

# 수소 및 산소로부터 과산화수소를 직접 합성하기 위한 고선택성 Pd-Sn 이원계 합금촉매기술

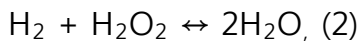
<2016.12.28. 한국에너지기술연구원 천동현>

## 1. 서론

현재 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 수요의 대부분은 치환된 안트라퀴논(anthraquinone, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)의 순차적인 수소화(hydrogenation) 및 산화(oxidation)를 통해 생산되고 있다[1]. 그러나 이러한 간접방식은 그 효율이 낮기 때문에, 과산화수소를 수소(H<sub>2</sub>) 및 산소(O<sub>2</sub>)로부터 직접 합성할 수 있는 기술(식 1 참조)을 개발하기 위한 연구가 촉매분야에서 활발히 이루어지고 있다[2-10].



과산화수소의 직접합성반응(식 1)에는 Pd계 촉매가 활성을 나타내는 것으로 알려져 있으며, 과산화수소는 그 자체로 반응성이 높기 때문에 생성된 과산화수소가 반응물인 수소와 재반응하여 물로 수소화/분해(식 2)되는 것을 억제하는 것이 과산화수소 직접합성반응용 촉매개발에 있어 가장 중요한 이슈라 할 수 있다[5].



과산화수소 직접합성반응용 Pd계 촉매에서 과산화수소의 수소화/분해를 억제하여 과산화수소의 선택도를 높인 가장 성공적인 사례로는 (i) 강산 및 할로젠 화합물 첨가[5] 및 (ii) Pd 함유 이원계 합금촉매 개발[6-10]의 2가지가 보고되고 있다. 이 중 (i) 강산 및 할로젠 화합물 첨가는 반응 중 Pd가 용출되는 단점이 있기 때문에, (ii) Pd 함유 이원계 합금촉매 개발이 과산화수소 직접합성반응에서 과산화수소의 선택도를 높일 수 있는 가장 궁극적인 해결책으로 인식되고 있으며, 산 처리된 활성탄(activated carbon)에 담지된 Au-Pd 이원계 합금촉매에서 95% 수준의 과산화수소 선택도를 얻은 결과가 2009년도 Science지에 게재된 바 있다[10]. 그러나 상용으로 활용 가능한 TiO<sub>2</sub> 또는 SiO<sub>2</sub> 등의 지지체에 담지된 Pd 함유 이원계 합금촉매에서는 아직까지 높은 과산화수소 선택도를 얻지 못하고 있는 실정이다[6-9]. 본고에서는 영국 Cardiff 대학의 Hutchings 교수 연구진이 금년도(2016년도 2월) Science지에 게재한 과산화수소 직접합성반응용 고선택성 Pd-Sn 이원계 합금촉매기술을 소개한다[11].

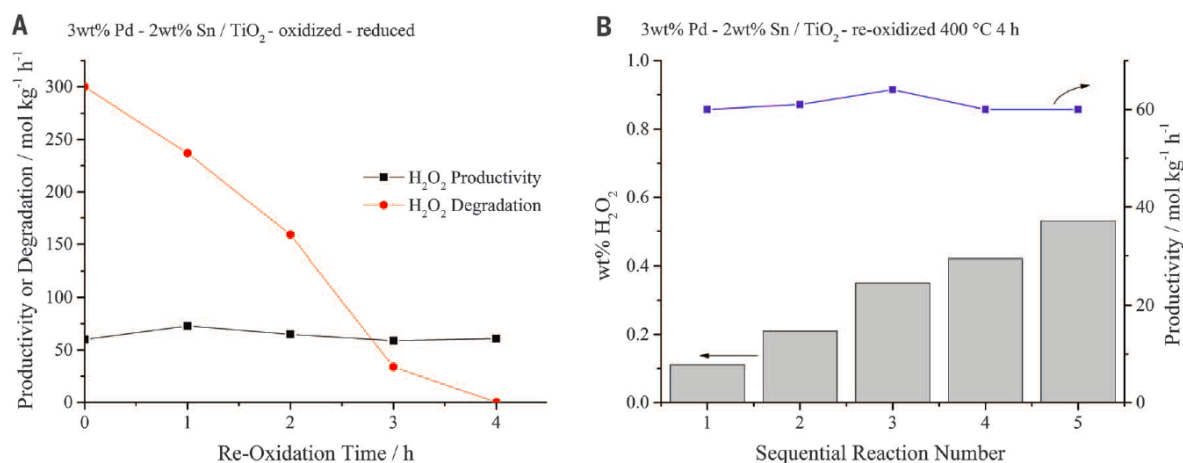
## 2. 과산화수소 직접 생산용 Pd-Sn 이원계 합금촉매의 특징 및 성능

