J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry,
Vol.3, No.2, June 1992, 240-246

이온교환된 X형 및 Y형 제올라이트의 O_{1S} 전자에 대한 X선 광전자분광학적 해석

김 명 철 · 김 종 택*

경북산업대학교 교양과정부
*경북대학교 공업화학과
(1991년 12월 2일 접수, 1992년 5월 18일 채택)

XPS Studies for O_{1S} Electrons of Ion Exchanged Zeolite X and Y

Myung-Chul Kim and Jong-Taik Kim*

Department of Chemistry, Kyungpook Sanup University, Taegu 701-702, Korea
*Department of Industrial Chemistry, Kyungpook, National University, Taegu 702-701, Korea
(*Received December 2, 1991, Accepted May 18, 1992*)

요 약 : X선 광전자분광법을 이용하여 교환된 제올라이트내 산소원자의 전자구조를 조사하였다. Na^+, Fe^{2+} 및 Fe^{3+}로 교환된 X형 및 Y형 제올라이트에 대하여 얻어진 O_{1S}스펙트럼은 골격산소의 결합에너지를 밝히기 위하여 분해하였다. 각 스펙트럼에서는 2-3개의 분해띠들이 있었다. 분해된 각 띠들의 특성은 교환된 양이온에 따라서 O_{1S} 전자의 결합에너지와 띠면적의 관점에서 고찰되었다. 분해된 띠들은 각각 골격내 가교산소에 의한 것(띠 1), 양이온에 결합된 산소에 의한 것(띠 2), 양이온에 배위된 물분자내 산소에 의한 것(띠 3)으로 해석되었다. O_{1S}스펙트럼 면적의 대부분을 차지하고 있는 띠 1은 제올라이트내 Al함량의 감소에 따라서 결합에너지상의 증가를 나타내었다.

Abstract: The electronic structure of oxygen atom of cation-exchanged zeolite was investigated by utilizing X-ray photoelectron spectroscopy(XPS). The obtained O_{1S} spectra of Na^+-, Fe^{2+}- and Fe^{3+}- exchanged zeolite X and Y were deconvoluted to demonstrate electronic binding energy of framework oxygens. There were 2-3 bands in each spectrum. The characteristics of separated band have been studied in terms of binding energy and relative area of O_{1S} electron with respect to the exchanged cation. Those bands were assigned to the bridged oxygen in framework (band 1), cation bonded oxygen in cationic site (band 2) and oxygen in water coordinated to the cation (band 3) each other. The band 1 occupying the majority area of O_{1S} spectrum was shifted to higher region on binding energy according to the decrease of Al content in zeolite.

1. 서 론

결정성 규산알루미늄염의 일종인 제올라이트는 골격내의 4배위자리(T site)에 Si^{4+} 대신 Al^{3+}가 일부 동형치환되므로써 양전하가 결핍되어 양이온이 교환된다. 이러한 이온교환반응은 제올라이트의 촉매적 안정성이나 선택성을 증가시킨다고 알려져 있다[1-3]. 특히 양이온교환

반응시 수반되는 탈알루미늄현상은 단위격자내의 알루미늄함량을 감소시키므로써 이온교환된 제올라이트의 화학적 성질을 변화시키게 된다[4-7]. 또한 교환되는 양이온들은 격자내 양이온자리(cationic site)라고 불리우는 특정한 위치에 존재하며 골격내 산소원자와 결합하여 있다[8,9].

본 연구에 사용된 X형 및 Y형 제올라이트는 모두 faujasite구조를 가지고 있으며 그 단위격자의 구조와 양이온 자리를 Fig. 1에 나타내었다.

이러한 양이온자리에 대해서 수용액중의 이온이 어떤 형태로 결합하게 되는가에 관해서는 이미 결정학적인 관점과[10,11] 여러가지 분광학적인 방법[12-14]을 통해 많은 연구가 행해져 왔다. 그러나 이같은 방법들은 제올라이트 골격전체의 조성에 관한 고찰이어서 실제로 촉매적 활성을 지배하는 표면조성을 설명하는데에는 어려움이 있다. 이로인해 최근 많은 연구자들이 X선 광전자분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)을 이용하여 교환된 양이온과 표면조성에 대한 연구를 수행하고 있으며[15,16]대개는 깊이 3-50 Å이내의 표면으로부터 유익한 정보를 얻고 있다[17].

