

전이금속 나노클러스터의 안정화

한국에너지기술연구원
이승재

1. 나노클러스터의 안정성 측정

나노클러스터의 안정성을 측정하기 위해 응집 기반의 방법들이 사용되고 있다. 기존의 방법에서는 citrate에 의해 Au 콜로이드를 안정화 시키면서 NaClO_4 에 의한 응집에 대한 속도론적 연구가 수행되었다. 콜로이드의 일부는 NaClO_4 의 첨가 후 일정 시간에서 응집이 일어났으며, 0.1 % gelatin 용액의 첨가로 응집이 멈추었다. 응집 결과를 측정하기 위해서는 TEM이 이용되었다. TEM이 응집에 대한 연구를 위해서 좋은 도구이기는 하지만, 전자빔에 의해 aggregation, 용매가 전하를 띠는 현상, TEM 빔 하에서 나노클러스터의 전구체로부터 나노클러스터가 생성되는 등 복잡한 현상이 일어날 수 있다. 따라서 TEM은 ex situ의 도구이며, 나노클러스터의 응집을 연구하는 데 필요한 in situ/operando의 방법은 되지 못한다.

나노클러스터의 형성과 응집을 시간에 따라 연구하기 위한 다른 유용한 기술은 ultraviolet-visible (UV-vis) spectroscopy이다. 이 기술은 (i) 측정 가능한 흡수대를 가지고 있는 전구체, (ii) 전구체의 흡수대로부터 이동하여 측정될 수 있는 plasmon 흡수대를 가지고 있는 나노클러스터, (iii) 이들 모두의 흡수대가 160-780 nm의 영역에 들어가 있는 경우에 사용될 수 있다. UV-vis spectroscopy는 위의 세가지 조건이 모두 충족될 때 가능하며, 전구체의 변화, 콜로이드 생성, 부차적인 콜로이드의 응집 등에 대해 시간에 따른 정보를 얻을 수 있다. 그러나 plasmon 흡수대에 대한 필요 조건은 가시광 영역에서의 사용을 내포함에 따라, 이 기술의 적용이 Au, Ag, Cu로 제한된다. 52 금속 콜로이드에 대한 흡수 스펙트라를 계산한 결과, 나노클러스터 과학에서 중요한 여러 전이금속의 나노클러스터 (Ir, Rh, Ru, Pd, Pt)는 가시광 영역에서 흡수대를 가지고 있지 않다.

나노클러스터의 응집을 연구하기 위한 다른 방법으로 dynamic light scattering (DLS)가 있다. DLS는 측정이 in situ 조건에서 이루어지며 반응의 정도를 실시간으로 확인할 수 있어, 나노클러스터의 생성과 응집을 연구하는 데 매우 유망한 기술이다. 그러나 현재 DLS를 이용하여 나노클러스터의 생성과 응집을 측정하기에는 아직 어려운 부분이 남아 있다. 예를 들어, 입자에 의한 다중 스캐터링의 가능성이 문제될 수 있으며, 다분산계의 샘플의 경우 데이터의 해석이 어려워진다. 또한 응집 연구에 사용되는 DLS는 브라운 운동을 하는 작은 입자들로 제한된다. 따라서 전이금속 나노입자들의 응집을 연구하는 데 DLS의 사용이 아직 보편화되어 있지 못하다.

최근 연구에서는 기존의 DLS 장치를 수정한 상업용 고성능 입자 분석기 (high

performance particle sizer: HPPS)를 사용하여, 나노클러스터의 생성과 응집에 대해 연구하였다. 저자들은, 이 장치를 이용하면 콜로이드의 *in situ* 형성과 응집 연구를 하는데, 상대적으로 저비용에서 높은 감도와 신속한 결과를 얻을 수 있다고 주장하였다. 그러나 불연속적으로 흩어진 미식 축구공의 모양을 가진 polyoxoanion 나노입자인 $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$ 에 대해 위의 장치는 오로지 장축의 길이만을 감지하였다. 더구나 HPPS 장치로는 단일 금속 나노클러스터의 전구체가 손실되는 것을 속도론적으로 측정할 수 없는 것으로 보인다. 따라서 현재까지는 HPPS를 이용해서는 전구체가 나노클러스터로 전화되거나 나노클러스터가 응집되는 것을 정량적인 속도론적 측정이 불가능한 것으로 나타났다.

