Journal of the Korean Chemical Society
2009, *Vol. 53, No. 3*
Printed in the Republic of Korea

실리카 지지 니켈-구리 합금에서 일산화탄소의 흡착에 관한 IRS 연구

안정수 · 윤구식 · 박상윤* · 박성균†
울산대학교 자연과학대학 화학과
†부산대학교 자연과학대학 물리학과(기초과학지원연구원 부산분소)
(2009. 2. 18 접수)

An IRS Study on the Adsorption of Carbonmonoxide on Silica Supported Ni-Cu Alloys

Jeong-Soo Ahn, Koo-Sik Yoon, Sangyoun Park*, and Sungkyun Park†
Department of Chemistry, University of Ulsan, Korea
†*Department of Physics, Pusan National University(Busan Branch, Korea Basic Science Institute), Korea*
(Received February 18, 2009)

요 약. 실리카지지 니켈($Ni-SiO_2$), 실리카지지 구리($Cu-SiO_2$), 몇가지 조성의 실리카지지 니켈과 구리의 합금($Ni/Cu-SiO_2$)을 실온에서 일산화탄소(CO)의 압력을 넓은 범위에서 변화시키면서(0.2 torr～50 torr) 흡착된 CO의 적외선 스펙트럼을 1500 cm^{-1}～2500 cm^{-1} 범위에서 관찰했고 실온에서 진공탈착시키면서 흡착된 CO의 적외선 스펙트럼을 관찰했다. $Ni-SiO_2$에 CO를 흡착시켰을 때 2059.6 cm^{-1}, ～2036.5 cm^{-1}, ～1868.7 cm^{-1}, ～1697.1 cm^{-1}의 네 흡수띠가 관찰되었고, $Cu-SiO_2$에 일산화탄소를 흡착시켰을 때 ～2115.5 cm^{-1}, ～1743.0 cm^{-1} 두 흡수띠가 관찰되었으며, $Ni/Cu-SiO_2$에서는 ～2123.2 cm^{-1}, 2059.6 cm^{-1}, ～2036.4 cm^{-1}, ～1899.5 cm^{-1}, ～1697.1 cm^{-1}에 다섯 흡수띠가 관찰되었다. $Ni/Cu-SiO_2$, $Cu-SiO_2$, $Ni/Cu-SiO_2$에서 CO를 흡착시켰을 때 관찰된 흡수스펙트럼은 이전의 보고와 근사적으로 일치한다. 1800 cm^{-1} 이하의 흡수띠는 Ni이나 Ni/Cu 합금의 스텝이 있는 결정표면에서 관찰된 바 있는데 $Ni-SiO_2$, $Ni/Cu-SiO_2$를 실온에서 CO를 흡착시켰을 때 나타나는 ～1697.1 cm^{-1} 흡수띠는 Ni이나 Ni/Cu 합금 표면에 서 스텝에 인접한 흡착자리에 흡착한 CO에 기인한 흡수띠로 제시할 수 있다. $Cu-SiO_2$ 시료를 실온에서 CO를 흡착시켰을 때 Cu 결정표면에서 2000 cm^{-1} 이하의 흡수띠가 관찰되는 경우는 드문데 1743.0 cm^{-1} 흡수띠는 Cu 표면의 스텝에 인접한 흡착자리에 흡착한 CO에 기인한 흡수띠로 제시할 수 있다. $Ni/Cu-SiO_2$에서 Cu의 함량이 몰분율 0.5까지 변함에따라 같은 CO 압력 또는 같은 진공탈착시간에서 흡수띠의 위치가 21 cm^{-1} 이하로 다른 ⅠB 금속을 첨가했을 때보다 작게 변하는데 Cu d 전자의 리간드 효과가 작은 현상에 기인한 것으로 볼 수 있다.

주제어: CO 흡착, Ni/Cu 합금, 실리카지지 Ni/Cu 합금, 실리카지지 Ni/Cu 합금에서의 CO 흡착

ABSTRACT. We have investigated the infrared spectra for CO adsorbed on silica supported nickel($Ni-SiO_2$), silica supported copper($Cu-SiO_2$), silica supported nickel-copper alloys($Ni/Cu-SiO_2$) of several compositions with varying CO pressures(0.2 torr～50 torr) at room temperature and on pumping to vacumn at room temperature within the frequency range of 1500 cm^{-1} ～2500 cm^{-1}. Four bands(2059.6 cm^{-1}, ～2036.5 cm^{-1}, ～1868.7 cm^{-1}, ～1697.1 cm^{-1}) were observed for $Ni-SiO_2$, two bands(～2115.5 cm^{-1}, ～1743.0 cm^{-1}) were observed for $Cu-SiO_2$ and five bands(～2123.2 cm^{-1}, 2059.6 cm^{-1},～2036.4 cm^{-1}, ～1899.5 cm^{-1}, ～1697.1 cm^{-1}) were observed for $Ni/Cu-SiO_2$. These absorption bands correspond with those of the previous reports approximately. The bands below 1800 cm^{-1} were only observed with Ni metal or Ni/Cu alloy crystal plane containing step at room temperature and the ～1697.1 cm^{-1} bands observed with $Ni-SiO_2$ and $Ni/Cu-SiO_2$ may

be ascribed to CO molecule adsorbed on the adsorption sites near step. The bands below 2000 cm^{-1} were rarely observed with Cu metal crystal plane at room temperature and the 1743.0 cm^{-1} bands may be ascribed to CO molecule adsorbed on the adsorption sites near step. The band shifts of adsorbed CO with varing Cu contents from 0 to 0.5 mole fraction at the same CO pressure or at the same pumping time to vacumn were below 21 cm^{-1}. and comparatively small than those with other Ⅰ B metal addition. It may means ligand effect of Cu d electron is small.

Keywords: CO adsorption, Ni/Cu alloy, Silica supported Ni/Cu alloy, CO adsorption on silica supported Ni/Cu alloy

서 론

구리(Cu)나 은(Ag) 같은 IB 금속이 전이금속(Ni, Pt, Os, Ru)에 첨가된 촉매는 탄화수소의 수소첨가분해반응이나 크래킹반응은 크게 증가시키나 수소화반응에는 큰 영향이 없다고 알려져 있으나[1] 이러한 촉매의 선택성을 이해하기위해 규명되어야 할 문제가 많다. 니켈(Ni)은 수소화나 Fisher-Tropsch 탄화수소 합성에서 촉매로 널리 사용된다고 알려진 금속이다. 구리(Cu)는 산화-환원제로 사용되고 촉매로는 거의 사용되지 않으나 VIII족 전이금속 촉매와 더블어 사용되어 촉매의 선택성과 효능을 조절하는 물질로의 사용이 관심을 끌고 있다. Ponec 등[2]은 Ni-Cu 필름에서 Ni에 Cu의 첨가는 활성자리 당 변환속도를 낮추어 주고 C_2와 C_3 탄화수소의 비율을 증가시켜 준다고 보고한 바 있다.

