

## 고품질 금속 이온 첨가 MCM-41 분자체 촉매의 제법, 특성화 및 응용 반응

임상윤\*<sup>†</sup> · Gary L. Haller\*\*

\*CRI-Shell 글로벌 솔루션, 휴스턴 Shell 기술 연구소  
3333 Highway 6 S, Houston, TX 77251, USA

\*\*예일대학교 화학공학과  
9 Hillhouse Ave., New Haven, CT 06511, USA  
(2013년 4월 17일 접수, 2013년 5월 13일 채택)

### Synthesis, Characterizations, and Applications of Metal-Ions Incorporated High Quality MCM-41 Catalysts

Steven S. Lim\*<sup>†</sup> and Gary L. Haller\*\*

\*CRI-Shell Global Solution, Shell Technology Center Houston, 3333 Highway 6 S, Houston, TX 77251, USA

\*\*Department of Chemical Engineering, Yale University, 9 Hillhouse Ave, New Haven, CT 06511, USA

(Received 17 April 2013; accepted 13 May 2013)

#### 요 약

콜로이드 실리카와 가용성 실리카를 이용하여 나트륨이 첨가되지 않은 다양한 금속이온 첨가 MCM-41 촉매를 제조하였다. 전이금속 이온인  $V^{5+}$ ,  $Co^{2+}$  및  $Ni^{2+}$ 이 MCM-41에 첨가되었을 경우 기공벽 내의 실리콘 이온과 등방치환을 하여 실리카 기공벽 내에서 독립된 단일 활성점을 형성하여 우수한 환원 및 활성 내구성을 보였다. 수소 승온 환원법을 이용하여 Co-MCM-41 촉매의 기공 곡률 반경효과에 대해 검토해 본 결과, 적절한 환원 처리와 기공 크기 및 pH 조절에 따라 코발트 금속입자의 크기를 1nm 이하의 범위에서 조절할 수 있었으며, 이 미세 금속 입자들은 표면 금속 이온들과의 결합으로 인해 상당한 고온 안정성이 있음을 발견하였다. 완전 환원 후에도 비정형 실리카의 부분 덮힘으로 인해 금속 입자들의 표면 이동 및 뭉침 현상이 현저히 저하되는 것을 볼 수 있었다. 이들 촉매의 반응 예로 금속 입자 크기에 민감한 단일층 탄소 나노튜브의 합성을 Co-MCM-41을 이용하여 실시하였고, 금속 입자의 안정성 시험반응으로 Co 및 Ni-MCM-41을 이용한 CO 메탄화 반응, V-MCM-41을 이용한 메탄올 및 메탄의 부분 산화반응 및 기공 곡률 반경이 촉매활성에 미치는 영향 등을 살펴보았다.

**Abstract** – Various metal ions (transition and base metals) incorporated MCM-41 catalysts can be synthesized using colloidal and soluble silica with non-sodium involved process. Transition metal ion—typically  $V^{5+}$ ,  $Co^{2+}$ , and  $Ni^{2+}$ —incorporated MCM-41 catalysts were synthesized by isomorphous substitution of Si ions in the framework. Each incorporated metal ion created a single species in the silica framework, single-site solid catalyst, showing a substantial stability in reduction and catalytic activity. Radius of pore curvature effect was investigated with Co-MCM-41 by temperature programmed reduction (TPR). The size of metallic Co clusters, sub-nanometer, could be controlled by a proper reduction treatment of Co-MCM-41 having different pore size and the initial pH adjustment of the Co-MCM-41 synthesis solution. These small metallic clusters showed a high stability under a harsh reaction condition without serious migration, resulting from a direct anchoring of small metallic clusters to the partially or unreduced metal ions on the surface. After a complete reduction, partial occlusion of the metallic cluster surface by amorphous silica stabilized the particles against aggregations. As a probe reaction of particle size sensitivity, carbon single wall nanotubes (SWNT) were synthesized using Co-MCM-41. A metallic cluster stability test was performed by CO methanation using Co- and Ni-MCM-41. Methanol and methane partial oxidations were carried out with V-MCM-41, and the radius of pore curvature effect on the catalytic activity was investigated.

Key words: MCM-41, Synthesis, Characterization, Oxidation, Methanation, Carbon Nanotubes

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: steven.lim2@cri-criterion.com

<sup>‡</sup>이 논문은 경희대학교 정석진 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

## 1. 서 론

1990년대 초, 미국의 Mobil 연구소에서는 일정한 중간영역의 기공 분포를 갖는 M41S라는 분자체 그룹을 최초로 제조하였다[1,2]. 이 분자체는 층상 구조의 MCM-50, 삼차원적 기공구조를 갖는 MCM-48, 그리고 일차원적인 직선 형태의 기공 구조를 한 MCM-41으로 구성되어 있는데, 분자체의 안정성이나 제조법의 용이로 인해 대부분의 촉매 담체 또는 촉매로의 응용에는 MCM-41이 주를 이루고 있다. 이 분자체는 기공부피가 1 cc/g을 상회하고, 기공반경은 2~10 nm 정도의 범위이며, 표면적은 1,000 m<sup>2</sup>/g 이상까지도 얻을 수 있어 촉매 담체로서의 응용에 있어 훌륭한 자격을 갖추고 있다. 미세 분자체(제올라이트)에 비해 우월하게 큰 기공 때문에 확산 저항으로 인해 제올라이트에서는 불가능했던 거대분자의 반응이 가능하고, 알루미늄을 치환하게 되면 제올라이트처럼 이온교환도 가능하여 표면에 여러 금속이온이 교환된 물질을 얻어낼 수 있어 촉매로서의 직접 응용이 가능하다. 무엇보다도 가장 특이하고 중요한 성질로는 분자체의 기공 형태를 결정하는 주형 물질(template)의 선택에 따라 화학적 조성의 변화 없이 자유자재로 기공의 크기를 조절할 수 있다는 것이다[3]. 제올라이트도 기공의 크기가 조절이 되나, 주형 물질뿐만 아니라 화학적 조성도 변화를 시켜야 하기 때문에 전혀 다른 물질이 형성되어 버린다. 따라서 모든 화학적 조성이 고정된 상태에서 기공의 크기만을 조절함에 의해 기공 곡률 반경의 차이에 따른 물질의 표면 특성과 촉매 반응의 변화를 체계적으로 관찰할 수 있다는 장점이 있다. 마지막으로, 이 물질은 제올라이트와는 달리 비정형의 실리카로 이루어져 있기 때문에 기공 벽이 유동성이 있어 다양한 종류의 금속 이온들을 구조의 파괴없이 직접 치환시킬 수 있다[4]. 이는 이온 교환과는 또 다른 안정된 촉매로서의 응용이 가능하게 됨을 의미한다.

그간 수 많은 MCM-41의 제조법과 그의 응용이 알려져 왔기에, 자세한 화학적 이해와 응용범위 및 반응 공학적 이해 등에 대해서는 생략하기로 하고, 본 고에서는 재현성 높은 제조방법과 기본적인 구조 특성화 및 이물질의 특징을 이용한 대표적인 시험반응에 대해서 조금씩 언급하여, 이 물질을 큰 그림으로 이해하고 응용할 수 있는데 도움이 되고자 하였다.

## 2. MCM-41의 특징 및 제조

MCM-41(Mobil Composition of Matter #41)은 주 재료인 실리카와 주형 물질로 이루어져 있는데, 주형 물질로 사용되는 계면활성제는 일직선 형태의 탄화수소 물질로, 한쪽은 친수성 그리고 다른 한쪽은 소수성을 띄고 있어 수용액 상에서 원형의 마이셀(micelle) 형태로 배열을 하게 된다. 따라서 탄소 수에 따라 마이셀의 크기가 좌우된다. 탄소수가 너무 작으면(계면활성제의 길이가 짧으면) 용해도가 높

아져 수용액상에서 마이셀의 형태를 갖추기가 힘들어져 최종 분자체의 형태를 갖추기가 힘들어지고, 반대로 너무 많으면(계면활성제의 길이가 길면) 용해도가 떨어져 수용액을 만들기 어려워진다. 가장 많이 사용되는 계면활성제의 탄소 수 범위는 10~16으로 탄소수가 높아질수록 마이셀 형성이 용이하여 고품질의 분자체를 상대적으로 쉽게 얻을 수 있다. 이렇게 수용액 상에서 형성된 micelle은 시간이 지남에 따라 일직선 형태의 마이셀 막대(micelle rod)를 형성하게 되는데, 수열화 반응과정에서 수용액 상에 공존하는 실리카의 마이셀 막대주위로 응축반응으로 인해 육면체의 단위형태를 갖추게 된다. 제조법의 선택에 따라 단위 육면체의 범위가 결정되며, 범위가 넓을수록 고품질의 MCM-41을 얻을 수 있다. 이렇게 제조된 물질을 고온에서 소성하게 되면 계면활성제는 연소하게 되고, 따라서 일정한 크기의 속이 비어있는 벌집 형태의 기공을 얻을 수 있다(Fig. 1 참조) 기공 표면은 수산기(OH)로 덮여 있으며, 비정질 실리카인 관계로 실리콘 이온들이 연속적으로 기공벽 내에 분포되어 있다. 이 실리콘 이온들은 주변의 4개의 산소 이온들과 서로 공유하며 결합을 하는 사면체(tetrahedral)의 구조를 하고 있다. 따라서, 원하는 금속이온을 합성 초기에 실리카-주형 물질 수용액에 첨가하게 되면 금속 이온이 실리콘 이온과 1:1로 등방 치환(isomorphous substitution)을 하여 기공벽 내 또는 표면에 산소 이온과 사면체의 형태를 갖는 고 분산 금속 이온 첨가 MCM-41을 얻을 수 있다. 이 금속 이온들은 주변 산소와의 결합으로 인해 상당히 안정적으로 기공벽 내에 분포되어 있어, 고온 촉매로의 응용(특히 고온 환원 조건) 시 뛰어난 성질을 보이게 된다.

