

고분자 전해질 다층박막을 이용한 과산화수소 직접제조 반응 중 활성금속 용출 억제 방법

정영민[†]

군산대학교 나노화학공학과
573-701 전북 군산시 미룡동 대학로 558
(2015년 1월 8일 접수, 2015년 2월 9일 수정본 접수, 2015년 2월 12일 채택)

A Method for Suppression of Active Metal Leaching during the Direct Synthesis of H₂O₂ by Using Polyelectrolyte Multilayers

Young-Min Chung[†]

Department of Nano & Chemical Engineering, 558 Daehak-ro, Miryong-dong, Kunsan, Jeonbuk 573-701, Korea
(Received 8 January 2015; Received in revised form 9 February 2015; accepted 12 February 2015)

요 약

본 연구에서는 일반적인 귀금속 담지법과 담체 위에 형성한 고분자 전해질 다층 박막 내에 귀금속을 내포시키는 방법으로 촉매를 제조하고, 과산화수소 직접제조 반응에 적용하여 촉매의 제조 방법이 과산화수소 생산성 및 촉매 수명에 미치는 영향을 조사하였다. 촉매의 활성은 제조 방법에 상관없이 담체의 산세기에 크게 의존하였으며, 사용한 담체들 중 산세기가 가장 강한 HBEA(SAR=25)를 사용한 경우가 활성이 가장 우수하였다. 단순 귀금속 담지 촉매는 고분자 전해질 다층 박막을 도입한 촉매보다 과산화수소 생산성은 우수하였으나, 반응 중 활성 금속인 Pd의 용출로 인해 재사용 횟수가 증가할 때마다 활성이 급격히 감소하였다. 한편, 고분자 전해질 다층 박막의 도입은 산성 담체의 역할을 약화시켜 촉매 활성은 감소하고 과산화수소 분해능은 증가하여 전체적으로 과산화수소의 생산성이 감소되는 결과를 가져왔다. 하지만, 5회에 걸친 재사용 동안에도 촉매 활성이 유지되었으며, 이러한 비약적인 촉매 수명의 향상은 담체 위에 고분자 전해질 다층 박막을 도입하는 것이 반응 중 활성 금속의 용출 억제 측면에서 매우 효과적이라는 것을 시사한다.

Abstract – In this study, two types of catalysts were prepared via conventional metal supporting method and encapsulation of metal nanoparticles in the polyelectrolyte multilayers constructed on support. The resulting catalysts were applied to the direct synthesis of hydrogen peroxide, and the effect of catalyst preparation method on the catalyst life as well as hydrogen peroxide productivity was investigated. The catalytic activity was strongly dependent upon the acid strength of support regardless of the catalyst preparation methods and HBEA (SAR=25) with strong acidity was superior to other supports to promote the reaction. In the case of metal supported catalyst, while hydrogen peroxide productivity was higher than that of polyelectrolyte multilayered counterpart, the reaction performance was sharply decreased during catalyst recycling due to the metal leaching. On the other hand, construction of polyelectrolyte multilayers on support weakened the influence of acid support on the reaction medium and therefore resulted in the decrease of catalytic activity and the increase of hydrogen peroxide decomposition as well. It is noted, however, that the catalytic activity was maintained after 5 recycles, which suggests that the introduction of polyelectrolyte multilayers on the support is very effective to suppress the unfavorable metal leaching phenomenon during a reaction.

Key words: Polyelectrolyte Multilayers, Hydrogen Peroxide, Leaching, Catalyst

1. 서 론

다양한 화학반응에서 산화제로 널리 사용되는 과산화수소는 분자 산소와 견줄 수 있을 만큼 분자 내 산소의 함량이 높고, 반응에 참여

시 부생성물로 물만 생성되므로, 수많은 산화제들 중 가장 청정하고 효율적인 산화제라 할 수 있다. 하지만, 이러한 과산화수소의 청정성과 달리, 현재 대부분의 과산화수소 상업 생산은 여러 가지 독성 물질의 사용 및 생성이 수반되며, 과도한 에너지가 요구되는 다단계 공정으로 구성된 엔트라퀴논 공정(Anthraquinone process)을 통해 이루어지고 있다[1].

엔트라퀴논 공정과 달리 수소와 산소로부터 과산화수소를 직접 합성하는 방법은, 반응 경로가 간단하고 제조 과정에서 부생성물로 물만 생성되므로, 환경적이나 경제적인 관점 모두에서 엔트라퀴논

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ymchung@kunsan.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

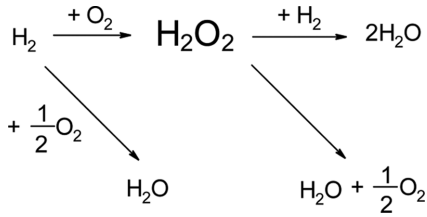


Fig. 1. Reaction pathways related to the direct formation of H_2O_2 from H_2 and O_2 .

