

Multibubble Sonoluminescence를 이용한 Ni 촉매의 활성화

김홍운 · 임경희[†]

중앙대학교 화학공학과

(1999년 4월 15일 접수, 1999년 6월 16일 채택)

Activation of Nickel Catalysts under Multibubble Sonoluminescence Environment

Hong-Un Kim and Kyung-Hee Lim[†]

Department of Chemical Engineering, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

(Received 15 April 1999; accepted 16 June 1999)

요 약

독특한 multibubble sonoluminescence(MBSL) 환경을 이용하여 새로운 금속촉매를 활성화하였다. 일반적으로 수소화 반응에 촉매 활성을 나타내지 않는 니켈 입자가 MBSL 하에서 처리되었을 경우에 촉매 활성을 나타내었으며 이를 알켄의 수소화 반응을 통하여 조사하였다. 네 가지의 알켄 즉 사이클로헥센, 옥텐, 노넨, 데센에 대한 수소첨가 반응에서 약한 초음파의 강도(110 W)를 사용하여 활성화한 니켈 촉매의 경우에는 알켄의 분자량이 적을수록 반응 수율은 높게 나타났으나 강한 초음파의 강도(193 W)를 사용하여 니켈 촉매를 활성화하였을 때는 일정한 경향을 보이지 않았다. 옥텐의 수소화 반응에서는 수율이 45 % 정도이어서 수소화 반응에 쓰이는 기존의 비싼 촉매를 값이 매우 저렴한 니켈로 대체할 가능성을 보여주었다.

Abstract – This article deals with the activation of metal catalysts under MBSL environment and their performance tests through the hydrogenation of cyclohexene, octene, nonene, and decene to their corresponding alkanes. Natural Ni is well known to exhibit no catalytic activity for the hydrogenation reaction. However, when Ni powder of 3 μm was treated under MBSL, it showed catalytic activity. When Ni catalyst was prepared in an ultrasonic field of 110 W, the hydrogenation reaction yields increased up to 18 % with decreasing molecular weight. When higher intensity of 193 W was used, this trend was unobserved. However, the yield for the hydrogenation of octene to octane was 45 %. This result implies that Ni catalysts formed under MBSL may replace more expensive Pt or Pd catalysts, leading to catalytic process innovations.

Key words: Multibubble Sonoluminescence, Ni Catalyst, Hydrogenation, Ultrasound, Cavitation

1. 서 론

초음파(ultrasound)는 고에너지의 화합물을 만들어 내는 근원이지만 음향 공동화(acoustic cavitation) 즉 기포를 일으키는 원인이 되기도 한다. 따라서 액체에 초음파가 조사되면 기포들이 형성된다. 이렇게 생성된 미세 기포는 성장하여 일정한 크기가 된 후 급격히 수축하면서 기포들이 더 이상 견디지 못하고 내파(implosive collapse)되고 이때 빛이 방출된다[1]. 이렇게 유체 속의 기포가 내파되면서 생겨나는 빛을 소노루미네선스(sonoluminescence, SL)이라고 한다. 이때 나타나는 빛의 성질은 초음파의 진동수와 강도, 기체의 증기압[2], 용해도, 열전도도[3], 액체의 점도와 표면장력[4] 등에 의존한다.

미세한 기포가 초음파에 진동되고 내파되어서 나타나는 소노루미네선스는 기포가 하나일 때 나타나는 단기포성 소노루미네선스(single-bubble sonoluminescence, SBSL)와 기포가 여러 개일 때 생성되는 다기포성 소노루미네선스(multi-bubble sonoluminescence, MBSL)로 나뉘

어진다[5]. SBSL에서는 소노루미네선스 현상을 흑체 복사로 설명하고 있으며[6-9], MBSL에서는 기체 내의 용매 분자들이 여기된 후 에너지 전이로 빛이 나온다고 설명되고 있다[1, 10-12].

