

나노촉매를 이용한 신화학기술

황진수 · 황영규 · 정성화 · 장종산
한국화학연구원 나노촉매사업단

New Chemical Technology by Using Nanocatalyst

Jin-Soo Hwang*, Young Kyu Hwang, Sung Hwa Jung and Jong-San Chang*
Research Center for Nanocatalysis, KRICT

1. 서 론

최근의 과학기술은 IT와 BT를 기반으로 하여 삶의 질을 향상시키는데 크게 기여하였으나 이들 각각의 기술이 정점에 이르면서 이들의 한계를 돌파하기 위한 노력의 결실로 NT와 융합기술이 21세기 과학기술의 열쇠로 등장하게 되었다. 특히 21세기가 요구하는 신화학기술에서는 그림 1에서 보는바와 같이 기존의 촉매기술의 능력을 한차원 높이거나 촉매의 조성을 같이 하면서도 완전히 새로운 활성을 갖는 신개념의 나노촉매에 의해 구현되는 Ideal Synthesis을

추구하고 있다.

‘나노촉매(nanostructured catalyst)’란 원자, 분자 혹은 초분자로 이루어져 화학반응에 활성을 갖는 나노크기 또는 그 이하의 크기나 구조를 갖는 물질로 정의될 수 있으며, 여기에는 나노분산형 촉매와 나노구조 촉매가 포함될 수 있다¹⁻⁶⁾. 최근에 특히 주목받고 있는 나노구조 촉매는 나노세공체(nanoporous materials), 나노결정형(nano crystalline) 입자체, 담체 표면 및 나노세공내의 나노분산체, 나노크기의 초분자체(supramolecule) 등으로 대별된다. 이러한 나노촉매는 에너지 전환 및 광촉매, 그린화학 및 환경분야,

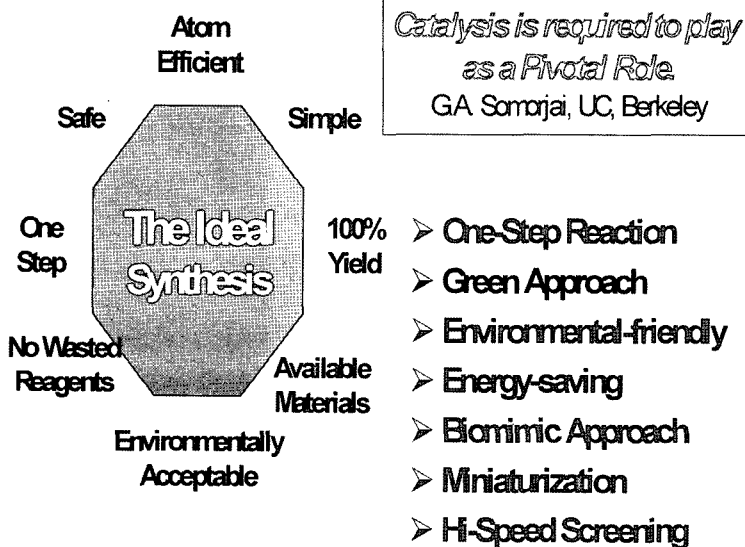


Fig. 1. 나노촉매를 이용한 신화학기술의 이상적인 합성기술 모식도

비대칭 합성, 생체모방 기술, 분자인쇄 기술 등 다양한 분야에서 연구되고 활용중에 있다. 나노촉매 가운데 나노세공체 촉매는 이제까지 제올라이트 분자체를 중심으로 지난 40여년간 정유 및 석유화학 산업에서 가장 널리 이용되어온 촉매소재 가운데 하나로 최근에는 보다 다양한 성분, 조성, 구조 및 특성을 갖는 나노세공 소재들이 발견되고 활발하게 연구되고 있다.

본 고찰에서는 화학(연) 나노촉매사업단이 수행하고 있는 나노촉매소재 개발, 분자의 조립 및 코팅에 의한 나노촉매의 분자제어 기술과 함께 나노촉매의 신화학응용기술을 소개하고 이들을 나노금속 및 나노분말 분야 등의 여타 학문 영역과의 접목에 의해 향후 융합기술로서 가능성을 열어보고자 의도로 본 연구내용을 소개코자 하였다.

2. 나노촉매의 신화학적 응용 기술

최근 나노기술을 바탕으로 기초 화학산업의 구조 변화와 타산업과의 연계를 통해 21세기에 새롭게 창출되는 신규 화학산업으로서 타학문과의 융합을 광범위하게 진행하고자 하는 새로운 패러다임으로 신화학기술이 요구되고 있다. 신화학 기술 분야에서는 에너지 절약적, 환경친화적, 학제간 융합적인 특성을 지니며, 지난 세기의 화학기술 토대 위에서 생산품의

고부가가치화, 공정 단순화, 부산물 극소화에 의한 원료효율 극대화 및 생산규모의 소형, 효율화를 통한 삶의 질 향상에 기여함을 목적으로 하고 있다. 또한 신화학기술에서는 원자나 분자들을 설계, 조합, 조립하여 기존보다 작고, 빠르며, 저렴한 나노기술을 구현하는 나노화학은 물론 화학생산 과정에서 환경오염원을 근본적으로 차단하는 그린-지속가능화학이 핵심을 이룬다.

기존의 화학기술이 대량생산 위주의 합성기술, 구조제어 기술, 분자제어 기술의 특성을 가졌다면 신화학 기술은 초미세 화학공정으로의 전환을 통해 기본적으로 자원 절약, 에너지 절약과 환경친화성을 동시에 기대하는 기술로서 대별될 수 있다. 즉, 초소형화, 저에너지 소모, 환경친화성이 21세기 신화학 기술의 핵심주제로 등장하고 있다.

나노촉매 기술이 기존 화학관련 산업을 한차원 도약시키기 위해서는 그림 2에서 보여주는 바와 같이 나노촉매 소재제조기술을 개발하고, 이들 소재들의 조립 및 코팅 등의 가공과 기능화에 의한 분자제어를 통하여 신화학 기술에 응용할 필요가 있다. 신화학 기술 응용을 위한 나노촉매의 핵심 요소기술로는 1) 촉매소재 자체를 설계하고 합성, 제조하는 나노촉매 소재기술, 2) 나노촉매로서의 특성을 발휘하기 위해 나노소재를 조립하거나 기능화는 분자제어 기술, 3) 특성이 최적화된 나노촉매의 신화학적 응용기술이

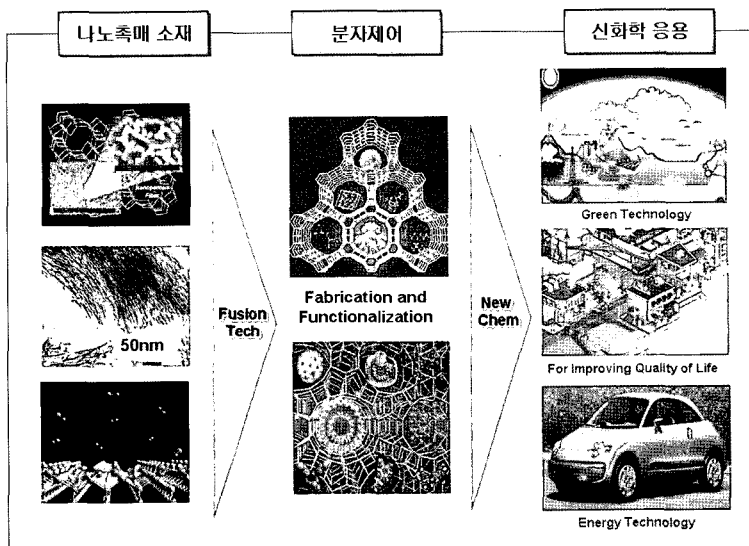


Fig. 2. 나노촉매의 핵심 요소기술

요구되고 있다.

선진국에서 제안되고 있는 21세기 화학의 주요 연구분야는 기본적으로 친환경 화학공정 개발로서 선택적 산화공정, 입체선택적 합성, 비대칭 합성, 염기성 촉매공정, 지방족 탄화수소 활성화, 대체 및 재생 원료 활용, 기능성 올레핀 중합, 생화학/생모방 촉매, 바이오매스 활용, 생화학적 탈황, 생분해성 고분자 및 복합체, 고분자 및 화학제품 폐기물 재활용 등이며, 나노촉매를 활용한 기술개발이 이들 분야의 성패를 좌우하게 된다.

나노촉매를 이용한 그린화학 기술 분야의 경우 청정기술로서 자리잡기 위해서는 균일계 촉매공정의 나노형 불균일 촉매 대체, 선택성 향상 기술, 반응조건 완화 기술, 다단계 공정을 단순화시키는 One-Pot 반응 촉매기술 등이 완성되어야 한다. 에너지 활용/절약 또는 광전기화학적 나노촉매 기술은 청정에너지 활용기술로서 신화학 분야의 중요한 영역이 되고 있다. 주목할 만한 분야로서 화석연료에 비해 에너지 효율이 높고 환경친화적인 수소 기체는 21세기 청정 에너지원이며, 이를 제조하거나 활용하는 촉매기술이 에너지 신화학의 중요한 도전과제가 되고 있다. 고효율 수소저장 소재 개발, 수소생산용 저온의 개질촉매 개발, 수소전환용 저온 연료전지 전극촉매 등이 나노촉매 소재의 개발에 의해 활용성을 극대화하는 방안이 될 전망이다. 나노화학과 생명공학을 접목한 생모방 또는 바이오 촉매기술은 다단계 유기합성에 의해

제조가 가능한 복잡한 유기화합물을 단순화시키고 고선택적으로 합성할 수 있는 특징이 있다. 화학기술이 화학적 접근에만 의존하여 대량생산 위주로 발전함에 따라 야기된 환경오염 및 자원고갈 등의 문제를 해결하고 반응조건을 완화와 초선택성을 확보하는 방편으로 생모방/바이오 촉매기술이 필요하다.

