

## 구리가 도입된 수산화인회석 촉매를 이용한 탈수반응 연구

이윤희 · 권기영\*

경상대학교 화학과, 기초과학연구소  
(접수 2018. 7. 26; 게재확정 2018. 9. 11)

### Dehydration Reaction Catalyzed by Copper Doped Hydroxyapatite

Yoon-Hee Lee and Ki-Young Kwon\*

Department of Chemistry, Gyeongsang National University and RINS, Jinju 52828, Korea

\*E-mail: kykwon@gnu.ac.kr

(Received July 26, 2018; Accepted September 11, 2018)

**Key words:** Dehydration reaction, Heterogeneous catalyst, Hydroxyapatite, Copper

수산화인회석(hydroxyapatite, HAP,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ )은 몸 안에 있는 뼈와 치아를 구성하는 물질 중 하나이며, 조직과 생체 내에서 부작용을 최소화 할 수 있기 때문에 인공 뼈나 치아 임플란트 등의 재료로 쓰인다.<sup>1-4</sup> 수산화인회석은 인산기, 하이드록실기, 칼슘이온으로 이루어져 있으며, 일반적으로 다양한 양이온 및 음이온이 수산화인회석 표면에 흡착될 수 있다. 그러므로 수산화인회석은 표면에 다양한 전이금속들을 도입할 수 있으며, 크로마토그래피의 충전제나 흡착제, 이중상 촉매의 기질 등으로 이용되고 있다.<sup>5-9</sup>

팔라듐, 루테튬, 코발트, 니켈 등이 도입된 수산화인회석은 다양한 작용기 변환에 있어서 이중상 촉매로 응용되었다. 예로서, 팔라듐 나노입자가 도입된 수산화인회석은  $\text{O}_2$ 를 산화제로 이용한 선택적인 알코올 산화반응과 Heck 또는 Suzuki 반응에서 높은 활성이 보고 되었다.<sup>7,8</sup> 루테튬이 도입된 수산화인회석은 산소를 산화제로 이용한 알코올 산화반응과 딜스-알더 반응 및 aldol 반응에서 응용된 예가 또한 보고 되었다.<sup>10,11</sup> 코발트가 도입된 수산화인회석은 2-부탄올 및 에탄의 탈수소화 반응과 수소 발생의 촉매로서, 니켈이 도입된 수산화인회석은 수소생산의 생체 촉매로 사용된 것이 보고되었다.<sup>12-14</sup>

다른 금속들과 마찬가지로 구리가 도입된 수산화인회석 또한 다양한 반응에 촉매로 응용된 사례가 보고 되었다. 구리가 도입된 수산화인회석은 포름알데하이드의 산화반응과 일산화질소의 환원 반응, 메탄올의 탈수소화 반응에서 촉매로 사용되었다.<sup>15-17</sup>

1-옥탄올에서 다이옥틸 에테르로 가는 탈수반응은 잘 알려져 있지 않은 분야이다. 그러나 최근에는 디젤 연료의

세탄가(cetane number)를 높여주는 물질로 탄소가 9개 이상인 선형 에테르의 중요성이 알려지면서 관심을 받고 있다.<sup>18,19</sup> De Klerk와 공동연구자는  $\eta$ -알루미나 촉매를 사용하여 1-옥탄올 탈수반응을 진행하였으며, Teje와 공동연구자는 다양한 이온교환수지(Amberlyst)를 촉매로 사용하여 150 °C의 액체상에서 1-옥탄올을 탈수반응시켰고 높은 선택성(98%)으로 다이옥틸 에테르를 얻었다.<sup>19,20</sup>

본 연구에서는 수열합성법을 이용하여 합성한 수산화인회석을  $\text{Cu}^{2+}$  수용액 상에서 이온 교환 반응시켜 수산화인회석의 표면에 구리를 도입하였다. 이온 교환 반응 후 샘플의 색깔은 흰색에서 연한 옥색으로 변하였으며, 유도 결합플라즈마 분광분석법을 이용하여 수산화인회석에 구리가 0.3 mmol/g이 도입되었음을 확인하였다. X-선 회절 분석법과 투과전자 현미경, 에너지 분산형 분광기를 이용하여 수산화인회석과 구리를 도입한 수산화인회석을 분석한 결과 수산화인회석 표면에 도입된 구리가 각각의 원자 형태로 분산되어 있음을 확인하였다. 구리를 도입한 수산화인회석은 1-옥탄올 탈수반응의 촉매로서 사용하였다. 주 생성물로서 다이옥틸 에테르가 생성되었고 반응 온도가 230 °C에서 1-옥탄올의 전환율은 89%였으며 다이옥틸 에테르로의 선택성은 53%이다.

