

25억 달러 넘는 촉매 시장 이끌 신기술

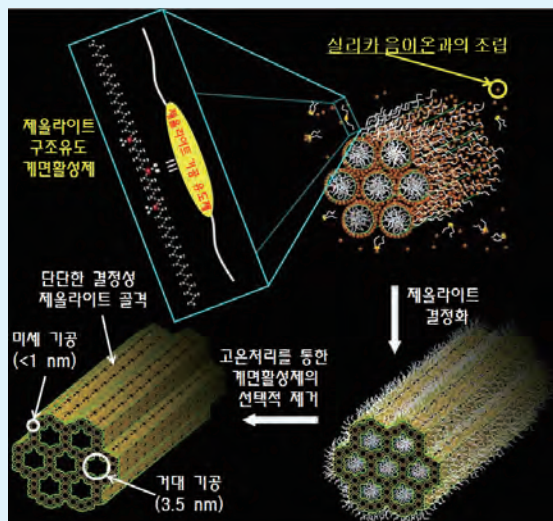
벌집 모양의 고효율 제올라이트 촉매 물질 합성

유룡 특훈교수 (화학과)

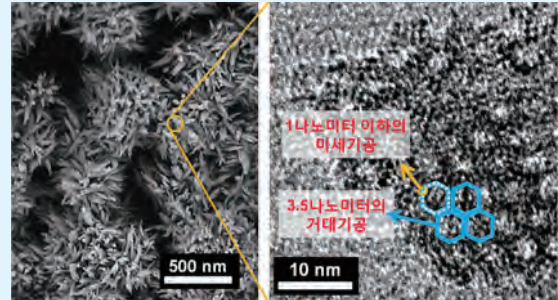
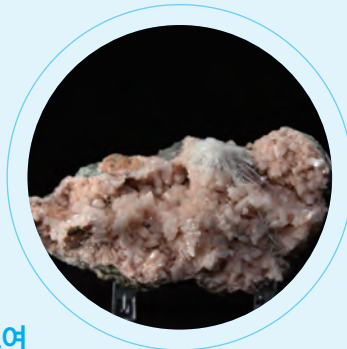
가능성 나노물질 연구단은 벌집 모양을 가지고 있는 고효율 제올라이트 촉매 물질을 합성하는 데 성공했다. 이는 크기 3.5nm의 거대기공이 벌집 모양의 연탄구멍처럼 뚫려 있고, 그 기공을 지탱하는 골격에는 크기 1nm이하 미세기공이 규칙적으로 뚫려있는 형태로 기존의 촉매 물질들에 비해 월등히 뛰어난 촉매 활성을 보여주고 있다.

제올라이트는 모래의 주성분인 실리카와 알루미늄이 규칙적으로 연결돼 형성된 결정성 물질이다. 결정 내부에는 작은 분자들이 드나들 수 있는 지름 1nm 이하 크기의 수많은 미세기공이 규칙적으로 배열돼 있다. 머리카락 굵기의 약 1/1,000정도의 크기인 각각의 구멍들은 나노 크기 영역에서 물질의 반응을 촉진시키는 역할을 할 뿐 아니라, 구멍 크기에 맞는 분자만 선택적으로 통과시키는 ‘필터’ 역할도 한다. 즉 반응 분자를 선택적으로 제올라이트 결정 내부로 확산시켜 활성점에서 반응을 일으킨 후, 형성된 분자를 결정외부로 배출하는 것이다.

이러한 특징으로 제올라이트는 분리제 및 기술린 생산 등에서 쓰이는 석유화학촉매로 각광받고 있다. 문제는 미세 기공이 3차원적으로 촘촘한 배열을 이루다보니 이를 통과한 분자들이 잘 움직이지 않아 제올라이트 내부의 미세 기공을 막아버려서 촉매 활성이 급격히 저하된다는 점이다. 반응이 끝난 분자가 자리를 차지한 채 움직이지 않으니 반응을 할 새로운 분자가 들어갈 자리가 없어 금세 반응성이 떨어져버리는 것이다. 뿐만 아니라 미세 기공의 크기보다 큰 분자들의 경우에는 제올라이트의 미세 기공 내부로 들어갈 수 없기 때문에 촉매로 활용이 불가능하다. 제올라이트 분야에서 이 문제를 해결하는 신개념의 물질을 합성하는 것은 오랜 숙원 과제였다.