3. 나노촉매의 연구동향

3.1. 나노촉매의 중요성

스웨덴의 화학자 Berzelius에 의해 1836년 처음 도입된 촉매의 개념은 화합물의 화학결합이 끊어지거나 이어지는 화학반응의 새로운 경로를 만들어 주는 물질로서 또는 자신은 변하지 않으면서 화학반응의 활성화 에너지를 낮춰 반응속도를 촉진시키는 매체로서 현재까지 이해되어 왔다. 그러나 학문과 산업 기술이 급속히 발전하면서 촉매는 그 정의 이상으로 화학관련 산업 및 기술 발전에 핵심적인 역할을 담당하고 있다. 산업사회의 현대화에 일익을 담당한 정유 및 석유화학 산업은 촉매기술 및 공정개발에 의해 발전할 수 있었다. 미국의 Bennet는 1930년부터 1980년대에 이르기까지 정유 및 화학산업의 63개 제품의 혁신과 34개 공정의 변혁에 있어서 각각 60% 및 90%가 촉매연구 및 기술의 기여에 의해 가능하다고 지적한 바 있다⁷⁾.

기존 나노기술에서 관찰되거나 예측되었던 소재의

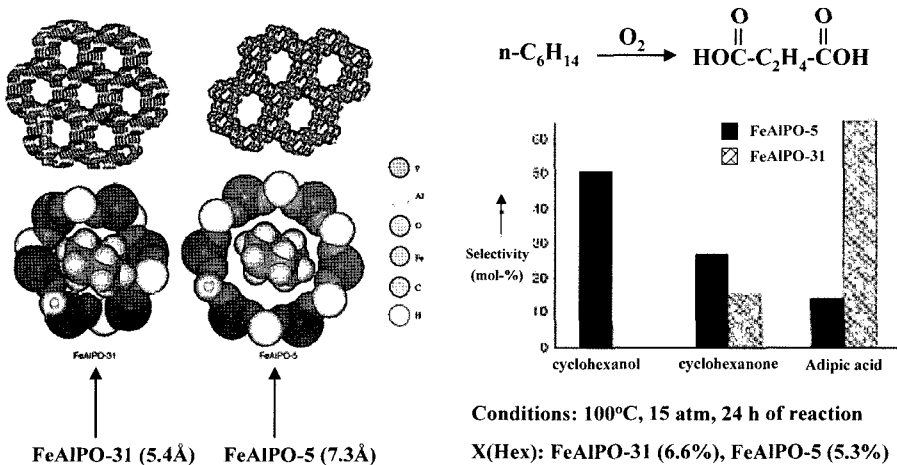


Fig. 3. 나노세공 촉매상에서 One-Pot 반응에 의한 Adipic Acid 합성

J.M. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 3588 (1999).

양자화 또는 극미세화에 따른 특이성들이 최근에 나노형 촉매상에서도 관찰되고 보고되고 있기 때문에 새로운 촉매기술 영역으로서 자리잡고 있다. 나노촉매에서 기대되는 특징은 ① 나노촉매에서 활성성분의 양자화시 금속입자내 전자들의 입체적 제한 및 양자크기화 효과로 촉매활성을 원자단위로 지능적으로 조절이 가능하다는 점과 ② 나노크기의 결합자리에 반응물과의 강한 상호작용과 편재된 원자가에 여분의 전하를 보충해줌으로써 산화상태 변화를 통해 촉매활성의 지능적인 조절이 가능하다는 점을 요약할 수 있다.

나노세공체 촉매에서도 나노세공내에 활성 금속성분이 거의 원자단위로 고분산되어 치환될 경우 일반적으로 예측하지 못했던 촉매특성이 나타날 수 있다. 예를 들면 시클로헥산에서 나일론 원료인 Adipic acid로의 합성은 기존에 5단계 반응에 의해 가능한 환경오염 공정인데 전이금속 철이 골격에 치환된 나노세공형 Fe-AlPO-21 촉매를 사용할 경우 청정화학 공정으로 변모되고 단지 1단계에 의해 n-헥산 또는 시클로헥산으로부터 Adipic acid 합성이 가능하다는 것을 영국의 Thomas 그룹이 제안한 바 있다⁸⁾(그림 3).

최근의 나노기술의 발전으로 새로운 물리적 특성, 화학적/생물학적 기능성을 갖는 소재 및 소자가 발견되고 다양한 형태로 응용되고 있다. 이러한 나노기술은 어느 한 분야에 국한되지 않는 진정 다학제간의 연구영역으로 자리잡고 있다. 화학분야의 나노기술은 연료전지, 배터리, 센서, 전자 및 정보통신용 소자, 미세반응기, 촉매, 분리 등에 필요한 신소재를 재단하고 조립하는데 주로 활용되고 있다.

나노촉매라는 용어가 표면과학과 소재 및 나노기술의 발전, 산업적인 중요성과 함께 최근에 부각되기 시작했지만 실제로 불균일계 촉매를 연구하는 과학자들은 이미 아주 오래전부터 활성성분의 나노구조 및 나노분산을 조절하고 응용하는데 주목해왔다. 그러나 기존 화학전환용 촉매가 화학 및 관련산업 발전에 기여한 바 매우 크지만 대량 생산에 치중하여 원료의 고효율화, 환경친화성, 부산물 생성 등의 문제를 간과해 왔다. 21세기형 신화학산업에서는 환경친화적, 에너지 절약형 화학제품 제조를 위해서 분자설계나 분자공학 기법에 기초한 나노촉매를 이용한 기술 개발이 필요하며, 이를 위해 나노입자의 고분산화, 나노세공 내에서 나노활성물질의 입체적 제한

(confinement)에 의한 양자효과, 고활성화, 저에너지화, 저자원 소모, 자연계 모방 등의 구현이 필요하다.

3.2. 나노세공형 촉매

나노세공형 촉매는 4~14Å 크기의 미세세공형(microporous) 촉매와 15~250Å 크기의 메조세공형(mesoporous) 촉매로 나뉠 수 있다. 이들은 100~1200 m²/g 범위의 매우 넓은 내부 표면적을 갖는다. 나노세공형 촉매에서 관찰되는 양자화 효과는 분자 크기의 세공을 갖는 미세세공형 분자체에서는 0.1Å 차이의 분자크기도 인식할 수 있기 때문에 일반 다공성 물질과는 전혀 다른 분자확산 형태를 갖는다는 점이다. 이러한 특징이 1970년부터 현재까지 제올라이트 분자체 촉매에서 널리 사용된 '형상 선택적 촉매작용'을 일으키는 주요인이 된다. 또한 나노세공형 촉매에서는 세공내 금속, 금속산화물, 유기화합물, 무기분자, 유기금속 화합물들을 포접화(encapsulation)하는 호스트로서 사용될 뿐만 아니라 이들을 안정화시키는 일종의 '고체용매'로서, 또한 이들의 반응을 유발하는 '나노반응기'로서 작용하는 특징을 갖는다⁹⁾.

분자크기의 나노세공 물질들의 제조 및 응용연구는 구조적인 다양성과 여러 가지 응용가능성 때문에 매우 중요한 의미를 갖는다. 대표적인 다공성 분자체 물질인 알루미늄노실리케이트 제올라이트는 나노세공형 촉매의 대명사로서 형상선택적 촉매작용과 고체산, 흡착제, 촉매 담체로서의 활용성 때문에 지난 30여년간 석유화학 산업에서 촉매로 가장 널리 이용되어 왔다. 특히 반응중에 반응물, 생성물 또는 반응중간체 등의 크기에 따라 선택성을 발휘하는 형상선택적 촉매작용은 제올라이트의 촉매로서의 가장 중요한 특성으로 지적되어 왔다. 최근에는 제올라이트의 정의가 크게 확대되어 정사면체의 [AlO₄]와 [SiO₄]로 구성되지 않더라도 구성성분과 무관하게 균일한 미세세공을 갖는 결정성 화합물을 거의 대부분 포함하고 있다. 주기율표상의 25개 원소가 골격에 참여하여 3차원 개방형 골격구조를 형성할 수 있다고 알려져 있다¹⁰⁾. 나노세공 소재의 최근 개발동향에 관해서는 다음 절에서 보다 자세히 소개될 예정이다.

미세세공 제올라이트 촉매의 세공크기에 따른 분자 선택성은 형상 선택성의 장점이 있으나 큰 분자에 대한 확산은 크게 제약을 받기 때문에 유기화학 반응에의 적용성을 제한하는 요인이 되어 왔다. 이를

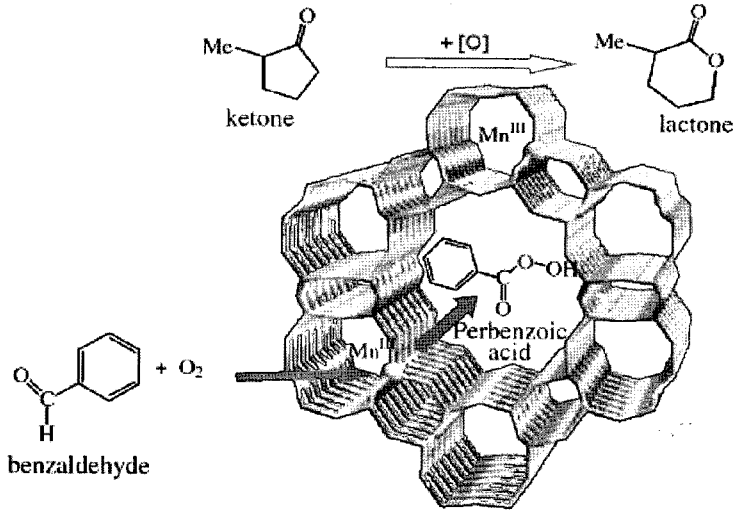


Fig. 4. Baeyer-Villiger 산화반응에 선택적인 Mn^{III}ALPO-36 나노세공형 촉매

극복하기 위해 8~14Å(Å=0.1 nm) 크기의 대형 미세세공 물질과 메조세공 물질의 개발이 진행되고 있다^{11,12)}. 1992년 미국 Mobil사에서 처음 보고한 메조세공 물질은 이후 수천편의 연구논문이 발표되어 타 논문에서의 인용회수가 1000회를 넘어설 정도로 소재화학 분야에 많은 영향을 미쳤다¹²⁾. 실리카 뿐만 아니라 다양한 전이금속 산화물의 메조세공 구조가 합성되고 그 특성이 연구되어 왔다. 아직까지 상업화된 촉매 및 공정은 없지만 다양한 분야에서 응용연구가 활발히 진행되고 있다.