수산화인회석은 수열합성법으로 합성하였다. 250 mL 테플론 용기에 50 mmol의 calcium nitrate tetrahydrate ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )를 첨가한 후 45 mL 증류수에 녹인다. 그리고 30 mmol의 sodium phosphate dibasic ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ )을 75 mL 증류수에 녹인 후 용액이 들어있는 테플론 용기에 천천히 적하시키면서 교반한다. 이 혼합용액에 20 M의 NaOH 20 mL를 넣어준 뒤, 30 min 동안 교반한다. 혼합액이 담긴 테플론

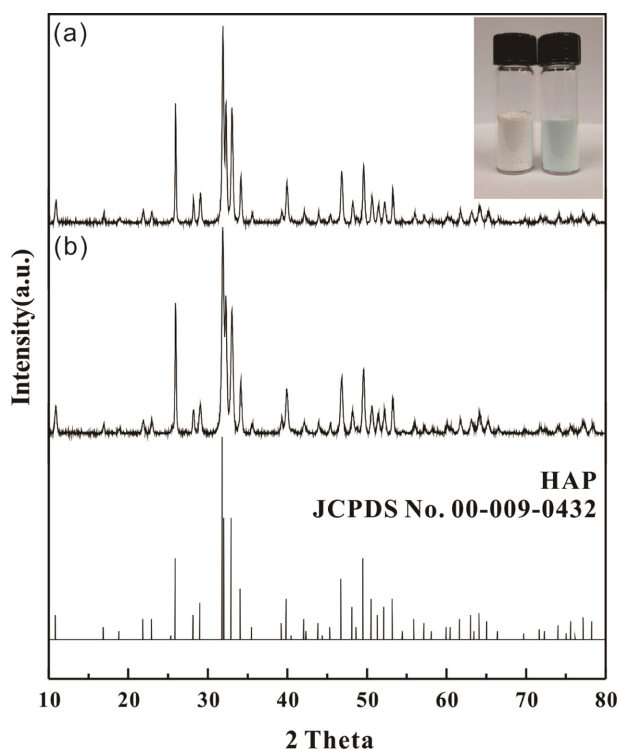
용기를 오토클레이브에 넣어 밀봉시킨 후, 전기로 내부에서 200 °C 온도로 24 h 동안 가열한다. 가열이 끝나면 실온에서 오토클레이브를 냉각 시켜준 뒤, 50 mL 원심분리기용 튜브(conical tube 50150, SPL)에 혼합용액을 나눠 넣어준다. 혼합 용액은 원심분리기(4500 rpm, 3 min)로 분리한 후 증류수로 세 번 세척해준다. 원심 분리를 통하여 얻은 침전물은 동결건조기에 24 h 동안 건조시킨다. 이렇게 생성된 샘플을 HAP라고 명명하였다.

합성된 수산화인회석(HAP) 표면에는 이온 교환 반응을 통하여 구리 나노 입자를 도입하였다. 50 mL 원심분리기용 튜브에 수산화인회석 0.5 g을 넣어준 뒤, 0.05 M  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  수용액 50 mL를 넣고 수산화인회석이 잘 분산되도록 플레이트 믹서를 이용하여 30 min 동안 교반하며 이온교환 반응을 진행하였다. 반응이 끝난 용액은 원심분리기를 이용하여 증류수로 세 번 세척한다. 원심분리를 통하여 얻은 침전물은 동결건조기에 의해서 24 h 동안 건조시킨다. 이 샘플을 CuHAP라고 명명하였다.

구리를 도입한 수산화인회석의 결정성은 X선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD,  $\text{Cu K}\alpha$  0.15406 nm, Bruker, D8)을 이용하여 측정하였고, 형상분석에는 투과 전자 현미경(transmission electron microscopy, TEM, TF30ST 300 kV)과 에너지 분산형 분광기(energy dispersive X-ray spectrometry, EDS)를 이용하였다. 또한 샘플에 도입된 구리의 정량분석은 유도결합플라즈마 (inductively coupled plasma, ICP) 발광 분광 분석법을 이용하였다.