공정의 대안 기술로 큰 관심을 끌어왔다[1,2]. 하지만, 과산화수소 직접 제조 연구는, 기대와는 달리 높은 난이도로 인하여, 지난 수십 년간 다양한 촉매에 대한 연구와 공정 개선에도 불구하고 현재까지 여전히 연구 단계에 머물러 있다[1-4]. 가장 큰 문제점 중 하나는, 과산화수소의 수율을 높이기 위해서는 반응 가스 중 수소의 농도를 높여야 하는데, 수소와 산소의 혼합 시 폭발의 위험으로 인해 수소의 농도를 5% 이하로 유지해야 하므로, 과산화수소의 수율을 높이는 데 한계가 있다는 점이다. 또한, Fig. 1에 예시한 바와 같이, 수소와 산소로부터 과산화수소뿐만 아니라 물도 생성될 수 있으며, 생성된 과산화수소는 수소화 반응(hydrogenation) 또는 분해 반응(decomposition)을 통해 다시 물로 변화될 수 있다. 이러한 다른 반응 경로들은 과산화수소 생성반응 경로와 비교하여 열역학적으로 대등하거나 우세하게 안정하므로, 촉매의 과산화수소 선택도를 높이기가 매우 어렵다. 과산화수소 선택도 향상을 위해 반응 용액에 황산이나 할라이드 화합물을 첨가하는 방법이 널리 알려져 있으나, 이러한 부식성 화합물의 첨가는 반응기의 부식을 야기하는 또 다른 문제점을 수반한다. 따라서, 최근에는 부식성 첨가제의 사용을 배제하면서 과산화수소의 수율을 향상시킬 수 있는 방법으로, 담체 표면에 산 기능을 도입한 산성 담체에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 산처리 산화물[5], 제올라이트[6], 헤테로폴리산[7], 황산이 고정화된 실리카[8,9] 및 이온교환수지[10,11] 등등 다양한 종류의 산성 담체에 대한 연구가 보고되었다.

촉매의 효율 및 생산성 관점에서 보면, 과산화수소 수율을 향상시키는 것과 더불어 일정 이상의 촉매 수명을 확보하는 것은 매우 중요하다 할 수 있다. 일반적으로 촉매의 수명과 직접적인 연관이 있는 촉매 비활성화의 원인으로는 크게 코크 침적, 활성점의 변형 및 손실 등을 들 수 있는데, 담체 위에 활성 금속을 담지하는 촉매의 경우, 금속 용출에 의한 활성점의 손실을 억제하는 것이 매우 중요하다. 특히, 과산화수소 직접제조 반응과 같이 산성 용액에서 반응을 진행할 경우, 귀금속의 용출 현상이 매우 심해질 수 있고, 또한, 용출된 미량의 귀금속은 일반적인 분리공정으로는 생성물로부터 분리하는 것이 매우 어려우므로, 금속 용출을 효과적으로 억제할 수 있는 촉매 설계가 매우 중요하다.

고분자 전해질(polyelectrolyte)은 물에 용해가 되어 양전하 또는 음전하는 나타내는 다양한 수용성 합성 고분자들을 말하며, 용액 상에서 서로 다른 전하를 나타내는 고분자 전해질 물질들이 함께 존재할 경우, 정전기적인 인력에 의해 양전하 고분자 전해질과 음전하 고분자 전해질의 복합체가 형성되게 된다. 고분자 전해질 다층 박막(polyelectrolyte multilayer) 코팅은 Layer-by-Layer(LbL) assembly method라고 불리는 층상 자기 조립법을 이용하여 서로 다른 성질의 고분자 전해질을 번갈아 가며 표면에 균일하게 적층하는 방법으로,

정전기적 인력, 수소결합, 또는 공유결합으로 매우 안정적인 구조를 만들 수 있기 때문에 고정상의 크기나 형태에 관계없이 다층 박막을 구현할 수 있는 매우 큰 장점이 있다. 이러한 특징으로 인해, 1990년대 초에 보고된 이후 현재까지 전기전사소자, 광학소자, 디스플레이, 촉매, 약물전달, 또는 바이오센서 등 광범위한 범위에 적용되고 있다[12-16].

본 연구에서는 일반적인 귀금속 담지법과 담체 위에 형성한 고분자 전해질 다층 박막 내에 귀금속을 내포시키는 방법으로 촉매를 제조하고, 과산화수소 직접제조 반응에 적용하여 촉매의 제조 방법이 과산화수소 생산성 및 촉매 수명에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

2-1. 시약

실리카(SiO_2), 알루미늄(Al_2O_3), 실리카-알루미늄($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), 팔라듐 아세테이트(palladium acetate, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 98%), palladium tetrachloropalladate(II) (K_2PdCl_4 , 99.99%), cerium(IV) sulfate 표준용액(0.25 N in 2~3 N sulfuric acid), Ferrioxin 지시약(0.1 wt% solution in water), poly(allylamine hydrochloride) (PAH, Mw ~58,000), poly(sodium 4-styrenesulfonate) (PSS, Mw ~70,000), sodium borohydride (NaBH_4 , 98%) 등의 시약들은 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich) 제품을 사용하였으며, 에탄올(99.9%), 메탄올(99.9%), 염산(HCl, 35~37%), 가성소다(NaOH , 98%) 등은 삼진화학 제품을 사용하였다. 실리카-알루미늄 비율이 각기 다른 3 종류의 암모늄 이온이 치환된 제올라이트 베타($\text{NH}_3\text{-BEA}$)는 제올리스트(Zeolyst)로부터 구매하여 사용하였다.