나노세공형 촉매는 일반적으로 고체산 특성을 가지며, 불균일 촉매이기 때문에 분자공학 기법에 의해 새로운 활성성분을 도입할 경우 선택성을 높이고 폐기물 발생을 크게 억제하기 때문에 청정기술에 널리 활용될 수 있다. 나노세공형 촉매는 현재까지 제올라이트가 정유 및 석유화학, 정밀화학 분야 이외에도 환경촉매 및 그린화학의 청정생산 촉매로서 널리 활용되고 있으며, 향후에도 메조세공 촉매를 비롯한 다양한 나노세공 촉매가 개발될 것으로 예측된다.

영국의 Thomas¹³⁾가 제시한 바에 따르면 나노세공형 촉매 설계시 바람직한 특성은 (i) 고활성, 고선택성, 촉매안정성 및 내구성, (ii) 물질전달 제한으로부터의 탈피, (iii) 반응선택성, 형상선택성, 입체선택성, (iv) 온화한 조건에서의 촉매작용과 환경친화성, 경제성 및 원자 효율성, (v) 무용매에서의 촉매작용, (vi)

활성점의 고분산 및 잘 정의된 활성점, (vii) 세부 촉매작용에 대한 이해의 용이성 등이다.

Thomas 그룹에서는 미세세공 구조에 Co, Fe, Mn 등의 전이금속 원자를 구조에 치환하고 탄화수소의 선택적 산화반응에 적용하여 각광을 받고 있다. 그림 5에는 고리형 케톤에서 락톤으로 전환되는 Baeyer-Villiger 산화반응의 Mn^{III}ALPO-36 분자체 촉매를 미세세공형 촉매의 한 예로서 제시하였다. 그리고 그림 6에서는 메조세공체내에 고분자 촉매 활성성분을 고정화시켜 폴리에틸렌 고분자 섬유를 제조하는 나노촉매 반응기를 예시하였다¹⁴⁾.

초분자 화합물은 분자들이 분자간의 인력이나 비공유 결합에 의한 자기조직 과정에 의해 형성될 수 있으며, 이들의 초분자 촉매로서의 예는 자연계에서는 생체효소나 식물의 엽록체 등에서 손쉽게 관찰된다. 상온의 온화한 조건에서 초선택성을 갖는 완벽한 초분자 촉매인 이들을 모방하기 위한 화학적, 생물학적 연구가 그동안 끊임없이 진행되어 왔다. 생체효소를 모방하기 위한 생체모방 촉매는 청정생산 및 비대칭 촉매분야에서, 엽록체를 모방하기 위한 초분자 광촉매는 인공 광합성 및 광촉매 분야에서 시도되고 있다. 나노세공체의 세공내부에 초분자 또는 유기금속 화합물을 포접화시킨 형태의 초분자 촉매 역시 생체모방 촉매, 입체선택적 촉매, 광촉매 및 초선택적 정밀화학 제품 합성 등에 연구되고 있다. 일반적으로

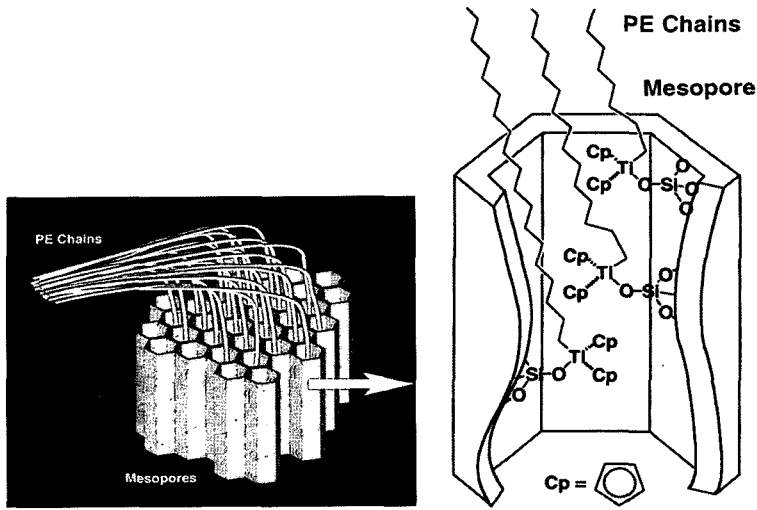


Fig. 5. 고분자 증합용 나노세공형 촉매반응기

다양한 유기금속 화합물이 균일계 촉매 특성을 나타내며, 이들이 호스트-게스트 상호작용에 의해 제올라이트에 포접화될 경우 불균일계 촉매의 특성과 함께 제올라이트 세공내 제한효과에 의해 저온에서의 새로운 반응특성과 선택성을 발휘할 수 있다. 이러한 형태도 초분자체로 간주되며, 마치 생체효소계와 유사한 촉매작용을 하기 때문에 벨기에의 Jacobs의 경우 제오자임(zeozyme)으로 명명하기도 하였다¹⁵⁾. 그림 6에서는 본 연구팀에서 시도하고 있는 Fe-Phthalocyanine 화합물이 포접화된 제올라이트 초분

자 촉매의 그림과 이를 이용한 수소산소의 직접 사용에 의한 저온 수산화 반응의 예를 나타내었다.

4. 화학(연) 나노촉매사업단의 나노세공체 촉매 연구

나노세공체 촉매 연구는 국내외적으로 활발히 진행되고 있고 다양하고 중요한 연구결과들이 화학 및 재료분야의 저널에 많이 보고되고 있지만 본 고찰에서는 전세계적인 현황 대신에 본 사업단의 나노세공

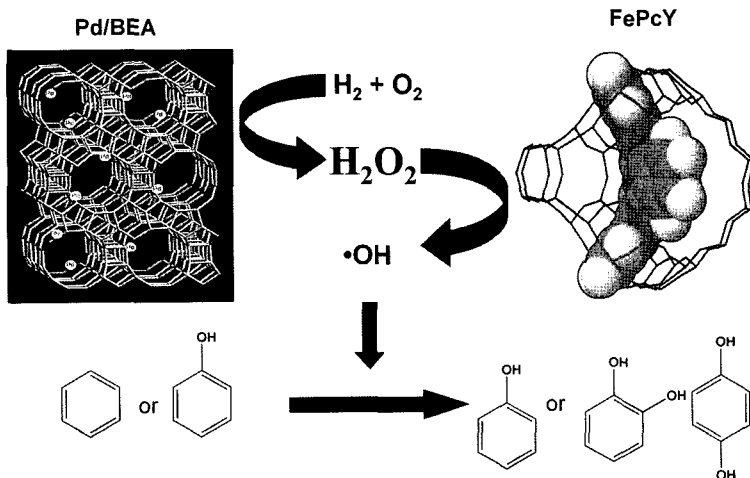


Fig. 6. 제올라이트내 포접화된 초분자 촉매 및 이를 이용한 방향족 화합물의 저온 수산화 반응

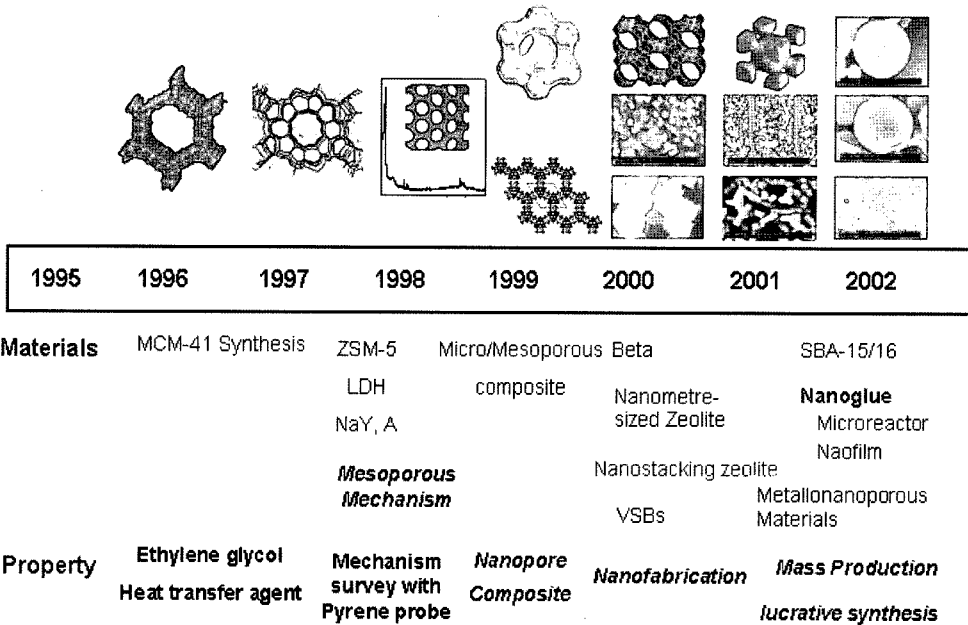


Fig. 7. 화학(연)의 나노세공체 마이크로파 합성연구

체 분야 최근 연구동향을 소개코자 한다.

