

규칙적 세공을 가진 알루미나에 분산된 백금 모형촉매

윤천호, 임현성*

명지대학교 화학과, *한국화학연구소

Platinum Model Catalysts Dispersed on Alumina with Regular Pores

C. Yoon and H.-S. Lim*

Department of Chemistry, Myongji University
Yongin, Kyonggi-do 449-728, Republic of Korea

*Korea Research Institute of Chemical Technology, Yusung, Taejon 305-606,
Republic of Korea

Abstract

Geometrically and chemically well defined Pt/alumina model catalysts have been prepared. To this end, we fabricated electrochemically alumina supports in which pores of constant size, length and shape were regularly distributed over a wide area of the surface. Platinum particles were dispersed on the pore surfaces via organometallic chemical vapor deposition technique using (tri-methyl)methylcyclopentadienylplatinum(IV) as a precursor. The chemical composition of the alumina plane surfaces was examined by Auger electron spectroscopy and the adsorption characteristics of the platinum particles were studied by thermal desorption spectroscopy. A variety of industrial catalytic problems are now open for further investigation utilizing the Pt/alumina model catalysts.

1. 서 론

공업적으로 사용되는 불균일촉매의 활성성분은 표면적이 매우 넓은 세공 안에 담지되어 있다. 표면반응에서 일어나는 질량전달과 열전달 현상을 고려하면, 촉매의 활성, 선택성 및 수명은 촉매 입자의 성분, 조성 및 크기는 물론 세공의 미세구조에 따라 크게 달라진다. 따라서 알루미나에 분산

된 금속입자를 제조할 때, 세공의 구조를 정밀하게 제어할 수 있는 방안이 강구되어야 한다. 그러나 세공은 크기가 대단히 작고 이들의 크기, 모양 및 부피가 다양할 뿐 아니라 서로 영겨 있기 때문에, 이들의 크기나 구조를 조사하기가 용이하지 않다. 또한 세공의 물리적 불균일성으로 인하여, 세공 안에서 반응물, 반응중간체 및 생성물의 확산속도는 촉매반응의 반응성과 선택성에 상당한

영향을 미치고 있음은 물론 촉매와 반응기의 설계를 복잡하게 한다. 이와 더불어 세공의 표면이 화학적으로 불균일하여 구조가 잘 정의된 금속 클러스터를 세공에 담지하기가 매우 어렵다. 한편 산성 전해질에서 알루미늄의 양극산화에 의하여 가공되는 다공성 알루미늄은 전형적으로 자기집합되어 세공이 규칙적으로 정렬된 구조이다¹⁾. 근래 들어 규칙적인 세공을 지닌 알루미늄이 나노구조를 제조하기 위한 주형 (template)으로 사용될 수 있다고 제안되면서 양극산화된 다공성 알루미늄의 가공과 이를 이용한 나노구조의 제조가 매우 활발히 시도되고 있다²⁻⁴⁾. 촉매화학적 관점에서 양극산화된 다공성 알루미늄은 새로운 유형의 촉매를 제조하는 형판으로서 매우 흥미롭다. 즉 양극산화된 다공성 알루미늄의 나노세공 안에 분산된 금속 클러스터는 공업촉매에서 다공성 알루미늄에 담지된 금속입자와 여러 측면에서 유사하며 기하학적 및 화학적 균일성의 증가로 인하여 불균일촉매의 표면화학을 근본적으로 연구하기 위한 모형촉매로 사용될 수 있다.

우리는 세포 배치에 결함이 거의 존재하지 않고 세공이 이상적으로 정렬되며 세공의 직경이 4~200 nm인 다공성 알루미늄을 가공하여 왔다. 본 연구에서는 알루미늄의 세공 안에 (trimethyl)methylcyclopentadienylplatinum (IV)를 열적으로 분해하여 고순도의 백금을 증착하였다. 오제이전자 분광법 (Auger electron spectroscopy, AES)으로 증착된 표면의 화학적 조성을 조사하고 열탈착분광법 (thermal desorption spectroscopy, TDS)으로 백금 입자의 흡착 특성을 연구했다.

