팔라듐이 삽입된 MCM-41의 합성 및 이산화탄소를 이용한 메탄올 합성반응에의 응용

정규성, 이현철, 이재성
포항공과대학교 화학공학과

Synthesis of Pd Inserted MCM-41 and Application for Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methanol

Gyu Sung Jung, Hyun Chul Lee, and Jae Sung Lee
Department of Chemical Engineering, Pohang University of Science and Technology,

서론

최근, 나노크기를 갖는 물질의 합성은 그것들의 우수한 전기적, 광학적, 기계적, 촉매적 특성들로 인해 그 가치가 높으며 관심이 지속적으로 증대되고 있다.[1,2] 나노물질을 합성하는 방법들 중 본 연구에서 수행한 방법은 기존의 MCM-41이라 명명되어 널리 알려진 균일한 hexagonal array를 갖는 메조포러스 물질의 channel 또는 pore에 seed impregnation 기술을 이용하여 Pd을 삽입하는 방식이다. 그렇게 처리한 Pd/MCM-41을 acid로 처리하면 Pd nanowire가 만들어지고[2-4] 매우 narrow size distribution을 갖는 촉매 제조가 가능한 것이다. 또한 Pd/MCM41 그 자체를 촉매로써 사용하여 기존의 이산화탄소를 이용한 메탄올 합성반응에 응용하려 한다. 촉매는 일반적으로 active site가 되는 metal의 particle size가 작을수록 훨씬 높은 표면적 수치를 갖게 되어 반응에 유리하다. 따라서 Pd 계열 촉매는 particle size의 control에 연구의 focus가 맞추어 졌으며 그에 따라 particle size를 제어할 수 있으며 현재까지 가장 우수한 성능을 보이는 촉매제조법인 Microemulsion 방법에 의해 촉매가 제조되었다. 이 방법을 통하면 평균 크기 1.8nm를 갖는 것부터10nm 정도의 크기를 갖는 촉매까지 금속 입자경을 제어할 수가 있다. 그러나 이 방법도 궁극의 해결책이 될 수는 없다. 일단 particle size 가 너무 작아지면 supporter의 migration으로 인해 active site가 뒤덮혀 촉매 활성을 급격히 잃게 되고 또한 이 경우엔 alloy가 형성될 수 있는데 alloy는 전혀 촉매 특성을 보이지 않는다.[5] 그리고 microemulsion의 최강점으로 꼽히는 금속 입자경의 제어라는 것도 사실상 큰 의미를 가질 수는 없다. 그 이유는, 예를 들어 평균 크기 2nm라고 해도 사실상 broad한 range에서의 particle size를 평균해서 나온 값이기 때문이다. 이에 본 연구를 시도하게 되었고, narrow한 particle size distribution을 갖는 (이상적으로는 mono-disperse한) Pd nano particle을 제조하려는 계획에 있다. 더불어, zinc를 이용하여 mesoporous material의 합성에 성공하기만 한다면 굳이 그 mold를 제거하지 않고 바로 촉매(with good supporter)로 쓸 수 있기 때문에 ZMS(Zinc Molecular Sieve)의 개발에 큰 가치가 있다고 할 수 있다.

실험

MCM-41: 먼저 물과 surfactant를 일정 비율로 넣고 homogeneous mixture가 되도록 1시간 이상 상온에서 stirring을 해준다. Surfactant로는 탄소수가 16개인 CTAB (cetyltrimethylammoniumbromide)을 사용하였다. 균일한 상태의 homogeneous mixture가 되면 vigorous stirring을 해주면서 동시에 SiO_2와 Na_2O 를 dropwise 방식으로 addition 해준다. 전체 반응물의 몰비는 Surfactant : SiO_2 : Na_2O : H_2O = 0.25 : 1 : 0.25 : 50으로 맞추었다. 1시간이상 stirring을 해주면 gel mixture 상태가 되는데 이때 hydrothermal treatment를 해준다. 정압을 유지할 수 있는 반응기에 넣고 100^{o}C 로 24시간동안 처리해준다. Room temperature로 cooling 후 acetic acid를 이용하여 pH control을 해주었는데 pH = 10.2가 되도록 조절하였다. 그리고 다시 hydrothermal treatment와 pH control을 매일 반복하여 총 3일간 처리를 해주었다. 또한 MCM-41의 고질적인 문제인 물과 열에 대한 불안정성을 극복하기 위해 pH

control과 더불어 salt treatment를 하였다. 사용한 salt는 NaCl로써 surfactant 대비 3배의 몰비로 첨가하였다. 에탄올을 이용하여 filtering, washing 과정을 거친 후 drying(R.T. for 12h and 110°C for 6h)을 거쳐 소성(550°C for 6h)을 하면 mesoporous silica가 완성된다.

