

크롬 질화물(CrN)의 합성 및 촉매특성에 관한 연구

이용진 · 권혁희[†]

승실대학교 환경화학공학과
(2006년 3월 28일 접수, 2006년 6월 19일 채택)

Synthesis of Chromium Nitride and Evaluation of its Catalytic Property

Yong-Jin Lee and Heock-Hoi Kwon[†]

Department of Chemical and Environmental Engineering, Soongsil University, Seoul 156-743, Korea
(Received March 28, 2006; accepted June 19, 2006)

CrCl_3 를 NH_3 와 반응시켜 약 850 °C에서 표면적이 높은 단일 상 CrN 촉매를 합성하였다. 열질량분석을 통해 고체상 화학변이가 발생하는 온도를 파악하였고 물질의 상을 XRD로 분석하였다. 합성물질의 표면적, 결정크기 등을 분석하였고 합성변수의 영향을 확인하였다. 합성된 질화물의 표면적은 12~47 m^2/g 이었다. 공간속도는 표면적 증가에 약하게나마 영향을 미쳤는데 반응중간생성물의 빠른 제거가 표면적을 높이는데 기여하는 것으로 파악되었다. 승온환원반응 분석 결과 CrN은 비활성화(passivation)시 거의 산화되지 않아 수소분위기에서의 환원이 거의 일어나지 않았으며 약 700 °C와 950 °C 부근에서 결정격자 중의 질소가 N_2 로 분해되었다. 공기분위기에서 10 K/min의 속도로 가열하면 300 °C 이후의 온도에서 산화가 진행되어 800 °C 부근에서 Cr_2O_3 상이 형성되기 시작하였으며 900 °C에서도 완전히 산화되지 않았다. 부탄과 피리딘을 이용한 활성실험 결과 CrN 촉매는 탈수소반응에 선택적으로 높은 활성을 가졌으며 수첨탈질이나 수소분해반응 활성은 거의 없었다. 부탄의 탈수소반응에서 부피반응속도는 상용 촉매인 Pt-Sn/ Al_2O_3 보다 우수하였다.

We synthesized phase pure CrN having surface areas up to 47 m^2/g starting from CrCl_3 with NH_3 . Thermal Gravimetric Analysis coupled with X-ray diffraction was carried out to identify solid state transition temperatures and the phase after each transition. In addition, the BET surface areas, pore size distributions, and crystalline diameters for the synthesized materials were analyzed. Space velocity influenced a little to the surface areas of the prepared materials, while heating rate did not. We believe it is due to the fast removal of reaction by-products from the system. Temperature programmed reduction results revealed that the CrN was hardly passivated by 1% O_2 . Molecular nitrogen was detected from CrN at 700 and 950 °C, which may be from lattice nitrogen. In temperature programmed oxidation with heating rate of 10 K/min in flowing air, oxidation started at or higher than 300 °C and resulting Cr_2O_3 phase was observed with XRD at around 800 °C. However the oxidation was not completed even at 900 °C. CrN catalysts were highly active for n-butane dehydrogenation reaction. Their activity is even higher than that of a commercial Pt-Sn/ Al_2O_3 dehydrogenation catalyst in terms of volumetric reaction rate. However, CrN was not active in pyridine hydrodenitrogenation.

Keywords: CrN, temperature programmed reaction, butane dehydrogenation, metal nitride

1. 서 론

초기 전이금속 질화물과 탄화물 촉매는 독특한 촉매 활성으로 인해 서 귀금속에 촉매나 고가 상용촉매를 대체할 수 있는 후보물질로 인식되어 연구에 관심과 노력이 경주되어 왔다. 이 촉매들은 여러 화학 반응에 있어서 백금 촉매와 유사한 촉매 특성을 보였는데 탄화수소의 탈수소화, 수소 분해, 이성질화반응 등이 대표적이다[1-4]. 여러 전이금속 질화물과 탄화물 촉매 중에서도 특히 몰리브덴(Mo)과 텅스텐(W)의 질화물과 탄화물이 가장 많이 연구되었는데 이는 이들 촉매들이 일산화탄소 산화, 수첨탈질, 수첨탈황, 암모니아 합성 등의 여러 반응들에서 높은 촉매 활성을 보였기 때문이다[2,5-9]. 또한 기존

상용촉매의 약점 중의 하나인 황과 같은 피독 물질에 대한 높은 내피독성도 간과할 수 없는 장점이다[10,11].

최근 일련의 연구들에서 V족과 VI족 전이금속 질화물과 탄화물 촉매 중 4가지 금속 즉, V, Nb, W, Mo의 화합물들을 이용하여 몇 가지 탄화수소의 활성화 특성에 대해 그 결과를 발표하였다[3,12,13]. 비금속 원자 및 금속 원자 종류, 결정격자 구조 변화가 촉매 활성에 미치는 영향 등을 정량화하였는데 부탄(n-butane)을 이용해 450 °C, 상압에서 실험한 결과 Nb 질화물과 탄화물을 제외한 V~VI족 질화물과 탄화물 촉매들이 부탄의 탈수소화 반응에 있어서 Pt-Sn/ Al_2O_3 상용촉매와 비슷하거나 오히려 높은 촉매 활성을 보였다. 물질별 활성도는 $\text{Mo}_2\text{N} > \text{W}_2\text{C} \approx \text{WC} > \text{W}_2\text{N} \approx \text{WC}_{1-x} > \text{Mo}_2\text{C} > \text{VN} \approx \text{V}_8\text{C}_7$ 의 순으로 나타났는데 금속의 종류가 촉매활성 변화에 가장 큰 영향을 미쳤다.

[†] 주 저자 (e-mail: hkwon@ssu.ac.kr)

VI족 질화물과 탄화물이 수소분해(hydrogenolysis), 탈수소, 이성질화 반응에 높은 활성을 보인 반면 선택성이 현저하게 떨어지고 V족 촉매 물질들은 활성이 상대적으로 낮은 반면 탈수소반응에 대한 선택성은 탁월한 것으로 나타났다. Near-edge X-ray absorption fine structure spectroscopy (NEXAFS)를 이용한 분석에서는 물질들의 전자구조가 금속의 종류에 따라 특성피크들이 현저히 틀려지지만 동일금속의 질화물과 탄화물에 대해서는 어느 정도의 유사성을 보여 이들의 전자특성이 동일금속 질화물과 탄화물이 보이는 유사한 촉매특성과 밀접하게 연관되어 있음을 시사하였다[13].

