

V₂Se₂O₉의 결정 구조와 V₂O₅-SeO₂계의 상관계

李圭錫 · 權東昱*

성균관대학교 이과대학 화학과

(1996. 2. 1 접수)

Crystal Structure of V₂Se₂O₉ and Phase Relations in the V₂O₅-SeO₂ System

Kyu-Seok Lee and Young-Uk Kwon*

Department of Chemistry, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746, Korea

(Received February 1, 1996)

지난 20년간 촉매, 양이온 교환체, 또는 molecular sieve로서 응용될 수 있는 저차원 구조(사슬 또는 층상구조)의 금속 phosphate(ROPO₃²⁻; R=H, 알킬기)와 phosphonate(RPO₃²⁻; R=H, 알킬기)에 대한 연구가 활발히 진행되어왔다.¹⁻⁸ 이 중에서도 특히, vanadium phosphate는 여러 가지 산화수(+3, +4, +5)와 배위수(4, 5, 6)를 가질 수 있는 vanadium의 특성 때문에 다양하고 복잡한 구조와 물성을 나타낸다.⁹⁻¹⁰ 한편, selenite(SeO₃²⁻) 이온이 갖고 있는 비공유 전자쌍이 이러한 phosphate나 phosphonate 이온의 P=O 결합이나 알킬기에 해당하는 작용을 할 것이라는 점에 착안하여, 최근에는 전이금속의 selenite에 대한 연구가 흥미를 끌어들였다. 본 연구진은 지난 수년간 vanadium 금속과 selenite의 수열 반응을 수행하여 왔으며, 이와 비교하기 위하여 고상 반응도 수행하였다.^{11,12} V-Se-O계의 화합물로는 V(IV)-화합물로 VOSeO₃, VOSeO₃·3H₂O,¹³ VOSeO₃·H₂O,¹⁴ VSe₂O₆¹⁵ 등이 보고되어 있으며, V(V)-화합물로는 V₂Se₂O₉¹⁶이 보고되긴 했으나 이의 구조에 대한 구체적인 자료는 아직까지 알려지지 않았다.

본 논문에서는 V₂O₅와 SeO₂의 고상 반응을 통해 얻어진 V₂Se₂O₉의 결정 구조와 여러 조성에서의 반응을 통해 예상되는 V₂O₅-SeO₂ 이성분계의 상관계에 대하여 보고하고자 한다.

합 성. V₂O₅(Aldrich, 99.6+%)와 SeO₂(Junsei, 95%) 분말을 여러 가지 몰비(V/(V+Se)=0.67, 0.50, 0.40, 0.33, 0.25, 0.20)로 섞어 석영관에 넣고 이를 진공하에서 밀봉하였다. 이 석영관들을 가열로에서 450~500 °C 온도 범위에서 24시간 동안 반응시킨 후 상온까지 자연 냉각시켰다. 특히, V/(V+Se)=0.33의 반응에서 얻은 공융 혼합물을 증류수에 녹였을 때 V₂O₅ 분말과 함께 불용성의 적갈색 V₂Se₂O₉ 결정을 소량 얻을 수 있었고, 이 결정은 분리하여 공기중에서 건조시켰다.

단결정 X-선 구조 분석. V₂Se₂O₉의 결정 구조는 단결정 X-선 회절 자료로부터 결정하였다. 적당한 크기의 적갈색의 V₂Se₂O₉ 결정(0.2×0.2×0.1 mm)을 골라 epoxy로 얇은 유리 섬유에 붙이고, 축연 단결정에 의해 단색화된 Mo K α 선($\lambda=0.71073$ Å)을 광원으로 사용하는 Enraf-Nonius CAD4 회절 분석기를 이용하여 회절 강도 자료를 얻었다. 플라토이드 필름법으로 25개의 회절 반점을 찾고 이들의 회절 각도로부터 이 결정은 단사정계(monoclinic)의 단위 세포($a=8.0546(10)$; $b=10.368(6)$; $c=8.4320(10)$ Å, $\beta=102.79(2)^\circ$)를 가짐을 알아내었다. 회절강도 자료는 $2\theta-\omega$ 법을 사용하여 $1^\circ < 2\theta < 46^\circ$ 의 범위에서 측정하였으며, systematic absence 조건($h0l$; $h+l=2n$, $0k0$; $k=2n$)으로부터 공간군은 P2₁/n(No. 14)으로 결정되었다. 회절강도 자료는 time decay, Lorentzian과 polarization 인자에 대해 보정하였으며, 흡수