Eischens 등[3]은 실리카(SiO_2) 지지 Ni에서 CO를 흡착시켰을 때 2073 cm^{-1}, 1924 cm^{-1}, 1870 cm^{-1}의 세 적외선 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 이러한 설명이 받아들여져 왔다. 최근에 Ni 결정과 CO 반응에 관한 자료의 축적, SP(surface potential), EELS(electron energy loss spectroscopy), FTIRAS (Fourier transform infrared reflection absorption spectroscopy), PhD(photoelectron diffraction), LEED (low energy electron diffraction)등의 방법과, DFT (density functional theory) 등의 이론의 발달로 덮임율에 따라 흡착자리의 에너지나 표면의 지리적인 형태가 변화기도하고 선형결합이나 다리결합뿐아니라 삼중구멍자리나 사중구멍자리에서의 결합도 일어난다는 연구결과[4,5]가 보고된 바 있다.

Smith 등[6]은 SiO_2 지지 Cu에 CO를 반응시켰을 때 -70 °C에서 2070 cm^{-1}, 2100 cm^{-1}, 2120 cm^{-1}의 세 흡수띠를 관찰하고 40 °C 이상에서 2120 cm^{-1} 흡수띠를 관찰한 바 있다. Cu 결정과 CO의 반응은 결합에너지가 작아 실온에서는 관찰이 어려우나 150 K 이하에서는 선형결합이 100 K이하에서는 다리결합이 형성됨을 관찰한 바 있다.[7,8]

Ni과 Cu 합금에서 CO 흡착에 대한 연구나 지지체에 지지된 Ni/Cu 합금에 대한 연구는 상대적으로 적다.[9,10,11] Sachtler[9] 등은 Ni-Cu 필름에서 합금의 대부분 조성에서 일함수가 일정한 값을 가지며 XRD 결과는 두상으로 존재함을 보이고 구리가 많은 조성의 상이 그렇지 않은 상을 둘러싸는 형태로 존재한다고 주장하였고 Soma-Noto[10] 등은 SiO_2 지지 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.

SiO_2 지지 Ni/Cu 합금에서 CO의 흡착에 관한 연구[11,12,13]는 드물고 필름이나 단결정을 사용하는 경우보다 흡착현상에 미치는 변화 요인이 많아 현상을 규명하는데 효과적이지 않으나 단결정표면에서의 흡착과는 많은 차이점이 예상되고 실제 이용을 위해서는 반드시 검토를 요하는 과정이라 볼 수 있다. 본 연구에서는 Ni-SiO_2, Cu-SiO_2, Ni/Cu(합금)-SiO_2에서 CO의 압력과 합금의 조성을 변화시키고 적외선 흡수띠를 관찰하여 Ni/Cu(합금)-SiO_2에서 CO와 Ni/Cu(합금) 간

의 상호작용을 이해하려 시도하였다.

실험 방법

본 실험에 사용한 장치 및 가스셀은 Lee 등[14]의 논문에서와 같고 실험 전에 장치를 구우면서 진공으로 하여 실험장치내의 압력이 10^{-5}torr 이하가 되도록 했다.

Ni-SiO_2, Cu-SiO_2, Ni/Cu(합금)-SiO_2 시료를 만들기 위해 적당량의 $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ (Aldrich Chem. Co.)와 적당량의 $Cu(CH_3COO)_2{\cdot}H_2O$ (Hayashi Pure Chem.)을 물에 녹이고 이것과 실리카(Cab-O-Sil, M5. 200 m^2/g)와 혼합한 후 물을 가하여 슬러리 상으로 만든 후 회전감압건조기로 건조시켰다. 건조된 것을 수정막자 사발에 넣고 곱게 갈아준 후 30 mg을 취하여 압력 0.3 Ton/cm^2에서 압축하여 직경 2cm의 시료 디스크를 만든 후, 수소 기류하에서(10cc/min) 온도를 400 °C까지 올리는데 2시간, 400 °C에서 3시간 동안 가열하여 환원시켰다. 수소기류에서 충분히 식힌 후(약 1시간) 이 시료 디스크를 재환원 시키기 위하여 흡착실험을 위한 셀에 디스크를 넣고 10^{-5} torr이하에서 1시간동안 진공으로 하고, 325 °C와 H_2 압력 250 torr에서 50분유지 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 H_2(프렉스에어코리아 Co.)의 순도는 99.999%였고, CO(울산종합가스 Co.)의 순도는 98.88%(포화탄화수소 1.10 %) 이었으며 더 이상 처리하지 않고 그대로 사용하였다. 사용한 기기는 Satellite 5000 FTIR Spectrometer(Thermo Mattson Co.), XRD(RAD-3C, Rigaku Co.), XPS(Escalab 250 XPS Spectronics, VG Scientifics Co.), SEM(JSM-820, Jeol Co.)이었다.

결과 및 고찰

Fig. 2는 SiO_2를 실온에서 CO의 압력을 변화(0.2～50.0 torr)시키면서 흡착시켰을 때의 적외선 스펙트럼이고 *Fig*. 3와 *Fig*. 4는 Cu-SiO_2를 실온에서 CO의 압력을 변화(0.2～50.0 torr)시키면서 흡착시켰을 때의 적외선 스펙트럼과 진공탈착 시켰을 때(10^{-5} torr이하)의 적외선 스펙트럼이다. *Fig*. 5와 *Fig*. 6은 Ni-SiO_2를 실온에서 CO의 압력을 변화시키면서(0.2～50.0 torr) 흡착시켰을 때의 적외선 스펙트럼과 진공탈착 시켰을 때(10^{-5} torr)의 적외선 스펙트럼이며 *Fig*. 7～*Fig*. 14는 Ni/Cu-SiO_2를 실온에서 조성비를 달리하고(각각 Ni/Cu

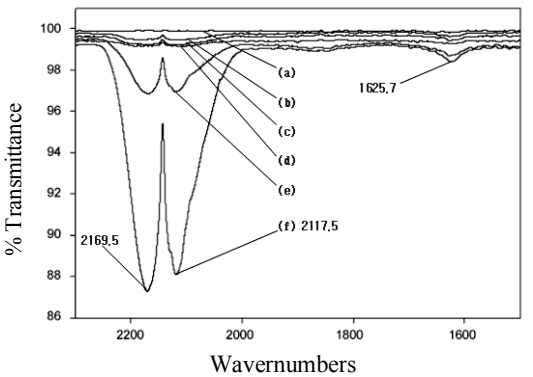


Fig. 2. IR spectra of adsorbed CO on SiO_2 sample as varying CO pressure at 25 °C. (a) 0.0 torr, (b) 0.2 torr, (c) 0.5 torr, (d) 1.0 torr, (e) 10.0 torr, (f) 50.0 torr.

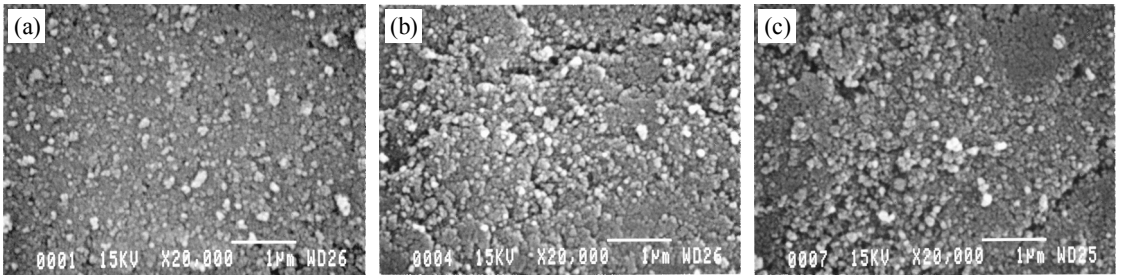


Fig. 1. Sem photographs of the samples; (a) 4% Cu-SiO_2, (b) 4% Ni-SiO_2, (c) 4% Ni/Cu(5/5)-SiO_2

몰비 9/1, 7/3, 5/5, 1/9) CO의 압력을 변화시켜(0.2～50.0 torr) 흡착시켰을 때의 적외선 스펙트럼과 진공탈착 시켰을 때(10^{-5} torr 이하)의 적외선 스펙트럼이다.

