

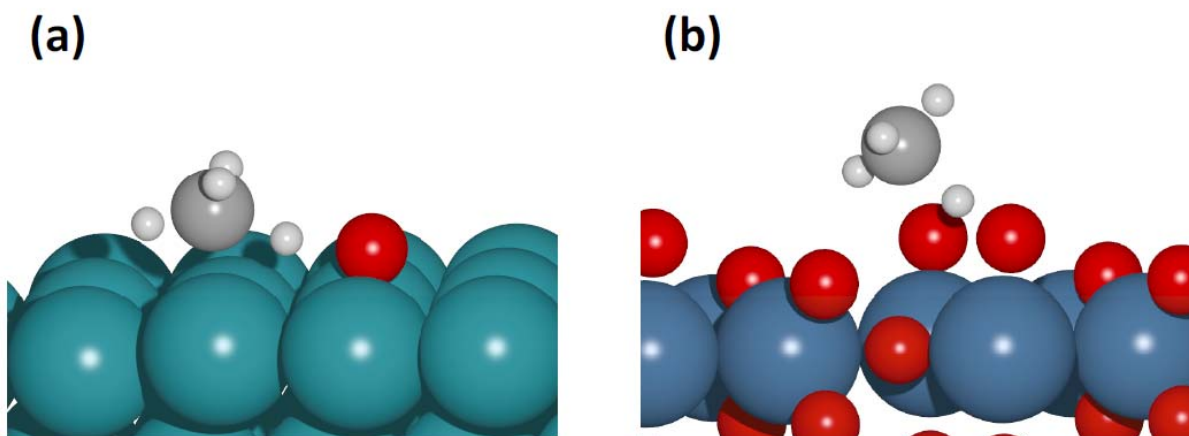
# 불균일계 촉매 상에서 C-H 결합의 활성화 경향성 이해를 위한 보편적 스케일링 관계 도출 연구

<2017.02.24. 한국에너지기술연구원 천동현>

## 1. 서론

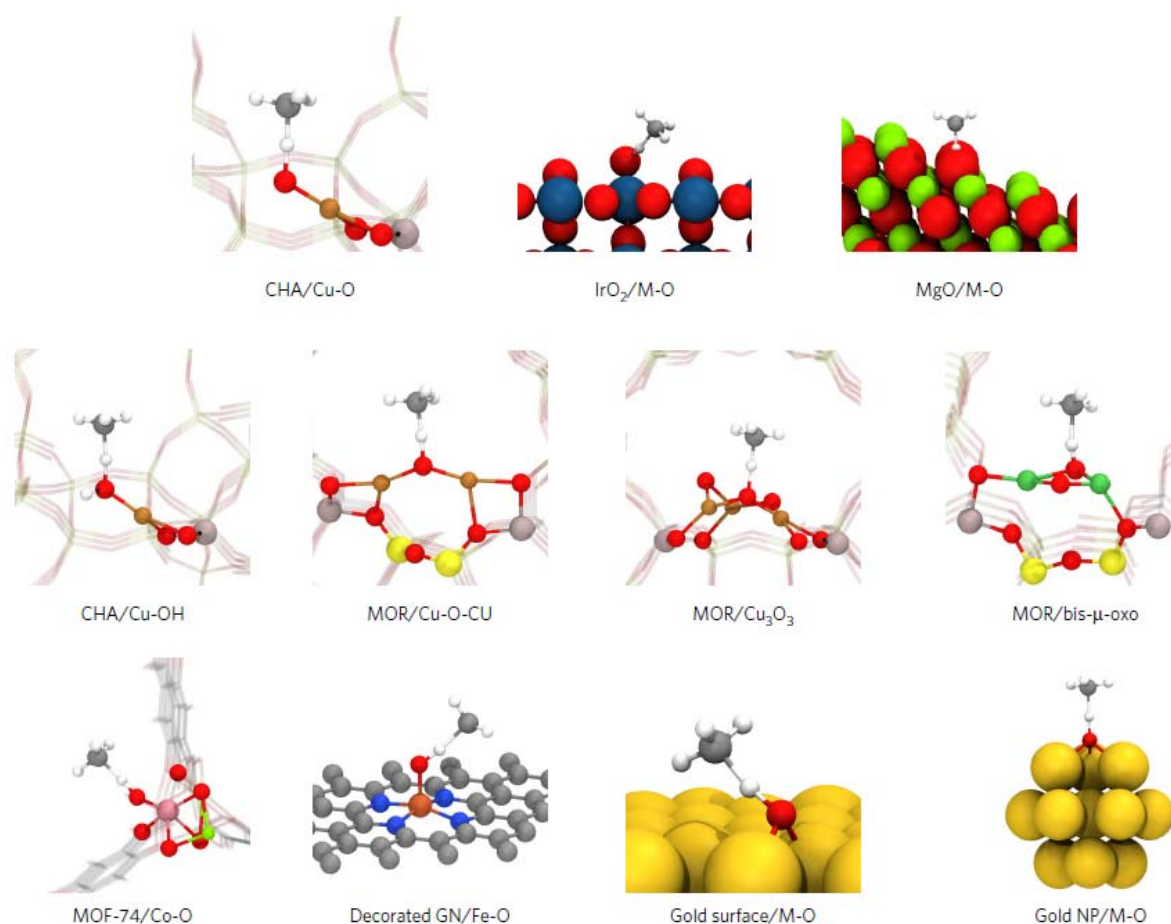
최근 들어 메탄을 고부가 화학원료물질 또는 액체연료로 직접 전환할 수 있는 기술에 대한 관심이 높아짐에 따라, 불균일계 촉매에서 C-H 결합의 활성화 거동을 분석하려는 연구가 DFT(density-functional theory) 기반의 계산과학을 중심으로 활발히 이루어지고 있다[1]. 그러나 다양한 촉매들 상에서 발생하는 C-H 결합의 활성화 경향성을 한 가지 척도로 직접 비교할 수 있는 보편적 스케일링 관계는 아직까지 도출되고 있지 않은 실정이다. 본고에서는 미국 스탠포드 대학의 Nørskov 교수 연구진이 금년도(2017년 2월) Nature Materials지에 게재한 불균일계 촉매 상에서 C-H 결합의 활성화 경향성 이해를 위한 보편적 스케일링 관계 도출 연구결과를 소개한다[2].