본 연구에서는 석유화학공업의 크래킹반응이나 알코올류의 탈수반응 등에서 촉매로 이용되고 있는 X형 및 Y형 제올라이트를 몇가지 이온으로 처리한 후 XPS를 이용하여 각 시료의 표면조성을 결정하였다. 특히 XPS상의 O_{1s}스펙트럼을 분해하여 각 분해띠들의 화학적 이동(chemical shift)을 통해 이온교환반응에 따른 골격 산소원자들의 특성과 교환되는 양이온의 결합형태를 고찰하였다.

이러한 연구는 제올라이트의 이온교환반응에 있어서 반응기구를 밝히는 새로운 접근법으로서 산화상태가 다른 여러 종류의 산소원자를 통해 수용액중에서 제올라이트에 교환되는 양이온의 수화상태와 골격내의 결합형태에 대한 새로운 정보를 제공해 줄 수 있으며 아울러 교환반응시 수반되는 탈알루미늄현상에 대한 해석시에 있어서도 이온종에 따라 심한 조성변화와 이동성을 나타내는 알루미늄원자 보다는 안정된 산소 원자를 고찰하므로써 정량적인 면에서 더욱 정확한 이해를 가능케 한다.

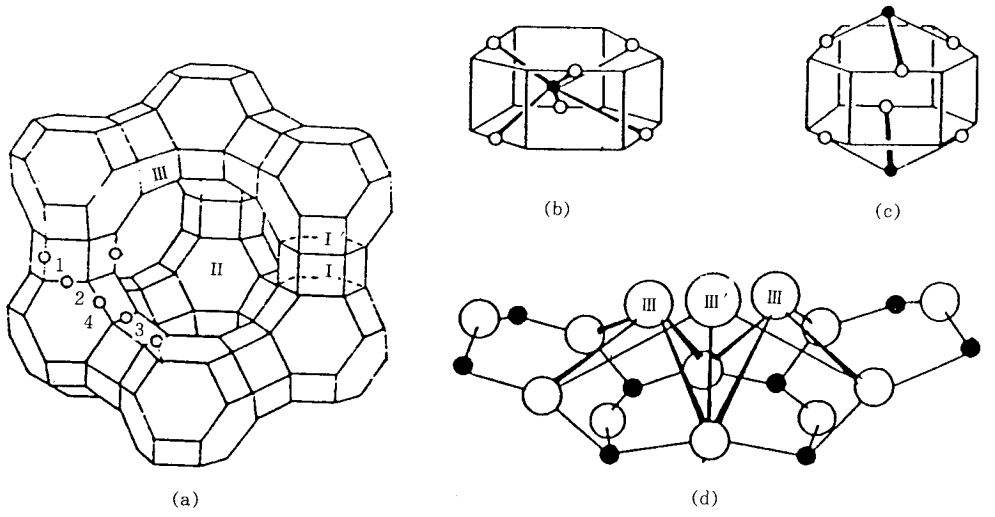


Fig. 1. (a) Framework structure of faujasite with the four different oxygen types(1,2,3,4) and the location of the cationic sites I, I′, II, III, III′
(b) Representation of the cationic site I
(c) Representation of the cationic site I′
(d) Representation of the cationic site III and III′.

이와 유사한 연구로서 최근 Okamoto등 [6]이 O_{1S} 전자의 결합에너지를 측정하여 몇가지 이온으로 교환된 제올라이트의 탈알루미늄율을 고찰한 바 있다.

2. 실 험

2.1. 시료의 제조

양이온교환된 시료를 제조하기 위해 사용된 X형 및 Y형 제올라이트는 합성제올라이트인 Union Carbide사의 Linde Molecular Sieve 13X와 SK40이며 조성은 각각 $Na_{86}(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}$ $276H_2O$, $Na_{56}(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136}$ $264H_2O$이다. 이온교환 반응은 1N의 Na^+, Fe^{2+}, Fe^{3+} 염화물수용액 30ml속에 시료인 제올라이트 분말 2g씩을 넣은 후 항온조내에서 100℃, 3시간동안 처리하였다. 이온교환시킨 각 시료들은 질산은 용액을 이용한 염소이온(Cl^-) 검출시험을 통해 모액으로부터 잔류할 수 있는 염소이온이 완전히 제거될 때까지 10여회 증류수로 세척한 후 진공건조시켜 사용하였다.