Fig. 2는 SiO_2에서 실온에서 CO의 압력을 0.2 torr에서 50 torr까지 증가시켰을 때의 적외선 스펙트럼이다. CO의 압력이 10 torr 이상일 때 2169.5 cm^{-1}, 2117.5 cm^{-1} 흡수띠가 현저해지는데(Q 가지 2143 cm^{-1}) 기체 상태의 CO로 인한 것이다.[15] 1625.7 cm^{-1}에도 흡수띠가 관찰되는데 SiO_2의 격자 배진동으로 인한 흡수띠[16]로 추정한 바 있으나 물의 굽힘 진동수(1595 cm^{-1})[17]와 유사하고 CO의 압력에따라 흡수띠 세기가 가역적으로 증가 또는 감소하는 등의 현상을 고려하면 이 흡수띠가 SiO_2에서 CO의 농도와 관련있어 보이므로 규명을 위해 조금 더 검토가 필요해 보인다.

Fig. 3은 4% Cu-SiO_2 에서 CO의 압력이 0.2 torr에서 50 torr까지 증가시켰을 때의 스펙트럼으로 압력이 증가함에 따라 기체 상태 CO로 인한 흡수띠(2169.5 cm^{-1}, 2117.5 cm^{-1})외에 ～2115.5 cm^{-1} 흡수띠가 2109.7 cm^{-1}에서 2115.5 cm^{-1}로 이동했다. 1743.0 cm^{-1}에 약한 흡수띠가 관찰되는데 Cu의 높은 지수 표면에서 스텝의 영향을 받는 다중구멍자리에 결합된 CO에 기인하는 흡수띠로 판단된다.[18,19] 대부분의 문헌에서 실온에서 Cu의 표면에 대한 CO의 흡착스펙트럼은 관찰된 바 없는데 본 실험에서는 CO의 압력이 높고 SiO_2에 지지된 Cu 알맹이가 0.1 μm 이하로 작아 Cu의 표면

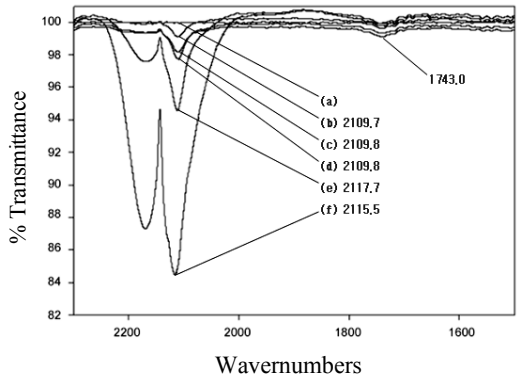


Fig. 3. IR spectra of adsorbed CO on 4% Cu-SiO_2 sample as varying CO pressure at 25 °C. (a) 0.0 torr, (b) 0.2 torr, (c) 0.5 torr, (d) 1.0 torr, (e) 10.0 torr, (f) 50.0 torr.

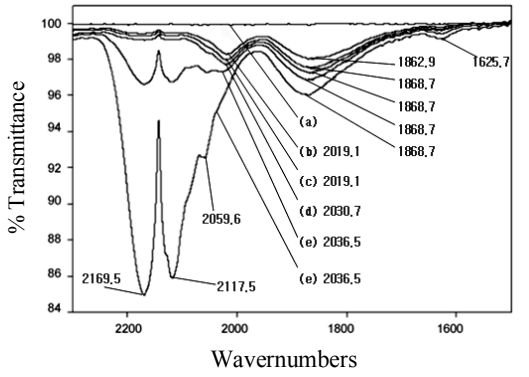


Fig. 5. IR spectra of adsorbed CO on 4% Ni-SiO_2 sample as varying CO pressure at 25 °C. (a) 0.0 torr, (b) 0.2 torr, (c) 0.5 torr, (d) 1.0 torr, (e) 10.0 torr, (f) 50.0 torr.

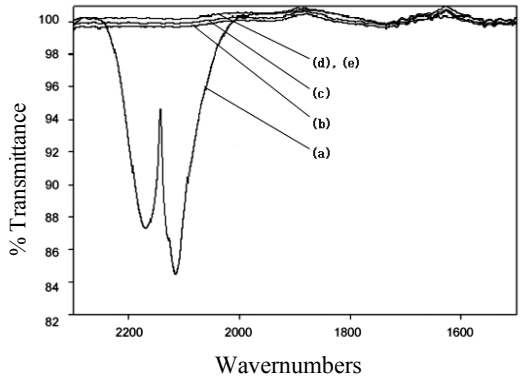


Fig. 4. IR spectra of 4% Cu-SiO_2 sample after pumping at 25 °C. (a) 50.0 torr(0 min), (b) 10 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 12 hrs.

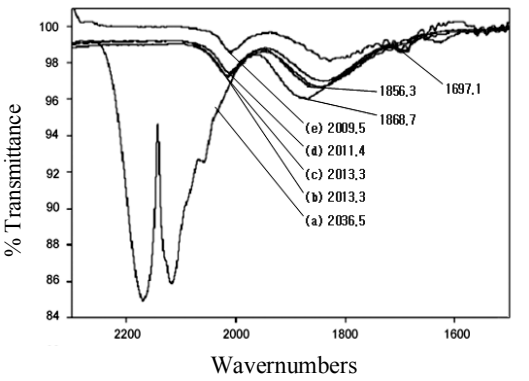


Fig. 6. IR spectra of 4% Ni-SiO_2 sample after pumping at 25 °C. (a) 50.0 torr(0 min), (b) 10 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 12 hrs.

적이 넓으며 많은 높은 지수 표면과 스텝의 형성이 가능하여 CO 흡착에너지가 큰 흡착자리가 생성되어 흡수띠의 관찰이 가능했던 것으로 판단된다.

Fig. 4는 상기 시료를 진공탈착시켰을 때의 스펙트럼으로 10 분 이상 진공탈착 시켰을 때 흡수띠가 거의 사라진다. 이러한 흡수띠가 쉽게 탈착되는 현상은 SiO_2 지지 Cu에서 CO를 흡착시키고 탈착시켰을 때의 Somo-Noto 등[10]의 관찰결과와 일치하고 Cu에서 CO의 흡착열이 55 kJ/mole[20] 이하로 비교적 작은 성질과 관련지워 설명할 수 있다.