4.1. 마이크로파를 이용한 나노세공체 합성연구

본 사업단에서는 수년전부터 나노촉매의 개념을 나름대로 정의, 정립하고 관련된 연구를 활발히 진행해 왔다. 특히 나노촉매 소재의 합성, 조립, 기능화하는 수단으로 마이크로파를 적용하여 몇가지 성공적인 결과를 얻었다. 그림 7에서는 본 사업단에서 마이크로파를 이용하여 aluminosilicate, metallosilicate, AIPO, SAPO, MeAPO, metal phosphates, mesoporous materials 등의 다양한 나노세공체 물질들의 합성연구 현황을 보여주고 있다¹⁶⁻²⁶⁾. 기존에 수열합성을 이용하여 제조되고 있는 나노세공체 합성에 마이크로파를 적용할 경우 일반적으로 알려져 있는 신속 합성의 특징 이외에도 나노세공체 결정의 형상모양 및 크기 조절, 수열합성과는 다른 phase selective crystallization 현상, microwave-induced fabrication 등의 새로운 특징을 관찰할 수 있었다.

나노세공체 물질은 촉매, 흡착제 등의 응용에 있어 입자 모양의 조절이 매우 중요하다. AFI-구조를 갖는 AIPO-5, SAPO-5 분자체의 경우 pH, 추가 원소 (Si, F 등) 및 반응 조건의 조절로 aspect ratio(결정의 길이 대 너비의 비율)가 0.2-40 정도의 결정을

얻을 수 있었다. 특히, 기존의 합성법으로는 판상모양의 결정을 얻기가 불가능했으나 마이크로파를 이용한 열기성 반응물의 결정화로부터 잘 정의된 육각모양의 판상 결정을 얻을 수 있었다. 그림 8은 판상, 막대모양, 구형 및 프리즘 모양의 AFI형 나노세공체 촉매의 결정모양 조절에 대한 개념도와 전자현미경 사진을 예시하고 있다²¹⁾.

나노세공체는 구조마다 각각 다른 세공크기, 촉매 특성 및 흡착특성을 나타내기 때문에 상업적 응용을 위해서 어떤 특정한 결정 구조를 선택적으로 합성하는 것이 중요하다. 또한 그림 9에 나타난 바와 같이 SAPO 분자체의 마이크로파 합성시 동일한 반응물 및 합성조건으로부터 전기가열에 의한 수열합성과 다른 결정 구조가 생성됨을 발견하였다²⁰⁻²²⁾. 이러한 phase-selective crystallization 현상은 마이크로파에 의한 합성이 결정화 속도가 매우 빠르게 일어나므로 동일한 phase diagram에 있는 SAPO 분자체에서 상대적으로 열역학적 불안정성을 갖는 물질이 선택적으로 얻어진 것 설명할 수 있었다. 그림 10은 합성 시간의 경과에 따라 SAPO-5(AFI)가 SAPO-34(CHA)로 전환되는 현상을 보여 주고 있다. 일반적인 전기 가열에 의한 수열합성은 반응이 매우 느려 몇시간의 결정화 시간으로는 어떠한 결정도 얻어지지 않다가 12시간

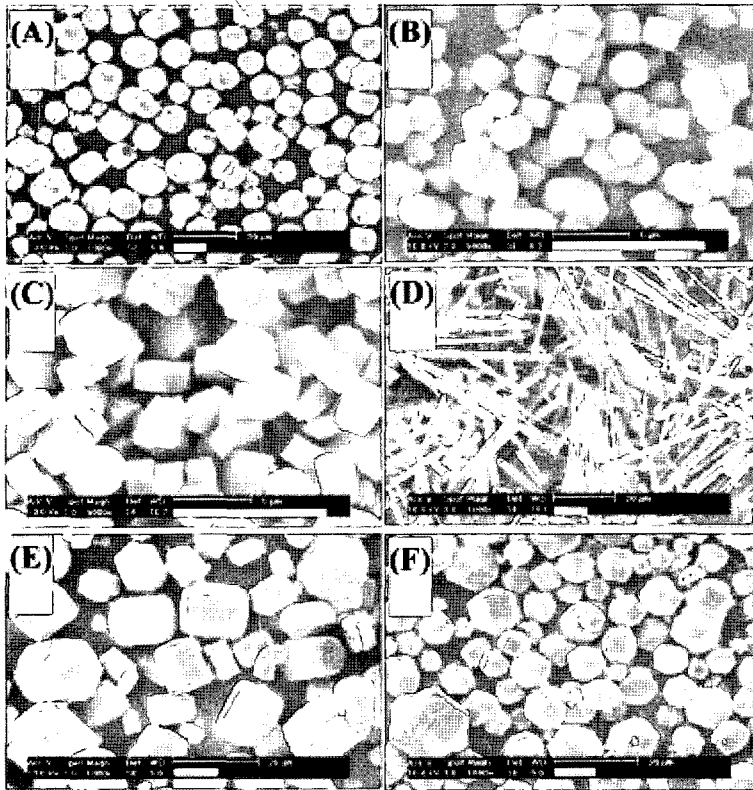


Fig. 8. AIPO-5 나노세공체의 마이크로파 합성 조건 변화에 따른 형상조절

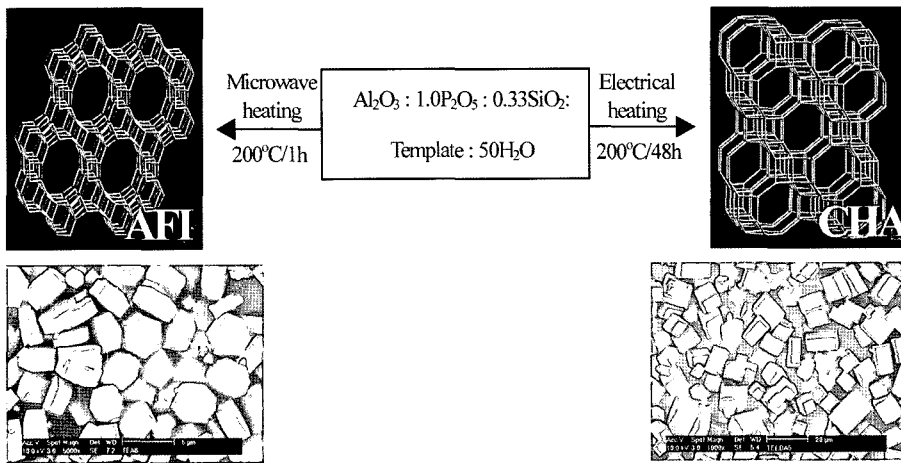


Fig. 9. AFI 및 CHA형 SAPO 분자체의 phase-selective crystallization의 모식도

이상부터 SAPO-5와 SAPO-34가 동시에 생성되며, 48시간이 지난 뒤에는 SAPO-34만 선택적으로 합성되었다. 이와는 달리 마이크로파 합성에서는 불과 30분의 반응으로도 결정화가 시작하여 2시간이내에서

는 SAPO-34의 생성없이 순수하게 SAPO-5만이 합성되었다. 이러한 발견을 이용하면 열역학적으로 불안정한 물질도 순도 높게 얻을 수 있게 되는데 실제로 마이크로파를 이용한 phase-selective crystallization으로

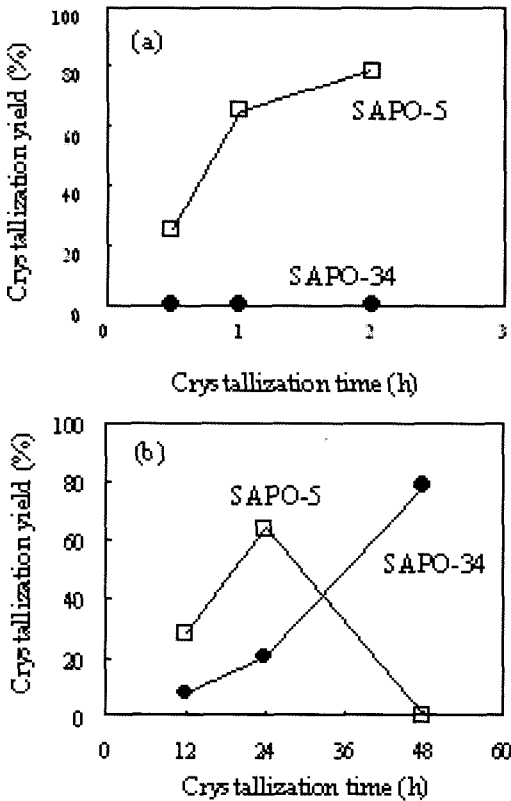


Fig. 10. SAPO 분자체에 대한 마이크로파 합성(왼쪽)과 수열합성(오른쪽)의 결정화 곡선 비교

부터 그동안 불가능하다고 여겨진 염기성 합성조건에서도 SAPO-5의 합성이 이루어질 수 있었다.

4.2. 마이크로파를 이용한 나노세공체 결정의 자기조립화 연구

본 사업단에서는 제올라이트의 구조내에 금속성분을 치환할 때 치환되는 성분이 골격내의 실리콘 원자에 비해 마이크로파 흡수능이 뛰어난 경우에 금속 성분은 골격의 표면에서 나노풀(nanoglue) 역할을 하여 기존과는 다른 결정 형상을 나타내며, 이에 따른 새로운 물리화학적, 촉매적 특이성을 발견하였다¹⁶⁾. 마이크로파를 이용하여 MFI 구조를 갖는 silicalite 합성시에 전이금속을 구조내에 치환시킬 경우 원래 육각판상형 결정을 갖는 silicalite 결정들이 b-축 방향으로 서로 결합되고 조립되어 그림 11에 나타낸 바와 같이 수열합성시의 결정과는 다른 fibrous한 입자모양을 나타내는 M-MFI(M=Ti, Fe, 및 Sn)를 합

성할 수 있었다.

