

메조포어 분자체 MCM-41의 촉매 활성에 대한 연구
: 가수소 분해 반응 및 부분 산화 반응

김 지만, 고 창현, 유 룡
한국과학기술원 화학과

Catalytic Activities of Mesoporous Molecular Sieve, MCM-41
: Hydrogenolysis and Partial Oxidation

Ji Man Kim, Chang Hyun Ko and Ryong Ryoo
Department of Chemistry, KAIST

서 론

최근에 Mobil 사의 과학자들에 의해 발표된 메조포어 분자체 (mesoporous molecular sieve)인 MCM-41은 지름이 2 - 10 nm인 직선형의 세공이 육각형 배열 (hexagonal array), 즉 벌집 모양으로 늘어선 구조를 하고 있는 물질이다.^{1,2} MCM-41은 계면활성제 (surfactant)가 수용액 내에서 액정 구조를 형성하여 이 액정 구조가 유기 주형 물질 (organic template)로써 사용되어 합성된다. 이때, 계면활성제의 종류를 바꾸어 주거나 합성 조건을 변화시키면 세공 지름의 크기를 조절할 수 있다. 큰 세공 지름을 갖는 메조포어 분자체의 합성은 기존의 제올라이트의 세공 (≤ 1.3 nm) 내에는 들어갈 수 없었던 큰 분자들의 흡착 및 분리, 촉매 반응 등에 응용될 수 있다는 가능성을 제시하였다.^{1,2} 이러한 메조포어 분자체의 골격 내에 알루미늄을 일부 치환시킨 구조 (AlMCM-41)를 합성하여 산점이나 이온교환 특성을 필요로 하는 응용이나^{3,4} 티타늄 등의 전이 금속이 치환된 메조포어 분자체의 촉매적 활성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{5,6}

본 연구에서는 메조포어 분자체인 MCM-41의 촉매적 응용에 대하여 크게 두가지로 나누어 살펴보았다. 첫째, 기존의 티타늄 함유 MCM-41 (TiMCM-41)의 합성법과는 다르게 반응 혼합물 내에 알칼리 양이온의 농도가 높은 조건 하에서 분자체의 구조 내에 티타늄을 넣어 합성하였고 이 TiMCM-41에 대하여 X-선 회절법 (XRD) 및 X-선 흡광법 (XAFS), cyclohexene의 부분 산화 반응을 통하여 특성 분석을 하였다. 둘째, AlMCM-41 내에 $Pt(NH_3)_4^{2+}$ 이온으로 백금을 이온교환시킨 후 NaY 제올라이트의 슈퍼케이지 내에 백금 클러스터를 형성하는 방법⁷과 마찬가지로 소성과 환원 처리를 한 후 수소 흡착 및 ^{129}Xe NMR, 에탄의 가수소 분해 반응 등을 이용하여 특성 분석을 하였다. 또한 이렇게 이온교환법을 이용하여 제조한 시료와 H_2PtCl_6 를 사용하여 합침법으로 제조한 시료와 비교하였다.

실험 방법

MCM-41 시료들은 Kim 등의 방법과 같이 수열 반응을 통하여 합성하였다.^{4,8} 순수 실리카 MCM-41 (SiMCM-41)의 경우, 그 반응 혼합물의 젤 조성은 6 SiO₂ : 1 hexadecyltrimethylammonium (HTA) chloride : 0.15 (NH₄)₂O : 1.5 Na₂O : 250 H₂O이고 AlMCM-41의 경우는 6 SiO₂ : 0.1 Al₂O₃ : 1 HTA : 0.25 dodecyltrimethylammonium bromide : 0.25 tetrapropylammonium bromide : 0.15 (NH₄)₂O : 1.6 Na₂O : 300 H₂O이었다. TiMCM-41의 경우, 티타늄은 titanium isopropoxide를 증류수로 가수분해시키고 여과하여 다시 이를 35 % 염산으로 녹인 후 SiMCM-41의 합성 조성에 Si/Ti = 30이 되도록 합성 초기에 격렬하게 저어

주면서 한 방울씩 넣었다. 이 혼합물들을 370 K에서 수열 반응시켰고 반응 과정 중에 초산을 사용하여 pH 10.2까지 중화하는 단계를 세 번 반복하였다. 이렇게 얻어진 침전물을 여과하고 이차 증류수를 사용하여 깨끗이 세척한 후 370 K에서 건조시켰다. 모든 시료는 813 K에서 산소를 흘리면서 소성처리하여 유기 주형 물질을 모두 제거하였다. 각각의 시료에 대한 X-선 회절 (XRD) 형태는 Rigaku D/MAX-III (3 kW) 장치로 Cu K α X-선원을 사용하여 상온에서 얻었다.