그러나 아쉽게도 VI족의 4주기 원소인 Cr과 V족의 6주기 원소인 Ta의 질화물이나 탄화물은 비교되지 않았는데 전이금속 산화물을 이용한 합성 온도가 1000 °C를 넘는 고온이었던 것이 주원인이었다. 1000 °C를 초과하는 합성실험은 여건상 수행할 수 없었을 뿐만 아니라 승온합성법(temperature programmed reaction)을 통한 고온에서의 전이금속 질화물과 탄화물 합성은 소결현상 때문에 촉매화학에서 중요시되는 높은 표면적을 내지 못하는 것이 일반적이다. 합성에서의 이러한 한계는 V~VI 족 전이금속 질화물과 탄화물 촉매의 금속원자의 종류와 구조, 결정격자 내 금속원자와 비금속 원자 간의 화학 양론비 등의 물질특성과 촉매특성 사이의 상관관계를 체계적으로 연구하는데 제한요소로 작용하였다. 따라서 Cr과 Ta 같은 일부 난합성 금속 질화물과 탄화물의 경우는 기존 산화물을 이용한 승온합성법 이외의 제조 방법을 확립하는 것이 이들 초기 전이금속 촉매물질들의 촉매특성을 체계적으로 평가하는데 필수적인 것이다.

전이금속 질화물과 탄화물 제조법은 이미 여러 가지가 문헌에 소개되어왔다. 그러나 큰 표면적을 갖도록 제조하는 것이 촉매 상용화 및 연구개발에 필수적인데 이는 승온합성법의 개발로 가능하게 되었다. 이 합성법은 주로 금속산화물에 질화물의 경우는 암모니아나 질소를, 탄화물의 경우는 일정비율의 수소와 함께 메탄 등의 탄화수소를 공급하면서 전체 반응을 몇 개의 구간으로 나눠 승온/항온 과정을 거쳐 최종적으로 질화물과 탄화물을 형성하는 것이다. 반응 중간물질이 병렬로 두 개 이상 존재하는 경우에는 승온속도와 공간속도 등의 반응조건들을 조절하여 서로 다른 반응 중간물질의 선택할 수 있어 각각 다른 구조와 특성을 갖는 물질들을 제조할 수 있게 되는데 대표적인 경우가 몰리브덴 질화물이다. Choi 등[5,14]은 MoO₃와 NH₃를 이용하여 승온합성법으로 Mo질화물을 합성할 때, 승온속도를 다르게 함으로써 중간물질로 MoO₂를 거쳐 Mo₂N을 합성하면 수십 m²/g 이하의 표면적을 갖는 Mo₂N과 Mo 금속혼합물을 얻었고 HxMoO₃ → MoO_xN_{1-x}의 경로를 거쳐 Mo₂N을 합성하면 200 m²/g이 넘는 표면적을 갖는 물질을 합성할 수 있다고 보고한 바 있다. 이외의 대부분의 분말 야금학적 고온합성방법은 최종 합성물의 표면적이 작아 촉매물질 제조 방법으로는 적절하지 않은 것으로 알려져 있다[15].

크롬 질화물의 합성은 주요 적용분야인 강화코팅(hard coating)에 집중되어 있는 실정으로 주 합성법은 plasma-beam sputtering이나 pulsed laser deposition[16,17], 암모니아와 탄화수소를 이용한 크롬 산화물이나 크롬산염 등과의 고온 반응[18], 액체질소를 이용한 spark discharge[19], 진공 챔플 안에서 CrCl₃와 Li₃N을 반응시키는 solid state metathesis[20], Cr₂S₃와 암모니아를 725 °C에서 합성하는 ammonolysis [21]법 등이 소개된바 있으나 코팅을 목적으로 합성한 때문인지 표면적에 대한 언급은 찾을 수 없었다. 그리고 크롬 질화물의 촉매 특성에 대해 연구한 논문은 더욱 찾아보기 힘든 실정이다.

따라서 본 연구에서는 VI족의 크롬을 대상으로 비교적 저온에서 높은 표면적을 갖는 질화물 합성 방법의 하나로 크롬 염화물을 암모니

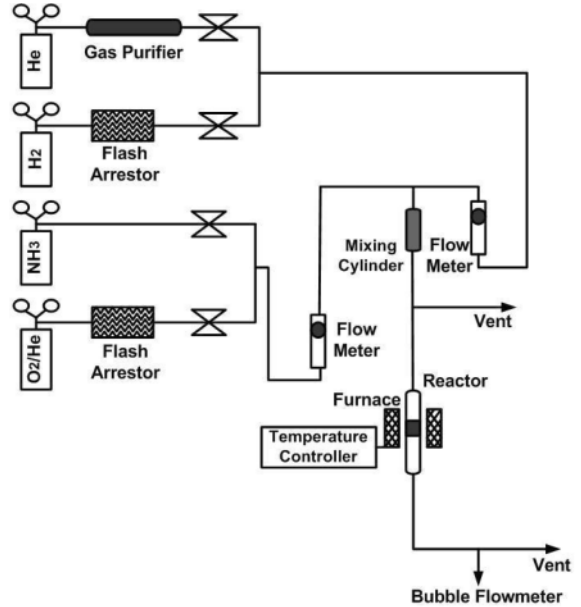


Figure 1. Schematic of the system used to synthesize chromium nitride.

아와 반응시켜 질화물을 얻는 실험을 진행하였으며 제조한 물질들의 표면 및 벌크 특성, 산화특성에 대해 조사하였다. 또한 승온속도와 공간속도가 크롬질화물의 표면 특성에 미치는 영향에 대해 알아보았다. 합성한 크롬 질화물의 촉매특성을 파악하기 위하여 n-butane과 pyridine을 이용하여 탈수소화, 이성질화, 수소분해, 수첨 탈질반응에 대한 활성과 선택성에 대해 연구하고 V~VI족 전이금속 질화물 촉매들의 활성과 비교하였다.