## 2. TS 모델 선정



[그림 1] 불균일계 촉매 상에서 메탄 활성화에 대한 2가지 TS 모델[2]: (a) 표면 안정화형  $\text{CH}_3$  중간체의 TS(Rh (111)면에서의 예시), (b) 라디칼형 중간체의 TS(oxygen-promoted  $\text{IrO}_2$ 에서의 예시)

불균일계 촉매 상에서 메탄이 활성화 될 때에는 다음과 같은 2가지의 TS(transition state)를 경유할 수 있는 것으로 알려져 있다: (i) 표면 안정화형  $\text{CH}_3$  중간체, (ii) 라디칼형 중간체(그림 1 참조)[2, 3]. 이 중에서 alkane의 활성화에 우수한 성능을 나타내는 것으로 알려져 있는 촉매들은 대부분 (ii) 라디칼형 TS를 경유하는 방식으로 alkane을 활성화시키는 것으로 알려져 있다[4-8]. 따라서 스탠포드 대학의 Nørskov 교수 연구진은 (ii) 라디칼형 중간체를 TS 모델로 선정하여 연구를 진행하였다. 메탄 활성화에 우수한 성능을 나타내는 것으로 알려져 있는 다양한 촉매들의 라디칼형 TS에서의 기하학적 구조를 그림 2에 나타내었다[2].



[그림 2] 메탄 활성화에 우수한 성능을 나타내는 것으로 알려져 있는 다양한 촉매들의 라디칼형 TS에서의 기하학적 구조[2]

