

# 금속유기구조체를 이용하여 제조한 피셔-트로프쉬 합성반응용 고성능 Fe계 탄화물 나노촉매

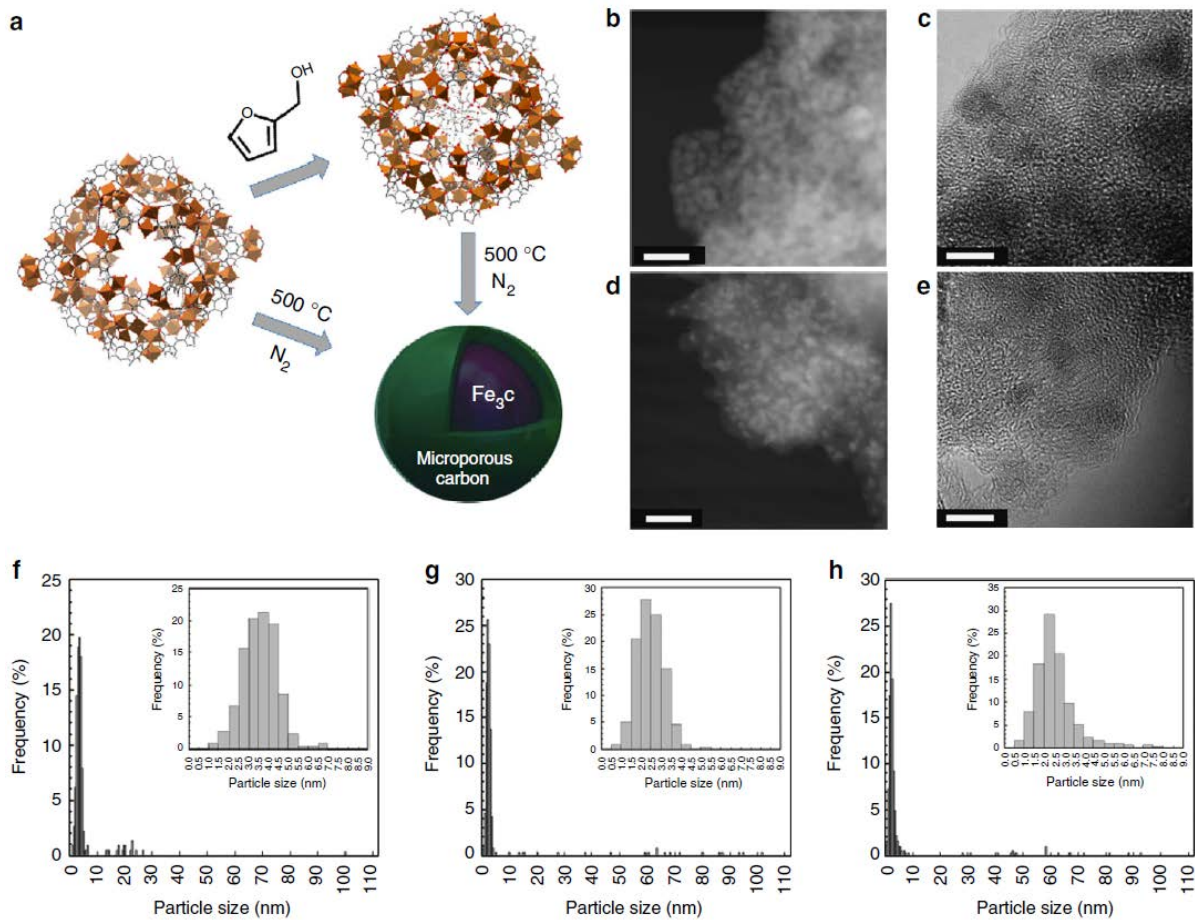
<2015.06.29. 한국에너지기술연구원 천동현>

최근 촉매분야 연구의 세계적인 추세는 (1) 다원계 나노입자 합성 및 활용, (2) 방사광가속기 기반의 촉매특성분석, (3) DFT(Density-Functional-Theory)를 바탕으로 한 원자단위 촉매 모델링 등으로 요약할 수 있다. 본고에서는 이러한 세계적인 추세를 잘 반영하는 연구결과로, 2015년도 Nature Communications지에 게재된 촉매분야의 최신 연구결과에 대한 정보를 제공하고자 한다.

