미지로 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 촉매의 자기결합적인 분자체 모형을 보여주고 있다. 구형체의 밝은 부분이 하나의 헤테로폴리음이온 분자체를 나타내는 것으로 HOPG 표면 위에서 헤테로폴리산은 잘 정돈된 자기결합적인 2차원 배열을 보이고 있다. 2차원 배열에서 나타나는 분자체의 배열은 $\alpha=84.9^\circ$ 인 rectangular한 형태를 보이며 그 주기는 약 10.7 Å으로 전형적인 Keggin형 헤테로폴리산의 크기[19]와 잘 일치한다. 2차원 배열에서 나타나는 헤테로폴리산의 자기결합적인 특성은 양이온이나 배위원소가 변화하는 경우에도 잘 정돈된 구조를 보이지만 양이온이나 배위원소 변화에 따른 결합각도나 2차원 배열형태는 다소 다르게 나타나는데, 이는 이러한 2차원 배열도 고체상의 3차원 배열과 같이 주변의 영향(양이온이나 결정수의 존재)을 강하게 받으며 쉽게 변화하는 유연한 배열임을 의미한다. 그러나 STM으로 얻어진 2차원 배열이 헤테로폴리산



5.07 nm x 5.07 nm
Fig. 1. STM image of $H_3PMo_{12}O_{40}$.

이 지나는 3차원 구조 자체의 표면배열을 의미하는 것은 아니다.

3-2. I-V 특성과 NDR 거동

Fig. 1에서 정의된 서로 다른 2개의 site에서 I-V 특성을 살펴본 결과는 Fig. 2와 같다. STM 이미지가 얻어지면 이를 화면에 고정된 후 화상에서 자유로이 팁의 위치를 변화시켜 I-V 특성을 파악하였다. 이는 STM기법이 지나는 특성으로 각 site에서 point spectroscopy가 가능함을 의미한다. 헤테로폴리음이온인 site I으로 정의된 부분에서는 특징적인 I-V 특성이 나타나며, 헤테로폴리음이온 사이인 site II는 전형적인 그래파이트의 I-V 특성을 보이고 있다. 이는 이미지에 나타난 촉매표면이 그래파이트 위에 단분자층으로 증착되어 있음을 의미한다. Site I에서는 음 전압영역에서 전압이 증가함에 따라 전류가 감소하는 영역이 나타나지만 site II에서는 이런 거동이 나타나지 않는다. 또한 site I은 0-전류를 보이는 전압이 큰 영역에서 나타난다. Fig. 2의 site I에 표시된 것처럼 어떤 영역에서는 dI/dV 값이 음의 값을 보이는 현상이 나타나는데 이를 NDR(negative differential resistance) 현상이라 부른다. 본 논문에서는 NDR 영역에서 최대전류가 나타나는 전압을 NDR 전압이라고 정의하였다. 정의에 의해 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 의 NDR 전압은 -0.95 V이다.

NDR이 나타나는 이유를 설명하기 위한 몇몇 모델[31]이 보고되고 있으나 지금까지 정설로 여겨지는 이론은 없으며, 단지 NDR이 시료의 전자적인 특성과 관련이 있다는 것은 일반적으로 받아들여지는 사실이다. 여러 모델 중에서 신빙성있게 받아들여지는 이론은 상이한 에너지 수준에 의한 전자들의 일시적인 trap현상으로 해석된다. 헤테로폴리산의 NDR 거동이 같은 시료에서 유일하게 하나로 값으로 나타나는 것은 아니다. 실제로 탐색동안에 얻을 수 있는 I-V 곡선은 같은 시료에서도 여러 개의 NDR이 나타남을 보여주는데 어떤