2. 실험

2.1. 크롬 질화물의 합성 및 분석

암모니아와 반응하는 전구물질의 질화온도를 측정하기 위해 열질량분석(Thermal Gravimetric Analysis; TGA)을 Cahn사의 모델 TG-171을 이용해 수행하였다. 석영 샘플홀더 위에 약 70 mg의 염화크롬(CrCl₃; Alfa, 99.95%)을 넣고 암모니아(Scott, 99.99%)를 약 50 mL/min으로 흘려주면서 승온(60 K/h)에 따른 질량변화를 기록하였다. 공기분위기에서 금속질화물의 TGA 분석은 Mettler Toledo사의 Mettler M3모형을 이용하여 10 K/min의 승온속도로 측정하였다.

크롬질화물 시료는 염화크롬을 99.99% NH₃와 반응시켜 얻었다. 합성조건에 따른 생성물의 특성연구를 위해 공간속도와 승온속도를 변화시켰다. 촉매물질 제조에 사용한 반응기는 약 2.5 cm의 외경을 갖는 석영관을 이용하여 그 중심부에 석영 섬유를 일정 두께로 넣어 평탄하게 한 후 약 2 g 내외의 염화물을 넣어 온도 조절 장치(Omega, CN-2120)가 연결된 전기로의 중앙에 위치시킨 후 K-type 열전쌍을 염화물 상단부에 위치시켜 온도를 조절하였다. 원하는 공간속도(molar hourly space velocity, SV)가 50~500 h⁻¹이 되도록 암모니아 유속을 조절한 후 TGA 결과로 얻어진 온도를 기준으로 반응온도까지 승온하였다. 승온속도는 60과 180 K/h로 하였다. 물질 합성 후에는 전기로를 열어 상온으로 급랭 시킨 후 1% O₂ (He balance)를 20 mL/min의 유속으로 흘려주면서 2 h 동안 비활성화(passivation)시켜 보관하였다. 촉매물질제조 전체 흐름도는 Figure 1에 제시하였다.

비활성화된 생성물의 bulk 분석은 Cu K α 방사원을 갖는 Rigaku사의 Rotaflex DMAX-B 회절기를 사용하였다. 평균 결정 크기는 Scherrer식을 이용해 구했다. 회절기의 작동조건은 40 kV, 100 mA였다.

표면적은 Micromeritics 사의 ASAP2010 표면분석기를 이용하였다. 표면적 측정에 사용한 시료들은 비활성화된 부분과 흡착된 이물질을 제거하기 위해 모두 500 °C에서 3 h 동안 99.99%의 수소로 전처리한 후 20 min 동안 99.99%의 헬륨을 흘려주었다. 사용된 가스들의 유속은 모두 20 mL/min이었고 상압에서 이뤄졌다. 표면적은 액체질소 온도(-196 °C)에서 30% 질소와 헬륨 혼합물을 이용하여 측정하였고 비표면적은 다음 식으로 계산하였다.

$$S_g = \frac{2.86A_d V_c}{A_c W_{cat}}$$

여기서 A_d 와 A_c 는 탈착 피크와 보정피크의 면적이고 V_c 는 보정 부피, W_{cat} 는 촉매질량이다. BET 비표면적은 3번씩 측정하여 평균값을 구하였다.

촉매물질의 활성점을 측정하기 위하여 CO-TPD를 통해 흡착된 CO의 양을 측정하여 활성점의 간접지표로 사용하였다. 185 μ L의 샘플링 용량을 갖는 loop가 장착된 Micromeritics Autochem 2910을 이용, 펄스 주입법으로 CO 흡착량을 측정하였다. 시용된 시료들은 480 °C에서 3 h 동안 20 mL/min의 수소 처리, He flushing 후에 흡착실험을 수행하였다. 사용된 CO의 농도는 10% (He balance)였다.

2.2. 전이금속 질화를 촉매특성평가 실험

생성된 촉매물질의 촉매특성을 알아보기 위하여 부탄과 피리딘 활성실험을 수행하였다. 외경이 6 mm인 석영반응기에 10~30 mg의 촉매를 석영섬유 위에 고정시키고 바로 위에 열전쌍을 위치시켜 온도를 측정하면서 반응물을 흘려주었다. 촉매반응 후의 시료는 GC (HP, 5890)를 이용해 분석하였다. 촉매들은 500 °C 수소를 분당 20 mL 씩 흘려주어 먼저 환원하였다. 환원 후 온도를 450 °C로 낮추고 반응가스를 흘려주었다. 375~450 °C의 온도 영역에 대해 상압에서 반응속도를 측정하였다. 반응 가스는 4% 부탄을 헬륨에 섞어 사용하였으며 99.99%의 수소는 질량유속 조절계(MFC, Tylan FC-260)로 그 유속을 조절하였다. 사용된 가스의 부피%는 부탄, 수소, 헬륨이 각각 4, 60, 36이었으며 혼합물의 전체 유속은 50 mL/min이었다. 부탄의 전환율은 3% 미만을 유지하여 미분 반응기의 해석을 따르도록 하였다. 반응물은 3.05m n-Octane/Porasil C Packed column (Alltech Associates)를 사용하였고 HP 5890 GC로 FID를 연결해 측정하였다. 적분된 피크 아랫부분의 면적은 여러 가지 분석용 표준 가스 혼합물(Scott, 2%)을 이용하여 반응인자를 고려하여 계산하였다. 석영반응기에 의한 생성물들은 무시할 정도였다.

부탄의 전환율 ($-r_B$)은 다음 식으로 계산되었다.

$$-r_B = F_T \frac{X_B}{W_{cat}}$$

여기서 F_T 는 전몰유속(total molar flow rate), W_{cat} 는 촉매질량이다. X_B 는 다음식을 이용해 계산하였다.

$$X_B = \frac{y_i n_i}{y_b + \sum y_i n_i}$$

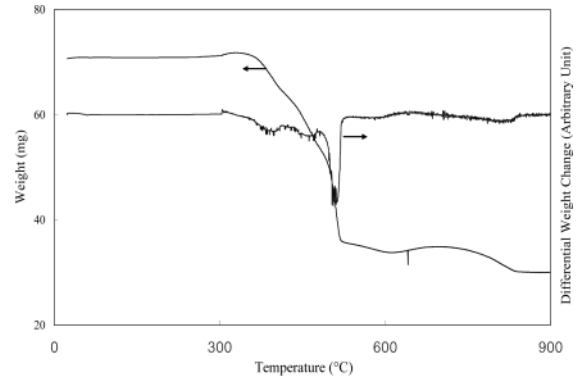


Figure 2. Thermal gravimetric analysis results for the nitridation of $CrCl_3$ with NH_3 .