구리가 도입된 수산화인회석을 각각 다른 온도조건에서 1-옥탄올을 탈수반응 시키는데 촉매로 사용하였다. Pressure tube에 CuHAP 0.1 g과 3 mmol의 1-옥탄올을 첨가하여 200 °C, 220 °C, 230 °C에서 각각 24 h 동안 교반시킨 후 기체 크로마토그래피(gas chromatography, GC)를 이용하여 반응의 진척도를 알아보았으며 기체 크로마토그래피 질량분석법을 통하여 각각의 GC 피크에 해당하는 화합물 종을 확인하였다.

HAP와 CuHAP의 X선 회절 패턴을 Fig. 1에 나타내었다. 구리 수용액 상에서 HAP에 구리를 도입하기 전후의 회절 패턴을 비교한 결과 회절 패턴의 변화는 없으며 구리 도입과 상관없이 두 샘플 모두 순수한 HAP (JCPDS # 09-0432)의 회절 패턴과 일치하는 것을 확인하였다. Fig. 1 우측 상단부의 사진은 HAP와 이온교환반응 후 CuHAP의 시료의 색깔을 나타낸다. HAP는 흰 색인데 반하여 CuHAP는 연한 옥색(cyan)을 띠고 있다. CuHAP 색깔과 위의 XRD 결과를 종합해 보았을 때 구리산화물과 관련된 화학종이 수산화인회석 표면에 존재하지 않고, 구리 2가 이온이 HAP 표면에 불규칙적으로 흡착되거나 칼슘이온 자리에 치환되어 있을 것이라 예상된다. 흡착된 구리를 정량하기

