

촉매분야에서의 나노기술의 응용성 및 잠재성

한국에너지기술연구원
이승재

나노기술은 나노 미터의 길이 스케일에서 디자인과 합성, 제어에 대한 잠재성을 제공하고 있다. 촉매 분야에서는 이러한 스케일에서의 촉매 물질을 합성하는 많은 기술을 가지고 있는 반면, 전체적으로 디자인하고 제어하는 능력은 아직 부족한 상태이다. 여러 예들은 나노 기술들이 화학 반응에서의 완전한 선택도를 얻기 위해 촉매를 디자인하는데 어떻게 도와줄 수 있는지를 보여주고 있다. 몇몇 지금까지의 state-of-the-art 식 접근과 자재적 제한성이 보여지고 있다. 또한 촉매가 나노 기술에 대해 어떠한 영향을 줄 수 있는지에 대한 예들이 있다. 그러나 이러한 면은 촉매 분야에 많은 기회를 제공할 수 있음에도 불구하고 많은 연구가 이루어지지 못하고 있다.

1. 서론

나노기술은 최근 나노 스케일의 물질을 합성하고 분석하기 위한 기술과 장치에 있어서 빠른 발전을 보임에 따라 상당한 인기를 얻고 있다. 또한 의약, 전자, 화학, 공학 등의 서로 다른 분야에서 나타나는 제한성을 확장시키는 기술로 유망하다. 문헌에서는 작은 스케일에서의 비이상적인 현상들에 대한 새로운 발견과 새로운 응용에 대해 꾸준히 보고되고 있다. 나노 크기의 귀금속 입자는 나노 기술이 인식되기 오래 전부터 불균일계 촉매에서의 중심 자리를 차지해오고 있다. 따라서 이 같은 개발이 불균일계 촉매에 미치는 영향을 평가하는 것이 적합할 것이다.

나노 기술은 <1 nm에서 >100 nm의 범위에 있는 스케일에서 디자인, 합성 (혹은 제조)과 제어를 할 수 있는 기술이다. 이러한 정의에서 강조되는 것은 합성뿐만 아니라 “디자인과 제어”이다. 나노 미터의 스케일에서 물질을 합성하는 것은 담지된 귀금속 촉매라는 주제의 연구가 시작된 후 수십 년간 행해진 틀에 박힌 관례가 되었다. 그러나 디자인과 제어를 위해서는 개발의 여지가 많이 남아 있으며, 따라서 불균일계 촉매에서 이루고자 하는 것들이 먼저 정의 되어야 할 것이다. 다음으로 나노 기술이 어떻게 이러한 목표를 이루기 위해 사용되었는지에 대한 예들을 살펴볼 필요가 있다. 한편 촉매와 나노 기술은 상호 보완적인 면이 존재한다. 따라서 촉매가 나노 기술의 개발과 증대한 문제들을 극복하는데 할 수 있는 것들을 살펴볼 필요가 있다.

2. 촉매를 위한 나노 기술

촉매 연구에서의 주요 목적은 완벽한 선택성과 원하는 활성을 얻을 수 있도록 촉매를 디자인하는 일이다. 활성과 선택도 중에서, 대개 후자를 높이거나 제어하는 것이 보다 더 어려운 것으로 알려져 있다. 반응이 완벽한 선택도를 가지도록 일어난다면, 버려지는 생성물이 없어지고, 따라서 에너지의 소모와 분리, 정제의 공정이 줄어들게 된다.

자연에서는 생물학적 효소가 매우 높은 선택도를 나타낸다. 효소는 단백질로 이루어져 있으며, 단백질 안의 아미노산이 특정한 순서로 배열되어 있어 효소로서의 기능을 하게 되는 것이다. 다른 촉매들처럼 효소도 결합을 끊고 형성하는 화학적 변형을 일으키는 활성점이 존재한다. 효소가 촉매와 구분되는 다른 점은 활성점의 분위기이다. 종종 활성점은 단백질에 의해 생성된 움푹 패인 구멍에 존재하며, 이러한 구멍의 벽을 따라 반응물과 생성물의 결합을 돕는 기능성 그룹들이 존재한다. 한가지 흥미롭고, 아마도 중요한 특성이되는 점은 단백질이 유연성을 가진다는 점이다. 따라서 구멍, 활성점, 결합점들이 반응이 일어나는 동안 움직여 반응하는 화합물의 흡착과 방출에 맞출 수 있다.