## 1. 서론

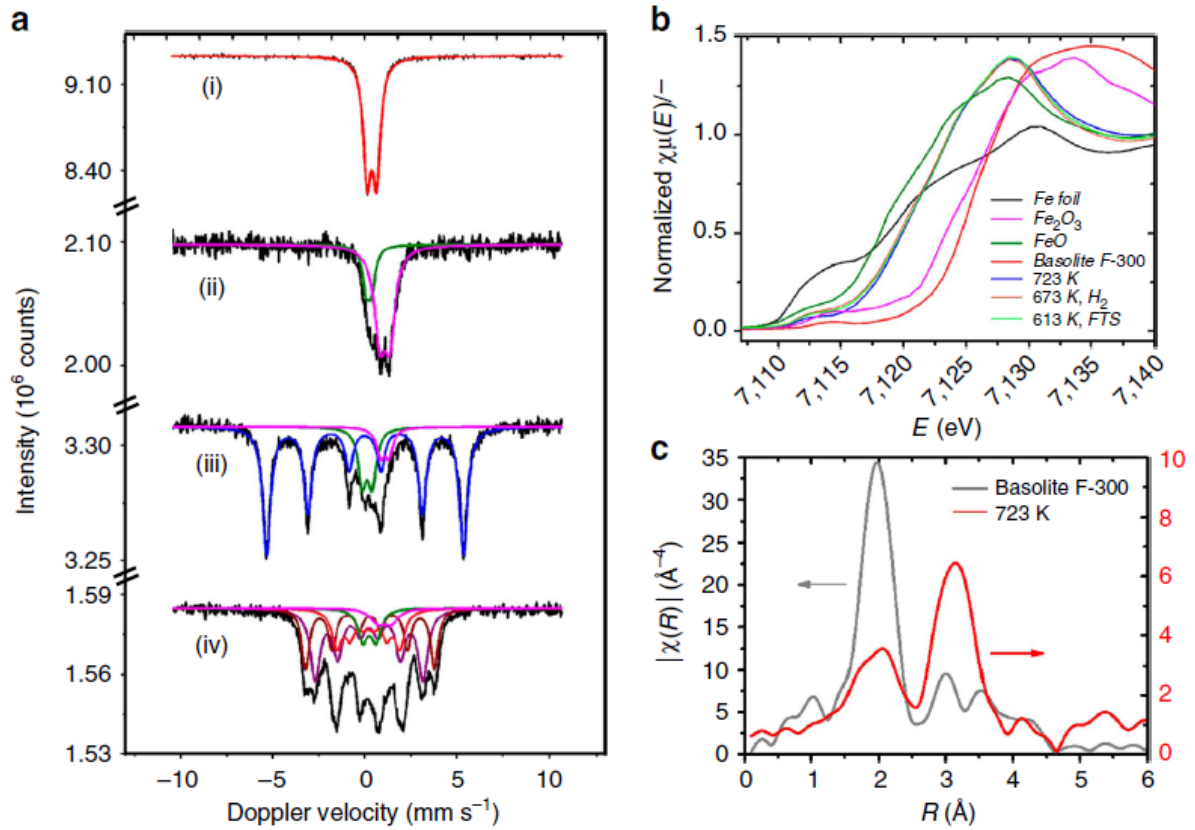
석유고갈 문제로 인해 최근 석유를 대체할 수 있는 연료를 찾기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. FT(피셔-트로프쉬 = Fischer-Tropsch) 합성반응은 석탄, 천연가스/셰일가스, 바이오매스 등에서 얻을 수 있는 합성가스( $H_2+CO$ )를 액체 탄화수소로 전환시키는 반응으로, 비석유계 원료로부터 고품질의 합성석유를 생산할 수 있는 매우 유망한 기술이다[1-3]. FT 합성반응에 활성을 보이는 촉매물질로는 Fe, Co, Ni, Ru 등이 있으며, 이 중 특히 Fe계 촉매는 가격이 저렴하고 다양한 반응조건에 활용이 가능하다는 장점이 있다. 본고에서는 네덜란드의 Delft 공과대학의 Gascon 교수 연구진이 2015년도 Nature Communications지에 게재한 MOF(금속유기구조체 = Metal Organic Framework)를 이용한 Fe계 탄화물 나노입자 합성 및 동 나노입자를 FT 합성반응용 촉매로 적용한 결과를 소개한다[4]. MOF를 전구체 물질로 사용하여 분산도가 매우 뛰어난 Fe계 탄화물 나노입자 제조에 성공하였으며, 방사광가속기 기반의 XAS(X-Ray Absorption Spectroscopy) 분석법을 이용하여 제조된 촉매의 구조를 정밀하게 분석하였다. 최종적으로는 제조된 Fe계 탄화물 나노촉매가 FT 합성반응에 매우 우수한 활성 및 안정성을 보임을 확인하였다.

