

# 나노세공촉매의 디자인과 합성<sup>1</sup>

한국에너지기술연구원

이승재

최근 나노결정과 나노세공 물질의 형태로 촉매가 개발되고 있다. 이들 나노구조의 촉매들은 결정의 크기와 세공 구조, 세공 크기, 표면적, 조성의 유연성, 성분의 분산등에 매우 유리하다. 이러한 촉매들은 폭넓게 다양한 촉매 반응에 대해 우수한 활성과 선택성, 안정성 등을 제공한다. Ying의 리뷰 논문을 통해 이러한 나노구조 촉매 중 나노세공 물질들의 디자인과 합성에 관하여 살펴보고자 한다.

촉매 디자인의 중요한 부분 중 하나는 높은 표면적과 생성물의 선택성을 얻기 위한 세공 구조의 제어이다. IUPAC에서는 <2, 2-50, >50 nm의 세공을 갖는 물질들을 각각 microporous, mesoporous, macroporous로 나누고 있다. Microporous 물질에는 제올라이트가 포함되며, 이는 잘 정의된 세공 구조를 가지는 (alumino)silicate의 격자로 이루어진 결정이다. 이 물질은 개개의 분자들로 templating 하여 만들어진다. 제조된 제올라이트 구조는 1.5nm보다 작은 세공 눈을 가지고 있어, 매우 작은 분자들만이 세공으로 들어가 반응하도록 함으로써 분리와 촉매에 있어 형상과 크기에 대한 선택도를 제공한다. 이들 물질은 촉매 반응을 위해 금속 화학종을 담지시켜 폭넓게 사용하고 있다. 그러나, 활성을 갖는 전이금속 화학종은 제올라이트의 이온교환 성능에 제한을 받으며, aluminosilicate 격자구조가 수열 안정성이 낮아 분산에 있어 어려움이 있을 수 있다.

Microporous의 제올라이트에 비해, 에어로젤과 같은 합성된 mesoporous 물질들은 세공의 형태가 일정하지 못하며, 세공 크기가 넓게 분포되어 있다. 잘 정의된 mesoporous 물질에 대한 합성은 초분자 (supramolecular)를 template로 사용하여 1992년에 개발되었다. 여기서는 격자를 구성하도록 하는 물질로 개개의 분자를 사용하는 대신 분자들의 응집물을 사용한다. 초분자 templating은 Mobil사의 연구원들에 의해 처음 보고되었으며, 이들은 가용화된 silicate 전구체로부터 메조구조를 형성하도록 하기 위해 계면활성제를 사용하였다. 음이온성 silicate가 양이온 전하를 가지고 있는 계면활성제 template 주위에 붙어, 정전기적 상호작용을 통해 무기-유기 메조구조를 형성하게 된다. 무기 전구체와 계면활성제의 머리 그룹사이의 전하 밀도 분포는 서로 다른 메조구조를 생성하는데 이용된다. 예를 들어, 육각구조로 쌓인 막대 형태의 미셀 template를 사용하여, 메조구조의 silicate-계면활성제 복합구조물을 유도할 수 있다. 열처리를 이용하여 계면활성제를 제거하면, 육각구조로 쌓인 원통형의 세공을 가지는 silicate (MCM-41)를 얻을 수 있다. 이 물질의 표면적은 >1000m<sup>2</sup>/g 이다. 보다 긴 탄화수소의 꼬리를 가지는 계면활성제를 사용하고, trimehtylbenzene과 같은 극성 물질을 첨가하여, 미셀

---

<sup>1</sup> J.Y. Ying, "Design and synthesis of nanostructured catalysts", Chemical Engineering Science 61 (2006) 1540-1548.

template를 부풀리면, 메조세공의 지름을 체계적으로 2-10 nm로 변화시킬 수 있다.

보다 넓은 영역에서 구조적, 화학적 특성을 가지도록 하기 위해서, (i) silicate MCM-41 격자안에 금속 dopant의 삽입과 (ii) 비 silicate 기반의 MCM-41과 유사한 메조구조물질의 유도 쪽으로 연구되고 있다. 메조세공구조 내에 조성 변화를 가지도록 함으로써 분자체의 다양성을 확보하는 기회를 제공하게 된다. 예를 들어, 알루미늄은 일반적으로 사용되는 촉매 담체의 하나이지만, 불균일한 세공 구조를 가진다. 다른 예로, 전이금속 산화물은 석유화학물 생산과 공해물질 제어, 정밀화학물질의 합성에서 산업 촉매로 중요한 역할을 하지만, 일반적으로 표면적이 적고, 세공의 형태가 일정하지 못하다. 중성의 templating 방법을 사용하면, 잘 정의된 메조세공의 알루미늄을 얻을 수 있다. 많은 연구자들이 다른 메조구조의 시스템을 만들기 위해 시도하였으나, silicate나 alumina 기반의 조성이 아닌 시스템에서 안정한 메조세공을 얻는 데는 실패하였다. 메조세공의 전이금속 산화물을 합성하기 위해서는 미셀의 자기조립 전에 계면활성제의 머리 그룹과 무기 전구체 물질 간에 강한 상호 작용이 형성되어야 한다. 이러한 개념을 통해 전이금속의 alkoxide가 다양한 계면활성제와 공유결합을 가지도록 하는 새로운 유기금속 화합물이 개발되었다. 이러한 전구체물질의 디자인은 전이금속 산화물로 이루어진 메조구조물을 생성하는데 이상적인 것으로 나타났다. 계면활성제의 미셀 형성 다음, 전이금속 alkoxide의 가수분해와 중축합이 미셀 구조 주위에서 자연적으로 일어난다. 리간드 상호작용을 깨는 화학적 처리 방법을 통해, 계면활성제를 제거함으로써 메조세공 구조를 만들 수 있다. 이러한 방법에서는 계면활성제를 제거하면서 메조세공의 구조를 유지시키도록 하는 것이 중요하다.