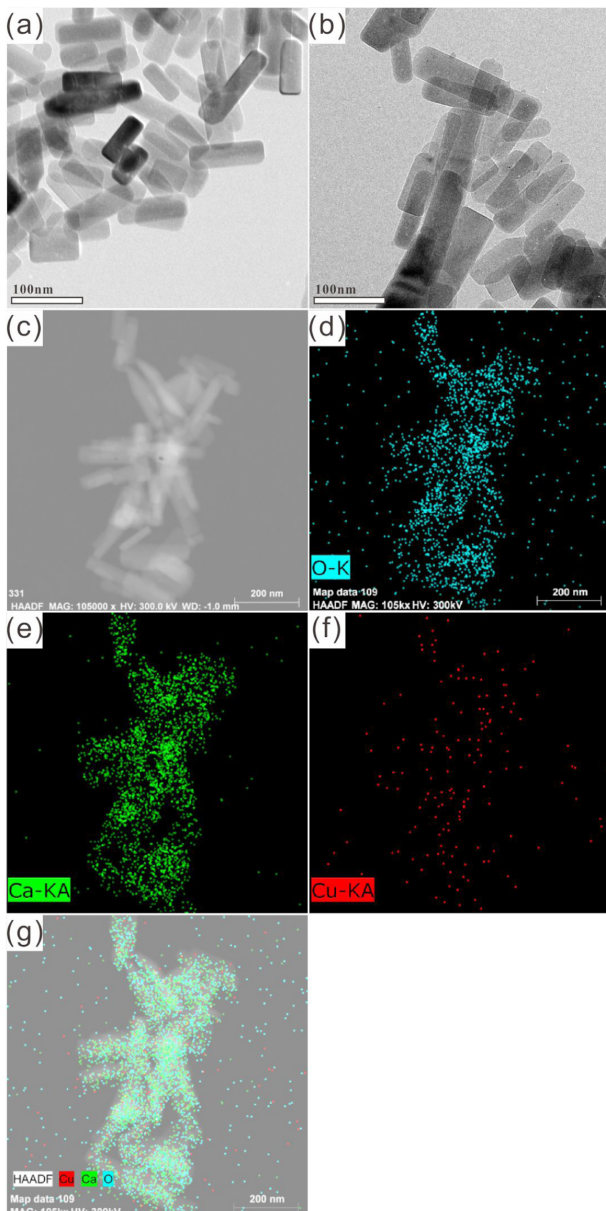


**Figure 1.** XRD patterns of (a) CuHAP and (b) HAP, the colors of HAP and CuHAP (insert).

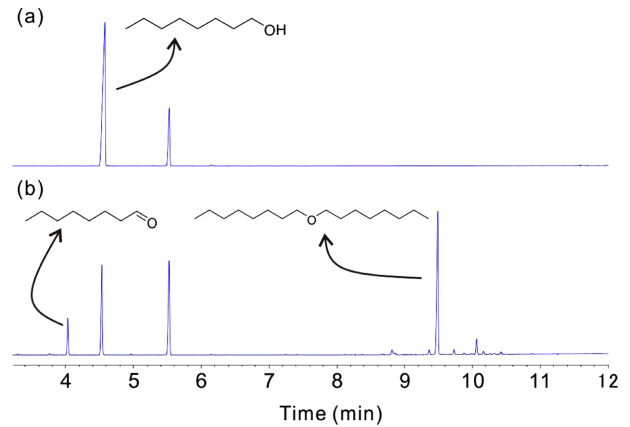
위하여 유도결합플라즈마 발광 분광 분석법을 수행하였고, 그 결과 CuHAP에 0.3 mmol/g의 구리가 검출되었다.

투과 전자 현미경(TEM)으로 촬영한 두 샘플의 형상과 에너지 분산형 분광기(EDS)를 통하여 얻은 CuHAP의 조성의 분포를 Fig. 2에 나타내었다. (a)와 (b)는 HAP와 CuHAP의 TEM 이미지이다. 문헌에 알려진 바와 같이 HAP는 육각기둥 모양이었고 시료의 평균 세로의 길이는 94 nm, 가로 폭은 32 nm로 종횡비는 1:3이었다.<sup>21</sup> 그리고 이온 교환반응 후 TEM 이미지를 비교해 본 결과 CuHAP의 형상에는 변화가 없었으며 또한 표면에서 나노입자는 관찰되지 않았다. (c)는 CuHAP의 TEM 이미지이고 (d)-(f)는 (c)에 포함된 산소, 칼슘, 구리의 분포를 EDS 통하여 각각의 원소의 조성을 나타낸 이미지이다. (g)는 세 원자 분포를 겹친 이미지이다. TEM으로는 발견되지 않았으나 EDS를 촬영한 결과 구리가 HAP 표면에 골고루 분산되어 있으며 3.3 퍼센트의 칼슘이 구리로 치환된 것으로 판단된다.

Fig. 3은 1-옥탄올 탈수반응 전후에 측정된 기체 크로마토그램이며 (a)는 반응 전 (b)는 반응 후를 나타낸다. 반응 물질은 1-옥탄올이고 내부 표준물질로는 도데케인을 사용하였다. 반응 후 기체크로마토그래피 질량분석법을 통하여 분석한 결과 탈수반응(dehydration)을 통해 주 생성물로 다이옥틸 에테르가 생성되었고 또한 탈수소화반응



**Figure 2.** TEM images of (a) HAP and (b) CuHAP and the EDS of CuHAP. (c) Image, (d) O-mapping, (e) Ca-mapping, (f) Cu-mapping, (g) Overlapping of O, Ca and Cu.



**Figure 3.** (a) Gas chromatogram of reactant. (b) Gas chromatogram after reaction using CuHAP catalyst at 200 °C (The internal standard is dodecane).

(dehydrogenation)으로 상당량의 1-옥타날이 생성됨을 확인하였다. 일반적으로 알코올을 반응물로 하여 에테르를 합성하는 탈수반응은 주로 황산 촉매 하에서 진행 된다.<sup>22</sup>

Table 1은 서로 다른 200 °C, 220 °C, 230 °C의 온도에서 CuHAP를 촉매로 사용하여 1-옥탄올을 각각 24 h 동안 반응시킨 결과이다. 200 °C에서 1-옥탄올은 79% 전환되었고 230 °C에서 89%로 전환율이 향상되었다. 특히 온도를 높일수록 다이옥틸 에테르의 선택성이 49%에서 53%로 증가하였다. 다른 문헌에서 보고된 1-옥탄올 탈수 반응의 결과에 따르면 250 °C에서 η-알루미나 촉매를 사용하였을 때 50%의 전환율과 65%의 선택성으로 다이옥틸 에테르를 얻었고, 150 °C에서 이온교환수지(Amberlyst 70)를 사용하였을 때에는 16%의 전환율과 98%의 선택성으로 다이옥틸 에테르를 합성이 보고되었다.<sup>19,20</sup> 이를 통하여 CuHAP 촉매를 사용한 1-옥탄올 탈수반응의 결과는 앞에 언급한 촉매보다 전환율은 높고 선택성은 낮은 수치이다.