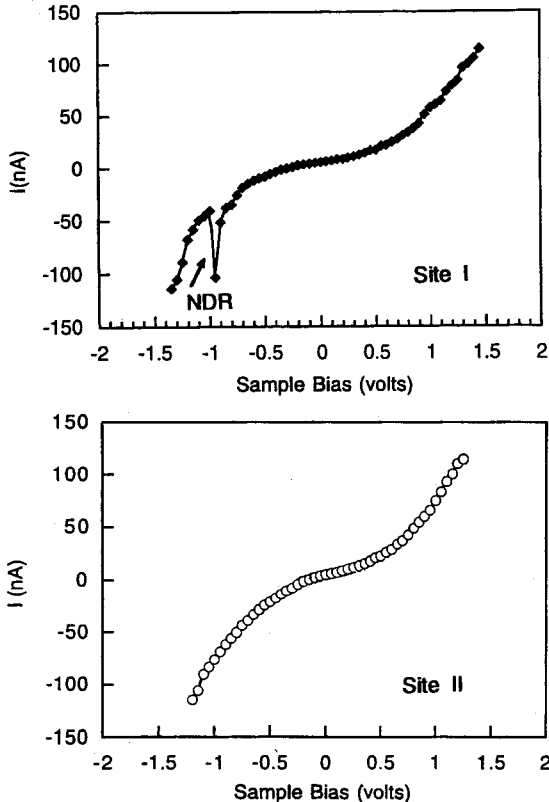


Fig. 2. I-V spectrum taken at two different sites denoted as site I (heteropolyanion) and site II(HOPG) in Fig. 1.

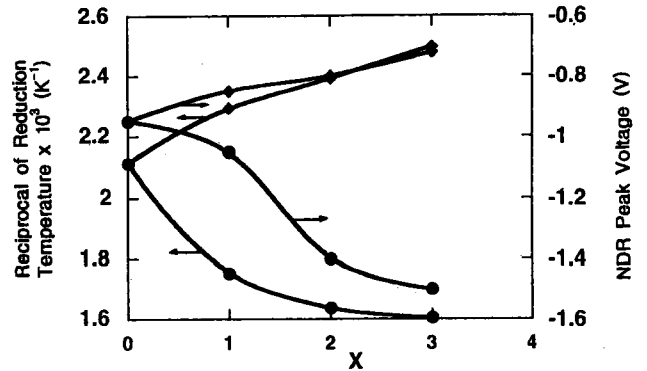


Fig. 3. A correlation between NDR voltage and reduction temperature[32] of cation-exchanged heteropolyacid: $\bullet = H_{3-1.1}Cs_3P-Mo_{12}O_{40}$, $\blacklozenge = H_{3-1.1}Cu_{0.2}P-Mo_{12}O_{40}$.

NDR은 약하며 또한 쉽게 사라진다. 따라서 본 연구에서 헤테로폴리산에 대해 보고된 NDR 값은 서로 다른 3개 이상의 팁을 사용하여 동일한 site에서 얻은 가장 크고 강하며 가장 발생 빈도가 높은 대표 값을 의미한다.

Fig. 2의 I-V 특성은 positive sample bias에서 얻은 것으로 음전압에서 나타난 NDR 현상은 음 전압영역에서 평상모드에서는 전자가 팁에서 촉매로 흐르지만 NDR 영역에서는 촉매에서 팁으로 전자가 이동함을 의미한다. 이러한 NDR 거동은 헤테로폴리산의 종류에 따라 다르게 나타나며 이로부터 NDR 거동이 촉매의 전자적 구조, 다 시말해서 촉매의 산화환원능력과 관련이 있음을 알 수 있다.

3-3. 양이온 영향

Fig. 3은 Cs 및 Cu로 치환된 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 촉매의 NDR 전압과 그들의 산화환원능력과 관계를 보여주고 있다. 촉매의 산화환원능력은 촉매의 환원이 시작되는 온도로 표시된 문헌의 자료[32]를 다시 계산하여 사용하였다. 여기에서 환원이 시작되는 온도가 낮을수록 다시말해서 온도의 역수가 큰 값을 가질수록 촉매의 산화환원능력이 우수함을 의미한다. Cs치환체의 경우 치환량이 증가할수록 산화환원능력은 감소하며 보다 큰 음전압에서 NDR 현상이 나타나나, Cu의 경우에는 치환량이 증가할수록 산화환원능력은 증가하며 보다 작은 음전압에서 NDR 현상이 나타난다. 헤테로폴리산의 산화환원능력에 대한 Cs 및 Cu 염의 반대적인 경향은 이전의 보고[33]에서도 잘 나타난 결과로, 양이온의 도입에 따른 헤테로폴리음이온의 전자적 특성 변화와 관련이 있다. 전기음성도가 큰 Cu의 경우에는 전자 저장소 역할을 하여 헤테로폴리음이온과의 전자기동을 수월하게 하지만 전기음성도가 작은 Cs의 경우에는 이러한 역할을 수행하지 못한다. 이상으로부터 헤테로폴리산의 NDR 현상은 촉매의 전자적인 특성과 관련이 있으며 나아가 촉매의 산화환원능력과 관련이 있음을 알 수 있다. 낮은 음전압에서 NDR 현상이 나타날수록 헤테로폴리산의 산화환원능력이 우수함을 알 수 있다. 낮은 음전압에서 나타나는 NDR 현상은 낮은 전압에서 전자가 촉매로부터 팁으로 이동함을 의미한다.