2. 실험방법

두께가 0.13 mm인 알루미늄 박 (Aldrich, 99.99%) 양극, 직경이 6.3 mm인 흑연 막대 (Alfa Aesar, 99%) 음극, 및 과염소산과 에탄올의 혼합용액으로 구성된 전기화학전지에 20 V의 직류전압을 5

분 동안 인가하여 표면을 연마했다. 옥살산과 황산 용액에서 두 전극 사이에 일정한 직류전압을 인가하여 다공성 알루미늄을 가공하였다. 주사전자현미경 (scanning electron microscope, SEM)으로 양극산화된 다공성 알루미늄의 평면과 단면을 관찰하였다. SEM (Philips, XL30S FEG)에 의한 저분해능 표면 사진으로부터 결함이 거의 없는 세공 정렬이 가공되었는가를 확인하고, 고분해능 표면 사진으로부터 세공의 직경과 모양 및 세공 사이의 간격을 측정했다. 박 형태의 시료를 $\sim 90^\circ$ 구부러 새롭게 노출된 단면을 관찰했다. SEM 단면 사진으로부터 서로 교차하지 않으며 평행한 원통형의 세공이 가공되었는가를 확인하고, 세공의 직경과 세공 사이의 간격은 물론 세공의 길이와 장벽층 (barrier layer)의 두께를 측정했다. 알루미늄을 양극산화한 후, 포화된 염화수은 (II)을 사용하여 산화되지 않은 알루미늄 층을 완전히 제거해 1 cm \times 1 cm의 평면과 수 μ m의 두께를 가진 알루미늄 담체를 얻었다.

백금의 증착과 제조된 모형촉매의 특성연구는 초고진공실에서 수행되었다. Fig. 1은 Pt/알루미늄 모형촉매를 제조하고 특성을 연구하기 위하여

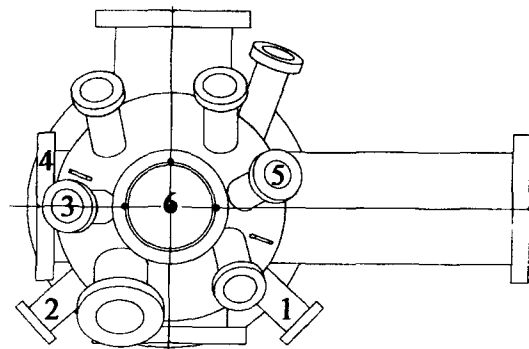
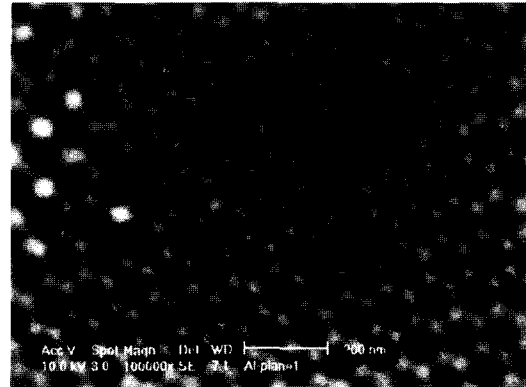


Fig. 1. Schematic representation of the MOCVD/AES/TPD apparatus used to prepare and characterize Pt/alumina model catalysts. (1) precursor doser, (2) CO doser, (3) electron gun, (4) electron energy analyser, (5) quadrupole mass spectrometer, (6) top mount stage.

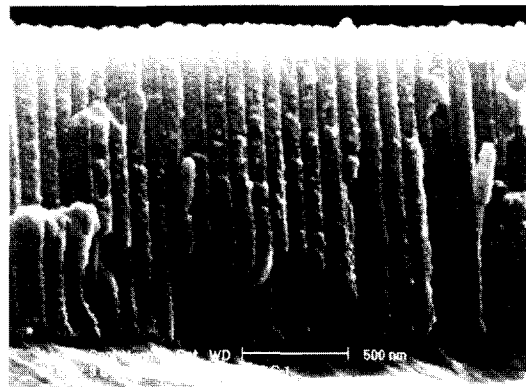
사용된 MOCVD/AES/TDS 장치의 구성도를 보여 준다. 시료에 근접한 스테인레스 강관을 통하여 기화된 전구체를 초고진공실로 유입함으로써, 초고진실의 압력을 $\sim 5 \times 10^{-7}$ torr로 유지하며 알루미늄 세공에서 전구체의 압력이 단지 국부적으로 증진되도록 하였다. 흡착된 전구체를 열분해하기 위하여, 시료의 후면을 향해 가속된 전자살에 의해 시료를 250 °C로 1 분 동안 가열하였다. 백금이 증착되었는가를 확인하고 증착된 백금 입자의 표면적을 측정하기 위하여, 우선 시료가 실온에서 포화 덮힘율로 이산화탄소에 노출되었다. 배경압력이 $\sim 2 \times 10^{-9}$ torr 이하로 감소한 다음, 10 °C/s의 속도로 350 °C까지 시료를 가열하였다. 이 과정에서 시료 온도의 함수로서 탈착된 일산화탄소의 양을 사중극자질량분석기 (VG Microtech, QUARTZ 300D)로 연속적으로 감시하여 열탈착 스펙트럼을 얻었다. 전자총 (VG Microtech, LEG62)과 전자에너지분석기 (VG Microtech, VG100AX)로 구성된 AES에 의해 증착된 평면의 화학조성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