여기서 y_b 와 y_i 는 부탄과 i인자의 몰분율이고 n_i 는 i인자의 stoichiometric coefficient이다. 각각의 생성물에 대한 선택도는 부탄의 전환된 몰수 중에 생성된 물질의 몰수에 대한 백분율로 나타내었다. 활성실험과 관련된 자세한 공정도는 참고문헌에서 찾을 수 있다[22].

합성한 촉매의 수침탈질 활성 여부를 평가하기 위해 피리딘을 사용하였다. 약 200 mg의 촉매를 직경 6.4 mm되는 석영반응기의 중간에 석영 섬유를 평탄하게 깔고 넣은 후 전기로에 위치시켰다. 전처리는 부탄활성실험의 경우와 동일하게 수행하였다. 400 °C에서 활성도를 평가하였으며 피리딘은 얼음물에 담긴 버블러를 분당 20 mL의 수소를 흘려주어 공급하였고 이때의 피리딘 증기압은 약 4.54 Torr로 반응물중 피리딘의 농도는 약 0.6 mol%였다. 반응 생성물은 Hayesep D packed column (Alltech Associates)가 장착된 HP 5890 GC로 FID를 이용해 분석하였다.

3. 결과 및 토론

3.1. 크롬염화물의 질화반응과 반응인자의 영향에 따른 표면 및 벌크 특성분석

크롬질화물을 제조하기 위해 암모니아를 질소원으로 염화크롬을 승온합성하였다. 산화물을 이용한 승온합성법과 마찬가지로 중간물질을 얻을 수 있는 반응조건을 찾기 위해 열중량 분석(TGA)을 수행하여 Figure 2에 제시하였다. 고체 전이반응의 정확한 온도를 밝히기 위해 물질중량을 온도로 미분한 도함수, dW_{cat}/dT 를 같이 도시하였다. 승온속도를 60 K/h로 했을 때 반응은 약 300 °C 부근에서 시작되어 390 °C, 460 °C 부근에서 본격적인 질량감소가 일어나고 약 510 °C 부근에서 질화반응의 정점에 이르는 것으로 나타났다. 510 °C 이후의 온도에서도 무게변화가 미약하게 관측되었으나, 어떤 반응에 의한 것인지 알 수 없었다. 질량변화가 수반되는 반응은 약 850 °C에서 종료되었다. TGA 실험 결과를 실험 시작 전과 종료 후의 중량변화로 계산한 결과 약 57%의 중량감소가 나타났는데 이는 $CrCl_3$ 에서 CrN으로의 상전이 발생할 경우의 이론적 중량감소인 58.3%와 매우 유사한 결과였다. 급격한 질량감소를 수반하는 반응(460 °C 부근)이 마무리되는 480 °C에서의 질량은 초기 $CrCl_3$ 질량과 비교할 때 약 23.8% 감소했는데 $CrCl_3 \rightarrow CrCl_2$ 반응에서 수반되는 질량감소가 22.4%인 점을 고려하면 염소원자가 결정에서 탈락하는 반응으로 판단된다. 물질들 간의 상호비교를 위해 각 물질들의 물리적 특성을 Table 1에 요약하였다.

생성된 물질들의 최종 온도별 성상을 비교연구하기 위해 $CrCl_3$ 를 각각 500, 700, 850 °C에서 반응을 중지시키고 급랭시킨 후 측정된 X-

Table 1. Material Properties of Chromium Chlorides and Chromium Nitride

Formula	Mol. wt.	Crystalline	Density (g/cm ³)	Melting point (°C)	Boiling point (°C)
CrCl ₃	158.35	violet, trigonal	2.76	1150	sublime at 1300
CrCl ₂	122.90	white, needle	2.88	824	-
CrN	66.00	cubic or amorphous	5.9	d 1700	-

Table 2. Effects of Heating Rates and Space Velocities on Structural Properties on Chromium Nitrides

Material Code	Space Velocity (h ⁻¹)	Heating Rate (K/h)	Surface Area (m ² /g)
CrN-1	500	180	47
CrN-2		60	20
CrN-3		180	24
CrN-4		60	21
CrN-5	50	180	12
CrN-6		180	23
CrN-7		60	15
CrN-8		60	13

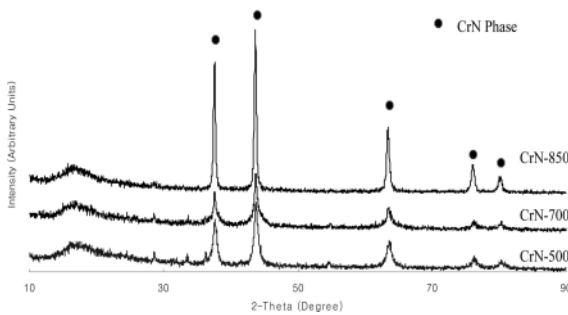


Figure 3. X-ray diffraction patterns of the products from the reaction of CrCl₃ with NH₃. These materials were collected after quenching the reaction at 500, 700, and 850 °C, respectively. All the peaks were well matched each other.

선 회절패턴을 Figure 3에 제시하였다. 반응온도에 무관하게 CrN 상이 관찰되었으며 반응온도가 높을수록 결정도가 증가하였다. TGA 결과와 비교하면 CrN이 형성되기 시작하는 온도는 500 °C 부근으로 판단되는데 그 후의 온도에서 발생한 질량변화는 물질 내부까지 질화되어가는 과정에서 발생한 것으로 사료된다. XRD 결과로 계산한 결정 크기는 각각 22, 32, 44 nm로 반응 온도가 높아지면서 결정도 성장하였다. 이상의 결과를 종합하여 크롬 질화물 합성 온도는 중량변화가 거의 없는 850 °C로 선정하였고 합성변수의 영향분석을 위한 중간온도는 510 °C로 정하였다.