소노루미네선스 현상을 근본적으로 이해하기 위한 시도는 물리학과 화학의 두 분야에서 진지하게 진행되어 왔다. 전자의 그룹에서는 SBSL에 의한 발광 메커니즘을, 후자의 그룹에서는 화학 반응에 응용하기 위해 보다 강한 에너지원이 필요하므로 MBSL의 발광 메커니즘을 규명하려고 노력하였다[5, 6]. 기포가 수축할 때 강한 열이 발생되며, 이때 기포 내부의 온도는 약 5,000-40,000 °C, 압력은 약 500기압이 되는 데, 이러한 환경은 아주 독특하고 색다른 것으로서 SL하에서는 태양 표면에서 실험하는 것과 같은 효과가 있으며, 따라서 기포 하나 하나는 “미세 태양(micro-sun)”이라고 부를 수 있을 것이다.

SL현상이 여러 분야에 이용될 수 있는 것은 기포의 높은 온도와 초음파의 역할 때문이다. 이와 같은 성질은 특히 이제까지 알려지지 않은 신소재를 개발하거나 기존의 공정을 개선시키는데 이용될 수 있다. 기포의 높은 온도를 이용하여 금속이 관계되는 새로운 종류의 물질을 합성할 수 있다[13]. 금속가루나 이들의 혼합물을 소노루미네선

[†]E-mail: khlim@chungang.edu

스 하에서 반응시키면 새로운 종류의 금속 cluster가 얻어진다. 고온 하에서 용융된 금속이 기포가 내파될 때 금속 분자들이 매우 높은 속도를 얻어서 서로 부딪치기 때문에 입자의 agglomeration이 가속되며, 또한 기포가 깨어지면서 갑자기 온도가 200 °C로 떨어져서 10^8 K/s에 달하는 냉각속도 때문에 나노구조(nanostructure)가 생겨서 표면 성질과 구조가 현저히 다른 금속이나 합금을 얻게 된다[14].

소노루미네센스 현상의 결과로써 얻어지는 초고온 초고압 이외에 소노루미네센스의 이용도를 높여주는 다른 하나의 인자는 사용되는 초음파의 역할이다. 초음파는 공동화(cavitation)에 의해서 물질 전달이 좋아지고, 전기화학공정에서는 전극 표면을 깨끗하게 해주어 전극의 활동도를 높이며, 전극을 통하여 이온이 고르게 이동하게 함으로써 전기화학공정의 효율을 높여 준다[15]. 이런 이유로 초음파는 금속의 표면 처리나 전기 도금에 오래 전부터 이용되어 왔는데, 최근에는 신기능성 소재의 개발 연구에도 사용되고 있으며 그 중에는 초음파를 이용한 고분자의 합성에 많은 노력이 경주되고 있다[16-20].

소노루미네센스 현상을 이용하여 금속 촉매를 제조할 수도 있다. 소노루미네센스 하에서는 금속 미립자끼리 고속으로 충돌하게 되고 또 기포 주변에서는 1초에 1억도나 떨어지는 고속 냉각 효과가 있다[14]. 이로 인하여 금속의 구조와 표면 성질은 새롭게 형성되며 금속미립자는 촉매 활성을 나타내게 된다. 소노루미네센스에 의하여 얻어진 철 촉매는 Fisher-Tropsch 방법에 의하여 제조된 분말 철보다 10배 이상의 촉매 효과가 있는 것으로 보고되었다[21]. 또한 소노루미네센스 하에서 제조한 촉매는 분산도도 좋아서 부서지기 쉬운 담체에 의해서 지탱되는 촉매도 용이하게 사용될 수 있다.