Pd/MCM-41 by seed-imp.: MCM-41 2g을 물 200ml에 넣고 교반한 후 MCM-41 대비 0.5wt%의 Pd(Palladium nitrate)을 seed로써 넣고 3시간 동안 stirring한다. 물을 이용하여 여러번 filtering 후 110°C에서 12시간 동안 Drying을 한다. 소성 과정은 먼저 350°C에서 2시간 산소로 소성한 후 300°C에서 2시간 동안 수소로 reduction과정을 거친다. 이렇게 만들어진 물질과 이것에 대한 5wt%의 Pd을 물과 함께 wet-impregnation 방법으로 다음 과정을 수행한다. 3시간 동안 stirring을 해주고 evaporation, Drying 과정을 거쳐 수소를 이용하여 300°C에서 2시간 동안 reduction을 해주면 Pd이 삽입된 MCM-41이 완성된다.

Free standing Pd nanowire: 만들어진 Pd/MCM-41을 10wt%의 HF/EtOH solution에 녹이고 2시간 정도 천천히 stirring을 해주면 틀을 이루고 있던 Si는 모두 solution에 녹게된다. 에탄올을 이용하여 filtering을 해서 여러 번 씻어준 후 채취하여 에탄올 용액 속에 보관하게 된다. 이후 TEM등으로 분석하게 된다.

반응실험: 스테인레스로 만들어진 관형 반응기(O.D. =3/8 inch)에 glass wool이나 silicon wool과 함께 glass bead를 채우고 그 위에 촉매를 충진했으며 촉매 1g당 200 ml / min (WHSV = flow rate of feed gases / weight of catalyst)-weight hourly space velocity of $3H_2/CO_2$ =200 ml/min/g 의 반응기체를 흘렸고 수소와 이산화탄소의 비는 3 :1의 당량비를 유지하며 흘렸다. 반응 전에 수소와 헬륨기체를 흘리면서 두시간 이상 환원반응을 시켰다. PID controller를 이용하여 온도조절이 가능한 전기로를 이용하여 가열하였고, 반응 온도는 523K에서 반응이 진행되었고 가압은 30 atm의 압을 고압용 MFC(Brooks 5850)와 Back Pressure regulator(Tescom)를 이용하여 가압환경을 만들었다.

반응 후의 기체에 대한 sampling은 6-port valco valve를 이용하여 취했으며 GC 5890(II) 를 이용하여 분석하였다.

결과 및 토론

일반적인 impregnation 방법으로 Pd을 MCM-41에 삽입할 경우 pore안으로 쉽게 들어가지 않을 뿐만 아니라 입구를 막는 경우 덩어리채 돌아다니는 등 여러 문제가 있었다. 반면 seed-impregnation technique을 이용할 경우 미량의 Pd을 seed로 미리 잡아넣고 washing을 통해 wall 외부에 있을 것으로 추정되는 불필요한 Pd 입자를 제거해준 뒤 reduction을 거쳐 순수한 Pd seed만을 pore내에 잡아두게 된다. 그 후 다시 impregnatiom 방법으로 원하는 loading양의 Pd을 넣어주면, 어느정도는 wall 외부에 가서 붙어있는 경우도 있겠지만 처음부터 무작정 impregnation 방법으로 잡아넣는 경우와 비교하면 효과가 향상됨을 확인할 수 있다.

Figure 1에 X-ray diffraction pattern을 비교하여 나타내었다. Low-angle에서의 MCM-41의 주요 peak들은 MCM-41의 전형적인 구조를 잘 반영하며 뚜렷이 나타나 있고 Pd을 삽입한 경우에도 균일한 hexagonal array structure가 붕괴되지 않고 유지함을 확인할 수 있다. Peak의 intensity가 줄어듬을 확인 할 수 있는데 이것이 pore안에 Pd이 들어갔음을 알 수 있는 하나의 증거이다. High-angle에서의 X-ray diffraction pattern을 figure 2에 나타내었다. 순수한 Pd금속임을 나타내는 주요 peak들이 정확한 위치에 뚜렷이 나타남을 확인할 수 있다. 다른 불순물 peak는 관찰되지 않았다.

