

Keggin 형 및 Wells-Dawson 형 헤테로폴리산 촉매의 STM 연구

박교익 · 마크 바토* · 정지철** · 송인규***†

삼성 SDS Thought Leadership Center
463-870 경기도 성남시 분당구 구미동 159-9
*델라웨어대학교 화학공학과
19716 미국 델라웨어주 뉴왁시 아카데미로 150
**서울대학교 화학생물공학부
151-744 서울시 관악구 신림동 산56-1
(2009년 2월 10일 접수, 2009년 2월 25일 채택)

STM Studies of Keggin-type and Wells-Dawson-type Heteropolyacid Catalysts

Gyo Ik Park, Mark A. Barteau*, Ji Chul Jung** and In Kyu Song***†

Thought Leadership Center, Samsung SDS, 159-9 Gumi-Dong, Bundang-Gu, Seongnam-Si, Gyeonggi-Do 463-870, Korea

*Department of Chemical Engineering, University of Delaware, 150 Academy Street, Newark, Delaware 19716, U.S.A.

**School of Chemical & Biological Engineering, Seoul National University, San 56-1, Sillim-dong, Gwanak-gu, Seoul 151-744, Korea

(Received 10 February 2009; accepted 25 February 2009)

요 약

본 연구에서는 양이온, 중심원소, 배위원소가 치환된 Keggin 형 및 Wells-Dawson 형 헤테로폴리산 촉매의 NDR (negative differential resistance) 거동을 STM(scanning tunneling microscopy)을 이용하여 살펴보았다. 헤테로폴리산 촉매의 NDR 전압과 산화환원능력 사이에는 일정한 상관관계가 있었다. 촉매의 구조적 차이에 상관없이 산화환원능력이 높은 헤테로폴리산 촉매는 보다 낮은 음전압에서 NDR 거동을 나타내었다. 이처럼 NDR 전압은 촉매의 산화환원능력을 대변하는 하나의 correlating parameter로 활용될 수 있었다.

Abstract – Negative differential resistance(NDR) behaviors of Keggin-type and Wells-Dawson-type heteropolyacids with cation, heteroatom, and polyatom substitutions were investigated by scanning tunneling microscopy. A reliable correlation between NDR peak voltage and reduction potential of heteropolyacid catalysts was established. It was found that more reducible heteropolyacid catalyst showed NDR behavior at less negative voltage, regardless of the structural difference. Thus, NDR peak voltage of heteropolyacid catalyst could be utilized as a single correlating parameter for the reduction potential of heteropolyacid catalyst.

Key words: Heteropolyacids, Scanning Tunneling Microscopy, Negative Differential Resistance, Reduction Potential

1. 서 론

헤테로폴리산은 분자량이 매우 큰 무기 축합 촉매로 산 및 산화환원 특성을 동시에 지니고 있다. 일반적으로 헤테로폴리산 촉매라 하면 중심원소와 배위원소의 비가 1:12인 Keggin 형 헤테로폴리산을 지칭할 만큼 헤테로폴리산 촉매에 대한 대부분의 연구는 Keggin 형 촉매에 대해 진행되어 왔다. 헤테로폴리산 촉매의 반응성은 그들이 지니는 산 및 산화환원 특성, 표면 및 내부반응 특성, 의약상 특성과 같이 헤테로폴리산만의 특이한 촉매작용에 기인한다. Keggin 형 헤테로폴리산을 사용하는 대표적인 상용화 공정으로 메타크릴산을 제조하는 공정이 일본에서 상업화되었다. 이외에도 tert-부탄올

합성공정, THF(tetrahydrofuran) 중합 공정 등은 Keggin 형 헤테로폴리산 촉매를 사용하는 대표적인 상용화 공정인데, 이는 무기산을 사용하는 종래의 공정에 대한 대체 공정으로 개발되었으며, 이러한 공정들은 헤테로폴리산의 강한 산특성과 비부식성을 바탕으로 형성된 환경 친화형 공정들이다[1-3].

그러나 최근 들어 중심원소와 배위원소의 비가 2:18인 Wells-Dawson 형 헤테로폴리산의 촉매작용에 대한 연구가 보고되기 시작하였다. 이전 연구에 의하면 가솔린 옥탄가 향상제로 사용되고 있는 MTBE(methyl tert-butyl ether) 합성반응에서 Wells-Dawson 형 헤테로폴리산은 Keggin 형 헤테로폴리산보다 매우 우수한 촉매 활성을 보이는 것으로 보고되었다[4]. 그러나 Wells-Dawson 형 헤테로폴리산 촉매의 반응성에 대한 연구는 세계적으로 볼 때 초보적인 단계에 있으며, 국내에서 이 분야에 대한 연구는 전무한 상태이다.