실 험

Table 1. Crystal data and structure refinement for $V_2Se_2O_9$

Empirical formula	$V_2Se_2O_9$
Formula weight	403.80
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/n$
Unit cell dimensions	$a = 8.055(1)$ Å $b = 10.356(1)$ Å $\beta = 102.79(2)^\circ$ $c = 8.430(1)$ Å
Volume	$686.6(4)$ Å ³
Z	4
Density (calculated)	3.906 g/cm ³
Absorption coefficient (cm ⁻¹)	133.48
F(000)	744
Crystal size	$0.2 \times 0.2 \times 0.1$ mm
Theta range for data collection	3.16 to 22.99°
Index ranges	$0 < h < 8$, $0 < k < 11$, $-9 < l < 9$
Reflections collected	951
Independent reflections	951
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data/restraints/parameters	951/0/74
Goodness-of-fit on F^2	1.118
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0692$, $wR_2 = 0.2127$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0738$, $wR_2 = 0.2189$
Extinction coefficient	$0.005(2)$
Largest diff. peak and hole	2.483 and -2.299 eÅ ⁻³

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad wR_2 = \left[\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

$$w = [\sigma^2(F) + (0.1608 \times P)^2 + 13.81 \times P]^{-1}, \quad P = \frac{2 \times F_c^2}{3}$$

보정은 ψ -scan 방법을 이용하였다. 구조 분석은 먼저 SHELXS-86 program¹⁷을 사용하여 직접법으로 풀었으며, 구조의 정밀화는 SHELXL-93 program¹⁸을 사용하여 F^2 자료에 대해 full matrix least-squares 방법으로 실시하였다. V과 Se 원자는 비등방성 thermal parameter를 사용하였으며, O 원자는 등방성 thermal parameter를 사용하였다. 최종적인 full-matrix least squares refinement의 결과는 $R_1 = 0.0692$ (on F), $wR_2 = 0.2127$ (on F^2)이었다. 이와 같이 분석된 결정 자료와 모든 원자의 좌표, 결합거리 및 결합각을 Table 1, 2, 3에 각각 나타내었다.

열분석. Shimadzu사의 DT-30B 열 분석기를 이

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for $V_2Se_2O_9$. $U(eq)$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Se(1)	1150(2)	1648(1)	3702(2)	11(1)
Se(2)	587(2)	1541(1)	8769(2)	11(1)
V(1)	1560(3)	4720(2)	2873(3)	11(1)
V(2)	2272(3)	3924(2)	7035(3)	11(1)
O(1)	647(12)	4142(10)	1194(12)	16(3)
O(2)	2744(13)	1446(10)	2679(13)	16(2)
O(3)	3955(13)	4256(10)	2625(13)	18(2)
O(4)	1687(12)	3259(9)	4304(12)	9(2)
O(5)	2982(12)	5280(9)	5711(12)	13(2)
O(6)	-120(12)	5450(9)	3538(12)	13(2)
O(7)	2789(13)	4500(10)	8812(13)	18(2)
O(8)	1409(13)	2219(10)	7277(13)	19(3)
O(9)	-501(12)	1927(10)	2113(12)	16(2)

용하여 공기 중에서 $V_2Se_2O_9$ 결정의 열중량 분석을 수행하였다. 그 결과 $360 \sim 430^\circ\text{C}$ 온도범위에서 SeO_2 의 증기에 해당하는 55.0%의 무게 감량이 일어났고, 이것은 $V_2Se_2O_9$ 의 단위 화학식량 당의 SeO_2 의 이론적인 값 54.95%와 잘 일치한다. 또한 du Pont사의 model-9900 열분석기를 이용한 시차 주사 열분석(DSC) 결과는 $430 \sim 460^\circ\text{C}$ 온도 범위에서 흡열 봉우리가 나타났다.

