

Ru를 도입한 TiO₂의 합성과 산소를 이용한 알코올 산화반응 연구

김영용 · 최명룡 · 권기영[†]

경상대학교 화학과

(2014년 9월 14일 접수, 2014년 9월 18일 심사, 2014년 9월 23일 채택)

Synthesis of Ru Incorporated TiO₂ and Application to Oxidation of Benzyl Alcohol with Molecular Oxygen

Youngyeong Kim, Myong Yong Choi, and Ki-Young Kwon[†]

Department of chemistry and RINS, Gyeongsang National University, Jinju 660-701

(Received September 14, 2014; Revised September 18, 2014; Accepted September 23, 2014)

초 록

본 연구에서는 수열합성법을 이용하여, 한단계의 과정으로 TiO₂와 Ru (Ruthenium)가 도입된 TiO₂ (Ru_x/TiO₂)를 합성하였다. 합성된 샘플의 결정성과 조성 및 형태를 X-ray diffraction (XRD)과 energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), transmission electron microscopy (TEM)를 통하여 확인하였으며, Benzyl alcohol의 Benzaldehyde로의 산화반응에 촉매로서 적용하였다. 높은 선택성을 가지는 산화반응이 진행되었으며, TiO₂에 도입된 Ru의 양이 증가할수록 촉매로서의 더 좋은 촉매활성을 보였다.

Abstract

We synthesized TiO₂ (Ru_x/TiO₂) incorporating TiO₂ and Ru via an one-step hydrothermal method. The physical properties were characterized by X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and transmission electron microscopy (TEM). The prepared samples were applied as a catalyst for the oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde using molecular oxygen (O₂). Especially, the catalytic activities increased as the contents of ruthenium in TiO₂ increased without the formation of any byproducts.

Keywords: TiO₂, Ruthenium, Catalyst, Hydrothermal method, Alcohol oxidation

1. 서 론

알코올(Alcohol)의 산화 반응은 화합물을 합성하는 데 사용되는 중요한 유기합성 방법 중 하나이다 [1-2]. 특히, 1차 알코올의 산화 반응으로 생성되는 물질인 알데하이드(Aldehyde)는 여러 가지 화합물의 합성에 있어서 중요한 전구체로서 사용된다. 그중 본 연구에서 1차 알코올의 산화반응에 사용된 벤질 알코올(Benzyl alcohol)은 방향족 알코올 산화 반응 개발에 있어서의 모델로 사용되고 있는 대표 물질이다. 알코올에서 알데하이드로의 1차 산화 반응에서 팔라듐, 알루미늄 등의 금속 원소가 촉매로서 우수한 반응성을 보이는 것은 문헌상에서 잘 알려져 있다.

TiO₂는 광촉매, 센서, 광학재료 등 광범위한 영역에서 연구되어지고 있는 물질이다 [3-5]. 특히, 뛰어난 광활성을 보여 광촉매 영역에서 연구되어지고 있지만, 광촉매 활성을 나타내기 위해서는 높은 영역의 에너지를 요구하는 단점이 존재한다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여, 철, 은, 금, 루테튬 등의 전이금속이나 질소, 불소와 같은 비금속원

소를 TiO₂에 도입하는 연구들이 진행되고 있다[6-11]. 본 연구팀은 전이금속 중에서 촉매 활성이 뛰어나다고 알려진 루테튬(Ru)을 선택하여 TiO₂에 도입하여 촉매활성을 향상시키는 연구를 수행하였다. 일반적으로 TiO₂를 합성하거나 전이금속을 도입하는 방법으로는 sol-gel, precipitation 등의 여러 가지 방법들이 있으나 이러한 합성방법들은 여러 단계의 실험 절차를 거친다는 단점이 있다 [12-13]. 이와 같은 단점을 극복하기 위하여 본 단신에서는 수열합성법을 이용한 TiO₂ 및 Ru가 도입된 TiO₂를 1단계 과정만을 통하여 합성 및 산소분자를 이용한 벤질 알코올 산화 반응에 관한 연구를 소개하고자 한다.