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: inksong@snu.ac.kr

최근 들어 Wells-Dawson 형 촉매의 특성과 관련하여 Keggin 형 헤테로폴리산이 지니는 다공성 특징을 Wells-Dawson 형 헤테로폴리산도 동일하게 보인다는 보고가 나오고 있지만 Keggin 형 촉매에서와 같은 깊이 있는 연구는 아직 이루어지지 않고 있다. Keggin 형 헤테로폴리산의 이합체(dimer)에 해당하는 Wells-Dawson 형 촉매에 대한 연구는 우선 기본적으로 Keggin 형 촉매의 이해와 접근에서 시작된다. 이를 바탕으로 Keggin 형 및 Wells-Dawson 형 헤테로폴리산 촉매의 구조 및 산화환원 특성에 관한 연구가 진행되어야 한다.

나노 촉매의 특성을 분석하기 위한 강력한 기기분석 기법으로 STM(scanning tunneling microscopy)이 이용되어 왔다. 촉매 전체의 평균화된 특성이 아닌 촉매 표면의 국부적 위치(site)에서 촉매 현상을 관찰하기 위한 분석 방법으로 탐침(probe)을 이용하는 기법이 1980년대 초반부터 본격적으로 보급되기 시작하였다. SPM(scanning probe microscopy)이라고 통용되는 분석기법 중에서 STM 및 AFM(atomic force microscopy)은 탐침을 이용하는 대표적인 촉매 분석 기법이다. SPM이 지니는 가장 큰 특징은 촉매 표면을 수 Å 범위 내에서 이미지로 형상화하여 분자 혹은 원자수준까지 표면을 분석할 수 있다는 것과 촉매 표면에 대한 site-by-site 접근이 가능하여 촉매 표면에 있는 활성점의 위치와 그 활성점의 특성을 파악할 수 있다는 것이다. 특히 STM은 SPM 중에서 제일 먼저 개발된 분석기기로 날카로운 탐침(probe 혹은 tip)이 촉매 표면에 수 Å 이내로 접근하면 탐침과 시료 사이의 전압차에 의해 탐침과 시료의 접촉 없이도 전자투과(electron tunneling)가 일어나며, 이때 발생하는 투과전류(tunneling current)를 전자적인 피드백 함수로 제어함으로써 시료표면의 STM 이미지가 얻어진다. 따라서 초기 STM은 전도성 물질의 연구에만 주로 사용되어 왔으나 기법이 발달함에 따라 부도체의 경우에도 도체 위에 얇은 막으로 도핑하면 전자투과가 일어나기 때문에 STM 이미지 분석이 가능하게 되었다. 최근 들어 전도성이 없는 물질인 액정크리스탈, 석유화학 아스팔텐, 자기결합 단분자층, 산화물 촉매 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 벤젠의 흡착상태에 대한 연구가 UHV 하에서 많이 진행되어 왔다.

본 연구에서는 Keggin 형 및 Wells-Dawson 형 헤테로폴리산 촉매 특성 분석을 위해 STM을 이용하였다. 헤테로폴리산은 비전도체이나 그 크기가 STM 연구에 적절하며 STM으로 측정되는 전류-전압(I-V) 특성에서 NDR(negative differential resistance) 현상이 나타나는 것으로 알려지고 있다[5]. 이러한 NDR 거동이 촉매의 전자적인 특성과 밀접한 관련이 있는 것으로 판단되어 본 연구에서는 그 래파이트에 증착된 헤테로폴리산 촉매의 STM 연구를 통해 헤테로폴리산 촉매가 지니는 NDR 변화에 대하여 살펴보았다. 산화환원 반응용 촉매로써 헤테로폴리산 촉매는 많은 관심의 대상이 되어왔다. 특히 최근 들어 알칸의 직접산화반응(프로판의 직접산화에 의한 아크릴산의 제조, 이소부탄의 직접산화에 의한 메타크롤레인 및 메타크릴산의 제조)에 헤테로폴리산을 이용하는 연구가 많이 보고되고 있으며, 이에 따라 헤테로폴리산 촉매의 산화환원능력 본질을 파악하기 위한 이론적인 연구(quantum chemical molecular orbital study) 이외에도 헤테로폴리산의 산화환원능력을 실험적으로 결정하기 위해 UV-Visible spectroscopy를 사용하는 연구 등이 보고되고 있다. 그러나 지금까지 알려진 가장 보편적인 방법은 전기화학적 방

법에 의해 헤테로폴리산 촉매의 산화환원능력을 측정하는 것이다. 그럼에도 불구하고 전기화학적 방법에 의해 측정된 헤테로폴리산 촉매의 산화환원능력에 대한 지금까지의 보고는 모두 다른 조건하에서 측정된 것들이어서 이들 자료로부터 헤테로폴리산 촉매의 산화환원 능력을 직접 비교하는 것은 불가능한 상태이다. 따라서 본 연구에서는 헤테로폴리산의 산화환원능력을 전기화학적 방법에 의해 동일한 조건에서 측정함으로써 헤테로폴리산 촉매의 산화환원능력에 대한 database를 제공하고, 또한 산화환원능력을 서로 직접 비교할 수 있는 기틀을 제공하고자 하였다[6].