나노클러스터의 핵생성과 성장, 응집을 관찰하기 위한 다른 스캐터링 기술로는 현재까지 X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy와 small angle X-ray scattering (SAXS) spectroscopy가 유망하다. 두 가지 기술 모두 나노클러스터의 생성과 응집을 *in situ* 상태로 실시간에서 측정할 수 있다. 더욱이 SAXS를 이용하여 나노클러스터의 분자량을 측정하기도 한다. 다른 예에서는 XAFS를 이용하여 [(1,5-COD)RhCl]₂로부터 얻어진 dehydrogenation 촉매가 Rh₆ 화학종으로 이루어져 있는 것으로 나타났다. 최근 다른 연구에서는 SAXS를 *ex situ* 방법인 TEM과 XRD와 비교하기 위해, CoPt₃ 입자의 크기 분포를 측정하였다. 그 결과 세가지 모두의 방법에서 에러 범위의 안에 있는 측정 결과를 얻을 수 있었지만, SAXS가 *in situ* 방법과 보다 큰 샘플 크기를 제공한다는 점에서 장점이 있는 것으로 나타났다. 현재로는 이들 기술의 큰 단점은 유용성이 떨어진다는 점이다. XAFS는 synchrotron radiation이 필요하며, XAFS와 SAXS는 모두 매우 특별한 형태의 반응 장치의 사용을 필요로 한다. 예를 들어, 전형적인 투과 형태의 SAXS 측정에서는 반응 셀이 1 mm 이하의 pathlength를 가져야 한다.

2. 응집속도 측정을 위한 반응 방법

나노클러스터 안정화제의 순위를 정할 수 있는 방법이 필요하다는 것을 명확하다. 이를 위해서는 응집 유도 리간드 피리딘을 사용하는 것처럼 응집에 대한 속도론적 측정이 가장 바람직하다. 그러나 응집의 속도론적 측정에 대한 결과들은 상대적으로 드물다. 전이금속 나노클러스터의 핵 생성과 성장에 대해 성공적으로 사용된 속도론적 방법은 cyclohexene hydrogenation의 촉매반응을 이용하였다. 이 반응은 두단계의 자촉매 나노클러스터 형성 반응이다. Cyclohexene 반응에 의한 방법은 간접적이지만 나노클러스터의 핵 생성과 성장, 응집을 빠르고 정량적이며 실시간으로 관찰할 수 있는 방법이다. Cyclohexene hydrogenation은 나노클러스터의 형성보다 훨씬 빨라 나노클러스터 핵 생성과 성장의 속도를 정확히 증폭시킬 수 있다.

나노클러스터의 안정성을 정량화하기 위해서는 나노클러스터의 핵 생성과 성장, 응집을 관찰할 수 있는 속도론적 방법이 필요하다. 최근 개발된 방법에 따르면, 두

개의 메커니즘이 밝혀졌다. 첫 번째는 나노클러스터 핵 생성과 성장, 응집을 포함하는 세 단계의 메커니즘이다. 여기서는 촉매적으로 활성을 가지는 나노클러스터와 촉매적으로 비활성인 응집 물질이 포함된다. 세 단계의 메커니즘은 나노클러스터 핵 생성 (속도상수 k_1), 성장 (속도상수 k_2), 응집 (속도상수 k_3)으로 이루어진다. 예를 들어, 아세톤의 용매에 $P_2W_{15}Nb_3O_{62}^9$ 와 Bu_4N^+ 로 안정화된 $Ir(0)_n$ 나노클러스터가 피리딘 응집제 첨가되는 경우에 핵 생성과 성장, 응집이 세 단계의 메커니즘으로 설명될 수 있다.