고 품질의 MCM-41을 얻기 위한 제조법의 한 예로 나트륨을 포함하지 않는 공정을 들 수 있다. 실리카의 제조 특성상 많은 제품들에 상당량의 나트륨이 포함되어 있는데, 나트륨은 촉매로서의 응용 시 촉매 및 반응 공정에 좋지 않은 영향을 끼치게 되므로[6], 우선 실리카 원료로 나트륨이 제조 공정에 포함되지 않은 고순도의 제품을 선택하는 것이 중요하다 하겠다. 대표적인 예가 fumed silica로, 본고에서는 Cab-O-Sil을 사용하였다. 또한 실리카를 졸(sol) 형태로 만들기 위해 흔히 사용되는 수산화 나트륨(NaOH) 대신 유기 물질인 테트라메틸 암모늄 실리케이트(tetramethylammonium silicate, TMASi)를 사용할 수 있다. 전체적인 제조법은 Mobil 특허와 유사하나, 제품의 재현성 및 품질의 향상을 위해 몇 가지 차별화된 절차가 필요하다. 한 예로, 수용액 상의 물의 양인데, 제올라이트 제조법과 마찬가지로 양론적으로 계산된 물의 양이 필요하다는 것이 정론이었으나, 본 제법에서는 물의 양을 증가할수록 화학 조성물의 혼합 효과가 증가하게 되어 최종 제품의 품질 및 재현성이 증가하는 것을 볼 수 있었다[4]. 특히 이 방법은 주형 물질의 용해도가 떨어지는 고 탄소수의 계면활성제(C16-C18)를 사용할 시 그 효과가 증가하게 된다. 또 다른 차별화로는 거품 제거제(anti-foaming agent)의 첨가이다[4]. 계면활성제의 사용으로 시료 혼합 시 상당량의 거품이 형성되어 고른 혼합

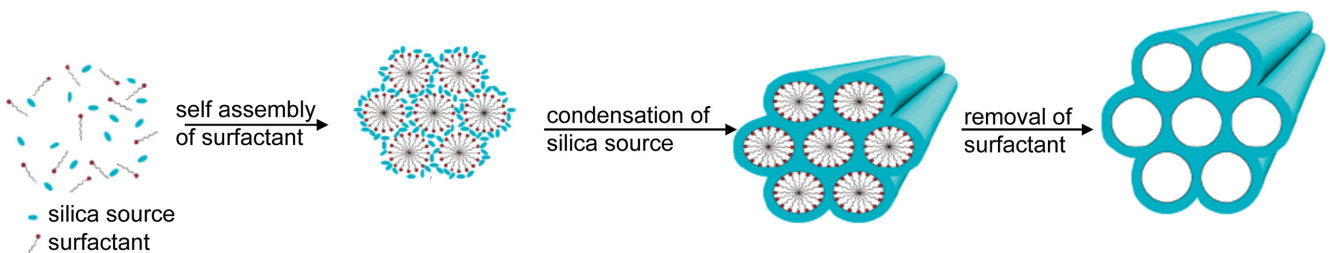


Fig. 1. Simplified mechanism of MCM-41 formation [5].

이 어렵게 되는데, 이때 소량의 거품제거제를 첨가하게 되면 균일한 수용액 혼합이 가능하게 되어, 제품의 재현성을 현저히 증가시키게 됨을 볼 수 있었다. 마지막으로 합성 최종 단계에서의 pH 조절을 들 수 있는데[4], 이는 앞서의 변수들 보다 더욱 최종 제품의 품질에 영향을 미치는 가장 중요한 과정이다. 수용액의 pH가 너무 낮으면 실리카의 용해도가 떨어지고, 너무 높으면 기공벽을 이루는 실리카가 용해되어 버려 고품질의 MCM-41을 얻을 수가 없다. 따라서 이를 방지하기 위해 적절한 pH 범위가 필요한데, 놀랍게도 pH의 조절은 제품의 구조뿐만 아니라 첨가된 금속 이온의 기공 내 분포에도 영향을 미쳐, 원하는 반응에 따라 어느 정도 촉매의 설계까지 가능하게 한다[7]. 수열 합성 온도 및 시간도 중요한 인자로 어떠한 제품을 만드느냐에 따라 결정이 된다. 본 제법에서는 합성 온도로 100 °C가 최적의 조건이었으며, 합성 시간은 실리카 MCM-41인 경우 4일, 금속 이온이 첨가된 경우 6일이 필요함을 알 수 있었다. 이는 금속 이온이 실리온 이온과 등방 치환을 함으로 인해 수열 합성 시 실리온 이온의 응축을 방해하는데 그 원인이 있는 것으로 생각된다[4]. 합성 온도 및 시간은 제조 방법에 따라 다르겠으며, 제안된 온도 및 시간 범위 외에서는 다른 형질의 물질이 만들어지게 된다. 수열 합성 후 여과 및 세척을 거친 후 상온 건조와 고온 소성을 하여 기공 내에 존재하는 주형 물질을 제거해야 하는데, 가장 중요한 단계로는 소성 방법이라 하겠다. 특히 금속이온이 첨가된 MCM-41의 경우 소성 방법에 따라 제품의 질이 결정되는데, 실리카 MCM-41의 경우에는 그리 큰 문제가 되질 않는다. 그 이유로는, 기공 내에 존재하는 주형 물질은 고온에서의 산화에 의해서만 제거가 가능한데, 처음부터 산화 조건으로 온도를 급히 증가시키게 되면 기공 내에서 주형 물질의 연소로 인한 발열 반응으로 인해 기공 벽 내의 금속이온들이 축출되어 표면에 분포가 되고 이 과정에서 분자체 구조도 망가지게 된다. 이를 방지하기 위해서는 아주 천천히 불활성 기체( $N_2$ , He, Ar 등)의 흐름 하에 온도를 소성 온도까지 증가시킴으로 인해 주형 물질이 기공 밖으로 서서히 이동하게 한 후, 같은 조건에서 충분한 시간이 지난 후에 산화 조건으로 바꾸어 주게 되면 금속 이온의 축출 및 구조의 변화 없이 고품질의 완제품을 얻을 수 있다. 첨가될 수 있는 금속 이온의 범위는 상당히 넓어 거의 모든 금속 이온의 치환이 가능하다, 사용되는 금속이온의 전자가에 따라 치환될 수 있는 양이 다른데, 대체로 낮은 전자의 금속이온들은 어느 정도의 양까지 100% 치환이 가능하나, 고 전자의 이온들은 상대적으로 그 치환 양이 낮다. 본고에 사용된 자세한 합성 방법은 참고문헌[3]에 기술되어 있다.

### 3. 특성화 방법

#### 3-1. 품질 평가를 위한 기본 특성화 방법

##### 3-1-1. XRD

제조된 MCM-41의 특성화 방법으로 가장 흔히 사용되는 방법으로는 XRD와 질소 흡탈착 방법이 있다. 비록 MCM-41이 비정형의 실리카로 이루어진 물질 이긴 하나, 균일한 크기의 기공들로 인해 낮은 회절각도범위에서 (100) 피크로 명명되는 강한 회절을 얻을 수 있으며, 기공 구조가 광범위하게 균일할수록 (100) 회절 외에 연이어 감지되는 (110), (200), (210) 등의 작은 회절들을 보이게 된다. 여기서 얻어지는 (100) 회절로부터 두 기공 간의 수직 거리인 육면체 격자 상수( $a_0$ )를 계산할 수 있으며[4], 질소 흡탈착 법에 의해 기공의 직경을 얻으면 기공 벽의 두께를 계산할 수 있다. 또한 분자체의 중

류에 따라 고유의 XRD 형태를 보이게 되어, 제조된 분자체의 종류를 파악하는데 유용한 방법이기도 한다. 제조된 분자체의 품질에 따라 회절 수와 강도가 변하긴 하지만, 이 방법은 X선이 닿는 특정 부위만의 결과를 보여주기에 때문에 시료의 평균적인 정보를 얻기에는 무리가 있다[8]. 따라서, 보다 신빙성이 있는 분석 방법이 필요한데, 대표적인 예가 부피 평균 값을 얻을 수 있는 질소 흡탈착 방법이다.

##### 3-1-2. 질소 흡탈착

질소 흡착 시 액화된 질소는 흡착 압력이 증가함에 따라 작은 크기의 기공부터 큰 기공 순서로 메우면서 연속적인 흡착 등온선을 얻게 된다. 이 과정에서 MCM-41과 같이 일정 크기의 기공들이 광범위하게 분포되어 있는 시료는 특정 흡착 압력에서 비슷한 크기의 기공들을 채우느라 흡착 압력의 갑작스런 증가를 보이게 되며, 이를 모세관 응축 현상이라 부른다. 기공의 크기가 광범위하게 균일할수록 이 모세관 응축현상은 현저하여 그 경사가 수직에 근접하게 되는데, 따라서 경사가 급할수록 고품질의 MCM-41이 얻어졌다고 볼 수 있다. 이렇게 얻어지는 모세관 응축의 접선의 기울기를 MCM-41의 구조 결정 인자로 사용할 수 있다.[8] 또한, 흡탈착 등온선으로부터 기공 크기 분포도를 얻을 수 있으며, 분포 곡선의 중간 높이에서의 폭(FWHM)으로부터 구조의 균일성을 비교할 수 있다. 이렇게 얻어지는 값들은 시료의 부피 평균들로 MCM-41 구조의 질을 보다 신뢰성 있게 비교할 수 있다.

##### 3-1-3. TEM

전자 현미경은 직접 분자체의 구조를 눈으로 확인 할 수 있는 장점이 있어 MCM-41의 기본 특성화에 많이 사용되고 있다. 질소 흡탈착 법에 의해 얻어진 기공의 크기 및 기공 벽의 두께 등을 직접 측정할 수 있는데, 그러기 위해서는 고품질의 시료를 얻어야 한다. 또한 첨가된 금속의 형태와 크기 및 분포 등도 얻어낼 수 있다. Fig. 2에서 한 예를 볼 수 있는데, 시료의 질에 따라 기공 형태의 명확성 및 균일 기공의 넓은 분포를 확인할 수 있다.

#### 3-2. 금속이온의 등방 치환을 간접적으로 증명하기 위한 특성화 방법

##### 3-2-1. 기공분포 비교

MCM-41에 첨가된 금속이온이 기공 표면에 분포하지 않고 기공

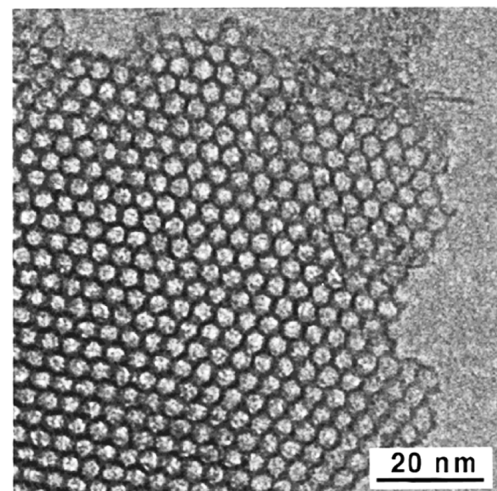


Fig. 2. TEM image of a successfully synthesized MCM-41 [9].