본 연구에서는 양이온, 중심원소, 배위원소가 치환된 21종의 Keggin 형 헤테로폴리산과 양이온, 배위원소가 치환된 8종의 Wells-Dawson 형 촉매를 연구대상으로 하였다. 보다 구체적으로, 본 연구에서는 STM을 이용하여 이들 헤테로폴리산 촉매의 NDR 전압을 측정하였으며, 전기화학적 방법에 의해 헤테로폴리산 촉매의 산화환원능력을 측정하였다. 이로부터 헤테로폴리산 촉매의 NDR 전압과 산화환원능력간의 상관관계를 규명하였다.

2. 실험

2-1. 촉매

실험에 사용된 Keggin 형 헤테로폴리산 촉매로, 양이온이 치환된 촉매인 $\text{RPMo}_{12}\text{O}_{40}$ ($\text{R}=\text{H}_3, \text{Zn}_{3/2}, \text{Co}_{3/2}, \text{Cu}_{3/2}, \text{Bi}_1$), 중심원소가 치환된 촉매인 $\text{H}_n\text{XW}_{12}\text{O}_{40}$ ($\text{X}=\text{P}, \text{Si}, \text{B}, \text{Co}$) 및 $\text{H}_n\text{XMo}_{12}\text{O}_{40}$ ($\text{X}=\text{P}, \text{As}, \text{Si}$), 배위원소가 치환된 촉매인 $\text{H}_n\text{PW}_{11}\text{M}_1\text{O}_{40}$ ($\text{M}=\text{W}, \text{Mo}, \text{V}$), $\text{H}_3\text{PMo}_x\text{W}_{12-x}\text{O}_{40}$ ($x=0\sim12$), $\text{H}_{3+x}\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$ ($x=0\sim3$) 및 $\text{H}_{3+x}\text{PW}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$ ($x=0\sim3$)를 사용하였다. 그 중에서 상업적으로 판매되고 있는 $\text{H}_3\text{PMo}_x\text{W}_{12-x}\text{O}_{40}$ ($x=0\sim12$), $\text{H}_{3+x}\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$ ($x=0\sim3$), $\text{H}_{3+x}\text{PW}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$ ($x=0\sim3$), $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 는 Sigma-Aldrich사와 Nippon Inorganic Color & Chemical사로부터 구입하였다. $\text{H}_5\text{BW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_6\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}$ 는 Emory대학의 Craig L. Hill 교수가 제공하였고, $\text{H}_3\text{AsMo}_{12}\text{O}_{40}$ 는 Sunoco사의 James E. Lyon 박사로부터 제공받았다. 양이온이 치환된 헤테로폴리산은 문헌에 있는 방법으로 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 의 양성자를 모두 치환하여 제조하였다.

사용된 Wells-Dawson 형 헤테로폴리산은 다음과 같다. $\text{H}_{6+x}[\text{P}_2\text{Mo}_{18-x}\text{V}_x\text{O}_{62}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x=1, 2, 3$) 촉매는 미국 Dupont사의 George Coulston 박사가 제공해 주었고, $\text{Na}_6[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 촉매는 Emory 대학의 Craig L. Hill 교수로부터 지원받았다. $\text{Na}_9[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62}]\cdot 23\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_9[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62}]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Bu}_4\text{N})_9[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62}]$, $(\text{Bu}_4\text{N})_5\text{Na}_3(\text{Re}(\text{CO})_3)[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62}]$ 는 문헌에 있는 방법[7, 8]으로 제조되었다.

2-2. STM 분석

STM 분석을 위한 촉매 증착을 위해 샘플을 약 0.01 M 수용액으로 만들어 준비하였다. 촉매 수용액 한 방울을 깨끗한 HOPG(highly oriented pyrolytic graphite) 표면에 떨어뜨린 후 상온에서 약 1시간 정도 건조하여 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 확인하기 위해 시료표면을 탐색하기 이전에 잘 정의된 HOPG 표면을 먼저 탐색하여 2.46 Å의 결정크기를 확인함으로써 팁의 정상상태를 확인하였다.

정상적인 팁을 사용하여 촉매 시료의 이미지를 얻고 임의로 정의된 시료 표면의 몇몇 위치에서 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 특정 I-V 값의 신뢰도를 높였다. I-V 특성분석은 팁에 대해 시료를 -2V에서 +2V로 상태를 변화시키면서 나타나는 투과 전류를 모니터링 함으로써 이루어졌다.

2-3. 산화환원능력 측정

헤테로폴리산의 산화환원 능력은 전기화학적 방법(Potentiostat/Galvanostat Model 263A, Perkin-Elmer)에 의해 용액상에서 Cyclic voltammogram을 얻음으로써 측정하였다. Working Electrode(작업전극)로 Pt를 사용하였으며, Counter Electrode(대전극)와 Reference Electrode(기준전극)로 Pt와 Ag/AgCl(KCl saturated)를 각각 사용하였다. 0.5 M Na₂SO₄ Electrolyte(전해질) 용액(10 ml)에 1 mM의 헤테로폴리산을 용해한 후 각 촉매에 대한 Cyclic voltammogram을 얻었다. 모든 샘플은 2분 동안 헬륨(50 cm³/min)으로 불순물을 제거하고 Cyclic voltammogram 측정전에 안정화를 위해 1분 동안 유지를 하였다. Cyclic voltammogram은 스캔속도(홀속도) 10 mV/s에서 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매 구조 이해