3-4. NDR 전압과 산소이탈량

STM으로 측정된 헤테로폴리산 촉매의 NDR 거동은 헤테로폴리산의 환원상태와도 관련이 있다. 순수한 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 의 경우에는 -0.95 V에서 NDR 현상이 나타나나 촉매가 환원되면(전자밀도가 증가하거나 산소가 이탈되면) 보다 낮은 음전압에서 NDR 현상이 나타난다. $330^\circ C$ 에서 수소에 의해 최대 환원된 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 의 경우 -0.5

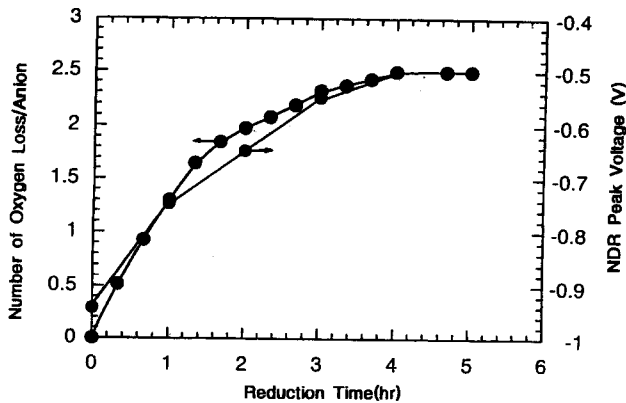


Fig. 4. NDR behavior and reduction potential of $H_3PMo_{12}O_{40}$ as a function of reduction time.

V에서 NDR이 나타나며 환원된 촉매가 산소에 의해 어느정도 재산화되면 -0.95 V 와 -0.5 V 사이에서 NDR이 나타난다. Fig. 4는 330°C 에서 측정된 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 촉매의 시간에 따른 산화환원력과 주어진 시간동안 촉매를 환원시킨 후 측정된 NDR 전압의 관계를 보여주고 있다. 촉매의 산화환원능력은 Cahn Balance로 측정된 시간에 따른 누적량으로 환원에 따른 헤테로폴리음이온으로부터의 산소이탈량을 의미한다. 헤테로폴리산이 환원될수록 NDR 전압은 낮은 음전압으로 이동하는 것으로 나타났다. 주어진 환원 조건에서 4시간 이후에는 산소이탈량이나 NDR 전압의 변화가 나타나지 않았다. 헤테로폴리산이 환원될 경우 촉매의 산소량은 감소하며 전자밀도는 증가한다. 따라서 환원에 따른 촉매의 전자밀도 증가는 낮은 전압에서도 촉매로부터 텅으로 전자가 이동되는 NDR 현상이 나타남을 의미한다. 고온에서 진행되는 헤테로폴리산의 환원과정 동안에 헤테로폴리음이온으로부터 산소가 이탈되는데, 이때 이탈된 산소량이 NDR 전압 변화량과 관련이 있을 것으로 기대된다.

Fig. 5는 환원에 따른 NDR 값의 변화량과 산소이탈량과의 관계를 보여주고 있다. 여기에서 ΔNDR 값은 fresh 촉매의 NDR 값과 환원된 촉매의 NDR 값의 차이를 절대값으로 취한 것이다. 즉 환원에 따른 헤테로폴리음이온으로부터의 산소이탈량은 환원에 따른 NDR 값의 변화량과 관련지을 수 있음을 알 수 있다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 ΔNDR 값과 산소이탈량은 거의 직선의 형태를 보이며, 기울기로부터 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 촉매의 경우 0.563개의 산소이탈은 0.1 V의 NDR 전압 변화를 유발함을 알 수 있다. 즉 헤테로폴리산의 환원 정도는 환원 후의 NDR 값을 측정함으로써 예측가능함을 의미한다.