BET 측정결과는 또 하나의 단서를 제공하는데, 바로 Pd/MCM-41의 경우 MCM-41과 비교해 어느 정도의 surface area와 pore volume의 감소를 확인할 수 있다는 점이다. MCM-41의 경우 surface area가 822.7m^2/g 인데 비해 Pd/MCM-41은 669.2m^2/g 으로 감소하였고 Pore volume의 경우 0.85cm^3/g 에서 0.57cm^3/g 으로 감소하였다.

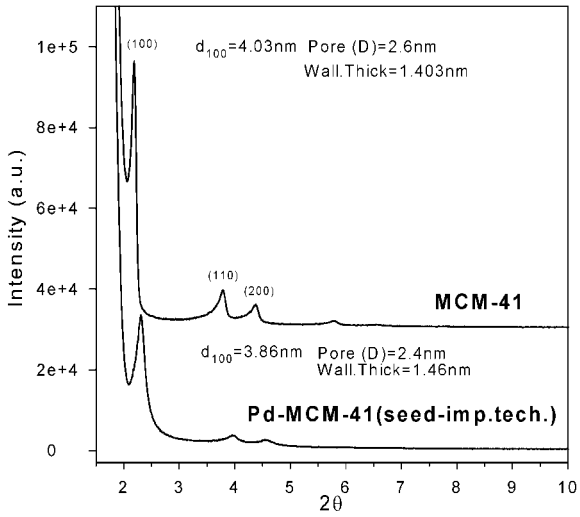

Figure 1. Low angle X-ray diffraction pattern for the MCM-41 and Pd/MCM-41

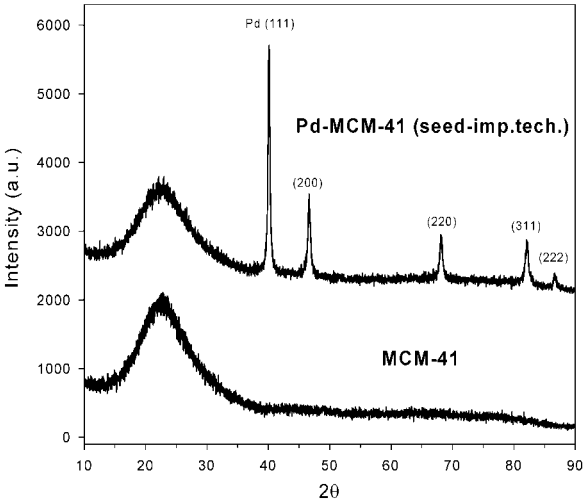

Figure 2. High angle X-ray diffraction pattern for the MCM-41 and Pd/MCM-41

Surface area와 pore volume에서의 이러한 작은 변화는 메탈이 pore의 입구를 막고 있거나 pore외부에만 머물러 있는 것이 아니라 내부로 들어가 있음을 주장할 수 있는 증거로 보는 것이 일반적인 견해이다.[6]