그러므로, 디자인된 불균일계 촉매의 합성에서는 활성점의 형성과 활성점 주위의 분위기, 결합점과 결합점의 활성점에 관련된 위치, 기능성 그룹에 접근을 위한 길 등에 대한 완전한 제어가 필요할 것이다. 다시 말해 원자 수준의 스케일에서 나노 미터의 스케일에 이르기까지 완전한 제어가 필요하다.

2.1. 금속을 위한 활성점

금속 촉매에서 금속 결정의 테라스, 코너, 가장자리에 있는 원자들의 화학적 촉매적 성질들이 다르고, 금속-지지체 경계부분의 원자들과는 다르다. 따라서, 활성점을 디자인하기 위해서는 원자 수준에서의 제어가 필요한 것으로 알려져 있다. 또한 이러한 성질들이 지지체의 결점 부근에서 영향을 받는다면 지지체 위에 금속 클러스터의 위치가 매우 중요해질 수 있다.

원자 제어를 통한 금속 클러스터의 생성을 위해 사용되는 방법들 중 가장 잘 정리된 것이 전구체로 유기금속 화합물을 사용하는 것이다. 최근에는 5-6개의 금속 원자들로 이루어진 동일한 형태의 균일한 클러스터를 합성될 수 있는 것으로 발표되었다. 그러나 이러한 방법을 보다 큰 클러스터로 확장하는 것은 전구체 착화합물의 적용성에 의해 제한된다.

Somorjai 그룹에 의해 시도된 또 다른 방법은 lithography를 이용하여 입자 크기를 제어하는 것이다. 마스크로 싸고 패턴화된 표면에 금속 클러스터가 고착된다. 이러한 기술은 금속 클러스터들 사이의 위치를 제어하고 분리시키는 반면, 원자적 수준에서의 제어는 이루지 못하고 있다. 크기-축소 lithography에서 조차 크기의 해상도에 있어서 현재 제한성을 가지고 있기 때문에, 원자적 수준으로 균일하게 나노미터 크기의 클러스터들을 만들기 위해서는 기술에 대한 비약적인 발전이 요구된다.

STM 팁을 이용한 작은 클러스터의 고착화는 평판의 원하는 위치에 금속 클러스터를 만들 수 있다. 이 기술은 millipede 방법으로 동시에 수많은 클러스터들을 고착화시킬 수 있어 스케일-업에 사용될 수 있다. 잠재적으로는 금속 전구체를 연속적으로 공급하기 위해 dip-pen 기술을 결합하여 이용할 수도 있을 것이다. 그러나 현재에는 이들 기술이 원자 수준의 제어에는 미치지 못하고 있다. 기존의 방법들 보다 좁은 크기 분포를 가지는 금속 나노 입자를 제조하기 위해서 덴드리머 (dendrimer)가 이용되기도 한다. 여기서는 균일한 크기의 덴드리머 분자를 이용하여 금속 전구체를 화학 양론적으로 결합시킨다. 두개의 금속으로 이루어진 입자들의 형성도 가능하지만, 균일한 조성은 아직 얻지 못하고 있다.

금속 클러스터들을 원자적인 수준에서 제어는 것을 고려할 때, 반드시 기억해 두어야 할 것은 클러스터의 동적 (dynamic) 성질이다. 즉, 원자의 위치는 주위 환경에 반응할 수 있다. 예를 들어 고해상도의 전자 현미경 관찰에 의하면, Pd 결정의 표면층이 산소에 노출됨에 따라 재구성되고 결정의 형태가 변하는 것으로 나타났다. 촉매 반응이 일어난 동안 금속 결정체에서의 원자들의 동적인 현상들을 전체적으로 이해할 수 있다면, 이들 시스템에서의 원자 제어에 대한 제한성과 바람직함을 수립하는데 매우 유리할 것이다.