결과 및 고찰

두 반응물 V_2O_5 와 SeO_2 의 비가 $V/(V+Se) > 0.33$ 인 반응에서 얻은 생성물은 부분적으로만 녹은 불균일한 상태를 보였다. $V/(V+Se) < 0.33$ 의 반응에서는 생성물은 전체가 균일하게 녹아있는 상태로 얻어졌다. $0.25 \leq V/(V+Se) \leq 0.33$ 조건에서 얻은 균일한 공용 혼합물은 물 또는 alcohol 용매로 처리하면 부분적으로 녹아 소량의 V_2O_5 와 적갈색 결정이 얻어진다. 이 결정의 구조 분석 결과 이 화합물은 $V_2Se_2O_9$ 의 조성식을 갖는 것을 알아냈다. 이 조성 범위의 반응에서 $V_2Se_2O_9$ 결정의 수율은 바나듐의 양에 비례하였고, 또한 용융 혼합물을 매우 서서히 식히는 반응에서 크게 나타났다. 이와 달리 $V/(V+Se) < 0.25$ 인 조건에서 얻어진 공용 혼합물은 물 또는 alcohol 용매에 전부 녹았다. 열분석 결과로는 $V_2Se_2O_9$ 은

Table 3. Selected bond lengths [Å] and angles [deg] for V₂Se₂O₉

Se(1)-O(9)	1.691(10)	Se(2)-O(3)	1.667(10)
Se(1)-O(2)	1.711(11)	Se(2)-O(8)	1.698(11)
Se(1)-O(4)	1.771(9)	Se(2)-O(5)	1.733(10)
V(1)-O(1)	1.563(10)	V(2)-O(7)	1.580(11)
V(1)-O(6)	1.748(10)	V(2)-O(6)	1.813(10)
V(1)-O(4)	1.925(9)	V(2)-O(8)	1.926(11)
V(1)-O(2)	1.962(10)	V(2)-O(5)	1.958(10)
V(1)-O(3)	2.043(10)	V(2)-O(9)	1.987(10)
V(1)-O(5)	2.482(10)	V(2)-O(4)	2.349(10)
O(9)-Se(1)-O(2)	99.7(5)	O(3)-Se(2)-O(8)	99.4(5)
O(9)-Se(1)-O(4)	99.5(5)	O(3)-Se(2)-O(5)	99.7(5)
O(2)-Se(1)-O(4)	95.6(5)	O(8)-Se(2)-O(5)	98.8(5)
O(1)-V(1)-O(6)	102.4(5)	O(7)-V(2)-O(6)	98.8(5)
O(1)-V(1)-O(4)	102.4(5)	O(7)-V(2)-O(8)	105.8(5)
O(6)-V(1)-O(4)	94.4(4)	O(6)-V(2)-O(8)	90.6(5)
O(1)-V(1)-O(2)	103.7(5)	O(7)-V(2)-O(5)	102.7(5)
O(6)-V(1)-O(2)	87.9(5)	O(6)-V(2)-O(5)	88.5(4)
O(4)-V(1)-O(2)	152.7(4)	O(8)-V(2)-O(5)	151.3(5)
O(1)-V(1)-O(3)	94.7(5)	O(7)-V(2)-O(9)	95.2(5)
O(6)-V(1)-O(3)	161.9(5)	O(6)-V(2)-O(9)	166.0(4)
O(4)-V(1)-O(3)	87.7(4)	O(8)-V(2)-O(9)	86.2(4)
O(2)-V(1)-O(3)	82.2(4)	O(5)-V(2)-O(9)	87.8(4)
O(1)-V(1)-O(5)	170.0(5)	O(7)-V(2)-O(4)	173.4(5)
O(6)-V(1)-O(5)	79.3(5)	O(6)-V(2)-O(4)	82.6(4)
O(4)-V(1)-O(5)	68.3(5)	O(8)-V(2)-O(4)	80.6(4)
O(2)-V(1)-O(5)	85.4(5)	O(5)-V(2)-O(4)	70.9(4)
O(3)-V(1)-O(5)	84.8(5)	O(9)-V(2)-O(4)	83.4(4)
Se(2)-O(3)-V(1)	134.3(6)	Se(1)-O(9)-V(2)	119.7(6)
Se(2)-O(5)-V(2)	131.2(6)	Se(2)-O(8)-V(2)	131.9(6)
Se(1)-O(4)-V(1)	125.9(5)	Se(1)-O(9)-V(2)	119.7(6)
Se(1)-O(4)-V(2)	122.7(5)	V(1)-O(6)-V(2)	146.3(6)
Se(1)-O(2)-V(1)	121.1(6)	V(2)-O(5)-V(1)	104.5(5)
V(1)-O(4)-V(2)	110.8(4)		

