

## ESR, ESEM을 이용한 이온 교환된 MoH-SAPO-34에 대한 Mo의 화학종, 위치 및 흡착상호작용에 관한 연구

白建鎬\* · 張昌基 · 柳昌國 · 曹榮煥§ · 蘇玄秀† · Larry Kevan‡

창원대학교 자연과학대학 화학과

§원자력연구소 화학특성동

†서강대학교 이과대학 화학과

‡Department of chemistry, University of Houston

(2001. 11. 26 접수)

## Study on Mo(V) Species, Location and Adsorbates Interactions in MoH-SAPO-34 by Employing ESR and Electron Spin-Echo Modulation Spectroscopies

Gernho Back\*, Changki Jang, Changkuk Ru, Young Hwan Cho§,  
Hyunsoo So†, and Larry Kevan‡

Department of Chemistry, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea

§Atomic Energy Research Institute, Taejon 305-353, Korea

†Department of Chemistry, Sogang University, Seoul 121-742, Korea

‡Department of chemistry, University of Houston, Houston, Texas 77204-5641, Korea

(Received November 26, 2001)

**요 약.**  $\text{MoO}_3$ 와 H-SAPO-34의 고체상 반응은 상자기성의 Mo(V) 화학종을 떤다. 탈수하면 Mo(V) 화학 종이 약하게 나타나지만 계속적으로 활성화 시키면 ESR로 규명할 수 있는  $\text{Mo(V)}_{\text{sc}}$ 와  $\text{Mo(V)}_{\text{cc}}$ 와 같은 Mo(V) 화학 종이 생성된다. ESR과 ESEM 자료들은  $(\text{MoO}_2)^+$ 나  $(\text{MoO})^{3+}$  같은 옥소-몰리브덴 화학 종을 보여준다.  $(\text{MoO}_2)^+$  화학 종이 다음과 같이 더 합리적인 것 같이 보여진다. H-SAPO-34는 낮은 골격전하를 갖기 때문에 높은 양전하를 갖는  $(\text{MoO})^{3+}$ 는 쉽게 안정화 되지 못한다. 소성된 H-SAPO-34와 도데카몰리브덴 규산 용액 사이의 용액 상태 반응은 단지  $\text{MoO}_2^{2+}$  화학 종만을 발생한다. 마름모형 ESR 신호는  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{CD}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OD}$ 와  $\text{ND}_3$ 를 흡착할 때 관측되었다. Mo(V) 화학 종의 배위구조와 위치는 트리 펠스 전자 스플라인 자료로 측정하였다. MoH-SAPO-34에 메탄올, 에틸렌 암모니아와 물이 흡착될 때 3분자, 1분자, 1분자와 1분자가  $(\text{MoO}_2)^+$ 에 각각 직접 배위하였다.

**주제어:** 전자 상자기 공명, 전자스핀반향, 분자체, 옥소-몰리브덴, 탈수

**ABSTRACTS.** A solid-state reaction of  $\text{MoO}_3$  with as-synthesized H-SAPO-34 generated paramagnetic Mo(V) species. The dehydration resulted in weak Mo(V) species, and subsequent activation resulted in the formation of Mo(V) species such as  $\text{Mo(V)}_{\text{sc}}$  and  $\text{Mo(V)}_{\text{cc}}$  that are characterized by ESR. The data of ESR and ESEM show the oxomolybdenum species, to be  $(\text{MoO}_2)^+$  or  $(\text{MoO})^{3+}$ . The  $(\text{MoO}_2)^+$  species seems to be more probable. Since H-SAPO-34 has a low framework negative charge,  $(\text{MoO})^{3+}$  with a high positive charge can not be easily stabilized. A solution reaction between the solution of silico-molybdic acid and calcined H-SAPO-34 resulted in only  $\text{MoO}_2^{2+}$  species. A rhombic ESR signal is observed on adsorption of  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{CD}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OD}$  and  $\text{ND}_3$ . The Location and coordination structure of Mo(V) species has been determined by three-

pulse electron spin-echo modulation data and their simulations. After the adsorption of methanol, ethylene, ammonia, and water for MoH-SAPO-34, three molecules, one molecule, one and one molecule, respectively, are directly coordinated to  $(\text{MoO}_2)^+$ .

**Keywords:** Electron paramagnetic resonance(EPR), Electron spin-echo modulation(ESEM), Molecular sieve, Oxomolybdenum, Dehydration

## 서 론

알루미늄과 인이 산소를 사이에 두고 다리결합을 이루고 있으며 전기적으로 중성을 갖는  $\text{AlPO}_4$ (aluminophosphate) 분자체가 합성되었다.<sup>1</sup>  $(\text{AlO}_2)^-$ 와  $(\text{PO}_2)^{+1}$ 의 비가 1:1조성을 갖는  $\text{AlPO}_4$  분자체는 알짜 음전하의 골격전하를 갖고 있지 않기 때문에 전이금속 이온의 이온교환 능력이 없다.<sup>2a</sup> 그러나  $\text{AlPO}_4$ 에 몇 개의 다른 원소의 이질 동형 치환이 가능하고 여기에서  $\text{SiO}_2$ 가 중요한 역할을 한다.<sup>2b</sup> 이러한  $\text{AlPO}_4$  골격에 다른 원소의 도입이 가능하다.  $\text{PO}_2^-$ 의 일부를  $\text{SiO}_2$ 로 치환하면 SAPO-34 분자체가 된다.<sup>2b</sup>

특히, 이런  $M_{x,n}(\text{SiO}_2)_{0.11}(\text{AlO}_2)_{0.55}(\text{PO}_2)_{0.34}$  같은 조성을 갖는 SAPO-34 분자체는 주머니형 구조를 갖는 천연 chabazite와 유사하다.<sup>2c</sup> 이것은 특이한 주머니형 구조와 골격에 알짜 음전하를 갖게 되어 이온교환 능력과 촉매활성이 있는 전이금속 이온의 도입이 가능하다.<sup>2c</sup> 몰리브덴 이온이 이온교환된 촉매는 Fisher-Tropsch반응,<sup>2d-f</sup> 수소첨가반응,<sup>2d-f</sup> 산화반응에 유용하다.<sup>2d-f</sup> 또한 옥소몰리브덴 치물은 여러 가지의 생물학적으로 중요한 옥소아동 반응 이를 테면 sulfite를 sulfate로 xanthine을 uric acid로 바꾸는 반응을 촉진한다고 알려졌다.<sup>2g</sup> 실리카 및 alumina에서  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 를 흡착하여 분해하거나,<sup>3</sup> 제올라이트 Y에  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 를 흡착하여 분해 시키거나,<sup>4</sup> 몰리브덴 배위 구조와 촉매 성질에 따른  $\text{MoSiO}_2$  촉매 합성에 미치는 영향<sup>5</sup> 제올라이트 Y에서  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 를 흡착하여 분해하거나,<sup>6</sup> 실리카에  $\text{MoCl}_5$ 를 이온교환방법으로 도입하여 분해 시키거나<sup>7</sup> 제올라이트 Mordenite에 흡착된 상자기성 몰리브덴 화학종을 ESR분광학적 방법으로 연구되었다.<sup>8</sup> 이들 연구결과를 종합해 보면 Mo(V)화학종의 배위구조는 흡착제와 이온교환 방법에 따라 달라진다고 보고되었다. 그러나 SAPO-n(Silicoaluminophosphate) 분자체의 Mo(V)화학종에 관한 최근의 보고는 매우 드물고<sup>9,10</sup> SAPO-34분자체의 Mo(V)화학종에 관한 보고는 전무하다. 본 연구는 소성된 H-

SAPO-34에 담지된 몰리브덴은  $\text{MoO}_3$ 와 고온 고체상 이온교환 반응에 의하여 합성하고 상자기성 Mo(V)화학종에 여러 가지 극성 및 비극성 용매의 흡착, oxygen-blowing 실험과 전자상자기공명(ESR, Electron Spin Resonance) 분광학적 자료를 이용하여 Mo화학종을 규명하였다.