Fig. 5는 4% Ni-SiO_2 에서 CO의 압력이 0.2 torr에서 50 torr까지 증가시켰을 때의 스펙트럼으로 기체 상태 CO로 인한 흡수띠 외에, 2059.6 cm^{-1}, ~2036.5 cm^{-1}, ~1868.7 cm^{-1}, ~1625.7 cm^{-1} 의 네 흡수띠가 관찰되었다. CO 압력이 증가함에 따라 ~2036.5cm^{-1} 흡수띠는 2019.1 cm^{-1}에서 2036.5 cm^{-1}로 이동하였으며 ~1868.7 cm^{-1} 흡수띠는 1862.9 cm^{-1}에서 1868.7 cm^{-1}로 이동하였다. 2059.6 cm^{-1} 흡수띠는 기체상태 $Ni(CO)_4$의 흡수띠 위치[21]와 유사하고 상온에서 SiO_2에 흡착된 $Ni(CO)_4$에서 얻어진 HREELS 흡수띠 2065 cm^{-1}와도 흡수띠 위치가 유사하며[22] 실온에서 진공탈착시 쉽게 없어졌다. 따라서 2059.6 cm^{-1} 흡수띠는 SiO_2에 물리흡착된 $Ni(CO)_4$[23]에 기인한 흡수띠로 볼 수 있다. 1625.7 cm^{-1}에도 흡수띠가 관찰되었는데 이미 언급한 바 있다. *Fig*. 6은 상기시료를 진공탈착시킨 스펙트럼이다. 흡착실험에서 나타나지 않았던 ~1697.1 cm^{-1} 흡수띠가 현저해 진다. 이 현상을 Ni(111) 평면의 스텝인 [5(111)X(110)]에서 Erley 등[24]이 관찰했던 1520 cm^{-1} 흡수띠에 대한 설명과 같은 관점에서 보면, Ni의 높은 지수평면에서의 스텝에 인접한 3개 이상 Ni 원자로 이루어진 다중구멍자리에 결합된 CO에 의한 것[11]으로 판단된다. 진공탈착시켰을 때 ~2036.5 cm^{-1} 흡수띠의 파수가 2036.5 cm^{-1}에서 2009.5 cm^{-1}로 이동하는 것을 관찰할 수 있었으며, 12시간을 진공탈착 시켜도 흡수띠의 세기가 거의 유지되었다. 이러한 현상은 실리카 지지 니켈에서 CO의 흡착열이 105~126 kJ/mole로 비교적 큰 성질[25]과 부합된다.

Fig. 7, *Fig*. 9, *Fig*. 11, *Fig*. 13은 4% Ni/Cu(몰비 각각 9/1, 7/3, 5/5, 1/9)-SiO_2을 실온에서 CO의 압력을 0.2 torr에서 50 torr까지 증가시켜 가면서 흡착시켰을 때의 스펙트럼이다. 기체 상태 CO로 인한 흡수띠 외에 ~2123.2 cm^{-1}, 2059.6 cm^{-1}, ~2036.4 cm^{-1}, ~1899.5 cm^{-1} 네 흡수띠가 관찰되었다. Ni/Cu (몰비 5/5)-SiO_2에서 Cu 원자에 선형 결합된 CO에 의한 흡수띠로 판단되는 ~2123.2 cm^{-1} 흡수띠가 CO의 압력이 증가함에 따라 2117.5 cm^{-1}에서 2119.4 cm^{-1} 로 이동하였다. ~2036.4 cm^{-1} 흡수띠는 CO의 압력이 증가함에 따라 2009.5 cm^{-1}에서 2015.3 cm^{-1}로 이동하였으며, ~1889.5 cm^{-1} 흡수띠는 CO의 압력이 증가함에 따라 1878.3 cm^{-1}에서 1889.3 cm^{-1}로 이동하였는데 Eischens[1]의 제안을 적용하면

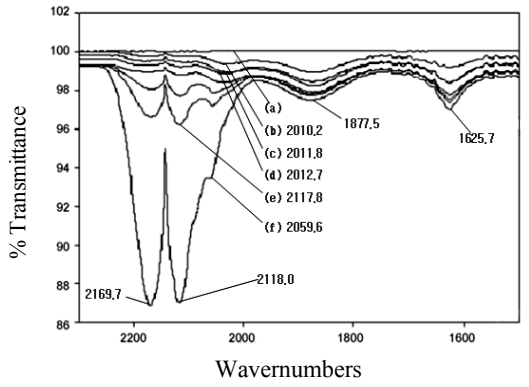


Fig. 7. IR spectra of adsorbed CO on 4% Ni/Cu (mole ratio 9/1)-SiO_2 sample as varying CO pressure at 25 ^oC. (a) 0.0 torr, (b) 0.2 torr, (c) 0.5 torr, (d) 1.0 torr, (e) 10.0 torr, (f) 50.0 torr.

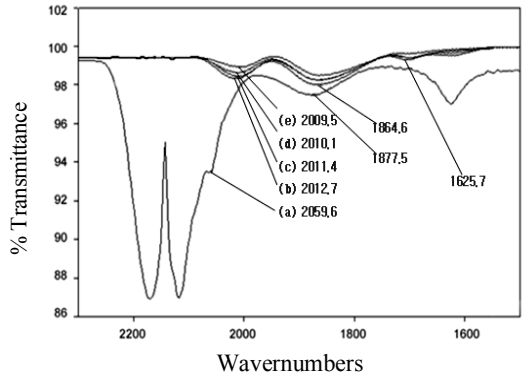


Fig. 8. IR spectra of 4% Ni/Cu(9/1)-SiO_2 sample after pumping at 25 ^oC. (a) 50.0 torr(0 min), (b) 10 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 12 hrs.

두 흡수띠는 각각 Ni 원자에 선형 및 다리 결합한 CO에 의한 것으로 판단된다. 이미 언급한 바와 같이 2059.6 cm^{-1} 흡수띠는 시료 표면에 물리흡착한 $Ni(CO)_4$에 의한 흡수띠로 판단된다.

Fig. 8, *Fig*. 10, *Fig*. 12, *Fig*. 14는 4% Ni/Cu(몰비 각각 9/1, 7/3, 5/5, 1/9)-SiO_2에서 CO의 압력을 0.2 torr에서 50 torr까지 증가시켜 흡착시킨 후 진공탈착시켰을 때의 스펙트럼이다. 4% Ni/Cu(몰비 5/5)-SiO_2에서 Ni 원자 에 선형결합한 CO에 의한 것으로 판단되는 ~2036.4 cm^{-1} 흡수띠가 2015.3 cm^{-1}에서 2003.7 cm^{-1}으로 Ni 원자에 다리결합한 CO에 의한 것으로 판단되는 ~1899.5 cm^{-1} 흡수띠가 1889.3 cm^{-1}에서 1877.3 cm^{-1}로 이동하였다. ~1689.3 cm^{-1}에 새로이 흡수띠가 관찰되는데 Ni-SiO_2에서 CO 탈착의 경우에 이미 언급한 바와 같이 Ni/Cu 높은 지수평면에서 스텝에 인접한 3 개 이상 Ni 원자로 이루어진 다중구멍자리에 결합된 CO에 의한 것으로 판단된다. ~1689.3 cm^{-1} 흡수띠는 탈착시에만 분명히 드러나는데 흡착시 1800~2000 cm^{-1} 흡수띠의 선모양이 넓고(약 FWHM 150 cm^{-1}) 세기가 커서 묻혀 드러나지 않았던 것으로 보인다.

