

# 촉매 응용을 위한 전이금속 나노클러스터

한국에너지기술연구원  
이승재

나노클러스터는 일반적으로 지름이 10 nm (100 Å)보다 작은 단분산 입자를 말한다. 이에 대해 최근 많은 관심을 보이고 있으며, 그 이유 중 하나는 나노클러스터가 입자와 그 성질이 벌크와 단일 입자의 사이에 놓이는 독특한 성질을 가지고 있기 때문이다. 이 같은 물질은 다양한 분야에서 사용될 수 있는 잠재성을 지니고 있다. 관련 분야로는 양자점이나 양자 컴퓨터와 장치, 화학 센서, 발광 다이오드, 세포 분리를 위한 'ferrofluid', 산업용 리소그래피, 평판형 디스플레이 같은 광화학적 패턴 응용 등이 있다. 또한 나노클러스터는 높은 활성과 선택도를 갖는 새로운 형태의 촉매로서 상당한 잠재성을 지니고 있다. 일부 연구에서 보여지듯이 비이상적인 촉매의 선택도를 갖도록 하는데 나노클러스터가 매우 유망할 것으로 판단된다.

화학자들이 나노클러스터가 촉매의 활성과 선택도를 높일 수 있다고 생각하는 데는 두가지 이유가 있다. 나노클러스터의 금속 원자들의 대부분이 표면에 드러나 있다는 점과 그 표면의 원자들이 벌크 상태처럼 모두 같은 형태로 존재하지 않을 것이라는 점이다. 나노클러스터의 전자들은 몇 개의 원자들이 가지는 폭을 가로지르는 만큼의 공간으로 제한되어 있어, 양자 크기의 효과 (quantum size effect)를 일으킨다. 그리고 아마도 가장 중요한 점이겠지만, 나노클러스터는, 기존의 담지된 형태의 불균일 촉매에서보다, 나노클러스터의 크기와 표면 리간드를 정량적이고 변경 가능하면서 더 잘 이해될 수 있는 방법으로 제어될 수 있다.

나노클러스터는 다양한 영역에서의 반응에 대해 촉매적 역할을 할 수 있는 것으로 나타났다. 알려진 반응으로는 spanning hydrogenation, enantioselective hydrogenation, hydrosilylation, hydroxylation, hydrogenolysis, CO와 CO/H<sub>2</sub> 산화, oxidative acetoxylation, McMurry, Suzuki, Heck-type coupling, [3+2] cycloaddition reaction 등이 있다. 이들 반응의 대부분은 나노클러스터를 불균일한 지지체에 담지하여 수행되었다. 이들 중 나노클러스터의 시스템이 가장 잘 특성 분석된 것은 Moiseev의 Pd<sub>570</sub> 나노클러스터와 polyoxoanion-stabilized Ir(0)과 Rh(0) 나노클러스터이다. 여기에서는 나노클러스터들이 고립된 상태로 채용해 되었을 때, 촉매적 활성을 유지하면서 용액 상에서 상당한 수명을 나타내었다. 이들 시스템 중 하나가 유일하게 용액상에서 >190,000 turnover의 촉매적 수명을 가지는 것으로 나타났다.

이러한 나노클러스터에 대해 합성, 응집에 대한 안정화, 특성 분석과 같이 나노클러스터를 이해하기 위한 기본적인 배경 정보와 관련 방법들에 대한 case study가 Aiken III와 Finke [1999]의 논문에 리뷰되어 있다. 따라서 이 리뷰 논문에 언급되어

있는 나노클러스터에 관한 기본 배경 정보들에 대해 살펴보고자 한다.

## 1. 나노입자 합성

나노입자들은 다양한 방법으로 합성될 수 있다. 반도체의 나노입자를 합성하는 가장 일반적인 기술은 inverse micelle이나 어느 정도의 크기에 도달하였을 때 입자의 성장을 멈추게 하는 capping agent, 제올라이트, ionomer, 다공성 유리, 고체 고분자, dendrimer와 같은 불질을 사용하여 주위 환경의 제한을 주는 방법이다. 그러나 전이금속의 나노클러스터에 대해서는 일반적으로 다음의 네 개 합성 방법이 알려져 있으며, 각 방법의 중요한 점은 ‘금속성 침전물의 용이한 고착화’에 있다. (i) transition metal salt reduction, (ii) thermal decomposition과 photochemical method, (iii) ligand reduction과 organometallic으로부터의 displacement, (iv) metal vapor synthesis. 이밖에 최근 (v) electrochemical synthesis와 같은 방법이 중요하게 다루어지고 있다. 위의 방법들 중 (i), (iii), (v)은 전이금속의 나노클러스터를 고립된 상태에서 용이하게 성장시켜, 비수용성 용액에서 재용해시킬 수 있다.