결론으로 본 연구에서는 수산화인회석에 구리를 도입한 물질을 합성하였다. 합성한 샘플을 pressure tube에서 용매 없이 1-옥탄올과 반응시켰으며 주 생성물로는 탈수반응을 통한 다이옥틸 에테르가 생성되었고, 부 생성물로는 탈수소화반응을 통한 1-옥타날이 생성되었다. 1-옥탄올은

**Table 1.** Catalytic activities of 1-octanol reaction

Entry	Samples	T (°C)	t (h)	Conv. (%)	Selectivity (%)	
					Octanal	Diethyl ether
1	CuHAP	200	24	79	9	49
2	CuHAP	220	24	83	14	39
3	CuHAP	230	24	89	12	53

반응 온도를 증가시킬수록 전환율이 증가하였으며 특히 주 생성물인 다이옥틸 에테르에 대한 선택성이 증가하였다.

**Acknowledgments.** 이 저서는 2016년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임 (NRF-2016R1D1A3B03933969).

## REFERENCES

- Kay, M. I.; Young, R. A.; Posner, A. S. *Nature* **1964**, *204*, 1050.
- Deville, S.; Saiz, E.; Tomsia, A. P. *Biomaterials* **2006**, *27*, 5480.
- Suchanek, W.; Yoshimura, M. *J. Mater. Res.* **1998**, *13*, 94.
- Bonfield, W.; Grynpas, M. D.; Tully, A. E.; Bowman, J.; Abram, J. *Biomaterials* **1981**, *2*, 185.
- Bernardi, G. *Nature* **1965**, *206*, 779.
- Misra, D. N. *J. Dent. Res.* **1996**, *75*, 1418.
- Mori, K.; Hara, T.; Mizugaki, T.; Ebitani, K.; Kaneda, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10657.
- Mori, K.; Yamaguchi, K.; Hara, T.; Mizugaki, T.; Ebitani, K.; Kaneda, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11572.
- Domínguez, M. I.; Romero-Sarria, F.; Centeno, M. A.; Odriozola, J. A. *Appl. Catal. B: Environ.* **2009**, *87*, 245.
- Opre, Z.; Grunwaldt, J.-D.; Maclejewski, M.; Ferri, D.; Mallat, T.; Baiker, A. *J. Catal.* **2005**, *230*, 406.
- Mori, K.; Hara, T.; Mizugaki, T.; Ebitani, K.; Kaneda, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11460.
- Elkabouss, K.; Kacimi, M.; Ziyad, M.; Ammar, S.; Bozon-Verduraz F. *J. Catal.* **2004**, *226*, 16.
- Rakap, M.; Özkar, S. *Catal. Today* **2012**, *183*, 17.
- Hakim, L.; Yaakob, Z.; Ismail, M.; Daud, W. R. W. *Key Eng. Mater.* **2010**, *447-448*, 770.
- Qu, Z.; Sun, Y.; Chen, D.; Wang, Y. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2014**, *393*, 182.
- Tounsi, H.; Djemal, S.; Petitto, C.; Delahay, G. *Appl. Catal. B: Environ.* **2011**, *107*, 158.
- Lu, Z.; Gao, D.; Yin, H.; Wang, A.; Liu, S. *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *31*, 301.
- Marchionna, M.; Patrini, R.; Giavazzi, F.; Pecci, G. C. *Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem.* **1996**, *41*, 585.
- Nel, R. J. J.; De Klerk, A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 5230.
- Casas, C.; Bringué, R.; Ramírez, E.; Iborra, M.; Tejero, J. *Appl. Catal. A: Gen.* **2011**, *396*, 129.
- Kim, S.; Jung, J.-H.; Kim, D.-H.; Woo, D. K.; Park, J. B.; Choi, M. Y.; Kwon, K.-Y. *Bull. Korean. Chem. Soc.*, **2013**, *34*, 221.
- Norris, J. F.; Rigby, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 2088.