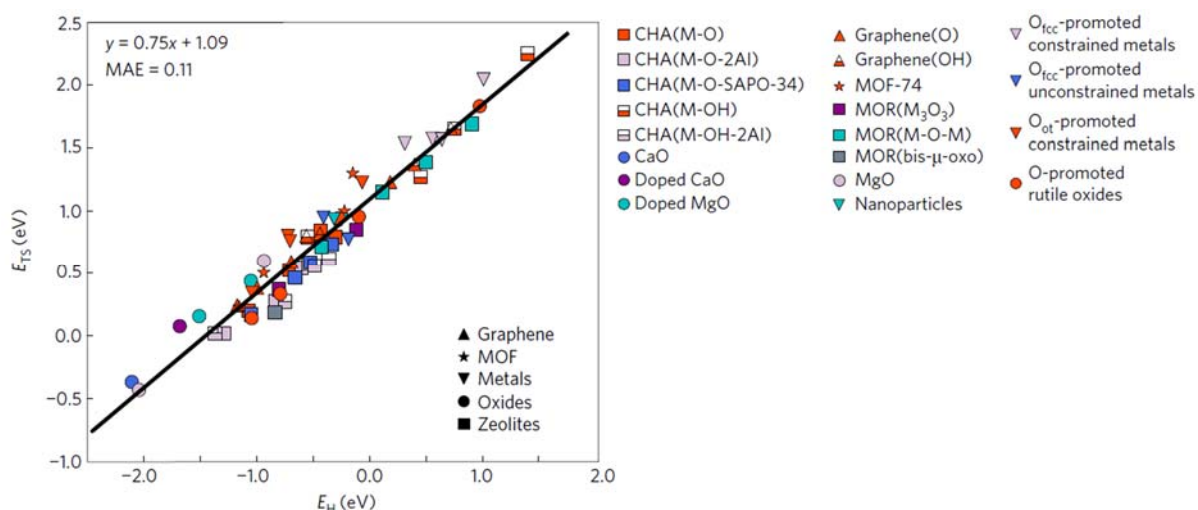
### 3. 보편적 스케일링 관계 도출

스탠포드 대학의 Nørskov 교수 연구진은 다양한 촉매들 상에서 발생하는 C-H 결합의 활성화 경향성을  $E_{TS}$  값으로 직접 비교할 수 있는 보편적 스케일링 관계를 촉매의  $E_H$ (hydrogen affinity)의 함수로 도출하는데 성공하였다[2].  $E_H$ 는 아래의 식 1과 같이 촉매 활성화점  $E$ (formation energy) 값으로부터 계산이 가능하다.

$$E_H = E(M_m O_x H_{y+1}) - E(M_m O_x H_y), \quad (1)$$

그림 3에 나타낸 바와 같이, DFT 계산을 통해 다양한 촉매들에서 얻어진  $E_{TS}$  및  $E_H$ 의 값들을 각각 그래프에 표기할 경우, MAE(mean absolute error) 0.11 수준에서  $E_{TS}$ 를  $E_H$ 의 1차 함수로 도출할 수 있음을 확인할 수 있다(식 2).

$$E_{TS} = 0.75E_H + 1.09, \quad (2)$$



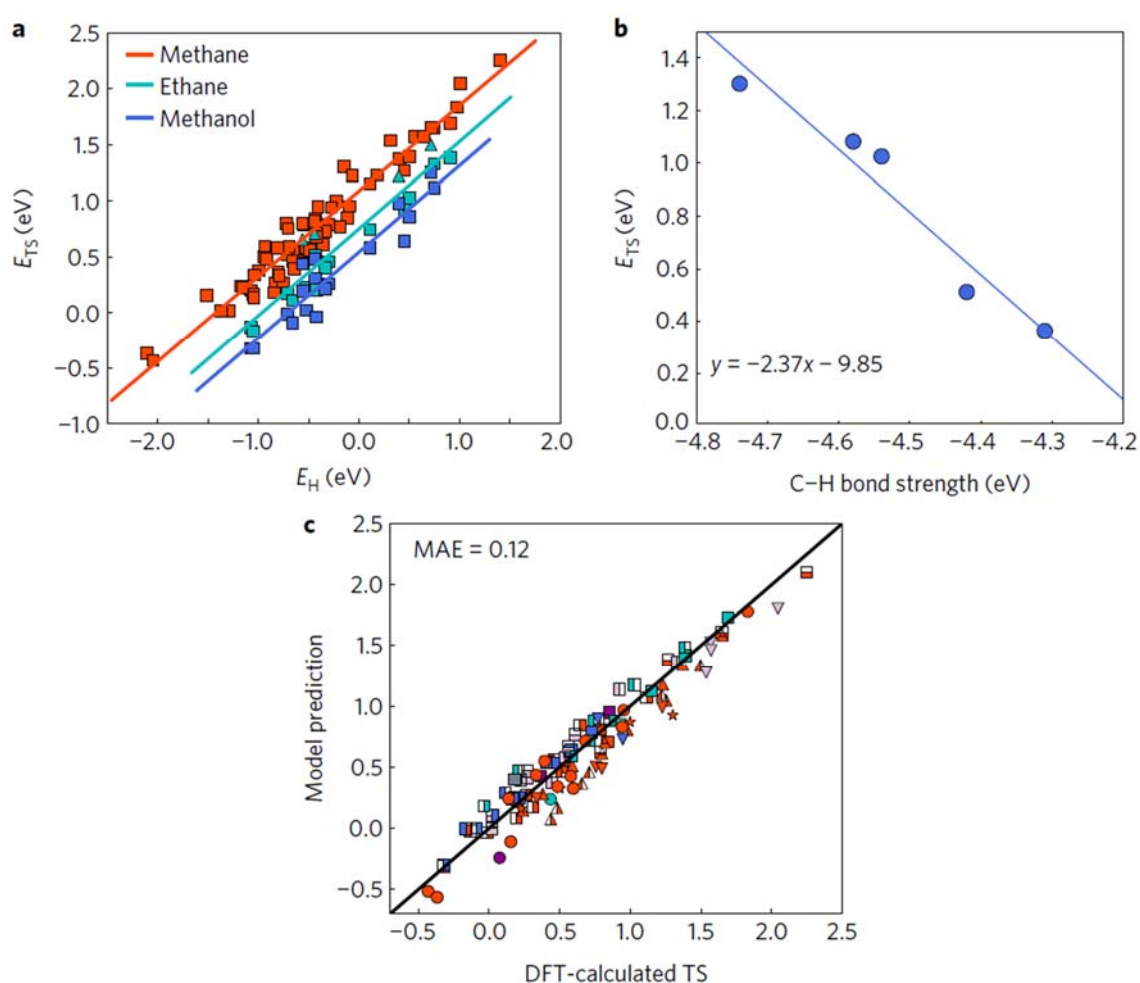
[그림 3] 메탄에서 라디칼형 TS를 경유하는 C-H 결합 활성화에 대한 보편적 스케일링 관계 도출 결과[2]