나노클러스터 분야에서의 중요한 목표는 나노클러스터를 크기, 구조, 모양, 조성에 있어서 재현성있는 합성법을 얻는 것이다. 그러나 나노클러스터의 형성에 대한 속도론적 이해나 매커니즘의 규명하고, 궁극적으로 이들 성질을 제어할 수 있는 방법을 찾기 위한 노력들은 최근까지도 미약한 상태이다. 이같이 역학적 연구의 미약함에 대한 원인 중 하나는 최근에서야 잘 정의된 나노클러스터들이 유용해져서 속도론적으로나 역학적으로 연구가 가능해졌다는 점이다.

## 2. 응집을 막기 위한 나노클러스터의 안정화

나노클러스터는 오로지 속도론적으로만 안정하다. 따라서 나노클러스터가 응집되어 커다란 입자로 성장하여 열역학적으로 안정화된 벌크상태가 되는 것을 막기 위해서는 나노클러스터를 안정화시켜야 한다. 안정화는 현재 두가지 방법으로 이루어지고 있다. 정전기적 (전하 즉 ‘무기물’) 안정화와 입체적 (steric 즉 ‘organic’) 안정화이다.

정전기적 안정화는 이온이 친전자적인 금속 표면에 흡착되어 일어난다. 이러한 흡착은 전기적인 이중층 (실제로는 다중층)을 형성하여, 각각의 입자들 사이에 쿨롱 반발력이 생기게 된다. 입체적 안정화는 금속 중심을 입체적으로 벌크한 고분자나 계면활성제 등으로 둘러싸는 방법이다. 이렇게 큰 흡착물들은 입체적 장벽을 이루어, 금속 입자의 중심들이 서로 근접하는 것을 막는다. 어떤 나노클러스터 안정화제의 경우에는 정전기적이면서 입체적인 안정화를 모두 이용하게 되는 데, polyoxoanion-stabilized 나노클러스터가 그 예이다.

최근에는 ether나 thioether와 같은 용매 분자만 가지고도 나노클러스터를 안정화시킬 수 있는 것으로 나타났다. 즉, 여기서는 전하나 입체적인 안정화제가 사용되지

않는 것이다. 그러나 몇몇 경우에는 안정화시키는 음이온이나 양이온이 전혀 존재하지 않는 것이 아니라 Br나 Cl<sup>-</sup> 등이 아직 남아있는 것으로 나타났다.

### 3. 완전한 껍질 (full shell 즉 ‘magic number’)의 금속 클러스터

완전하고 규칙적인 외곽 형태를 지닌 금속 클러스터를 완전한 껍질 즉 ‘magic number’ 클러스터라고 부른다. 완전한 껍질의 클러스터는 단일 금속 원자 주위에 여러 금속 원자들이 연속적으로 쌓인 층 혹은 껍질로 이루어져 있다. n번째 껍질에서 금속원자의 총 수는 아래의 식으로 주어진다.

$$y = 10n^2 + 2$$

따라서 완전한 껍질의 금속 클러스터는 M<sub>13</sub> (1+12=13), M<sub>55</sub> (13+42=55), M<sub>147</sub> (55+92=147), M<sub>309</sub>, M<sub>561</sub>, M<sub>923</sub> 등등의 금속 원자들을 가지게 된다. 많은 나노클러스터 분포들의 중심에는 이들 완전한 껍질의 형태들 중의 하나가 존재한다. 이러한 점은 그리 놀랄만한 것은 아니다. 완전한 껍질의 클러스터들은 밀집되어 쌓여 있는 구조로 이루어져 있어 금속-금속 간의 결합수가 가장 많아 안정성이 큰 것으로 알려져 있다. 최근에는 Ir 나노클러스터에서 나노클러스터를 형성하는 자촉매적인 표면 성장 메커니즘에 대해 보고되었다. 여기에서는 완전한 껍질의 클러스터가 어떻게 속도론적으로 제어된 합성에서 형성되고 고립화되는지 설명하고 있다. 그러나 한가지 주의하여야 할 점은 완전한 껍질의 클러스터는 어느 정도 안정화 되어 있어 촉매 활성이 비교적 낮을 것으로 예상된다.

### 4. 나노클러스터 화학에서 사용되는 특성 분석 기술

나노클러스터를 특성 분석하는 주된 목적은 입자의 크기와 전체적인 조성을 알아내는 것이다. 때로는 표면의 조성을 조사하기도 하지만, 이는 매우 어려운 작업이다. 특성 분석 기술에는 transmission electron microscopy (TEM), UV-Visible spectroscopy (UV-Vis.), nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), infrared spectroscopy (IR), elemental analysis, energy dispersive spectroscopy (EDS) 등이 있다. 자주 쓰이지는 않지만 analytical ultracentrifugation-sedimentation, extended X-ray absorption fine structure (EXAFS), scanning tunneling microscopy (STM), atomic force microscopy (AFM), high magnetic susceptibility, electrophoresis나 ion-exchange chromatography 등의 방법들이 사용되기도 한다.