## 2. MOF 기반의 Fe계 나노촉매 합성 및 특성분석



**[그림 1]** Delft 공과대학 Gascon 교수 연구진이 보고하는 MOF 기반의 Fe계 나노촉매: (a) 제조 개념도, (b-e) HAADF(High-Angle Annular Dark-Field) STEM(Scanning Transmission Electron Microscopy) 이미지 – (b, c) 38 wt% Fe 담지, (d, e) 25 wt% Fe 담지, (b, d) 스케일바 20 nm, (c, e) 스케일바 5 nm, (f-h) TEM(Transmission Electron Microscopy) 결과로부터 분석한 촉매의 입자크기 분포 – (f) 38 wt% Fe 담지, (g) 31 wt% Fe 담지, (h) 27 wt% Fe 담지[4]

Gascon 교수 연구진이 보고하는 MOF 기반의 Fe계 나노촉매에 대한 정보를 그림 1에 소개하였다[4]. Fe계 MOF Basolite F300 템플레이트의 열분해를 통해 Fe계 탄화물 나노입자를 제조하였으며, FA(Furfuryl Alcohol)를 부가적인 탄소 원료로 사용하여 촉매의 Fe/C 비율을 조절하였다. TEM을 이용하여 제조된 촉매의 입자크기를 분석한 결과, 평균 2.5-3.6 nm의 입자크기를 갖는 나노입자가 균일하게 잘 제조되었음을 확인할 수 있었다.



**[그림 2]** (a) 38 wt% Fe 담지 촉매의 뫼스바우어 분석결과: (i) 제조 전 Basolite F300 전구체, (ii) 제조 직후 촉매, (iii) 673 K의 수소분위기에서 환원 후 촉매, (iv) 613 K의 합성가스(H<sub>2</sub>/CO=1)에 노출 후 촉매, (b) XANES(X-Ray Absorption Near-Edge Spectra) 결과, (c) EXAFS(Extended X-Ray Absorption Fine Structure) 결과[4]

**<표 1>** 뫼스바우어 스펙트럼 분석결과[4]

Sample	IS (mm s <sup>-1</sup> )	QS (mm s <sup>-1</sup> )	Hyperfine field (T)	Γ (mm s <sup>-1</sup> )	Phase	Spectral contribution (%)
Basolite F-300	0.42	0.54	—	0.55	Fe <sup>3+</sup>	100
300 K						
38-Fe@C	0.20	0.30	—	0.49	Fe <sup>3+</sup> (SPM Fe <sub>x</sub> C)	26
Ar, 723 K	1.06	0.58	—	0.72	Fe <sup>2+</sup> (FeO)	74
38-Fe@C	0.01	—	33.3	0.52	Fe <sup>0</sup>	76
H <sub>2</sub> , 673 K	0.13	0.52	—	0.51	Fe <sup>3+</sup> (SPM Fe <sub>x</sub> C)	16
1bar	1.06	0.46	—	0.51	Fe <sup>2+</sup> (FeO)	8
	0.23	—	18.1	0.64	χ-Fe <sub>5</sub> C <sub>2</sub> (I)	39
38-Fe@C	0.28	—	21.7	0.50	χ-Fe <sub>5</sub> C <sub>2</sub> (II)	26
H <sub>2</sub> /CO=1	0.19	—	10.5	0.65	χ-Fe <sub>5</sub> C <sub>2</sub> (III)	21
613 K, 5 h	0.26	0.69	—	0.64	Fe <sup>3+</sup> (SPM Fe <sub>x</sub> C)	9
15 bar	1.06	0.72	—	0.91	Fe <sup>2+</sup>	5