Fig. 1은 각각 4% Ni-SiO_2, 4% Cu-SiO_2, 4% Ni/Cu (몰비 5/5)-SiO_2 의 SEM 사진이다. 시료에따라 입자의 크기가 조금 다르나 모두 0.1 μm 이하로 시료에서 금속이나 합금이 고르게 분산되어 있음을 보이고 있다. 한편 시료를 XRD 측정한 경우

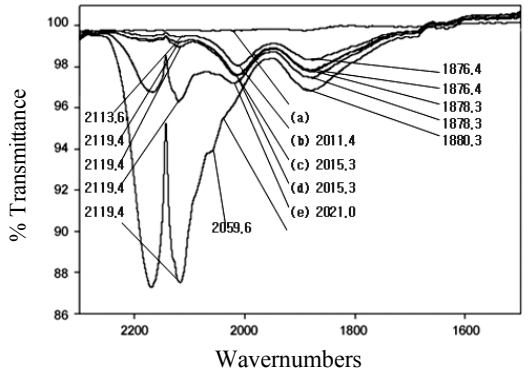


Fig. 9. IR spectra of adsorbed CO on 4% Ni/Cu(mole ratio 7/3)-SiO_2 sample as varying CO pressure at 25 °C. (a) 0.0 torr, (b) 0.2 torr, (c) 0.5 torr, (d) 1.0 torr, (e) 10.0 torr, (f) 50.0 torr.

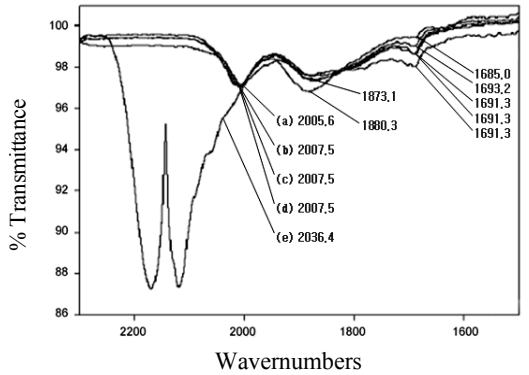


Fig. 10. IR spectra of 4% Ni/Cu(7/3)-SiO_2 sample after pumping at 25 °C. (a) 50.0 torr(0 min), (b) 10 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 12 hrs.

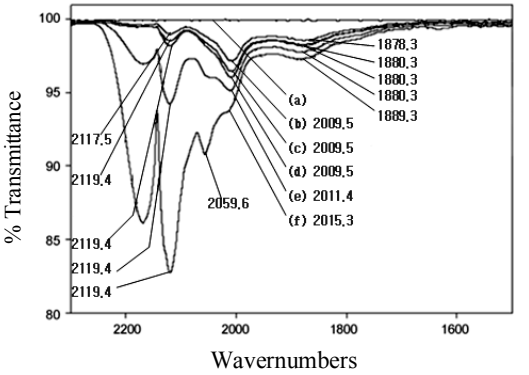


Fig. 11. IR spectra of adsorbed CO on 4% Ni/Cu(5/5)-SiO_2 sample as varying CO pressure at 25 °C. (a) 0.0 torr, (b) 0.2 torr, (c) 0.5 torr, (d) 1.0 torr, (e) 10.0 torr, (f) 50.0 torr.

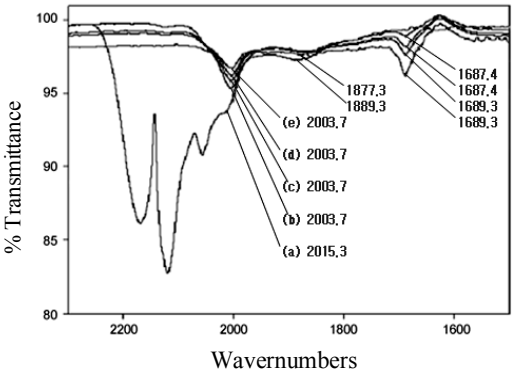


Fig. 12. IR spectra of 4% Ni/Cu(5/5)-SiO_2 sample after pumping at 25 °C. (a) 50.0 torr(0 min), (b) 10 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 12 hrs.

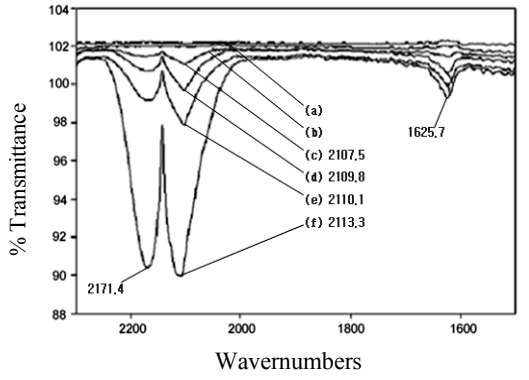


Fig. 13. IR spectra of adsorbed CO on 4% Ni/Cu (mole ratio 1/9)-SiO_2 sample as varying CO pressure at 25 °C. (a) 0.0 torr, (b) 0.2 torr, (c) 0.5 torr, (d) 1.0 torr, (e) 10.0 torr, (f) 50.0 torr.

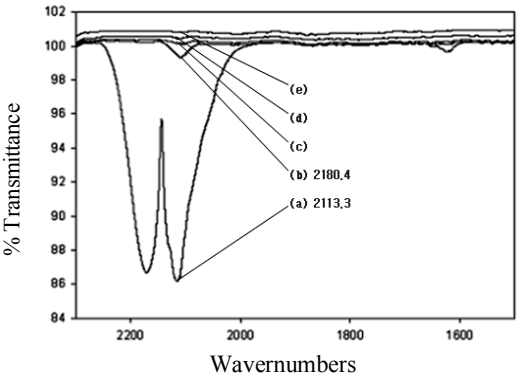


Fig. 14. IR spectra of 4% Ni/Cu(1/9)-SiO_2 sample after pumping at 25 °C. (a) 50.0 torr(0 min), (b) 10 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 12 hrs.

에도 금속의 함량이 4%로 낮아서 회절상의 세기가 낮아 해석의 어려움이 있었으나 특성 피크의 FWHM으로부터 알맹이의 크기를 대략 추정하면 SiO_2에 지지된 금속 또는 합금 알맹이의 크기는 0.1 μm 이하임을 알 수 있었다. Ni 단결정 표면에 CO가 흡착되었을 때 특성 피크의 적외선스펙트럼의 경우 FWHM가 흔히 20 cm^{-1} 이하로 관찰되나[26] ~2036.5 cm^{-1}와 ~1899.5 cm^{-1} 두 흡수띠의 FWHM이 80 cm^{-1} 보다 크다. 따라서 본실험에서 FWHM이 80 cm^{-1} 보다 큰 결과가 얻어진 것은 시료에 SiO_2에 지지된 금속 또는 합금의 표면이 다양한 표면으로 구성되어 있다는 증거로 판단된다.

Table 1은 4% Ni/Cu)-SiO_2 시료에 대한 XPS를 이용한 금속 함량 측정 결과이다. 표면과 bulk가 거의 같은 조성을 보였다. 여러 문헌에서 Ni/Cu 합금표면은 대부분의 조성에서 2 상으로 존재하고 Cu가 많이 존재한다고 알려져 있다.[27] XPS 측정결과가 표면에서 여러층의 평균 농도를 나타내어 표면의 조성이 bulk의 조성과 유사한 결과를 나타냈던 것으로 판단되나 시료를 만들 때 금속염을 침전시키는 방법을 이용하는 경우 침전조건에 의존할 가능성은 있다.