X-선 결정학은 이같은 분자를 분석하는 데 있어서 이상적인 방법이 될 수도 있지만 나노클러스터는 일반적으로 결정화되지는 않는다. Ligand-stabilized 나노클러스터 화학의 빠른 진전에는 재료 화학에서 사용되는 TEM과 같은 분석 기술의 기여가 크다고 볼 수 있다. 그러나 이같은 진전에도, 나노클러스터의 구조와 조성을 결정하고

금속 표면과 안정화시키는 ‘리간드’ 사이의 상호작용에 대한 구조와 결합을 밝히는 데는 아직 미흡한 실정이다.

## 5. 나노클러스터 시스템의 예

‘Au<sub>55</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub>’의 M<sub>55</sub>L<sub>16</sub>Cl<sub>8</sub> 시스템과 이와 유사한 ‘Pt<sub>309</sub>Phen<sub>36</sub>O<sub>30±10</sub>’, ‘Pd<sub>561</sub>Phen<sub>36</sub>O<sub>190-200</sub>’의 나노클러스터 시스템의 경우에는 PPh<sub>3</sub>AuCl을 벤젠에서 diborane으로 환원시켜 합성하였다. 이와 같은 시스템은 리간드를 이용하여 나노클러스터를 안정화시키는 가장 첫번째 예이며, hydroformylation, hydrogenation, hydrosilylation 등의 불균일 촉매 반응에 사용되었다. 또한 이원금속 클러스터에 대한 반응성에 대해서도 연구되었다.

‘Pd<sub>561</sub>L<sub>60</sub>(OAc)<sub>180</sub>’ [L=phen, bipy]와 ‘Pd<sub>561</sub>Phen<sub>60</sub>O<sub>60</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>60</sub>’ 나노클러스터 시스템은 나노클러스터를 용액 속에서 재분산시켜 촉매로 사용한 첫번째 예이다. 여기서는 Pd(II)acetate를 acetic acid에서 수소로 환원시켜 합성된다. 합성된 나노클러스터들은 용액 속에서 hydrogenation, dimerization, isomerization, oxidative acetylation, carbonylation과 같은 촉매 반응에 사용되었으며, 몇몇 반응은 산소에 의해 억제되기도 하였다. 또한 나노클러스터의 촉매 반응에 대한 메커니즘이 제안되기도 하였다.

다양한 전이금속에 대해 10-100 Å의 R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>X-stabilized 나노클러스터들이 합성될 수 있다. 몇몇 경우에는 THF와 thioether 같은 용매를 이용해 안정화된 클러스터들이 합성되기도 한다. 여기서는 금속염을 THF 용매에서 환원시키기 위해 환원과 안정화를 함께 시킬 수 있는 R<sub>4</sub>N(BE<sub>t</sub>₃H)가 사용된다. 이 시스템에서는 광범위의 금속들이 연구되었으며, 이들 나노클러스터들이 처음으로 enantioselective hydrogenation에 사용되었다. 또한 hydrogenation과 같은 불균일 촉매 반응에 사용되기도 하였다.

Pd를 R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>X로 안정화시켜 14-48 Å의 나노클러스터가 합성되었다. 이 경우는 깨끗하고 대용량의 합성이 시도되었다. THF/CH<sub>3</sub>CN 용액에서 입자의 크기를 선택적으로 제어하기 위해 전기화학적 합성법이 사용되었다. 불균일의 ‘Cortex’ 촉매로서 olefin hydrogenation과 Heck 반응에 사용되었으며, 용액에 분산되어 Heck와 Suzuki coupling 반응에 사용되었다.

Polyoxoanion과 tetrabutylammonium에 의해 안정화된 Ir(O)<sub>-300</sub>과 Ir(O)<sub>-900</sub> 나노클러스터의 경우 20과 30 Å을 나타내었다. 여기서는 polyoxoanion이 담지된 유기금속 착물을 아세톤에서 수소로 환원시킨다. 이 시스템을 이용하여 처음으로 전이금속 나노클러스터의 핵생성과 성장에 대한 역학적이고 속도론적인 연구가 이루어졌다. 또한 용액 속에서 긴 촉매 수명을 나타내었다. 합성된 Ir(O) 나노클러스터는 고립되고 재용해된 상태에서도 cyclohexene hydrogenation에 대해 촉매적 활성을 유지하였으며, 18,000의 총 turnover를 나타내었다.

## 참고문헌

- J.D. Aiken III and R.G. Finke, "A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization and applications in catalysis", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 145 (1999) 1-44.