Experimental uncertainties: isomer shift: IS ± 0.01 mm s<sup>-1</sup>; quadrupole splitting: QS ± 0.01 mm s<sup>-1</sup>; line width: Γ ± 0.01 mm s<sup>-1</sup>; hyperfine field: ± 0.1 T; spectral contribution: ± 3%.

Gascon 교수 연구진이 제조한 촉매에 대한 뫼스바우어 분석결과를 그림 2(a) 및 표 1에 소개하였다[4]. 제조 전 Basolite F300 전구체는 Fe<sup>3+</sup> 100%로 구성되어 있었고, 제조 직후의 촉매는 26%의 초상자성 Fe와 74%의 Fe<sup>2+</sup>의 화합물로 구성되어 있었다. 또한 동 촉매는 673 K의 수소분위기에서 환원 후 76%의 Fe<sup>0</sup>, 16%의

초상자성 Fe, 8%의 Fe<sup>2+</sup>의 화합물로 변화하였고, 613 K의 합성가스(H<sub>2</sub>/CO=1)에 노출 후에는 86%의  $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>, 9%의 초상자성 Fe, 5%의 Fe<sup>2+</sup> 화합물로 변화하였다.

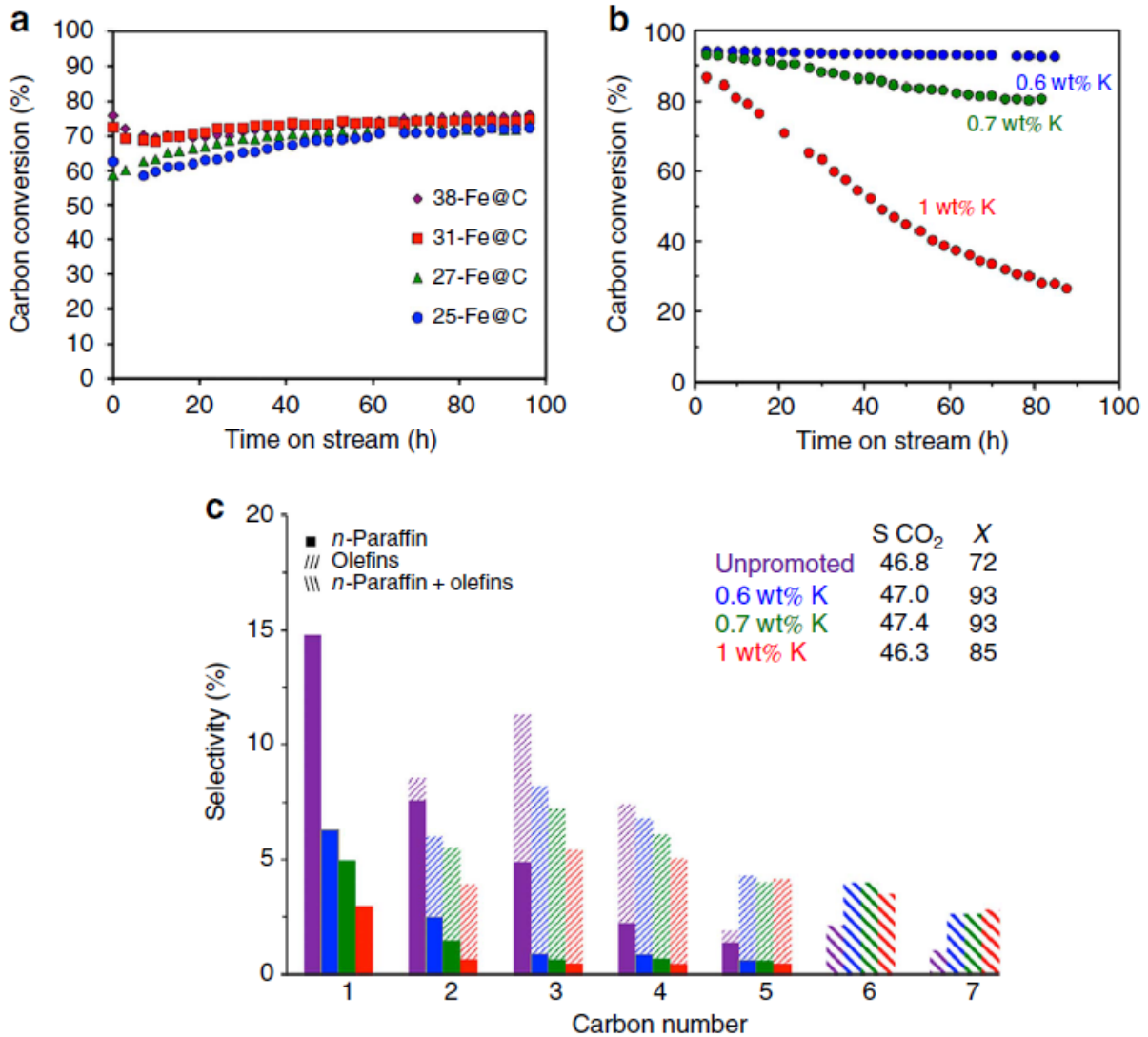
<표 2> EXAFS 분석결과[4]