Table 2는 4% Ni/Cu-SiO_2 시료에서 다리결합한 CO에 의한 흡수띠(~1899.5 cm^{-1})의 피크에서 흡광도의 비를 나타낸 것이다. Somo-Noto 등[10]이 관측하고 주장한 바와 같이 Cu의 함량이 커질수록 다리 결합한 흡수띠의 흡광도의 비가 낮아지는 결과를 보였다. 따라서 Cu 농도가 증가하면 다리결합의 분율이 줄어듬을 알 수 있고 이것은 표면의 지리적인 효과(Cu 농도가 증가하면 Ni 원자 주변에 Cu 원자가 존재할 확률이 커짐)가 큰 요인이라는 것을 보여주는 증거로 판단된다.

4% Ni/Cu(몰비 5/5)-SiO_2Ni/Cu-SiO_2 시료에서 CO의 흡착(1.0 torr) 및 진공탈착(10 분) 시켰을 때 흡수띠의 피크의 위치를 정리하면 각각 *Table* 3과 *Table* 4와 같다. *Table* 3에서 2100 cm^{-1} 이상

Table 1. Metal concentrations of supported Cu/Ni alloy particles in 4% Ni/Cu-SiO_2 samples by XPS measurement

mole ratio(Cu/Ni) of bulk	9/1	7/3	5/5	3/7	1/9
mole percent(Cu) of surface	77.7	65.7	56.0	45.8	13.2

Table 2. The ratios of optical densities of absorption bands observed from 1800 to 2000cm^{-1} to those from 2000 cm^{-1} to 2100cm^{-1} after 10 minute pumping to vacumn in 4% Ni/Cu-SiO_2 samples

sample	Ni-SiO_2	Cu/Ni(1/9)-SiO_2	Cu/Ni(3/7)-SiO_2	Cu/Ni(5/5)-SiO_2
ratio of optical density	1.30	1.29	1.07	0.53

Table 3. Band frequencies of CO adsorbed on 4% Ni/Cu-SiO_2 samples at 1.0 torr of CO pressure

sample \ Band frequency	above 2100 cm^{-1}	from 2000 to 2100cm^{-1}	from 1800 to 2000cm^{-1}
Ni-SiO_2	-	2019.1	1866.7
Ni/Cui(9/1)-SiO_2	-	2011.8	1871.4
Ni/Cui(7/3)-SiO_2	2119.4	2015.3	1878.3
Ni/Cu(5/5)-SiO_2	2119.4	2009.5	1880.3
Ni/Cu(1/9)-SiO_2	2109.8	-	-
Cu/SiO_2	2109.8	-	-

Table 4. Band frequencies of CO adsorbed on 4% Ni/Cu-SiO_2 samples after 10 minute pumping to vacumn

sample \ Band frequency	from 2000 to 2100cm^{-1}	from 1800 to 2000cm^{-1}	below 1800cm^{-1}
Ni-SiO_2	2013.3	1856.3	1697.1
Ni/Cu(9/1)-SiO_2	2012.7	1864.6	1697.0
Ni/Cu(7/3)-SiO_2	2007.5	1873.1	1691.3
Ni/Cu(5/5)-SiO_2	2003.7	1877.3	1689.3
Ni/Cu(1/9)-SiO_2	-	-	-
Cu-SiO_2	-	-	-

흡수띠, 2000～2100 cm^{-1} 흡수띠는 Cu의 함량이 몰분율 0.5로 증가함에따라 약 10 cm^{-1}와 정도 감소하나 1800～2000 cm^{-1} 흡수띠는 21 cm^{-1} 정도 증가했다. 2100 cm^{-1} 이상 흡수띠, 2000～2100 cm^{-1} 흡수띠가 Cu의 함량이 증가함에따라 약 10 cm^{-1} 정도 감소하는 결과는 Dalmon 등[11]의 연구결과와 같은 경향을 보였다.

Table 4에서 진공탈착시 Cu 원자에 결합된 CO에 의한 흡수띠는 나타나지 않았는데 Cu-CO 간 결합의 세기가 작아 쉽게 탈착되어 이러한 결과를 보인 것으로 생각되고 Somo-Noto 등[10]의 결과와 일치함을 이미 언급한 바 있다. 4% Ni/Cu(몰비 5/5)-SiO_2에서 2000～2100 cm^{-1} 흡수띠의 파수는 Cu의 함량이 몰분율 0.5로 증가함에 따라 2013.3 cm^{-1}에서 2003.7 cm^{-1}로 9.6 cm^{-1} 감소하고 1800～2000 cm^{-1} 흡수띠 1856.3 cm^{-1}는 1877.3 cm^{-1}로 21.0 cm^{-1} 증가했으며 1800 cm^{-1} 이하 흡수띠 1697.1 cm^{-1}는 1689.3 cm^{-1} 으로 9.8 cm^{-1} 감소한 결과를 보였다. 1800～2000 cm^{-1} 흡수띠는 예상과는 달리 오히려 21 cm^{-1} 증가했다. 1800～2000 cm^{-1} 흡수띠의 FWHM이 100 cm^{-1} 이상으로 대단히 넓으며 흡수띠의 세기가 낮고 평평하여 흡수띠 피크의 위치가 명확히 드러나지 않아 1800～2000 cm^{-1} 범위의 흡수띠에서는 흡수띠 위치이동의 경향이 명확하다고 말하기는 어렵다. 2000～2100 cm^{-1} 흡수띠와 2100～2200 cm^{-1} 흡수띠가 Cu 함량이 몰분율 0.5까지 변함에따라 흡수띠의 위치가 10 cm^{-1} 정도로 비교적 작게 변하는 결과는 Hüfner 등[28]에 의한 Ni-Cu 합금에서 Ni의 d 전자가 Cu의 영향을 거의 받지 않는 다는 주장을 뒷받침 한다. 1800～2000 cm^{-1} 흡수띠의 경우 Cu 함량이 몰분율 0.5까지 변함에따라 21 cm^{-1} 정도 증가한 이유가 시료에서 금속 또는 합금의 표면이 다양한 평면으로 이루어진 진 것을 고려하면 단순한 판단이 어려우나 이 흡수띠가 Ni 원자와 다리결합 또는 삼중구멍 결합에 비롯된 것으로 보면 결합에 참여한 Ni 원자 주위에 Cu 원자가 올 확률이 단일결합의 경우와 같으나 Cu의 d 전자가 결합에 영향을 미칠 확률이 조금 작을 것이 예상되고 스텝에 영향을 받을 수 있는 흡착자리가 많아 이러한 자리에서의 원자간 거리나 결합각 등 변화가 흡수띠에 영향을 미칠 가능성이 큰 때문으로 추정된다.

상기에 언급한 Cu-SiO_2, Ni-SiO_2, Ni/Cu-SiO_2 시료에서 CO 흡착시 관찰된 흡수띠의 위치는 이전의 보고된 결과와 대체로 일치한다(각각 Eischens 등,[3] Smith 등,[6] Soma-Noto[10] 등).

