

## 촉매와 나노 과학

한국에너지기술연구원  
이승재

조성이 동일한 물질이더라도 그 크기가 매크로 스케일에서 나노 스케일을 지나 옹스트롬의 크기로 작아지게 되면, 물질의 전기적 구조와 화학적 성질이 변하게 된다. 나노미터 크기의 입자 즉 나노 입자는 전기적 물리적 성질에 있어서 벌크 상태의 입자와는 구분되며, 이에 따라 독특한 촉매적 성질을 가지게 된다. 사실 금속의 나노 입자가 가지는 촉매적 성질은 보다 큰 벌크 상태의 동일 금속에서는 크게 달라지는 것으로 알려져 있다. 예를 들어, 금 (gold)의 나노 입자들은 propylene을 선택적으로 산화시켜 propylene oxide를 생성하고 일산화탄소를 산화시킬 수 있으며, 나노 입자의 철 산화물은 NO를 선택적으로 환원시킬 수 있다. 나노 구조를 가지는 촉매 물질의 디자인에 대한 비약적인 발전을 위해서는 합성 방법과 특성 분석 기술, 컴퓨터를 이용한 이론적 접근에 있어서의 발전이 필요하다.

최근 개발된 나노 입자의 합성 방법을 사용하여 나노 스케일 촉매의 크기와 조성을 조절할 수 있다. 촉매 구조와 촉매 화학 사이의 연관성을 보다 잘 파악함으로써, 특정 공정에 맞도록 촉매 성질을 조절할 수 있게 될 것으로 보인다.

기존의 분자적인 접근 방법과 최근 개발된 나노 과학의 방법을 접목시킴으로써, 재료 과학자들과 함께 일하는 합성 화학자들은 templating, molecular precursor, self-assembly, lithography 등과 같은 방법으로 새로운 촉매를 제작할 수 있게 되었다. 이러한 나노 스케일에서의 물질 합성에 있어서의 진보는 최적의 활성과 우수한 선택도를 가지는 나노 구조의 촉매를 만들고 디자인할 수 있도록 하여 촉매의 효율을 극대화할 수 있다. 동시에 모든 나노 입자들이 이러한 특유의 촉매 성질을 가지도록 하여 수 킬로그램의 촉매에서도 모두 동일한 촉매 성질을 나타낼 수 있게 함으로써, 다른 연구나 약물 합성, 산업 공정에 이용될 수 있다.

Ethylene을 직접 촉매 산화시켜 ethylene oxide를 만드는 방법이 발견된 이래로 촉매를 이용하여 propylene을 직접 생산할 수 있는 방법이 화학 산업에서 탐색되어 왔다. 지난 몇 년간, 약 3nm의 금 입자가 titania에 담지 되었을 때, 공기와 propylene으로부터 직접 propylene oxide을 생성하는 촉매 반응이 알려졌다. 그러나 이들 클러스터들이 특별한 반응성을 가지는 이유에 대해서는 최근까지 밝혀지지 않았다. 촉매적으로 활성을 갖는 금 클러스터는 약 두개의 원자 두께 정도로 나타났으며, 따라서 이들 클러스터들은 산화물 지지체에 “rafts” 형태로 존재한다. 이들 입자의 전기적 특성은 원자 수준의 금과 벌크 상태의 금이 갖는 성질의 중간 형태이며, 따라서 나노 스케일에서 독특한 성질을 띠게 된다. 금 클러스터가 모양과 크기를 유지

하는 한, propylene을 산소와 부분 산화 반응시켜 propylene oxide를 얻는 촉매 반응을 일으킨다. 그러나 금은 이들 표면에서 매우 유동적이어서, 금 rafts는 빠르게 뭉쳐 보다 큰 입자 형태를 갖게 된다. 이와 같이 커진 입자에서는 벌크 상태의 금 입자가 갖는 전기적 성질을 나타내어 propylene oxide를 만드는 특별한 성능을 잃게 된다. 따라서 이에 대한 보다 많은 이해와 rafts가 뭉치는 현상 (coalescence)을 막기 위한 지지체의 디자인 등에 대한 연구가 진행 중이다.

