

# 산화물 표면에서의 촉매 활성점 디자인

한국에너지기술연구원

이승재

최근 산화물 표면에 촉매 활성점을 화학적으로 디자인하고 특성 분석하는 연구가 많이 이루어지고 있다. 따라서  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  등의 산화물에 금속 착화합물 전구체를 이용하여 분자 수준에서 촉매를 제조하고 특성 분석한 A. Suzuki 등의 논문 결과를 정리하여보고자 한다.

촉매 산화와 산-염기 반응에서의 선택도는 표면 촉매 화학에서 주요한 부분이다. 촉매 표면의 흡착된 화학종과 반응 중간물질의 반응성 촉진과 제어는 선택도를 얻기 위한 중요한 요소이지만 아직 충분히 논의되지 않고 있다. Chrao 반응은 촉매의 표면에 의해 제어되지만, 동시에 반응 중간 물질과 함께 흡착된 물질 간의 화학적 상호 작용에 의해 조절된다.

다양한 활성 구조에 대한 화학적 디자인을 위해 금속 착화합물을 붙이고 분자들을 imprinting 하는 기술에 의해 촉매를 개발하고자 하는 시도가 이루어지고 있다. 최근에는 현대의 물리적 기술과 산화물 표면에 대한 지식의 축적으로 분자 수준에서의 촉매 제조가 현실화되고 있다. 금속 유기/무기 착화합물을 전구체 물질로 사용하여 제어 가능한 방법으로 단계적인 제조 기술은 촉매 분자들이 표면에 효율적으로 정렬할 수 있는 방법이 된다. 촉매 표면을 제어하고 이해하는 것은 산업용 촉매를 개발하는데 주요한 부분이나, 담지된 금속과 금속 산화물 표면은 일반적으로 불균일하며, 복잡한 경향이 있다. 담지 촉매 표면을 화학적으로 디자인하기 위한 중요 요소들로는 조성, 구조, 산화상태, 분포도, 형상, 극성 등이 있다. 새로운 촉매의 개발에 있어서, 조성과 구조에 관련된 새로운 화학적 개념들이 요구된다.

산화물 표면 위에 금속 유기/무기 착화합물과 클러스터를 이용하여 활성을 가지는 금속 활성점을 화학적으로 디자인하는 방법에는 다음과 같은 기술들이 사용될 수 있다.

1. Selective reactions of complexes and clusters with surface OH groups: (a) ligand-OH reactions, (b) redox reactions, (c) acid-base reactions
2. Surface synthesis and surface transformation
3. Electrostatic or electronic interaction at interface
4. Ship-in-a-bottle synthesis

5. Epitaxial growth of active structures
6. Promoters (on, inside, near and far)
7. Selective element-exchange at cation and anion sites of surfaces
8. Molecular imprinting
9. Definite surfaces of crystalline materials