본 연구에서 CO의 압력을 변화시켰을 때(0.2～50.0 torr) CO의 압력의 증가함에따라 세 흡수띠(～2123.4 cm^{-1}, ～2036.5 cm^{-1}, ～1899.5 cm^{-1})의

파수와 흡수세기가 증가하고 진공탈착시 다시 감소하는 현상이 관찰되었다. 일반으로 흡착시 CO 압력이 증가하면 흡수띠 모두가 얼마간 단파장 쪽으로 이동하고 진공탈착시 이와 반대로 장파장 쪽으로 이동하는 현상이 관찰된다. 이러한 현상에 대하여 현재 화학적 이동, 이중극자 어울림, 궤도함수를 차지한 전자간 반발 등으로 설명하고 있다. Blyholder[29]는 CO의 압력이 커져 덮임율이 증가하면 금속으로부터 제공받을 전자에 대하여 많은 흡착된 CO 분자가 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). Hollins[30]에 의하면 금속표면에서 흡착질의 농도가 커지면 이중극자 어울림 현상이 두드러져 흡수띠가 단파장으로 이동하고 흡광계수가 작아지고 인접띠 간 흡광세기 이동이 일어날 수 있음을 설명하고 있다(이중극자 어울림). 한편 Bradshaw 등[31]에 의하면 덮임율이 커져 흡착질이 인접하게되면 궤도함수를 점유한 전자가 반발해 척력이 발생하여 흡착질 분자의 진동수가 변하고 흡광계수의 변화를 가져올 수 있다고 설명한 바 있다(궤도함수를 차지한 전자간 반발).

Ni-Cu 막의 표면은 넓은 조성(몰분율 0.2-0.8)에서 이온화 퍼텐셜이 일정하고 Cu가 많이 존재함이 보고된 바 있다.[32,33] 한편 CO와 접촉시켰을 때는 CO를 매개로한 원자의 이동이 일어나 표면의 조성은 bulk와 거의 같음을 지적한 바도 있다.[27] 본 실험에서 시료는 SiO_2에 지지된 금속 또는 합금의 작은 알맹이(0.1 μm 이하)로 구성되어 있고 흡착시 CO의 압력범위(0~50 torr)가 크며 관찰된 스펙트럼이 조성에따라 다르고 흡수띠의 이동이 일정한 경향을 보이므로 표면의 조성은 bulk와 거의 같다는 추정이 가능해 보인다.

1800 cm^{-1} 이하의 흡수띠는 스텝이 없는 Ni 결정표면에서 관찰된 일이 없다. 스텝에서 돌출된 부분이 +하전 후미진 부분이 - 하전을 띤 전기쌍극자모멘트가 발생하고 이로 인해 스텝에 인접한 테라스 자리에 흡착한 분자는 보다 많은 전자를 공급받을 수 있음이 보고된 바 있다.[34] 스텝에 인접한 자리의 금속이 보다 많은 전자를 공급받으면 금속(M) 원자와 CO간 결합에서 M-C간 결합이 강해지고 C-O결합의 2π 반결합 궤도함수에 제공되는 전자가 상대적으로 많아짐으로 C-O결합이 약해지고 진동수가 감소한다고 설명한 바 있다.[24]

SiO_2에 지지된 합금의 경우에 CO 흡착에 관한 연구는 드물어 Ni와 Cu의 결정 평면에서의 CO 흡착현상에 대한 연구 결과와 관련지워 보는 것이 적절한 방법으로 판단된다. SiO_2에 지지된 금속 또는 합금 알맹이에서 에너지 측면과 Wuff 정리[35]를 고려하면 결정형태에 따라 조금 차이가 있겠지만 표면은 주로 (100)평면이나 (111)평면 등의 낮은 지수의 평면과 많은 스텝으로 구성되어 있을 것으로 추정된다. 지지된 금속 또는 합금 알맹이에서 스텝에 위치한 금속 원자수의 금속 또는 합금 알맹이 전 표면에 위치한 원자수 대한 분율은 알맹이의 형태와 크기에 따라 다르겠지만 적어도 2a/r보다 클 것으로 추정할 수 있다(r; 알맹이 반지름, a; 표면에서 원자간 최단거리, 2a/r; 구형과 평면이 만날 때 평면(단면)에서 원자들이 단순입방으로 구성되어 있을 경우 모서리와 단면에 있는 원자수비). SiO_2에 지지된 합금에서 알맹이의 반경이 0.01 μm인 경우 스텝에 위치한 원자가 5.0% 가량되어 스펙트럼의 선모양에 무시할 수 없는 영향을 미치리라 판단된다.

최근에 CO의 Ni(100) 평면과 Ni(111) 평면에서는 SP(surface potential), EELS(electron energy loss spectroscopy),[4] FTIRAS(Fourier transform infrared reflection absorption spectroscopy),[26,36] PhD(photoelectron diffraction),[37] LEED(low energy electron diffraction)[38] 등의 방법을 이용한 연구와 DFT(density functional theory) 등[37,39]의 이론을 이용한 이론적인 많은 연구가 이루어졌다. Ni 결정이 CO와 접촉하면 CO와 Ni 결정의 원자들 사이에 선형결합(atop site) 또는 다리결합이 형성된다는 Eischens 등[3]의 고전적인 주장과는 달리 최근에 CO가 Ni(100) 평면에서 흡착은 낮은 온도와 낮은 압력에서는(덮임율 0.3 이하) 다리결합이 이루어지고 실온과 비교적 높은 압력(덮임율 0.5 이상)에서는 선형결합과 다리결합이 공존하

며 덮임율이 더 커지면 4중구멍자리 결합도 일어남을 밝힌 바 있다.[4] 한편 CO의 Ni (111) 평면에서 흡착은 낮은 온도와 낮은 압력에서는 삼중구멍자리에 결합이 이루어지고 실온과 비교적 높은 압력에서는 선형결합과 삼중구멍자리 결합이 공존함을 밝힌 바 있다.[5] CO의 Cu 표면에서 결합은 150 K 이하의 낮은 온도에서는 Cu(001)에서는 선형결합만 가능하고[40] Cu(111)에서는 선형결합과 다리결합이 가능하며 실온에서는 선형결합[8,41]만 가능한 것으로 보고된 바 있다. Cu에서 스텝을 포함한 표면에 관한 연구는 찾을 수 없었으나 스텝 인근의 흡착자리에서의 흡착에너지가 클 것이 예상되어 본 연구에서 스텝이 많은 Cu-SiO_2 시료에는 실온에서 CO 흡착상에 대한 스펙트럼의 관찰이 가능했던 것으로 보인다.

SiO_2에 지지된 Ni과 Cu 금속 또는 Ni/Cu 합금 알맹이에서 표면은 주로 (100)평면이나 (111)평면 등의 낮은 지수의 평면과 많은 스텝으로 구성되어 있을 것으로 추정되기는 하나 이제까지의 연구결과는 스텝의 영향을 고려한 연구결과는 드물다. SiO_2에 지지된 Ni, Cu, Ni/Cu 합금 알맹이 표면의 경우 많은 스텝의 영향으로 인하여 CO 흡착 상태는 단일 결정표면과는 상이한 점이 많을 것이 예상되므로 본 연구가 이러한 현상의 이해와 응용을 위해 도움이 되길 기대한다.

결 론

Ni-SiO_2에 CO를 넓은 범위의 압력(0.2~50 tor)에서 흡착시켰을 때와 진공탈착시켰을 때 2059.6 cm^{-1}, ~2036.5 cm^{-1}, ~1868.7 cm^{-1}, 1697.1 cm^{-1}의 네 흡수띠가 관찰되었고, Cu-SiO_2에 일산화탄소를 흡착시켰을 때 ~2115.5 cm^{-1}, 1743.0 cm^{-1}의 두 흡수띠가 관찰되었으며, Ni/Cu-SiO_2에서는 ~2123.2 cm^{-1}, 2059.6 cm^{-1}, ~2036.4 cm^{-1}, ~1899.5 cm^{-1}, ~1697.1 cm^{-1}에 다섯 흡수띠가 관찰되었다.