마이크로파 합성 조건하에서 발견한 특이한 결과들은 그림 12와 그림 13에 나타난 것과 같다. 나노 크기의 Ti-MFI 제올라이트 핵이 포함된 용액에 마이크로파를 조사할 때 제올라이트 구조내에 치환된 전이금속인 Ti에 의해서 선택적으로 마이크로파를 흡수하게 되면 표면의 Ti-OH 그룹이 선택적으로 발열하여 인접한 Si-OH 그룹간의 탈수축합 반응이 일어나게 되는데 이 때 육각판상형 결정의 넓은 표면을 축으로 제올라이트 결정들이 b-축 방향으로 자기조립하게 된다고 설명되었다. 이러한 자기조립된 제올라이트는 기존의 TS-1 제올라이트와 유사한 비표면적과 동공부피를 갖지만 수열합성된 제올라이트에 비해 1/2에 불과한 낮은 충전 밀도를 갖고 자기조립을 위해 -OH기가 소모됨에 따라 표면의 소수성이 크게 향상되었다. 이렇게 향상된 표면 소수성은 과산화수소를 이용한 스티렌 에폭시화 반응에 높은 촉매활성과 선택성을 나타내었다.

한편 b-축 방향의 자기조립 현상을 이용하면 제올라이트 기공이 한쪽 방향으로 길게 배열하게 되는데 이것을 xylene 혼합물(p- 또는 o-xylene)의 분리실험에 적용하면 수열합성에 의해 제조된 제올라이트에 비해 높은 분리능을 얻을 수 있었다. 그림 14는 xylene 혼합물의 TPD 분석곡선으로 수열합성에 의해서 제조된 Ti-MFI 결정에 비하여 마이크로파 조사를 통해 합성된 Fibrous Ti-MFI 결정들이 p-xylene에 대한 선택성이 증가함을 확인할 수 있었다. MFI 제올라이트는 세공크기가 p-xylene과 o-xylene의 분자 크기를 구별할 수 있는 분자체로서 직선형(straight) 세공, 사인곡선형(sinusoidal) 세공, 교차형(intersectional) 세공체널과 같은 3종류의 세공구조를 갖고 있는데 직선형 세공은 육각판상 결정의 평면에 수직인 방향으로 정렬되어 있으며 사인곡선형 세공은 수평한 방향으로 정렬되어 있다. 이 때 MFI 제올라이트에서의 흡착시 p-xylene과 o-xylene은 주로 직선형 세공으로 확산되며, 크기가 약간 작은 p-xylene 분자가 약간 더 큰 o-xylene 분자에 비해 세공내의 확산이 상대적으로 유리하다. 따라서 마이크로파 합성시 육각판상 결정의 넓은 면을 축으로 적층된 fibrous 결정은 일반 수열합성에 의해 얻어진 단순한 결정에 비해 직선형 세공의 길이가 적층된 결정의 숫자만큼 8-10배 정도 길어지고 p-xylene의 흡착평형이 o-

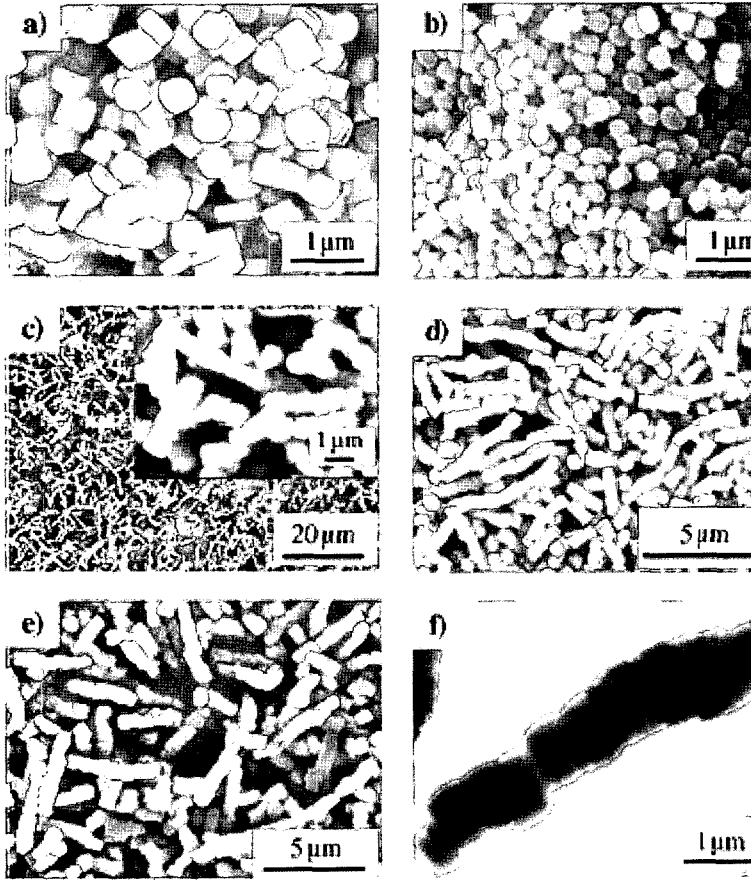


Fig. 11. SEM 전자현미경 사진: (a) Si-MFI-MW, (b) Ti-MFI-CH (Si/Ti=70), (c) Ti-MFI-MW (Si/Ti=120), (d) Ti-MFI-MW (Si/Ti=70), and (e) Sn-MFIMW, (f) TEM 사진: Sn-MFI-MW

**Nanofabrication of Nanoporous Materials:
Self-Assembly by Microwave**

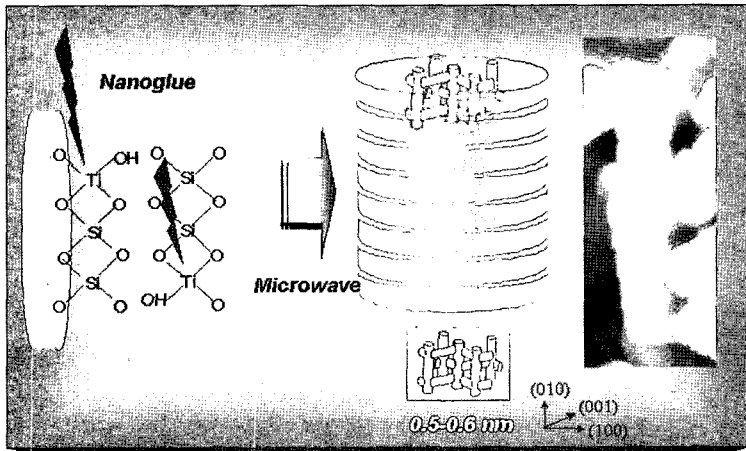


Fig. 12. 화학(연)의 nanoglue 개념과 마이크로파를 이용한 제올라이트 조립

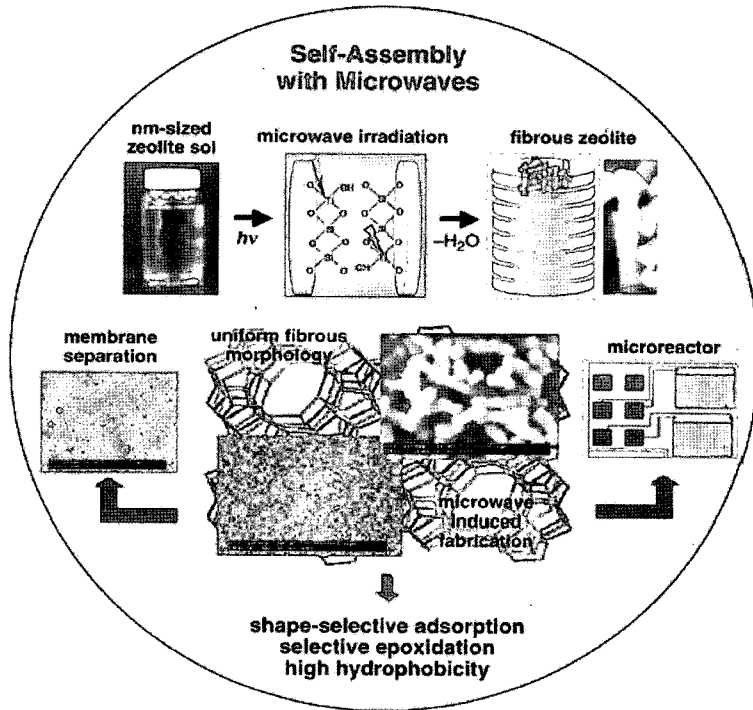


Fig. 13. Ti-MFI 제올라이트의 마이크로파 합성시 결정조립 현상과 특이성

xylene에 비해 크게 유리해 지게 된다. 이러한 예측과 일치하게 xylene 혼합물의 TPD 분석곡선에서는 마이크로파 합성에 의한 Ti-MFI 결정에서 p-xylene/o-xylene=10.7의 선택성을 나타냈으며, 이러한 결과는 수열합성에 의해 얻어진 결정에 비해 6.7배 높은 수치로 얻어졌다.

4.3. 니켈포스페이트의 금속치환 및 촉매응용 연구

본 사업단에서는 최초의 나노세공 금속 포스페이트인 니켈 포스페이트 VSB-1과 VSB-5를 미국 UC, Santa Barbara 대학과 공동 연구를 통해 처음 시작하여 금속 포스페이트 물질 최초의 촉매응용 연구에 성공하였으며, 유기아민이 없는 새로운 합성법 개발, 다양한 금속 치환에 의한 새로운 TMI-VSB-5 개발, 골격내 치환된 니켈 또는 다른 활성금속의 Framework Catalysis, 형상선택적 촉매특성 발견 등의 연구성과를 얻었다²⁷⁻³⁵.