Keggin 형 12-몰리브도인산 촉매의 음이온인 [PMo₁₂O₄₀]³⁻ 분자 구조는 Fig. 1(a)와 같다. 중심원소 P를 기준으로 PO₄ 정사면체가 있으며 3개의 모서리를 공유하는 MoO₆ 정팔면체 3개가 하나의 그룹을 형성하고 이 그룹 4개가 모서리 혹은 변을 공유하며 또한 중앙에 PO₄ 사면체와 꼭지점을 공유하면서 헤테로폴리음이온이 형성된다. 음이온의 크기는 약 11Å이다. 이러한 헤테로폴리산의 산화환원 능력은 양이온, 중심원소, 배위원소에 따라 변화하는 것으로 알려져 있다[9].

Wells-Dawson 형 헤테로폴리산의 구조는 Keggin 형 헤테로폴리산의 이합체 형태를 지니고 있다. 전술한 Keggin 형 헤테로폴리산의 구조와 비교하여 Wells-Dawson 형 촉매가 지니는 구조적인 특성은 우선 2개의 중심원소가 존재하며 그 주위에 18개의 배위원소(W, Mo, V 등)와 62개의 산소가 존재한다. Fig. 1(b)는 XRD 자료를 바

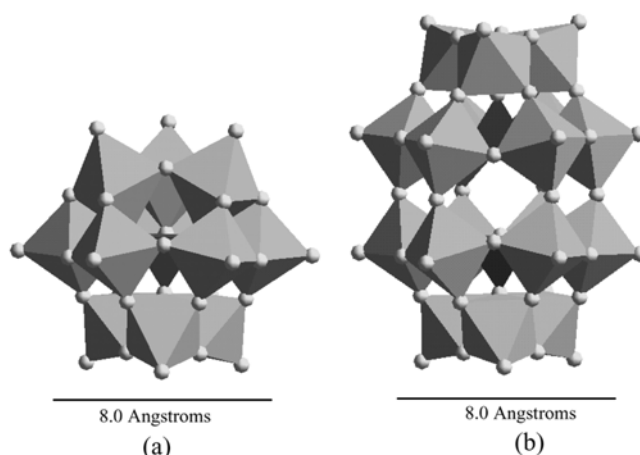


Fig. 1. Polyhedral representations of the molecular structures of (a) Keggin-type [PMo₁₂O₄₀]³⁻ and (b) Wells-Dawson-type [P₂Mo₁₈O₆₂]⁶⁻ heteropolyanions.

탕으로 얻은 Wells-Dawson 형 촉매 음이온인 [P₂Mo₁₈O₆₂]⁶⁻의 구조를 보여주고 있다. Wells-Dawson 형 구조는 D₃ 대칭의 Prolate Spheroidal 구조를 지닌다. 2개의 Keggin 형 음이온인 [PMo₉O₃₄]⁹⁻이 주변에 존재하는 6개의 Mo-O-Mo 선형 결합과 연결된 구조를 지닌다. XRD 자료 및 이미지 모사기에서 계산된 Wells-Dawson 형 헤테로폴리음의 van der Waals 음이온 직경은 약 10×14Å(폭×높이)이다.

3-2. STM 이미지 및 TS(Tunneling Spectroscopy) 분석

Fig. 2(a)는 graphite 표면에 증착된 H₃PMo₁₂O₄₀의 자기결합적인 분자체 모형을 보여주는 STM 이미지이다. 구 형태의 밝은 부분이 하나의 헤테로폴리음이온 분자체를 나타내는 것으로 HOPG 표면 위에서 촉매 단위 입자들은 잘 정돈되고 자기결합적(self-assembled)인 2차원 배열을 보이고 있다. 2차원 배열에서 나타나는 분자체의 배열은 α=84.9°인 rectangular 형태를 보이며 그 주기는 약 10.7Å으로 전형적인 Keggin 형 헤테로폴리산의 크기와 잘 일치한다.

Fig. 2(a)에서 밝기가 서로 다른 2개의 site에서 I-V 특성을 살펴 보았다. 헤테로폴리음이온인 밝게 나타난 site에서는 Fig. 2(b)와 같이 특징적인 I-V 특성이 나타나며, 헤테로폴리음이온 사이인 어둡게 나타난 site는 전형적인 그래파이트의 I-V 특성을 보였다. 이는 이미지에 나타난 촉매 표면이 그래파이트위에 단분자층으로 증착되