몰리브덴은 천연 존재비가  $^{95}\text{Mo}(15.78\%), ^{97}\text{Mo}(9.60\%)$ 로 자연에 존재하므로 대개 Mo화학종의 ESR스펙트럼은 분해능이 좋지 못하다. 그래서 90%이상의 Mo화학종을 농축하여 Mo의 초미세구조를 확인한다. 그러나 고체상 이온교환은 표면에 흡착된 화학종이 남아 있어 깨끗한 봉우리를 얻기가 어려웠다. 그래서 이번에는 표면에 붙어 있는 화학종을 물로 씻어서 제거하기가 용이한 용액상에서 몰리브덴이 이온교환된 MoH-SAPO-34형을 가지며 약간의 음전하를 가지는 MoH-SAPO-34상자성 몰리브덴의 ESR스펙트럼의 초미세구조를 보고하고자 한다. 또한 고온 고체상에서 몰리브덴이 이온교환된 MoH-SAPO-34를 열적으로 환원하여 여러 가지 용매를 흡착하여 ESR분광학적 방법으로 흡착상호작용을 측정하였다. ESR방법으로 측정한 자기장 자료와 유사환경으로 예측되는 여러 가지 매개변수, 즉 흡착용매의 중수소의 수 몰리브덴과 중수소 사이의 거리, 등 방성초미세작용 등의 자료를 도입하여 실험과 이론이 거의 일치한 전자스핀반향(ESEM, Electron Spin Echo Modulation)스펙트럼을 얻었다. 상기 자료를 종합하여 몰리브덴의 위치 및 배위환경을 측정하였다.

## 실험

### 액체상 이온교환

**실험재료.** 2차 중류수, fumed silica(Sigma Chemical Co. Silica content: 99.38%),  $\text{H}_3\text{PO}_4$ (Junsei Chemical Company), Catapal<sup>®</sup> Alumina(Vista Chemical Company), morpholine(Aldrich)등은 시판되는 것들을 그대로 사용하였다.

**H-SAPO-34의 합성.** SAPO-34는 문헌에 보고된 방법대로 다음과 같이 합성하였다.<sup>11</sup> 100 ml teflon 비커(Fisher)에 2차 중류수 10 ml와 Pseudoboehmite(Catapal B) 5.83 g과 인산 9.27 g을 완전히 섞여지도록 2시간 동안 교반한 다음 여기에 다시 2차 중류수 10 ml를 천천히 가하고 여기에 fumed silica 1.44 g과 2차 중류수 10 ml를 가하여 30분간 교반하였다. 마지막으로 7 ml morpholine과 2차 중류수 10 ml를 아주 천천히 가하고 24시간 동안 실온상태에서 젤이 되도록 방치하였다. 마지막으로 이 젤을 48시간 동안 teflon lined acid digestion bomb(Parr사)의 용기에 반정도 차도록 채워 200 °C에서 가열하였다. 결정화된 후 위에 뜬 용액을 따라 버리고 생성물은 뜨거운 물로 여러 번 씻어 여과한 후 100 °C에서 하루동안 건조하였다. 여기서 얻은 as-synthesized product를 산소 분위기인 600 °C에서 16시간동안 소성하여 morpholine 주형제를 제거하고 이렇게 얻은 생성물은 소성된 H-SAPO-34라 칭한다.

**H<sub>4</sub>SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>와 H-SAPO-34의 용액상 이온교환반응.** as-synthesized SAPO-34를 막자 사발과 막자를 이용하여 약 30분간 균일한 가루가 될 때까지 갈아서 Pellet Die에 넣고 약 10분간 2.5 ton의 압력을 가하여 지름이 10 mm, 두께가 4 mm인 Pellet을 잘게 쪼개서 석영보트에 담아 전기로(국제 싸이엔)에 섭씨 600 °C 16시간 동안 산소 분위기 하에서 가열하여 morpholine 주형제를 제거하여 소성된 H-SAPO-34를 합성하였다. Morpholine 주형제의 제거여부를 알기 위해서 TGA(Thermogravimetric Analysis) 스펙트럼을 조사하였다. 이 소성된 H-SAPO-34 0.5 g, 도데카몰리브도규산 수화물 H<sub>4</sub>SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·XH<sub>2</sub>O(Aldrich) 0.20 g과 2차 중류수 100 ml을 teflon 비커에 넣고 실온에서 8시간동안 교반하였다. 그리고 이렇게 얻은 용액을 coarse Büchner type 여과 깔때기(Fisher)를 통하여 여과하였다. 이 여과된 침전물을 건조기에서 4시간 동안 말린 후 다시 Pellet Die에 넣고 10분간 2.5 ton의 압력을 가하여 Pellet을 만들었다. 이 Pellet을 다시 잘게 쪼개어 석영보트에 담아 전기로(국제 싸이엔)에 넣고 16시간 동안 섭씨 600 °C인 산소 분위기 하에서 가열하였다. 이 소성된 시료는 천천히 실온까지 식혔다. 이 시료는 진공 속에 보관하였다.

**시료처리, 온도 및 진공 압력 측정.** ESR 연구를 위하여 다음과 같이 처리하였다. 수화된 MoH-SAPO-34 시료는 시료용기(내경 2 mm 외경 3 mm)에 넣고 진공라인에 연결하여 하루동안 진공을 유지하였다. 서서히 시

료용기의 온도를 올려서 500 °C, 10<sup>-6</sup> Torr의 진공을 유지하면서 탈수 시킨 후 실온으로 식혔다. 시료용기의 온도는 다음과 같이 측정하였다. 상하가 열린 석영 판의 중심 부분을 heating tape로 감아 제작한 전기로의 중심 부분의 온도를 온도 센서가 부착된 디지털 온도계(ΩOmega사 모델 871A)로 sample cell의 외부 온도로 측정하였다. 진공 정도는 진공 센서(Edwards사 모델 PRH 10)를 직접 진공 라인에 연결하고 이것을 다시 controller(Edwards사 모델 1105)에 연결하여 측정하였다. 탈수된 이 시료는 D<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OD, CD<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OD, C<sub>2</sub>D<sub>4</sub> 및 ND<sub>3</sub> 등의 용매를 실온 증기압에서 흡착시켰다. 이 시료 판은 흡착제에 노출시킨 후 ESR 스펙트럼을 기록할 때까지 액체 질소 속에 보관하였다.

**분광학적 측정.** SAPO-34시료를 합성한 후 결정 상태를 알기 위하여 Powder X-ray(Philip사 모델 PW1840)에 의해 스펙트럼을 기록하였다. TGA(Dupont사 모델 951) 스펙트럼은 분당 10 °C 속도로 가열하면서 기록하였다. Mo 이온 교환여부를 알기 위해 ESR(Bruker사 모델 ER 200E-SRC) 스펙트럼은 77 K에서 기록하였다. 구해진 각각의 스펙트럼 해석 및 도시를 위하여 IBM Computer로 옮겼다. 자기장은 Gauss Meter(Varian사 모델 E-500)로 보정하였다. 마이크로파 주파수는 주파수 계수기(Hewlett Packard사 모델 HP 5342A)로 측정하였다. 이렇게 얻은 소성된 H-SAPO-34의 결정상태와 분해여부를 알기 위해 다시 XRD 스펙트럼을 기록하였다.

**MoO<sub>3</sub>와 H-SAPO-34의 고체상 이온교환반응.** 0.015 g의 MoO<sub>3</sub>(Cambridge Isotope Laboratories Inc. 모델 MoLM3014 <sup>95</sup>Mo 90%)와 0.5 g의 H-SAPO-34를 막자 사발과 막자를 이용하여 약 30분간 균일한 가루가 될 때까지 혼합하였다. 이 혼합물을 Pellet Die에 넣고 약 10분간 약 2.5 ton의 압력을 가하여 지름이 10 mm, 두께가 4 mm인 Pellet으로 만들었다. 이렇게 만들어진 Pellet을 잘게 갈아서 석영보트에 담아 전기로(국제 싸이엔)에서 섭씨 500 °C에서 15시간 동안 산소 분위기 하에서 가열하였다. 이 소성된 시료는 천천히 실온까지 식혔다. 고체 반응 전후의 시료는 하얗게 되었다. 이 시료는 진공 라인 속에 보관하였다.