양극산화 조건 (전해질의 종류와 농도, 전지전압, 반응온도, 반응시간)의 변화에 기인한 알루미늄막의 기하학적 매개변수 (세공 반경, 세포 반경, 세공 밀도, 다공성, 세공 길이, 세공 표면적)를 SEM에 의해 체계적으로 조사하였다. 양극산화된 다공성 알루미늄은 이상적으로 쌓인 육각형 기둥의 정렬로부터 벗어난 세포 배열을 보였다. 따라서 고질서도의 세포 배열을 지닌 다공성 알루미늄을 가공하기 위하여, Masuda와 Fukuda에 의해 제안된 2단계 복제법을 따랐다⁵⁾. 즉 6 wt% 인산과 1.8 wt% 크롬산의 혼합용액을 사용하여 60 °C에서 일차적으로 양극산화된 알루미늄 층을 완전히 제거한 후, 이차적으로 양극산화하여 알루미늄 층을 재가공하였다. 전형적인 양극산화된 알루미늄 막



(a)



(b)

Fig. 2. Typical SEM photographs of an anodic aluminum film : (a) the surface and (b) the cross section. Anodizing was carried out in a solution of 0.3 M $H_2C_2O_4$ at 25 °C and 40 V_{dc} for 25 min.

의 평면과 단면의 SEM 사진이 Fig. 2에 나타난다. 양극산화는 25 °C, 0.3 M $H_2C_2O_4$ 용액에서 40 V_{dc} 의 전지전압을 인가하여 25 min 동안 수행되었다.

유기금속화학증착 (metal organic chemical vapor deposition, MOCVD) 기술은 유기금속화합물 전구체를 화학적으로 활성화하여 원하는 생성물을 증착하는 방법이다. 대부분의 귀금속을 포함한 유기금속화합물은 고온에서 기화되기 전에 분해되는 고체이거나 공기, 습기, 빛 등에 민감한 성질이 있어 전구체로서 적합하지 않다⁶⁻⁸⁾. 고순도의 백금을 세공 안에 증착하기 위하여 화학증착의 바

람직한 특성들을 골고루 만족하는 전구체를 선택하고 적절한 증착조건을 확립하였다. 전구체의 기화성과 열분해성은 물론 반응생성물의 특성을 종합적으로 고려하여 상업적으로 구입할 수 있는 유기금속화합물 가운데 백금의 유기금속화합물 증착에 알맞은 전구체를 탐색하였다. 이들 가운데 (trimethyl)methylcyclopentadienylplatinum (IV) (Strem Chemicals, 99%)은 녹는점이 30-31 °C이며 증기압은 23 °C와 100 °C에서 각각 0.053 torr와 22 torr이며 고순도이다. 이와 함께 불연성, 무독성, 비부식성, 증발온도에서 열적 안정성 등은 적합한 전구체 후보로서 매력적이다. 따라서 고순도 백금의 화학증착이 충분히 낮은 온도에서 고수율로 일어난다면, 이 전구체는 백금의 유기금속화합물 증착을 위한 이상적인 전구체가 된다. 전구체의 열분해가 진행됨에 따라 알루미늄 평면과 세공 표면에 백금이 증착될 것이다. 기판에 인접한 기체상에서 전구체의 압력과 반응온도가 매우 낮으므로, 열분해는 알루미늄 평면과 세공의 표면에서 주로 일어날 것이다. AES는 금속 단결정과 같은 평면 모형촉매의 표면조성을 측정하는데 적합한 표면분석기술이다. 그러나 이는 백금이 알루미늄 세공의 표면에 증착되는가를 확인하고 증착된 백금의 양을 측정하는데 적합하지 않다. 일산화탄소는 표면에 노출된 금속 원자의 수를 측정하는데 흔히 사용되는 탐지 기체이다⁹⁾. 실온에서 흡착된 흡착된 일산화탄소의 양은 백금 입자의 총표면적에 비례하므로, 고온에서 탈착된 탈착된 일산화탄소의 부피로부터 증착된 백금의 양을 어림할 수 있다. 1 분 간격으로 흡착된 전구체의 열분해가 반복됨에 따라 탈착된 일산화탄소의 부피가 증가하다가 거의 일정해지는 지점이 포착되었다. 이는 증착된 백금의 표면 덮힘율이 ~1인 상태에 도달하였음을 의미한다. 백금과 알루미늄의 표면장력의 차이는 물론 증착된 백금의 열처리 과정을 고려하면, 백금은 알루미늄 표면에 균일하게 분산되어 존재할 것이다. AES를 사용하여 시료 평면의

화학조성을 측정하였다. 시료 평면에 86 ± 6 at%의 Pt과 14 ± 1 at%의 C가 존재하며 이 밖에 단지 미량의 불순물이 관찰되었다. 세공 표면의 화학조성도 이로부터 크게 벗어나지 않을 것이다.