2.2. 시료의 분석

표면분석에 사용된 XPS기기는 Hitachi 507 Model이었으며 측정된 전자결합에너지는 C_{1S} 전자의 285.0eV를 reference로 하였다. 알루미늄과 규소의 정량시에는 Al_{2P}와 Si_{2S} 전자를 대상으로 하였으며 분리능은 0.1eV이었다. O_{1S} 스펙트럼의 분해에 사용된 컴퓨터는 80387 coprocessor가 부착된 IBM-PC/80386DX 기종이었으며 프로그램은 X선 흡수띠의 분해를 위해 R.N. Jones가 개발한 것[18]을 일부 개선한 것으로서 RMS(root mean square) fit는 2이하[19]가 되도록 하였다.

2.3. 스펙트럼 분해이론

XPS로 부터 얻어진 스펙트럼을 일반적인 방정식으로 나타내면 다음과 같다.

$$I(\nu, x)=\alpha+\beta\nu+\gamma\nu^2+\sum_{j=1}^{N}A(\nu-\nu_{max},x)_j \qquad (1)$$

여기서 α,β,γ는 기준선(base line)을 결정하는 상수이며 ν는 전자결합에너지이고 ν_{max}은 최대치를 나타내며 N은 분해띠의 갯수이다. 그리고 $A(\nu-\nu_{max}, x)$는 분해띠 각각의 특성계수이며 다음의 두 식과 같이 Lorentzian함수와 Gaussian함수[18,19]로 나타낼 수 있다.

$$A(\nu-\nu_{max})_L=a(b^2_L+(\nu-\nu_{max})^2)^{-1} \qquad (2)$$

$$A(\nu-\nu_{max})_G=ab^{-2}_G\cdot\exp(-(\nu-\nu_{max})^2\ 1n2\cdot b^{-2}_G) \qquad (3)$$

첨자로 쓴 L과 G는 Lorentzian과 Gaussian 함수를 의미한다. 식(2)와 (3)을 $x_1=ab^{-2}$(띠의 강도), $x_2=\nu_{max}$(띠 중심에서의 결합에너지), $x_3=b^{-1}_L$(Lorentzian half width), $x^2_4=1n2\cdot b^{-2}_G$ (Gaussian half width)로 바꾸어 주면 다음과 같이 전자 결합에너지와 변수 x의 함수가 된다.

$$A(\nu, x)_L=x_1(1+x^2_3(\nu-x)^2)^{-1} \qquad (4)$$

$$A(\nu, x)_G=x_1\cdot\exp(-x^2_4(\nu-x_2)^2) \qquad (5)$$

그러나 실제로 얻어지는 스펙트럼은 Lorentzian과 Gaussian의 복합된 성질을 띠고 있어서 두 함수의 곱함수 또는 합합수로 표시할 수 있다.

Lorentzian-Gaussian곱함수는

$$A(\nu,x)_P=x^2_1(1+x^2_3(\nu-x_2)^2)^{-1}\exp(-x^2_4(\nu-x_2)^2) \qquad (6)$$

합합수는

$$A(\nu,x)_S=x_1[(1-x^2_3(\nu-x_2)^2)^{-1}+\exp(-x^2_4(\nu-x_2)^2)] \qquad (7)$$

로 표시된다. 사용한 프로그램은 주로 합함수이며 약간의 곱함수도 포함되어 있다. 식(6)과 (7)은 변수가 4개이므로 x_4/x_3를 실험적으로 구하여 상수로 두면 변수를 3개로 줄일 수 있다. Jacobs와 Uytterhoeven[20]은 실험을 통해 이 값이 Y형 제올라이트의 경우에는 0.65±0.02의 Lorentzian 특성을 가진다고 보고하였다. 따라서 사용한 프로그램은 0.65±0.02로 조정되었으며 식 (6)과 (7)에서의 x_1, x_2, x_3, x_4 변수와 흡수띠가 원래 가지고 있는 고정변수는 최적화 방법(simplex method)[21]을 통해 최적조건인 R.M.S fit[19]가 최소로 되는 값으로 접근시켜 겹쳐진 띠를 분해하였다. 즉 얻어진 스펙트럼의