네 단계의 나노클러스터의 성장과 응집에 대해 일반화된 형태의 메커니즘이 개발되었다. 이 메커니즘에서는 자촉매 응집 단계가 포함되어 나노클러스터와 응집된 벌크 형태의 금속이 다시 나노클러스터와 응집되는 현상을 표현한다. 여기서는 약하게 안정화된 나노클러스터들이 응집되어 벌크 형태의 금속을 형성한다. 이 경우 작은 나노클러스터에서의 리간드 피독 효과로 벌크 형태의 금속이 촉매적으로 활성을 갖는 것으로 설명된다. 이러한 메커니즘은 처음으로 응집에 대해 k_3 와 k_4 의 두 가지 속도상수를 도입하고 있다. $P_2W_{15}Nb_3O_{62}^9$ 로 안정화된 $Ir(0)_n$ 나노클러스터가 유기금속 나노클러스터 전구체인 $[Bu_4N]_5Na_3[(1,5-COD)IrP_2W_{15}Nb_3O_{62}]$ 와 44 당량의 피리딘에 첨가된 경우에 대해 4 단계의 메커니즘이 잘 적용될 수 있는 것으로 나타났다. 그러나 50 당량 이상의 피리딘이 첨가되는 경우 cyclohexene의 반응은 피독되어, 이 방법을 이용하여 응집 속도를 정량화할 수 없었다. 따라서 네 단계의 메커니즘으로 응집 속도를 정량화하기 위해 피리딘을 첨가하는 것을 적절하지 못한 것으로 나타났다. 그러나 중요한 점은 온도가 도입된 응집을 이용하면 응집 속도를 정량화할 수 있는 가능성이 있다. k_3 (나노클러스터끼리의 응집)와 k_4 (나노클러스터와 벌크 형태 금속과의 응집)의 속도상수를 10-50 °C 사이에서 측정하면, 각 두 단계에 대한 ΔH^\ddagger 와 ΔS^\ddagger 가 각각 $\Delta H_3^\ddagger = 6.2(3)$ kcal/mol과 $\Delta S_3^\ddagger = -46(2)$ eu, 그리고 $\Delta H_4^\ddagger = 18(1)$ kcal/mol과 $\Delta S_4^\ddagger = -2.5(2)$ eu 인 것으로 나타났다. ΔH_3^\ddagger 와 ΔS_3^\ddagger 의 값을 고려하여 보면, 나노클러스터끼리의 응집이 associative 메커니즘을 통해 일어난다. 즉, 리간드가 표면으로부터 해리되기 전에 나노클러스터들이 응집된다. 반대로, ΔH_4^\ddagger 와 ΔS_4^\ddagger 의 값을 고려하면, 나노클러스터와 벌크 형태 금속의 응집이 dissociative 메커니즘에 의해 일어난다. 여기서는 입자들이 응집되기 전에 리간드의 해리가 표면으로부터 해리된다. 이러한 온도 관련 응집 실험은 전이금속의 나노클러스터 응집에서 처음 시도되는 방법이다.

3. 안정화 평가 방법

촉매적으로 활성을 가지는 전이금속 나노클러스터의 형성과 안정화에 대해 평가할 수 있는 방법이 개발되었다. 이러한 방법은 안정화제에 따라 다섯 가지의 기준을 제시하고 있어 5개의 기준 방법이라고 불리고 있다. 초기에는 음이온성 안정화제를 평가하는 데 초점이 맞추어졌다. 간단히 이 다섯 가지의 기준을 살펴보면 다