- ① 벌집모양의 제올라이트의 합성은 염기성 수용액에 제올라이트 구조유도계면활성제와 실리카를 첨가하면서 시작된다. 계면활성제는 비누 속에 존재하는 분자로서 물을 좋아하는 친수성 머리 부분과 물을 싫어하는 소수성 꼬리 부분으로 구성된다. 이 연구에서는 위 그림에서 보는 것과 같은 새로운 구조의 계면활성제를 설계하고 이를 유기 합성을 통해 준비하여, 벌집모양의 제올라이트를 합성하는데 구조유도체로 활용하였다. 이 수용액 내에서 계면활성제는 꼬리(하얀색)들간의 소수성 상호작용으로 인해 자가 조립(Self-assembly)되어 마이셀(micelle)이라고 하는 거대 분자를 형성하고, 이 마이셀은 벌집형태로 규칙적으로 배열된다. 이와 동시에, 양전하를 가지는 계면활성제의 머리 부분(빨간색 공으로 표시되어 있는 부분) 음전하를 띠는 실리카들과 결합되어 벌집구조의 골격을 형성한다.
- ② 이렇게 만들어진 용액을 압력솥에 넣어 고온(140도)의 열을 가하면, 벌집 구조의 골격을 이루고 있는 실리카들이 결정화되어 제올라이트로 변환된다.
- ③ 제올라이트로 변환된 실리카 골격은 600도 이상의 고온에서도 안정하기 때문에, 고온처리를 (550도) 통하여 계면활성제를 선택적으로 제거한다.
- ④ 유기계면활성제가 제거된 공간에는 벌집모양으로 배열된 3.5 nm의 거대 기공과 1 nm 이하의 미세기공이 형성되어, 최종적으로 벌집모양의 제올라이트를 얻어낼 수 있게 된다.



수많은 기공 통해 뛰어난 촉매 활성 보여

유룡 교수가 이끄는 화학과 기능성 나노물질 연구단

은 제올라이트가 가진 고질적인 문제점인 저효율 분자 확산 문제를 해결하기 위해 많은 연구를 수행했다. 기존 제올라이트들이 가진 문제점들은 1nm 이하의 매우 작은 기공만으로 촘촘하게 배열된 골격 구조에서 비롯되었기 때문에, 유룡 교수 연구팀은 기존의 제올라이트가 가진 1nm 이하의 고유 미세기공은 물론, 이보다 큰 거대기공이 동시에 존재하는 물질을 합성함으로써 문제 해결방법을 제시했다. 이를 위해 연구단은 특수한 형태의 제올라이트 구조 유도 계면활성제를 유기 반응을 통해 합성하고, 이를 활용해 신개념의 제올라이트를 만들었다. 이렇게 만들어진 제올라이트는 3.5nm의 거대기공이 벌집형태로 규칙적으로 배열돼 있으며, 거대기공들을 지탱하는 거대기공들 사이의 골격 내부에는 1nm 이하의 미세 기공들이 동시에 존재한다.

이러한 구조의 제올라이트 물질은 나노 파우더 형태로 얻으며, 무수히 뚫린 거대 기공과 미세 기공들로 인해 10g의 표면적이 축구장 넓이에 해당될 만큼 엄청나게 넓은 표면적을 가진다. 이처럼 넓은 제올라이트의 표면에는 촉매로서 반응물질과 작용할 수 있는 곳이 무수히 많은데, 이로 인해 값싼 분자로부터 산업적으로 부가가치가 높은 화합물질을 만드는 촉매 반응에서 기존의 촉매 물질들에 비해 월등한 효율을 보여준다.

◎ 의미와 전망

산업적으로 제올라이트가 촉매로서 차지하는 비중은 40% 이상이다. 세계적으로 제올라이트와 연관된 시장규모는 25억 달러이고, 이를 활용해 얻는 이익은 300억 달러로 추정된다. 즉 제올라이트가 산업에 기여하는 정도가 막대하며, 이러한 제올라이트의 효율을 증대시키는 것은 제올라이트를 활용하는 수많은 산업 분야에 경제효과를 증가시킬 수 있다는 점에서 중요하다. 앞서 소개한 벌집구조의 제올라이트 물질은 세계 최초로 발표된 신개념의 구조로서 학계와 산업 분야에서 지난 20여 년 가까이 합성하고자 노력해왔던 물질이다. 유룡 교수의 성공으로 이 물질에 대한 원천기술은 특허로 보호받고 있으며, 향후 산업화를 통해 다양한 산업 분야에서 고부가가치의 화합물을 생산하는 데 활용될 수 있을 것으로 전망된다.

▲ 벌집구조 제올라이트의 결정 형상을 보여주는 주사전자현미경(좌)과, 결정의 내부 구조가 3.5나노미터의 거대기공 및 1나노미터 이하의 미세기공으로 이루어져 있다는 것을 보여주는 투과전자현미경(우) 사진.

● 연구비 지원 | 교육과학기술부 「국가과학기술 연구지원 사업」 (과제 번호 : 20100029665) ● 특허출원 | 국내특허(출원번호 : 10-2010-0064200), PCT 특허(출원번호 : PCT/KR2011/004128) ● 관련 문헌 | Directing Zeolite Structures into Hierarchically Nanoporous Architectures, Science 333, 328-332 (2011)