표면 유기금속 화학의 개념을 토대로 접근하여 촉매를 제조하면, 금속과 실리카, 알루미늄, 티타니아와 같은 금속산화물 사이의 직접적인 공유 결합을 통해, 산화물 표면위의 금속 원자 주위에 뚜렷한 coordination sphere가 형성된다. 예를 들어, Re carbene 착화합물은 실리카와 직접적인 결합을 통해 담지될 수 있다. 담지된 Re carbene 화학종은  $^1\text{H}$ 와  $^{13}\text{C}$  NMR로 분석하여, 대응되는 균일한 Re carbene 착화합물과 비교된다. 표면의 Re 화학종은 실온에서 propene metathesis에 활성을 나타낸다. 이러한 촉매 제조는 앞서 언급한 여러 제조 방법 중 처음과 두번째 방법에 해당된다. 착화합물과 클러스터는 리간드-표면 OH 반응과 같은 선택적 반응에 의해 산화물 표면에 붙는다. 초기에 붙은 화학종들로부터 시작된 표면 합성과 표면 전이에 의해 디자인된 구조들이 얻어진다.  $[\text{Ru}_6\text{C}]$ 와 같은 클러스터 골격 안쪽의 주요 원소들은 촉진제로 작용하여, 금속 활성점의 반응성에 크게 영향을 미친다. 금속 무기 착화합물과 클러스터를 이용하면, 산화물 표면의 양이온을 활성을 가지는 금속 원자들로 선택적 대체가 가능하다. 위의 여러가지 기술들 중 7번째 방법의 예로 MgO에 담지된  $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 와  $[\text{PtMo}_6]$ 가 있다. 표면의 Mg 이온들을 Pt 이온으로 선택적으로 대체하면, propane, butane, isobutene을 대응되는 alkene으로 전환시키는 selective dehydrogenation에 활성을 갖는 촉매를 얻을 수 있다. 최근 분자 imprinting 촉매는 형상 선택도와 효소 촉매와 같이 분자 인식을 가지는 불균일 촉매로서 새로운 관심을 받고 있다. 산화물 단결정과 같은 잘 정의된 결정물질의 표면을 금속 착화합물 전구체의 지지체로 사용할 수 있다.  $\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{NO}_3)$ 를  $\text{TiO}_2(110)$ 의 단결정 위에 담지하면,  $\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{NO}_3)$ 는 363K의 온도에서 커다란 입자로 self-aggregate됨에 따라 473K에서 소성으로 표면에 높이가 3nm인 큰 Au 입자들이 형성된다. 반면,  $\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{NO}_3)$ 를 담지시키기 전에  $\text{TiO}_2(110)$  표면에 UV를 조사하면, 1nm 미만의 납작한 작은 Au 입자들이 상대적으로 균일하게 분포한다.

### 1. $\text{SiO}_2$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO 상의 Rh dimer

99.9999% He이나 Ar하의 상온에서 petane에 있는  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  혹은 MgO의 표면 OH 그룹들과  $\text{trans}-(\text{RhCp}^*\text{CH}_3)_2(\mu\text{-CH}_2)_2$  ( $\text{Cp}^*$ =pentamethylcyclopentadienyl)이 반응하여 초기 부착된 Rh dimer를 얻을 수 있다.  $\text{SiO}_2$  위의 초기 Rh dimer는 표면에서 단계적인 전이를 거쳐 Rh dimer로 전환된다. 전이과정의 각 단계는 FT-IR와 EXAFS로 분석된다. Rh dimer/ $\text{SiO}_2$ 는 ethane hydroformylation을 위한 촉매로 사용될 수 있다.

Rh acyl 화학종은 hydroformylation을 위한 반응 중간 물질이기 때문에, acyl 리간드를 가지는 dimer가 ethane hydroformylation을 위한 촉매로 선호된다. 따라서, 반응 중간 물질을 가지는 촉매 활성점을 디자인이 가능하다. EXAFS에 의하면, Rh-Rh 결합 길이는 0.270nm인 것으로 나타났다. Dimer에서 acyl 리간드를 가지는 하나의 Rh 원자가 반응점으로 작용하는 반면, 다른 하나의 Rh 원자는 Rh 반응점을 촉진시키는 촉진제 역할을 한다. Rh dimer 촉매를 TiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO에 제조된 경우, 각 생성된 구조는 서로 다르게 나타난다. 산화물 표면에 생성된 각 생성물의 구조는 FT-IR과 EXAFS를 이용하여 분석된다. 표면에서 Rh 화학종의 원하지 않는 aggregation을 피하기 위한 Rh의 담지량은 SiO<sub>2</sub>에서는 0.1-0.2 dimers nm<sup>-2</sup>, TiO<sub>2</sub>에서는 0.6-1.2 dimers nm<sup>-2</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서는 0.3-0.6 dimers nm<sup>-2</sup>, MgO에서는 0.2-0.6 dimers nm<sup>-2</sup>로 제어될 수 있는 것으로 나타났다.