벽 내의 실리콘 이온과 등방 치환을 하여 주위의 산소 이온과 사면체를 이루고 있음을 증명하기 위해 가장 쉽게 사용될 수 있는 방법으로 질소 흡탈착 법이 있다. 실리콘은 금속 중에 그 이온 반경 크기가 가장 작아 산소 이온과 결합 시 그 결합 거리도 다른 금속 이온의 경우에 비해 짧다. 따라서, 금속 이온이 첨가된 MCM-41의 기공 분포 곡선을 순수 실리카 MCM-41의 결과와 비교해 보면 기공 분포가 조금 늘어나는 것을 볼 수 있다[4,8]. 이는 실리콘 보다 큰 금속이온의 첨가로 인해 산소와의 결합 거리가 증가하여 기공의 확장에 기여를 하는 데 그 원인이 있는 것으로 보인다. 실제로 금속이온이 기공 표면에 존재할 경우 표면 수산화와의 결합으로 기공벽을 끌어당기는 현상으로 인해 기공 반경이 감소하게 되며, 또한 금속 이온의 크기

로 인해 기공의 크기는 줄어들기 마련이다[10].

3-2-2. Solid NMR

좀 더 고급 특성화 방법으로 고체 NMR 방법을 이용할 수 있다. 금속 이온의 주위 산소 이온과의 결합 형태에 따라 보이는 특정한 화학적 전이 현상을 감지하는 방법으로, 이미 알려진 구조 형태를 가진 참고 물질들을 측정하여 제조된 시료들과 비교하면서 국부적인 결합 형태를 알아낼 수 있는 방법이다. Fig. 3에 서로 다른 기공 크기를 갖는 MCM-41에 바나듐이 치환된 예를 볼 수 있는데, 사면체의 구조를 갖는 것으로 알려진  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ 는 -580 부근에서 화학적 전이를 보이는 것을 볼 수 있다. 따라서, 이 부위에서 나타나는 전이들은 주위의 산소 이온과 사면체를 갖는 바나듐 이온들이 존재한다는 것을 알 수 있다. 반면에, 함침법에 의해 제조된 바나듐 시료의 경우 -300 부근에서 팔면체의 특적인 화학적 전이를 보이고 있다. 이는 대부분의 바나듐 이온들이 함침법에 의해서는 기공 내의 실리콘과 치환을 이루지 못하고, 표면에서 주위의 여섯 개의 산소 이온들과 결합하여 팔면체의 형태로 분산되어 있음을 알려준다. 이에 근거하여 제조된 V-MCM-41시료들을 비교해 보았을 때, 약 -500 부근에서 넓게 분포된 전이를 보이고 있으며, 기공의 크기가 증가할수록 분포가 좁아지는 것을 볼 수 있다. 또한 표면에 팔면체의 바나듐이 존재하지 않는 것을 볼 수 있는데, 이로부터 첨가된 모든 바나듐 이온들이 기공 벽 내의 실리콘과 등방 치환되었음을 알 수 있다. 그러나, 바나듐 이온의 크기로 인해 사면체의 구조가 다소 뒤떨릴 수 있으며, 이로 인해 화학적 전이가 다소 참고 시료와 차이를 보이게 되는 것으로 보인다. 이방법의 단점으로는 특정한 금속 이온들에 대해서만 적용될 수 있다는 것이다.

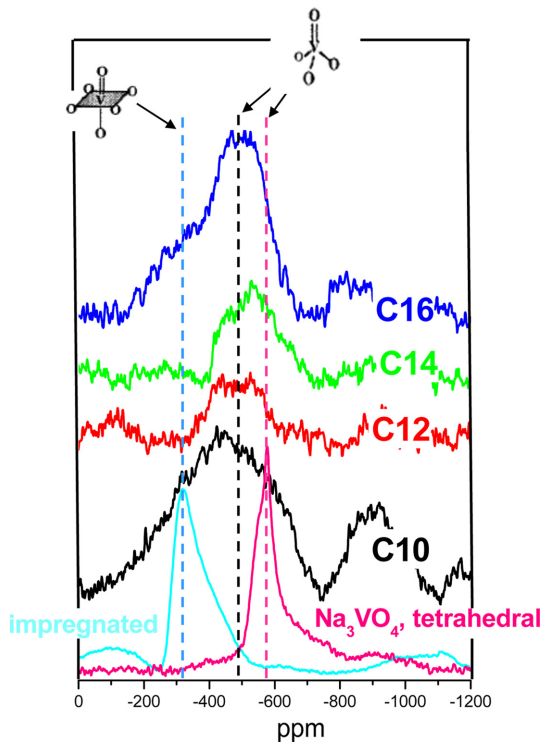


Fig. 3.  $^{51}\text{V}$  solid NMR spectra of V-MCM-41 having various pore diameters.

3-2-3. X-ray absorption

X선 흡수 실험은 에너지 흡수 영역의 선택에 따라 금속이온의 주위 산소와의 결합 형태뿐 아니라 동질 또는 이질 금속간의 결합 수를 정량화 할 수 있다. 가장 손쉬운 방법으로는 Fig. 4에 나타낸 것처럼 주 에너지를 흡수하는 전 단계까지의 범위에서 금속 이온의 주위 이온들과의 결합 형태를 판단할 수 있는 XANES(x-ray absorption near edge spectrum)이다. 고체 NMR과 마찬가지로 다양한 형태의 알려

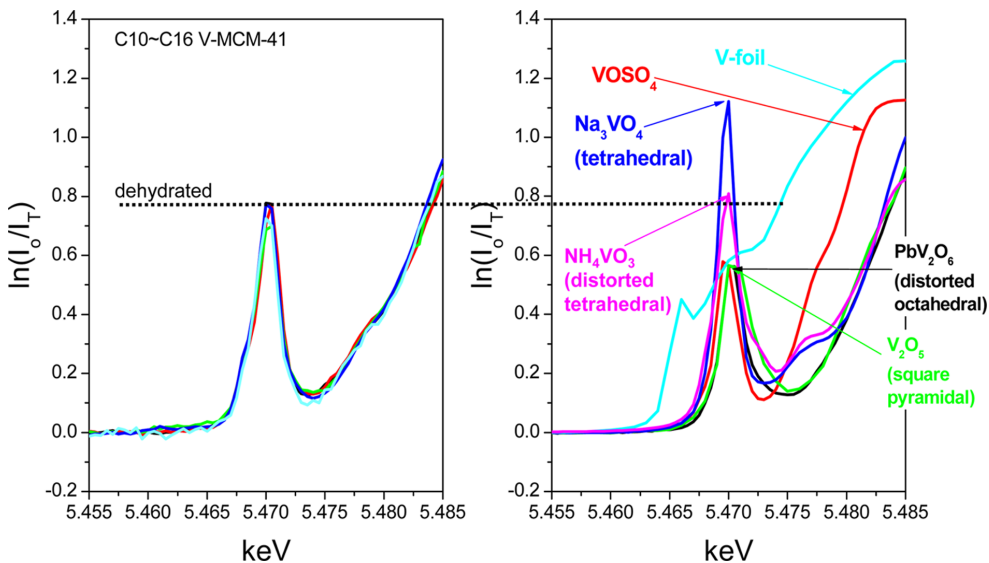


Fig. 4. XANES spectra of V reference samples and V-MCM-41 samples having various pore diameters.

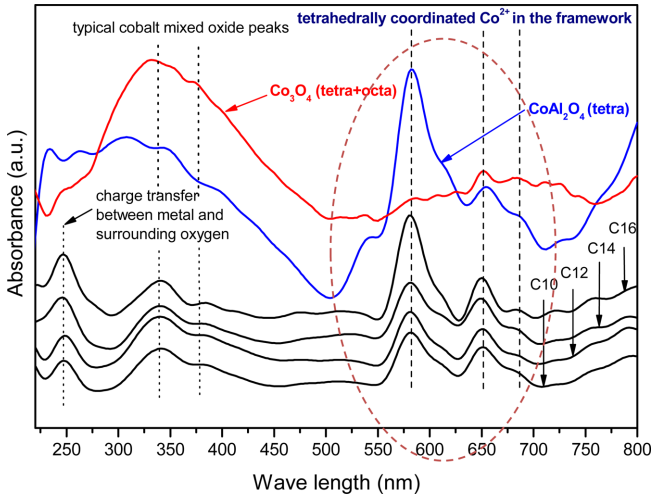


Fig. 5. UV-Vis spectra of Co reference samples and Co-MCM-41 having various pore diameters.

진 결합 형태를 갖는 참고 물질들을 측정 후 제조된 시료들과 에너지 흡수 피크의 크기를 비교하여 결합 형태를 판단할 수 있다. 그림에서 보인 바와 같이 여러 형태의 바나듐 화합물들을 측정 후 제조된 V-MCM-41 시료들을 비교해 본 결과 기공의 크기와 상관 없이 모든 시료들이 NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>와 같은 뒤틀린 형태의 사면체 구조를 갖는 바나듐의 형태를 보이고 있다. 이는 앞서의 NMR에서 예측한 결과를 증명하고 있다. 에너지 흡수 영역을 확대하게 되면 EXAFS(extended x-ray absorption fine structure)라고 불리는 측정이 가능하며, 이 범위에서는 금속과 다른 이온들 간의 결합 수 및 각도까지 계산할 수 있는 자료들을 얻을 수 있다. 실제로 바나듐의 산소 이온과의 결합 수를 계산해 본 결과 4 근방으로 나타났으며, 이는 바나듐이 실리콘 이온과 등방 치환을 하여 사면체 구조를 이루고 있음을 말해준다.

3-2-4. DR UV-VIS

또 다른 방법으로 앞서의 방법과 유사한 접근 법인 DR UV-VIS (diffuse reflectance UV-VIS)을 들 수 있다. 알려진 결합 형태의 참고 물질의 선택과 측정 그리고 제조된 시료와의 비교 등 같은 형태의 방법이다. Fig. 5에 보인 Co-MCM-41의 예에서와 같이 코발트 사면체 구조인 CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 비교해보면 모든 Co 이온들이 같은 형태의 사면체 형태를 보이고 있음을 알 수 있다. 이 방법은 임의의 형태인 고체 물질을 측정함에 의해 깨끗한 결과를 얻기가 힘이 들어 측정 및 분석에 있어 많은 반복이 필요하긴 해도, 상대적으로 다른 방법에 비해 저렴하고 손쉽게 접근할 수 있어 많이 사용되고 있다.