2.2. 산화물을 위한 활성점

산화물 중에서도 제올라이트는 많은 연구가 이루어져 가장 잘 이해되고 있다. 제올라이트 산에서 활성점은 제올라이트 골격에 있는 3개의 치환기와 관련있다. Epoxidation을 위한 골격의 티타늄이나 산화를 위한 골격의 코발트와 같이 다른 작용기에 대해서도 수립되어 있다. 이온교환에 의해 만들어지거나 ship-in-a-bottle 기술로 합성된 경우에 생성된 활성점들은 쉽게 분석될 수 있다.

다른 산화물에 대해서는 활성점의 성질에 대해 잘 정의되어 있지 못하다. 일반적으로 표면에 양이온이 불포화된 배위가 촉매 활성화에 필요한 것으로 알려져 있다. 불포화된 배위를 생성하기 위한 방법으로는 산화물을 고온에서 dehydroxylation 처리하는 것으로 이 경우 폭넓게 표면 활성점이 생성된다. 최근에는 다른 제조 방법이 시도되고 있으며, 여기에서는 산화물 제조 과정 중에는 전구체의 불포화된 배위 자리를 보호하여 촉매가 형성될 때까지 유지시킨다. 알루미나의 경우, 먼저 aluminum alkoxide 전구체를 aminoalkoxyaluminum monomer로 전환시킨 다음, 아민 리간드를 이용하여 알루미늄 이온의 불포화된 배위를 보호한다. 이러한 전구체의 제어된 가수분해를 통해, 기존의 알루미나에서 보다 훨씬 높은 농도의 불포화된 배위의 활성점 (Lewis acid sites)이 알루미나의 표면에 생성되었다. 새로 제조된 알루미나는 Lewis acid에 의해 촉매 반응이 일어나는 epoxide의 aminolysis 반응에 매우 높은 활성을 나타내었다.

2.3. 활성점 주위의 분위기

활성점을 정의하고 제어하는 것만으로는 촉매 반응을 완전히 제어할 수는 없다. 이미 앞에서 예로 효소를 언급한 바와 같이, 주위의 분위기 또한 중요한 역할을 한다. 주위 분위기가 어떻게 선택도에 영향을 미치는가에 대한 좋은 예가 Co-AlPO-18에 의한 hexane의 selective terminal oxidation 이다. 여기에서 1,6-diacid에 대한 높은 선택도를 얻을 수 있는데, 이러한 결과는 구멍의 벽과 hexane이 서로 상호작용에 의해 분자들이 배열할 때, terminal carbon이 골격 Co의 근처에 놓임에 따라 활성화가 잘 일어난 것으로 보인다. 다른 시스템에 이 같은 상호작용을 얻기 위해 반응물의 분자를 활성점과 관련시키도록 배열하기를 원한다면, 디자인에 의해 구멍에 활성점을 지정할 수 있어야 할 것이다. 그러나 불행히도 분자체 골격에 양이온을 공간적으로 제어하여 분포시킬 수 있는 기술에 대해 알려진 바가 없다.

활성점과 결합점들의 위치를 상대적으로 제어하기 위해 시도되고 있는 한가지 방법은 unit-by-unit approach에 의한 합성 방법이다. 즉, 활성점을 가지고 시작하여, 여기에 하나씩 “spacer” 원자나 unit 들을 원하는 거리 만큼 덧붙여나가다가 두번째 작용점이 첨가된다. 이와 같은 방법으로 합성된 siloxane chain의 경우에는 단일 유닛의 siloxane에 다른 단일 유닛을 덧붙여 disiloxane을 합성하였다. 이 같은 과정을 반복하여 trisiloxane, tetrasiloxane, pentasiloxane 등이 합성되었다.