2-2. 촉매 제조

담체로 사용된 암모늄 이온이 치환된 제올라이트 베타($\text{NH}_3\text{-BEA}$)는 사용 전 773 K에서 4시간 동안 소성하여 수소가 치환된 형태(HBEA)로 바꾸어 사용하였다. 10 mM 고분자 전해질 수용액은 제조 후 0.1 M 염산과 0.1 M 가성소다 수용액을 이용하여 pH를 9로 조절하여 사용하였다. 1 mM Pd 전구체 수용액은 K_2PdCl_4 를 이용하여 제조하였으며, pH를 3으로 조절하였다. 촉매의 제조는 고분자 전해질 다층 박막의 적층, 금속 이온의 고분자 전해질 다층 박막 내 삽입(metal complexation with polyelectrolytes), 금속 이온의 환원의 순서로 진행하였다. 첫 단계인 담체 위 양이온계 고분자 전해질 박막 형성은, 담체 2 g을 1 mM PAH 수용액 50 ml에 넣고 20분간 교반하는 방법으로 진행하였다. 이후 원심분리를 통해 남은 용액을 분리한 후, 증류수로 3회 세척하였다($\text{PEM}_{0.5}/\text{support}$). 두 번째 단계인 음이온계 고분자 전해질 박막의 형성은 $\text{PEM}_{0.5}$ 를 10 mM PSS 수용액 50 ml에 넣고 20분간 교반하며 수행하였으며, 이후 증류수로 3회 세척하였다($\text{PEM}_{1.0}/\text{support}$). 이후, PAH와 PSS를 필요한 만큼 번갈아 가며 도입하는 방식으로 $\text{PEM}_{1.5}/\text{support}$, $\text{PEM}_{2.5}/\text{support}$ 고분자 전해질 다층 박막을 형성하였다. 고분자 전해질 다층 박막 층 내에 금속 이온의 삽입을 위해 $\text{PEM}_{1.5}/\text{support}$ 또는 $\text{PEM}_{2.5}/\text{support}$ 을 1 mM K_2PdCl_4 수용액 50 ml에 넣고 20분간 교반하였으며, 원심 분리 후, 증류수로 3회 세척하였다($\text{PEM}_{x.5}(\text{Pd}^{2+})/\text{support}$). 마지막 단계인 고분자 전해질 다층 박막 내에 삽입된 금속 이온의 환원은 $\text{PEM}_{x.5}(\text{Pd}^{2+})/\text{support}$ 를 20 ml의 증류수에 넣고 빠르게 교반하면서 50 mM NaBH_4 수용액을 천천히 적하하는 방식으로 진행하였다. 환

원체의 투입이 끝난 후, 30분간 추가로 교반하였으며, 증류수로 3회 세척 후, 313 K에서 건조 후 보관하였다(PEM_x(Pd)/support). 또한, 박막 형성, 금속 이온 도입 및 환원 과정 등 촉매 제조 과정에서 용액의 pH를 측정하였다. 일반적인 Pd 담지 촉매는 상온에서 Pd(OAc)₂를 이용하여 에탄올 용액에서 알코올 환원법을 이용하여 제조하였다. 제조한 촉매의 Pd 함량은 유도결합 플라즈마 질량분석기(Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer, ICP-MS, Varian 820-MS)를 이용하여 분석하였으며, 3회 측정 후 평균값을 사용하였다.

2-3. 활성평가

수소와 산소를 이용한 과산화수소 직접제조 반응은 회분식 고압 반응기에서 수행하였다. 먼저, 0.2 g의 촉매와 용매인 메탄올을 반응기에 넣고 반응기를 빈틈없이 체결한 후, 반응기를 향한 수소와 연결된 중탕기에 넣고, 반응 온도를 293 K에 맞추었다. 이후, H₂/N₂ (10 mol% H₂, 20 ml/min)와 O₂/N₂ (80 mol% O₂, 20 ml/min) 혼합 가스를 반응기에 주입하며 반응기 압력을 20 Bar까지 올렸다. 반응기의 온도와 압력이 안정화된 이후에 교반속도를 800 rpm으로 올리며 반응을 시작하였으며, 반응시간은 4시간을 유지하였다. 반응 도중 두 종류의 혼합가스는 동일한 유속을 유지하며 연속적으로 유입되었으며, 후단 압력 조절기(Back Pressure Regulator)를 이용하여 20 Bar를 유지하였다. 반응 후, 촉매는 원심분리를 통해 회수하였고, 메탄올을 이용하여 세척 후, 건조하여 재사용하였다.

과산화수소의 농도는 cerium(IV) sulfate 표준용액(0.25 N in 2~3 N sulfuric acid)과 Ferriox 지시약(0.1 wt% 수용액)을 이용하여 적정을 통해 계산하였다. 또한, 반응 전후 수소, 산소의 변화량은 반응기 후단에서 off-gas를 가스백에 포집하여 Molsieve 5A 컬럼과 열전도 검출기(thermal conductivity detector, TCD)가 장착된 가스크로마토그래피(GC)를 이용하여 분석하였다. 반응 중 수소 전환율과 과산화수소 선택도는 다음의 수식을 통해 계산하였으며, 과산화수소 생산성은 단위 시간 당 단위 Pd 몰수 당 생성된 과산화수소의 몰수로 정의하였다(mmol H₂O₂/mmol Pd·h).

$$\text{Hydrogen Conversion} = \frac{\text{Moles of hydrogen reacted}}{\text{Moles of hydrogen supplied}}$$

$$\text{Hydrogen Peroxide Selectivity} = \frac{\text{Moles of hydrogen peroxide produced}}{\text{Moles of hydrogen reacted}}$$

2-4. 과산화수소 분해 실험

과산화수소 분해실험은 293 K, 상압 조건에서 수행하였다. 0.2 g의 촉매를 1 wt% 과산화수소가 포함된 메탄올 30 ml에 넣고 6시간 동

안 교반하였다. 일정 시간마다 시료를 채취하여 적정을 통해 과산화수소 분해량을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 담지 촉매 활성평가 및 촉매의 비활성화

