

루테늄이 도입된 티타네이트 나노시트의 합성 및 산화 촉매 활성 연구

이윤희 · 권기영[†]

경상대학교 화학과, 경상대 기초과학연구소
(2017년 6월 7일 접수, 2017년 7월 8일 심사, 2017년 7월 22일 채택)

Synthesis and Oxidative Catalytic Property of Ruthenium-doped Titanate Nanosheets

Yoonhee Lee and Ki-Young Kwon[†]

Department of chemistry and RINS, Gyeongsang National University, Jinju 52828, South Korea
(Received June 7, 2017; Revised July 8, 2017; Accepted July 22, 2017)

초 록

본 연구에서는 염기조건에서 수열합성법으로 소듐 티타네이트 나노시트를 합성하였다. 합성한 소듐 티타네이트 나노시트를 RuCl₃ 수용액에서 자외선을 조사하여 루테늄을 소듐 티타네이트 나노시트의 표면에 도입하였다. X-선 회절 분석과 투과전자현미경 및 에너지 분산형 분광기 실험을 통하여 샘플의 결정성과 형태를 분석하였고, 그 결과 루테늄 원자가 소듐 티타네이트 표면에 균일하게 흡착되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한 유도결합플라즈마 발광분광 분석법을 통하여 소듐 티타네이트 나노시트에 도입된 루테늄을 정량하였다. 루테늄이 도입된 소듐 티타네이트 나노시트의 경우 산소를 산화제로 이용한 알코올 산화반응에 응용하였으며, 특히 루테늄이 7% 도입된 소듐 티타네이트 나노시트는 105 °C, 1기압 상에서 벤질 알코올을 다른 부산물 없이 벤즈알데하이드로 산화시키는 데 있어서 turnover frequency가 2.1 h⁻¹인 촉매활성을 보였다.

Abstract

Sodium titanate nanosheets were prepared by a hydrothermal synthesis method under basic conditions. Ruthenium was introduced on the surface of sodium titanate nanosheets through an UV irradiation in the aqueous RuCl₃ solution. The crystal phase and morphology of synthesized samples were analyzed by X-ray diffraction, transmission electron microscopy and energy dispersive spectroscopy. In addition, the content of Ru was evaluated by inductively coupled plasma. It was proposed that a monomeric form of ruthenium was incorporated on the surface of sodium titanate. Ruthenium incorporated sodium titanates were applied to alcohol oxidation using molecular oxygen as an oxidant. The sample with 7% ruthenium showed a catalytic activity with a turnover frequency value of 2.1 h⁻¹ in oxidizing benzyl alcohol to benzaldehyde without any other by-products at 105 °C and 1 atmosphere.

Keywords: titanate nanosheet, alcohol oxidation, ruthenium

1. 서 론

소듐 티타네이트는 도료나 피부 화장품에 안료로서 사용되고, 에너지 변환 광촉매 등으로 다양한 분야에서 널리 사용되고 있다[1-3]. 또한 양이온 교환 반응을 통해 광범위한 pH 조건에서 일정 범위의 양이온을 제거하는데 효과적인 물질이다[4-6]. 소듐 티타네이트는 졸-겔 법과 수열합성법을 이용하여 몇 백 마이크로 크기의 고운 가루형태의 물질로 만들어져 왔는데, 최근에는 보다 많은 다양한 크기와 형태의 금속 티타네이트 물질들을 생산하는 합성 방법이 보고되어지고 있다[6-8]. 특히 나노크기의 소듐 티타네이트는 넓은 외부 표면적을 가지고 있어 높은 촉매활성을 가진다.

티타네이트 나노시트는 수용액상에서 두 시트 사이에 상대 이온을 삽입함으로써 음이온 전하의 균형을 맞출 수 있고, 이 전기 이중층은 물질에 높은 양이온 교환 용량을 제공한다[9]. 티타네이트 나노시트는 2차원 구조를 가지고 있어 매우 효율적인 촉매와 흡착제로 작용할 수 있으며 또한 이온교환반응을 통하여 다양한 이온들을 티타네이트 표면에 도입할 수 있다.

