

금나노 입자의 형성과 촉매 반응

한국에너지기술연구원
이승재

금은 화학적으로 불활성의 물질인 것으로 널리 알려져 있다. 실제로 8족의 원소들 중 가장 안정한 금속이며, 산화에 대한 저항성을 가지고 있다. 그러나 1970년대 Parravano 그룹은 금이 산소/수소 전달 반응과 dihydrogen에 의한 NO 환원 반응에 활성을 가지고 있다고 보고하였다. 그 후 1989년에 Haruta 등에 의해 보고된 바에 의하면, 금 나노입자들 (AuNPs)이 Co_3O_4 , Fe_2O_3 , TiO_2 등의 지지체에 높은 분산도로 담지되면 다양한 반응에 활성을 가지는 것으로 나타났다. 활성을 가지는 보고된 반응들로는 CO와 H_2 산화반응, NO 환원 반응, 수성가스 전환 반응 (water-gas shift reaction), CO_2 hydrogenation, 메탄올의 촉매 연소 반응 등이 있다. AuNPs, 특히 산화물에 담지된 AuNPs는 확장되고 있는 분야이며, 다양한 반응에 대한 새로운 촉매 시스템에 대해 많은 연구가 이루어지고 있다.

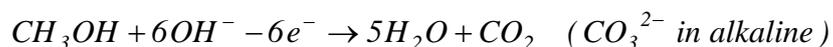
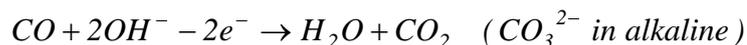
1. Catalysis of CO oxidation

산화물에 담지된 AuNPs의 촉매 활성에 관한 대부분의 연구들이 일산화탄소의 산화 반응이다. 특히 촉매 공정에 관한 메커니즘에 대한 연구가 활발히 이루어져, 입자 크기의 효과와 금속/지지체 간의 상호작용에 대해 조사되었다. $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8(\text{NO}_3)_3]$ 의 금 클러스터가 Mn, Fe, Co, Ni, Cu 수산화물에 함침되어 분산도를 높인 경우 일산화탄소에 대한 활성이 좋아 0°C 이하와 -70°C 의 온도에서도 활성을 나타낸다. AuNP/ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 시스템에서는 소성 후 높은 촉매 활성을 나타내었으며, 이것은 $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$ 의 안정화 작용에 따라 작은 크기의 입자가 생성되었기 때문으로 보였다. 한편, 이러한 촉매의 활성은 ferrihydrate가 산소 분자를 활성화시켜 일어난다고 제안되고 있으며, Au^+ 종이 Au^0 종 보다 더 활성이 좋은 것으로 나타났다. 작은 AuNPs는 제올라이트의 supercage 안에서 안정화되어, 활성이 높은 $\text{Au}^{\delta+}$ 종으로 존재하는 것으로 나타났다. AuNPs를 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 에 함침시켰을 경우에는 AuNPs가 1nm 이하에서는 icosahedral symmetry를 가지고 있으며, 반면 1 nm 이상에서는 face-centered cubic cuboctahedral symmetry를 가지는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 입자의 기하학적 요소가 촉매 활성에 중요한 역할을 하는 것을 나타낸다. 일산화탄소의 산화를 위한 AuNPs의 새로운 합성 방법으로 arc melting, chemical vapor deposition, co-sputtering, pulsed laser deposition (PLD) 등이 사용되었다. AuNPs가 Fe_2O_3 , Co_2O_3 , TiO_2 지지체에 담지되었을 때 나타나는 높은 촉매 활성은 AuNPs의 주위를 따라 AuNPs/지지체 경계에서 활성점이 생성되는 것으로 설명되고 있다. PLD 법으로 제조된