3-2-5. H<sub>2</sub> TPR

금속화합물의 정량화 및 정성화에 많이 사용되는 수소 승온 환원법을 이용하게 되면 금속이온의 표면 존재 여부와 화합물 형성 여부를 쉽게 판단할 수 있다. Fig. 6에 보인 코발트의 예에서와 같이 함침법에 의해 금속을 첨가하게 되면 대부분 낮은 온도에서 환원되는 표면에 존재하는 금속 산화물 형태이거나 실리카와의 반응으로 인해 보다 높은 온도에서 환원되는 표면 화합물(film type cobalt silicate)을 형성하게 된다. 하지만 코발트 이온이 기공 내의 실리카 이온과 치환되게 되면 표면의 금속 산화물은 사라지게 되고 대신 상당히 높은 온도에서 단일 환원 피크를 보이게 된다. 이는 코발트 2가 이온의

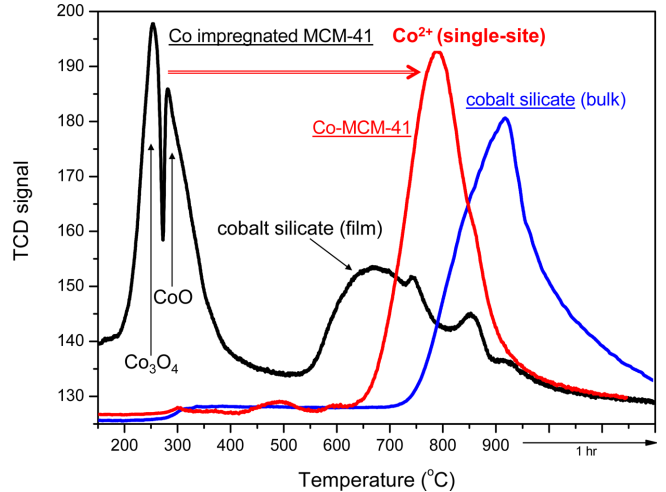


Fig. 6. Hydrogen TPR results of Co-MCM-41 samples prepared by impregnation and isomorphous substitution.

환원에 해당하는 것으로 또 다른 형태(bulk type)의 cobalt silicate와는 환원 온도에 있어 차이를 보이게 된다. 따라서, 관찰된 환원 온도의 증가는 금속이온의 등방 치환에 의한 것임을 알 수 있다. 이 방법은 간접적인 금속이온 분포 정보를 얻을 수 있고 정량화가 용이해 금속이온 치환 MCM-41의 특성화에 매우 유용하다.

이밖에 Raman을 이용하게 되면 금속 산화물의 표면에서의 분포 형태를 관찰할 수 있는데, 단점으로는 산화물에 대해서만 측정이 가능하고, 표면적이 크거나 금속의 양이 작고 분산도가 높은 경우에는 측정이 불가능하다[11]. 대부분의 금속 첨가 MCM-41의 경우에는 금속의 원자 규모의 분포로 인해 전혀 측정이 되질 않고 있다. FTIR을 이용하게 되면 기체의 흡착 양상에 따라 금속이 표면 또는 기공 벽 내에 분포되어 있는 양상을 정량화할 수 있다[12].

4. 금속 이온 치환 MCM-41의 물리 화학적 특성 및 반응 특성

본 절에서는 위에서 언급한 특성화 실험을 통해 얻어진 금속 이온 치환 MCM-41 시료들의 물리 화학적 특성에 대해 살펴보겠다.

4-1. 기공 곡률 반경 효과와 환원 안정성

기공 곡률 반경의 촉매 반응 및 특성에 미치는 영향은 오랫동안 실현될 수 없었던 학문적인 호기심으로 남아있는 과제였다. 서로 다른 기공 크기를 갖는 제올라이트로는 화학 조성 및 그에 따른 산도의 변화 때문에 신빙성이 있는 결과를 얻을 수가 없었다. 그러나 화학적 조성을 고정하고 기공의 크기만 조절이 가능한 M41S 계열의 물질들이 등장한 이후로 실현 가능성이 높아졌다. 여전히 고 전자가 첨가 금속 이온의 양을 일정하게 고정하기 위한 노력이 필요하나, 이 또한 실험의 설계 및 통계학적 분석으로 실현 가능하게 되었다[11, 13-15]. 저 전자가 금속 이온의 경우에는 첨가 금속 이온의 양이 기공의 크기에 상관없이 일정한 시료를 얻을 수 있어 기공 곡률 반경 효과를 보다 용이하게 검토할 수 있다. 한 예로, 서로 다른 크기의 기공을 갖는 MCM-41에 첨가된 코발트의 환원특성을 살펴보기 위하여 수소 승온 환원 실험을 실시한 결과 재미있는 현상을 발견할 수 있었다. Fig. 7에 보인 바와 같이 기공 크기가 감소할수록 코발트의

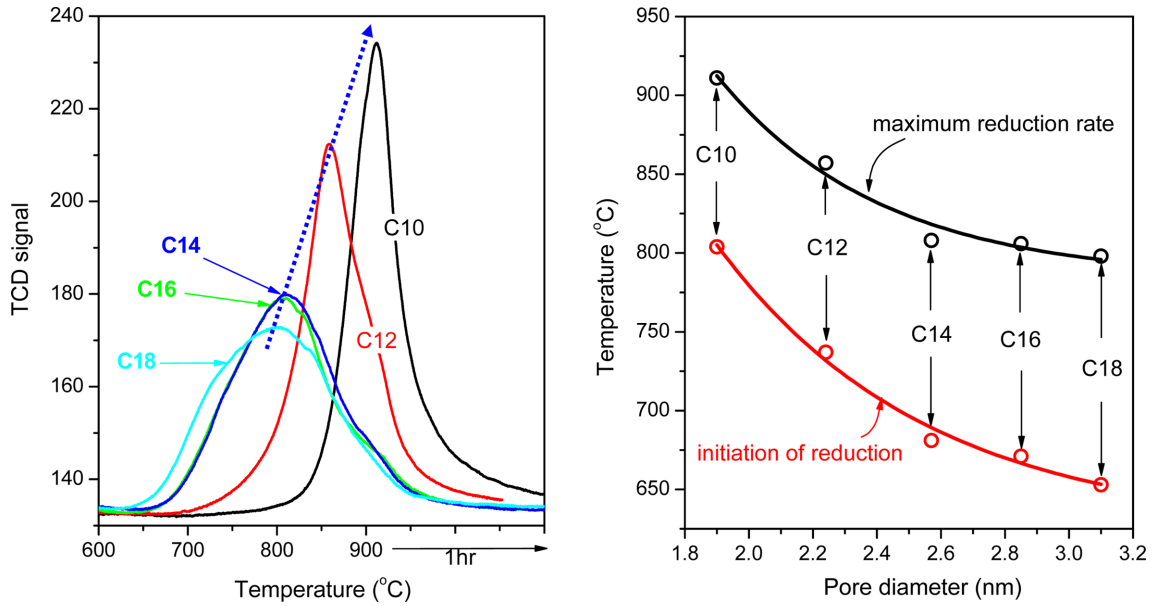


Fig. 7. Radius of pore curvature effect in Co-MCM-41 detected during hydrogen TPR.

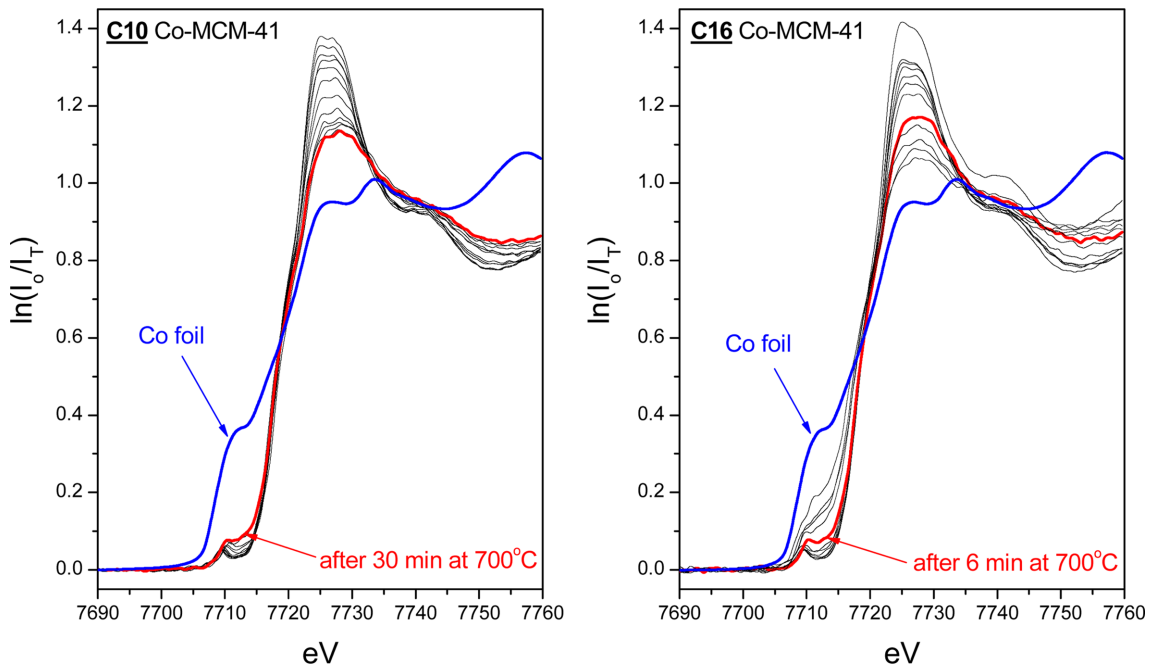


Fig. 8. Hydrogen TPR XANES of C10 and C16 V-MCM-41 samples.