**시료처리.** ESR스펙트럼을 측정하기 위하여 다음과 같이 처리하였다. 수화된 MoH-SAPO-34 시료를 진공 라인 속에서 꺼낸 후 내경이 2 mm이고 외경이 3 mm인 시료용기에 넣었다. 이 시료용기를 진공 라인에 연결하여 500 °C, 10<sup>-6</sup> Torr의 진공을 유지하면서 10~15

시간 동안 털수한 후 실온으로 식혔다. 위와 같은 방법으로 시료를 처리하면서 진공 중에서 밀봉 하였다. 이 시료를 ESR 스펙트럼을 측정할 때까지 액체질소 속에 보관하였다.

**분광학적 측정.** MoH-SAPO-34의 시료를 합성한 후, ESR(Bruker사 모델 951)스펙트럼은 77 K에서 측정하였고, 각각의 스펙트럼을 Win-EPR 프로그램을 이용하여 MoH-SAPO-34의 초 미세구조를 확인 하였으며, EP RR 시뮬레이션 프로그램을 이용하여 각각의 값들을 분석하였다. ESEM 스펙트럼은 4 K에서 펠스형 ESR 분광기(Bruker사 모델 ESP 380)로 측정하였다. 트리 펠스 전자스핀반향은  $\tau=0.27 \mu\text{s}$ 를 갖는  $90^\circ-\tau-90^\circ-\text{T}-90^\circ$ 를 이용하여 측정하였으며 진동 세기는 T의 함수로 측정하였다. 이론 및 ESEM Computer Simulation은 다른 문헌에 설명되어 있다.<sup>12,13</sup>

## 결과 및 고찰

### 용액상 이온 교환

**XRD(X-ray Diffraction).** SAPO-34를 합성한 후 합성여부를 알아 보기 위해 분말 X-선 회절(Philip사 모델 PW1840)에 의해 결정상태를 측정하였다. 측정한 패턴은 Fig. 1에 나타내었으며, 이 값은 문헌 값<sup>11</sup>과 비교하여 001면의 패턴과 동일하여 SAPO-34가 합성되었음을 알 수 있었다. Fig. 2는 소성된 H-SAPO-34 결정 상태와 분해 여부를 알기 위하여 다시 XRD 패턴을 기록하였다. 001면의 XRD 스펙트럼 모양이 변하지 않은 것으로 보아 소성된 H-SAPO-34의 결정 상태는 일정하게 유지됨을 확인하였다.

### TGA(Thermo Gravimetric Analysis) 스펙트럼.

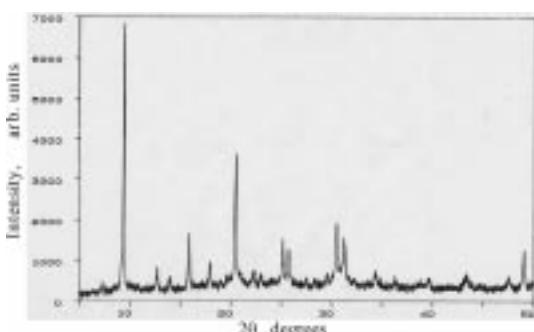


Fig. 1. X-ray powder diffraction pattern of as-synthesized and reference H-SAPO-34.

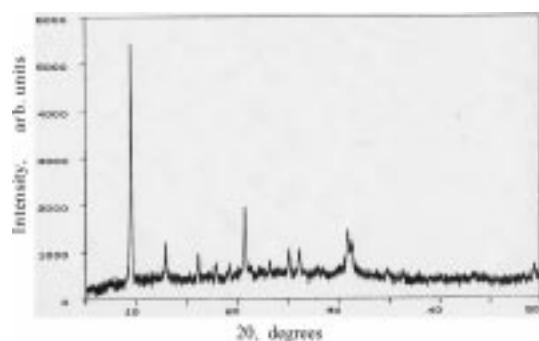


Fig. 2. X-ray powder diffraction pattern of calcined H-SAPO-34.

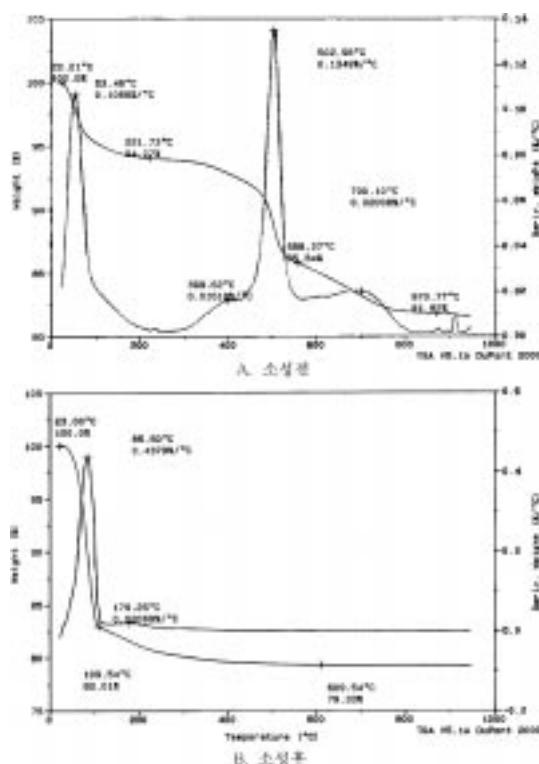


Fig. 3. TGA spectra of as-synthesized and calcined H-SAPO-34.

synthesized H-SAPO-34의 TGA 스펙트럼은 20~200 °C, 200~400 °C, 400~600 °C에서 3개의 특징적인 무게 감소를 나타내었다(Fig. 3). 처음의 무게 감소는 물의 탈착으로 기인된다. 두 번째와 세 번째의 무게 감소는 유기 주형제인 morpholine의 탈착으로 기인된다. 소성된 H-MoH-SAPO-34의 TGA 스펙트럼 분석 결과는 20~150°C에서 한 단계만의 무게 감소를 나타내었다. 이것은 물

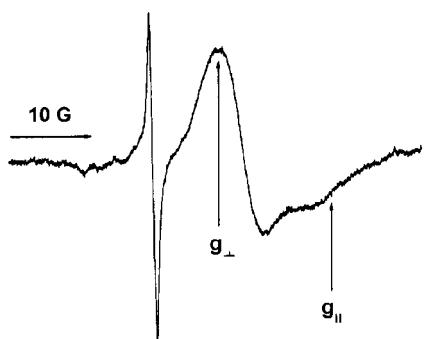


Fig. 4. ESR spectrum at 77 K of MoH-SAPO-34 dehydrated at 500 °C for 15 h.

리적으로 흡착된 물의 탈착으로 해석되며 morpholine 주형제가 소성하여 제거 되었음을 확인하였다.

**전자 스핀 공명(Electron Spin Resonance).** 염은 스핀트럼은 Fig. 4와 같은 rhombic g 계수를 갖는 봉우리로 나타났고 사실은 산소를 흡착하거나 열적으로 환원하거나 항상 같은 스펙트럼이 얻어졌다. 이 새로운 화학 종은  $\text{Mo}(\text{V})\text{O}_2^+$ 로 표현하였다.<sup>9</sup>

**열적 환원.** 액체상에서의 이온 교환한 후 ESR스핀트럼의 결과는 아무런 신호가 나타나지 않았다. 이때 시료의 색깔은 흰색을 나타내었으며 이 시료를 470 °C, 480 °C, 500 °C 그리고 510 °C에서 각각 5시간 동안 열적으로 환원시킨 후의 색깔은 흰색과 회색이 섞여 있음을 알 수 있었다. 그리고 ESR스핀트럼의 세기는 고온에서

오랜 시간동안 탈수함으로써 증가되었고 500 °C에서 약 15시간 동안 탈수했을 때 최대세기를 구할 수 있었다 (Fig. 4). 액상 이온 교환된 화학 종에서는  $\text{Mo}(\text{V})\text{O}_2^+$ 의 봉우리가 발견되었다.<sup>9</sup> 열적에 의한 환원은  $\text{Mo}(\text{V})\text{O}_2^+$  이온은 Site I 혹은 I'에 있으리라 생각된다. 액체상에서 이온 교환하면 고체상 방법보다 SAPO-34의 표면에 붙어 있는 화학 종을 제거할 수 있으므로 한 화학 종이 만들어 졌다 (Fig. 15).