Cardiff 대학의 Hutchings 교수 연구진이 개발한 촉매는 전형적인 함침법을 이용하였다는 점에서 활성물질 담지방식에는 큰 특징이 없지만, 활성물질 담지 이후 특정 조건에서 O-R-O(초기산화-환원-재산화) 처리를 수행한 점이 가장 큰 특징이라 할 수 있다. 또한 2009년 Science지에 게재된 결과[10]와 다른 점은 지지체로 산 처리된 활성탄이 아닌 상용으로 확보가 가능한  $\text{TiO}_2$  및  $\text{SiO}_2$ 를 사용하였다는 점이다. Hutchings 교수 연구진이 개발한 Pd-Sn 촉매의 성능을 종래의 Pd-Au 촉매의 성능과 비교하여 표 1 및 그림 1에 나타내었다[11]. 촉매의 성능은 과산화수소 직접합성반응 및 과산화수소 수소화/분해반응에 대하여 각각 평가하였다. 과산화수소 직접합성반응은 이산화탄소에 희석시킨 수소 및 산소(5%  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ : 2.9 MPa, 25%  $\text{O}_2/\text{CO}_2$ : 1.1 MPa)를 이용하여 물과 메탄올이 혼합되어 있는 용매(HPLC  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$  = 2.9/5.6) 상에서 수행하였고, 과산화수소 수소화/분해반응은 이산화탄소에 희석시킨 수소(5%  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ : 2.9 MPa)를 이용하여 물, 메탄올, 과산화수소가 혼합되어 있는 용매( $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}/50\% \text{H}_2\text{O}_2$  = 2.22/5.6/0.68) 상에서 수행하였다. 표 1 및 그림 1에 나타낸 바와 같이, Pd-Sn 촉매는 O-R-O 처리를 수행할 경우,  $\text{H}_2\text{O}_2$  degradation이 없는 가운데 50-60 mol/kg<sub>(cat)</sub>/h 수준의 생산성으로 과산화수소를 합성할 수 있었다. 초기산화 처리만 수행한 Pd-Sn 촉매는 66-68 mol/kg<sub>(cat)</sub>/h 수준의  $\text{H}_2\text{O}_2$  productivity 및 62-65 mol/kg<sub>(cat)</sub>/h 수준의 비교적 낮은  $\text{H}_2\text{O}_2$  degradation을 나타내지만, 촉매의 안정성이 낮아서 같은 촉매로 2번 반응을 수행할 경우 두 번째 반응에서는  $\text{H}_2\text{O}_2$  productivity가 14-22 mol/kg<sub>(cat)</sub>/h 수준으로 감소하는 문제점이 있었다. O-R(초기산화-환원) 처리한 Pd-Sn 촉매는 첫 번째 반응과 두 번째 반응 모두에서 60-76 mol/kg<sub>(cat)</sub>/h 수준의 안정적인  $\text{H}_2\text{O}_2$  productivity를 나타내지만,  $\text{H}_2\text{O}_2$  degradation이 300-340 mol/kg<sub>(cat)</sub>/h 수준으로 높은 문제점이 있었다. 또한 종래의 알려진 이원계 합금촉매인 Pd-Au 촉매는  $\text{TiO}_2$  지지체에 담지할 경우, 산화/환원 처리방식에 관계없이 235-396 mol/kg<sub>(cat)</sub>/h 수준의 매우 높은  $\text{H}_2\text{O}_2$  degradation을 나타내었다. 따라서 이를 통해 Pd-Sn 이원계 합금 및 O-R-O 처리가 조합될 경우에만 우수한  $\text{H}_2\text{O}_2$  선택도를 구현할 수 있음을 확인할 수 있다.