공기 중에서는 V₂O₅와 SeO₂(g)로 360~430 °C에서 분해하고, 밀폐된 DSC 용기에서는 430~460 °C에서 분해한다는 것을 알았다.

이상의 내용을 바탕으로 V₂O₅와 SeO₂의 상관계도를 그리면 Fig. 1과 같을 것이라고 예상되며, 이는 이미 보고된 V₂O₅-TeO₂계의 상관계도와 유사하다.¹⁹ 즉, V₂O₅와 SeO₂ 사이에는 V₂Se₂O₉이 있고 이 화합물은 V₂O₅와 액체로 약 430 °C 정도에서 peritectic하게 분해된다. 그리고 V₂Se₂O₉과 SeO₂ 사이에는 낮은 온도에서 공융점(d)이 존재하고 그 조성은 대략

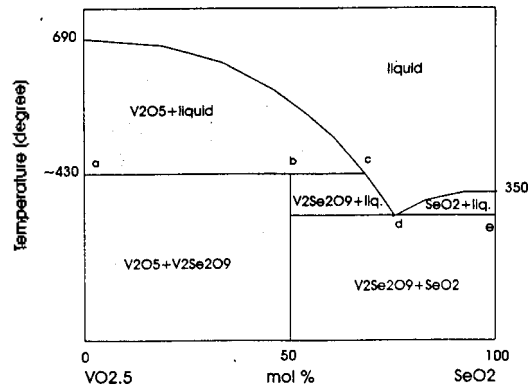


Fig. 1. Suggested phase diagram of 1/2V₂O₅-SeO₂ system.

VO_{2.5}(25%)-SeO₂(75%)이다. 본 실험에서 출발 물질로 넣어준 SeO₂은 그 자체의 승화성에 의해서(승화 온도=~315 °C) 일부 석영관의 윗부분에서 결정화된다. 이것으로부터 실제 반응에서의 조성은 출발 물질의 조성보다 V₂O₅쪽으로 이동하였다고 생각된다. 실제로 당량비대로 시료를 섞고 반응한 경우(V/(V+Se)=0.5) 매우 불균일한 혼합물을 얻었다. 이는 SeO₂의 승화로 인해 실제 반응의 조성이 상관계도의 a-b 점 사이가 되며, 이 영역의 조성과 본 연구에서 이용한 반응 온도(450~500 °C)의 조건에서는 반응물이 고체 상태로 존재하고 반응시간이 짧아서 결과로 얻어진 물질은 V₂O₅와 V₂Se₂O₉의 불균일 혼합물이 된 것으로 이해된다. 한편, 0.25 < V/(V+Se) < 0.33인 반응조건에서 V₂Se₂O₉의 결정 성장이 가능하였던 것은 반응물이 450~500 °C에서 완전히 균일한 액체로 녹은 후, 이들이 서서히 식는 과정에서 c-d 구간을 지나고, 이 과정에서 Liq. → V₂Se₂O₉ + Liq.의 반응으로 V₂Se₂O₉의 결정을 석출시키기 때문이었던 것으로 이해할 수 있다. V/V+Se의 값이 0.25보다 작은 반응에서는 처음의 용액이 녹아 d-e의 구간을 거쳐서 고형화되므로 V₂Se₂O₉의 생성없이 SeO₂와 공융 조성(d)의 혼합물이 얻어지게 된다. SeO₂와 공융 조성의 고체는 물이나 알코올에 녹게 되므로 결과로 얻게 되는 고체 화합물은 없게 된다.