앞에서 제시한 바와 같이 나노세공 분자체 VSB-5과 VSB-1은 24개의 산소로 이루어진 거대한 세공 구조를 가지므로 합성에는 각각 1,3-propane diamine

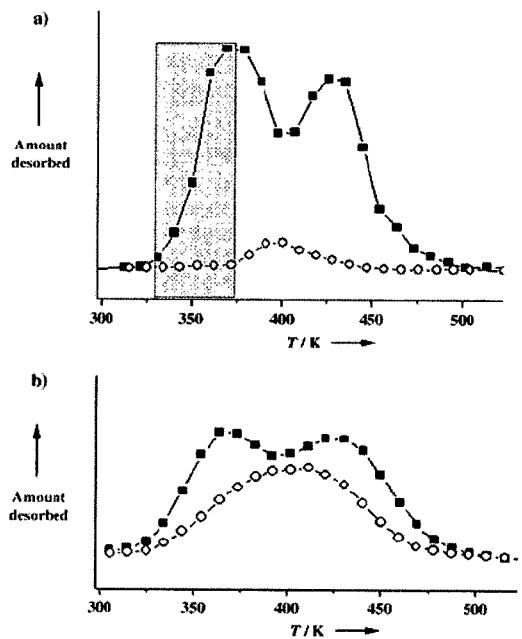


Fig. 14. p-Xylene/o-Xylene의 1대 1 혼합물 흡착후 TPD 분석곡선: (a) 마이크로파 합성 fibrous Ti-MFI 시료와 (b) 수열합성 Ti-MFI 시료

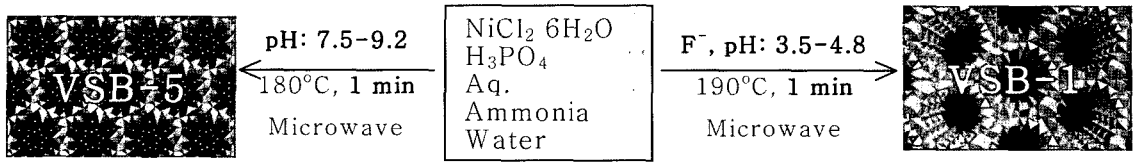


Fig. 15. VSB-1과 VSB-5의 마이크로파에 의한 신속합성 및 template-free 합성법

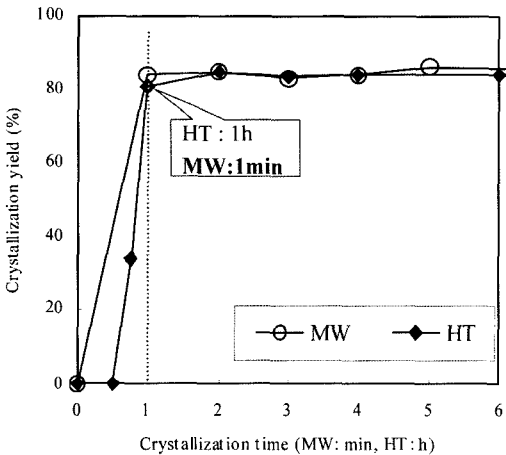
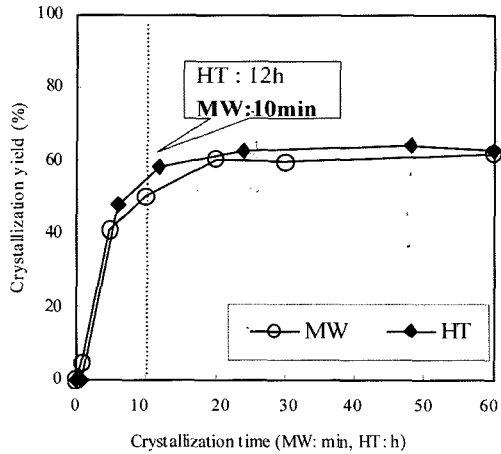


Fig. 16. 합성방법에 따른 VSB-1(왼쪽)와 VSB-5(오른쪽)의 결정화 속도(MW: microwave synthesis, HT: hydrothermal synthesis)

및 TREN(tris(2-aminoethyl)amine)/pyridine 같은 주형물질이 반드시 필요한 것으로 알려져 있었다. 그러나 본 사업단에서 최근에 유기 아민 화합물없이 적당한 염기를 추가하여 반응물의 pH를 조절하면 VSB-5 및 VSB-1 세공체가 제조될 수 있음을 발견하였다⁵⁵⁾. 그림 15는 VSB-1과 VSB-5 물질을 마이크로파 조사에 의해 1분 동안의 결정화 과정으로 유

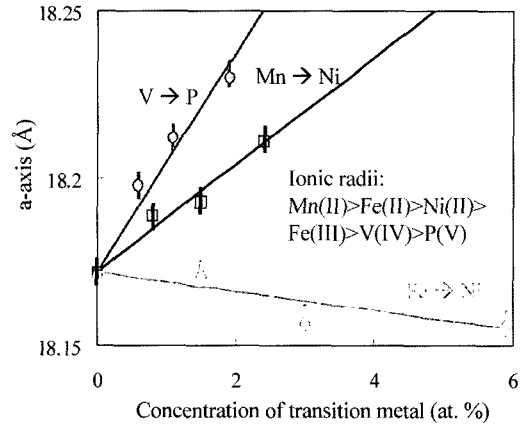
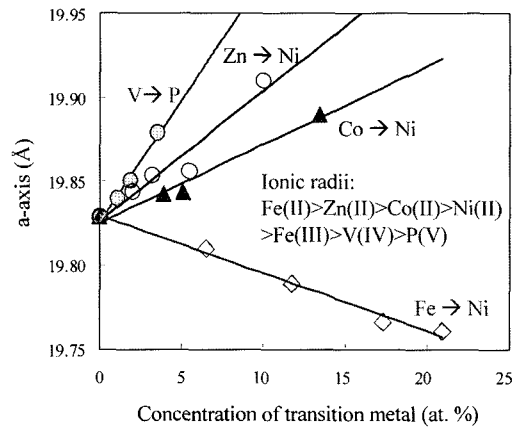


Fig. 17. TMI-VSB-1(왼쪽)과 TMI-VSB-5(오른쪽)에서 치환되는 전이금속 농도에 따른 단위격자 a-축의 변화 그래프

기 아민 주형물질 없이 신속 합성할 수 있는 매우 간편하고 경제적인 새로운 합성법을 나타낸 개념도이다. 그림 16은 마이크로파를 에너지원으로 사용할 경우 VSB-1과 VSB-5 물질의 합성시간을 수열합성에 비해 약 1/60 수준으로 감소시킬 수 있음을 보여주는 시간에 따른 결정화 곡선이다.

나노세공체는 일반적으로 이온교환능, 고표면적, 분자크기의 세공구조 등의 특징을 갖지만 골격에 촉매 활성을 나타낼 수 있는 금속이 치환될 경우에 산화

반응의 촉매로서 활용될 수 있음이 널리 알려져 있어 나노세공체의 금속 치환은 제올라이트 연구에서 오랫동안 매우 중요한 연구주제로 다루어져 왔다. 그런데 니켈 포스페이트 물질은 그 자체의 촉매 및 담체로서의 특성 뿐만 아니라 다량의 전이금속이 골격 내의 Ni나 P에 자유롭게 치환되는 특성을 갖는다는 것을 확인할 수 있다^{27,35}. 특히 Ni 원자가 정육면체 배위를 갖기 때문에 정육면체 배위가 열역학적으로 안정한 전이금속 이온의 치환이 용이해지는 특징을 갖는다. 나노세공체 골격에 대한 금속의 치환 현상은 aluminosilicate 제올라이트, AIPO, SAPO 분자체 등에서도 일어나지만 VSB-1의 경우 40% 이상의 금속이 치환될 정도로 매우 신축성이 높은 골격 구조를 지니고 있다. 이제까지 $[\text{SiO}_4]$, $[\text{AlO}_4]$ 정사면체로 구성된 제올라이트 분자체에서는 치환량이 크지 않기 때문에 전이금속이 골격내에 완벽하게 치환되었는지 골격 밖에 자리잡고 있는지 분광학적으로 규명하기가 쉽지 않았다. 그런데 니켈 포스페이트의 전이금속 치환연구에서는 이제까지와 달리 X선 회절분석에 의한 단위격자 크기 및 부피의 변화, ICP 화학분석 및 UV/VIS DRS 분석 및 Mossbauer 분광분석 등에 의해 전이금속의 배위 상태의 확인에 의해 명확하게 증명할 수 있었다. 그림 17은 VSB-1과 VSB-5에

여러 종류의 전이금속이 치환됨에 따라 나타나는 TMI-VSB-1과 TMI-VSB-5 단위격자의 a-축의 길이와 단위격자의 부피 변화를 보여주고 있다. 이러한 결과는 금속 이온의 산화상태에 따른 이온반경과 Ni^{2+} 및 P^{5+} 양이온의 크기를 고려한 단위격자의 확대나 축소 예측과 정확히 일치하였으며, Fe, Zn, Mn, Co 등은 니켈 대신에 V는 P 대신에 치환되는 것으로 설명되었다. 그림 18에 나타난 Fe-VSB-1의 철에 대한 Mossbauer 스펙트럼은 high spin octahedral Fe(III)와 Fe(II) 이온이 87%대 13%의 비율로 존재하며, 니켈 대신에 골격에 치환된다는 것을 보여준다. 이러한 치환 메커니즘을 확인한 것은 phosphate계 나노세공체에서 처음 얻은 결과이며 나노세공체의 기초 물성 및 합성 측면에서, 의미를 갖는다.