합성변수인 승온속도와 공간속도의 크롬 질화물 표면특성에 미치는 영향을 연구하기위해 승온속도는 60과 180 K/h, 공간속도는 약 50과 500 h⁻¹의 값으로 변화시키며 얻어진 크롬시료의 표면적을 Table 2에 나타내었다. 온도 상승에 따른 반응의 진행은 흰색 결정이 반응기 후단에서 생성되는 것을 보고도 알 수 있었는데 XRD로 확인한 결과 순수한 NH₄Cl로 밝혀졌다. 따라서 고체상 질화반응은 TGA 결과와 종합해보면 CrCl₃ → CrCl₂의 탈염소반응 후 염소원자와 암모니아로 공급된 질소원자의 직접적인 치환이 주반응인 것으로 사료된다. 크롬 질화물 시료의 표면적에 미치는 승온속도의 영향은 거의 없었다. 두개 이상의 반응 중간물질이 있어 합성변수의 조절로 반응경로를 바꿀 수

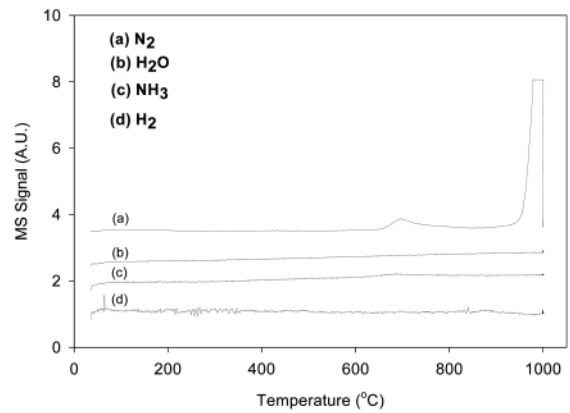


Figure 4. Temperature programmed reduction spectra for a passivated chromium nitride. The 5% H₂ (He balance) flow rate was 20 mL/min and the heating rate was 10 K/min.

있었던 Mo₂N의 합성 때와는 달리 본 실험조건에서는 반응경로를 바꿀 수 있는 두개 이상의 반응 중간물질이 존재하지 않기 때문에 승온속도 영향이 나타나지 않은 것으로 판단된다. 유사한 결과가 바나듐의 질화물과 탄화물 합성연구에서도 확인된 바 있다[12,13,22]. 그러나 공간속도의 변화는 생성물질의 표면적 변화에 어느 정도 영향을 주었다. 반응 중 발생하는 NH₄Cl 등을 포함한 생성물질의 빠른 제거가 표면적을 증가시키는데 도움이 됨을 암시하는 것이다. 금속 산화물을 전구체로 사용했을 경우 필연적으로 발생하는 물 분자에 의한 수열소결(hydrothermal sintering) 현상이 본 실험에서 일어나지는 않았지만 역시 생성물의 빠른 제거가 표면발달에 도움을 준다는 관점에서는 동일한 결과로 사료되며 유사한 결과들이 보고된 바 있다[23-25].

전이금속 질화물과 탄화물들은 공기 중에서 자연 발화하는(pyrophoric) 경우가 많아 안정성 확보 차원에서 표면을 부분 산화시켜 공기 중에서 안정화시키는 비활성화(passivation) 과정을 일반적으로 거치게 된다. 따라서 표면 특성 분석이나 촉매활성 측정을 위해서는 수소를 이용해 고온에서 물질표면을 다시 환원시키는 과정을 거쳐야 한다. 이 산화피막은 대개 450 °C 이상의 고온이면 환원되는 것으로 알

Table 3. Catalytic Properties of the Group V~VI Transition Metal Nitrides on Butane Activation

Material	Surface Area (m ² /g)	Gravimetric Reaction Rate (nmol/g·s) ^a	Volumetric Reaction Rate (μmol/cm ³ ·s)	Activity (nmol/m ² ·s)	Activation Energy (kJ/mol)	Reference
CrN (CrN-4)	21	213	1.3	10.1	117	-
CrN (CrN-1)	47	460	2.7	9.8	130	-
VN	14	89	0.3	6.2	159	12
NbN	33	<0.1	<0.1	<0.1	-	22
Mo ₂ N	21	3760	18	179	117	3
W ₂ N	81	5855	52	72	134	3
Pt-Sn/Al ₂ O ₃	228	354	0.7	-	117	12

^a Measured under differential conditions at 450 °C and 101 kPa for a reactant mixture containing 4% C₄H₁₀, 60% H₂ and 36% He

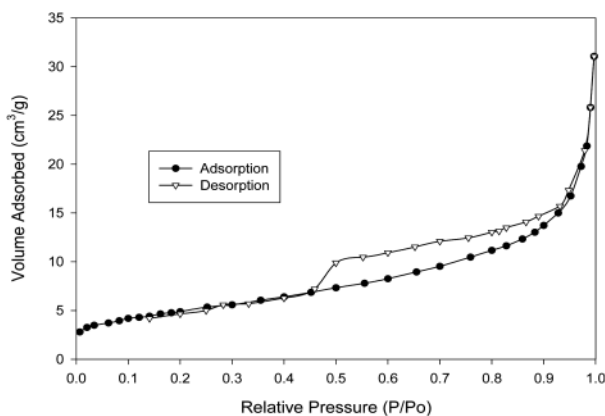


Figure 5. The adsorption and desorption isotherms of nitrogen for the chromium nitride (CrN-4).

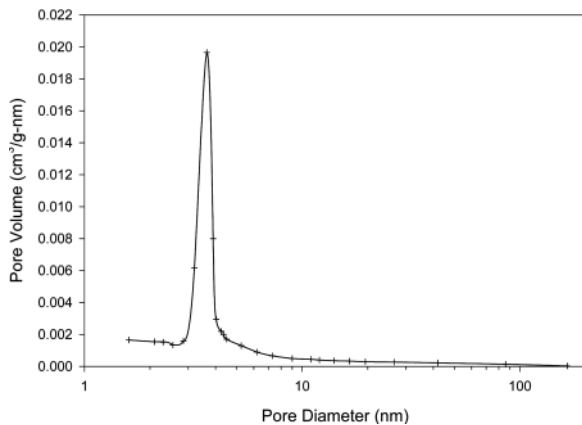


Figure 6. Pore size distribution of the chromium nitride (CrN-4).