촉매의 나노 입자들은 소결에 대한 안정성을 높이기 위해 보통 실리카나 알루미늄과 같은 지지체에 고정되어 있다. 이들 물질들은 나노 스케일에서는 불균일하기 때문에, 분자 수준의 이해를 위해 개개의 촉매 입자들을 특성 분석하는데 기본적인 장애가 되고 있었다. 나노 스케일의 기법들이 발달함에 따라, 현미경과 단분자의 분광학적 기술을 이용하여, 단일 촉매 나노 입자의 구조적 전기적 성질뿐만 아니라 입자의 촉매 화학을 파악이 가능하게 되었다. 이러한 특성 분석 기술들은 나노 구조의 촉매에 대한 전기적 물리적 성질을 보다 상세히 파악하고, 보다 실제 환경에 가까운 환경에서 촉매 성능을 볼 수 있도록 한다. 나노 미터의 크기를 갖는 하나의 산화물 섬 (islands)에 다른 두번째 산화물로 완전히 둘러싸게 되면, 보다 큰 클러스터 (clusters)로 촉매가 aggregation 되는 것을 줄일 수 있다. 예를 들어, 촉매 금속 클러스터들이 상대적으로 강하게 결합하는  $\text{TiO}_2$ 에 클러스터들이 훨씬 약하게 결합하는  $\text{SiO}_2$ 로 둘러싸면, 하나의  $\text{TiO}_2$  섬으로부터 주위의  $\text{SiO}_2$ 를 가로질러 금속들이 확산되기 위한 활성화 장벽이 존재하게 되어 촉매의 aggregation을 줄일 수 있다.

이러한 특정한 예는 보다 일반적인 점을 예시하고 있다: 소결과 촉매 비활성화가 어떻게 일어나는지에 대한 원자적 수준에서의 이해했기 때문에, 나노 구조 자체를 사용하여 이들 소결과 비활성화를 억제하고 나노 스케일에서의 반응성을 유지할 수 있었다. 나노 구조를 유지하고 조절하는 방식의 나노 구조 이용은 용액 속에서 활성을 갖는 촉매 물질을 안정화하기 위해 리간드 (ligands)를 사용하는 것과 유사성을 가진다. 이같이 균일계와 불균일계 촉매 현상의 일부 특성들이 결합됨에 따라 기존의 두 영역에 대한 구분이 모호해 지기도 한다.

나노 구조를 합성하기 위해 촉매 현상을 이용하는 것은 또 다른 기회를 제공하고 있다. 촉매 현상의 기본적인 본질은 화학적 결합을 형성하고 끊는 속도를 조절하는 것이며 이는 작은 분자들의 화학적 결합에만 국한되지는 않는다. 물질 그 자체는 화학 결합의 그물 조직으로 이루어져 있으며, 결합 형성을 위한 상대적인 속도를 촉매로 조절함으로써 물질의 조성, 성질, 형태를 결정할 수도 있다. 특히 촉매 없이 합성할 경우 혹독한 조건 때문에 얻기 힘든 준안정 상태의 물질에 대해서도 촉매의 이용이 가능하다. 가장 좋은 예들 중의 하나가 탄소의 나노 튜브 형성이다. 촉매로 철/실리카 나노 입자를 사용하여 acetylene을 촉매적으로 전환시키면 직선 형태의 탄소 나노 튜브가 얻어진다. 그러나 촉매로 철/인듐의 나노 입자를 사용하여 acetylene을 전환시킨 경우에는 코일 형태의 탄소 나노 튜브가 형성된다. 이들

생성된 코일의 pitch와 경도를 결정하는 인자들뿐만 아니라 코일이 형성되는 이유에 대해 조차 원자적 수준의 이해가 아직 이루어지지 못하였다. 따라서 촉매 구조와 촉매 화학의 상호 연관성을 보다 잘 이해하면, 지금까지는 얻기 힘들었던 형태의 나노 구조 물질을 만들 수 있을 것으로 보인다.