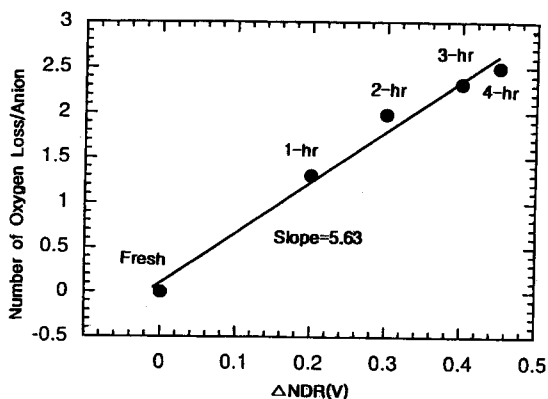


Fig. 5. A correlation between ΔNDR and number of oxygen loss/anion of $H_3PMo_{12}O_{40}$ with respect to reduction time: $\Delta\text{NDR} = |\text{NDR}(\text{reduced}) - \text{NDR}(\text{fresh})|$.

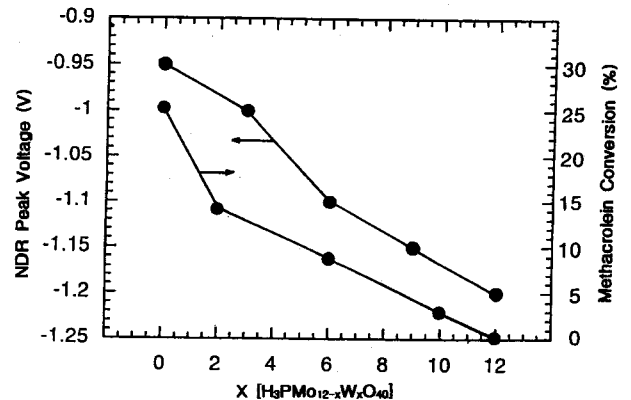


Fig. 6. NDR behavior and catalytic activity for methacrolein oxidation[34] over $H_3PMo_{12-x}W_xO_{40}$.

3.5. 배위원소 영향

$H_3PMo_{12-x}W_xO_{40}$ 의 산화환원능력은 Mo의 함량이 증가할수록 우수한 것으로 잘 알려져 있다. 이러한 결과는 Fig. 6에 나타난 바와 같이 STM에 의해 측정된 NDR 결과에서도 확인되었다. W의 함량이 증가할수록 fresh 촉매의 NDR 값은 높은 음전압으로 이동하는 것으로 나타나 양이온치환에 따른 결과와 같은 경향을 보이고 있다. 다시말해서 산화환원력이 우수한 헤테로폴리산일수록 NDR 값은 낮은 음전압에서 나타남을 알 수 있다. 이상의 결과는 임의의 헤테로폴리산 촉매에 대해 NDR 값을 측정하면 그 값으로부터 촉매의 산화환원능력을 예측할 수 있음을 의미한다. 비교를 위하여 위 촉매계를 사용하여 300°C 에서 수행한 메타크롤레인의 전환반응에 대한 촉매활성을 문헌의 자료[34]를 바탕으로 Fig. 6에 함께 표시하였다. 헤테로폴리산을 사용하는 대표적인 산소불가형 산화반응인 메타크롤레인 산화반응 결과로부터 NDR 경향이 실제 촉매반응성과도 잘 일치함을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 STM에 의해 측정된 헤테로폴리산 촉매의 NDR 거동과 촉매의 산화환원능력과 관계를 살펴보았다. NDR 전압은 촉매의 산화환원능력과 밀접한 관련이 있었으며 산화환원력이 우수한 촉매일수록 NDR 전압은 보다 낮은 음전압에서 나타났다. 헤테로폴리산의 NDR 거동은 촉매의 전자적인 구조 및 전하이동의 수월성과 관련이 있는 것으로 나타났다. 따라서 STM에 의해 측정된 NDR 전압은 헤테로폴리산 촉매의 산화환원능력을 예측하거나 표현할 수 있는 지표가 될 수 있음을 알았다. 촉매의 환원에 따른 산소이탈량 역시 NDR 값으로 표현가능하였는데 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 촉매의 경우 0.563 개의 산소이탈은 0.1 V의 NDR 전압 변화와 동일한 것으로 나타났다. 따라서 STM에 의해 측정된 헤테로폴리산의 NDR 거동은 헤테로폴리산의 환원상태 및 산화환원능력을 예측할 수 있는 중요한 실험값이 되었다.