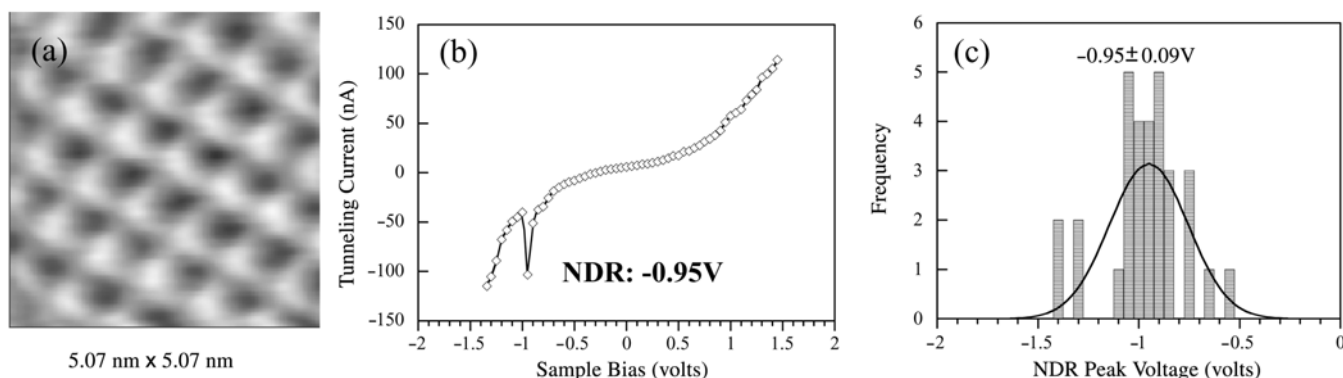


Fig. 2. (a) STM images of H₃PMo₁₂O₄₀, (b) Typical I-V curve of H₃PMo₁₂O₄₀ taken at bright features in Fig. 2(a), and (c) Distribution of NDR peak voltages of H₃PMo₁₂O₄₀ taken at bright features in Fig. 2(a) with a statistical mean of -0.95±0.09 V.

어 있음을 의미한다. Fig. 2(b)에서 보는 바와 같이 촉매가 증착된 부분에서만 음전압영역에서 전압이 증가함에 따라 전류가 감소하는 영역이 나타났다. 이러한 영역에서 dI/dV 값은 음의 값을 나타내는데 이를 NDR(negative differential resistance) 현상이라 부른다[10]. 본 논문에서는 NDR 영역에서 최대 전류가 나타나는 전압을 NDR 전압이라고 정의하였고, 이 정의에 의해 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 의 NDR 전압은 -0.95 V이다. NDR이 나타나는 이유를 설명하기 위한 몇 개 모델이 보고되고 있으나 지금까지 정설로 여겨지는 이론은 없으며, 단지 NDR이 시료의 전자적인 특성과 관련이 있다는 것은 일반적으로 받아들여지는 사실이다.

헤테로폴리산의 NDR 거동이 같은 시료에서 유일하게 하나의 값으로 나타나는 것은 아니다. 실제로 탐색 동안에 얻을 수 있는 I-V 곡선은 같은 시료에서도 여러 개의 NDR이 나타남을 보여주는데 어떤 NDR은 약하며 또한 쉽게 사라진다. 따라서 본 연구에서 헤테로폴리산에 대해 보고된 NDR 값은 서로 다른 3개 이상의 팁을 사용하여 헤테로폴리산 촉매에서 얻은 가장 크고 강하며 가장 발생 빈도가 높은 대표값을 의미한다. Fig. 2(b)의 I-V 특성은 positive sample bias에서 얻은 것으로 음전압에서 나타난 NDR 현상은 음전압영역에서 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, 다시 말해서 촉매의 산화환원 능력과 관련이 있음을 알 수 있다[11]. Fig. 2(c)는 탐침을 바꿔가면서 측정한 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 의 NDR 전압 값에 대한 분포를 보여주고 있다. 측정 결과 NDR 피크 전압은 전형적인 Gaussian 분포를 보이며, $H_3PMo_{12}O_{40}$ 의 통계적 평균 NDR 전압 값은 -0.95 ± 0.09 V로 나타났다.

3-3. 촉매 산화환원능력

Fig. 3은 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 촉매에 대한 전형적인 Cyclicvoltammogram이다. Reduction 피크(환원피크)는 -0.082 V, -0.215 V 및 -0.501 V에서 나타났으며, anodic 피크(산화피크)는 -0.025 V, -0.171 V 및 -0.353 V에서 나타났다. 일반적으로 헤테로폴리산의 Cyclicvoltammogram은

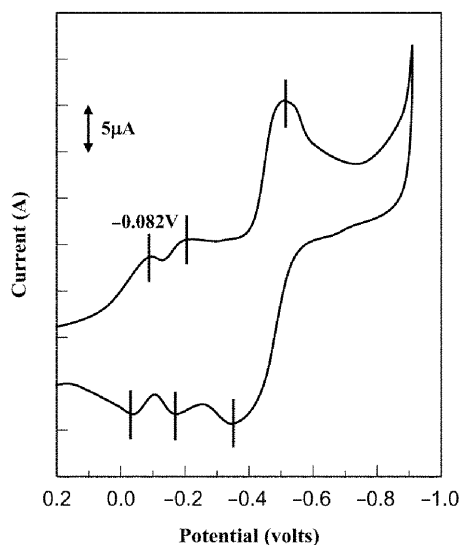


Fig. 3. Cyclicvoltammogram of 1 mM $H_3PMo_{12}O_{40}$ sample dissolved in 0.5 M Na_2SO_4 aqueous electrolyte solution (10 ml).