Sample	Shell number	Coordination number	Scatterer	Bond distance (Å)	Disorder parameter 2 $\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	Energy shift (eV)	R-factor
Basolite	1	6 (f)*	O	2.00 ± 0.00	0.014 ± 0.001	-0.3 ± 0.3	20
F-300	2	4 (f)	C	2.96 ± 0.02	0.019 ± 0.004		
298K	3	2 (f)	Fe	3.33 ± 0.01	0.016 ± 0.001		
	1	2.2 ± 0.2	C	2.12 ± 0.01	0.026 ± 0.002	-7.3 ± 0.2	40
	2	2.3 ± 0.2	O	2.25 ± 0.01	0.026 ± 0.002		
Fe@C	3	0.5 ± 0.1	Fe	2.50 ± 0.01	0.033 ± 0.001		
He, 723K	4	4.0 ± 0.3	Fe	3.06 ± 0.01	0.033 ± 0.001		
	5	5.6 ± 0.3	Fe	3.22 ± 0.01	0.033 ± 0.001		
	6	2.4 ± 0.2	Fe	3.41 ± 0.01	0.034 ± 0.002		
	1	2.0 ± 0.4	C	2.16 ± 0.03	0.026 ± 0.004	-8.0 ± 0.4	62
Fe@C	2	2.1 ± 0.3	O	2.29 ± 0.02	0.026 ± 0.004		
H <sub>2</sub> in He	3	1.2 ± 0.2	Fe	2.53 ± 0.01	0.033 ± 0.001		
(10 v%)	4	3.0 ± 0.3	Fe	3.05 ± 0.01	0.033 ± 0.001		
673 K, 4 h,	5	4.7 ± 0.7	Fe	3.19 ± 0.01	0.033 ± 0.001		
1 bar	6	1.7 ± 0.7	Fe	3.36 ± 0.04	0.034 ± 0.002		
	1	2.7 ± 0.6	C	2.10 ± 0.03	0.022 ± 0.002	-6.1 ± 0.3	38
Fe@C	2	2.5 ± 0.4	O	2.19 ± 0.02	0.023 ± 0.002		
H <sub>2</sub> /CO = 1	3	0.8 ± 0.1	Fe	2.54 ± 0.01	0.033 ± 0.001		
613 K, 5 h,	4	8.8 ± 0.3	Fe	3.09 ± 0.00	0.033 ± 0.001		
1 bar	5	6.7 ± 0.6	Fe	3.28 ± 0.01	0.033 ± 0.001		
	6	2.9 ± 0.6	Fe	3.51 ± 0.02	0.034 ± 0.002		