#### 고체상 이온 교환

**전자 스핀 공명.** 고온 고체상에서 이온 교환된 시료들은 초 미세구조를 확인하기가 어려웠으며 2차 미분한 ESR스핀트럼으로부터 좀 더 세밀한 스펙트럼을 얻을 수 있었다. 수소 기체로 환원하였을 때 좀 더 확실한 초 미세구조가 확인되었다. 고온 고체상 이온교환 반응을 통하여 탈수 시켰을 때 MoH-SAPO-34의 색깔이 흰색에서 회색으로 변하는 것을 알 수 있었고,  $^{95}\text{Mo}$  (90%) 시료를 사용함으로써 6개의 봉우리가 나타남을 알 수 있었다 (Fig. 5).<sup>16</sup>

그리고 일반적으로 알려진 옥소-몰리브덴 이온의 형태는 ( $\text{O}=\text{Mo}=\text{O}$ )<sup>+</sup> 또는 ( $\text{Mo}=\text{O}$ )<sup>3+</sup>이다. MoH-SAPO-5, 11 분자 체에서는 ( $\text{MoO}_2$ )<sup>+</sup> 또는 ( $\text{MoO}_3$ )<sup>3+</sup>의 두 가지 형태로 알려져 있다.<sup>9</sup> SAPO-34의 외부 골격의 낮은 음전하 때문에 ( $\text{MoO}_2$ )<sup>+</sup> 화학종이 보다 더 합리적이라고 표현하였다. MoH-SAPO-34의 경우에도 ( $\text{MoO}_2$ )<sup>+</sup>가 더 가능한 형태라고 생각할 수 있다. SAPO-34는 단위체당 골격 평균 전하는 -1.2로 알려져 있다.<sup>20</sup> 이것은 전하

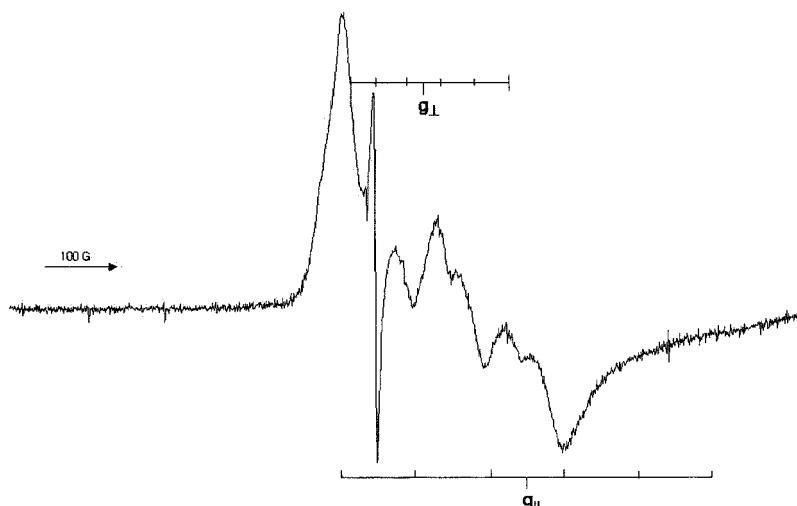


Fig. 5. ESR spectrum at 77 K of  $^{95}\text{MoH}$ -SAPO-34 thermally reduced at 500 °C for 12 h.

균형을 맞추기 위해서 H-SAPO-34에 한 개의  $\text{MoO}_2^+$  이온이 들어간다는 사실과 일치한다. ( $\text{MoO}_2^+$ )가 이온 교환된 MoH-SAPO-34의 양이온 자리는 Site III(육각 프리즘의 중심), Site I(6원환 창문의 중심), Site I'(6 원환 중심에서 cavity로 이동) Site IV(8원환 창문)가 가능하다(Fig. 15). 육각 프리즘의 중심 Site III[크기 3 Å]은  $(\text{MoO}_2^+ \text{Mo}^{5+} 0.75 \text{ Å}, \text{O}_2^- 2.52 \text{ Å})^{18}$ 의 크기 때문에  $\text{MoO}_2^+$ 가 들어 가기가 어렵다. 열적으로 환원한 A 화학 종은 용매가 둘째로 접근하기 쉬운 자리 Site I'에 있고 B 화학 종은 Site I에 있다고 생각된다. 물을 흡착시는 두 개의 화학종  $\text{Mo(V)}\text{O}_2\text{-}(\text{H}_2\text{O})$ 이 만들어 진다. 그러나 극성 흡착제 메칠 알코올이 흡착 시에는 한 개의  $\text{Mo(V)}\text{O}_2\text{-}(\text{CH}_3\text{OD})_2$  촉물이 만들어 진다. Mo(V)의 일부는 흡착제와 상호작용하기 위하여 Site I 혹은 I'에 남아 있긴 하지만 다른 자리로 이동한 Mo(V)의 일부는 극성 흡착제인 메칠 알코올, 물과 다른 촉물을 형성한다. 이들 Mo(V)이 이동한 자리는 Site IV일 것이라고 생각된다.

Electron probe microanalysis에 의해 분석한 SAPO-34 시료는  $\text{Si}_{0.11}\text{Al}_{0.55}\text{P}_{0.34}$  몰 조성을 보여주었으므로 6원환 창문은 2-3개 P원자, 3개 Al원자 0-1개 Si 원자로 구성되어 있다. 만일 3개 Al과 3개의 P 원자로 구성된 6원환은 알짜 골격전하를 갖지 않게 된다. 따라서 양전하를 띠고 있는 Mo 이온은 P 원자 대신에 최소 한 개의 Si이 치환된 Site I(6원환 창문)에 위치하게 된다. 이 자리를 6원환 창문 가까이에 있는 chabazite cage 내의 Site I<sup>O</sup>로 표현하였다. 비슷한 행동을 NiH-SAPO-34에서 보고 되었다.<sup>11</sup> 적은 함량의 제올라이트 실리카 들에서 작은 channel 및 cage는 큰 cage에 비해 높은 음전하 밀도를 갖고므로 탈수 시킬 때 super cage에서 보다 작은 cage로 다원자가 전이 금속 이온이 이동하는 driving force가 된다. SAPO-5 및 SAPO-11에서 최초에 12 원환이나 10 원환 channel에 있는 금속이온이 탈수되는 동안 6원환 channel로 이동한다.<sup>21</sup> 따라서 Site III보다 Site I 혹은 I'에 보다 접근하기 쉬우므로 Mo이 이온 교환된 SAPO-34는 좋은 촉매가 될 것이라고 추천한다. 그래서 ( $\text{MoO}_2^+$ ) 이온이 SAPO-34의 Site I(6원환 창문의 중심) 혹은 Site I'(6원환 중심에서 cavity로 이동)과 Site IV(8원환 창문)에 결합되어 있음을 알 수 있었다.

**열적 환원.** 고온 고체상에서 이온교환을 한 후 색깔은 흰색을 나타내었으며, 500 °C에서 10~15시간 동안 열적 환원을 시킨 후의 색깔은 거의 회색으로 변하였다. 그리고 ESR스펙트럼은 고온에서 오랜 시간 동안 탈수

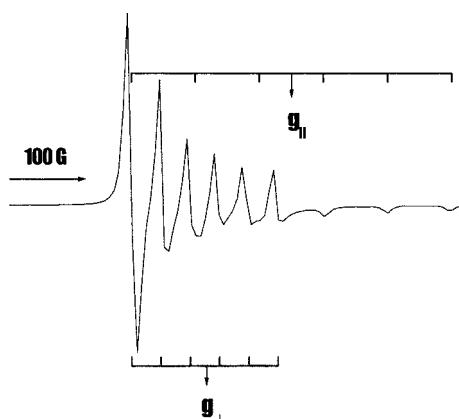


Fig. 6. Simulated ESR spectrum of  $^{95}\text{MoH-SAPO-34}$  by employing EPRR program.