환원 온도가 일정하게 증가하는 것을 볼 수 있다. 최고 환원속도를 보이는 온도 및 환원이 시작되는 온도를 기공 크기와 비교해 보면 우측의 그림에서 볼 수 있듯이 기공 크기의 증가에 따라 환원 온도가 단순 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 지금까지 발견된 기공 곡률 반경 효과 중 가장 현저한 현상으로, 기공의 크기와 금속 이온의 환원 내 구성에는 깊은 상관성이 있음을 보여주고 있다. 이를 다른 방법으로 증명해보기 위하여 작은 기공(C10)의 Co-MCM-41과 큰 기공(C16)의 Co-MCM-41을 선택하여 X선 흡수법의 하나인 XANES를 700 °C에서 고 순도 수소 흐름 하에 실시하여 시간에 따른 코발트 이온의 환원 양상을 비교해 보았다. Fig. 8에서 볼 수 있듯이 작은 기공의 경우에는 이 온도에서 30분간을 유지해도 코발트 금속으로의 전이가

보이지 않고 여전히 부분 환원된 이온의 형태로 남아있는데 비해, 큰 기공의 경우에는 약 6분 후부터 환원이 가속되어 30분 후에는 상당량이 코발트 금속으로 환원됨을 알 수 있다. 그러나 두 경우 모두 완전 환원이 되지 않는 것으로 보아 치환법에 의해 제조된 시료가 고온 환원 조건에서 상당히 안정함을 알 수 있다. 이로 미루어 표면상에 미세 금속 입자가 고르게 분포되어 있음을 짐작할 수 있다. 이러한 기공 크기에 따라 서로 다른 환원 안정성을 보이는 이유는 기공을 이루고 있는 실리카 고리의 크기에 따른 안정성의 차이에서 기인하는 것으로 몇몇 문헌들에서 설득력 있게 설명을 하고 있다[16,17]. 기공의 크기에 따라 환원 안정성이 다르고, 고온 환원 안정성으로 인해 미세한 코발트 금속 입자들이 표면에 형성되었을 것으로 짐작

**Table 1. Comparison of the coordination numbers of the partially and completely reduced Co-MCM-41 samples having various pore diameters**

Pore diameter (nm)	First shell average coordination number					
	Partial reduction				Complete reduction	
	After reduction at 700 °C by H <sub>2</sub> for 30 minutes		After CO disproportionation at 800 °C for 1 hour		After TPR from room temperature to 900°C and soaked for 1 hr at 900 °C	
	Co-Co	Co-O	Co-Co	Co-O	Co-Co	Co-O
1.90 (C10)*	1.15	3.35	6.13	2.03	9.90	0.55
2.24 (C12)*	2.97	2.76	6.56	2.01	9.37	0.59
2.57 (C14)*	4.65	1.81	6.98	1.54	8.47	0.56
2.85 (C16)*	4.86	1.73	7.17	1.36	8.04	0.55
3.10 (C18)*	6.31	1.24	7.43	0.70	7.52	0.61

(\*) : carbon number of surfactant

이 되어, 실제로 얼마나 작은 금속 입자들이 형성되었나 살펴보기 위해 X선 흡수법의 하나인 EXAFS를 실시하여 주위 원소와의 결합 수를 계산해 본 결과, Table 1에서 보듯이 Co-MCM-41 시료들을 부분 환원했을 때는 코발트 원소 간의 결합 수가 기공의 크기가 증가함에 따라 같이 증가함을 볼 수 있다. 결합 수의 증가는 입자의 크기가 증가함을 의미하며, 그 크기는 환원 방법에 따라 1~1.5 nm 이하 입이 밝혀졌으며[3], 이는 100%의 분산도로 해석이 된다[18]. 이와 같이 기공 크기에 따른 다른 크기의 금속 입자들이 형성되는 것은 앞서 승온 환원법에서 예상한 바와 같이 기공의 크기에 따라 환원 안정성이 다른데 그 원인이 있는 것으로 생각된다. 그러나, 완전 환원 시에는 입자크기의 변화 경향이 부분 산화되는 반대의 현상을 보이고 있다. 즉, 기공의 크기가 증가할수록 금속 입자의 크기가 감소하고 있다. 이는 환원의 진행 정도에 따라 기공 크기에 따른 금속 이온의 환원 속도론 적 측면에 있어 커다란 차이가 있음을 의미한다.

#### 4-2. 결합(Anchoring) 효과

1980년대 말부터 1990년대 초반, 함침법에 의해 제조된 촉매상에서의 금속 입자의 안정성을 설명하기 위해 anchoring 효과가 도입된 바 있다[19,20]. 그러나 함침법에 의해 제조된 촉매의 안정성 한계 때문에 400 °C 미만의 온도에서 언급을 하고 있다. 코발트가 직접 기공벽 내로 도입된 Co-MCM-41 촉매는 700 °C 이상의 온도에서도 안정성이 있어 완전 환원이 이루어지지 않고 기공의 크기에 따라 환원 정도가 다르게 나타나고 있다[3]. 즉, 일부의 코발트 이온만이 금속 입자로 환원되어 미세한 크기로 표면에 분포하게 된다. 동시에 상당량의 환원되지 않은 또는 부분 환원된 코발트 이온들은 기공벽 내 및 표면 부근에 분포하게 된다. 완전 환원된 미세 금속 입자들의 일부는 아무런 물리 화학적 제한 없이 기공벽 표면에 분포할 것이며, 또 다른 일부는 표면 가까이 분포되어 있는 코발트 이온과 전자기적으로 결합(anchoring)을 하여 안정된 상태를 유지하게 된다. 이 상태에서 환원 온도가 더욱 상승되거나 환원 시간이 길어지게 되면 아무런 제약이 없는 금속 입자들은 표면에서 자유로이 이동 및 응집하게 되어 보다 큰 입자로 성장을 하게 되며, 결합 상태의 금속 입자들은 표면에서의 이동이 제한되어 상대적으로 크기가 작은 형태를 유지하게 된다. 따라서, 기공의 크기가 작은 경우에는 완전 환원이 되지 않은 금속 이온들이 큰 기공에 비해 더 많이 표면에 존재하기 때문에 결합 효과로 인해 더 이상의 금속 입자의 성장이 어렵게 되며, 이로 인해 평균 금속 입자크기가 큰 기공의 경우보다 작게 된다. 하지만 완전 환원이 된 후의 상황은 이와 반대의 현상을 보이게 된다. 즉, 모든 금속 이온들이 환원이 되어 기공벽 표면으로 노출을 함과 동시에

자유로이 이동을 하게 되는데, 큰 기공의 경우에는 이러한 현상이 작은 기공 보다 낮은 온도에서 시작될 것이다. 보다 높은 온도에서 작은 기공의 금속 이온들이 완전 환원되어 자유 이동이 시작될 순간, 이미 큰 기공의 금속 입자들은 더욱 큰 입자로 성장을 하여 그 무게로 인해 이동 속도가 줄어들기 시작하는데 반해, 작은 기공의 작은 입자들은 아직 활발한 이동을 함으로써 금속 입자 성장 속도가 증가하여 결국은 평균 입자 크기가 큰 기공의 그것 보다 커지는 결과를 낳게 된다. 결과적으로 환원 정도에 따라 금속입자의 기공벽 표면에서의 이동 속도와 응집 속도 및 금속 이온의 환원 속도가 최종 금속 입자의 크기를 결정하는 것으로 생각된다. 실제로 모델 촉매를 제조하여 CO 화학흡착을 실시해 본 결과 결합 효과가 있는 촉매의 경우 3배 이상의 작은 크기의 금속 입자들이 형성됨을 볼 수 있었다[12].

#### 4-3. 금속 입자의 부분 덮힘 효과

같은 양의 코발트를 함유하는 함침법에 의해 제조된 촉매와 치환법에 의해 제조된 촉매로 일산화 탄소 메탄화 반응(CO methanation)을 실시하게 되면 반응 활성에 있어 큰 차이를 보이게 된다[12]. 치환법에 의해 제조된 Co-MCM-41을 완전 환원시켜 함침법 촉매와 같은 금속 입자 함량이 되도록 하여도 활성이 함침법 촉매에 이르지 못한다. 고려될 수 있는 차이점으로는 촉매 제법의 차이에서 오는 최종 금속 입자들의 표면에서의 상태이다. 함침법에 의해 제조된 촉매의 경우에는 처음부터 모든 코발트 염들이 표면에 존재하며, 완전 환원 후에도 표면에서 반응물에 완전 노출된 상태로 남아있게 된다. 반면, 치환법에 의해 제조된 촉매에서는 모든 코발트 이온들이 기공 벽 내에 분산되어 있다가, 환원 온도가 상승함에 따라 비어가는 산소 이온의 자리를 따라 표면으로 이동하게 되는데, 이때 일부의 무정형의 실리카가 같이 이동을 하거나 금속 입자의 표면 노출 시 실리카에 의해 부분적으로 덮힘 있을 수 있다. 이렇게 부분적으로 실리카에 의해 덮혀있는 금속 입자들은 반응물의 흡착력이 약하거나 아예 흡착이 안되어 반응도중 더 이상의 반응 참여없이 벗겨 나갈 수 있다. 즉, 흡착력의 세기에 있어 두 제법 간에 큰 차이가 있게 된다. 두 제법에 의해 제조된 촉매의 흡착력은 CO 화학 흡착 FTIR이나 반응속도론 적 검토 등으로 증명될 수 있으며[12], 실제로 Fig. 9에 보인 바와 같이 TEM에 의해 환원된 금속의 상태를 확인할 수 있다. 이러한 부분 덮힘 효과는 반응 초기에는 불리하겠으나, 시간이 지날수록 또는 온도가 높아질수록 활발한 표면 이동 없이 서서히 노출이 되어 계속 활성이 증가하게 된다[12]. 따라서 환원 내구성이 요구되는 촉매반응에 있어서는 매우 유용한 특성이자.

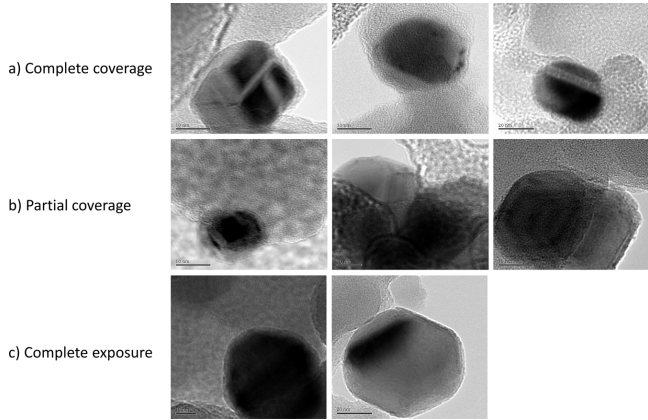


Fig. 9. TEM images of Co-MCM-41 samples after a complete reduction.