루테늄은 산화환원 반응의 촉매제로서 매우 흥미를 끌고 있으며, 그중에서도 알코올 산화반응에 좋은 촉매제로서 많이 사용되어지고 있다[10,11]. 루테늄이 도입된 티타네이트 나노시트는 벤젠의 수소화 반응과 암모니아 합성 및 연료전지의 음극으로 응용된 예는 보고되었으나 본 저자의 지식으로는 알코올 산화반응에 적용된 사례는 이 논문이 처음이다[12-14].

알코올 산화반응은 가치 있는 화합물을 생산해 내는데 사용되는 기초적이고 중요한 유기합성 방법 중 하나이다[15,16]. 1차 알코올의 산화반응으로 생성되는 알데하이드는 많은 화합물의 합성에 있어서 중

[†] Corresponding Author: Gyeongsang National University,
Department of chemistry and RINS, Jinju 52828, South Korea
Tel: +82-55-772-1493 e-mail: kykwon@gnu.ac.kr

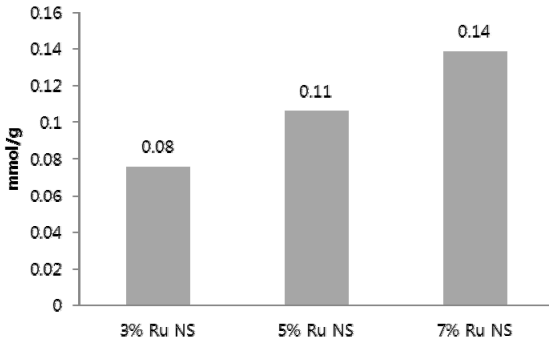


Figure 1. ICP results of 3, 5%, and 7% Ru nanosheet.

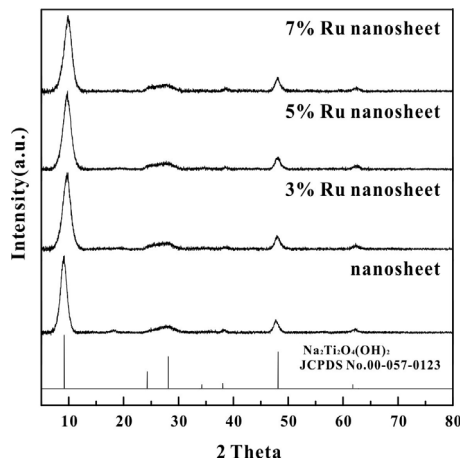


Figure 2. XRD patterns of nanosheet and 3, 5, 7% Ru nanosheet.

요한 전구체 역할을 하는 물질로 사용되고 있으며, 2차 알코올의 생성 물질인 케톤과 더불어 의약품, 농약 등의 다양한 제품에서 사용된다 [17,18]. 본 연구에서는 벤질 알코올, 신나밀 알코올, 1-옥탄올, 2-옥탄올 등의 1, 2차 알코올 산화반응에서 루테늄 소듐 티타네이트 나노시트를 촉매로 사용하여 그 촉매 활성을 연구하고자 한다.

2. 실험

소듐 티타네이트 나노시트는 수열합성법을 통하여 합성하였다. 먼저 250 mL teflon 용기에 1.67 M의 NaOH 용액 60 mL를 넣고 교반해 준다. 용액을 교반하면서 3 mL의 titanium tetraisopropoxide (TTIP)를 적가 시킨 다음 10 min 동안 교반한다. 그리고 혼합액이 담긴 teflon 용기를 오토클레이브에 넣어 밀봉시킨 후 160 °C에서 6 h 동안 반응시킨다. 가열이 끝나고 실온에서 오토클레이브를 냉각 시켜 준 뒤, 혼합 용액을 원심분리기(4500 rpm, 3 min)를 이용하여 증류수로 3번 세척해준다. 원심분리를 통하여 얻은 침전물은 동결건조기에서 24 h 동안 건조 시킨다. 이렇게 생성된 샘플을 소듐 티타네이트 나노시트로 명명하였다.