Au/FeOx/SiO₂/Si(100) 모델 샘플에 대해 형태와 전자적 구조, CO 산화반응의 활성 등이 조사되었다. 그 결과 CO의 산화 활성은 산화 후에 증가되었으며, 이러한 보다 높은 활성은 무정형의 철 산화물과 관련이 있는 것으로 나타났다. AuNPs의 본래 촉매 활성은 입자의 크기가 작아짐에 따라 증가한다. 큰 AuNPs에 FeOx를 붙여 Au/FeOx의 경계를 형성하도록 한 경우에 CO 산화 속도에 있어서 상당한 증가가 관찰되었으며, 이 결과는 AuNPs의 원자가 결합 밀도의 상태가 촉매 활성과 관련이 있음을 보인다. 변형이 없는 구형 상의 이미지 사진을 분석한 결과에서는 AuNPs가 cuboctahedral 형태를 가지는 단결정으로 구성되어 있는 것으로 나타났으며, 원자가 빠진 구조에서 생기는 stress에 의해, 표면과 경계에 위치한 원자들의 구조는 벌크 상태의 구조에 비해 크게 변형되어 있는 것으로 나타났다. 상승작용 메커니즘은 AuNPs-금속 산화물 경계에서 일어나며, 산화물 지지체가 일부 참여하는 것으로 제안되고 있다. O₂ 분자는 금속 산화물에 흡착되며 이와 가까이 위치한 AuNP에 CO가 흡착되는 것으로 보여진다. 이 반응에는 carbonate 류의 화학종이 중간 생성물질로 포함되며, 표면에서 탈착 시 CO₂로 분해되는 것으로 보여진다. 공침법으로 제조된 AuNP-FeOx 촉매는 ferrihydrite를 포함하며, 이는 구조적으로 변형된 물질로 대략 Fe₅HO₈·4H₂O의 조성을 가진다. 또한 이 촉매의 비결정상으로는 AuOOH·xH₂O가 있다. 이 촉매의 전환율은 실온에서 20 분의 반응 후 100 %를 나타낸다. Dimethyl gold acetylacetonate를 이용한 화학증착법 (CVD)으로 제조된 AuNPs는 0 °C이하의 온도에서도 일산화탄소의 산화 반응에 활성을 가진다. TiO₂에 담지된 AuNPs는 먼저 진공 상태의 500 °C에서 소성하고 공기 중의 400 °C에서 다시 소성하였을 때, 일산화탄소의 산화 반응에 대한 저온 활성을 가졌다. 가장 활성이 높은 AuNPs의 크기는 low-frequency Raman 모드로 측정하였을 때, 8 ± 1 nm의 입자 지름을 얻었으며, 현미경 기술과 결합하여 크기 분포와 구조의 3D 배열에 대한 정보를 얻을 수 있다. O₂ 화학 흡착에 대한 DFT 계산은 0.5-1.5 eV의 전형적인 결합 에너지를 나타내었으며, 음의 전하를 가지는 클러스터에서 증가하는 것으로 나타났다.

2. Electrochemical redox catalysis of CO and CH₃OH oxidation and O₂ reduction

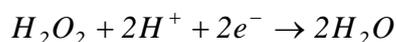
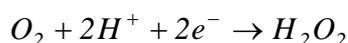
Alkanethiolate-AuNPs에 의한 CO와 CH₃OH의 전기적 산화 반응은 다음의 반응식을 통해 CO₂ (알칼리에서는 CO₃²⁻)를 생성한다.



Alkanethiolate-AuNPs는 AuNPs를 9-nonanedithiol과의 가교반응을 통해 매끄러운

표면의 탄소 전극에 3D 그물의 박막 형태로 침전시켜 얻는다. 전기적 촉매 공정은 cyclic voltammetry 형태로 나타난다. CO가 존재하는 상태에서 negative sweeping에 대해 +50 mV에서 wave가 관찰되는 것은 CO 산화의 특성이며, MeOH가 존재하는 상태에서 +250 mV에서 관찰되는 것은 메탄올 산화의 특성이다. 산화반응에 대한 전류는 일산화탄소나 메탄올의 농도에 따라 증가하는 것으로 나타나며, 이러한 결과는 촉매 활성화를 위해 +800 mV 정도까지 potential polarization을 일으킨 후에 관찰된다. 이러한 활성화는 산화반응의 potential이 Au 산화물 형성을 위한 것과 일치하는 것으로 확인됐다. 전기적 촉매에 의한 일산화탄소의 산화반응은 block copolymer micelle encapsulation에 의해 합성된 AuNPs에서도 나타난다. 여기에서는 dip-coating 방법으로 합성되었으며 그 결과 분산도가 높고 대개 규칙적으로 배열된 형태의 AuNPs (지름 4.8 ± 1.3 nm)가 얻어졌다.

금 전극에 전기적으로 형성된 AuNPs는 0.11 mM Na[AuCl₄]를 포함하는 0.5 M의 H₂SO₄ 용액을 1.1에서 0 V까지 5초 간격의 potential step을 주어 얻어진다. 이렇게 생성된 입자는 O₂의 환원에 활성이 좋은 촉매로 나타났다. 두 개의 전기 촉매적 환원에 대한 wave가 +50과 -250 mV에서 기록되며, 이는 다음과 같이 O₂가 두 단계를 통한 4개 전자 환원 경로로 반응되는 것을 가리킨다.



AuNPs가 boron-doped diamond에 평균 지름이 60 nm로 부착되었을 때, 전기 촉매적 O₂ 환원 반응에 대해 다결정성 금에 비해 20 정도 더 좋은 활성을 나타내었다.