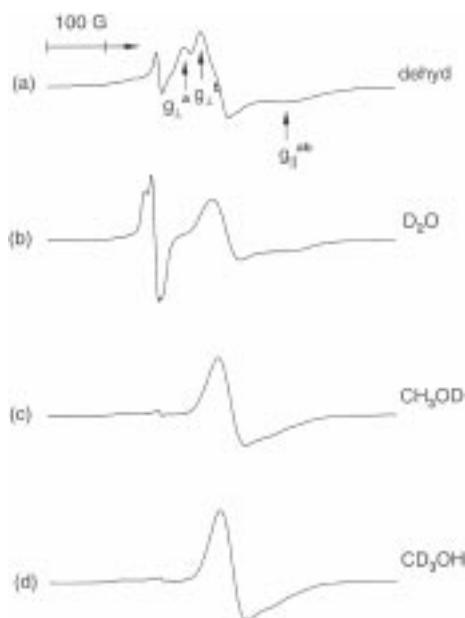


Fig. 7. ESR Spectra at 77 K of MoH-SAPO-34 (a) thermally reduced at 500 °C for 10 h (b) after adsorption of  $\text{D}_2\text{O}$  (c) after adsorption of  $\text{CH}_3\text{OD}$  (d) after adsorption of  $\text{CD}_3\text{OH}$ .

함으로써 세기가 증가됨을 알 수 있었고, 10~12시간 탈수 시켰을 때 최대 세기를 구할 수 있었다. 고온에서 탈수 시켜서 환원을 시켰을 때 더욱 선명한 몰리브덴 화학 종의 초 미세 구조를 확인 할 수 있었고, 탈수 시켰을 때에는 라디칼이 크게 생성되는 것을 알 수 있었다. 즉 Fig. 7에서 Mo 천연재료를 사용한 시료의 ESR 스펙트럼에서는 한 화학 종에서는 수직성분과 수평성분

Table 1. Comparative ESR Parameters at 77 K of Mo(V) in H-SAPO-5, 11 and 34

Treatment	MoH-SAPO-5 <sup>a</sup>		MoH-SAPO-11 <sup>b</sup>		MoH-SAPO-34 <sup>m</sup>	
	$g_{\parallel}^a$	$g_{\perp}^{ab}$	$g_{\parallel}^a$	$g_{\perp}^{ab}$	$g_{\parallel}^a$	$g_{\perp}^{ab}$
Dehy.	A	1.877	1.952	1.877	1.952	1.884
	B	1.849	1.960	1.851	1.964	1.884
+D <sub>2</sub> O		1.899	1.958	1.932	1.897	1.951
+CD <sub>3</sub> OH		1.893	1.964	1.932	1.891	1.962
+CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OD						1.902
+C <sub>2</sub> D <sub>4</sub>		1.878 <sup>c</sup>	1.950 <sup>c</sup>		1.878 <sup>c</sup>	1.943 <sup>c</sup>
		1.895 <sup>d</sup>	1.966 <sup>d</sup>		1.894 <sup>d</sup>	1.968 <sup>d</sup>
+NH <sub>3</sub>		1.903	1.943		1.908	1.949
		1.903	1.981		1.903	1.988

<sup>a</sup>Estimated uncertainty is  $\pm 0.003$ . <sup>b</sup>g is measured at the max. Peak position of the derivative signal in order to compare with the previous literature. <sup>c</sup>Major component. <sup>d</sup>Minor component. <sup>m</sup>From reference 9. <sup>m</sup>This Work.

을 보이는 하나의 Peak을 보이나 Fig. 5에서 6개의 Peak으로 갈라진 초 미세 스펙트럼을 보여준다.  $g_{\perp}$  1.957, A<sub>⊥</sub> 37 G  $g_{\parallel}$  1.890 A<sub>||</sub> 82 G H<sub>i</sub> 3100 G, H<sub>f</sub> 3700 G을 놓고 EPRR 전산 시늉(EPRR Simulation Program)을 한 스펙트럼에서는 명백한 6개의 초 미세구조를 갖는 스펙트럼을 Fig. 6에 나타내었다. Table 1에서 보면 ESR의 g값을 비교해보면 MoH-SAPO-n(n=5, 11)에서  $g_{\parallel} > g_{\perp} > g_{\parallel}^a$ 의 상대적인 값은 MoH-SAPO-34에서도 동일한 형태의 상대적인 값을 나타내는 것을 알 수 있었다.<sup>9</sup> MoH-SAPO-n(n=5, 11)과 마찬가지로 MoH-SAPO-34도 역시 두 가지 종류의 신호를 관찰 할 수 있었다. 물리브덴 화학 종의 g값은  $g_{\perp}^a$  1.979,  $g_{\parallel}^a$  1.884으로 관찰되었고, 다른 화학 종은  $g_{\perp}^b$  1.962,  $g_{\parallel}^b$  1.884로 각각 관찰되었다(Fig. 7, Table 1).

MoH-SAPO-n(n=5,11)은 g값의 수직과 수평 성분이 모두 갈라지나 MoH-SAPO-34의 경우는 수직성분만 갈라졌다. MoH-SAPO-34에서 Mo(V)<sub>a</sub>와 Mo(V)<sub>b</sub>는 각각 Mo(V)<sub>cc</sub>, Mo(V)<sub>cc</sub>로 나타나었고 Mo(V)<sub>cc</sub>와 Mo(V)<sub>cc</sub>는 MoH-SAPO-n(n=5, 11)에서와 같이 관찰되지 않았다. PdH-SAPO-34는 g의 수직성분 값은 세가지 이지만 수평 성분 값은 하나로 나타났다. 수소 환원과 oxygen blowing 실험을 토대로 Pd<sup>+</sup> 자리는 g 값의 큰 순서로 각각 Site I(6원환 창문), Site IV(8원환 창문), Site III(육각 프리즘의 중심)으로 표현하였다.<sup>15</sup>

**흡착 상호작용.** 열적으로 환원시킨 Mo(V)H-SAPO-34에 실온에서 기체상태의 CH<sub>3</sub>OD, D<sub>2</sub>O, CD<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OD의 증기를 흡착시켰을 때 시료의 색은 회색-푸른색에서 짙은 회색으로 천천히 변하였다. 이것은 혼합원자기의

Mo(V)와 Mo(VI)가 생성된 것으로 생각된다.<sup>14</sup> C<sub>2</sub>D<sub>4</sub>를 흡착시켰을 때는 이와 대조적으로 색이 변화하지 않는 것을 관찰하였다. D<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OD, CD<sub>3</sub>OH를 흡착시켰을 때  $g_{\perp}^a$ 와  $g_{\perp}^b$ 는 거의 사라지고 서로 다른 g값을 갖는 rhombic g 계수를 갖는 ESR 스펙트럼을 나타냈다(Fig. 7c, d 참조). (MoO<sub>2</sub>)<sup>+</sup>가 흡착된 MoH-SAPO-34의 양이 온 자리는 육각 프리즘의 중심 III자리는 (MoO<sub>2</sub>)<sup>+</sup>의 크기 때문에 양이 온 자리는 불가하고 다음으로 Site I(6원환 창문에서 cavity로 이동), Site I(6원환 창문)가 있는데 Site I, I'는 극성 흡착제들과 상호 작용하여 Site IV으로 이동한 것으로 보았다. Pd<sup>+</sup>이 이온 교환된 PdH-SAPO-34의 Pd<sup>+</sup>는 site I(6원환 창문)과 Site III(육각프리즘의 중심)과 Site IV(8원환 창문)에 위치한다고 보고

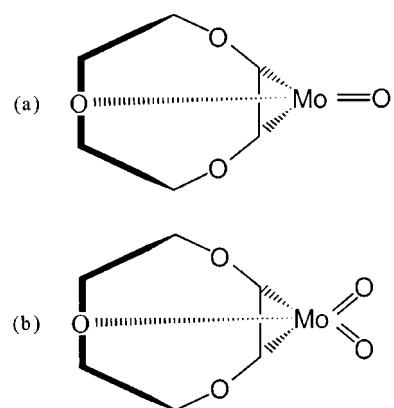


Fig. 8. Possible oxomolybdenum species on the surface of SAPO-34 Molecular sieves: (a) monooxomolybdenum species (b) dioxomolybdenum species.