2. 실 험

어떠한 원소도 도입되지 않은 순수한 TiO₂ (pureTiO₂)의 합성은 다음과 같은 절차를 따른다. 60 mL 증류수에 15 mL Titanium sulfate (0.020401 mol)를 교반하면서 적가한다. 적가가 끝난 후, 오토클레이브(Autoclave) 내부의 테프론 용기(Teflon vessel)에 75 mL의 혼합액을 넣고 밀봉시킨 후, 전기로 내부에서 160 °C, 24 h 동안 가열하였다. 가열이 종료되고 실온에서 오토클레이브를 냉각시킨 후, 4개의 50 mL 원심분리기용 튜브(Conical Tube 50150, SPL)에 혼합액을 넣고 원심분리기(4500 rpm, 3 min)를 이용하여 증류수로 3번 세척하였다. 원심

[†] Corresponding Author: Gyeongsang National University,
Department of chemistry and RINS, Jinju 660-701
Tel: +82-55-772-1493 e-mail: kykwon@gnu.ac.kr

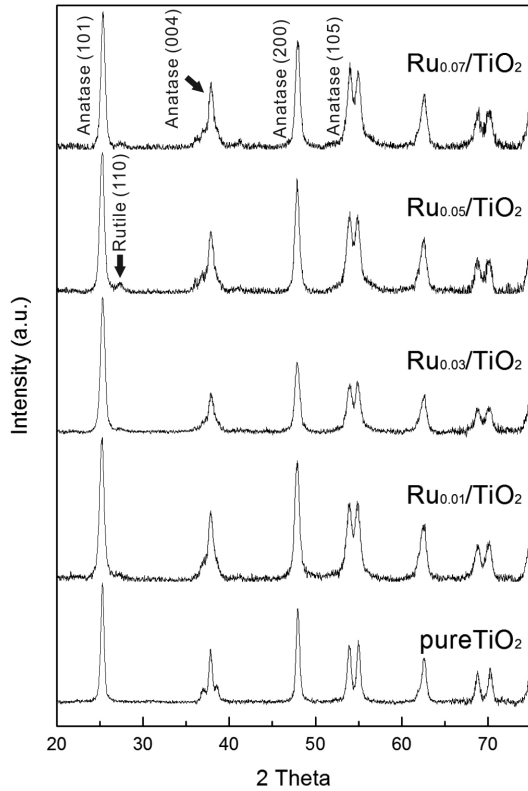


Figure 1. XRD patterns of the prepared Ru_x/TiO_2 .

분리를 통하여 얻어진 흰색의 침전물(pureTiO₂)을 진공 상에서 하루 동안 건조시켰다. Ru를 도입한 TiO₂의 합성은 다음과 같다. Ti에 대한 Ru 원소의 몰 비율(Ru/Ti = x, x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.07)을 조절하기 위하여, RuCl₃·nH₂O를 넣은 60 mL 수용액을 만들었고, 교반 중인 Ru를 용해시킨 60 mL 수용액에 15 mL Titanium sulfate을 적가 하였다. 적가가 끝난 후, 오토클레이브 내부의 테프론 용기에 75 mL의 혼합액을 넣고 밀봉하였다. 이 후의 과정은 pureTiO₂의 합성 과정과 동일하다. 이와 같은 과정으로 Ru가 도입된 TiO₂는 합성 시 들어간 Ru와 Ti의 몰 비율(Ru/Ti = x)에 따라 Ru_x/TiO₂라 명명하였다. 실험에서 얻어진 모든 샘플들은 X선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD, Cu K α 0.15406 nm, Bruker, D8)을 통하여 결정성을 측정하였으며, 샘플들의 형상을 파악하기 위하여 투과 전자 현미경(TEM, JEOL-2010)을 사용하였다. 제조된 샘플들의 성분 분석을 위하여 에너지 분산 X선 분광기(EDS)를 사용하였다.