담체의 산 특성이 과산화수소 직접제조 반응에 미치는 영향을 평가하기 위하여, 일반적인 무기물 담체인 실리카(SiO₂), 알루미나(Al₂O₃), 실리카-알루미나(SiO₂-Al₂O₃)와 산세기가 각기 다른 HBEA 3종에 팔라듐을 담지하는 방식으로 촉매를 제조하고, 활성평가를 수행하였다. Table 1에 정리한 바와 같이, 촉매 활성은 담체의 산 특성에 크게 의존하였으며, 용액의 pH가 과산화수소의 생산성과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다. 특히, 세 종류의 Pd/HBEA 촉매들의 활성평가 결과를 보면, 실리카/알루미나 비율(silica to alumina ratio)이 300과 150인 경우에는 산세기가 비교적 약하여 실리카-알루미나(SiO₂-Al₂O₃)를 사용한 경우와 비슷한 수준의 pH를 나타내었고, 과산화수소 생산성도 큰 차이가 나지 않음을 확인할 수 있었다(entry 3~5). 하지만, Pd/HBEA(SAR=25) 촉매를 사용한 경우에는, 용액의 pH가 2.2 정도로 매우 강한 산성을 나타내었으며, 과산화수소의 생산성도 크게 향상 되었음을 알 수 있었다(entry 6). 이러한 결과는, 과산화수소 직접 제조 반응에 있어서 담체의 산 특성이 촉매 성능 향상에 매우 중요한 역할을 한다는 것을 보여준다.

담지 촉매의 재사용 가능성을 확인하기 위하여, 평가한 촉매 중 가장 활성이 우수한 Pd/HBEA(SAR=25) 촉매를 반응 후 회수하여 3회에 걸쳐 리사이클링 평가를 수행하였다. Fig. 2에 예시한 바와 같이,

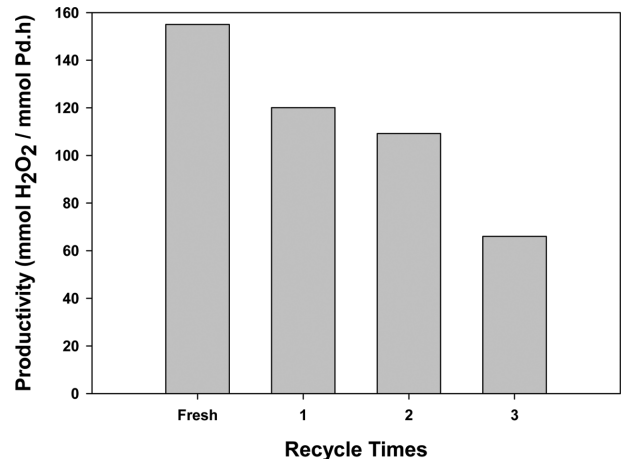


Fig. 2. Recycle test of Pd/HBEA (SAR=25) catalyst for the direct synthesis of H₂O₂ from H₂ and O₂.

Table 1. Catalytic activities of various Pd supported catalysts for the direct synthesis of H₂O₂ from H₂ and O₂^a

Entry	Catalyst	Pd (wt%)	pH ^b	H ₂ Conv. (%)	H ₂ Sel. (%)	Productivity ^c
1	Pd/SiO ₂	0.134	7.6	41.2	3.3	26
2	Pd/Al ₂ O ₃	0.150	6.9	42	4.3	31
3	Pd/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	0.172	5.8	32.3	9.1	46
4	Pd/HBEA (SAR=300)	0.185	6.1	42.3	9.7	59
5	Pd/HBEA (SAR=150)	0.180	5.6	43.8	9.6	62.7
6	Pd/HBEA (SAR=25)	0.192	2.2	88.5	12.7	155

^aReaction conditions: catalyst 0.2 g, MeOH 30ml, H₂/O₂/N₂ (vol%) = 5/40/55 (20 Bar), total gas flow rate = 40 ml/min, temperature = 293 K, reaction time 4 h; ^bpH of reaction solution; ^cTurn of frequency or productivity (mmol H₂O₂/ mmol Pd·hr)

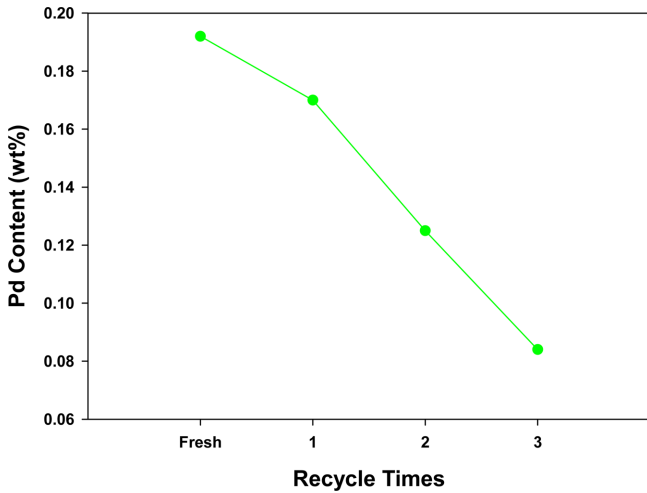


Fig. 3. Changes in the Pd content of Pd/HBEA(SAR=25) during catalyst recycling.

촉매의 활성은 재사용 횟수가 증가할 때마다 급격히 감소하였으며, 세 번째 재사용 시에는 촉매 활성이 신규 촉매 활성의 40% 수준에 머무는 것을 확인하였다. 반응 후 회수한 촉매의 ICP 분석 결과를 보면(Fig. 3), 재사용 횟수가 증가함에 따라 담지된 Pd의 함량이 급격히 감소한 것을 알 수 있으며, 이러한 결과는 반응 중 활성 금속인 Pd의 지속적인 용출 현상이 촉매 재사용 시 활성 감소의 주요 원인이라는 것을 보여준다. 따라서, 촉매의 수명을 확보하기 위해서는 활성 금속 용출을 효과적으로 억제할 수 있는 촉매의 설계가 매우 중요하다.