시도되고 있는 다른 방법으로는 molecular templating 기술이다. Siloxane과 연결될 수 있는 작용기를 가지고 있는 templating molecule을 이용하여, siloxane을 다른 실리카 전구체와 반응시켜 실리카를 형성한다. 결국 템플릿은 실리카의 구멍안에 포함된다. 템플릿은 실리카 겔에서 제거되면서 촉매적으로 활성을 가지는 작용 그룹이 형성되어, 템플릿의 유도에 따라 실리카 벽에 지정된 위치에 활성점들이 생성된다. 이 방법은 활성점의 위치를 약간 제어하고는 있지만 정확한 제어는 이루어지지 못하고 있다.

Molecular templating은 활성점 주위의 구멍을 형상화하는데 사용되기도 한다. 한 예로, 활성점에 결합된 반응 전이상태와 유사한 템플릿이 사용되었다. 이러한 템플릿 주위의 구멍을 형성한 후, 활성점에 불필요한 부분은 제거되었다. 만들어진 구멍의 형상에 맞는 반응물을 받아들이며, 따라서 이들 반응물과의 반응이 유리해진다. 즉 이 기술은 선택도를 어느 정도 제어할 수 있으며, 이 기술을 이용하여 aryl ketone의 hydrogenation 반응을 위한 선택적인 촉매를 만들 수 있었다.

정렬된 계면활성제 분자들을 이용하는 templating은 MCM41 형태의 물질을 제조하는데 많이 적용되어 왔다. 이 기술을 이용하면, 2-10 nm의 지름을 갖는 규칙적인 채널을 형성할 수 있다. 원래 이 기술의 적용은 규산 함유 물질을 제조하는 데 이용되었으나 많은 여러 산화물에 대해서도 성공적으로 확장 적용되었다. 구형 Styrofoam 비드를 가지고 같은 원리를 사용한 경우, 규칙적인 구형 구멍을 가지는 규산 함유 물질이 제조되었다. 적절한 템플릿을 선택하여 사용하면, 다른 형태의 구

명을 만들 수도 있다. 이 기술은 구멍과 채널을 자유자재로 만들 수 있는 반면, 이 용할 수 있는 템플릿의 여부에 따라 제한적이다. 더욱이 특정 위치에 작용 그룹을 형성하도록 구멍을 디자인 하기 위해서는 보다 많은 개발이 필요하다.

2.4. 반응 공학

새로운 발견에 대한 높은 잠재성을 갖는 분야가 바로 나노 기술을 반응 공학에 적용하는 것이다. 연구자들은 효소를 수정하여, 촉매 활성화에 대한 on-off 스위치 효과를 얻어냈다. 예를 들어, 온도의 작은 변화에 반응하는 고분자를 활성점 근처의 효소에 주입함으로써, 작은 온도의 스윙에 가역적으로 효소가 스위치 역할을 할 수 있도록 한 것이다. 이러한 개념을 일반적으로 촉매에 확장하려면, 경첩 물질에 의해 제어되는 움직이는 조각을 가지는 촉매 시스템을 디자인하여야 한다. 이러한 움직이는 조각은 활성점을 가리는 그룹을 가져오거나 없애는 역할을 하여 촉매의 기능을 켜다가 끄는 작용을 하게 된다. 한가지 생각해 볼 수 있는 것은 화학 양론적인 수만큼 반응물 분자를 갖는 분자 크기의 상자를 만드는 것이다. 상자 안의 틀린 혼합물은 반응을 하지 않으므로, 원하는 생성물만을 얻을 수 있게 된다. 이러한 개념을 현실에 맞도록 하는 요소들은 이미 알려져 있다. 예를 들어, 다른 성질의 벽 물질로 탄소 나노 튜브의 탄소에서부터 유무기 혼성 물질 등이 알려져 있다. 가장 중요한 부분인 분자 경첩 또한 알려져 있다. 예를 들어, 금속 이온 주위 리간드의 방향성은 철의 산화 상태에 따라 가역적으로 변한다. 그밖에 광 여기 (light excitation), pH 변화 등에 의한 스위치 메커니즘이 가능할 수 있다.