합성된 샘플들의 산 촉매로서의 촉매 활성을 알아보기 위하여 Benzyl alcohol의 1차 산화반응 실험에 촉매로서 사용하였다. 이때, 촉매로서의 활성을 비교하기 위하여 현재 시판되고 있는 TiO₂인 Degussa P25와 본 연구에서 제조된 TiO₂, Ru_x/TiO₂를 사용하였으며, 산화 반응 실험의 조건은 다음과 같다. 테스트튜브 안에 50 mg의 샘플과 마그네틱바를 첨가하고 2 mL 20 mM Benzyl alcohol을 첨가 후 2 mL 톨루엔에 1 mM Dodecane (C₁₂H₂₆)를 내부표준물질(ISTD, Internal Standard)로서 사용하였으며, 반응 물질(Benzyl alcohol)은 20 mM 농도로 제작하였다. 실험에 사용한 Test tube는 16 × 14 × 10 cm (외경 × 내경 × 길이) 규격으로 사용하였으며 Oil bath 시스템 상에서 온도 컨트롤러(WHM-C10D, WiseTherm)를 사용하여 105 °C로 조절하였다. 유기물 산화 반응을 수행하기 전 3 h 전에 미리 온도 컨트롤

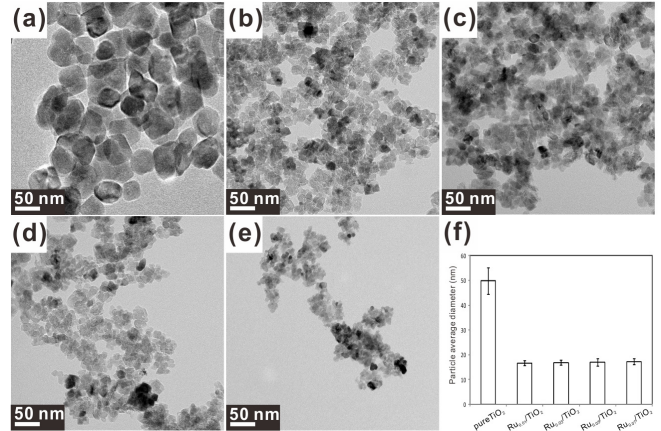


Figure 2. TEM image of Ru_x/TiO_2 , (a) pureTiO₂, (b) Ru_{0.01}/TiO₂, (c) Ru_{0.03}/TiO₂, (d) Ru_{0.05}/TiO₂, (e) Ru_{0.07}/TiO₂, (f) size distribution.

러를 작동시켜, 원하는 온도로 안정화 시켰다. Oil bath의 오일은 실리 콘 오일(KF-96, ShinEtsu)을 사용하였다. TiO₂를 촉매로 사용한 알코올의 1차 산화 반응 실험 결과는 가스 크로마토그래피(GC, Gas Chromatography)를 이용하여 분석하였다. 실험에 사용한 GC의 사양은 Agilent 7890A에 불꽃 이온화 검출기(Flame Ionization Detector)를 사용하였다. 컬럼은 HP-5 모세관 컬럼을 사용하였으며 이동 가스는 고순도 질소(99.999%)를 사용하였다. 이동가스와 샘플의 비율은 20 : 1로 하였으며 샘플 주입량은 1 μL로 고정하였다. GC의 오븐 온도 설정은 초기 온도 70 °C에서 1 min간 유지하고 분당 20 °C씩 150 °C까지 올린 후 2 min간 유지하였으며, 분당 30 °C씩 260 °C까지 올린 후 5 min간 유지시켰다. 시간에 따른 촉매 활성은 가스 크로마토그래피(GC, Agilent 7890A)에서 측정된 면적을 계산하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