제조된 Pt/알루미늄이 공업촉매의 이상적인 모형이 되기 위하여, 백금 입자가 알루미늄 막의 기하학적 매개변수에 의존하지 않고 세공의 표면에 균일하게 분산되어야 한다. 이를 확인하기 위하여, 대형세공 (macropore) 과 중간세공 (mesopore) 으로 구성된 Pt/알루미늄 모형촉매를 제조하고 이들의 특성을 연구하였다. Table 1은 양극산화 조건, 기인하는 알루미늄 막의 기하학적 매개변수, 및 Pt/알루미늄 모형촉매의 흡착특성을 보여준다. 여기서 인접한 세공 간격의 반을 세포 반경으로 정하였다. 다른 양극산화 조건에서 알루미늄 막을 가공한 다음, SEM으로 이들의 기하학적 매개변수를 측정하여 모형촉매의 표면적을 계산하였다¹⁰⁾. 두 모형촉매에서 계산된 표면적의 비율(0.16)은 열탈착 스펙트럼에서 모든 온도 구간에 걸쳐 적분하여

Table 1. Anodization conditions, geometric parameters of the ensuing alumina films, and adsorption characteristics of the Pt/alumina model catalysts.

Sample		Macroporous	Mesoporous
Anodization conditions	Electrolyte	0.30 M H ₂ C ₂ O ₄	1.2 M H ₂ SO ₄
	Cell voltage	40 V _{dc}	15 V _{dc}
	Reaction temperature	25 °C	1 °C
	Reaction time	25 min	90 min
Geometric parameters	Pore radius	20 nm	7 nm
	Cell radius	55 nm	19 nm
	Pore density	$9.5 \times 10^9/\text{cm}^2$	$8.0 \times 10^9/\text{cm}^2$
	Porosity	0.12	0.12
	Pore length	1.3 μm	2.8 μm
Pore surface area	16 cm ²	99 cm ²	
Adsorption characteristics	*Pt surface area	2.7×10^3	1.5×10^4

*In an arbitrary unit

얼은 붕우리 면적의 비율(0.18)과 거의 일치한다. 이는 증착과 측정 과정에서 발생할 수 있는 여러 실험오차의 누적을 염두에 두면, 백금 입자가 세공 표면에 균일하게 분산되어 있다는 강력한 증거가 된다.

4. 결 론

기하학적으로 및 화학적으로 잘 정의된 Pt/알루미늄 모형촉매가 제조되어 왔다. 이를 달성하기 위하여, 우리는 일정한 크기, 길이 및 모양의 세공이 표면의 넓은 면적에 걸쳐 규칙적으로 분포된 알루미늄 담체를 전기화학적으로 가공하였다. (Trimethyl)methylcyclopentadienylplatinum (IV) 을 전구체로 사용하여 MOCVD 기술에 의하여 백금 입자를 세공 표면에 분산하였다. 알루미늄 평면의 화학조성이 AES로 조사되고 백금 입자의 흡착특성은 TDS로 연구되었다. 이제 Pt/알루미늄 모형촉매를 사용하여 가지각색의 공업촉매 문제가 더욱더 조사되도록 열려있다.

후 기

이 논문은 1998년 한국학술진흥재단의 학술연구비에 의하여 지원되었음.

참 고 문 헌

1. J. W. Diggle, T. C. Downie, and C. W. Goulding : Chem. Rev., 69 (1969) 365
2. C. Martin : Science, 266 (1994) 1961
3. H. Masuda, K. Nishio, and N. Baba : Thin Solid Films, 223 (1993) 1
4. D. Routkevitch, A. A. Tager, J. Haruyama, D. Almawlawi, M. Moskovits, and J. M. Xu : IEEE Trans. Electron Devices, 4 (1996) 1646
5. H. Masuda and K. Fukuda : Science, 268 (1995) 1466
6. J.-C. Hierso, R. Feurer, and P. Kalck : Coordination Chem. Rev., 178-180 (1998) 1811
7. C. D. Tagge, R. D. Simpson, R. G. Berman, M. J. Hostetler, G. S. Girolami, and R. G. Nuzzo : J. Am. Chem. Soc., 118 (1996) 2634
8. S. W.-K. Choi and R. J. Puddephatt : Chem. Mater., 9 (1997) 1191
9. H. Steininger, S. Lehwald, and H. Ibach : Surface Sci., 123 (1982) 264
10. D. Routkevitch, T. Bigioni, M. Moskovits, and J. M. Xu : J. Phys. Chem., 100 (1996) 14037