V₂Se₂O₉는 6개의 산소에 배워된 각각 두 종류의 VO₆ 팔면체와 SeO₃ 사면체가 서로 꼭지점을 공유하여 이루어진 3차원적인 그물 구조를 가진다(Fig. 2, 3). 화학식에 비추어 보면 Se의 산화수는 (IV)이고

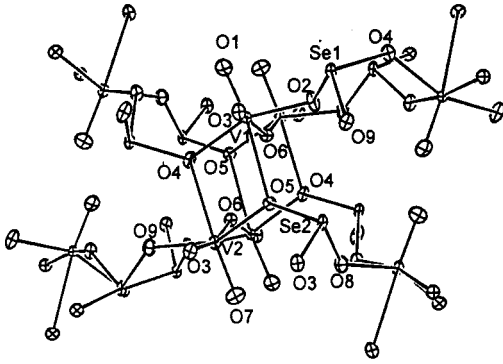


Fig. 2. Local structure and labeling scheme of $V_2Se_2O_9$.

바나듐의 산화수는 모두 (V)이다. BVS²⁰(bond valence sum) 계산 결과도 V(1); 5.146, V(2); 4.988, Se(1); 3.807, Se(2); 4.067로서 각각 이상적인 값 5와 4에 거의 일치했다. VO_6 팔면체 모두 이상적인 것에서 상당히 찌그러져 있고, 각각의 V-O 결합거리 역시 큰 편차를 보인다. V(1)과 V(2)에서 각각 가장 먼 결합 거리에 있는 O(5)와 O(4) [V(1)-O(5); 2.482(10), V(2)-O(4); 2.349(10) Å]는 두 개의 V과 한 개의 Se를 연결하는 삼중 다리가 된다. 이들의 *trans*-위치에 있는 O(1)와 O(7)는 가장 짧은 결합거리 [V(1)-O(1); 1.563(10), V(2)-O(7); 1.580(11) Å]를 가지는 바나듐기(V=O)의 산소로서 각각이 해당되는 바나듐 원자 하나와만 결합되어 있다. O(6)는 V(1)과 V(2)를 연결하는 이중 다리가 되며, 나머지 산소들 [O(2), O(3), O(8), O(9)]은 하나의 V과 Se를 연결하는 이중 다리 역할을 한다. 또한, 바나듐기의 전자쌍의 반발로 인해 이의 *cis*-위치에 있는 산소들은 반대쪽(O(4)와 O(5)쪽)으로 치우쳐 있다. Se 원자들은 세개의 산소원자들로 배위되어 사면체를 이룬다. Se(1)은 O(3), O(4), O(5)와 Se(2)는 O(1), O(2), O(7)과 결합하고 있으며, 이들의 결합거리는 1.66~1.74 Å의 범위로 비공유 전자쌍을 가진 4개의 Se에 있어서 일반적인 것이다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 $V_2Se_2O_9$ 은 매우 복잡한 결정 구조를 갖고 있다. 일반적으로 알려져 있듯이 바나듐 산화물은 바나듐기의 영향으로 불규칙한 바나듐의 배위 환경을 갖는 경우가 많고, 이때문에 결정 구조가 복잡해지는 경우도 있다. Fig. 2에서 보면, 이 구조는 V(1), V(2)와 O(5), O(4)로 이루어진 두 개의 사각형, 다시 V(1)(V(2))과 다른 사

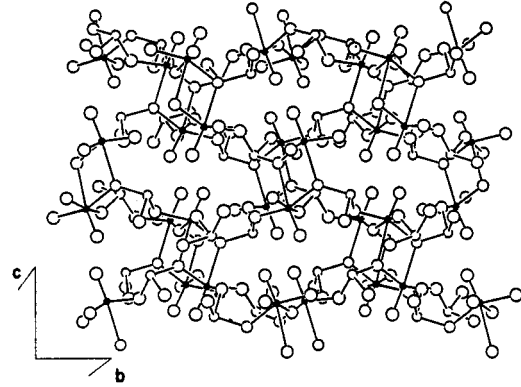


Fig. 3. Structure of $V_2Se_2O_9$ viewed in the [100] direction. Small and filled circles, V; medium circles, Se; large circles, O.