려져 있으나 금속의 종류에 따라 달라질 수 있으므로 제조한 시료들을 대상으로 승온환원법(Temperature Programmed Reduction: TPR)을 수행하여 질량분석 결과를 얻었다(Figure 4). 물이나 수소 피크에 그다지 뚜렷한 변화가 발생하지 않아 바나듐 질화물과는 달리[12] 크롬 질화물은 비활성화시 질화물 표면이 부분 산화되지 않는 것으로 사료되며 따라서 흡착된 물 분자나 여타 불순물 제거목적이 아니라면, 수소를 이용한 활성화 과정이 불필요한 것으로 사료된다. 결과를 제시하진 않았지만 촉매특성 실험 결과 활성화 과정을 거치지 않은 CrN 시료의 활성이 활성화 과정을 거친 시료의 활성과 유사하게 나타났다. CrN

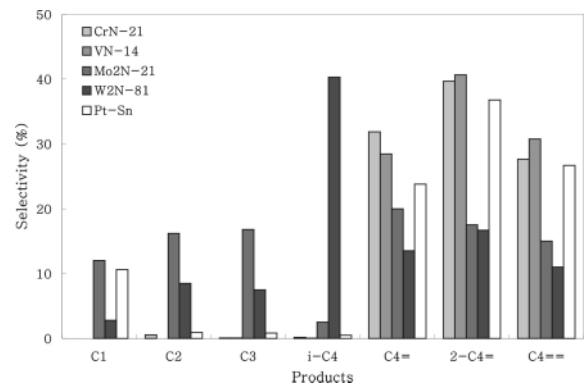


Figure 7. Product selectivities for butane activation over various metal nitrides including chromium nitride catalyst obtained at 450 °C. Those of other materials were presented for comparison. The total reactant pressure was 101 kPa and the H₂/C₄H₁₀ ratio was 15. The products C1, C2, C3, i-C4, C4=, 2-C4=, and C4=| represent CH₄, the total of C₂H₄ and C₂H₆, the total of C₃H₈ and C₃H₆, i-C₄H₁₀, 1-C₄H₈, 2-C₄H₈, and 1,3-C₄H₆, respectively (some data were from ref. 3 and 12).

시료의 질소는 2단계로 기체상 N₂로 떨어져나가는 것으로 보이는데 약 700 °C와 950 °C 부근에서 그 현상을 관찰할 수 있었다. 이 두 온도에서 일어나는 현상이 결정격자 내 질소원자가 떨어져나가는 것인지 CrN이 일차적으로 CrN_{1-x}의 형태로 상 전이된 후에 다시 Cr 금속이나 CrN_{1-y} (x<y)의 전이가 일어나는 것인지는 아직 확실하지 않다.

얻어진 CrN 중 표면적이 21 m²/g인 시료를 이용하여 얻은 질소흡착에 의한 등온 흡탈착도와 공극분포를 Figure 5와 Figure 6에 각각 나타내었다. 공극은 비교적 좁은 영역에서 잘 발달하였으며 평균직경은 약 3.5 nm이었다.

3.2. 합성된 질화물의 촉매특성 연구

탈수소화, 이성질화, 수소분해반응에 대한 크롬질화물 시료의 촉매 활성을 450 °C에서 n-butane 전환반응으로 조사하여 실험결과를 Table 3에 제시하였다. 상업용 탈수소촉매인 Pt-Sn/Al₂O₃ (0.3% Pt, 1.2% Sn, 1.8% Na)와 일부 V~VI족 전이금속 질화물 촉매를 포함하여 비교하였다. CrN은 우수한 부탄 탈수소반응 촉매임을 확인하였다(Figure 7 참조). 정상상태에서 중량당 반응속도는 표면적이 증가함에 따라 증가하였다. CrN 시료의 부탄 활성화 에너지를 산출한 결과 117~130 kJ/mol이었는데 VN을 제외한 여타 전이금속 질화물 촉매의 동 반응

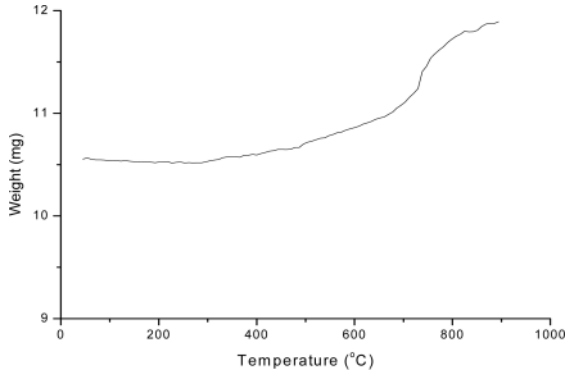


Figure 8. Temperature programmed oxidation of a chromium nitride with heating rate of 10 K/min in flowing air.

활성화 에너지와 유사한 값이었다. 촉매 물질들의 표면적과 몰 질량이 서로 다르므로 본질적 촉매 특성을 비교하기 위해 표면적당 활성도 나타내었다. CrN을 제외한 VI족 전이금속 질화물이 V족 전이금속 질화물보다 부탄활성화에 있어서 탁월하였으며 주기율표상 같은 족 물질이라도 그 촉매 특성은 상이하였다. 현실적으로 촉매 반응기의 제작에 있어서 부피를 중요하게 고려하므로 부피반응속도를 비교하는 것도 의미있는 평가이다. 이를 비교하면 VI족 전이금속의 질화물은 모두 상용촉매인 Pt-Sn/Al₂O₃ 촉매보다 활성이 우수하였다. VI족 전이금속 중 Mo와 W 질화물들의 활성이 우수하였고 같은 족 Cr 질화물의 경우에도 V족 전이금속 질화물보다 활성이 높았으나 Mo와 W의 질화물보다는 활성이 낮았다. 그러나 아래 토론한 바와 같이 CrN은 탈수소반응에 대한 선택성이 동족 금속 질화물보다 탁월했다.

