

전기화학적 방법에 의해 측정된 헤테로폴리산 촉매의 산화환원 능력

정해웅, 김한수, 송인규*
 강릉대학교 공과대학 환경응용화학공학과
 (inksong@kangnung.ac.kr*)

**Reduction Potentials of Heteropolyacid Catalysts
 Measured by Electrochemical Method**

Hae-Weung Jung, Han-Soo Kim, In Kyu Song*
 Dept. Environ. & Appl. Chem. Eng., Kangnung National University
 (inksong@kangnung.ac.kr*)

서론

산화반응용 촉매로써 헤테로폴리산 촉매는 많은 관심의 대상이 되어 왔다. 특히 최근 들어 알칸의 직접산화반응 (프로판의 직접산화에 의한 아크릴산의 제조, 이소부탄의 직접 산화에 의한 메타크롤레인 및 메타크릴산의 제조)에 헤테로폴리산을 이용하는 연구가 많이 보고되고 있으며 [1], 이에 따라 헤테로폴리산 촉매의 산화환원 능력에 대한 체계적인 연구의 필요성이 크게 대두되고 있다. 헤테로폴리산 촉매의 산화환원 능력 본질을 파악하기 위한 이론적인 연구 (Quantum Chemical Molecular Orbital Study) [2] 이외에도, 헤테로폴리산의 산화환원 능력을 실험적으로 결정하기 위해 UV-Visible Spectroscopy를 사용하는 연구 [3], STM을 사용하는 연구 [4] 등이 보고되고 있다. 그러나 지금까지 알려진 가장 보편적인 방법은 전기화학적 방법에 의해 헤테로폴리산 촉매의 산화환원 능력을 측정하는 것이다. 그럼에도 불구하고 전기화학적 방법에 의해 측정된 헤테로폴리산 촉매의 산화환원 능력에 대한 지금까지의 보고는 모두 다른 조건하에서 측정된 것들이어서 이들 자료로부터 헤테로폴리산 촉매의 산화환원 능력을 직접 비교하는 것은 불가능한 상태이다. 따라서 본 연구에서는 양이온, 중심원소, 배위원소를 달리하는 헤테로폴리산의 산화환원 능력을 전기화학적 방법에 의해 동일한 조건에서 측정함으로써, 헤테로폴리산 촉매의 산화환원 능력에 대한 Data Base를 제공하고, 또한 산화환원 능력을 서로 직접 비교할 수 있는 판단의 틀을 제공하고자 하였다.

실험

헤테로폴리산의 산화환원 능력을 측정하기 위해 다양한 양이온, 배위원소, 중심원소로 구성된 Keggin형 헤테로폴리산 촉매를 연구 대상으로 하였다. 헤테로폴리산의 산화환원 능력은 전기화학적 방법 (Potentiostat/Galvanostat Model 263A, Perkin-Elmer)에 의해 용액상에서 Cyclovoltagram을 얻음으로써 측정하였다. Working Electrode로 Pt를 사용하였으며, Counter Electrode와 Reference Electrode로 Pt와 Ag/AgCl(KCl Saturated)를 각각 사용하였다. 0.5M Na₂SO₄ Electrolyte 용액(10 ml)에 1 mM의 헤테로폴리산을 용해한 후 각 촉매에 대한 Cyclovoltagram을 얻었다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 H₃PMo₁₂O₄₀ 촉매에 대한 전형적인 Cyclovoltagram이다. Reduction Wave는 -0.082V, -0.215V 및 -0.501V에서 피크로 나타났으며, Anodic Peak는 -0.025V, -0.171V 및 -0.353V에서 나타났다. 일반적으로 헤테로폴리산의 Cyclovoltagram은 사용하는 전극의 종류, Electrolyte의 종류, 촉매용액의 pH 등에 따라 다르게 나타나는 것으로 알려져 있다. 동일한 전극과 동일한 Electrolyte를 사용하는 경우라 할지라도 촉매용액의 pH에 따라

Cyclovoltogram은 다르게 나타나지만, First Reduction Peak (First Electron Reduction Potential)는 촉매용액의 pH에 관계없이 일정하게 나타난다. 따라서 본 연구에서는 헤테로폴리산 촉매의 산화환원 능력을 나타내는 지표로 각 촉매의 First Electron Reduction Potential을 사용하였다.

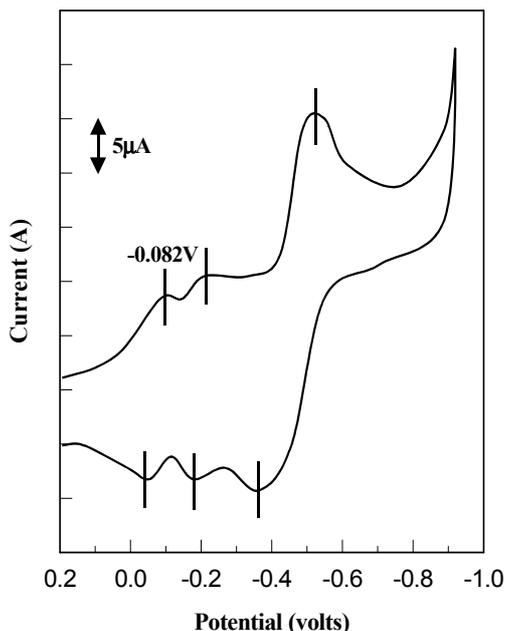


Fig. 1. A cyclovoltogram of 1 mM $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ sample dissolved in 0.5M Na_2SO_4 aqueous electrolyte solution (10 ml).