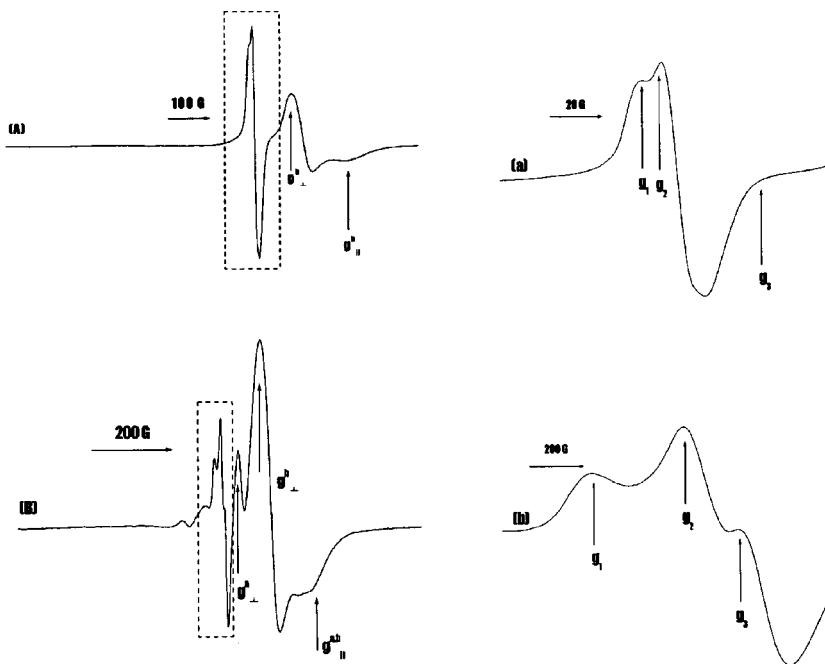


Fig. 9. ESR spectra at 77 K of MoH-SAPO-34 thermally reduced at 500 °C followed by O<sub>2</sub> adsorption at room temperature (a) (50 Torr for 2 min) (b) (1 Torr for 1 min). In (a) and (b) the field scale is expanded and magnified.

하였다.<sup>15</sup> 따라서 위 두 가지 형의 Mo(V)<sub>sc</sub>, Mo(V)<sub>cc</sub>, (MoO<sub>2</sub>)<sup>+</sup> 화학 종은 다음 Fig. 8에 나타내었다. (MoO)<sup>3+</sup> 와 (MoO<sub>2</sub>)<sup>+</sup> 중에서 SAPO-34는 낮은 골격 음전하를 가지므로 높은 음전하를 갖는 (MoO)<sup>3+</sup>는 쉽게 안정화되지 못한다. 따라서 (MoO<sub>2</sub>)<sup>+</sup> 화학종이 더 합리적이다.<sup>20</sup> (MoO<sub>2</sub>)<sup>+</sup> 화학 종은 Site III에서 Mo(V)<sub>sc</sub>가 되고 Site IV에서 Mo(V)<sub>cc</sub>가 된다.

**산소 흡착.** Fig. 9a는 실온에서 탈수된 시료에 2분간 50 torr의 산소를 노출한 후의 ESR스펙트럼을 나타내었다. ESR 스펙트럼의 세기는 산소를 흡착시켰을 때 감소하였고 새로운 rhombic g 계수를 갖는 새로운 3개의 봉우리가 나타났으며 이전 논문<sup>9</sup>을 참조하여 이 새로운 화학 종은 O<sub>2</sub><sup>-</sup>로 표현하였다. 즉 O<sub>2</sub><sup>-</sup>는 g<sub>1</sub>, g<sub>2</sub>, g<sub>3</sub>를 갖는 특성 ESR 봉우리를 갖는다. O<sub>2</sub><sup>-</sup> 성분의 g값은 Table 2에서 MoH-SAPO-5, MoH-SAPO-11과 비교하여 나타내었으며 MoH-SAPO-34의 g 값이 큰 것을 보여주었다.

산소 기체 압력을 낮추면 Mo 화학 종의 특성 봉우리가 빙백히 나타났다(Fig. 9b). 20 Torr O<sub>2</sub>를 흡착하였을 때 A 화학 종은 선택적으로 사라졌다. O<sub>2</sub> 중간 압력(1 Torr)에서는 A, B 화학 종이 모두 존재한다. 이 사실은 A 화학 종은 가장 접근할 수 있는 자리에 있고 B 화학 종

은 다음으로 접근할 수 있는 자리에 있다는 의미가 된다. 이와 같이 산소는 Mo(V)<sub>cc</sub> A 화학 종과 먼저 반응하고 마지막으로 Mo(V)<sub>sc</sub> B 화학 종 반응 함을 의미한다. 암모니아를 흡착하여 시료를 활성화시켰을 때도 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 봉우리의 세기가 크게 증가됨을 알 수 있었고 거의 동일한 g 값의 결과를 얻었다. O<sub>2</sub><sup>-</sup> 성분의 g값은 Table 1에서 MoH-SAPO-5와 비교하여 나타내었으며 MoH-SAPO-34가 조금 이동된 값을 보여주었다.

**ESEM 측정.** MoH-SAPO-34에 대한 ESEM Simulation의 결과는 Table 3 나타내었고 MoH-SAPO-5 및 MoH-SAPO-11의 결과와 각각 비교 하였다. MoH-SAPO-5 와 MoH-SAPO-11에서 흡착된 D<sub>2</sub>O의 분자 수는 Mo (V)와 각각 3분자와 2분자가 배위 되어 있으며 MoH-SAPO-34의 경우에는 한 분자가 배위 되어 있는 것으로 조사되었다(Fig. 10). CH<sub>3</sub>OD가 흡착된 ESEM의 Simulation 결과는 3분자 CH<sub>3</sub>OD가 흡착된 것으로 나타내었다(Fig. 11). Mo(V)-D의 거리는 첫째 배위 구만 고려하면 MoH-SAPO-34-n(5, 11, 34)에서 각각 0.33, 0.45, 0.37 nm로 나타났다(Table 3, Fig. 12). 그런데 CD<sub>3</sub>OH 가 흡착된 MoH-SAPO-5에서 0.49, 0.37 nm에서 각각 두 분자와 한 분자가 첫째 배위 구와 둘째 배위 구에

Table 2. g-Value of  $O_2^-$  radicals formed in molybdenum/oxide system

System		$g_1$	$g_2$	$g_3$	Ref
MoO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>		2.018	2.010	2.004	4
MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		2.017	2.010	2.004	4
Mo/M <sup>a</sup> and Mo/ZSM-5	(A) <sup>b</sup>	2.016	2.011	2.004	8
	(B) <sup>c</sup>	2.021	2.010	2.004	
MoO <sub>3</sub> /SAPO-5	(A) <sup>d</sup>	2.016	2.011	2.005	9
	(B) <sup>e</sup>	2.021	2.009	2.006	
Mo(CO) <sub>6</sub> /SiO <sub>2</sub>		2.017	2.011	2.005	3
Mo(CO) <sub>6</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(I)	2.017	2.011	2.006	3
	(II)	2.039	2.015	2.011	
MoO <sub>3</sub> /SAPO-11		2.021	2.014	2.008	9
MoO <sub>3</sub> /SAPO-5	(I)	2.020	2.015	2.006	9
	(II) <sup>f</sup>	2.024	2.013	2.006	
MoO <sub>3</sub> /SAPO-34	(A) <sup>m</sup>	2.029	2.021	2.013	This work
	(B) <sup>o</sup>	2.029	2.019	2.013	

<sup>a</sup>Mordenite. <sup>b</sup>Formed in MoCl<sub>5</sub>-derived sample in vacuum. <sup>c</sup>Formed in MoCl<sub>5</sub>-derived sample reduced in ammonia. <sup>d,n</sup>produced by O<sub>2</sub> absorption on activated sample. <sup>e,o</sup>Produced by O<sub>2</sub> absorption on a sample reduced by ammonia. <sup>f</sup>Major species.