분명히 촉매 현상과 나노 구조의 연관성을 완전히 이해한다는 것은 매우 극단적인 일일 것이다. 촉매의 조성이나 전기적 구조의 미묘한 변화로 속도론적으로 큰 변화가 있을 수 있으며, 나노 스케일에서의 주위 구조물을 변화시킴으로써 촉매 영역에서의 안정성과 활성을 결정할 수 있고, 나노 스케일의 주위 환경이 촉매 공정을 통해 영향을 받을 수도 있다. 그러나 이들 모든 인자들과 효과들이 매우 복잡하기는 하지만 해결 못할 것은 아니다. 나노 기술의 도구와 대용량의 컴퓨터 계산과 이론을 참고로 하여, 입자 크기와 조성의 조절 방법과 원하는 촉매 화학을 얻기 위한 이들 효과를 의도적으로 조정하는 방법, 불균일계 촉매의 특성 (stability, longevity, separability)과 균일계 촉매의 특성 (tunability, predictability, controllability)을 잘 조합하는 방법 등을 터득하여 새로운 촉매 물질의 개발이 이루어 질 수 있다.

용액 속에서의 분자 촉매는 고른 접근성과 단일 촉매 싸이클과 선택적 전환을 제공하는 구조의 특이성이라는 장점을 가진다. 반면, 고체 촉매는 고르지 못한 표면에서만 활성점을 제고하며, 또한 반응성에 있어서 영역을 형성하고, 낮은 선택성을 가진다. 표면 위에 고른 촉매 활성점의 분포는 용액 속에서의와 같은 장점을 유지하면서도 생성물의 분리가 용이하고, 충돌이 적으며, 고온에서의 조작이 가능하다는 이점이 있다.

이 분야는 아직 태동기에 해당한다. 메탄과 이산화탄소처럼 풍부하고 전통적으로 반응성이 낮은 공급 물질의 전환과 같은 특정 화학적 전환을 위한 표면 촉매 활성점의 정확한 디자인이 가능해질 수 있다. 궁극적으로 담지된 분자 촉매는 정교함에 있어서 효소들과 경쟁하게 될 것이다.

대부분의 촉매들은 배위수에 있어서 불포화된 금속 중심이 존재하며, 리간드와 같은 반응물과의 결합을 통해 활성화된다. 담지된 분자 촉매의 합성은 전구체 화합물을 지지체에 고정시킨 후 전구체의 리간드를 제거하는 방식으로 이루어진다. 최적의 전구체로는 지지체로 쉽게 대체되는 반응성있는 리간드를 가지고 있는 유기금속 배위화합물이 있다. 표면 유기금속 화학과 촉매 합성에서의 연구들을 통해, 이미 인상적인 상업적 성공이 이루어졌으며, 그 예로 “단일 활성점 (single-sites)”의 메탈로센 (metallocene) 촉매가 있다. 이 촉매는 잘 맞추어진 구조를 가지는 polyolefin을 생산하는 데 사용되며 이미 연간 1000억 파운드의 생산율을 초과하고 있다. 또한 로뎀 착물을 기능성 수지에 고정화 시킨 Acetica™ 촉매는 메탄올을 아세트산으로 전환시키는 데 사용되고 있다. 다공성 지지체의 나노 스케일에서의 디자인과 함께 촉매의 활성점을 디자인하는 접목된 합성법으로부터 분자 표면 촉매의 전체적인 새로운 균이 형성될 수도 있을 것이다.