티타늄이 함유된 시료에 대한 XAFS 실험은 Tsukuba에 있는 Photon Factory의 BL 7C에서 Ti K-edge에 대하여 상온에서 실시하였다. TiMCM-41의 촉매 반응은 cyclohexene 10 g 및 30 % H₂O₂ 수용액 10 g, 아세톤 10 g을 섞은 후 673 K에서 진공처리하여 탈수시킨 TiMCM-41 시료 0.1 g를 넣고 333 K에서 격렬하게 저어 주면서 실시하였다. 일정한 시간이 흐른 후 반응 혼합물을 취하여 기체 크로마토그래피 장치를 이용하여 분석하였다.

백금이 담지된 MCM-41 시료는 다음과 같은 방법으로 제조되었다. AIMCM-41을 Ca²⁺로 이온교환한 후⁴ 이 시료에 대하여 Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ 수용액을 사용하여 상온에서 백금을 이온 교환하였다. 그리고 나서 여과한 후 상온에서 진공 오븐을 사용하여 건조시켰다. 이 시료를 593 K에서 산소를 흘려주면서 소성 처리한 후 수소 분위기 하에서 573 K에서 환원처리 하였고 673 K에서 1×10⁻³ Pa 까지 진공처리 하였다. 또한 H₂PtCl₆를 사용하여 SiMCM-41과 AIMCM-41에 각각 함침법을 이용하여 백금을 담지시킨 시료로 제조하였다. 이 때 시료의 소성 온도는 773 K이었다. 각 시료의 백금 함량은 ICP 분석법을 이용하여 구하였고 여러가지 처리과정에 의하여 MCM-41의 구조가 변하지 않음을 BET 표면적과 XRD 형태로부터 확인하였다 (표 1). 이렇게 제조된 Pt/MCM-41에 대하여 300 K에서 흡착장치를 이용하여 수소 흡착량을 구하였다. ¹²⁹Xe NMR 스펙트럼은 크세는 기체의 평형 압력을 53.3 kPa로 맞춘 후 296 K에서 Bruker AM 300 장비를 사용하여 83.0 MHz에서 얻었다. 백금이 담지된 시료의 에탄의 가수소 분해 반응은 Pyrex batch recirculation rig를 이용하여 실시되었다. 반응 혼합물에서 H₂, C₂H₆, He의 각각의 부분압이 15.1, 1.6, 87.8 kPa되게 맞추었고 반응기 전체의 부피는 620 ml이었다. 기체의 recirculation 속도는 분당 3.6 L이었고 반응 온도는 573 ± 1 K이었다.

결과 및 고찰

본 연구에서 합성된 MCM-41 시료들의 XRD 형태는 AIMCM-41과 TiMCM-41의 경우 SiMCM-41와 비교하였을 때, 각 피크가 약간 넓어진 것을 제외하고 육각형 배열을 갖는 MCM-41의 특징적인 XRD 형태¹²를 보여주고 있다. 즉 (100) 및 (110), (200), (210) 피크를 보여준다. TiMCM-41의 경우, 소성 처리 전후에 rutile이나 anatase의 특징적인 XRD 형태를 보여주지 않았다.

그림 1(e)는 알칼리 양이온의 농도가 높은 조건 하에서 합성된 TiMCM-41 시료에 대하여 소성 처리 후의 XANES (X-ray adsorption near edge structure) 스펙트럼을 Ti K-edge에서 얻은 것이다. 그림 1(a) 및 1(b), 1(c)는 기준 물질로써 각각 티타늄 박막 및 rutile, anatase의 XANES 스펙트럼이다. 그림 1에서 볼 수 있듯이 rutile과 anatase의 경우 octahedral symmetry의 전형적인 특징으로 4970 eV 근처에서 여러개의 pre-edge 피크를 보여주는 반면에 TiMCM-41의 경우는 TS-1 (그림 1(d))과 유사하게 4968 eV 근처에서 하나의 pre-edge 피크만을 보여준다. 이전의 결과들에 의하면⁹ 4968 eV의 pre-edge 피크는 제올라이트의 골격 내에 위치한 티타늄 주위에 네 개 또는 다섯 개의 리간드가 배워진 형태의 특징을 보여주는 것이다. 본 연구에서 합성된 TiMCM-41 시료의 cyclohexene에 대한 부분 산화 반응

성은 기존의 티타늄을 함유하는 제올라이트의 결과¹⁰와 유사한 전환율을 보여주었다. 이러한 XANES의 결과와 촉매 활성은 알칼리 양이온의 농도가 높은 조건에서도 본 연구에서 사용된 방법으로 TiMCM-41을 합성하게 되면 티타늄이 분리된 TiO₂ 상을 형성하지 않고 MCM-41의 골격 내에 치환됨을 의미한다.