강도와 계산된 강도와의 오차인 R.M.S. fit는 다음의 식 (8)로 나타낼 수 있다.

$$\phi\sqrt{\sum_{i=1}^{m}(Io_i-Ic_i)^2} \qquad (8)$$

여기서 m은 실험치의 입력 갯수이며 Io_i는 얻어진 스펙트럼의 강도이고 Ic_i는 컴퓨터로 분해된 각 띠들의 강도를 합한 수치이다.

3. 결과 및 고찰

Na^+, Fe^{2+}, Fe^{3+}가 교환된 제올라이트내 산소원자의 종류와 특성을 이해하기 위하여 X선 광전자분광분석을 시행하였으며 이때 얻어진 O_{1s} 전자의 스펙트럼과 결합 에너지의 화학적 이동을 이온별로 Fig. 2에 나타내었다.

시료인 이온교환된 제올라이트는 X형 및 Y형에서 공통적으로 $Na^+<Fe^{2+}<Fe^{3+}$의 순서로 O_{1s}전자의 결합에너지가 증가했으며 Fe^{3+}의 경우에는 그 값이 실리카의 것과 거의 같음을 볼 수 있다. 또한 이러한 결합에너지상의 차이가 시료의 조성 변화에 기인된 것임을 알아보기 위하여 각 시료의 표면조성을 분석하여 그 결과를 결합에너지와 함께 Table 1에 나타내었다.

여기서 시료들의 O_{1s}전자 결합에너지는 각각의 탈알루미늄율과 유사한 경향을 나타내고 있으며 이러한 화학적 이동량의 차이가 이온교환반응에 따른 제올라이트내 조성변화에 의존되어 있음을 알 수 있다. 즉 이온교환반응에 따른 탈알루미늄이 심하게 일어날수록 골격내 Al-O

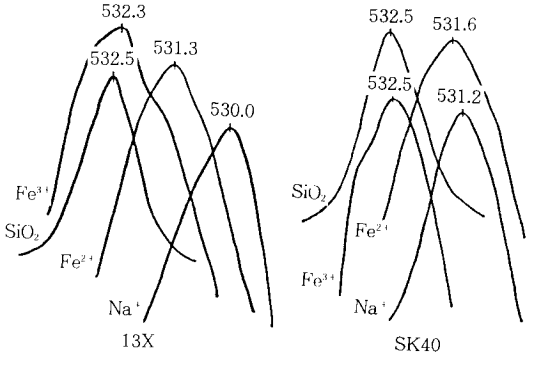


Fig. 2. Representative O_{1s} spectra for 13X, SK40 and SiO_2.

Table 1. Reprsentative Binding Energy(b.e) of O_{1s} and Atomic Ratio(Al/Si)

Ion	13X		SK40	
	b.e(eV)	Al/Si	b.e(eV)	Al/Si
Na^+	530.0	0.69	531.2	0.33
Fe^{2+}	531.3	0.65	531.6	0.30
Fe^{3+}	532.3	0.00	532.5	0.00
SiO_2	532.5	0.00	532.5	0.00

결합은 조금씩 약해지지만 Si-O결합은 더욱 강해지므로[5,22] 가교산소원자는 전자밀도가 낮아지게 되어 더욱 양성을 띄게 된다. 따라서 가교산소의 전자들가운데 결합에 직접 참여하지 않는 내부전자인 O_{1s}전자들은 핵의 양전하에 더욱 강하게 끌리게 되어 상대적으로 클 결합에너지를 가지게 된다고 생각할 수 있다. 또한 탈알루미늄율의 거의 100%에 가까운 Fe^{3+}의 경우에는 그 결합에너지가 실리카(SiO_2)의 수치와 거의 같게 나타났다는 사실과 γ-Al_2O_3의 경우 그 값이 530.4 eV를 나타내었다는 Berr 등[23]의 보고는 이같은 설명과 일치되는 결과라 할 수 있다.