부탄(*n*-butane)의 활성실험을 통해 butene이나 butadiene으로 전환되는 탈수소반응, *iso*-butane이나 *iso*-butene로 전환되는 이성질화반응, 더 작은 탄화수소로 전환되는 수소분해 반응 등 적어도 3가지 반응에 대한 평가가 가능하다. CrN 촉매의 부탄 활성실험 결과 얻어진 생성물들에 대한 선택도를 Figure 7에 나타냈다. Table 3에서 비교했던 시료들도 비교를 위해 포함하였다. 시료들의 명칭은 X-선 회절분석으로 얻은 고체상과 비표면적으로 나타냈는데, CrN-21을 예로 들면 고체상이 CrN이고 비표면적이 21 m²/g임을 나타낸다. Pt-Sn은 상용촉매인 Pt-Sn/Al₂O₃를 의미한다. 주생성물은 *cis*-2-C₄H₆이었으며 *trans*-2-C₄H₆는 거의 생성되지 않았다. 부탄의 활성도가 상대적으로 낮았던 크롬과 바나듐의 질화물들은 소속한 족은 다르지만 탈수소반응 생성물인 1-butene, 2-butene, butadiene에 대한 선택도가 거의 100%에 육박할 정도로 우수하였다. 상용촉매인 Pt-Sn/Al₂O₃의 고비용의 복잡한 생산과정을 고려하면 CrN 촉매는 alkane 탈수소 촉매 개발에 매력적인 후보라고 생각한다. W와 Mo의 질화물들은 전체적인 반응속도는 높았지만 선택성이 높지 않아 다양한 생성물 스펙트럼을 보였다. 특히 W₂N은 이성질화 반응 생성물에 대한 선택성이 다른 어떤 촉매들보다 우수했다.

CrN 촉매를 사용하여 피리딘을 이용한 수첨 탈질반응을 수행한 결과 400 °C까지의 반응온도에서 활성이 거의 나타나지 않았다. 이 같은 결과를 고려할 때 CrN은 동족 원소인 Mo와 W 질화물들과는 다르며 오히려 같은 주기의 V족 원소인 V의 질화물과 유사한 촉매활성과 선택성을 가짐을 확인하였다.

CO 화학흡착을 CrN-4 시료에 대해 시행한 결과 42 mmol-CO/g의 흡착량이 측정됐고, 이를 토대로 얻은 Turnover Frequency (TOF)는 5.1×10⁻³/s이었다. -78 °C에서 산소 화학흡착으로 얻은 Pt-Sn/Al₂O₃ 상

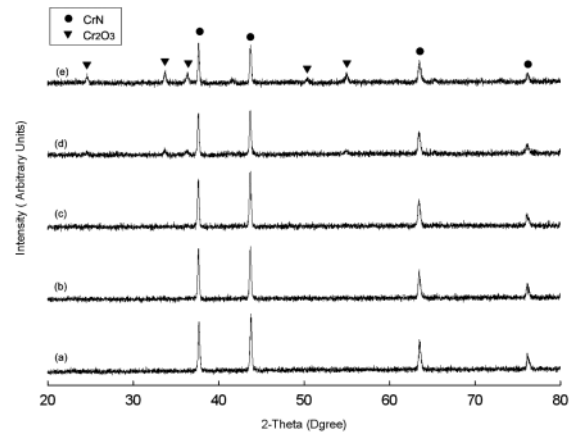


Figure 9. X-ray diffraction patterns of the material from temperature programmed oxidation of CrN-1 with air. The heating rate was 10 K/min. Each material were collected after quenching the reaction at (a) 300, (b) 500, (c) 700, (d) 800, and (e) 900 °C, respectively.

용촉매의 TOF와 비교하면 그 값이 약 43×10⁻³/s이므로 상용촉매의 TOF보다는 떨어지나 VN의 TOF가 약 1×10⁻³/s이므로 이보다는 CrN의 활성이 좋은 것이다. 물론 CO 흡착점과 O₂ 흡착점이 서로 다를 수 있으므로 이들 흡착점 간의 상관관계를 밝힌 후에야 의미있는 비교가 될 수 있으며 이를 위한 연구를 수행 중이다.

제조된 CrN의 공기 중에서의 열안정성을 알아보기 위해 공기 분위기에서 10 K/min의 승온속도로 TGA 실험을 수행하여 Figure 8에 제시하였다. 300 °C 부근까지는 공기분위기에서도 산화되지 않다가 그 이후의 온도에서 산화가 시작되었다. 그리고 약 750 °C 부근의 온도에서는 급격한 중량증가를 수반한 산화반응이 일어났다. 형성된 물질들의 고체상을 파악하기 위해 300, 500, 700, 800, 900 °C의 온도에서 TGA를 중단하고 상온으로 급랭한 후 얻은 XRD 패턴을 Figure 9에 제시하였다. TGA 결과와는 달리 700 °C까지의 반응온도에서는 크롬 산화물의 XRD 피크를 확인할 수 없었는데 표면에서만 산화가 일어난 때문으로 생각한다. 800 °C의 반응온도에서는 Cr₂O₃ 상에 해당하는 피크들이 관찰되기 시작했고 900 °C에서도 Cr₂O₃의 회절피크 강도가 더 커져 결정이 성장함을 시사하였다. 이와 유사한 결과를 Herle 등 [26]의 연구에서 확인할 수 있었는데 그들은 산소를 이용하여 CrN을 산화시키면서 소모되는 산소와 발생하는 기체를 질량분석한 결과 약 400 °C에서 반응이 진행되어 약 650 °C에서 종료된다고 보고하였다. 그러나 그들이 제시한 그림의 자료를 분석하면 산화반응의 결과 발생한 질소 분자는 고온으로 진행되면서 점점 더 많이 발생하여(750 °C까지 실험함) 산화반응이 실제로는 그들이 제시한 650 °C에서 종료된 것이 아니라 더 높은 온도까지 진행될 것임을 시사하였다. CrN이 Cr₂O₃로 완전 산화되면 이론적으로 약 15%의 중량이 증가하는데 Figure 8에서 900 °C까지의 산화 후 중량 증가는 13%여서 bulk까지 완전히 산화되지 않음을 보여준 XRD 결과와 일치한다.