소듐 티타네이트 나노시트에 3, 5, 7%의 루테늄을 도입하는 방법은 다음과 같다. 50 mL 원심분리기용 튜브(conical tube 50150, SPL)에 0.3 g의 소듐 티타네이트 나노시트와 3, 5, 7% (mol%)의 RuCl₃를 각각 첨가한 후, 수용액(40 mL) 상에서 교반한다. 그리고 1 h 동안 수온 램프를 켜주면서 교반한다. 반응이 끝난 후 용액을 원심분리기(4500 rpm, 3 min)를 이용하여 증류수로 3번 세척한 후 동결건조기를

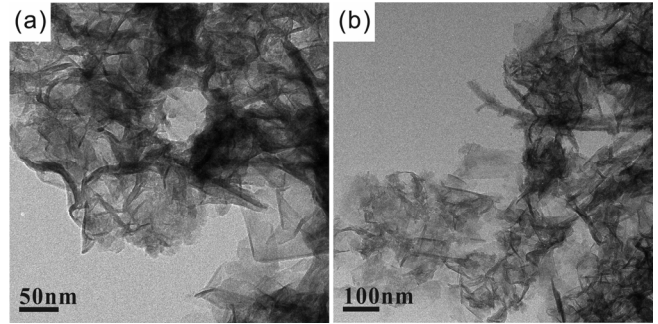


Figure 3. TEM images of (a) nanosheet and (b) 7% Ru nanosheet.

이용하여 24 h 동안 건조시킨다. 합성된 이 샘플을 루테늄 나노시트라고 명명하였다.

반응 후 얻어진 모든 고체 샘플의 결정성은 X선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD, Cu K α 0.15406 nm, Bruker, D8)을 이용하여 측정하였고, 유도결합플라즈마(inductively coupled plasma, ICP) 발광 분광 분석법을 통하여 샘플에 도입된 루테늄을 정량하였다. 또한 합성한 샘플들 중 7% 루테늄 나노시트의 형상분석에는 투과 전자 현미경(TEM, TF30ST 300 kV)과 에너지 분산형 분광기(energy dispersive spectrometer, EDS)를 이용하였다.

루테늄 나노시트를 촉매로서 사용한 알코올 산화반응은 아래와 같이 진행하였다. 알코올은 벤질 알코올, 신나밀 알코올, 1-옥탄올, 2-옥탄올을 사용하였다. 시험관에 촉매 5 mg과 0.04 mmol의 알코올을 첨가한 후 풍선을 이용하여 산소 기체를 주입하고, 105 °C에서 24 h 동안 교반하며 반응시킨다. 반응 종료 후 gas chromatography (GC)를 이용하여 반응의 진척도를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 3, 5, 7% 루테늄 나노시트의 ICP 분석 결과로서 각각 0.08, 0.11, 0.14 mmol/g이다. 소듐 티타네이트 나노시트에 루테늄을 이온 교환 반응하는 과정에서 RuCl₃ 수용액의 농도를 증가시킬수록 합성된 샘플의 표면에 도입되어있는 루테늄 이온의 양이 증가하는 경향성을 보였다.

Figure 2는 수열합성법을 통하여 합성된 소듐 티타네이트 나노시트와 루테늄 나노시트의 XRD 회절 패턴을 분석한 그림이다. 소듐 티타네이트 나노시트의 XRD 패턴은 Na₂Ti₂O₄(OH)₂ (JCPDS No. 00-057-0123)의 XRD와 일치하였다. 수용액 상에서 UV를 조사하여 루테늄을 도입한 나노시트는 소듐 티타네이트 나노시트와 유사한 패턴을 가지고 있음을 확인하였고, 루테늄과 관련된 회절 패턴이 나타나지 않았다. 그러므로 루테늄은 소듐 티타네이트 나노시트 표면에 불규칙적으로 잘 분산되어 있을 것이라 예상된다.