<표 1> Cardiff 대학의 Hutchings 교수 연구진이 보고하고 있는 과산화수소 직접 합성반응용 Pd-Sn 촉매의 성능[11]

(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> productivity에서 괄호 안의 값은 두 번째 반응에서의 성능을 나타냄)

Entry	Catalyst	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> productivity (mol kg <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> hour <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> degradation (mol kg <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> hour <sup>-1</sup> )
<b>3 wt % Pd-2 wt % Sn/TiO<sub>2</sub></b>			
1	500°C, 3 hours, air	68 (14)	65
2	+ Reduced 200°C, 2 hours	60 (60)	300
3	+ 400°C, 4 hours, air	61 (60)	0
<b>2.5 wt % Pd-2.5 wt % Au/TiO<sub>2</sub></b>			
4	400°C, 3 hours, air	64 (64)	235
5	+ Reduced 200°C, 2 hours	135	396
6	+ 400°C, 4 hours, air	82	277
<b>1 wt % Pd-4 wt % Sn/SiO<sub>2</sub></b>			
7	400°C, 3 hours, air	66 (22)	62
8	+ Reduced 200°C, 2 hours	76 (76)	340
9	+ 400°C, 3 hours, air	50 (50)	0

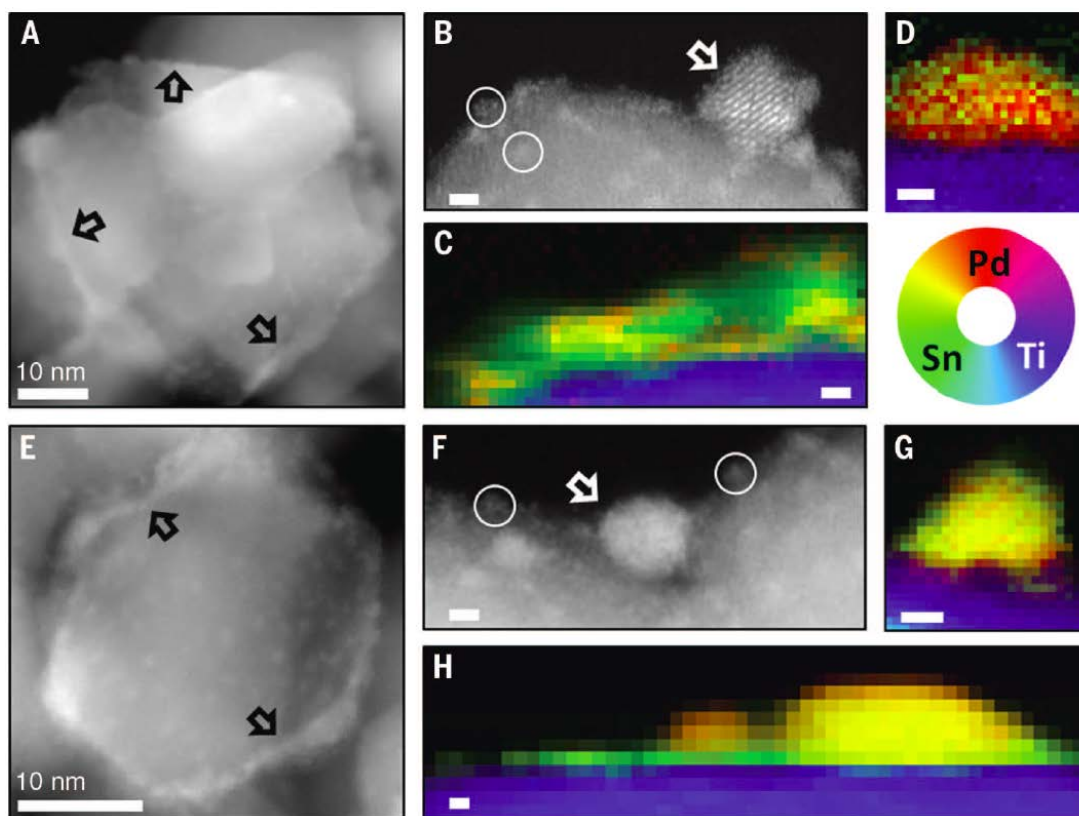


[그림 1] Cardiff 대학의 Hutchings 교수 연구진이 보고하고 있는 과산화수소 직접 합성반응용 Pd-Sn 촉매의 성능[11]: (A) O-R-O 처리에서 재산화 시간에 따른 촉매 성능 변화, (B) 반응 횟수에 따른 촉매성능 변화(촉매 안정성 테스트 결과)