백금이 담지된 각각의 MCM-41 시료에 대한 수소 흡착량 표 1에 표시되어 있다. 이온교환법을 이용하여 제조된 Pt/AlMCM-41의 경우, 2.1 H_{total}/Pt_{total}으로 Pt/NaY에서 얻어진 1.2¹¹보다 큰 값을 갖는다. 즉, 1-nm 이하의 아주 작은 백금 클러스터가 AlMCM-41 내에 담지되었음을 알 수 있다. 이온교환에 의해 제조된 시료와는 다르게 함침법으로 제조된 시료의 경우는 표 1에서 볼 수 있듯이 수소 흡착량이 매우 작다. 즉, MCM-41에 대한 백금의 분산도는 이온교환법을 사용하였을 때가 함침법을 사용하였을 때보다 훨씬 좋음을 알 수 있다. 그림 3은 296 K에서 크세논 기체의 평형 압력이 53.3 kPa일 때의 여러가지 MCM-41 시료의 ¹²⁹Xe NMR 스펙트럼을 보여준다. 이온교환법을 이용하여 제조한 시료의 경우 AlMCM-41이 67 ppm의 화학적 이동값 (chemical shift)을 갖는데 비해 141 ppm으로써 큰 증가를 보여준다. 이러한 큰 화학적 이동값의 증가는 MCM-41의 메조포어 내에 백금 클러스터가 잘 분산되어 있음으로 인하여 크세논과 백금 사이의 상호작용이 크게 일어나기 때문이다. 표 1에서 보면 수소 흡착 결과와 동일한 결과를 ¹²⁹Xe NMR의 결과에서도 볼 수 있다. 함침법을 사용하여 제조된 시료들의 경우 백금 클러스터의 분산도가 낮거나 메조포어 분자체의 외부 표면에 백금 클러스터가 형성되어 화학적 이동값의 증가가 작다.

표 1. Pt/MCM-41 시료들에 대한 수소 흡착량 및 ¹²⁹Xe NMR의 화학적 이동값, 에탄 가수소 분해 반응 속도, BET 표면적.

시 료	(H/Pt) _{total} ^a	δ (ppm) ^b	$N \times 10^{-3}$ ^c	S _{BET} (m ² g ⁻¹)
AlMCM-41	-	67	-	1200
2.0 wt% Pt/AlMCM-41 ^d	2.1	141	13.2	1160
1.5 wt% Pt/AlMCM-41 ^e	0.9	93	2.0	1100
1.5 wt% Pt/SiMCM-41 ^e	0.6	77	0.3	900

^a 전체 백금량에 대한 300 K에서의 수소의 전체 흡착량. ^b ¹²⁹Xe NMR의 화학적 이동값. ^c 전체 백금량을 기준으로 1 초에 백금 원자당 전환되는 에탄의 몰수. ^d 이온교환법에 의해 제조된 시료. ^e 함침법에 의해 제조된 시료.

표 1에서 에탄 가수소 분해 반응성을 보면, 이온교환법에 의해 제조된 시료와 함침법에 의해 제조된 시료 사이에 상당한 차이가 있음을 알 수 있다. 전체 수소 흡착량으로부터 백금 클러스터의 분산도를 살펴보면 이온교환법에 의해 제조된 AlMCM-41 시료의 경우 함침법에 의해 제조된 AlMCM-41의 경우보다는 2.3 배, SiMCM-41의 경우보다는 3.5 배인데 비해 촉매 활성은 각각 7 배와 44 배가 큼을 보여준다. 보통 에탄의 가수소 분해 반응은 큰 Pt ensemble을 필요로 하는 structure sensitive한 반응으로 알려져 있다. 따라서 본 연구 결과와는 반대로 작은 백금 클러스터보다는 큰 백금 클러스터에서 TOF가 크리라 예상된다. 이러한 예상과 반대되는 본 연구의 결과는 함침법에 의해 제조된 시료의 경우 MCM-41 시료의 세공이 큰 백금 클러스터에 의해 막히기 때문으로 해석할 수 있다. 즉, MCM-41의 직선 모양의 세공이 백금 클러스터에 의해 막혀 있으면 에탄이 세공 내에 존재하는 백금 클러스터로는 확산할 수 없게 되고 결과적으로 가수소 분해 반응성은 매우 낮게 된다.