4-4. pH 효과

금속 이온 첨가 MCM-41 촉매 제조 시 수열 합성 전에 pH를 적정 범위에서 조절하게 되면, 물리적 및 화학적 특성이 변하게 된다. 한 예로 C16 Co-MCM-41 제조 시 pH를 10.5~12의 범위에서 조절하게 되면, pH가 증가할수록 기공의 균일성 및 다공성이 증가하여 보다 좋은 품질의 제품을 얻을 수 있다[7]. 또한, 낮은 pH에서는 기공벽 내로 코발트 이온들이 전량 치환되지 못하고 일부 표면에 남아 있게 되는데, 이 표면 산화물들은 낮은 온도에서 환원되어 수소 분해 반응을 일으키는 활성점으로 작용하며, 이로 인해 기공벽 내의 코

발트 이온들의 환원을 촉진하는 기능을 하게 된다. 이로 인해 기공벽 내의 코발트 이온의 환원 온도가 pH가 낮아질수록 저온으로 이동을 하게 된다. 그러나 기공의 크기가 작은 경우에는 pH와는 상관 없이 전량이 기공벽 내로 치환되는데, 여전히 환원 온도가 낮은 pH일수록 감소하는 것을 볼 수 있다. 따라서 표면 산화물에 의한 수소 분해 반응이 유일한 환원 온도 차이를 보이는 원인이 아님을 알 수 있다. 즉, pH의 변화는 금속 이온의 기공 벽 내에서의 치환 양상에 변화를 줄 수 있음을 짐작할 수 있다. Fig. 10에 보인 바와 같이 비정형의 실리카로 이루어진 기공벽 내에서 금속 이온이 등방 치환을 하게 되면 기공벽 내에서 연속적인 분포를 할 수가 있다. 일부는 표면 가까이 분포할 수 있으며, 또 다른 일부는 기공벽 깊이 분포할 수 있다. 금속 이온의 분포 양상에 따라 환원에 의한 표면으로의 이동 양상이 다를 것 이며, 표면 가까이 있을수록 환원 온도가 낮을 것이다. 대부분의 환원 양상을 보면 비대칭의 구조를 이루게 되는데, 이를 Gaussian법으로 분석해 보면 대략 세 가지의 환원 피크로 구성되어 있다. 즉, pH가 낮아질수록 표면 부근의 이온들의 양이 증가함을 볼 수 있으며, 이로 인해 환원 온도가 낮은 온도 쪽으로 전이되는 것을 알 수 있다. 한편 pH가 증가할수록 표면 수산기의 양이 많아져 환원 안정도가 증가할 수 있다고 생각되어, 직접 서로 다른 pH로 제조된 시료들의 수산기를 FTIR로 분석해 본 결과 단위 표면적 당 수산기의 농도가 일정함을 알 수 있었다. 따라서 환원 온도의 변화는 pH 조절에 의한 금속 이온들의 기공벽 내에서의 분포 변화에 그 원인이 있는 것으로 생각된다[7].

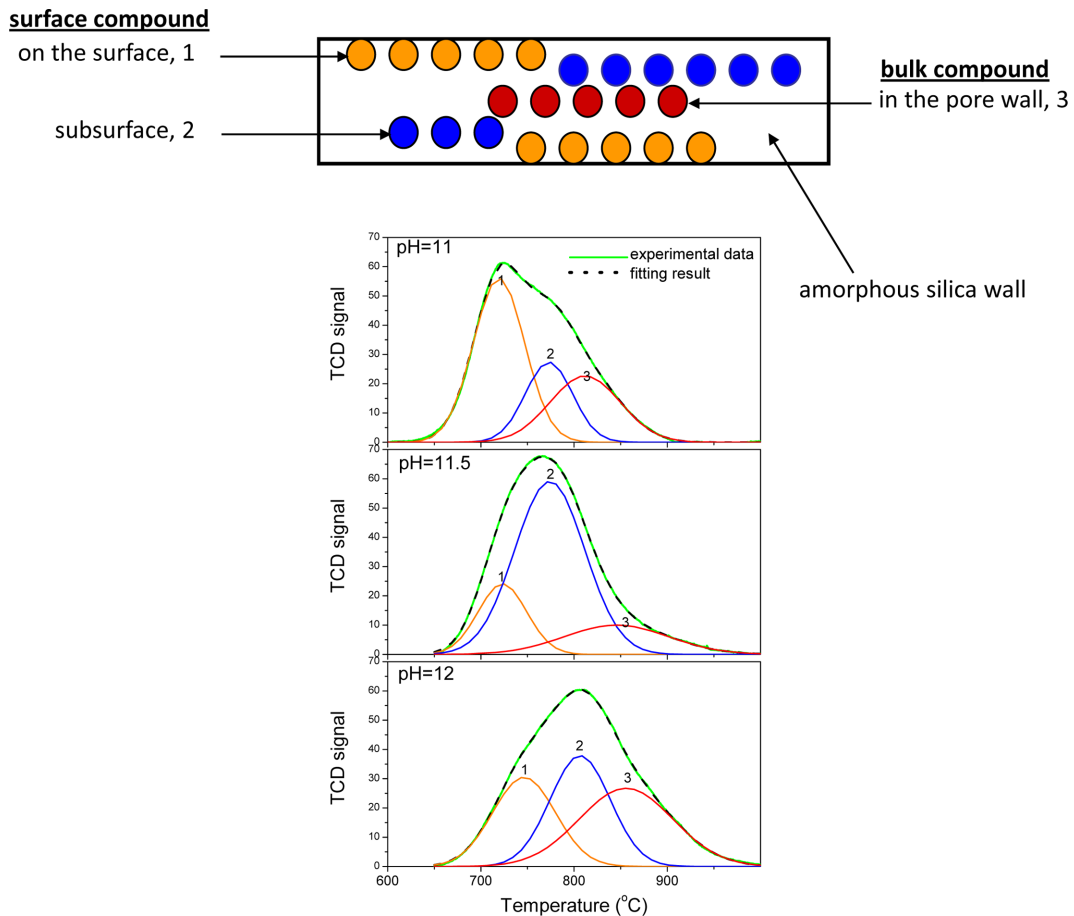


Fig. 10. Deconvolution results of the C16 Co-MCM-41 samples with different pH.

## 5. 금속 이온 치환 MCM-41을 이용한 시험 반응

특성화 과정을 통해 발견된 물리 화학적 현상들의 효과를 살펴보기 위해 시험 반응들을 실시해 보았다.

### 5-1. CO/CO<sub>2</sub> 메탄화 반응(methanation)[12,21]

금속 이온이 MCM-41 기공벽 내의 실리콘과 치환될 경우 환원 안정성이 있음을 볼 수 있었는데, 그 원인으로는 비정형 실리카에 의한 환원된 금속 입자들의 부분 덮힘으로 인한 것으로 생각되었으며, 이를 증명하기 위한 예로는 대표적인 금속 입자 반응인 CO/CO<sub>2</sub> 메탄화 반응을 들 수 있다. 앞서 잠시 설명한 바와 같이 금속이온을 직접 치환하게 되면 합침법에 의해 제조된 촉매에 비해 환원된 금속 입자의 부분 덮힘으로 초기 활성이 떨어지는 것을 볼 수 있다. 그러나 반응 시간이 길어질수록 금속 입자들은 서서히 이동을 하게 되어 표면으로 노출되는 양이 늘게 되며, 결국은 계속적으로 활성이 감소되는 합침법 촉매보다 우수한 활성을 보이게 된다. Fig. 11에 이 반응의 예로 Ni-MCM-41의 두 제법에 따른 활성의 차이를 보이고 있다. 시간이 지남에 따라 치환법으로 제조된 촉매의 경우 활성이 계속 증가하여, 일정 시간 후에는 반응 초기부터 계속 비활성화가 일어나는 합침법 촉매의 활성을 넘어서게 된다. 이는 앞서 설명한 치환 촉매의 결합 및 부분 덮힘 효과에 의한 환원 안정성을 잘 보여주고 있다.

### 5-2. 메탄올 부분 산화 반응(Methanol partial oxidation)

화학적 조성을 고정하고 기공의 크기를 조절할 수 있는 MCM-41의 등장으로 기공 곡률반경에 따른 촉매 반응 활성의 변화 여부를 시험할 수 있게 되었다. 단, 기공의 크기가 변화함에 따라 대부분 표면 부근의 실리콘 이온과 치환되는 전자가 높은 금속 이온의 경우에는 치환되는 양이 변하게 된다. 기공 반경이 클수록 금속이온과 산소와의 결합각도가 증가하고 실리카 고리의 크기도 증가하여 상대적으로 많은 공간과 단위 고리 당 실리콘 이온의 양이 늘어 그만큼 치환될 수 있는 금속이온의 양도 늘어나게 된다. 따라서 기공 크기에 따른 금속이온의 치환량을 일정하게 유지해야 순수 기공 반경의 효과를 비교할 수 있다. 이를 달성하기 위해서는 무수히 반복되는 실험을 통해 시행 착오법으로 결정을 해야 하나, 다행히 합성 변수를

고려한 실험의 설계와 통계학적 분석법에 의해 제한된 실험 가짓수를 얻어낼 수 있고, 이에 따라 손쉽게 일정량의 금속 이온을 포함하는 서로 다른 기공의 크기를 갖는 촉매를 만들 수 있다[11,13]. 이렇게 해서 기공 크기가 다른 0.4% V-MCM-41 촉매를 제조하여 메탄올 부분 산화반응을 실시해본 결과, 낮은 온도에서는 촉매 간의 차이가 보이지 않으나 반응 온도가 증가하면서 기공 곡률 반경에 따른 전환율 및 생성물의 차이를 뚜렷이 보이며, 이는 바나듐 이온의 기공크기에 따른 환원 안정성에 그 원인이 있는 것으로 보인다. 이러한 기공 곡률 반경 효과는 바나듐의 농도가 증가할수록 감소하게 된다[11]. 이렇게 제조된 촉매는 바나듐의 함량이 상당히 낮음에도 불구하고 원자 규모의 분포로 인해 상업용 촉매와 비교 시 활성이 더 우수하며, 반응 후의 촉매 안정성 또한 반응 전에 비해 차이가 없음을 알 수 있다.