3-2. 고분자 전해질 다층 박막에 활성 금속이 내포된 촉매의 제조

본 연구에서는 과산화수소 직접제조 반응에서 일반적인 금속 담지 촉매 사용 시 발생하는 활성 금속 용출 현상을 억제하기 위해, 산 기 능이 도입된 산성 담체 위에 고분자 전해질 다층 박막을 형성하고, 다층 박막 내부에 활성 금속을 내포하는 방법으로 촉매를 제조하였다. 구체적으로는, Fig. 4에 예시한 바와 같이, 먼저 담체 위에 양전

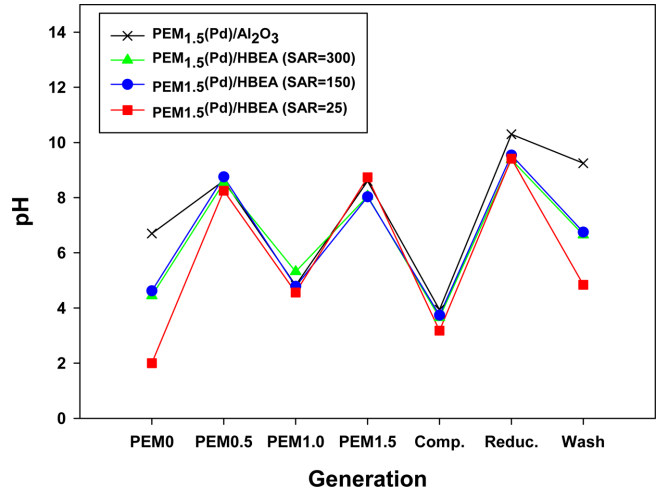


Fig. 5. pH variation during polyelectrolyte multilayer stacking, metal complexation and subsequent reduction.

하를 나타내는 PAH와 음전하를 나타내는 PSS를 번갈아 가며 코팅하여 담체 위에 PAH-PSS-PAH 순서로 고분자 전해질 다층 박막을 형성하였다(PEM_{1.5}/support). 이어서, Pd 이온들(PdCl₄²⁻ or Pd²⁺)과 고분자 전해질 다층 박막 내 전하들과의 인력을 이용하여, Pd 이온들을 고분자 전해질 다층 박막 내부로 이동하게 하였다(PEM_{1.5}(Pd²⁺)/support). 이후 환원제로 금속 이온을 환원시켜 고분자 전해질 다층 박막 내부에 내포된 Pd 나노입자를 형성하였다.

Fig. 5는 촉매 제조 과정 중 용액의 pH 변화를 보여준다. PAH를 도입할 경우, PAH에 존재하는 아민기의 영향으로 용액의 pH가 8 이상으로 올라갔으나, 이후 PSS를 도입하면 PAH의 아민기와 PSS의 황산기와의 결합으로 인해, 아민기에 붙어 있던 Cl⁻ 이온이 염산을 형성하여 용액의 pH는 다시 4 근처로 낮아지는 것을 관찰하였다. 또한, 고분자 전해질과 금속 이온과의 결합 과정에서도 염산의 형성으로 인해 용액의 pH는 낮아졌으며, 반대로 금속 이온의 환원 시에는 환원제의 사용으로 인해 pH는 높아지는 현상이 나타났다. 이러한 단

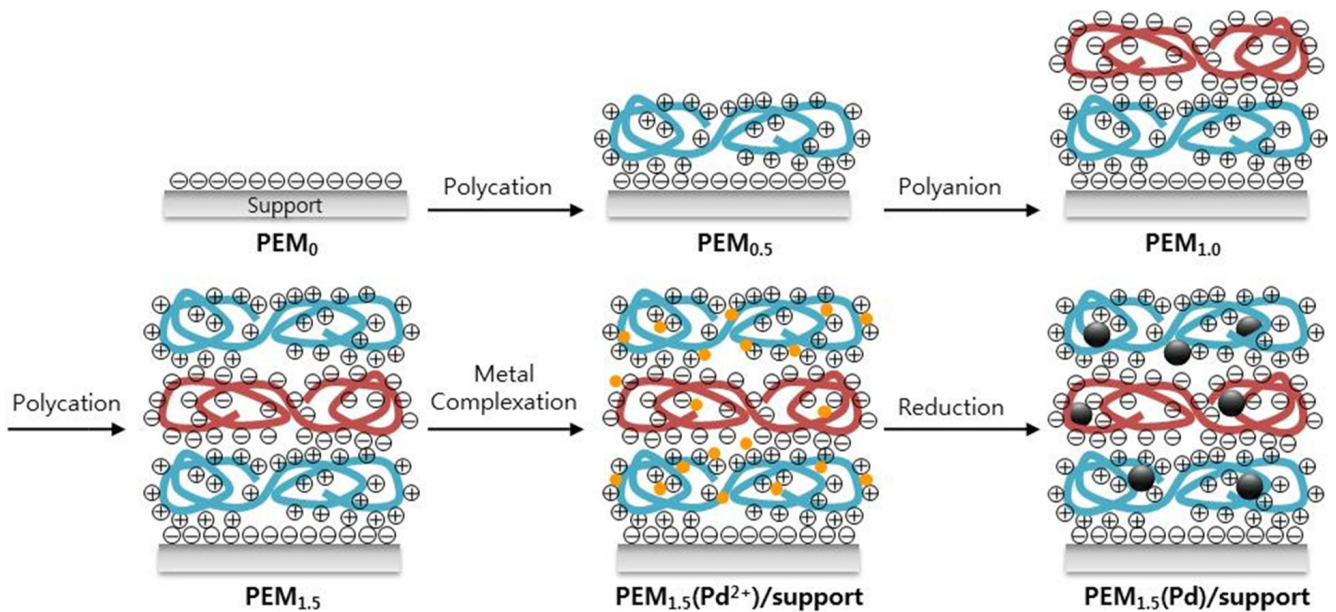


Fig. 4. Construction of Pd-encapsulated polyelectrolyte multilayers on support.