니켈 포스페이트 VSB-1의 촉매로서의 특이성은 그림 19에 제시한 바와 같이 나노세공 특성, 이온교환능, 약산/약알칼리성 고체, 금속 치환능의 4가지 특징으로 요약할 수 있다. 먼저 VSB-1의 부타디엔에서 에틸벤젠으로의 전환에 대한 촉매 활성을 400°C에서 측정할 때 기존의 제올라이트 촉매와는 다른 특성을 보였다^{35,36}. 부타디엔으로부터 에틸벤젠으로의 전환 반응은 중간체인 4-vinyl cyclohexene(VCH)으로 Diels-Alder 고리화 반응이 진행되며, 이성화 반응과

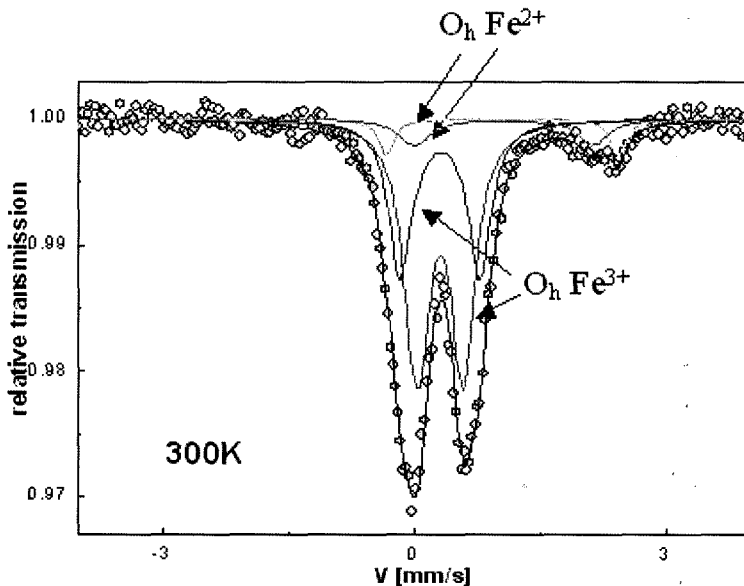


Fig. 18. Fe-VSB-1의 Mossbauer 스펙트럼

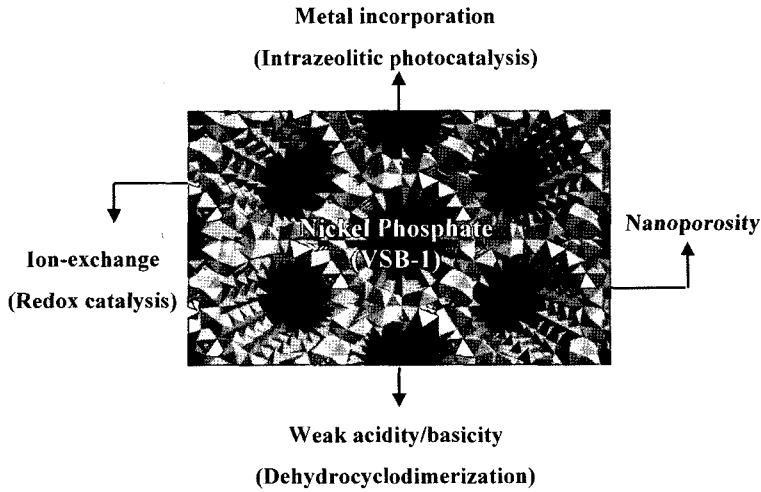
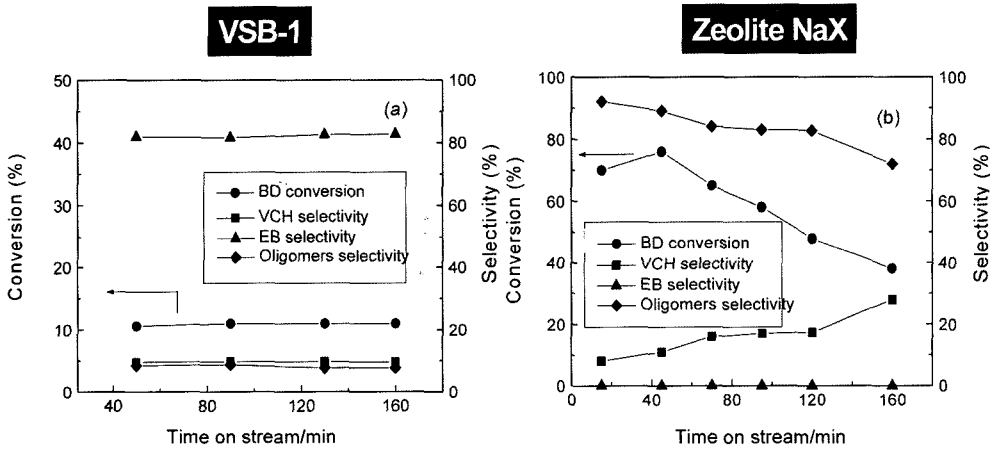


Fig. 19. Characteristics and applications of nanoporous nickel phosphate, VSB-1



Reaction conditions: T = 400°C, GHSV = 7,800 h⁻¹, feed gas = 1,3-butadiene-helium (3/10)

Fig. 20. 부타디엔의 탈수소 고리화 반응으로부터 에틸벤젠 생성에 대한 VSB-1과 NaX의 촉매활성 비교

탈수소 반응에 의해 에틸벤젠이 생성되며, 탈수소 반응이 계속 진행될 경우 스티렌까지 얻어질 수 있다. 이러한 반응에 VSB-1을 적용할 경우 특징적인 촉매 활성은 400°C에서 부타디엔 전환율은 10% 남짓으로 그렇게 높지 않지만 82% 이상의 높은 에틸벤젠 선택성을 나타낸다는 점이다(그림 20). 반면에 VSB-1과 비교하기 위해 사용된 VSB-1에서의 높은 에틸벤젠 선택도는 니켈성분의 니켈 성분의 탈수소능, 미세 세공 존재에 의한 반응물의 농축효과 그리고 아주 약한 산성도에 기인하였다. Na 이온으로 이온교환되어 산점이 많이 약화된 NaX에 비해서도 훨씬 산성도가

표 1. Cu-VSB-1에서 과산화수소에 의한 페놀의 수산화 반응

Catalyst	PhOH Conv. (%)	H ₂ O ₂ Efficiency (%)	CAT	HQ	BQ
Cu-VSB-1(14)	17.2	61.9	68.7	28.3	3.0
Cu-VSB-1(39)	25.1	65.8	67.6	30.0	2.4
Cu-VSB-1(50)	28.0	64.8	68.3	29.7	2.0
Cu-VSB-1(70)	40.1	73.4	69.8	30.2	-

Reaction conditions: Catalyst = 0.2 g, Solvent = 60 ml water, phenol/H₂O₂ = 1 (molar ratio), phenol = 22 mmol, reaction time = 3 h, T = 60°C, Notaton; CAT: catechol, HQ: hydroquinone, BQ: benzoquinone.

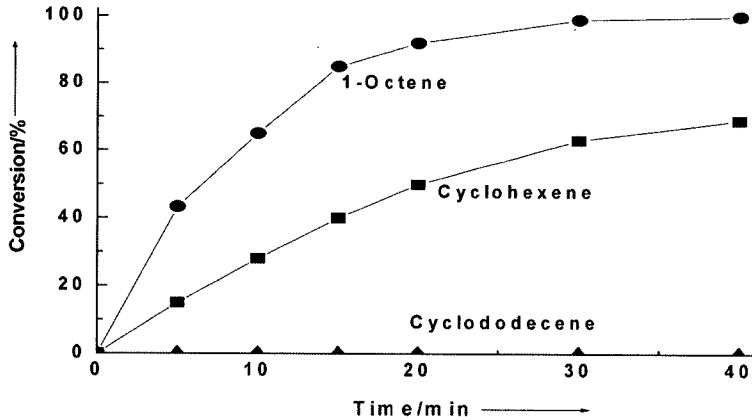
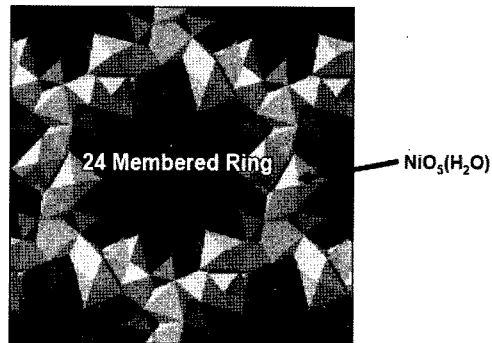
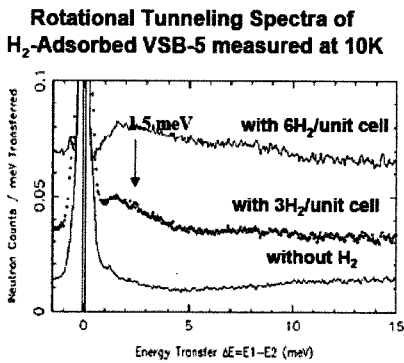
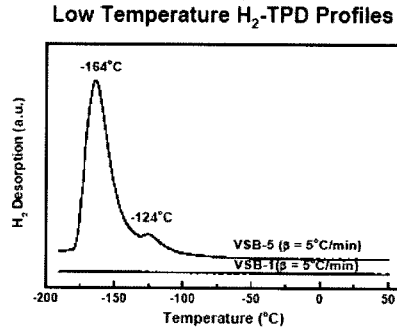
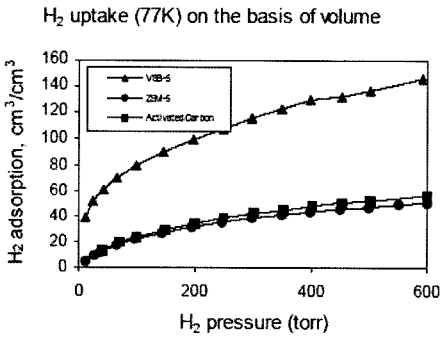


Fig. 21. Pd/VSB-1에서 올레핀에 대한 형상선택적 수소화 반응 (반응온도: 30°C, 수소압력: 2 기압, 반응물 농도: 1 mol%)



Unstaturated Ni(II) Sites of VSB-5

Fig. 22. 화학(연)의 새로운 나노세공형 수소흡착제

약하기 때문에 400°C 고온에서도 고체산점에 의한 부산물의 생성이 크게 줄어들며, 미세세공의 부타디엔에 대한 농축효과와 니켈 성분의 탈수소능이 Diels-Alder 고리화 반응활성 및 탈수소 활성을 증대시킨 요인으로 판단되었다.