감 사

본 연구는 1996년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C. and Wiebel, E.: *Phys. Rev.*

- Lett.*, **49**, 57(1982).
2. Binnig, G. and Rohrer, H.: *Surf. Sci.*, **126**, 236(1983).
3. Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C. and Wiebel, E.: *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 120(1983).
4. Rohrer, G.S. and Bonnel, D.A.: *J. Vac. Sci. Tech.*, **B9**, 783 (1991).
5. Rohrer, G.S., Henrich, V.E. and Bonnel, D.A.: *Science*, **250**, 1239(1990).
6. Hansma, P.K. and Tersoff, J.: *J. Appl. Phys.*, **61**, R1(1987).
7. Matsumoto, T., Tanaka, H., Kawai, T. and Kawai, S.: *Surf. Sci.*, **278**, L153(1992).
8. Haggerty, L., Watson, B.A., Barteau, M.A. and Lenhoff, A.M.: *J. Vac. Sci. Tech.*, **B9**, 1219(1991).
9. Mitzutani, W., Shigeno, M., Ono, M. and Kajimura, K.: *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 1974(1990).
10. Watson, B.A. and Barteau, M.A.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 2358(1994).
11. Loo, B.H., Liu, Z.F. and Fujishima, A.: *Surf. Sci.*, **1**, 227(1990).
12. Venkataraman, B., Breen, J.J. and Flynn, G.W.: *J. Phys. Chem.*, **99**, 6608(1995).
13. Keita, B., Chauveau, F., Theobald, F., Belanger, D. and Najdo, L.: *Surf. Sci.*, **264**, 271(1992).
14. Ohtani, H., Wilson, R.J., Chiang, S. and Mate, C.M.: *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 2398(1988).
15. Song, I.K., Shin, S.K. and Lee, W.Y.: *J. Catal.*, **144**, 348(1993).
16. Song, I.K., Lee, J.K. and Lee, W.Y.: *Appl. Catal.*, **119**, 107 (1994).
17. 이종국, 송인규, 이화영 : 촉매, **11**, 5(1995).
18. Okuhara, T., Mizuno, N. and Misono, M.: *Adv. In Catal.*, **41**, 113(1996).
19. Misono, M.: *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **29**, 269(1987).
20. Kozhevnikov, I.V.: *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **37**, 311(1995).
21. Lee, K.Y., Kanda, Y., Mizuno, N., Misono, M., Nakata, S. and Asaoka, S.: *Chem. Lett.*, 1175(1988).
22. Lee, K.Y., Arai, T., Nakata, S., Asaoka, S., Okuhara, T. and Misono, M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 2836(1992).
23. Yoshida, S., Niiyama, H. and Echigoya, E.: *J. Phys. Chem.*, **86**, 3150(1982).
24. Song, I.K., Kaba, M.S., Coulston, G., Kourtakis, D. and Barteau, M.A.: *Chem. Mater.*, **8**, 2352(1996).
25. Song, I.K., Kaba, M.S. and Barteau, M.A.: *J. Phys. Chem.*, **100**, 17528(1996).
26. Kaba, M.S., Song, I.K. and Barteau, M.A.: *J. Phys. Chem.*, **100**, 19577(1996).
27. Kaba, M.S., Song, I.K., Barteau, M.A., Lim, S.S. and Lee, W.Y.: in preparation
28. Okuhara, T., Nishimura, H., Watanabe, H. and Misono, M.: *J. Mol. Catal.*, **74**, 247(1992).
29. Tatematsu, S., Hibi, T., Okuhara, T. and Misono, M.: *Chem. Lett.*, 865(1984).
30. Misono, M., Mizuno, N., Katamura, K., Kaisai, A., Konishi, Y., Sakata, K., Okuhara, T. and Yoneda, Y.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 440(1982).
31. Lindsay, S.M., Sankey, O.F., Li, Y., Herbst, C. and Rupprecht, A.: *J. Phy. Chem.*, **94**, 4655(1990).
32. Ai, M.: *Appl. Catal.*, **4**, 245(1982).
33. Kim, H.C., Moon, S.H. and Lee, W.Y.: *Chem. Lett.*, 447(1991).
34. Konishi, Y., Sakata, K., Misono, M. and Yoneda, Y.: *J. Catal.*, **77**, 169(1982).