그러나 O_{1s}전자의 결합에너지가 시료의 Al/Si 비에만 의존되는 것은 아니다. 그 예로서 Na^+와 Fe^{2+}, Fe^{2+}와 Fe^{3+}의 사이에서 13X의 경우 Al/Si는 각각 0.04와 0.65의 차이를 가지지만 결합에너지의 차이는 각각 1.3과 1.0만을 나타내고 있으며 Y형인 SK40의 경우에도 Al/Si는 각기 0.03, 0.30의 차이를 가지나 결합에너지는 0.4및 0.9의 차이를 나타냄을 볼 수 있다. 이같은 사실은 산소원자의 O_{1s}전자결합에너지가 지금까지 언급한 탈알루미늄에 의한 영향뿐만아니라 교환되는 양이온의 정전장세기[17]나 골격조성변화에 따른 Madelung퍼텐셜의 변화 등에 의해서도 영향을 받기 때문으로 여겨진다.

이온교환된 시료들의 O_{1s} 스펙트럼은 Fig. 2에서 보듯이 전자결합에너지상의 차이뿐만아니라 각각의 모양도 서로 간에 다르며 실리카의 경우와는 달리 비대칭적이어서 이들 스펙트럼을 컴퓨터 시뮬레이션을 통해 몇개의 작은 흡수띠로 분해하였다. 이에 대한 한 예로서 Fig. 3에서는 Na^+로 교환된 13X시료에 대한 분해 결과를 나타내었으며 이러한 방법으로 분해된 각

시료의 흡수띠들은 결합에너지, 띠나비, 띠면적으로 구분하여 Table 2에 나타내었다.

각 시료에서 가장 큰 면적을 차지하고 있는 대표적인 분해띠는 시료내 산소원자들중 가장 큰 분율을 차지하고 있는 골격내부 가교산소들에 의한 것으로 여겨지며 교환된 양이온과는 직접적인 결합이 없는 산소들이고 Table 1에서 고찰한 바와 같이 탈알루미늄에 따라 결합에너지가 증가됨을 볼 수 있다. 또한 이 분해띠가 큰 띠나비(FWHM)를 가짐은 Fig. 1에서 나타낸 바와같이 단위격자내에도 여러 종류의 가교산소원자가 존재하기 때문으로 생각된다. 전체적으로도 같은 종류의 산소들일 경우에는 Y형의 결합에너지 X형에 비해 상대적으로 큰 값을 가짐을 볼 수 있는데 이는 Y형의 낮은 알루미늄 함량에 기인된 결과라고 할 수 있다.

Table 2에 나타낸 분해결과에서는 주된 분해띠들보다도 더 큰 결합에너지를 가지는 작은 흡수띠들이 공통적으로 존재함을 볼 수 있는데 이는 Fig. 1에서 나타낸 바 있는 여러 종류의 양이온자리를 형성하는 가교산소들에 의한 것으로 생각되며, 그중 교환되는 양이온과 직접 결합하는[8] 일부 산소들에 의한 것으로 여겨진다. 이 산소들은 교환되는 이온이 가지는 강한 양전하에 직접적으로 노출되므로써 원자내 전자밀도가 감소하게 되고 이로인해 내부전자인 O_{1s}전자가 더욱 강하게 핵쪽으로 끌리게 되어 가장 큰 결합에너지값을 가지게 되었다고 할 수 있다.

그러나 X형인 13X의 Fe^{3+}경우에는 이러한 분해띠가 나타나지 않았는데 이 점은 Y형에 비해서 X형이 가지는 보다 낮은 화학적 안정성[7]에 기인된 것으로 추측된다.

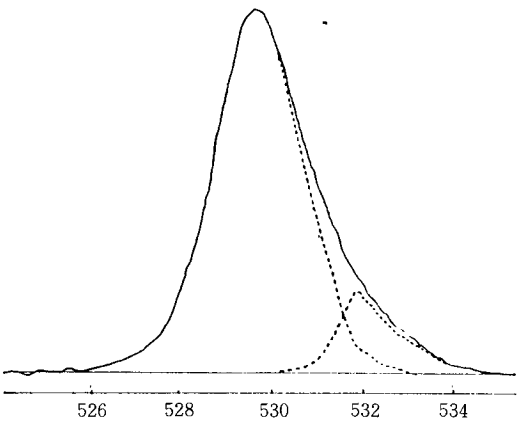


Fig. 3. Deconvoluted O_{1s} Spectra of Na^+-Faujasite(13X).