VSB-1은 반응물 크기에 따라 ‘형상선택성’을 보일 수 있는데 팔라듐이 담지된 VSB-1에서 반응물의 크

기에 따른 올레핀의 액상 수소화 반응으로부터 그 특성을 확인할 수 있다³¹⁾. VSB-5의 경우는 염기성을 나타내는 다공성 분자체로서 300°C의 수소 환원조건에서 환원할 경우 골격에 있는 니켈이온이 부분적으로 환원되어 올레핀의 선택적 수소화 반응에 대한 촉매활성을 나타낸다³⁴⁾. 또한 골격에 있는 니켈이 불포화된 자리가 있어 그림 22에 나타난 바와 같이 선택

적인 수소의 화학흡착을 나타내는 수소 흡착제로서 가능성을 확인할 수 있다. 수소분자가 VSB-5의 불포화 Ni(II) 자리에 화학흡착되는 현상을 비탄성 중성자 산란분석 과 수소의 승온탈착 분석으로 관찰하였으며, VSB-5 물질의 골격구조에는 $[\text{NiO}_6]$, $[\text{NiO}_5(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{NiO}_5(\text{OH})]$ 와 같은 최소한 3종의 니켈 화학종과 $[\text{PO}_4]$, $[\text{HPO}_4]$ 와 같은 2종의 포스페이트 단위가 존재하는데 탈수되는 온도에 따라 불포화 Ni(II) 자리가 생성되어 특이한 촉매활성과 흡착특성을 나타낸다.

5. 맺음말

21세기에 들어와 촉매기술은 신화학 산업의 핵심 역할을 담당하게 되었고, 나노기술과 분자공학 기술의 접목으로 나노촉매 기술로 거듭나면서 인간 실생활에 필수적인 사회적 요구조건으로 인식되고 있다.

이제까지 기존 화학공정은 대량 생산에 치중하여 원료의 고효율화, 환경친화성, 부산물 생성 등의 문제를 야기했으며, 사용된 촉매소재 또한 벌크형태로 분자설계에 기초한 나노촉매의 특성이 결여되었다. 따라서 이제는 나노촉매 기술의 새로운 방향으로서 초선택적 촉매작용, 환경친화성, 경제성 개선 등을 통해 인류의 생활건강 증진에 유익한 기능을 부여함으로써 궁극적으로 삶의 질 향상 및 실용성을 갖도록 하는 기술이 필요한 시점이다. 또한 21세기 나노촉매 기술의 산업화를 지향해야할 방향은 신화학 산업으로의 전환을 위한 정밀화, 소형화, 경량화, 신기능화, 고강도화, 청정화에 의한 지능형 나노촉매의 실용화 분야이다.

21세기 현재 자원고갈과, 에너지 절감, 환경부담 등을 고려하여 볼 때 나노촉매를 이용한 이상적 화학 반응의 구현으로 반응 효율, 수율 증대는 물론, 백금 등의 촉매 재료 등의 절감과 가격 저하, 내구성 증진에 획기적 기여가 기대되어 신화학 창출에 견인차 역할을 감당하리라 예견되고 있다. 한편 21세기 신화학의 새로운 조류는 화학공정 및 반응의 환경친화성, 소형화, 고속선별, 분자공학적 특성을 활용하여 인간 생활 및 건강개선 등을 최우선 목표로 하고 있으며, 이를 위해 화학제품 생산을 위한 새로운 패러다임의 도입을 필요로 하고 있다. 이른바 Ideal Synthesis로 나노촉매에 의한 100% 수율로 자원의 극대화, 환경

친화성, 에너지 절약 등을 구현하는 방향으로 진행될 것이다.

미국의 Vision 2020 Catalysis Report와 미국화학회에서 발간한 “New Process Chemistry Roadmap (2001)”에서는 21세기에 지향해야 할 신화학산업의 예상목표로서 ① 반응원료의 폐기물화 및 부산물화 90% 축소, ② 에너지 절감 30%, ③ 이산화탄소 포함 배출가스 및 배기물 30% 감소, ④ CI 화합물의 활용도 20% 증가, 대체화합물 활용 13% 상승, ⑤ 새로운 연구개발기법으로 상품화 또는 시장화 시간 30% 축소 ⑥ 매년 새로운 제품과 응용성 양적으로 15% 증대, ⑦ 생산비 절감 25% 등을 제안하고 있으며, 이러한 목표를 달성하기 위해 나노촉매 및 활용기술의 개발이 필수적임이 강조되고 있다.

21세기 나노촉매 기술은 IT, BT, ET 등 여러 다양한 기술과 융합될 때 화학산업에의 시너지 효과가 극대화되기 때문에 앞으로는 어떻게 다학제간의 연구 및 기술개발을 효율적으로 수행할 수 있는지가 나노촉매 기술의 미래를 좌우할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 고찰은 산업자원부 차세대 신기술 개발사업중 나노촉매 사업단의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. J.-S. Chang and S.-E. Park: Chemworld, **41(12)** (2001) 11; J.-S. Chang, J.S. Hwang and S.-E. Park: Res. Chem. Intermed., **29** (2003) 921; K.H. Kim, I.H. Lee, S.K. Kang, J.-S. Chang, J.S. Hwang and S.-E. Park: KISTI (2003); B.K. Choi, I.H. Lee, H.S. Lee, S.-E. Park, J.-S. Chang and J.S. Hwang: KISTI (2002).
2. J.M. Thomas: Chemical Record, **1** (2001) 448-466.
3. J. Ying: AIChE J., **46** (2000) 1902.
4. A.T. Bell: Science, **299** (2003) 1688.
5. R. Schloegl and S.B.A. Hamid: Angew. Chem. Int. Ed., **43** (2004) 1628; H. Kung and M.C. Kung: Catal. Today, **97** (2004) 219.
6. G.A. Somorjai and Y.G. Borodko: Catal. Lett., **76** (2001) 1.
7. M.J. Bennet, A.A. Boccone and C.H. Kline: Chemtech, **18** (1988) 162.
8. J.M. Thomas: Angew. Chem. Int. Ed., **38** (1999) 3588.
9. T. Bein: In Comprehensive Supramolecular Chemistry, ed. G. Alberti and T. Bein, Oxford, Pergamon, pp. 579-

- 620, 1996.
10. A.K. Cheetham, G. Ferey and T. Loiseau: *Angew. Chem. Intl. Ed. Engl.*, **38** (1999) 4000.
 11. G. Ferey and A.K. Cheetham: *Science*, **283** (1999) 1125.
 12. J.S. Beck et al.: *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 10834.
 13. J.M. Thomas and R. Raja: *Chem. Commun.*, 675 (2001).
 14. K. Kageyama et al.: *Science*, **285** (1999) 2113.
 15. P.P. Knops-Gerrits, D.E. De Vos, F. Thibault-Strazyk, and P.A. Jacobs: *Nature*, **369** (1994) 543.
 16. Y.K. Hwang, J.-S. Chang, S.-E. Park, D.S. Kim, U.K. Kwon, S.H. Jhung, J.S. Hwang and M.S. Park: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45** (2005) 556.
 17. Y. K. Hwang, K. R. Patil, S.-E. Park and J.-S. Chang: *Microporous Mesoporous Materials*, **78** (2005) 245.
 18. S.H. Jhung, J.W. Yoon, J.-H. Lee, S.-E. Park and J.-S. Chang: *Micropor. Mesopor. Mater.*, **80** (2005) 147.
 19. S.H. Jhung, J.-S. Chang, D.S. Kim and S.-E. Park: *Micropor. Mesopor. Mater.*, **71** (2004) 135.
 20. S.-E. Park, J.-S. Chang, Y. K. Hwang, D. S. Kim, S. H. Jhung and J. S. Hwang: *Catal. Survey Asia*, **8(2)**, 91 (2004).
 21. S.H. Jhung, J.-S. Chang, Y.K. Hwang and S.-E. Park: *J. Mater. Chem.*, **14** (2004) 280.
 22. S.H. Jhung, Y.K. Hwang, J.-S. Chang and S.-E. Park: *Micropor. Mesopor. Mater.*, **67** (2004) 151.
 23. D.S. Kim, J.-S. Chang, J.S. Hwang, S.-E. Park and J.M. Kim: *Micropor. Mesopor. Mater.*, **68** (2004) 77.
 24. Y.K. Hwang, J.-S. Chang, Y.-U. Kwon and S.-E. Park: *Micropor. Mesopor. Mater.*, **68** (2004) 21.
 25. S. H. Jhung, J.-S. Chang, J.S. Hwang and S.-E. Park: *Micropor. Mesopor. Mater.*, **64** (2003) 33.
 26. S.-E. Park, D.S. Kim, J.-S. Chang and W.Y. Kim: *Catal. Today*, **44** (1998) 301.
 27. J.-S. Chang, S.-E. Park, Q. Gao, G. Ferey and A. K. Cheetham: *Chem. Commun.*, 859 (2001).
 28. Q. Gao, N. Guillou, P.M. Forster, J.-S. Chang, M. Nogues, S.-E. Park, G. Ferey and A.K. Cheetham: *Angew. Chemie Int. Ed.*, **40(15)** (2001) 2831.
 29. S.H. Jhung, J.-S. Chang, J.W. Yoon, J.-M. Grenche, G. Ferey and A.K. Cheetham: *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 845.
 30. S.H. Jhung, J.W. Yoon, J.-S. Hwang, A.K. Cheetham and J.-S. Chang: *Chem. Mater.*, **17** (2005) 4455.
 31. J.-S. Chang, J.S. Hwang, S.H. Jhung, S.-E. Park, G. Ferey and A.K. Cheetham: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43** (2004) 2819.
 32. S.H. Jhung, J.-S. Chang, J.W. Yoon, J.-M. Grenche, G. Ferey and A.K. Cheetham: *Chem. Mater.*, **16** (2004) 5552.
 33. S.H. Jhung, J.-S. Chang, S.-E. Park, P.M. Forster, G. Ferey and A.K. Cheetham: *Chem. Mater.*, **16** (2004) 1394.
 34. P.M. Forster, J. Eckert, J.-S. Chang, S.-E. Park, G. Ferey and A.K. Cheetham: *J. Am. Chem. Soc.*, **125(5)** (2003) 1309.
 35. J.-S. Chang, D.S. Kim, S.-E. Park, P.M. Forster, A.K. Cheetham and G. Ferey: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **135** (2001) 869.