Figure 3은 투과 전자 현미경(TEM)을 이용하여 루테늄이 도입된 소듐 티타네이트 나노시트의 형상을 확인한 사진이다. (a)는 소듐 티타네이트 나노시트, (b)는 루테늄 나노시트이다. TEM 이미지를 비교하였을 때 소듐 티타네이트 나노시트와 루테늄 나노시트의 형상이 매우 유사하다는 것을 알 수 있다. 또한 루테늄 나노시트에서 산화 루테늄과 같은 나노입자가 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 XRD 회절 실험에서 루테늄이나 산화 루테늄과 관련된 회절 패턴이 일어나지 않는 것과 같이 TEM 이미지 상에서도 루테늄과 관련된 형상의 변화를 보이지 않음을 나타낸다. 그러므로 두 결과를 종합하면 루테늄이 각각

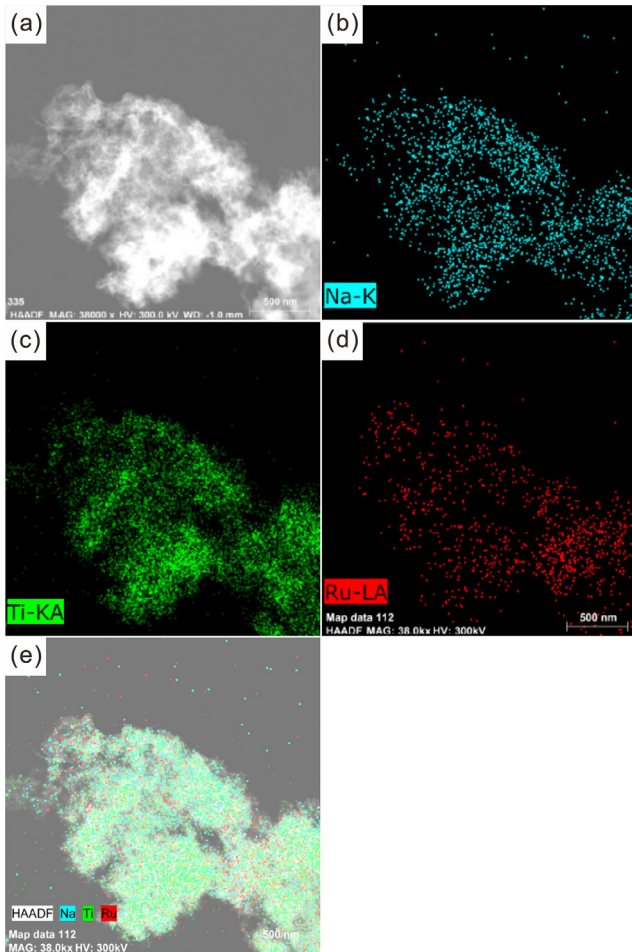


Figure 4. TEM image and EDS images of Ru nanosheet. (a) TEM image, (b) Na-mapping, (c) Ti-mapping, (d) Ru-mapping, (e) overlapping of Na, Ti and Ru.

의 원자가 티타네이트 나노시트 표면에 불규칙적으로 흡착되어 있을 것이라고 생각되어진다.

Figure 4는 에너지 분산형 분광기(EDS)를 이용하여 7% 루테튬이 도입된 나노시트의 조성 분포를 확인한 사진이다. (a)는 샘플의 TEM 사진이고 (b), (c), (d)는 샘플에 분포되어진 원소들을 mapping한 결과이며 각각 소듐, 티타늄, 루테튬을 나타낸다. (e)는 세 원소 분포를 겹친 이미지이다. TEM으로는 발견되지 않았으나 EDS를 촬영한 결과 루테튬이 나노시트의 표면에 고르게 분산되어 있다는 것을 확인할 수 있었다.