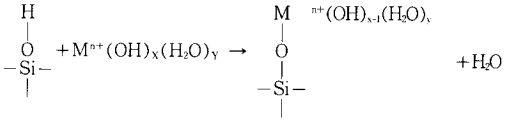
Table 2. Deconvolutions of the O_{1s} Spectra in Fig. 2 : Binding Energy(b.e), Full Width at Half Maximum(FWHM), and Band Area

Ion	13 X			SK40		
	b.e(eV)	FWHM(eV)	Area(%)	b.e(eV)	FWHM(eV)	Area(%)
Na^+	530.0	2.63	87.5	531.2	2.75	96.4
	532.0	1.61	12.5	533.4	1.25	3.6
Fe^{2+}	531.3	3.13	95.9	528.8	1.38	2.9
	533.9	1.45	4.1	531.6	3.01	94.4
				534.0	1.52	2.7
Fe^{3+}	529.6	2.32	17.9	530.1	1.94	10.0
	532.3	3.19	82.1	532.5	2.50	78.3
				534.5	1.86	11.7
SiO_2	530.4	1.37	6.7			
	532.5	2.51	89.7			
	534.8	1.28	3.6			

ref) Fe_2O_3 : 530.1 eV

또한 실리카의 경우에도 실리카내 골격산소를 나타내는 532.5 eV의 주된 분해띠외에 2.3 eV정도 큰 결합에너지를 나타내는 534.8 eV의 작은 분해띠가 있음을 볼 수 있는데 이는 실리카의 표면 수산기(Si-O-H)를 형성하는 산소에 의한 것으로 여겨지며 큰 양전하를 가지는 수소이온이 산소에 직접 결합되었기 때문에 생각된다. 특히 SK40의 Fe^{3+}에서도 이와 유사한 534.5 eV의 분해띠를 볼 수 있는데 이러한 결과는 다른 이온들에 비해 상대적으로 큰 전하밀도를 가지는 H^+ 및 Fe^{3+}의 유사한 정전장 세기[24]에 기인되었다고 생각된다.

또한 13X의 Fe^{3+}및 SK40의 Fe^{2+}와 Fe^{3+}의 경우에는 실리카와 마찬가지로 대표적인 분해띠에 비해서 2-3 eV가 낮은 결합에너지를 나타내는 O_{1s}전자의 작은 분해띠들을 볼 수 있는데 이 세 경우는 공통적으로 다른 시료들에 비하여 Al/Si비가 낮고 0.3이하임을 알 수 있다. 이 분해띠들은 골격내 알루미늄원자의 결핍으로 인해 야기된 양이온자리의 감소와 연관되어 있으며 아래의 반응에서와 같이 표면 수산기의 수소대신 결합되는 금속양이온에 배위된 물분자의 산소에 의한 것으로 여겨진다.



즉 Fe^{2+} 및 Fe^{3+}이온들은 전이금속이온의 특성을 통해 수용액중에서 4-5개의 물분자를 배위시키게 되고[10,11]이 배위된 물분자내의 산소는 상대적으로 높은 전자밀도를 유지하게 되어 내부 O_{1s}전자의 결합에너지가 낮아졌다고 볼 수 있다. 특히 골격내에 알루미늄원자가 거의 남아있지 않는 Fe^{3+}의 경우에는 X형 및 Y형에서 공통적으로 이 분해띠의 면적이 크게 증가하여 10%이상을 나타내고 있으며 결합에너지 또한 Table 2 하단에 참고로 나타낸 Fe_2O_3에서의 530.1 eV와 거의 유사하다는 사실은 앞에서 언급한 이 분해띠의 특성을 더욱 잘 설명해 주고 있다.

그러나 실리카에 나타나는 530.4 eV의 분해띠는 이와는 무관하게 실리카 표면에 존재하는 수소결합으로 연결된 인접 수산기(hydrogen bonded vicinal OH)[25]의 산소에 의한 것으로 추측된다.