EXAFS, extended X-ray absorption fine structure.  
 The *k* and *R* space data are displayed in Supplementary Fig. 4. Amplitude reduction factor,  $S_0^2 = 0.75$ , was calculated from Fe foil standard was the same in all cases.  
 \*Fixed parameters

Gascon 교수 연구진이 제조한 촉매에 대한 XAS 분석결과를 그림 2(b, c) 및 표 2에 소개하였다[4]. 제조 직후의 촉매는 전구체인 Basolite F300과는 전혀 다른 구조를 나타내었고, 2.12 Å의 길이를 갖는 Fe-C 결합과 2.25 Å의 길이를 갖는 Fe-O 결합의 조합으로 분석이 되었다. 이는 제조 직후의 촉매가 Wüstite와 Fe계 탄화물로 구성되어 있음을 의미한다. 따라서 위의 뫼스바우어를 통해 분석된 26%의 초상자성 Fe는 Fe계 탄화물 나노입자에 기인한 것으로 판단된다. 동 촉매를 수소분위기에서 환원시킬 경우 2.53 Å의 길이를 갖는 Fe-Fe 결합의 배위수가 높아졌는데, 이는 금속성 Fe의 생성을 잘 반영하는 결과이다. 또한 동 촉매를 합성가스(H<sub>2</sub>/CO=1) 분위기에 노출시킬 경우, 2.53 Å의 Fe-Fe 결합에 대한 배위수가 다시 감소하였는데, 이는 뫼스바우어에서 분석한 바와 같이 환원된 Fe가 합성가스 분위기에서  $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>로 탄화되었음을 의미한다.

### 3. 촉매성능 결과



[그림 3] MOF 기반 Fe계 탄화물 촉매의 성능평가 결과: (a) Fe 담지량 별 반응시간에 따른 CO 전환율 변화(K 첨가량 = 0), (b) 38 wt% Fe 담지 촉매에서 K 첨가량 별 반응시간에 따른 CO 전환율 변화, (c) 탄소수 별 탄화수소 선택도(반응조건: 613 K, 20 기압, H<sub>2</sub>/CO = 1, GHSV = 30,000 h<sup>-1</sup>)[4]

Gascon 교수 연구진이 제시한 촉매의 성능평가 결과를 그림 3에 소개하였다 [4]. 30,000 h<sup>-1</sup>의 매우 높은 GHSV 하에서도 약 70% 수준의 높은 전환율을 나타내었으며, 38 wt% Fe 담지 촉매에 0.6 wt%의 K를 첨가하였을 때는 약 95% 수준의 매우 높은 CO 전환율을 나타내었다. 또한 K를 첨가함에 따라 생성물에서 올레핀의 비율이 높아지는 경향성을 나타내었다.

#### 4. 시사점 및 전망

네덜란드의 Delft 공과대학의 Gascon 교수 연구진이 2015년도 Nature Communications지에 게재한 연구결과는 (1) 다원계 나노입자 합성 및 활용, (2) 방사광가속기 기반의 촉매특성분석을 보여주고 있는 결과로, 촉매분야의 최신연구동향을 잘 보여주는 전형적인 사례로 생각된다. 특히 구조적으로 독특성이 매우 높은 MOF를 전구체로 활용하여 Fe계 탄화물 나노입자를 합성한 점과 벌크 분석법인 뢰스바우어 분광법과 원자단위 분석법인 XAS를 동시에 활용하여 특성 분석의 신뢰성을 높인 점이 주목할 만한 점인 것으로 판단된다. 따라서 앞으로 Gascon 교수 연구진이 제시한 결과에 바탕을 둔 다양한 응용연구가 불균일계 Fe계 촉매를 연구하는 연구자들을 중심으로 활발히 이루어 질 것으로 기대된다.

#### 5. 참고문헌

- [1] S. Abello and D. Montane, ChemSusChem 4 (2011) 1538.
- [2] B. Sun et al., ChemCatChem 4 (2012) 1498.
- [3] M.E. Dry, Catal. Today 71 (2002) 227.
- [4] V.P. Santos et al., Nature Comm. 6 (2015) 6451.