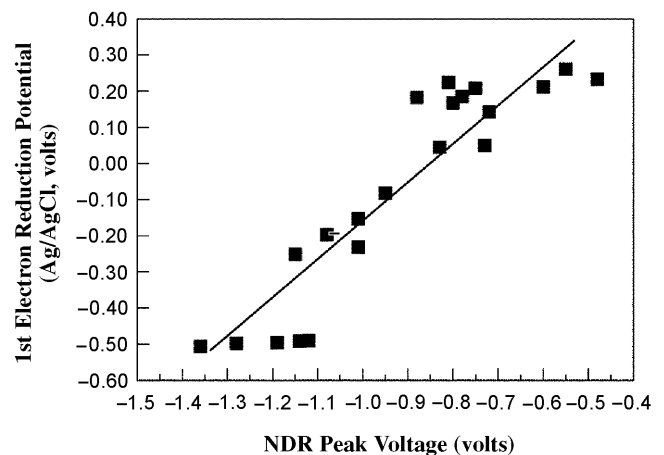


Fig. 4. Correlation between reduction potential and NDR peak voltage of Keggin-type heteropolyacids established for all families of Keggin-type heteropolyacids examined in this work.

사용하는 전극의 종류, 전해질의 종류, 촉매 용액의 pH 등에 따라 다르게 나타나는 것으로 알려져 있다. 동일한 전극과 동일한 전해질을 사용하는 경우라 할지라도 촉매 용액의 pH에 따라 Cyclicvoltammogram은 다르게 나타나지만, first reduction peak(first electron reduction potential)는 촉매 용액의 pH에 관계없이 일정하게 나타난다. 따라서 본 연구에서는 헤테로폴리산 촉매의 산화환원능력을 나타내는 지표로 각 촉매의 first electron reduction potential을 사용하였다.

3-4. NDR 전압과 산화환원능력간의 상관 관계

Fig. 4는 Keggin 형 헤테로폴리산의 NDR 전압과 산화환원능력간의 상관관계를 보여주고 있다. 양이온, 중심원소, 배위원소가 치환된 21종의 Keggin 형 촉매의 NDR 전압과 산화환원력 데이터를 표시하였다. NDR 현상이 나타나는 전압(NDR 전압)은 촉매의 구성 성분에 따라 다르게 나타났다. $H_3PMo_{12}O_{40}$ 의 양성자를 전기음성도가 다른 다양한 종류의 양이온으로 치환할 경우 특징적인 경향이 관측되었다. 다양한 종류의 양이온으로 치환된 촉매들의 경우 치환 금속의 전기음성도가 클수록 촉매의 산화환원능력은 증가하며 또한 NDR 전압은 보다 작은 음전압에서 나타나는 것으로 나타났다. 다시 말해서 촉매의 NDR 현상이 작은 음전압에서 나타날수록 촉매의 산화환원능력은 증가하며 NDR 전압 및 산화환원능력은 치환된 양이온의 전기음성도에 의해 조절될 수 있음을 의미한다. 또한 이 결과는 나노 물질인 NDR 전압이 벌크형 촉매의 산화환원능력을 그대로 반영하고 있음을 의미한다.

중심원소를 달리하는 헤테로폴리산 촉매인 $H_nXW_{12}O_{40}$ ($X=P, Si, B, Co$), 및 $H_nXM_{12}O_{40}$ ($X=P, As, Si$)의 NDR 전압과 산화환원능력간의 상관관계에서는 두 그룹의 촉매 모두 같은 경향의 결과를 보여주었는데, 중심원소의 전기음성도가 증가할수록 NDR 전압은 작은 음전압에서 나타나며 또한 촉매의 산화환원능력은 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 경향은 양이온이 치환된 헤테로폴리산 촉매 $RPMo_{12}O_{40}$ ($R=H_3, Zn_{3/2}, Co_{3/2}, Cu_{3/2}, Bi_1$)에서 관찰한 결과와 동일한 것으로 중심원소의 전기음성도에 따른 역할이 양이온의 전기음성도에 따른 역할과 동일하게 나타남을 의미한다.

배위원소가 치환된 촉매인 $H_nPW_{11}M_1O_{40}$ ($M=W, Mo, V$) 및 $H_3PMo_xW_{12-x}O_{40}$ ($x=0\sim12$)의 경우 배위원소의 전기음성도가 감소할

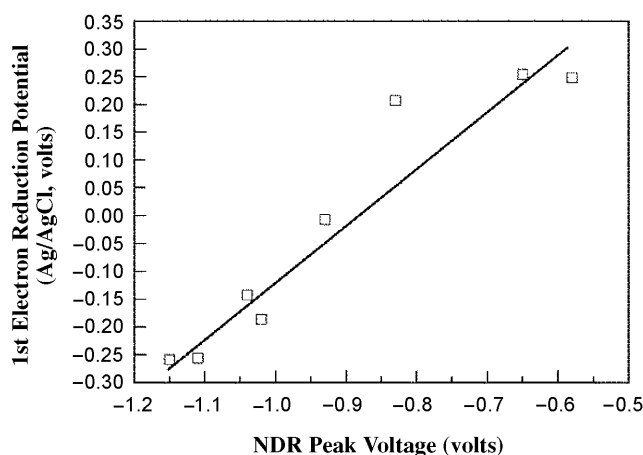


Fig. 5. Correlation between reduction potential and NDR peak voltage of Wells-Dawson-type heteropolyacids established for all families of Wells-Dawson-type heteropolyacids examined in this work.