- 지지체 표면에 안정적으로 고립된 반응성이 높고 배위수가 불포화된 양이온 이 군에 속하는 촉매들에서는 촉매 활성점들이 안정적으로 고립되고 반응물과의 접근성이 좋으며 비활성화를 일으킬 수 있는 다른 반응물과의 반응을 막아, 높은 활성과 선택도를 얻을 수 있다.
- 여러 금속 원자들과 서로 다른 구조로 구성된 이들 활성점들이 배열된 형태 이 군은 두개의 기능을 가지거나 다기능성의 촉매들을 나타낸다. 이러한 촉매들은 연속식 반응과 촉매 사이클에서 열역학적으로 불리한 단계를 용이하게 하기 위해 사용될 수 있다. 게다가 이러한 방식으로 일렬로 된 촉매 공정에서 미토콘드리아에서처럼 조립 라인에 분자 촉매를 배열할 수 있다.
- 규칙적인 (결정성) 표면에 올려진 배열된 형태의 활성점 지지체는 이 군에서 전체적으로 촉매 구조의 정확성에 기여하게 된다. 지지체를 포함하여 키랄 구조의 리간드를 가지는 담지된 촉매는 약물과 같이 생물학적으로 활성을 가지는 분자들의 선택적 합성에 사용될 수 있다. 앞으로의 진전은 나노 재료 과학과 촉매의 지속적인 연계를 통해 비롯될 것이다.
- 나노 세공과 메조 세공의 지지체 디자인 이 군의 촉매 개발은 빠르게 확장되고 있는 분야이다; 지지체는 금속에 대한 리간드로서의 화학적 성질과 반응물질의 접근과 생성물의 배출뿐만 아니라 활성점의 입체적인 환경을 조절하는 물리적 성질 등이 고려되어 선택된다. 지지체는 단단한 (무기물의) 구조에서 부드러운 구조를 가지는 것들이 있다. 여기서 부드러운 구조의 지지체로는 유기성 고분자, 미셀 (micelles), 반응 분위기를 조절하기 위해 보풀 같은 유기층으로 기능화된 무기물이 있다. 촉매 활성점은 제올라이트에서와 같은 나노 케이지 (nanocage)와 지지체에 고정화된 나노 구조의 둥지 (nest)에 고립화되어 안정화 될 수 있다.
- 지지체 위에 정밀하게 형성된 금속, 금속 산화물, 금속 황화물의 클러스터 금속, 산화물 그리고 다른 물질들의 나노 클러스터들은 벌크 상태의 것들과는 다른, 발견되지 않은 새로운 성질들을 가지고 있다; 이들은 새로운 종류의 단일 활성점의 촉매를 나타낸다. 이러한 지지체에 형성된 나노 클러스터들은 특히 구조적인 배열 및 고른 분포를 보일 때 새로운 촉매적 성질을 가지게 된다. 여기서 촉매의 성질은 불포화된 배위수, 표면 결점 (defect), 새로운 형태의 산화/환원 성질, 조절된 산/염기도 등이 포함된다. 이러한 성질들은 폭넓은 범위에서 변화될 수 있으며, 나노 클러스터의 크기와 조성의 선택과 지지체와의 상호작용에 따라 조절될 수 있다. 촉매의 전기적인 구조에서 일어난 매우 미세한 변화에서도 성능에 큰 영향을 미칠 수 있으며, 주된 관건은 원자와 나노 수준에서 촉매 구조를 변화시켜 촉매 성질을 조율하는 것이다. 기본적인 이해를 촉진하고 원하지 않는 생성물을 최소화하면서 선택성과 생산성을 높이기 위해서는 좁은 크기 분포를 가지는 촉매가 필요하다. 이러한 촉매를 제조하기 위해 *patterning, imprinting, selective surface organometallic*

synthesis 와 같은 방법들이 빠르게 개발되고 있다.

#### 참고문헌

- “BASIC ENERGY SCIENCES ADVISORY COMMITTEE SUBPANEL WORKSHOP REPORT, Opportunities for Catalysis in the 21st Century”, May 14-16, 2002.