### 3. 과산화수소 직접 생산용 Pd-Sn 이원계 합금촉매의 구조

Cardiff 대학의 Hutchings 교수 연구진이 개발한 Pd-Sn 이원계 합금촉매 중 Pd-Sn/TiO<sub>2</sub> 촉매의 미세구조를 TEM(Transmission Electron Microscopy, 투과전자현미경)으로 분석한 결과를 그림 2에 나타내었다[11]. STEM-HAADF(Scanning

Transmission Electron Microscopy-High-Angle Annular Dark-Field) 모드로 미세구조를 관찰한 결과,  $\text{TiO}_2$  지지체 상에서 다음과 같은 3가지의 미세구조가 관찰되었다: (i) 상대적으로 큰 나노입자(3-10 nm), (ii) 상대적으로 작은 나노입자(1 nm 이하), (iii) 표면박막. 또한 STEM-EELS(Electron Energy Loss Spectroscopy)를 통해 조성분석을 수행한 결과 (i) 상대적으로 큰 나노입자는 Pd-Sn 이원계 합금이고, (ii) 상대적으로 작은 나노입자 및 (iii) 표면박막은 각각 Pd 및 Sn임을 확인할 수 있었다. 초기산화 처리만 수행한 촉매(그림 2A-2D)와 O-R-O 처리를 수행한 촉매(그림 2E-2H)를 비교해 보면, 초기산화 처리만 수행한 촉매에서는 (ii) 상대적으로 작은 Pd 나노입자(1 nm 이하)가 표면에 노출되어 있지만, 환원-재산화 처리를 수행함에 따라 이러한 Pd 나노입자가 (iii) Sn 표면박막에 뒤덮이는 것을 확인할 수 있었다. 반면 (i) 상대적으로 큰 Pd-Sn 이원계 합금 나노입자(3-10 nm) 및 (iii) Sn 표면박막 영역은 환원-재산화 처리에 크게 영향을 받지 않았다.



**[그림 2]** Cardiff 대학의 Hutchings 교수 연구진이 개발한 Pd-Sn/ $\text{TiO}_2$  촉매의 미세구조를 TEM으로 분석한 결과[11]: (A-D) 초기산화 처리만 수행한 촉매, (E-H) O-R-O 처리를 수행한 촉매, (A, B, E, F) STEM-HAADF 사진, (C, D, G, H) STEM-EELS 원소 매핑 결과

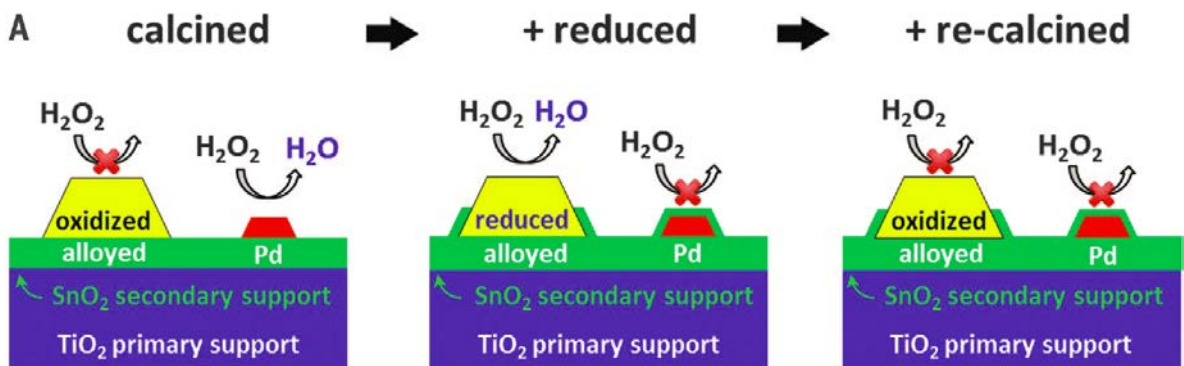
표 1 및 그림 1에 나타낸 촉매성능 평가결과와 그림 2에 나타낸 촉매의 미세구조 분석결과를 조합해 보면, 과산화수소 직접합성반응 및 과산화수소 수소화/분해반응에 대한 활성점과 O-R-O 처리효과에 대하여 그림 3과 같은 결론을 내릴 수 있다[11].