Table 2. Catalytic activities of PEM-encapsulated Pd nanoparticles constructed on various supports for the direct synthesis of H₂O₂ from H₂ and O₂^a

Entry	Catalyst	Pd (wt%)	pH ^b	H ₂ Conv. (%)	H ₂ Sel. (%)	Productivity ^c
1	PEM _{1.5} (Pd)/SiO ₂	0.162	8.9	26.2	1.7	7.5
2	PEM _{1.5} (Pd)/Al ₂ O ₃	0.174	8.0	29.4	1.3	5.8
3	PEM _{1.5} (Pd)/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	0.156	7.6	32.6	1.6	8.9
4	PEM _{1.5} (Pd)/HBEA (SAR=300)	0.179	6.6	27.8	2.2	8.4
5	PEM _{1.5} (Pd)/HBEA (SAR=150)	0.182	6.8	31.7	1.8	6.6
6	PEM _{1.5} (Pd)/HBEA (SAR=25)	0.165	3.8	24.6	9.8	39
7	PEM _{2.5} (Pd)/HBEA (SAR=25)	0.210	4.3	31	7.8	31

^aReaction conditions: catalyst 0.2 g, MeOH 30 ml, H₂/O₂/N₂ (vol%) = 5/40/55 (20 Bar), total gas flow rate = 40 ml/min, temperature = 293 K, reaction time 4 h; ^bpH of reaction solution; ^cTurn of frequency or productivity (mmol H₂O₂/mmol Pd·hr)

계별 pH 변화는 고분자 전해질 다층 박막의 형성, 고분자 전해질과 금속 이온과의 결합 및 금속의 환원 여부 등 촉매 제조 과정을 단계별로 확인할 수 있는 지표로 활용될 수 있다. 특이한 점은, 담체 위에 고분자 전해질을 도입하기 전 용액의 pH는 담체의 산 특성에 의존하며, HBEA(SAR=25) << HBEA(SAR=150) ≈ HBEA(SAR=300) < Al₂O₃의 순서로 나타났지만, 고분자 전해질 도입 및 이후의 금속 내포 단계에서는 담체의 종류에 상관없이, pH 변화 경향이 거의 동일하였다. 이러한 점은, 고분자 전해질의 도입이 촉매의 특성에 큰 영향을 미친다는 것을 시사한다.

3-3. 촉매 활성평가 및 과산화수소 분해 실험

고분자 전해질 다층 박막에 활성 금속이 내포된 촉매를 활용하여 과산화수소 직접제조 반응을 수행하였으며, 활성 평가 결과를 Table 2에 정리하였다. 촉매 활성은, 일반적인 금속 담지 촉매를 사용한 경우(Table 1)와 마찬가지로, 담체의 산세기에 크게 의존하였으며, 산세기가 강한 HBEA(SAR=25)를 담체로 사용한 경우가 활성이 가장 우수하였다(Entry 6). 주목할만한 내용은 담체의 종류와 상관없이 일반적인 금속 담지 촉매와 비교하여 촉매의 활성이 크게 감소했다는 것이며, 이러한 결과는 담체 위에 형성된 고분자 전해질 다층 박막이 산성 담체의 역할을 약화시켰음을 시사한다. 실제로, 담체의 종류에 상관 없이 고분자 전해질 다층 박막이 도입된 이후 반응 용액의 pH가 높아졌으며, 이로 인해 과산화수소의 생산성이 낮아진 것으로 추정된다. 이러한 고분자 전해질 도입 시 pH의 상승은 PAH에 존재하는 아민 기능이 원인인 것으로 추정되며[17], 다층 박막 층을 1.5에서 2.5로 늘렸을 경우 pH가 높아지고 과산화수소 생산성이 떨어진 것은 이러한 내용을 뒷받침 한다(Entry 7).

담체 위에 도입한 고분자 전해질 다층 박막이 과산화수소 분해에 미치는 영향을 관찰하기 위해 HBEA 담체 기반의 촉매들을 대상으로 과산화수소 분해 실험을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 6에 예시하였다. 촉매 활성 평가의 경우와 마찬가지로, 과산화수소의 분해 정도는 담체의 산세기에 크게 의존 하였으며, 산세기가 강할수록 과산화수소의 분해가 적게 일어났다. HBEA(SAR=25)를 담체로 사용하여 제조한 촉매의 과산화수소 분해 실험을 통하여, 담체 위에 고분자 전해질 다층 박막을 도입한 경우에는 다층 박막의 층수가 증가할수록 과산화수소의 분해 정도가 커짐을 확인하였는데, 이러한 결과는 고분자 전해질 다층 박막 형성으로 인한 용액의 pH 증대는 촉매 활성뿐만 아니라 과산화수소 분해에도 큰 영향을 미친다는 것을 보여준다.