2.5. 나노 기술을 위한 촉매

지금까지 촉매가 나노 기술에 응용된 예는 제한적이며, 두가지 예를 살펴볼 수 있다.

촉매는 탄소 나노 튜브를 형성하는데 사용될 수 있다. 탄소 나노 튜브를 형성하기 위한 일산화탄소나 탄화수소의 분해용 금속 촉매는 지난 20년간 T. Baker에 의해 관찰되어 왔다. 그러나 최근에서야 탄소 나노 튜브의 독특한 성질이 인식되기 시작하였다. 실제 응용을 위해서는 나노 튜브의 벽 두께 (단일벽 혹은 다중벽), 튜브 지름, 길이, 나선구조 등의 특성 분포가 제어되어야 한다. 많은 연구에서 열적 분해를 조절하여 튜브의 형성을 제어하는 것보다는 촉매의 합성을 통한 제어가 보다 유리할 것으로 나타났다. 다양한 촉매들이 조사되어 몇몇 촉매가 다중벽의 튜브를 형성하는 데 효과적인 것으로 나타났으며, 다른 촉매 들은 단일벽 튜브 형성에 효과적인 것으로 나타났다. 최근 튜브의 지름과 나선구조가 좁은 범위에서 분포되어 있는 튜브 합성이 보고되었으며, 여기서는 Co-Mo 촉매가 사용되었다.

두번째 예는 작은 입자들이 움직이는데 필요한 에너지를 촉매 반응을 이용하여 공급하는 것이다. Penn State University의 Mallouk 등은 작은 입자의 한 쪽 끝에는 Pt

를 나머지 부분에는 Au를 코팅하였다. 이 입자들을 과산화수소 용액에 넣자마자, Pt에 의한 과산화수소의 분해 반응이 일어나면서, 입자들이 앞으로 추진하는 운동이 일어났다. 이러한 입자 운동이 일어나는 정확한 메커니즘은 아직 조사 중이지만, 한가지 가능성은 반응이 일어나는 끝에서의 표면 장력이 변화하기 때문으로 보인다.

이러한 예들은 촉매가 나노 물질과 나노 기계를 개발하는데 중요한 역할을 하는 것으로 보여주고 있다. 그러나 현재까지는 이 분야에 대한 이용 가능한 많은 기회가 있음에도 불구하고, 보고된 예가 아직 드문 상태이다.

3. 결론

촉매 분야는 나노 기술의 개발과 밀접한 관계를 가지고 있으며, 촉매 반응에서의 완벽한 선택도를 얻기 위해 나노 기술의 개발을 이용하고자 시도되고 있다. 많은 진보가 있어지만, 아직 연구되어야 할 많은 부분들이 남아있다. 해결해야 할 부분들로는 활성점과 결합점들의 상대적 위치를 제어하고, 활성점을 원자적 수준에서 제어하며, 유연성을 가지는 opening과 구멍을 만드는 것들이 있다. 반응 공학에서는 나노 기술을 이용하여 분자수준에서 반응기의 조작을 가능하게 할 수 있으며, 이러한 예로 활성점에 대한 분자 스위치를 만드는 것이다. 성취할 수 있는 한계가 확장되어 감에 따라 새로운 적용이 가능해질 것으로 예상되며, 개발된 모든 기술에 대해 반드시 이루어져야 할 것은 상업화를 이루기 위한 대량 생산 방법의 개발이다.

한편, 나노 기술에 사용하기 위해 촉매를 이용하는 경우는 아직 많이 다루어지지 않고 있다. 탄소 나노 튜브의 촉매 합성이 진행되고 있지만, 일반적으로 촉매가 중추적으로 할 수 있는 역할에 대한 예는 부족한 상태이다. 따라서 이와 관련된 분야에 대해 많은 연구의 여지가 남아 있으며, 이들 연구가 활발히 진행되어야 할 것이다.

참고문헌

- H.H. Kung and M.C. Kung, "Nanotechnology: applications and potentials for heterogeneous catalysis", Catalysis Today 97 (2004) 219-224.