메조세공의 전이금속 산화물이 개발되어, 이 물질을 “Tech Molecular Sieves (TMS)”라고 부른다. 계면활성제와 금속의 비를 바꾸면, hexagonal (TMS1),  $P6_3/mmc$  (TMS2), layered (TMS4) 등의 메조구조물이 얻어진다. TMS1에서는 잘 정렬된 원기둥의 세공 지름이 계면활성제 사슬 길이와 swelling agent를 통해 제어된다. 표면적은  $500-1000 \text{ m}^2/\text{g}$  이고, 세공의 크기가 2-10 nm인 전이금속 산화물을 얻을 수 있다. 나노 세공 물질을 개발하기 위하여, 초분자 templating 합성이 마이크로세공 영역 (0.5-2nm)으로 확장되었다. 이는 제올라이트 합성에서 전체 마이크로세공 영역에 해당하는 세공 크기를 조절할 수 없다는 점에서 중요하다. “ligand-assisted” 방법을 사용하면, 짧은 사슬 혹은 이중 기능성 templating 분자를 이용하여 마이크로세공의 전이금속 산화물을 얻을 수 있는 초분자 templating이 적용될 수 있다. 이같이 메조세공과 마이크로세공영역을 체계적으로 연결하는 방법은 기존의 제올라이트 세공 구조가 가지는 제한성을 극복하는 매우 유용한 방법이다. 전이금속에 기초한 구성은 혼합된 산화상태를 제어하는 화학적 유연성과 전자적 상호작용, 표면 개선, 열적 안정성 등을 제공한다. TMS 그룹 분자체는 이중 마이크로구조와 화학적 기능성으로 폭넓은 반응과 공정에 유리하다. 개발된 sol-gel 합성법으로 매우 높은 표면적을 가지는 다양한 메조세공의 혼합된 금속산화물들이 얻어질 수 있다.

구성의 유연성을 얻을 수 있는 장점에도 불구하고, 무정형 세공 벽의 낮은 구조적 안정성 때문에 응용에 있어 제한적일 수 있다. 전이금속 산화물에 대해 메조세공 골격의 안정성

을 향상시키는 방법으로 첨가 지지체로 실리카를 첨가하는 방법, 세공 벽을 엮어주기 위해 phosphate와 sulfate와 같은 표면 화학종을 이용하는 방법, 세공의 무너짐 없이 부분적 결정화를 이루기 위해 세공 벽을 충분히 두껍게 만드는 방법 등이 이용되고 있다. 다기능의 메조 세공 촉매를 얻기 위해서는 세공 크기의 조절과 함께 결정의 상, 결정 크기, 성분의 분포 등이 제어된 나노 복합 시스템을 얻는 것이 중요하다. Building block인 무기 콜로이드 나노입자를 포함하는 초분자 templating에 의해 메조세공 이성분 금속 산화물 결정을 제조하는 방법이 시도되고 있다.  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ 와 같은 나노 입자들을 다공성 결정 골격으로 templating하기 위해 polyethylene oxide-polypropylene oxide-polyethylene oxide (PEO-PPO-PEO)와 같은 triblock copolymer가 사용되며, 이들 나노입자들을 결합시키기 위해 tungstate 염이 사용된다. 만들어진 메조 세공 골격은 600 °C 이상의 열처리에서도 안정하다. 메조세공의 tungstate 금속 산화물 (WM-TMS14)는 훌륭한 고체산 촉매로 나타났다. 특히 메조세공의 tungstate alumina (WAI-TMS14)는 USY 제올라이트에 비해 iso-octane cracking에 대한 활성이 뛰어나며, coking에 대한 저항성이 우수한 것으로 나타났다. 이러한 예는 “나노입자/계면활성제 templating” 방법을 사용함으로써 나노복합 촉매의 조성 및 성분 분포, 결정성, 메조세공도, 표면 화학성 등을 동시에 조절할 수 있음을 보여준다.