## 2. Molecular imprinting catalysts

Ester hydrolysis를 위하여, molecular imprinting catalysts가 제조되었다. 이러한 촉매를 제조하기 위하여, 먼저 template로 diethyl benylphosphonate가 사용된다. Diethyl benylphosphonate 증기를 실온에서  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 표면 (표면적: 12 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)에 접촉시킨다.  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 지지체로 사용하기 전에 진공 상태에서 2시간 동안 673 K로 가열한다. Template의 양은 알루미늄 1g에 대해 5.4 mg으로 하였다. 얻어진 샘플은 338K에서 Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 증기에 노출되며, 다시 423K에서 H<sub>2</sub>O 증기와 hydrolysis 시킨다. 각 사이클에서 부착된 Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 양은 알루미늄 1g 당 1.8×10<sup>-3</sup> mol로 조절되었다. CVD-hydrolysis 사이클은 알루미늄 표면을 SiO<sub>2</sub> 층으로 완전히 덮기 위해 10정도 반복된다. 그리고 나서 template 분자들은 30 시간 동안 에탄올을 환류시켜 제거한다. CVD-hydrolysis 사이클 이후의 샘플 안에 있는 template 분자들은 알루미늄 표면에 구조적인 변화 없이 그대로 남아 있다. 샘플의 phosphorous 원자들의 양은 ICP mass 분석으로 결정된다. 담지와 추출의 과정 후 P의 양은 22와 3  $\mu$ mol g<sup>-1</sup> cat. 이었다. 이러한 결과들로부터 template의 86%가 추출에 의해 제거될 수 있는 것으로 나타났으며, 그 결과 세공의 수는 19  $\mu$ mol g<sup>-1</sup> cat으로 이는 0.52 nm<sup>-2</sup>의 표면 밀도에 해당한다.

위와 유사한 방법을 사용하되 template는 사용하지 않고 촉매를 제조할 수 있다. 알루미늄 표면을 완전히 덮도록 SiO<sub>2</sub> 층을 형성하기 위하여 충분한 CVD-hydrolysis 사이클의 횟수를 조사하기 위하여, CVD-hydrolysis 사이클의 횟수를 1-10으로 변화시켰다. 알루미늄 표면의 Lewis 산점을 억제시키기 위해서는 10회의 사이클이 필요하였다.

Alkene hydrogenation을 위한 활성점을 얻기 위하여 Rh 착화합물을 가지고 molecular imprinting catalysts를 제조하였다. 간단히 제조 방법을 소개하면, P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>를 template로 사용하였으며, 여기서 P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>분자는 내부 alkene의 hydrogenation을 위한 half-hydrogenated intermediate와 유사하게 작용한다. 먼저 Rh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>를 TiO<sub>2</sub> (P25; 50

$\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )와  $\text{SiO}_2$  (OX50;  $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ )에 담지시킨다. Rh 담지량은 0.1-0.4 wt.%로 조절되었다. 그리고 나서 주어진 양의  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$  template 분자들이 담지된 Rh 원자에 배위되어 CO 리간드가 완전히 소실된다. 마지막으로 얻어진 샘플을 실온에서  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 와  $\text{H}_2\text{O}$  증기에 노출시키고 나서, 348K에서 hydrolysis와 363K에서 evacuation을 수행한다.  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 는 세개의  $\text{SiO}_2$  층에 해당하는 양으로 조절된다. 형성된  $\text{SiO}_2$  층은 고체 상태 MAS  $^{29}\text{Si}$  NMR으로 분석하여,  $\text{Si}(4\text{OSi})$ ,  $\text{Si}(3\text{OSi})$ ,  $\text{Si}(2\text{OSi})$ 의 세가지 구분되는 피크를 얻는다. 이렇게 잘 구분되는 세개의 피크는 대개의  $\text{SiO}_2$ 에서 잘 나타나지 않는 것과는 완전히 다르다. 각 준비 단계에서 얻어진 샘플들은 화학적 분석, FT-IR, ICP mass 분석, 고체 상태 MAS  $^{29}\text{Si}$ 와  $^{31}\text{P}$  NMR, XRF, XPS, EXAFS으로 분석된다. 최종적으로 얻어진 샘플은 촉매로 사용할 때까지 Schlenk 튜브에서 냉장 보관된다.

#### 참고문헌

A. Suzuki, M. Tada, T. Sasaki, T. Shido, Y. Iwasawa, "Design of catalytic sites at oxide surface by metal-complex attaching and molecular imprinting techniques", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 182-183 (2002) 125-136.