각형의 V(2)(V(1))를 잇는 산소 다리 O(6)으로 연결된 단위로 설명할 수 있다. 이러한 단위들은 SeO_3 다리로 서로 연결되어 Fig. 3에 보이는 것 같은 3차원 구조를 이루고 있다. 3차원 구조 그림이 보이는 빈 공간은 대부분 바나듐기가 차지하는 것으로 보인다. 이 공간에서 서로 마주 보고 있는 O(1)과 O(7) 사이의 거리는 2.948(14) Å으로 결합하지 않은 두 산소의 van der Waals 반경의 합($1.50 \times 2 = 3.00 \text{ \AA}^2$)과 거의 같은 값으로 두 산소는 서로 닿아 있다고도 볼 수 있다.

결론으로 본 연구에서는 비평형 상태의 자체 flux라는 특이한 방법으로 새로운 $V_2Se_2O_9$ 의 단결정을 얻었으며, 이의 결정 구조를 밝혔다. 그리고, 여러 조성의 반응 결과와 이들이 보이는 열화학 반응을 통하여 $1/2V_2O_5$ - SeO_2 계의 상관계도를 대략적으로 밝혔다. 이 계가 보이는 상평형 관계는 전자적으로 같은 $1/2V_2O_5$ - TeO_2 계와 많은 유사성을 보이고 있다.

본 연구는 한국과학재단 핵심전문연구(과제 번호 951-0303-003-1)와 무기 신소재 화학연구센터의 연구비 지원으로 이루어졌으므로, 이에 깊은 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. Kanazawa, T. In *Inorganic Phosphate Materials*; Kanazawa, T., Ed.; Elsevier: Tokyo, 1989.

2. Clearfield, A. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 125 and references therein.
3. Cao, G.; Hong, H.; Mallouk, T. E. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 420 and reference therein.
4. Haushalter, R. C.; Mundi, L. A. *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 31.
5. Wilson, S. T.; Lok, B. M.; Messina, C. A.; Cannon, T. R.; Flanigen, E. M. *J. Amer. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1146.
6. Cao, G.; Lee, H.; Lynch, V. M.; Mallouk, T. E. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2781.
7. Zubieta, J. *Comments Inorg. Chem.* **1994**, *16*, 153 and references therein.
8. Bhardwaj, C.; Hu, H.; Clearfield, A. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4294 and references therein.
9. Page, E. M. *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *57*, 237.
10. Pope, M. T.; Muller, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 34.
11. Lee, K.-S.; Kwon, Y.-U.; Namkung, H.; Kim, S.-H. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4178.
12. Kwon, Y.-U.; Lee, K.-S.; Kim, Y.-H. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1161.
13. Rocha, A. L.; Baran, E. J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *564*, 1416.
14. Huan, G.; Johnson, J. W.; Jacobson, A. J.; Goshorn, D. P. *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 539.
15. Meunier, G.; Bertaud, M.; Galy, J. *Acta Cryst.* **1974**, *B30*, 2834.
16. Bart, J. C. J.; Petrini, G. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *422(2)*, 179.
17. Sheldrick, G. M. SHELXS-86 Program for Crystal Structure Determination. Crystallographic Department, University of Gottingen, Germany, 1985.
18. Sheldrick, G. M. SHELXL-93 Program for Crystal Structure Determination. Crystallographic Department, University of Gottingen, Germany, 1993.
19. Marinov, M.; Kozhukharov, V.; Bliznakov, G.; Klissurski, D.; Pavlova, I. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *463*, 213.
20. Brown, I. D.; Altermatt, D. *Acta Cryst.* **1985**, *B41*, 244.
21. Bondi, A. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.