Table 1은 산소를 이용한 알코올 산화반응 결과이다. 일반적으로 촉매의 경향성은 루테튬이 도입된 양에 비례하여 활성이 증가하였고, 3, 5, 7%의 루테튬 나노시트 중에서 7% 루테튬 나노시트의 촉매 활성이 알코올의 종류에 관계없이 대체로 우수하였다. 네 개의 알코올 중 벤질알코올의 반응성이 가장 좋았고, 두 번째로는 신나밀 알코올의 반응성이 좋았다. 그리고 벤질알코올과 신나밀 알코올과 같은 아릴 알코올에 비해 일차알코올인 1-옥탄올은 상대적으로 반응성이 작았다. 이차알코올인 2-옥탄올은 반응성이 가장 낮았다. 그리고 이차알코올인 2-옥탄올은 반응성이 가장 낮았다. 벤질 알코올을 이용한 산화반응에서 7% 루테튬 나노시트는 벤질알코올을 벤즈알데하이드로 86% 산화반응 시켰고, 이는 turnover frequency (TOF)가 2.1 h⁻¹에 해당한다.

Table 1. Oxidation of Alcohols Catalyzed by Ru Nanosheet

Entry	Catalysts	Substrates	Products	Conversion (%)
1	3% Ru NS	<chem>C1=CC=C(C=C1)CO</chem>	<chem>C1=CC=C(C=C1)C=O</chem>	37
2	5% Ru NS	<chem>C1=CC=C(C=C1)CO</chem>	<chem>C1=CC=C(C=C1)C=O</chem>	66
3	7% Ru NS	<chem>C1=CC=C(C=C1)CO</chem>	<chem>C1=CC=C(C=C1)C=O</chem>	86
4	3% Ru NS	<chem>C1=CC=C(C=C1)/C=C/CO</chem>	<chem>C1=CC=C(C=C1)/C=C/C=O</chem>	6
5	5% Ru NS	<chem>C1=CC=C(C=C1)/C=C/CO</chem>	<chem>C1=CC=C(C=C1)/C=C/C=O</chem>	25
6	7% Ru NS	<chem>C1=CC=C(C=C1)/C=C/CO</chem>	<chem>C1=CC=C(C=C1)/C=C/C=O</chem>	32
7	3% Ru NS	<chem>CCCCCCCCO</chem>	<chem>CCCCCCCC=O</chem>	6
8	5% Ru NS	<chem>CCCCCCCCO</chem>	<chem>CCCCCCCC=O</chem>	22
9	7% Ru NS	<chem>CCCCCCCCO</chem>	<chem>CCCCCCCC=O</chem>	21
10	3% Ru NS	<chem>CCCC(C)CO</chem>	<chem>CCCC(C)C=O</chem>	6
11	5% Ru NS	<chem>CCCC(C)CO</chem>	<chem>CCCC(C)C=O</chem>	14
12	7% Ru NS	<chem>CCCC(C)CO</chem>	<chem>CCCC(C)C=O</chem>	13

이 수치는 루테튬이 다른 촉매기질에 도입되어서 벤질알코올 산화반응에 응용된 예와 비교해서는(수산화인회석에 도입된 경우 TOF는 21 h⁻¹, 알루미늄에 도입된 경우 18 h⁻¹) 낮은 수치이다[19,20]. 그러므로 향후 루테튬의 함량 및 이온교환반응 시 용액의 조건(pH, 온도, 유기용매)을 달리하여 촉매를 합성하고 촉매활성을 개선시켜 나갈 예정이다.

4. 결 론

본 연구에서는 소듐 티타네이트에 루테튬이 도입된 새로운 물질을 합성하였고, 합성한 루테튬 나노시트를 알코올 산화반응의 촉매로서 사용하였다. 루테튬의 함량이 높을수록 촉매 활성이 증가하였으며 1차 알코올인 벤질 알코올, 신나밀 알코올, 1-옥탄올 중 특히 벤질 알코올 산화반응에서 높은 촉매 활성을 보였다.

감 사

이 논문(저서)는 2016년 교육부와 한국연구재단의 지역혁신창의인력양성사업의 지원을 받아 수행된 연구임(2015H1C1A1035812).