<활성점>

- 산화된 상태의 Pd-Sn 합금은 과산화수소 직접합성반응에는 활성점으로 작용하지만 과산화수소 수소화/분해반응에는 활성점으로 작용하지 않음
- 환원된 상태의 Pd-Sn 합금은 과산화수소 직접합성반응과 과산화수소 수소화/분해반응에 동시에 활성점으로 작용함
- Pd는 과산화수소 직접합성반응과 과산화수소 수소화/분해반응에 동시에 활성점으로 작용함

<O-R-O 처리효과>

- 초기산화 처리된 촉매에 대하여 환원 처리를 수행할 경우, Sn 산화물 표면박막의 표면방향 확산작용에 의해 표면에 노출되어 있는 입자들을 뒤덮으려는 구동력이 발생함
- 환원 처리 중 Sn 산화물 표면박막이 표면방향 확산될 때, 상대적으로 크기가 작은 Pd 나노입자(1 nm 이하)만 선택적으로 뒤덮임
- O-R 처리된 촉매에 대하여 재산화 처리를 수행할 경우, Pd 나노입자는 Sn 산화물 표면박막에 뒤덮인 채로 유지된 가운데, 여전히 표면에 노출되어 있는 Pd-Sn 합금은 산화물 상태로 변화되어 과산화수소 직접합성반응에 선택적인 활성점을 제공함



[그림 3] Cardiff 대학의 Hutchings 교수 연구진이 제안하는 O-R-O 처리에 따른 Pd-Sn/TiO<sub>2</sub> 촉매의 구조 및 활성점 변화[11]

#### 4. 시사점 및 전망

Cardiff 대학의 Hutchings 교수 연구진이 금년도 Science지에 게재한 결과는 촉매분야에서 해결해야 할 주요과제 중 하나인 수소 및 산소로부터 과산화수소를 직접 합성할 수 있는 기술에 대한 유망한 해법을 제시했다는 점에서 의미가 있다고 할 수 있다. 특히 최근 촉매분야 연구의 세계적인 추세인 Multi-Metallic 나노 입자 합성 및 활용을 통해 우수한 촉매성능을 구현하였다는 점과 산업적으로 활용 가능한 촉매제조 방식(함침법 및 열처리의 조합)을 이용하였다는 점에서 학계와 산업계에 동시에 기여할 수 있는 유망한 기술인 것으로 판단된다. 따라서 이러한 개념에 바탕을 둔 후속연구가 학계뿐만 아니라 산업계 쪽에서도 활발히 이루어 질 것으로 전망되며, 우리나라에서도 이러한 세계적 추세를 반영하는 연구가 본격적으로 이루어 질 수 있기를 기대해 본다.

#### 6. 참고문헌

- [1] J.K. Edwards and G.J. Hutchings, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 9192.
- [2] H. Henkel and W. Weber, *US Patent* 1,108,752 (1914).
- [3] J.H. Lunsford, *J. Catal.* 216 (2003) 455.
- [4] D.P. Dissanayake and J. H. Lunsford, *J. Catal.* 206 (2002) 173.
- [5] V.R. Choudhary et al., *Appl. Catal. A* 317 (2007) 234.
- [6] J.K. Edwards et al., *Catal. Sci. Technol* 3 (2013) 812.
- [7] J.K. Edwards et al., *J. Catal.* 292 (2012) 227.
- [8] J.K. Edwards et al., *J. Catal.* 236 (2005) 69.
- [9] J.K. Edwards et al., *Acc. Chem. Res.* 47 (2014) 845.
- [10] J.K. Edwards et al., *Science* 323 (2009) 1037.
- [11] S.J. Freakley et al., *Science* 351 (2016) 965.