4. 결 론

Na^+, Fe^{2+} 및 Fe^{3+}로 이온교환된 X형 및 Y형 제올라이트에 대하여 X선 광전자분광분석을 하여 얻어진 O_{1s} 스펙트럼은 2-3개의 작은 흡수띠로 분해되었다. 분해된 각 띠들은 시료내부의 산소원자가 서로 다른 몇가지 상태로 존재하고 있음을 보여주고 있었으며 골격내 가장 큰 산소분율을 차지하고 있는 가교산소에 의한 흡수띠(띠 1)를 확인할 수 있었다. 이 분해띠의 전자결합에너지는 골격조성의 변화에 따라 변했으며 탈알루미늄율이 증가할수록 큰 값을 나타내었다. 같은 결과로서 알루미늄함량이 낮은 Y형이 X형에 비해 큰 O_{1s}전자결합에너지를 가짐을 볼 수 있다.

그밖의 분해띠들은 교환되는 양이온에 직접 결합된 가교산소에 의한 것(띠 2)과 표면에 결합된 금속양이온에 배위된 물분자내 산소에 의한 것(띠 3)으로 분류되었다. 분해된 띠들의 O_{1s} 전자결합에너지는 띠 3<띠 1<띠 2 의 순으로 값을 나타내었으며 그 차이는 각각 2-3 eV 정도이었다.

REFERENCE

1. S. J. Decanio, J. R. Sohn. P. O. Fritz and J. H. Lunsford, *J. Catal.*, **101**. 132(1986).
2. J. A. Rabo, "Zeolite Chemistry and Catalysis", ACS Monograph, 171, Washington D. C.(1976).
3. L. M. Aparicio, J. A. Dumesic. S. M. Fang, M. A. Long, M. A. Ulla, W. S. Millman and W. K. Hall, *J. Catal.*, **104**. 381(1987).
4. C. H. Kuhl, *Zeolites*, **5**, 4(1985).
5. J. T. Kim, M. C. Kim, Y. Okamoto and T. Imanaka, *J. Catal.*, **115**, 319(1989).
6. Y. Okamoto, M. Ogawa, A. Maezawa and T. Imanaka, *J. Catal.*, **112**, 427(1988).
7. D. W. Break, "Zeolite Molecular Sieves",.

John-Wiley & Sons, New York(1974).
8. G. A. Ozin, M. D. Baker. J. Godber and W. Shihua, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1995(1985).
9. J. Godber and G. A. Ozin, *J. Phys. Chem.*, **92**, 2841(1988).
10. R. L. Firor and K. Seff, *J. Phys. Chem.*, **82**, 1950(1978)
11. N. H. Heo, W. C. Patalinghug and K. Seff, *J. Phys. Chem. Soc.*, **90**, 3931(1986).
12. M.T. Melchoir, D.E.W. Vaughan and A.J. Jacobson, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4859 (1982).
13. J. R. Sohn, S. J. Decanio, J. H. Lunsford and D. J. Odonell, *Zeolites*, **6**, 225(1986)
14. R. Szostak and T. L.Thomas, *J. Catal.*, **101**, 549(1986).
15. S. Contarini and L. Kevan, *J. Phys. Chem.*, **90**, 1630(1986).
16. S. Contarini, J. Michalik, M. Narayama and L. Kevan, *J. Phys. Chem.*, **90**, 4586 (1986).
17. T. A. Calson. "Photoelectron and Auger Spectroscopy", 2nd ed., Pleum Press, New York (1978).
18. R. N. Jones, *Appl. Opt.*, **8**, 597(1969).
19. J. Pitha and R. N. Jones, *Can. J. Chem. Soc. Farad.*, **68**, (1972)
21. S. L. Morgan and S. N. Deming, *Anal. Chem.*, ***46***, 1170(1974).
22. 김명철·김종택, 화학공학, **28**, 411(1990).
23. T. L. Barr and M. A. Lishka, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3178(1986).
24. J. E. Huheey, "Inorganic Chemistry", 3rd ed., Happer & Row Co., New York (1983).
25. A. J. Roosmalen and J. C. *Mol*, *J. Chem. Phys.*, **83**, 2485(1979).