Fig. 2는 양이온이 교환된 헤테로폴리산 촉매의 산화환원 능력을 보여주고 있다. Fig. 2에 나타낸 바와 같이, 양이온이 교환된 헤테로폴리산의 산화환원 능력은 치환된 양이온의 전기음성도 (Tanaka Electronegativity)와 밀접한 관련이 있음을 알 수 있다. Tanaka Electronegativity는 금속의 전자-주기 및 전자-받기 능력을 고려한 것으로써, 치환된 양이온의 전기음성도가 증가할수록 헤테로폴리산 촉매의 산화환원 능력은 증가함을 알 수 있다. 이는 전기음성도가 큰 금속은 환원분위기에서 전자를 함유하는 저장소 역할을 하여 헤테로폴리음이온과의 전자 이동을 수월하게 하기 때문인 것으로 알려져 있다 [5].

Fig. 3은 중심원소가 치환된 헤테로폴리산 촉매의 산화환원 능력과 치환된 중심원소의 전기음성도와의 상관관계를 보여주고 있다. 여기에서 볼 수 있는 바와 같이, 배위원소가 텅스텐 혹은 몰리브덴으로 구성된 헤테로폴리산에서, 치환된 중심원소의 전기음성도가 증가할수록 해당 촉매의 산화환원 능력은 증가하고 있음을 알 수 있다. 또한 동일한 중심원소라 할지라도 텅스텐보다는 몰리브덴이 배위될 경우 헤테로폴리산 촉매의 산화환원 능력은 크게 나타남을 알 수 있다. 한가지 중요한 사실은 중심원소의 전기음성도 변화에 따른 촉매의 산화환원 능력 경향성이 양이온의 변화에 따른 전기음성도에 대한 촉매의 산화환원 능력 경향성과 일치한다는 사실이다. 중심원소의 변화량에 따라 헤테로폴리산 촉매의 산화환원 능력이 변화하는 양상은, 헤테로폴리산 촉매의 HOMO 및 LUMO에 기초한 이론적인 연구 결과와도 잘 일치하는 것으로 나타났다 [6].

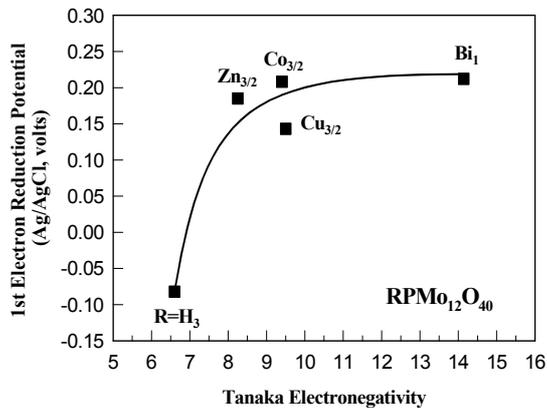


Fig. 2. Correlation between reduction potential of cation-exchanged $\text{RPMo}_{12}\text{O}_{40}$ ($\text{R}=\text{H}_3, \text{Zn}_{3/2}, \text{Co}_{3/2}, \text{Cu}_{3/2}, \text{Bi}_1$) HPAs and Tanaka electronegativity of the counter-cation.

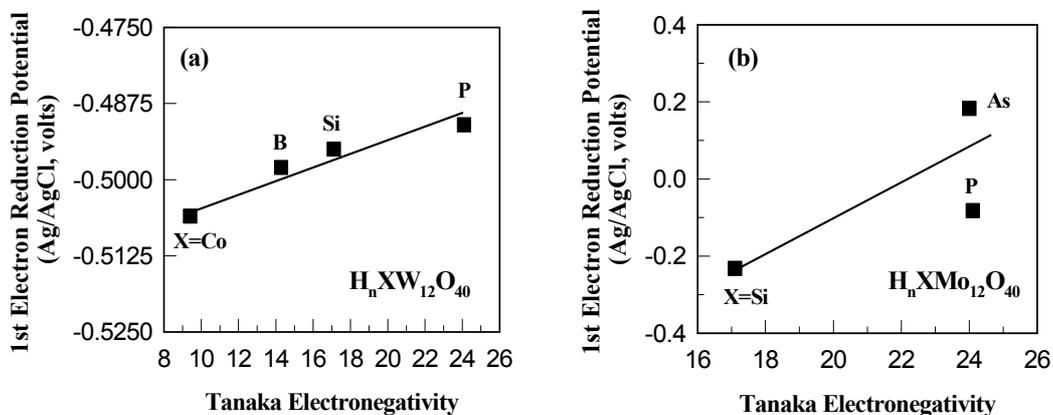


Fig. 3. Correlation between reduction potential of heteroatom-substituted HPAs and Tanaka electronegativity of the heteroatom, established for families of (a) $\text{H}_n\text{XW}_{12}\text{O}_{40}$ ($\text{X}=\text{P}, \text{Si}, \text{B}, \text{Co}$) and (b) $\text{H}_n\text{XMo}_{12}\text{O}_{40}$ ($\text{X}=\text{P}, \text{As}, \text{Si}$) HPAs.