References

1. B. O'Regan and M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature*, **353**, 737-740 (1991).
2. J. B. Joo, I. Lee, M. Dahl, G. D. Moon, F. Zaera, and Y. Yin, Controllable synthesis of mesoporous TiO₂ hollow shells: Toward an efficient photocatalyst, *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 4246-4254 (2013).
3. H. L. Kuo, C. Y. Kuo, C. H. Liu, J. H. Chao, and C. H. Lin, A highly active bi-crystalline photocatalyst consisting of TiO₂ (B) nanotube and anatase particle for producing H₂ gas from neat ethanol, *Catal. Lett.*, **113**, 7-12 (2007).
4. N. Li, L. Zhang, Y. Chen, M. Fang, J. Zhang, and H. Wang, Highly efficient, irreversible and selective ion exchange property of layered titanate nanostructures, *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 835-841 (2012).
5. K. Vaaramaa and J. Lehto, Removal of metals and anions from

- drinking water by ion exchange, *Desalination*, **155**, 157-170 (2003).
6. P. Sylvester and A. Clearfield, The removal of strontium from simulated Hanford tank wastes containing complexants, *Sep. Sci. Technol.*, **34**, 2539-2551 (1999).
 7. T. Kokubo, Design of bioactive bone substitutes based on biomineralization process, *Mater. Sci. Eng. C*, **25**, 97-104 (2005).
 8. J. Ramirez-Salgdo, E. Djurado, and P. Fabry, Synthesis of sodium titanate composites by sol-gel method for use in gas potentiometric sensors, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 2477-2483 (2004).
 9. J. Huang, Y. Cao, Z. Deng, and H. Tong, Formation of titanate nanostructures under different NaOH concentration and their application in wastewater treatment, *J. Solid State Chem.*, **184**, 712-719 (2011).
 10. M. A. Bennett and T. W. Matheson, Catalysis by ruthenium compounds, *Compr. Organomet. Chem.*, **4**, 931-965 (2006).
 11. N. A. Owston, A. J. Parker, and J. M. J. Williams, Oxidation of primary alcohols to methyl esters by hydrogen transfer, *Chem. Commun.*, **8**, 624-625 (2008).
 12. J. Liu, S. He, C. Li, F. Wang, M. Wei, D. G. Evans, and X. Duan, Confined synthesis of ultrafine Ru-B amorphous alloy and its catalytic behavior toward selective hydrogenation of benzene, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 7570-7577 (2014).
 13. Y. Horiuchi, G. Kamei, M. Saito, and M. Matsuoka, Development of ruthenium-loaded alkaline-earth titanates as catalysts for ammonia synthesis, *Chem. Lett.*, **42**, 1282-1284 (2013).
 14. H. Yoon, J. Zou, S. Park, N. M. Sammes, and J. S. Chung, Preliminary studies about synthesis and electrical properties of ruthenium doped lanthanum strontium titanate as a potential anode of solid oxide fuel cells, *ECS Trans.*, **57**, 1655-1661 (2013).
 15. 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).
 16. 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).
 17. R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends, and A. Dijkstra, New developments in catalytic alcohol oxidations for fine chemicals synthesis, *Catal. Today*, **57**, 157-166 (2000).
 18. R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends, and G.-J. T. Brink, A. Dijkstra, Green, catalytic oxidations of alcohols, *Acc. Chem. Res.*, **35**, 774-781 (2002).
 19. Z. Opre, D. Ferri, F. Krumeich, T. Mallat, and A. Baiker, Aerobic oxidation of alcohols by organically modified ruthenium hydroxyapatite, *J. Catal.*, **241**, 287-295 (2006).
 20. T. L. Stuchinskaya and I. V. Kozhevnikov, Novel efficient catalysts based on Ru of Pd oxide for selective liquid-phase oxidation of alcohols with nitrous oxide, *Catal. Commun.*, **4**, 609-614 (2003).