PEO-PPO-PEO triblock copolymer는 SBA-15라고 알려진 메조세공성 실리카를 얻는 데 사용되고 있다. 자기조립에 의해 양친매성 (amphiphilic) triblock copolymer는 계면활성제의 미셀보다도 큰 지름의 초분자 응집물을 형성하여, 균일하고 육각형으로 쌓인 6nm 이상의 메조 세공들이 얻어진다. 고분자 블럭의 분자량이나 사슬의 길이는 세공 크기를 미세 조정하는데 사용된다. Trimethyl-benzene과 같은 swelling agent가 triblock copolymer에 첨가되면, 물 속에 기름이 마이크로에멀전의 형태로 존재한다. 고분자 template를 제거하면, 육각형으로 쌓인 메조세공의 SBA-15 대신에 규산질의 메조다공성 거품 (siliceous mesocellular foam, MCF)이 얻어진다. MCF는 매우 큰 셀과 같은 세공들 (24-42nm)이 3차원적으로 서로 연결되어 있는 세공 구조를 가진다. 이때 연결된 세공 사이의 창 크기는 9-22nm 이다. 이 물질의 BET 표면적은 500-900  $m^2/g$ 으로 SBA-15와 견줄 만 하며, MCM-41보다는 적다. 이러한 세공 구조는 벌크 상태의 리간드와 효소, 나노클러스터에 의한 입체효과를 억제하고, 확산 제한성을 최소화할 수 있다.

비효율적이고 에너지 소모적인 회분식 공정을 가지고 있는 chiral 성분의 제조는 chiral 제약 산업의 전체 비용 중 10-40 %를 차지하고 있다. 이는 chiral 합성이 대부분 비대칭성 유기금속 촉매에 의해 이루어지고 있기 때문이다. 이러한 촉매는 매우 비싸고, 종종 공기에 민감하여 불안정하다. 이들 균일계 촉매는 또한 액상의 생산물로부터 분리가 어렵고, 재사용을 위한 재순환이 쉽지 않다. 이러한 문제를 해결하기 위하여, 균일계 촉매를 고분자 지지체에 담지 시키려는 수많은 노력이 이루어지고 있다. 그러나 고분자에 담지된 촉매는 swelling의 문제를 겪으며, 깊숙이 묻힌 촉매는 기질들과 항상 쉽게 반응되지 않는다. 실리카 지지체는 안정성과 재사용성 면에서 고분자 지지체보다 유망할 수 있으며, organosilane을 가지고 표면을 개선하여 촉매 환경을 유연하게 조절할 수 있다. 그러나 chiral 리간드가 실리카 지

지지체에 공유결합 시키고, 반응성 있는 표면의 silanol 그룹을 제거하는데 어려움이 있기 때문에, 실리카에 담지된 촉매는 상대적으로 많지 않다.

메조세공의 실리카를 지지체 물질로 성공적으로 사용하기 위해서는, 세공 크기와 세공 구조, 입자 크기, 입자 형상을 동시에 제어하는 것이 중요하다. 이러한 예로 나노입자의 크기가 50-300 nm이면서 세공 크기를 5-30 nm로 조절이 가능하였다. 서로 다른 조성뿐만 아니라 3-D cubic *Im-3m* (IBN-1), 3-D cubic *Fm-3m* (IBN-2), MCF (IBN-3), 2-D hexagonal *p6m* (IBN-4) 등을 포함하는 다양한 세공 구조를 얻기 위해, fluorocarbon 계면활성제를 매개로 하는 합성법이 일반화되었다. MCF에 대해 약 5  $\mu\text{m}$ 의 균일한 구형 마이크로입자를 얻을 수 있으며, 이는 연속 반응기 응용에 적합할 것으로 보인다.

최근에는 활성점 근처의 촉매 환경을 조정하는 쪽으로 연구가 이루어지고 있다. 자유 silanol 그룹의 MCF 지지체 표면에 대한 효과와 촉매점 주위의 환경을 개선하였을 때의 효과를 평가하는 연구가 수행되고 있다. 특히, 다른 silanol-capping agent가 MCF 표면에 도입되며, MCF 지지체에 chiral 유기금속 리간드를 고정화시키기 위해 다양한 연결 그룹이 적용되고 있다. 이들 연구들은 촉매 고정화와 지지체 표면의 개선, chiral 리간드와 MCF 지지체 표면 간의 상호 작용이 성공적인 불균일계화된 촉매를 얻는 데 매우 중요하다는 것을 보여준다. 이러한 매개변수들을 최적화함으로써, 불균일계화된 bisoxazoline 촉매가 얻어 질 수 있다. 이러한 촉매는 asymmetric Diels-Alder와 cyclopropanation 반응에 사용되는 원래의 균일계 촉매가 나타내는 높은 enantioselectivity를 유지하였다. 또한 우수한 활성과 다중 촉매의 재순환 및 재사용이 가능하다. 이러한 결과는 기존의 실리카에 담지된 chiral 촉매가 나타내는 낮은 enantioselectivity 및 활성에 비해 상당히 진보된 결과이다.