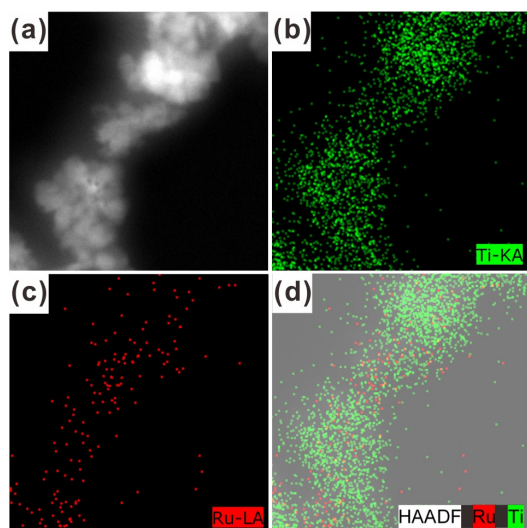
Figure 1은 수열합성법을 통하여 합성된 Ru_x/TiO₂의 XRD 회절 패턴을 분석한 사진이다. 합성된 샘플의 결정구조를 파악하기 위하여 회절 분석을 수행하였고 Ru이 도입되지 않은 pureTiO₂는 TiO₂의 형태 중 하나인 anatase (JCPDS file 00-21-1272)구조만을 갖는다는 것을 확인하였다. 그러나 Ru를 도입한 TiO₂의 경우, anatase와는 다른 형태를 가지는 rutile 구조(Figure 1, 화살표, rutile (110))가 anatase 구조와 함께 생성되는 것을 확인하였다. 또한, 합성 시 생성될 수 있는 Ru, RuO₂의 결정구조가 XRD 회절 패턴을 분석한 결과 관찰되지 않았고, 이는 Ru가 TiO₂에 불규칙적으로 분포되어 있는 것으로 해석된다.

Figure 2는 투과 전자 현미경을 이용하여 관찰한 시료들의 형상이다. 수열합성법을 통하여 합성된 pureTiO₂와 Ru_x/TiO₂는 동일한 형태를 나타내었다. 그러나 투과 전자 현미경 사진을 통한 크기 측정값은 pureTiO₂의 직경은 약 50 nm 정도의 분포를 보였으나, Ru가 도입된 TiO₂는 이보다 작은 약 20 nm 정도의 분포를 보였다(Figure 2(f)). 이와 같은 현상은 Ru가 TiO₂의 결정 형성에 있어서 크기 억제제 역할을 한 것으로 판단되어지며, 결정 크기 측정값과 같이 Ru의 양이 증가할수록 Ru가 도입된 TiO₂의 평균 입자 크기가 작아지는 것과 일치한다.

Figure 3는 Ru_{0.07}/TiO₂의 EDS (Energy dispersive X-ray spectroscopy) mapping 결과를 나타낸 사진이다. Figure 3의 (d)는 Ru와 Ti의 mapping 결과를 동시에 나타낸 사진으로서 TiO₂에 Ru가 균일하게 잘 분포되어 있다는 것을 보여준다. 이러한 결과는 수열합성법을 이용한

Table 1. Catalytic Activities of Benzyl Alcohol Oxidation Under O₂ Condition

Entry	Samples	t (h)	Oxidant	Conv. (%)	Selectivity (%)
1	None	1	O ₂	0	-
2	Degussa, P25	1	O ₂	5	100
3	PureTiO ₂	1	O ₂	6	100
4	Ru _{0.001} /TiO ₂	1	O ₂	40	100
5	Ru _{0.003} /TiO ₂	1	O ₂	71	100
6	Ru _{0.004} /TiO ₂	1	O ₂	83	100
7	Ru _{0.007} /TiO ₂	1	O ₂	90	100

**Figure 3. TEM image and EDS image of Ru_{0.07}/TiO₂, (a) TEM image, (b) Ti-mapping, (c) Ru-mapping, (d) overlapping of Ti and Ru.**

다면 복잡한 여러 단계의 절차 없이, 한 단계의 과정만을 거쳐 Ru 등의 이종원소를 TiO₂에 손쉽게 분산시킬 수 있다는 증거이다.