Fig. 4는 배위원소 변화에 따른 헤테로폴리산 촉매의 산화환원 능력을 보여 보여주고 있다. Fig. 4에 나타낸 바와 같이, 배위원소가 치환될 경우 배위원소의 전기음성도가 작을 수록 촉매의 산화환원 능력은 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 경향은 Fig. 5에 나타낸 $\text{H}_3\text{PMo}_x\text{W}_{12-x}\text{O}_{40}$ 헤테로폴리산의 경우에서도 마찬가지로 나타나는데, 전기음성도가 작은 폴리브덴의 함량이 증가할수록 헤테로폴리산 촉매의 산화환원능력은 증가하는 것을 알 수 있다. 이처럼 헤테로폴리산 촉매에 배위원소가 치환될 경우, 이들 촉매가 지니는 산화

환원 능력은 양이온 및 중심원소의 치환에 따른 치환 금속의 전기음성도에 대한 산화환원 능력 의존성과 정 반대의 경향을 보임을 알 수 있다.

이처럼 헤테로폴리산이 지니는 산화환원 능력은 치환금속의 전기음성도에 매우 밀접하게 의존하는데, 양이온 및 중심원소가 치환된 경우 치환금속의 전기음성도가 증가할수록 헤테로폴리산 촉매의 산화환원 능력은 증가하지만, 배위원소가 치환될 경우 치환금속의 전기음성도가 작을수록 촉매의 산화환원 능력은 증가하는 것으로 나타났다. 이는 헤테로폴리산에 금속이 치환될 경우, 치환금속의 위치와 전기음성도로부터 헤테로폴리산 촉매의 산화환원 능력을 예측할 수 있음을 의미한다. 이러한 결과는 선택적 산화 반응을 위해 헤테로폴리산 촉매를 선택하고 설계하는데 있어서 매우 중요하게 이용될 수 있을 것으로 판단된다.

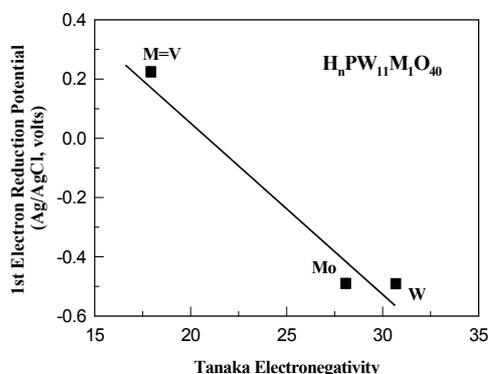


Fig. 4. Correlation between reduction potential of polyatom-substituted $H_{12}PW_{11}M_1O_{40}$ ($M=W, Mo, V$) HPAs and Tanaka electronegativity of the polyatom.

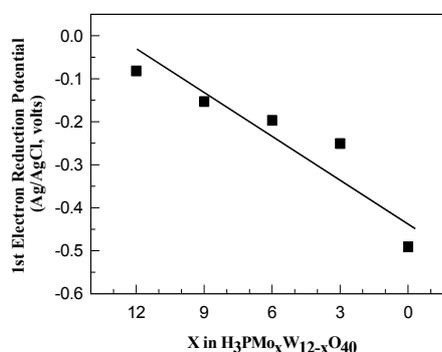


Fig. 5. Reduction potential of polyatom-substituted $H_3PMo_xW_{12-x}O_{40}$ ($x=0, 3, 6, 9, 12$) HPAs plotted as a function of the number of polyatom substitution.

감사

본 연구는 한국학술진흥재단의 선도연구자 지원사업에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다 (KRF-2002-041-D00126).

참고문헌

- [1] Barteau, M.A., Lyons, J.E. and Song, I.K., *J. Catal.*, **216**, 236-245 (2003).
- [2] Weber, R.S., *J. Phys. Chem.*, **98**, 2999-3005 (1994).
- [3] Melsheimer, J., Mahmoud, S.S., Mestl, G. and Schlogl, R., *Catal. Lett.*, **60**, 103-111 (1999).
- [4] Song, I.K., Kaba, M.S., Barteau, M.A. and Lee, W.Y., *Catal. Today*, **44**, 285-291 (1998).
- [5] Kim, H.C., Moon, S.H. and Lee, W.Y., *Chem. Lett.*, 447-450 (1991).
- [6] Eguchi, K., Seiyama, T., Yamazoe, N., Katsuki, S. and Taketa, H., *J. Catal.*, **111**, 336-344 (1988).