수록 촉매의 NDR 전압은 작은 음전압에서 나타나며 산화환원능력은 증가함을 알 수 있다. 이처럼 배위원소의 영향은 양이온 및 중심 원소의 영향과는 반대로 나타난다. 그러나 보다 주목할만한 결론은 치환 금속종의 위치에 상관없이 NDR 현상이 작은 음전압에서 나타날수록 촉매의 산화환원 능력은 증가한다는 사실이다[12]. 이는 나노 물성인 NDR 전압이 벌크 촉매의 산화환원능력을 그대로 반영하는 새로운 척도가 됨을 의미한다. 이러한 현상은 Fig. 4에 나타난 바와 같이, 양이온, 중심원소, 배위원소의 변화에도 불구하고 항상 일정하게 관측된다. 이는 헤테로폴리산 촉매의 산화환원능력을 대변할 수 있는 새로운 척도로써의 NDR 전압이 활용될 수 있음을 의미한다.

Fig. 5는 8종의 Wells-Dawson 형 헤테로폴리산의 NDR 전압과 산화환원능력간의 상관관계를 보여주고 있다. Wells-Dawson 형 촉매의 산화환원능력은 앞에서 Keggin 형 촉매와 같은 방법으로 용액 상에서 전기화학법으로 측정되었다. Wells-Dawson 형 촉매의 경우에도 낮은 NDR 음전압을 가진 경우 높은 산화환원능력을 보였는데, 이는 Keggin 형 촉매에서와 같은 경향이다. Keggin 형 촉매에서와 마찬가지로 Wells-Dawson 형 촉매의 경우에도 낮은 NDR 음전압을 가지는 경우 높은 산화환원능력을 보여 주고 있기 때문에 Wells-Dawson 형 촉매의 경우에도 NDR 전압을 측정하면 촉매의 산화환원능력을 예측할 수 있다.

Fig. 6은 21종의 Keggin 형 촉매와 8종의 Wells-Dawson 형 촉매에 대한 NDR 전압과 산화환원능력간의 상관관계를 보여주고 있다. Keggin 형 촉매 경우 양이온, 중심원소, 배위원소의 치환에 관계없이 NDR 전압이 낮은 음전압에서 나타날수록 촉매는 높은 산화환원능력을 보였다. Wells-Dawson 형 촉매의 경우에도 같은 경향이 나타났다. 이로부터 헤테로폴리산 촉매의 치환 금속종 위치와 촉매 골격 구조 차이에 관계없이 NDR 전압이 낮은 음전압에서 나타날수록 촉매는 높은 산화환원능력을 가지고 있음을 알 수 있다. 이는 NDR 전압이 벌크 촉매의 산화환원능력을 그대로 반영하는 새로운 척도가 됨을 의미하는 것으로, STM에 의해 측정된 헤테로폴리산 촉매의 나노 물성은 벌크형 촉매의 물성을 그대로 반영하는 새로운 척도가 되며, 촉매 설계를 위한 원천적인 정보가 될 수 있음을 의미한다[13].

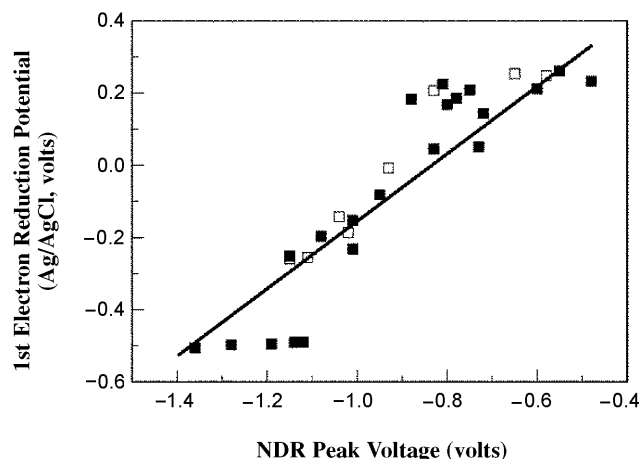


Fig. 6. Correlation between reduction potential and NDR peak voltage of heteropolyacids established for all families of Keggin-type and Wells-Dawson-type heteropolyacids examined in this work (Closed symbol=Keggin-type heteropolyacid, Open symbol= Wells-Dawson-type heteropolyacid).