3. Catalysis of hydrogenation of unsaturated substrates

최근 연구에서는 산화물 지지체에 AuCl₄⁻나 AuCl₃에 의해 환원과 소성을 통해 AuNPs를 생성하였을 때, 불포화된 기질의 수소첨가 반응과 같은 다른 반응들에 대해 효율적인 촉매로 사용될 수 있는 것으로 나타났다. 예를 들어, 티타니아나 지르코니아에 담지된 1-5 nm 지름의 AuNPs는 180-280 °C (총 압력, 2MPa)에서 acrolein을 allylic alcohol로 전환하는 regioselective hydrogenation 반응에 활성을 갖는다. TEM과 EPR 분석에 따르면, C=O와 C=C 사이의 수소첨가반응 선택성은 충분히 작은 AuNPs의 전자적 성질이 변하여 생긴 quantum size 효과에 기인하는 것으로 보인다. 활성점들은 edge로 확인되고 있다. AuNPs가 무정형의 실리카 지지체에 분산된 경우, 여기에서는 fumed silica의 표면에 존재하는 silanol 그룹들이 AuCl₄⁻를 순간적으로 환원시킨다. 이렇게 담지된 AuNPs는 80 °C와 200 psi H₂에서 cyclohexene의 수소첨가반응에

촉매적 활성을 가진다. PVP-stabilized Au/Pd 이원금속 나노입자들은 cycloocta-1,3-diene (COD)의 수소 첨가반응에 높은 활성을 보이며, cyclooctene 생성에 대해 100 % 선택도를 나타낸다. 이러한 높은 활성은 금 원자 쪽으로의 전자 전달에 의해 활성을 가지는 표면 Pd 원자들 (배위된 olefine으로부터 π back-donation을 필요로 하는)의 전자적 결핍 현상 때문인 것으로 보인다. Eosin의 NaBH_4 에 의한 29 °C에서의 환원 반응에서 10-46 nm 지름의 AuNPs가 촉매 역할을 한다. 여기에 사용된 AuNPs는 seed-mediated growth 방법으로 제조되었으며, 이러한 촉매에 의한 반응속도는 지름이 15 nm 이하와 이상에서 증가하는 것으로 나타났다.

4. Catalysis by functional thiolate-stabilized AuNPs

Imidazole은 많은 hydrolytic 시스템에서 주요한 촉매 역할을 하기 때문에, N-imidazole-functionalized thiolate AuNPs의 촉매 가능성이 조사되었다. 이 촉매를 6:4의 메탄올-물 용액에서 사용하였을 때, 2,4-dinitrophenyl acetate의 분열이 acetyl-N-methylhistamine에서 보다 한 차수 더 높은 속도로 가속되었다. Hexadiene 기능성 그룹으로 마친 thiol은 alkanethiolate-AuNPs와 RuCl_3 에 배위되었으며, 이 기능성 AuNPs는 norbornene의 불균일 고분자화 반응을 촉매화 하였다. FTIR을 이용한 결과, Cl-bridged dimeric Ru 촉매 화학종이 존재하는 것으로 확인되었다.

5. Other types of catalysis

높은 소수성의 ethane-bridged Ti-incorporated mesoporous organosilica에 담지된 AuNPs는 H_2 와 O_2 를 이용하여 90-120 °C에서 propene을 기상 epoxidation하는 반응을 촉매화한다. 활성탄에 담지된 $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ 와 NaBH_4 의 맑은 붉은색을 띠는 마이크로에멀전은 O_2 에 의해 glycol을 glycolate로 산화하는 반응에 촉매 활성을 가진다. 그러나 비교되는 평균 크기의 입자를 가지고 있는 Au/C 촉매는 보다 높은 활성을 나타낸다. 10-40 nm의 TiO_2 나노입자 표면에서 HAuCl_4 을 환원시켜 합성한 반도체/AuNPs 복합체는 laser-induced melting/fusion 방법으로 성장되었다. 반도체 주위에서 thiocyanate의 산화 반응을 이용하여 조사한 결과, 이러한 처리법에 의하여 수정된 입자들은 광촉매적 전자 전달이 일어나는 것으로 나타났다. 이 밖에도 다양한 촉매적 응용으로 lithography, onion의 합성, 연소, CS_2 와 NaBH_4 사이의 반응 등이 있다. 레이저 조사에 의해 제조된 AuNPs-dendrimer의 복합체는 NaBH_4 에 의한 4-nitrophenol의 촉매 반응에 사용되며, 이때 나타난 반응속도는 dendrimer의 구조에 따라 달라져, PAMAM보다 PPI가 보다 효과적인 것으로 나타났다.

참고문헌

- M.-C. Daniel and D. Astruc, "Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry,

Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology”, *Chem. Rev.* 104, 293-346 (2004).