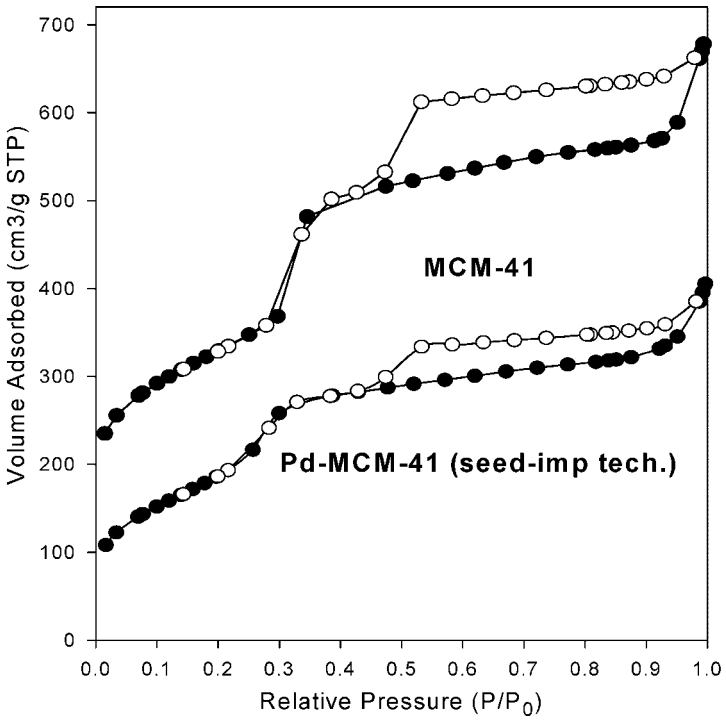

Figure 3. Dependence of N_2 adsorption(filied circles) and desertion(open circles) isotherms for the MCM-41 and Pd/MCM-41

TEM image를 figure 4에서 살펴보면 channel을 따라 Pd이 삽입된 모습을 관찰할 수 있다. Pore의 지름은 2.4nm로 추정되며 metal이 삽입되어 달라붙음에 따라 실제 지름은 줄고 wall의 두께가 늘어남을 확인할 수 있었다. Pd nanowire가 생성된다면 그것의 지름 또한 비슷한 수준이 됨을 예측할 수 있다.

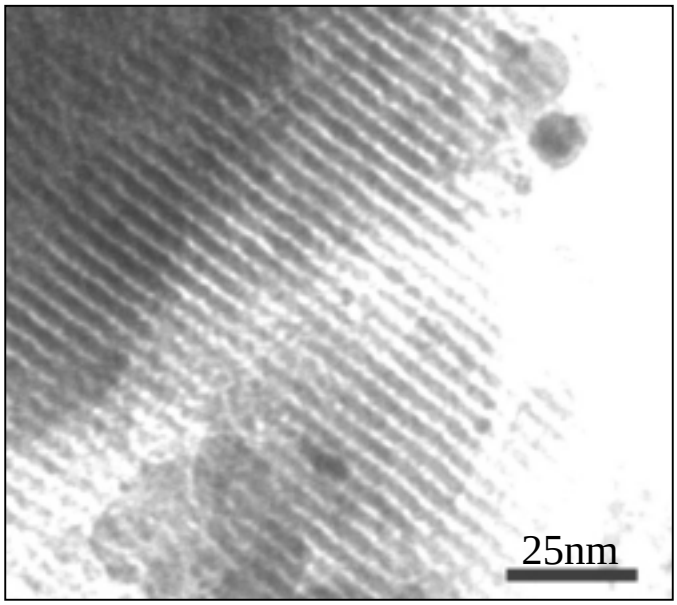

Figure 4. TEM image of palladium inserted MCM-41

이와 같이 제조한 여러 타입의 material을 촉매로 사용하여 반응실험을 수행하였다. Supporter로 쓰는 물질이 기존의 zinc에서 si로 바뀌어 단순 비교하기엔 모호한 점이 있지만 Pd/MCM-41의 경우 conversion에서 향상된 결과를 보임이 관찰되었다. 또한 SiO_2를 제거한 순수한 Pd nano particle을 그 자체로 촉매로 사용하여 반응실험을 수행하였다.

감사의글

본 연구는 BK-21 프로그램에 의해서 지원되었습니다.

참고문헌

[1] A.P.Alivisatos, Science, **271**, 933 (1996).
[2] Kyung-Bok Lee, Sang-Min Lee, and Jinwoo Cheon, Adv.Mater.,13, No. 7 (2001).
[3] Hyun June Shin, Chang Hyun Ko and Ryong Ryoo, J.Mater.Chem, **11**, 260-261 (2001).
[4] Zheng Liu, Yasuhiro Sakamoto, Tetsu Ohsuna, Kenji Hiraga, Osamu Terasaki, Chang Hyun Ko, Hyun June Shin, and Ryong Ryoo, Angew. Chem. Int. Ed., 39, No.17 (2000).
[5] J.Y.Lee, POSTECH, Master thesis, (2001).
[6] Hongkyu Kang, Young-wook Jun, Jong-Il Park, Kyung-Bok Lee, and Jinwoo-Cheon, Chem.Mater.12, 3530-3532 (2000).