4. 결 론

본 연구에서는 STM을 이용하여 Keggin 형 및 Wells-Dawson 형 헤테로폴리산 촉매의 NDR 거동을 살펴보았다. 양이온, 중심원소, 배위원소 등을 치환한 21종의 Keggin 형 촉매와 8종의 Wells-Dawson 형 촉매에 대해 NDR 전압과 산화환원능력을 측정하여 상관관계를 분석하였다. NDR 전압과 헤테로폴리산 촉매의 산화환원능력을 비교 분석한 결과, 촉매 구조에 관계없이 NDR 전압과 산화환원능력은 일정한 상관관계를 보였다. Keggin 형 또는 Wells-Dawson 형 골격구조의 차이에 따른 구조민감성(structural sensitivity)없이 낮은 음전압에서 NDR 전압이 나타날수록 그 촉매는 높은 산화환원능력을 보였다. 따라서 헤테로폴리산 단분자 층에서 측정된 NDR 전압은 헤테로폴리산의 구조에 상관없이 헤테로폴리산 촉매의 산화환원 능력을 대변할 수 있는 새로운 correlating parameter로 활용이 가능하다.

감 사

이 논문은 2005년 교육인적자원부의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다(KRF-2005-214-D00253).

참고문헌

1. Misono, M., "Heterogeneous Catalysis by Heteropoly Compounds of Molybdenum and Tungsten," *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **29**, 269-284 (1987).
2. Lee, W. Y., "Heteropoly Compounds and Oxidation Catalysts for Methacrolein," *HWAHAK KONGHAK*, **17**, 317-330(1979).
3. Aoshima, A., Tonomura, S. and Yamamatsu, S., "New Synthetic Route of Polyoxytetramethylenglycol by Use of Heteropolyacids as Catalysts," *Poly. Adv. Tech.*, **2**, 127-136(1990).
4. Park, G. I., Lee, W. Y. and Song, I. K., "MTBE Synthesis by Keggin-type and Dawson-type Heteropolyacids," *HWAHAK KONGHAK*,

- 38, 155-159(2000).
5. Song, I. K., Kaba, M. S., Coulston, G., Kourtakis, D. and Barteau, M. A., "Scanning Tunneling Microscopy of Ordered Arrays of Heteropoly Acids Deposited on Graphite Surface," *Chem. Mater.*, **8**, 2352-2358(1996).
6. Song, I. K., Kaba, M. S., Barteau, M. A. and Lee, W. Y., "Scanning Tunneling Microscopy of Self-Assembled Heteropolyacid Monolayers Deposited on Graphite Surface: NDR(Negative Differential Resistance) Behavior and Redox Activity," *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 407-411(1997).
7. Pohl, M., Lyon, D. K., Mizuno, N., Nomiya, K. and Finke, R. G., "Polyoxoanion-Supported Catalyst Precursors. Synthesis and Characterization of the Iridium(I) and Rhodium(I) Precatalysts $[(n-C_4H_9)_4N]_5Na_3[(1,5-COD)M.cntdot.P_2W_{15}Nb_3O_{62}](M=Ir, Rh)$," *Inorg. Chem.*, **34**, 1413-1429(1995).
8. Weiner, H., Aiken III, J. D. and Finke, R. G., "Polyoxometalate Catalyst Precursors. Improved Synthesis, H^+ -Titration Procedure, and Evidence for ^{31}P NMR as a Highly Sensitive Support-Site Indicator for the Prototype PolyoxoanionOrganometallic-Support System $[(n-C_4H_9)_4N]_9P_2W_{15}Nb_3O_{62}$," *Inorg. Chem.*, **35**, 7905-7913(1996).
9. Song, I. K. and Barteau, M. A., "Perox Properties of Keggin-type Heteropolyacid(HPA) Catalysts: Effect of Counter-cation, Heteroatom, and Polyatom Substitution," *J. Mol. Catal. A*, **212**, 229-236(2004).
10. Song, I. K. and Barteau, M. A., "Correlation of Negative Differential Resistance(NDR) Peak Voltages of Nanostructured Heteropolyacid(HPA) Monolayers with One Electron Reduction Potentials of HPA Catalysts," *Langmuir*, **20**, 1850-1855(2004).
11. Barteau, M. A., Lyons, J. E. and Song, I. K., "Surface Chemistry and Catalysis on Well-defined Surfaces: Nanoscale Design Bases for Single-Site Heterogeneous Catalysts," *J. Catal.*, **216**, 236-245(2003).
12. Kaba, M. S., Song, I. K. and Barteau, M. A., "Site Identification of Mixed Arrays of Keggin-type Heteropolyacids by Scanning Tunneling Microscopy and Tunneling Spectroscopy," *J. Phys. Chem.*, **106**, 2337-2342(2002).
13. Song, I. K., Kaba, M. S., Nomiya, K., Finke, R. G. and Barteau, M. A., "Scanning Tunneling Microscopy(STM) and Tunneling Spectroscopy(TS) Studies of Polyoxometalates(POMs) of the Wells-Dawson Structural Class," *J. Mol. Catal. A*, **262**, 216-226 (2007).