Table 3. ESEM Parameters for Mo(V) with Various Adsorbates in H-SAPO-5, H-SAPO-11 and H-SAPO-34 for Mo(V) Species.

Absorbate	H-SAPO-5 <sup>d</sup>			H-SAPO-11 <sup>d</sup>			H-SAPO-34 <sup>c</sup>		
	N <sup>a</sup>	R <sup>b</sup> (nm)	A(MHz)	N <sup>a</sup>	R <sup>b</sup> (nm)	A(MHz)	N <sup>a</sup>	R <sup>b</sup> (nm)	A <sup>c</sup> (MHz)
D <sub>2</sub> O	6	0.30	0.05	4	0.33	0.01	2	0.53	0.14
CH <sub>3</sub> OD	2	0.33	0.01	1	0.30	0.05	3	0.37	0.10
	1	0.45	0.10	1	0.46	0.15			
CD <sub>3</sub> OH	6	0.49	0.00	3	0.48	0.01	9	0.41	0.14
	9	0.37	0.05	3	0.37	0.15			
C <sub>2</sub> D <sub>4</sub>	4	0.36	0.10	4	0.45	0.10	4	0.46	0.12
ND <sub>3</sub>							3	0.28	0.03

<sup>a</sup>Number of deuterium nuclei. <sup>b</sup>Distance between Mo(V) and deuterium; estimated uncertainty is  $\pm 0.01$  nm. <sup>c</sup>Isotopic hyperfine coupling constant. <sup>d</sup>Reference 9. <sup>e</sup>This work.

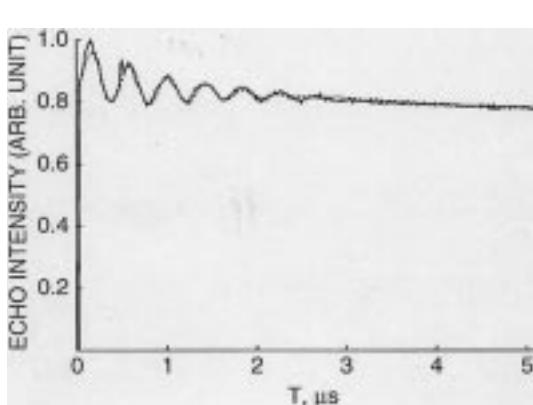


Fig. 10. Experimental and simulated (dashed line) three-pulse ESEM at 4 K of MoH-SAPO-34 with adsorbed D<sub>2</sub>O[N=2, R=0.53 nm, A=0.14 MHz].

배위 되어 있는 것으로 나타났다. MoH-SAPO-11의 경우에는 0.48, 0.37 nm에서 각각 한 분자가 배위 되어 있다고 보고되었다.<sup>9</sup> SAPO-34(8 ring 4 Å)가 SAPO-5(12 ring 8 Å)과 SAPO-11(10 ring 6 Å)에 비해 주요 동공 크기가 작은 편이 불구하고 더 많은 수의 메탄올 분자가 배위 되는 것은 굴뚝형과 주머니형 구조의 차이로 생각 되었다. MoH-SAP-34의 경우에는 0.41 nm에서 3개의 CD<sub>3</sub>OH분자가 배위 된 것으로 조사되었다. CH<sub>3</sub>OD와 CD<sub>3</sub>OH가 흡착된 MoH-SAPO-34의 ESEM 자료는 Fig. 11와 12에 각각 나타내었다. 일반적으로 알려져 있는 옥소-몰리브덴 이온의 형태는 (M=O)<sup>3+</sup> 또는 (O=Mo=O)<sup>+</sup>로 알려져 있으며 MoH-SAPO-5, 11 분자 체에서는 (MO)<sup>3+</sup>와 (MoO<sub>2</sub>)<sup>+</sup>의 두 가지로 알려져 있으며 낮은 골격의 음전하 때 분자 (MoO<sub>2</sub>)<sup>+</sup> 화학종이 보

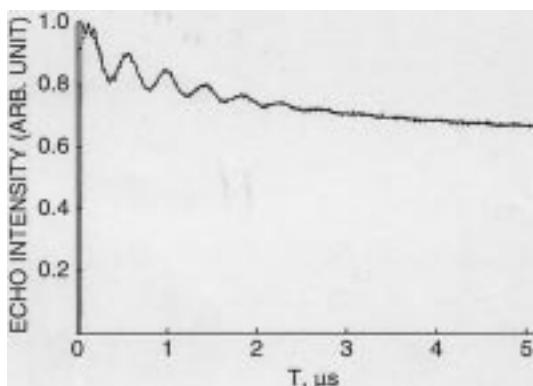


Fig. 11. Experimental and simulated (dashed line) three-pulse ESEM at 4 K of MoH-SAPO-34 with adsorbed  $\text{CH}_3\text{OD}$  [N=3, R=0.37 nm, A=0.10 MHz].

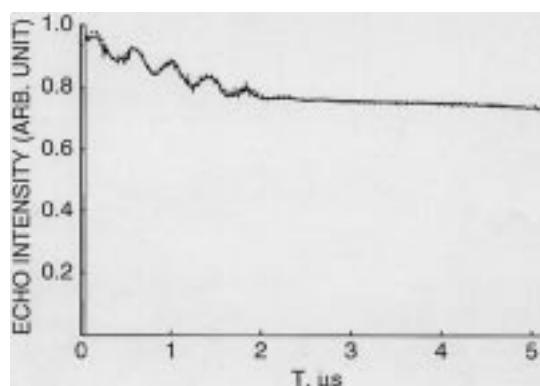


Fig. 13. Experimental and simulated (dashed) three-pulse ESEM at 4 K of MoH-SAPO-34 with adsorbed  $\text{C}_2\text{D}_4$  [N=4, R=0.46 nm, A=0.12 MHz].

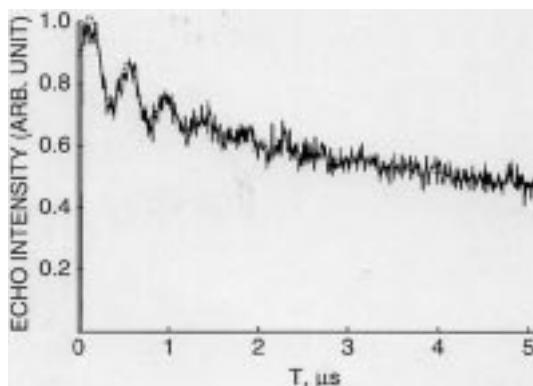


Fig. 12. Experimental and simulated (dashed line) three-pulse ESEM at 4 K of MoH-SAPO-34 with adsorbed  $\text{CD}_3\text{OH}$  [N=9, R=0.41 nm, A=0.14 MHz].

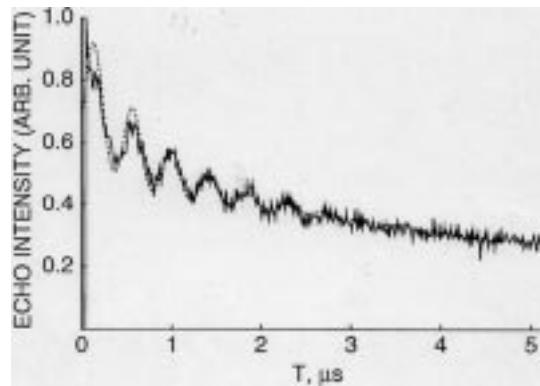


Fig. 14. Experimental and simulated (dashed) three-pulse ESEM at 4 K of MoH-SAPO-34 with adsorbed  $\text{ND}_3$  [N=3, R=0.28 nm, A=0.03 MHz].