탈수소반응의 경우 산소분위기에서의 산화탈수소반응(oxidative dehydrogenation)이 수소분위기에서의 탈수소반응보다 산업계에서는 훨씬 경쟁력이 높기 때문에 공기분위기에서의 열산화 안정도가 상당히 중요한데 그런 관점에서 CrN 화합물의 높은 열산화 안정도는 바람직한 물성으로 판단된다.

5. 결 론

새로운 전구물질을 이용해 촉매연구에 필요한 높은 표면적을 갖는 크롬질화물을 합성하고 그 촉매특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) CrCl_3 를 이용하여 암모니아와 반응시켜 $47 \text{ m}^2/\text{g}$ 까지의 높은 표면적을 갖는 단일상 CrN을 합성하였다. 열중량분석과 X-선회절분석 결과 승온속도가 60 K/h 일 때 $510 \text{ }^\circ\text{C}$ 부근에서 본격적인 질화반응이 일어나 약 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 반응이 종료되었으며 반응온도를 높이면 결정의 크기가 증가하였다. 승온속도는 생성된 물질의 표면적에 별다른 영향을 주지 않았으나 높은 공간속도는 표면적을 높이는데 도움이 되었다.

(2) 승온환원분석(Temperature Programmed Reduction) 결과 CrN은 비활성화시 거의 산화되지 않아 수소분위기에서의 환원이 거의 일어나지 않으며 약 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 와 $950 \text{ }^\circ\text{C}$ 부근에서 결정격자 중의 질소원자가 N_2 로 분해되었다. 공기 분위기에서 10 K/min 의 속도로 약 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지 CrN을 산화시킨 결과 Cr_2O_3 로 전환되었는데 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 이후의 온도에서 반응은 시작되지만 X-선 회절 패턴이 감지될 정도의 Cr_2O_3 상이 형성되는 온도는 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 부근이었다. $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 산화온도가 증가하여도 Cr_2O_3 의 상대적 회절 강도가 커졌을 뿐, 산화물과 질화물의 혼합물로 존재함을 확인하였다.

(3) CrN은 n-butane의 탈수소반응에 높은 활성을 보였는데 2-butene, 1-butene, butadiene의 탈수소화합물에 대한 선택성이 98% 이상이었다. 부피당 반응속도는 상용촉매인 Pt-Sn/ Al_2O_3 촉매보다 더 우수했다. CrN의 n-butane 탈수소 반응에 대한 활성화 에너지는 $117 \sim 130 \text{ kJ/mol}$ 정도로 다른 V~VI족 전이금속 질화물의 활성화 에너지와 유사하였다. CrN의 피리딘에 대한 수첨탈질반응 활성은 거의 없었다.

감 사

이 논문은 2003년도 한국학술진흥재단의 지원(KRF-2003-003-D00086)에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- J. G. Chen, and B. Fruhberger, M. D. Weisel, J. E. Baumgartner, and B. D. DeVries, in *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, ed. S.T. Oyama, Blackie Academia and Professional, Glasgow (1996).
- K. E. Curry, Ph. D. Dissertation, The University of Michigan, Ann Arbor, USA (1995).
- M. Neylon, S. Choi, C. Kendrick, H. Kwon, and L. T. Thompson, *Appl. Catal. A. Catal.*, **183**, 253 (1999).
- R. B. Levy and M. Boudart, *Science*, **181**, 547 (1973).
- J. Choi, J. R. Brenner, C. W. Colling, B. G. Demczyk, J. Dunning, and L. T. Thompson, *Catal. Today*, **15**, 201 (1992).
- D. J. Sajkowski and S. T. Oyama, *ACS Prep., Div. Petrol. Chem.*, **35**, 233 (1990).
- J. C. Schlatter, S. T. Oyama, J. E. Metcalfe, and J. M. Lambert, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 1648 (1988).
- L. Leclerq, K. Imura, S. Yoshida, T. Barbee, and M. Boudart, in *Preparation of Catalysts II*, ed. B. Delmon, p. 627, Elsevier, New York (1979).
- L. Volpe and M. Boudart, *J. Phys. Chem.*, **90**, 4874 (1986).
- E. J. Markel and J. W. Van Zee, *J. Catal.*, **126**, 643 (1990).
- B. Dhandapani, S. Ramanathan, C. C. Yu, B. Fruhberger, J. G. Chen, and S. T. Oyama, *J. Catal.*, **176**, 61 (1998).
- H. Kwon, S. Choi, and L. T. Thompson, *J. Catal.*, **184**, 236 (2000).
- H. Kwon, L. T. Thompson, J. Jr. Eng, and J. G. Chen, *J. Catal.*, **190**, 60 (2000).
- J. Choi, J. R. Brenner, and L. T. Thompson, *J. Catal.* **154**, 33 (1995).
- S. T. Oyama, *Catal. Today*, **15**, 179 (1992).
- I. Milosev, H.-H. Strehblow, and B. Navinsek, *Thin Solid Films*, **303**, 246 (1997).
- M. Hirai, Y. Ueno, T. Suzuki, and W. Jiang, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 1052 (2001).
- Japan Patent JP 02221126 (1989).
- T. Sato, K. Usuki, A. Okuwaki, and Y. Goto, *J. Mater. Sci.*, **27**, 3879 (1992).
- M. Aguas, A. Nartowski, I. Parkin, M. MacKensi, and A. Craven, *J. Mater. Chem.*, **8**, 1875 (1998).
- P. Subramanya Herle, M. Hegde, N. Vasathacharya, and S. Philip, *J. Solid State Chem.*, **134**, 120 (1997).
- H. Kwon, Ph. D. Dissertation, The University of Michigan, Ann Arbor, USA (1998).
- R. Kapoor and S. T. Oyama, *J. Solid State Chem.*, **99**, 303 (1992).
- H. O. Mulfinger, *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 462 (1966).
- C. J. Brinker, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, C4 (1982).
- P. Subramanya Herle, M. S. Hegde, N. Y. Vasathacharya, S. Philip, M. V. Rama Rao, and T. Sripathi, *J. Solid State Chem.*, **134**, 120 (1997).