### 5-3. 메탄 부분 산화 반응(Methane partial oxidation)

메탄 산화 반응에 의한 포름알데히드를 합성하는 상업 공정은 메탄에서 메탄올을 거쳐 포름알데히드를 얻어내는 다단계 반응 공정을 사용하고 있다. 따라서 직접 메탄에서 포름알데히드를 만들어내는 단일 반응이 가능하다면 경제적인 면에서 커다란 이득이 있을 수 있다. 문제는 생성물인 포름알데히드의 열역학적 안정성이 메탄에 비해 상당히 낮아 메탄의 전환율을 높여야 하면 생성된 포름알데히드가 전량 산화되어 버리기 때문에, 메탄의 전환율을 낮은 범위에서 유지해야 한다는 것이다. 따라서 선택도가 더욱 중요할데, 메탄을 산화 반응과 같은 촉매인 V-MCM-41을 사용해 본 결과 포름알데히드로의 선택도가 60% 전후를 보이는 우수한 결과를 얻을 수 있었다. 연속적으로 일어나는 생성물의 산화 반응을 억제하기 위해 공간속도를 증가시켜 보면 넓은 온도 범위에서 고 선택도를 유지하는 것을 볼 수 있다. 바나듐의 양이 늘어날수록 최고 반응 속도를 보이는 온도가 낮은 온도 쪽으로 이동하는 경향이 있다. 또한 합침법에 의해 제조된 촉매에 비해 치환법 촉매의 경우 포름 알데히드의 수율이 두 배 가까이 되는데, 이는 다시 한번 치환법에 의한 촉매 제법의 우수함을 말하고 있다. 반응 전후의 촉매 안정성 또한 월등함이 증명되었다[22].

### 5.4. CO 동종간 주고 받기 반응(disproportionation)에 의한 단일층 탄소 나노튜브(single walled carbon nanotubes, SWNT) 합성

단일층 탄소 나노튜브(SWNT)는 단일 탄소층인 그래핀(graphene)이 말린 형태로, 말리는 방향(chirality)에 따라 그 전자기적 성질이 크게 차이가 나고, 같은 방향으로 말린다 해도 튜브의 크기에 따라 그 성질이 달라질 수 있다[23]. 따라서, 생성되는 탄소튜브의 다양성이 제법에 의해 어느 정도 조절될 수 있다면 응용 단계에서 튜브의 분리 작업이 간소화될 수 있어 공정상의 이점이 있다. 여러 알려진 탄소 튜브의 제법 중에서 고체 촉매를 이용한 제법이 생성되는 튜브의 조절이나 대량 생산으로의 응용이 상대적으로 용이하다[24]. 탄소 튜브의 생성 메카니즘으로는 금속의 입자가 튜브의 크기를 결정한다는 제안이 가장 설득력이 있는데[25,26], 따라서 표면상에서 금속입자의 크기를 조절할 수 있다면 가장 이상적인 촉매라 할 수 있겠다. 고온 환원 조건에서 대부분의 금속 입자들은 자유로이 표면상에서 이동을 하게 되어 금속 입자의 성장이 급속하게 이루어 지는데, 입자의 크기가 너무 커지게 되면 원하는 탄소구조가 만들어지지 않고, 너무 작으면 탄소의 용해도가 떨어져 탄소 구조물이 형성되지 않는다. 따라서 금속 입자들의 이동 속도와 탄소 구조물의 형성 속도가 잘 맞아

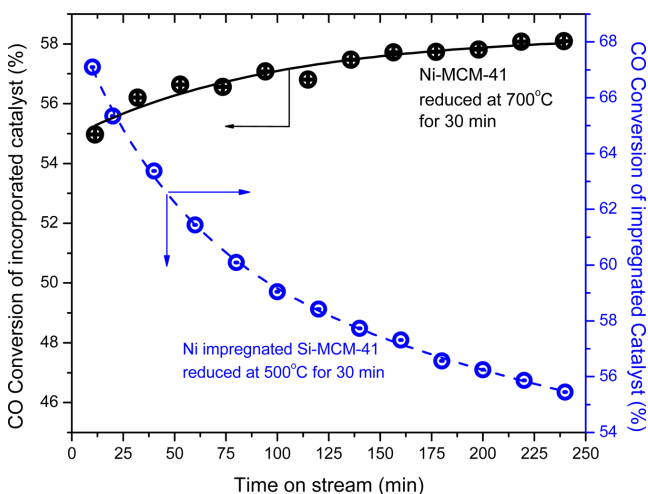
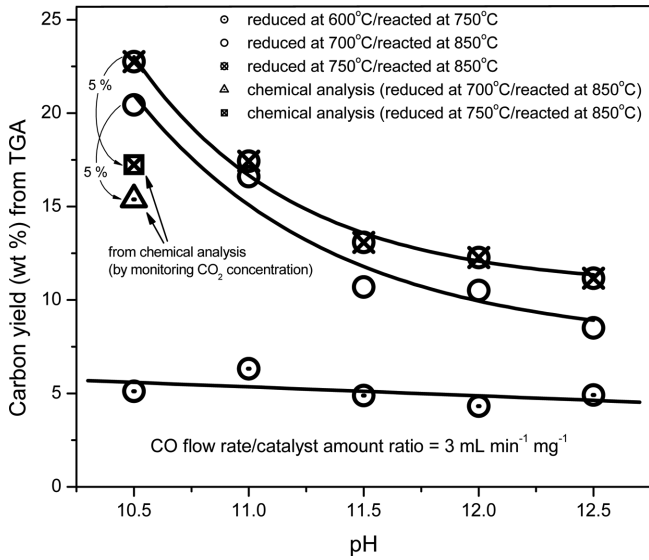


Fig. 11. CO methanation result of the Ni impregnated and incorporated catalysts.



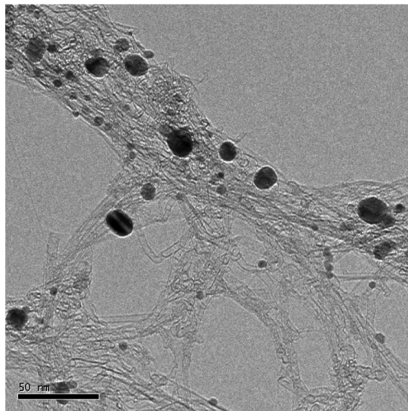
**Fig. 12.** Carbon yield obtained under the different reduction and reaction conditions as a function of the initial pH of the catalyst synthesis solution.

떨어져야 하는데, 이를 위해서는 금속 입자의 고온 환원 조건에서의 안정성이 필요하다. 이를 만족시키기 위한 촉매로는 앞서 거론된 Co-

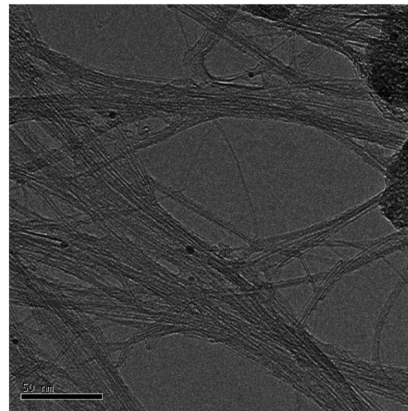
MCM-41이 있다. 금속 이온의 완전 치환과 그에 따른 느린 환원 속도, 그리고 환원 후의 이동 속도가 부분 덮힘에 의해 조절이 되는 등 고온 환원 반응 조건에서 적절한 특징들을 갖추고 있다.

서로 다른 기공 크기를 갖는 Co-MCM-41을 사용해 보면, 기공의 크기에 따라 환원된 금속 입자의 크기가 변하고 입자 크기에 따라 단일층 탄소 나노튜브의 크기가 결정되는 메카니즘으로 인해 서로 다른 크기의 단일층 탄소 나노튜브가 형성되는 것을 볼 수 있다[23]. Fig. 12와 13은 pH 조절에 따른 단일층 탄소 나노튜브의 수율과 품질 차이를 보여주고 있다. 높은 pH에서는 환원 안정성으로 인해 완전 환원되지 않은 금속 이온들이 반응물인 일산화탄소와 반응하여 유용성이 심한 금속 카보닐을 형성하게 되어 금속 입자의 크기 조절이 불가능해지며, 이로 인해 SWNT의 수율도 떨어지고 품질도 현저히 저하되는 것을 볼 수 있다[27]. 이러한 현상은 같은 pH 하에서의 서로 다른 기공 크기에서도 일어나는데, pH 효과에서 예를 들었듯이 기공의 크기가 큰 경우는 완전 치환이 안되고 소량의 표면 산화물이 형성되는데, 이의 현저히 낮은 온도에서의 환원으로 인해 보다 많은 큰 크기의 금속 입자들이 형성되는데 그 원인이 있다. 이는 함침법 및 그래프팅(grafting)법에 의해 제조된 촉매로 증명을 할 수 있는데, 실제로 이들 촉매의 단일층 탄소 나노튜브 수율은 치환법에 비해 현저히 낮은 것으로 밝혀졌다[27]. 또한 공간 속도를 증가시키기에 따라 생성된 탄소구조의 부산물인 CO<sub>2</sub>에 의한 재 산화가 방지되어 탄소튜브의 수율이 증가함을 관찰할 수 있는데, 적절한 기공 크기의 Co-

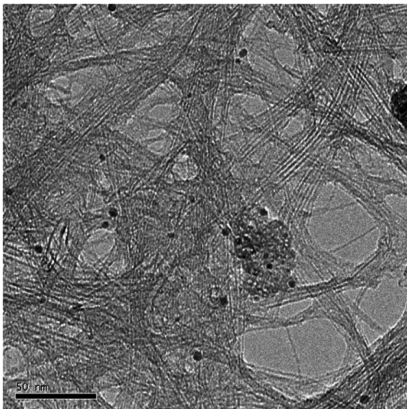
a) pH=10.5, reduced at 600°C/reacted at 750°C



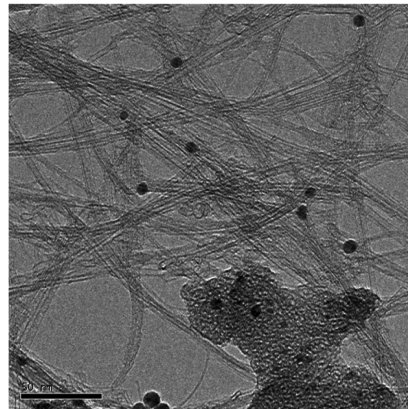
b) pH=10.5, reduced at 700°C/reacted at 850°C



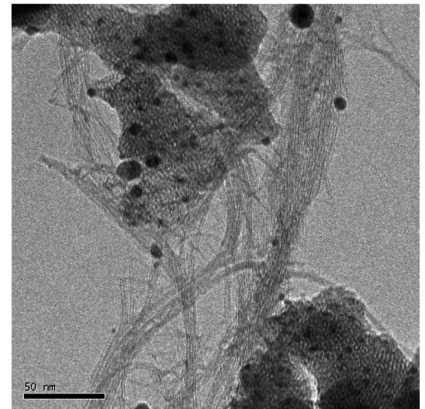
c) pH=11.0, reduced at 700°C/reacted at 850°C



d) pH=11.5, reduced at 700°C/reacted at 850°C



e) pH=12.5, reduced at 700°C/reacted at 850°C



**Fig. 13.** TEM images of the unpurified single-walled carbon nanotubes (SWNT) produced by using C10 Co-MCM-41 catalysts synthesized under different initial pH values.