3-4. 촉매 재사용 평가

일반 담지 촉매와 촉매 수명의 비교를 위하여, HBEA(SAR=25)

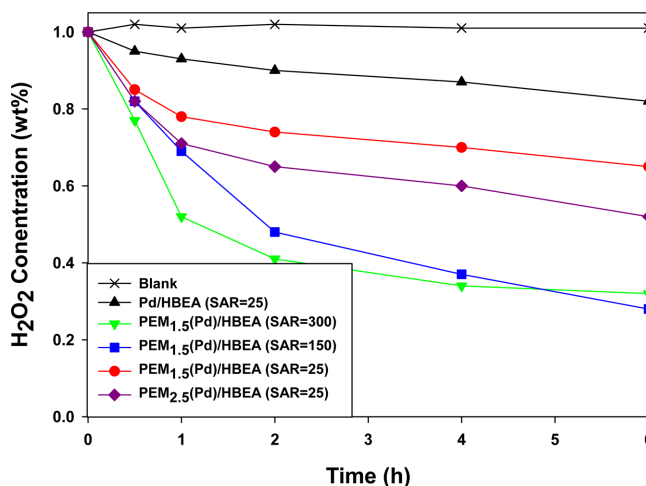


Fig. 6. Investigation of H₂O₂ decomposition over various catalysts, reaction conditions: 1 wt% H₂O₂ in 30 ml MeOH, 0.2 g cat., 293 K, 6 hr.

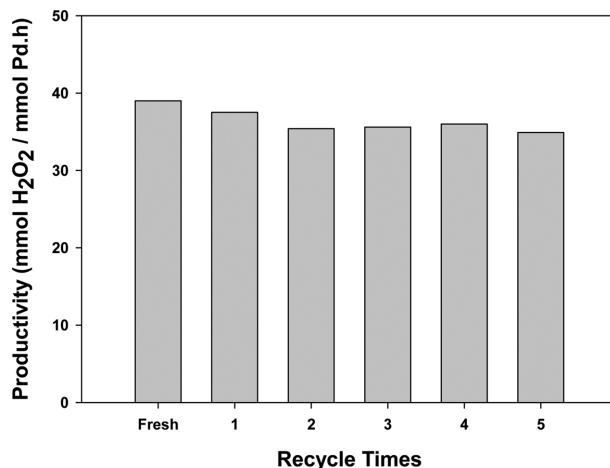


Fig. 7. Recycle test of PEM_{1.5}(Pd)/HBEA(SAR=25) catalyst for the direct synthesis of H₂O₂ from H₂ and O₂.

위에 형성된 고분자 전해질 다층 박막 내부에 Pd 나노입자를 도입한 촉매를 이용하여 리사이클링 평가를 수행하였다. 일반 담지 촉매의 경우 3회의 재사용 과정에서도 매우 큰 촉매 활성 저하가 있었던 것과 달리, Fig. 7에 예시한 바와 같이, 고분자 전해질 다층 박막을 도입한 촉매의 경우, 5회에 걸친 리사이클링 동안에도 촉매 활성이 거의 일정하게 유지되는 것을 확인하였다. 이러한 비약적인 촉매 수명의 향

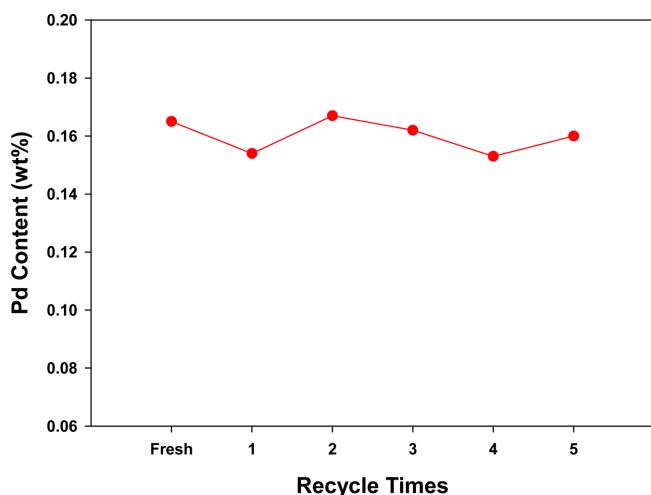


Fig. 8. Changes in the Pd content of PEM_{1.5}(Pd)/HBEA (SAR=25) after catalyst recycling.

상은, 고분자 전해질 다층 박막의 도입으로 인해 반응 중 활성 금속의 용출이 매우 효율적으로 억제된 것에 기인한다 할 수 있으며, 실제로 여러 번의 재사용 과정 중에도 촉매 내 Pd 함량은 큰 변화 없이 유지되는 것을 확인하였다(Fig. 8). 고분자 전해질 다층 박막은 각기 성질이 다른 고분자 전해질이 정전기적인 인력에 의해 강하게 결합한 형태의 복합체를 이루고 있으므로, 한번 형성된 이후에는 매우 안정적으로 유지하며[18,19], Pd 나노입자 또한 안정적인 고분자 전해질 다층 박막 내에서 안정적으로 존재하기 때문에, 고분자 전해질 다층 박막을 도입하는 것이 활성 금속의 용출 방지에 있어서 매우 효율적인 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 과산화수소 직접제조 반응에 있어서, 촉매의 제조 방법이 과산화수소 생산성 및 촉매 수명에 미치는 영향을 조사하였다. 이를 위해 일반적인 귀금속 담지법과 담체 위에 형성된 고분자 전해질 다층 박막 내에 귀금속을 내포시키는 방법으로 두 종류의 촉매를 제조하고, 제조한 촉매의 활성 평가 및 리사이클 실험을 수행하였다. 실험을 통해 반응 용액의 pH는 담체의 산세기와 밀접한 관계가 있음을 확인하였으며, 사용한 담체들 중 산세기가 가장 강한 HBEA(SAR=25)를 사용한 경우가 촉매 제조 방법에 상관없이 촉매 활성이 가장 우수하였다. 단순 귀금속 담지 촉매는 반응 용액의 pH를 낮추는데 유리하여 고분자 전해질 다층 박막을 도입한 촉매보다 과산화수소 생산성은 우수하였으나, 반응 중 활성 금속의 용출로 인하여 3회에 걸친 재사용 과정에서 촉매 활성이 신규 촉매 활성의 40% 수준으로 감소하였다. 한편, 담체에 고분자 전해질 다층 박막을 도입한 경우에는 산성 담체의 산 기능이 약화되어 촉매 활성은 감소하고 과산화수소 분해능은 증가하였으나, 촉매의 수명은 크게 향상되어 5회에 걸친 재사용 동안에도 촉매 활성이 유지되는 것을 확인하였다. 이러한 비약적인 촉매 수명의 향상은 담체 위에 고분자 전해질 다층 박막을 도입하는 것이 반응 중 활성 금속의 용출 억제 측면에서 매우 효율적이라는 것을 시사하며, 다양한 촉매 제조에 있어서 널리 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

Acknowledgement

이 논문은 2014년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업입니다(No. NRF-2013R1A1A4 A01006480).