결론적으로 본 연구에서는 알칼리 양이온의 농도가 높은 합성 조건에서도 MCM-41의 골격 내에 티타늄이 치환된 구조를 합성할 수 있고 이 TiMCM-41은 cyclohexene의 부분 산화 반응에 활성을 나타내었다. 또한, AlMCM-41은 충분한

이온교환 능력을 갖고 있어 촉매적으로 활성이 있는 전이금속이나 금속 클러스터를 세공의 막힘이 없이 세공 내에 담지할 수 있었고 이온교환에 의해 AIMCM-41에 담지된 백금 클러스터의 경우가 합침법에 의해 제조된 시료에 비하여 에탄의 가수소 분해 반응에 있어서 큰 활성을 보여주었다.

참고문헌

1. Kresge, C. T. et al.: *Nature* **359**, 710 (1992).
2. Beck, J. S. et al.: *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 10834 (1992).
3. Corma, A. et al.: *J. Catal.*, **148**, 569 (1994).
4. Kim, J. M. et al.: *J. Phys. Chem.*, **99**, 16742 (1995).
5. Corma, A. et al.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 147 (1994).
6. Tanev, P. T. et al.: *Nature* **368**, 321 (1994).
7. Ryoo, R. et al.: *Catal. Lett.* **20**, 107 (1993).
8. Ryoo, R. and Kim, J. M.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 711 (1995).
9. Bordiga, S. et al.: *Catal. Lett.* **20**, 195 (1994).
10. Kwak, J. H. et al.: *Catal. Lett.*, in press.
11. Ryoo, R. et al.: *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 76 (1992).

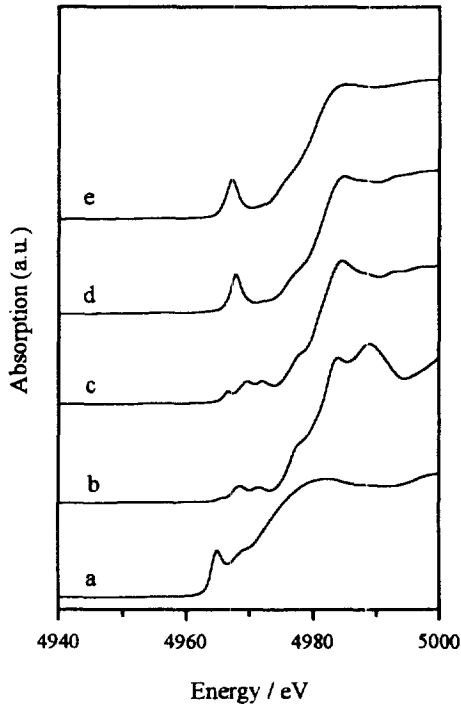


그림 1. Ti K-edge에서의 XANES 스펙트럼: (a) 티타늄 박막, (b) rutile, (c) anatase, (d) TS-1, (e) 소성처리 후의 TiMCM-41.

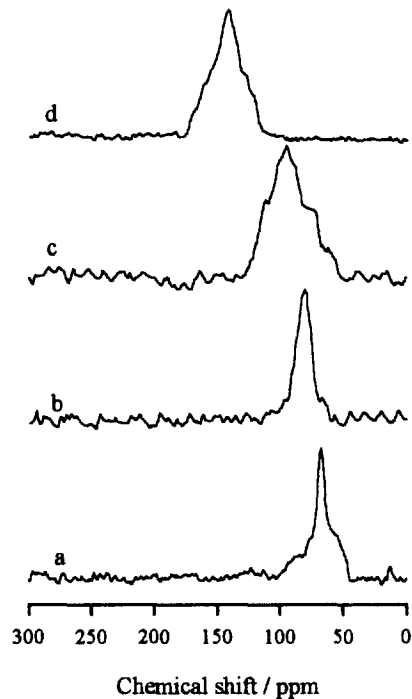


그림 2. MCM-41 시료들의 ¹²⁹Xe NMR 스펙트럼: (a) AIMCM-41, (b) 합침법으로 제조한 Pt/SiMCM-41, (c) 합침법으로 제조한 Pt/AIMCM-41, (d) 이온교환법으로 제조한 Pt/AIMCM-41.