MCM-41을 선택하고 완전 환원 시 결함이 낮은 고 품질(>97% SWNT) 고 수율(>35% yield)의 단일층 탄소 나노튜브를 얻을 수 있다[27]. 이렇게 얻어진 단일층 탄소 나노튜브는 표면적이 1,000 m<sup>2</sup>/g 이상을 보여 촉매 담체로서의 응용이 가능하다.

## 6. 결 론

금속 이온 치환 MCM-41의 제법과 특성화 방법, 그리고 물리화학적 특징 및 이를 증명하기 위한 반응의 예를 들어보았다. 촉매로서의 응용을 위해 나트륨이 포함되지 않은 제법을 이용하였으며, 기본적인 특성화 방법에 대해 그 특징을 살펴보았다. 물리화학적 특성으로 anchoring 효과, 실리카에 의한 부분 덮힘 효과, 그리고 기공 곡률반경 효과 등을 제조된 촉매의 특성화 과정 중에 발견하였으며, 각 효과의 특성에 대해 살펴보았다. 발견된 물리화학적 특성의 반응 예로 CO/CO<sub>2</sub> 메탄화 반응, 메탄올/메탄 산화반응, 그리고 CO를 이용한 단일층 탄소 나노튜브의 합성에 대해 검토해 보았다. 결론적으로, 주의깊게 제조된 금속 이온 치환 MCM-41 촉매는 원자 규모의 금속 이온 분산이 가능하고, 안정성이 뛰어나 기존 촉매 제법에 비해 몇몇 반응에서 우수한 활성을 보이고, 특히 고온 환원 조건에서의 안정성은 타 제법에 비해 월등함을 보인다. 치환될 수 있는 금속이온의 종류는 거의 제한이 없어, 많은 반응으로의 응용이 기대된다.

## 감 사

본 연구를 위해 지원을 아끼지 않은 미국 DARPA-DSO 및 DOE-BES 에 깊은 감사를 포함한다. 또한, 평생 학문연구와 후학 지도에 모든 열정을 보여주시는 정석진 교수님께 존경의 마음을 전합니다.

## References

1. Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C. and Beck, J. S., "Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-crystal Template Mechanism," *Nature*, **359**, 710(1992).
2. Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmit, K. D., Chu, C. T.-W., Olson, D. H., Sheppard, E. W., McCullen, S. B., Higgins, J. B. and Schlenker, J. L., "A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates," *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834(1992).
3. Lim, S., Ciuparu, D., Chen, Y., Yang, Y., Pfefferle, L. and Haller, G. L., "Pore Curvature Effect on the Stability of CoMCM-41 and the Formation of Size-Controllable Subnanometer Co Clusters," *J. Phys. Chem. B*, **109**, 2285(2005).
4. Lim, S. and Haller, G. L., "Preparation of Highly Ordered Vanadium-Substituted MCM-41: Stability and Acidic Properties," *J. Phys. Chem. B*, **106**, 8437(2002).
5. Hatton, B., Landskron, K., Whitnall, W., Perovic, D. and Ozin, G. A., "Past, Present, and Future of Periodic Mesoporous Organosilicas-The PMOs," *Accounts Chem. Res.*, **38**(4), 305(2005).
6. Pena, M. L., Kan, Q., Corma, A. and Rey, F., "Synthesis of Cubic Mesoporous MCM-48 Materials from the System SiO<sub>2</sub>:CTAOH/Br:H<sub>2</sub>O," *Microporous Mesoporous Mater.*, **44**, 9(2001).
7. Lim, S., Yang, Y., Ciuparu, D., Wang, C., Chen, Y., Pfefferle, L. and Haller, G. L., "The effect of Synthesis Solution pH on the

- Physicochemical Properties of Co Substituted MCM-41," *Top. Catal.*, **34**, 31(2005).
8. Lim, S., Ciuparu, D., Pak, C., Dobek, F., Chen, Y., Harding, D., Pfefferle, L. and Haller, G. L., "Synthesis and Characterization of Highly Ordered Co-MCM-41 for Production of Aligned Single Walled Carbon Nanotubes (SWNT)," *J. Phys. Chem. B*, **107**, 11048(2003).
9. Kruk, M., Jaroniec, M., Sakamoto, Y., Terasaki, O., Ryoo, R. and Hyun Ko, C., "Determination of Pore Size and Pore Wall Structure of MCM-41 by Using Nitrogen Adsorption, Transmission Electron Microscopy, and X-ray Diffraction," *J. Phys. Chem. B*, **104**, 292(2000).
10. Morey, M., Davidson, A., Eckert, H. and Stucky, G., "Pseudotetrahedral O<sub>3/2</sub>V=O Centers Immobilized on the Walls of a Mesoporous, Cubic MCM-48 Support: Preparation, Characterization, and Reactivity toward Water As Investigated by <sup>51</sup>V NMR and UVVis Spectroscopies," *Chem. Mater.*, **8**, 486(1996).
11. Yang, Y., Du, G., Lim, S. and Haller, G. L., "Radius of Curvature Effect of V-MCM-41 Probed by Methanol Oxidation," *J. Catal.*, **234**, 318(2005).
12. Lim, S., Wang, C., Yang, Y., Ciuparu, D., Pfefferle, L. and Haller, G. L., "Evidence for Anchoring and Partial Occlusion of Metallic Clusters on the Pore Walls of MCM-41 and Effect on the Stability of the Metallic Clusters," *Catal. Today*, **123**, 122(2007).
13. Yang, Y., Lim, S., Wang, C., Harding, D. and Haller, G. L., "Multivariate Correlation and Prediction of the Synthesis of Vanadium Substituted Mesoporous Molecular Sieves," *Microporous Mesoporous Mater.*, **67**, 245(2004).
14. Yang, Y., Lim, S., Wang, C., Du, G. and Haller, G. L., "Statistical Analysis of Synthesis of Co-MCM-41 Catalysts for Production of Aligned Single Walled Carbon Nanotubes (SWNT)," *Microporous Mesoporous Mater.*, **74**, 133(2004).
15. Yang, Y., York, J. D., Xu, J., Lim, S., Chen, Y. and Haller, G. L., "Statistical Design of C10-Co-MCM-41 Catalytic Template for Synthesizing Smaller-Diameter Single-Wall Carbon Nanotubes," *Microporous Mesoporous Mater.*, **86**, 303(2005).
16. Galeener, F. L., "Planar Rings in Glasses," *Solid State Commun.*, **44**, 1037(1982).
17. Feuston, B. P. and Higgins, J. B., "Model Structures for MCM-41 Materials: A Molecular Dynamics Simulation," *J. Phys. Chem.*, **98**, 4459(1994).
18. Reuel, R. C. and Bartholomew, C. H., "The Stoichiometries of H<sub>2</sub> and CO Adsorptions on Cobalt: Effects of Support and Preparation," *J. Catal.*, **85**, 63(1984).
19. Louis, C., Cheng, Z. X. and Che, M., "Characterization of Nickel/Silica Catalysts During Impregnation and Further Thermal Activation Treatment Leading to Metal Particles," *J. Phys. Chem.*, **97**, 5703(1993).
20. Tzou, M. S., Teo, B. K. and Sachtler, W. M. H., "EXAFS Studies of Rhodium- and Rhodium-Chromium-NaY Zeolite Catalysts: Evidence for Direct Bonding between Metal Particles and Anchoring Ions," *Langmuir*, **2**, 773(1986).
21. Guoan, D., Lim, S., Yang, Y., Wang, C., Pfefferle, L. and Haller, G. L., "Methanation of Carbon Dioxide on Ni-Incorporated MCM-41 Catalysts: The Influence of Catalyst Pretreatment and Study of Steady-State Reaction," *J. Catal.*, **249**, 370(2007).
22. Du, G., Lim, S., Yang, Y., Wang, C., Pfefferle, L. and Haller, G.

- L., "Catalytic Performance of Vanadium Incorporated MCM-41 Catalysts for the Partial Oxidation of Methane to Formaldehyde;" *Appl. Catal. A: Gen.*, **302**, 48(2006).
23. Ciuparu, D., Chen, Y., Lim, S., Haller, G. L. and Pfefferle, L., "Uniform-Diameter Single-Walled Carbon Nanotubes Catalytically Grown in Cobalt-Incorporated MCM-41;" *J. Phys. Chem. B*, **108**, 503(2003).
24. Herrera, J. E., Balzano, L., Borgna, A., Alvarez, W. E. and Resasco, D. E., "Relationship Between the Structure/Composition of Co-Mo Catalysts and Their Ability to Produce Single-Walled Carbon Nanotubes by CO Disproportionation;" *J. Catal.*, **204**, 129 (2001).
25. Cheung, C. L., Kurtz, A., Park, H. and Lieber, C. M., "Diameter-Controlled Synthesis of Carbon Nanotubes;" *J. Phys. Chem. B*, **106**, 2429(2002).
26. Li, Y., Kim, W., Zhang, Y., Rolandi, M., Wang, D. and Dai, H., "Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes from Discrete Catalytic Nanoparticles of Various Sizes;" *J. Phys. Chem. B*, **105**, 11424(2001).
27. Lim, S., Li, N., Fang, F., Pinault, M., Zoican, C., Wang, C., Fadel, T., Pfefferle, L. D. and Haller, G. L., "High-Yield Single-Walled Carbon Nanotubes Synthesized on the Small-Pore (C10) Co-MCM-41 Catalyst;" *J. Phys. Chem. C*, **112**, 12442(2008).