References

- Campos-Martin, J. M., Blanco-Brieva, G. and Fierro, J. L. G., "Hydrogen Peroxide Synthesis: An Outlook Beyond the Anthraquinone Process," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 6962-6984(2006).
- Samanta, C., "Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from Hydrogen and Oxygen: An Overview of Recent Developments in the Process," *Appl. Catal. A: Gen.*, **350**, 133-149(2008).
- Dittmeyer, R., Grunwaldt, J.-D. and Pashkova, A., "A Review of Catalyst Performance and Novel Reaction Engineering Concepts in Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide," *Catal. Today* (2014) <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.03.055>.
- Voloshin, Y. and Lawal, A., "Kinetics of Hydrogen Peroxide Reduction by Hydrogen in a Microreactor," *Appl. Catal. A: Gen.*, **353**, 9-16(2006).
- Edwards, J. K., Solsona, B., Ntainjua, E. N., Carley, A. F., Herzing, A. A., Kiely, C. J. and Hutchings, G. J., "Switching Off Hydrogen Peroxide Hydrogenation in the Direct Synthesis Process," *Science*, **323**, 1037-1041(2009).
- Park, S., Lee, J., Song, J. H., Kim, T. J., Chung, Y.-M., Oh, S.-H. and Song, I. K., "Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from Hydrogen and Oxygen over Pd/HZSM-5 Catalysts: Effect of Brønsted Acidity," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **363-364**, 230-236(2012).
- Park, S., Lee, S. H., Song, S. H., Park, D. R., Baeck, S. H., Kim, T. J., Chung, Y.-M., Oh, S. H. and Song, I. K., "Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from Hydrogen and Oxygen over Palladium-exchanged Insoluble Heteropolyacid Catalysts," *Catal. Commun.*, **10**, 391-394(2009).
- Park, S., Baeck, S.-H., Kim, T. J., Chung, Y.-M., Oh, S.-H. and Song, I. K., "Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from Hydrogen and Oxygen over Palladium Catalyst Supported on SO₃H-functionalized Mesoporous Silica," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **319**, 98-107(2010).
- Park, S., Kim, T. J., Chung, Y.-M., Oh, S.-H. and Song, I. K., "Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from Hydrogen and Oxygen over Palladium Catalyst supported on SO₃H-functionalized MCF Silica: Effect of Calcination Temperature of Mesostructured Cellular Foam Silica," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**(6), 1359-1363(2011).
- Chung, Y.-M., Kwon, Y.-T., Kim, T. J., Oh, S.-H. and Lee, C.-S., "Direct Synthesis of H₂O₂ Catalyzed by Pd Nanoparticles Encapsulated in the Multi-layered Polyelectrolyte Nanoreactors on a Charged Sphere," *Chem. Commun.*, **47**, 5705-5707(2011).
- Kim, J., Chung, Y.-M., Kang, S. M., Choi, C. H., Kim, B. Y., Kwon, Y.-T., Kim, T. J., Oh, S.-H. and Lee, C.-S., "Palladium Nanocatalysts Immobilized on Functionalized Resin for the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from Hydrogen and Oxygen," *ACS Catal.*, **2**, 1042-1048(2012).
- Decher, G., "Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites," *Science*, **277**, 1232-1237(1997).
- Messina, R., Holm, C. and Kremer, K., "Polyelectrolyte Multilayering on a Charged Sphere," *Langmuir*, **19**, 4473-4482(2003).

14. Shia, X., Shen, M. and Möhwald, H., "Polyelectrolyte Multilayer Nanoreactors Toward the Synthesis of Diverse Nanostructured Materials," *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 987-1019(2004).
15. Schrunner, M., Proch, S., Mei, Y., Kempe, R., Miyajima, N. and Ballauff, M., "Stable Bimetallic Gold-Platinum Nanoparticles Immobilized on Spherical Polyelectrolyte Brushes: Synthesis, Characterization, and Application for the Oxidation of Alcohols," *Adv. Mater.*, **20**, 1928-1933(2008).
16. Song, H.-M., Park, Y.-M., Son, Y.-A. and Lee, C.-S., "Fabrication of Chemical Sensors for the Detection of Acidic Gas using 1,3-bis(dicyanovinyl)indane," *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(1), 184-188 (2008).
17. Chia, K., Cohen, R. E. and Rubner, M. F., "Amine-Rich Polyelectrolyte Multilayer Nanoreactors for in Situ Gold Nanoparticle Synthesis," *Chem. Mater.*, **20**(21), 6756-6763(2008).
18. Kidambi, S., Dai, J., Li, J. and Bruening, M. L., "Selective Hydrogenation by Pd Nanoparticles Embedded in Polyelectrolyte Multilayers," *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 2658-2659(2004).
19. Schuetz, P. and Caruso, F., "Semiconductor and Metal Nanoparticle Formation on Polymer Spheres Coated with Weak Polyelectrolyte Multilayers," *Chem. Mater.*, **16**(16), 3066-3073(2004).