음과 같다. (i) 나노클러스터의 형성 반응 속도에 대한 높은 수준의 제어 (핵 생성 (k_1)에 대한 자촉매적 성장 (k_2)의 비(k_2/k_1)가 크게 나타나는 것에 보듯이, (ii) 단분산 형태의 나노클러스터 형성, (iii) 벌크 상태의 금속 생성이 일어나지 않도록 하면서 용액과 용기로부터 나노클러스터를 고립화할 수 있는 능력, (iv) 선택된 용매 내에서 고립화된 나노클러스터가 재용해된 나노클러스터의 촉매 활성화, (v) 용액 속의 *in situ*로 생성된 나노클러스터에 대해 관찰되는 hydrogenation의 total turnovers (TTOs). 위의 다섯 가지 기준을 조합하면, 이전에 평가가 어려웠던 선택된 첨가제의 능력에 대해 전이금속 나노클러스터에 대한 형성과 안정화, 촉매 반응성 등을 포함시킬 수 있어, 나노클러스터가 고립되고 재용해되는 데 충분히 안정한 가에만 제한되지 않는다. 또한 5개의 기준 방법은 다양한 용매에 대해 모든 금속들을 원칙적으로 적용할 수 있다. 그러나 이러한 방법이 완벽하지는 않아 두 가지 형태의 응집 (k_3 와 k_4)에 대한 원하는 속도론적 측정 부분이 부족하다. 따라서 “7개의 기준 방법”이 필요하고 이에 대한 개발이 이루어지고 있다.

먼저 다섯가지의 기준을 사용하여, 음이온 나노클러스터 안정화제에 대해 순위를 정하였다. $\text{Ir}(\text{O})_n$ 의 나노클러스터에 대해 안정화 정도에 따라 음이온을 다음과 같이 정리하였다. $[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62}]^{9-} \sim [(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{61})_2\text{O}]^{16-} \sim \{[\text{P}_2\text{W}_{15}(\text{TiOH})_3\text{O}_{59}]^{9-}\}_n (n=1,2) > [\text{SiW}_9\text{Nb}_3\text{O}_{40}]^{7-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{H}_2\text{PO}_4^- > [\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]^{3-}$. 또한 조정된 반응 계수와 다섯 가지의 기준을 사용하면, Proton SpongeTM (PSTM; 1,8-bis(dimethylamino)naphthalene)이 수소를 환원제로 사용될 때 나노클러스터의 형성 반응에서 생산되는 H^+ 에 대한 효과적인 포착제가 되는 것을 알 수 있다. 따라서 PSTM은 수소가 환원제로 사용되는 나노클러스터의 형성과 안정화 연구에서 중요한 성분이 된다.

5개의 기준 방법을 따르면, “lattice-matching model”을 개발하고 중요한 분자적 수준의 가설을 세워, 세갈래의 음이온 안정화제가 어떻게 작용하는지 알 수 있다. 가설을 사용하면 금속 나노클러스터의 M(111) 면에 어떤 음이온이 효과적으로 배위하는지 예측할 수 있다. 이 모델의 본질은 가장 좋은 음이온 나노클러스터 안정제는 선택된 $\text{M}(\text{O})_n$ 면에 배위된 산소 원자들이 세갈래의 면상 배열을 가진다는 점과 금속의 M-M과 리간드의 O-O 사이의 거리가 서로 일치하는 세갈래의 oxoanion 안정제가 좋다는 점이다. 게다가 격자 일치 모델 (lattice matching model)과 5개의 기준 방법을 사용하여 나노클러스터 안정제인 HPO_4^{2-} 에 대해 잘못 인식되었다는 점을 예측하고 증명하였다. 중요한 점은 최소한 $\text{Ir}(\text{O})_n$ 나노클러스터와 Rh, Pt, Au, Cu 같은 다른 금속 나노클러스터에 대해, 단순하면서 효과적이고 유용한 좋은 안정제라는 것이다.

참고문헌

- L.S. Ott and R.G. Finke, “Transition-metal nanocluster stabilization for catalysis: A critical review of ranking methods and putative stabilizers”, *Coordination Chemistry Reviews*, in print .