이러한 방식을 에탄 및 메탄올에도 확장하여 적용한 결과를 그림 4에 나타내었다[2]. 그림 4a 나타낸 바와 같이, 반응물이 에탄 및 메탄올인 경우의  $E_{TS}$ 도 반응물이 메탄인 경우와 거의 동일한 기울기를 갖는  $E_H$ 의 1차 함수로 도출이 가능하였고, 다만 y 절편에서만 다소 차이를 나타내었다. 따라서 이러한 결과를 바탕으로  $E_{TS}$ 를 아래의 식 3과 같은 촉매의  $E_H$  및 반응물의  $E_{C-H}$ (C-H bond energy)의

함수로 도시가 가능하다.

$$E_{TS} = 0.75E_H - 1.26E_{C-H} - 4.93, (3)$$

이러한 관계식을 이용하여 촉매를 Fe(Mg)/MOF-74로 고정한 가운데( $E_H$  고정)  $E_{TS}$ 를  $E_{C-H}$ 의 함수로 도시할 경우 모델 그래프가  $C_1$ - $C_3$  alkane 및 메탄올에 대한 DFT 계산치와 잘 일치하는 것을 확인할 수 있다(그림 4b). 또한 그림 4c와 같이 다양한 촉매물질 상에서 메탄, 에탄, 메탄올에서의 C-H 활성화를 고려하였을 때, 모델 예상치와 DFT 계산치가 잘 일치하는 것을 확인할 수 있다.



**[그림 4]** (a) 메탄, 에탄, 메탄올에서 라디칼형 TS를 경유하는 C-H 결합 활성화에 대한 보편적 스케일링 관계 도출 결과, (b) Fe(Mg)/MOF-74 촉매 상에서  $C_1$ - $C_3$  alkane 및 메탄올에 대한  $E_{TS}$  값을  $E_{C-H}$ 의 함수로 도시한 결과, (c) 다양한 촉매물질 상에서 메탄, 에탄, 메탄올에서의 C-H 활성화 경향성에 대한 모델 예상치 및 DFT 계산치 비교[2]

#### 4. 시사점 및 전망

스탠포드 대학의 Nørskov 교수 연구진이 금년도 Nature Materials지에 게재된 결과는 다양한 촉매들 상에서 발생하는 C-H 결합의 활성화 경향성을 한 가지 척도로 직접 비교할 수 있는 방법을 제시하고 있다는 점에서 매우 큰 의미가 있다고 할 수 있다. 특히 촉매 물질의  $E_H$  값만 계산하면  $E_{TS}$  값을 종래의 촉매물질과 비교해 볼 수 있기 때문에, 신규 촉매물질을 스크리닝 할 때 매우 유용하게 활용할 수 있을 것으로 생각된다. 최근 우리나라에서도 메탄의 직접전환용 촉매를 개발하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있는데, 이러한 보편적 스케일링 관계의 도입/검증/응용이 성공적으로 이루어 질 경우 메탄 직접전환용 촉매 기술의 혁신적인 진보가 가능할 것으로 기대해 본다.

#### 5. 참고문헌

- [1] R. Horn and R. Schlögl, Catal. Lett. 145 (2014) 23.
- [2] A.A. Latimer et al., Nature Mater. 16 (2017) 225.
- [3] G. Kumar et al., ACS Catal. 6 (2016) 1812.
- [4] M.J. Wulfers et al., Chem. Commun. 51 (2015) 4447.
- [5] P. Verma et al., J. Am. Chem. Soc. 137 (2015) 5770.
- [6] S. Impeng et al., RSC Adv. 5 (2015) 97918.
- [7] X. Sun et al., J. Phys. Chem. C 117 (2013) 7114.
- [8] Y. Lu et al., Chem. Commun. (2001) 2048.