Table 1은 합성된 샘플을 산화촉매로 사용하고, 산화제의 사용에 따른 Benzyl alcohol의 산화반응 실험 결과로서 순수한 TiO₂와 Ru이 도입된 TiO₂는 산 촉매로 작용하여 다른 부산물의 생성 없이 Benzaldehyde로 100% 전환되었다. 비교 물질로 사용한 Degussa, P25와 Ru가 도입되지 않은 pureTiO₂는 촉매활성이 매우 낮았으나(6% 이하), Ru_x/TiO₂는 높은 산 촉매활성을 보였으며 특히, TiO₂에 도입된 Ru의 양이 증가할수록 촉매활성이 증가하는 것을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구는 TiO₂를 이중상 촉매 지지체로 사용하기 위하여 Ru를 도입한 TiO₂를 한단계 수열합성법을 이용하여 합성하였고, 알코올 산화반응에 합성된 촉매를 산화반응에 응용하는 실험을 진행하였다. Ru 원소가 도입되지 않은 TiO₂와 달리 Ru가 도입된 TiO₂는 산소 분자를 산화제로 사용하는 조건에서 Benzyl alcohol을 Benzaldehyde 변환에

우수한 반응성과 선택성을 보였다. 특히 TiO₂ 내부에 도입된 Ru의 양이 증가할수록 촉매적 활성이 증가하였다.

감 사

이 논문은 2014년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 SGER연구사업(No. NRF-2014R1A1A2A16055892). 그리고 본 연구는 환경부 “토양 지하수오염방지기술개발사업”(2012000550026)으로 지원받았음.

References

- N. K. Anand and E. M. Carreira, A simple, mild, catalytic, enantioselective addition of terminal acetylenes to aldehydes, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 9687-9688 (2001).
- A. B. Northrup and D. W. C. MacMillan, The first direct and enantioselective cross-aldol reaction of aldehydes, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 6798-6799 (2002).
- Y. Ohko, I. Ando, C. Niwa, T. Tatsuma, T. Yamamura, T. Nakashima, Y. Kubota, and A. Fujishima, Degradation of bisphenol A in water by TiO₂ photocatalyst, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 2365-2368 (2001).
- C. Garzella, E. Comini, E. Tempesti, C. Frigeri, and G. Sberveglieri, TiO₂ thin films by a novel sol-gel processing for gas sensor applications, *Sens. Actuators, B*, **68**, 189-196 (2000).
- H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid, and F. Levy, Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films, *J. Appl. Phys.*, **75**, 2042-2047 (1994).
- J. Araña, O. González Díaz, M. Miranda Saracho, J. M. Doa Rodríguez, J. A. Herrera Melián, and J. Pérez Pea, Photocatalytic degradation of formic acid using Fe/TiO₂ catalysts: The role of Fe³⁺/Fe²⁺ ions in the degradation mechanism. *Appl. Catal. B*, **32**, 49-61 (2001).
- F. Bocuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, P. Lu, T. Akita, S. Ichikawa, and M. Haruta, Au/TiO₂ nanosized samples: A catalytic, TEM, and FTIR study of the effect of calcination temperature on the CO oxidation, *J. Catal.*, **202**, 256-267 (2001).
- R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry, and C. Louis, Alternative methods for the preparation of gold nanoparticles supported on TiO₂, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 7634-7642 (2002).
- M. Triki, D. P. Minh, Z. Ksibi, A. Ghorbel, and M. Besson, Ruthenium catalysts supported on TiO₂ prepared by sol-gel way for p-hydroxybenzoic acid wet air oxidation, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **48**, 344-349 (2008).
- Y. Cong, J. Zhang, F. Chen, and M. Anpo, Synthesis and characterization of nitrogen-doped TiO₂ nanophotocatalyst with high visible light activity, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 6976-6982 (2007).
- J. C. Yu, J. Yu, W. Ho, Z. Jiang, and L. Zhang, Effects of F⁻ doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO₂ powders, *Chem. Mater.*, **14**, 3808-3816 (2002).
- G. Li, L. Li, J. Boerio-Goates, and B. F. Woodfield, High purity anatase TiO₂ nanocrystals: Near room-temperature synthesis, grain growth kinetics, and surface hydration chemistry, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8659-8666 (2005).
- S. J. Kim, S. D. Park, Y. H. Jeong, and S. Park, Homogeneous precipitation of TiO₂ ultrafine powders from aqueous TiOCl₂ solution, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 927-932 (1999).