다 더 합리적인 형태라고 표현하였다.<sup>9</sup> MoH-SAPO-34의 경우에도  $(\text{MoO}_2)^+$ 가 보다 더 가능한 형태라고 생각되었다. ESEM 측정의 결과에 의하면 H-SAPO-34의 양이온 자리에는 6원환 창문의 좀 더 후퇴한 Site I과 Site IV(8원환 창문)에 Mo(V) 화학 종이 배위된 것으로 추측된다(Fig. 15).  $\text{C}_2\text{D}_4$ 가 흡착된 결과는 MoH-SAPO-5, 11의 경우와 같이 MoH-SAPO-11의 Mo-D의 거리가 MoH-SAPO-5의 것 보다 더 길며 부피가 큰 비극성의  $\text{C}_2\text{D}_4$ 가 접근할 수 없는 Site II에 Mo(V)가 위치한다고 표현하였다.<sup>9</sup>  $\text{C}_2\text{D}_4$ 가 흡착된 MoH-SAPO-34의 경우에는 Mo-D 거리가 0.46 nm에서 한 분자가 배위되어 있고 6원환 창문의 좀 더 후퇴한 Site I에 위치한다고 생각되었다(Fig. 13).  $\text{C}_2\text{D}_4$ 가 흡착된 PdH-SAPO-34의 경우에도 Pd<sup>+</sup>이 Site I에 위치한다고 보고

하였다. 그리고  $\text{ND}_3$ 를 흡착하였을 경우에는 MoH-SAPO-5, 11에서는 연구된 바가 없으며 MoH-SAPO-34의 경우는 Mo(V)-D의 거리가 0.28 nm에서 한 분자가 배위되어 있고 Site I에 위치한 것으로 조사되었다(Fig. 14).  $\text{ND}_3$ 가 흡착된 PdH-SAPO-34의 Pd<sup>+</sup>는 Site I 또는 IV라고 보고하였다.<sup>15</sup> 그러나 극성흡착제인  $\text{NH}_3$ 에 노출되었을 때 성분의 평행 g 값이 사라지는 것을 보면 8원환 창문 Site IV가 6원환 창문의 큰 동공쪽으로 전진한 Site I으로 이동한 것으로 생각되었다(Table 1).

## 결  론

소성된 H-SAPO-34와  $\text{H}_3\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$  용액의 용액 상태의 반응은 상자성 Mo(V) 화학 종이 생성되었다.

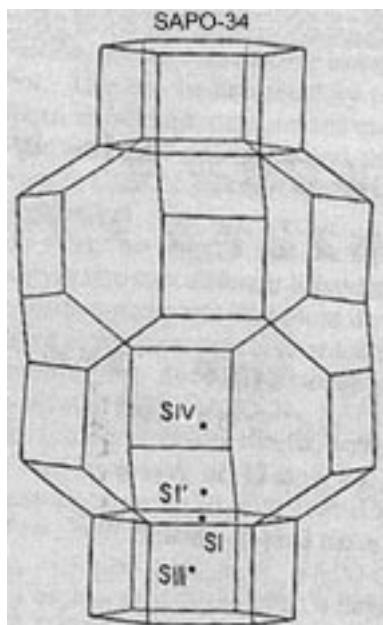


Fig. 15. Schematic representation of the unit cell of chabazite. The roman numerals indicate cation sites (adapted from ref 11).

$\text{MoO}_3$ 와 as-synthesized H-SAPO-34의 고체 상태 반응은 상자성 Mo(V) 화학 종이 생성되지 않는다. 그러나 계속된 탈수를 하게 되면 ESR로 구별할 수 있는 Mo(V) 화학 종이 생성되었다. ESR 및 ESEM 자료들은  $(\text{MoO})^3$ 나  $(\text{MoO}_2)^+$  같은 옥소몰리브덴 화학 종이 있는 것을 보여준다. SAPO-34는 낮은 골격 전하를 갖으므로 쉽게 안정화 되지 않는다.<sup>20</sup> Mo 이온이 이온 교환된 SAPO-5 및 SAPO-11에서 비슷한 결과를 얻었다. 3배위나 4배위 된 화학종이 발견되지 않았다. Dioxomolybdenum 화학 종의 가능성은 이전 논문에 제안한 바 있다.<sup>22,23</sup> dioxomolybdenum의 존재는 Pd(I)에 의해 Mo(V)에서 양이온 자리가 하나 부족한 결과와 일치한다.

### 인용 문헌

1. Wilson, S. T.; Lok, B. M.; Messina, C. A.; Cannon, T. R.; Flanigen, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1146.
2. (a) Lok, B. M.; Messina, C. A.; Patton, R. L.; Gajek, R. T.; Cannan, T. R.; Flanigen, E. M. U. S. Patent 4,440,871, 1984; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6092. (b) Messina, C. A.; Lok, B. M.; Flanigen, E. M. U. S. Patent 4,544,143, 1985. (c) Flanigen, E. M.; Lok, B. M.; Patton, R. L.; Wilson, S. T. *Pure & Appl. Chem.* **1986**, *58*, 1351. (d) Murchison, C. B.; Murdick, D. A. *Hydrocarbon Process* **1981**, *80*, 159. (e) Stobaugh, R. B.; Calarco, V. A.; Morris, R. A.; Stroud, L. W. *Hydrocarbon Process* **1973**, *52*, 99. (f) Saito, M.; Anderson, R. B. *J. Catal.* **1981**, *67*, 296. (g) Spencer, J. T. *Coord. Chem. Rev.* **1983**, *48*, 59.
3. Howe, R. F.; Leith, I. R. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1973**, *69*, 1967.
4. Abdo, S.; Howe, R. F. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 1722.
5. Che, M.; Louis, C.; Tatibouet, J. M. *Polyhedron* **1986**, *5*, 123.
6. Che, M.; Tench, A. J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1974**, *70*, 263.
7. Fricke, R.; Hanke, W.; Ohlmann, G. *J. Catal.* **1983**, *79*, 1.
8. Min-Ming, H.; Johns, J. R.; Howe, R. F. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 1291.
9. Lee, C. W.; Saint-Pierre, T.; Azuma, N.; Kevan, L. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11811.
10. Huang, M.; Yau, J.; Xu, S. Ch. Meng, *Zeolites* **1992**, *12*, 810.
11. Djieugoue, M. A.; Prakash, A. M.; Kevan, L. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4386.
12. Kevan, L. In *Time Domain Electron Spin Resonance*; Kevan, L.; Schwartz, R. N. Eds.; Wiley: New York, 1979, Chap 8.
13. Dikanov, S. A.; Shubin, A. A.; Parmon, V. N. *J. Magn. Reson.* **1981**, *42*, 474.
14. (a) Che, M.; Fournier, M.; Launay, J. P. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 1954. (b) Pope, M. T. In *Mixed Valence Compounds in Chemistry, Physics and Biology*; Brown, D. B., Ed.; Reidel: Amsterdam, 1980.
15. Back, G. H.; Yu, J. S.; Kurshev, V.; Kevan, L. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, *90*, 2283.
16. Che, M.; McAteer, J. C. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1978**, *74*, 2378.
17. Howe, R. F.; Leith, I. R. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1973**, *69*, 1967.
18. Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. In *Inorganic Chemistry*, Fourth Edition, Piro, J., Ed.; 1993; p. 114.
19. 소성된 H-SAPO-5와 ammonium molybdate 용액 사이의 용액 상태의 반응에서 몰리브덴 이온이 이온 교환된 Mo 화학 종의 ESR 특성 peak는  $g_{\perp} = 1.957$ ,  $g_{\parallel} = 1.877$ 을 나타내었다.<sup>9</sup>  $\text{O}_2^-$ 의 특성 Peak는  $g_{\perp} = 2.021$ ,  $g_{\parallel} = 2.009$ ,  $g_{\parallel} = 2.006$ 을 보여 주었다.
20. Zamadics, M.; Kevan, L. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 8989.
21. Lee, C. W.; Chen, X.; Kevan, L. *Catt. Lett.* **1992**, *15*, 75.
22. Harber, J.; Serwicka, E. *Polyhedron* **1986**, *5*, 107.
23. Min-Ming, H.; Howe, R. F. *J. Catal.* **1987**, *108*, 283.