Ni-SiO_2, Cu-SiO_2, Ni/Cu-SiO_2에서 관찰된 흡수띠의 위치는 이전의 보고와 근사적으로 일치한다.

Ni/Cu-SiO_2에서 일정 CO 압력 또는 일정 시간 진공탈착후 2100 cm^{-1} 이상 흡수띠(~2123.2 cm^{-1}), 2000~2100cm^{-1} 흡수띠(~2036.4 cm^{-1}), 1800 cm^{-1} 이하의 흡수띠(~1697.1 cm^{-1})는 Cu의 함량이 몰비 1/1로 증가함에따라 약 10 cm^{-1}와 정도 감소하나 1800~2000 cm^{-1} 흡수띠(1876.4 cm^{-1}~1899.5 cm^{-1})는 21 cm^{-1}정도 증가했다.

Ni-SiO_2, Ni/Cu-SiO_2 시료를 실온에서 CO를 흡착시켰을 때 스텝이 없는 Ni이나 Ni/Cu 합금의 결정표면에서 1800 cm^{-1} 이하의 흡수띠가 관찰되는 경우는 드문데 ~1697.1 cm^{-1}는 스텝에 인접한 흡착자리에 흡착한 CO에 기인한 흡수띠로 제시할 수 있다. Cu-SiO_2 시료를 실온에서 CO를 흡착시켰을 때 Cu 결정표면에서 2000 cm^{-1} 이하의 흡수띠가 관찰되는 경우는 드문데 1743.0 cm^{-1}는 Cu 스텝에 인접한 흡착자리에 흡착한 CO에 기인한 흡수띠로 제시할 수 있다.

Ni/Cu-SiO_2 시료에서 Cu의 함량이 몰분율 0.5까지 변함에따라 같은 압력 또는 같은 진공탈착시간에서 흡수띠의 위치가 21 cm^{-1} 이하로 다른 IB 금속이 함유되었을 경우에 비해 작게 변하는데 Cu d 전자의 리간드 효과가 작은 현상에 기인한 것으로 볼 수 있다.

이 연구는 울산대학교 학술 연구비(2003-0168)의 지원을 받아 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Sinfelt, J. H.; Carter, J. L.; Yates, D. J. C. *J. Catal.* **1972**, *24*, 283.
2. Araki, M.; Ponec, V. *J. Catal.* **1976**, *44*, 439.
3. Eischen R. P.; Francis S. A.; Pliskin W. A. *J. Phys. Chem.* **1956**, *60*, 194.
4. Formoso, V.; Marino, A.; Chiarello, G.; Agostino, R.G.; Caruso, T.; Colavita, E. *Surface Science* **2006**, *600*, 1456.
5. Braun, W.; Steinrück, Held, H. *Surface Science* **2005**, *575*, 343.
6. Smith, A. W.; Quests, J. M. *J. Catal.* **1965**, *4*, 163.
7. Hollins, P.; Pritchard, J. *Surface Science*, **1979**, *89*, 486.
8. Raval, R.; Parker, S. F.; Pemble, M. E.; Hollins, P.; Pritchard, J.; Chesters, M. A. *Surface Science,* **1988**, *203*, 353.
9. Sachtler, W. M. H.; Dorgelo, G. J. H. *J. Catal.* **1965**, *4*, 654.
10. Soma-Noto, Y.; Sachtler, W. M. H. *J. Catal.* **1974**, *34*, 162.

11. Dalmon, J.; Primet, M.; Martin, G.; Imelik, B. *Surface Science* **1975**, *50*, 95.
12. WANG, Q.; Yao, J.; Rong, J.; Huang, M.; Yuan, C. *Catalysis letters* **1990**, *4*, 63.
13. Hadjiivanov, K.; Mihaylov, M.; Klissurski, D.; Stefanov, P.; Abadjieva, N.; Vassileva, E.; Mintchev, L. *J. Catal.* **1999**, *185*, 314.
14. Lee, J. W.; Chang, S.; Pak, H.; Shin, K. J.; Kim, M. Chung, W. I. *Bull. Korean. Chem. Soc.* **1988**, *9*, 137.
15. Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure. Volume I. Spectra of Diatomic Molecules*, D. Van Nostrand Co, Inc.: Princeton, New Jersey, **1950**.
16. Agnelli, M.; Swann H. M.; Marquez-Alvarez C.; Martin G. A.; Mirodatos, C. *J. Catal.* **1998**, *175*, 117.
17. Herzberg, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure. Volume Ⅱ. Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules*, D. Van Nostrand Co, (Newyork 250 fourth avenue, Newyork), **1945**. Page 281.
18. Horn, K.; Hussain, M.; Prichard, *J, Surface Sci.* **1977**, *63*, 244.
19. Moskovits, M.; Hulse, J. E. *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 2004.
20. Tracy, J. C. *J. Chem. Phys*. **1972**, *56*, 2748.
21. Nakamoto, K. *Infrared and Raman spectra of Inorganic and Coordination compounds,* Wiley, Newyork, **1978**.
22. Gland, J. L.; McCabe, R. W.; Mitchel G. E. *Surface Science* **1983**, *127*, L123.
23. Cable, J. W.; Sheline, R. K. *Chem. Rev*, **1956**, 1
24. Erley, W.; Wagner, W. *Surface Science* **1978**, *74*, 333.
25. Doyen, G.; Ertl, G. *Surface Science*, **1974**, *43*, 197.
26. Surnev, L.; Xu, Z.; Yates Jr., J. T. *Surface Science*, **1988**, *201*, 1.
27. Harberts, J. C. M.; Bourgonje, A. F.; Stephan, J. J.; Ponec, V. *J. Catal.* **1977**, *47*, 92.
28. Hüfner, S.; Werterheim, G. K.; Cohen, R. L.; Wernick, J. H. *Phys. Rev. Let.* **1972**, *28*, 488.
29. Blyholder, G. *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 756.
30. Hollins, P. *Surface Science Reports* **1992**, *16*, 51.
31. Bradshaw, A. M.; Hoffman, F. M. *Surface Science* **1978**, *72*, 513.
32. Franken, P. E. C.; Ponec, V. *J. Catal*. **1976**, *42*, 398.
33. Sachtler, W. M. H.; Jongepier, R. *J. Catal.* **1965**, *4*, 665.
34. Besoke, K.; Krahl-Urban, B.; Wagner, H. *Surface Science* **1979**, *80*, 39.
35. Wuff G.; Benson, C.; Patterson, D. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 670.
36. Froitzheim, H.; Köhler, U. *Surface Science.* **1987**, *188*, 70.
37. Heft, J. T.; Polcik, M.; Sayago, D. I.; Kittel, M.; Terborg, R.; Toomes, R.L.; Robinson, J.; Woodruff, D. P.; Pascal, M.; Nisbet, G.; Lamont, C. L. A. *Surface Science* **2003**, *540*, 441.
38. Mapledoram, L. D.; Bessent, M. P.; Wander, A.; King, D. A. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *228*, 527.
39. Eichler, A. *Surface Science* **2003**, *526*, 332.