본 연구에서는 MBSL 하에서 니켈 입자를 촉매로 만들어서 이의 성능을 알켄의 수소화 반응을 통하여 조사하였다. 수소화 반응용 촉매로서는 백금, 팔라듐과 같은 비교적 비싼 촉매가 널리 쓰인다. 니켈은 입자들의 결정성이 좋아서 수소화 반응에 촉매 활성을 나타내지 않는 것으로 알려져 있다. 이것은 대체로 니켈의 표면이 산화막으로 덮여있기 때문이다. 그러나 MBSL 하에서 니켈 금속 미립자들을 처리하면 촉매 활성을 나타낸다. 이것은 MBSL 하에서는 음향공동화(acoustic cavitation)에 의하여 생성된 기포들이 새로운 환경(즉 고온과 고압)과 기포가 내파될 때 발생하는 충격파에 의한 것이다. 다른 금속 미립자와의 고속 충돌과 기포가 내파되면서 나오는 충격파에 의한 제트 흐름(jet stream)이 니켈 표면에 있는 산화막을 파괴하기 때문이다. 또한 이때 니켈 표면에 있는 불순물들이 제거되어서 촉매 활성은 더욱 증가하게 된다. 어떤 경우에는 MBSL 하에서 제조된 금속 촉매가 반응성을 거의 백만배 가량 증가시키기도 한다[22]. 이렇게 현저히 증가된 촉매 활성은 표면적이 넓어졌기 때문이라고 생각하였으나 이는 사실과 다르다. 3 μ m 니켈 촉매에 대하여 조사하였을 때, BET 표면적은 단지 처음에만 증가하였을 뿐이었다[23]. 초음파의 강도와 조사시간도 촉매 활성에 영향을 미친다. 초음파를 상대적으로 오랜 시간 동안 조사시키면 입자들의 agglomeration이 증가되어 표면적이 줄어들므로 오히려 촉매 활성이 감소한다[24].

본 연구에서 MBSL 하에서 제조한 니켈 촉매를 사이클로헥센, 옥텐, 노넨, 데센의 수소화 반응에 사용하였다. 이 반응으로부터 해당 알칸을 얻을 수 있었는데, MBSL에 의하여 제조된 니켈 촉매 활성도를 더욱 높이면 수소화 반응에 쓰이는 기존의 비싼 촉매를 값이 매우 저렴한 니켈로 대체할 수 있어서 촉매 공정의 개선에 크게 기여할 수 있음을 의미하는 것이다.

2. 실험

2-1. 니켈 촉매의 제조

MBSL을 이용하여 니켈 촉매를 제조한 실험 장치는 Fig. 1과 같다.

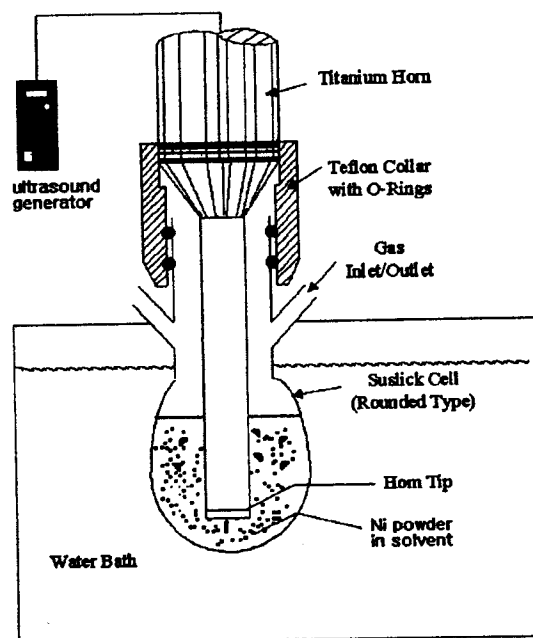


Fig. 1. A schematic of experimental set-up for the formation of Ni catalysts under multibubble sonoluminescence(MBSL) environment.

초음파 발생 장치로는 Misonix사의 모델 XL 2020 sonicator를 사용하였는데, 이것은 니켈 미립자를 담은 유리 cell을 결합해 주는 고압 변환기에 부착된 티타늄 horn tip과 연결되어 있다. 이 장치에서 초음파는 piezo-electric 방법으로 매개되었으며, 초음파의 강도는 눈금이 0에서 100%까지 표시되어 있는 제어 knob을 돌려서 조절한다. 최대 강도는 550 W이다.

니켈 촉매를 만들기 위해서는 먼저 데칸(Aldrich Chemical Co., 99+%)을 유리 cell속에 넣은 후 30분 동안 아르곤 가스로 데칸 속의 기체를 제거시킨다. 용매 속의 기체를 제거시키지 않으면 너무 많은 기포가 발생되어 효과적인 MBSL을 얻을 수 없으므로 기체 제거는 매우 중요하다. 데칸 용매에 니켈 분말(Strem Chemicals)을 넣고 초음파를 1시간 정도 조사시키면 유리 cell 속에 기포들이 생겨나고 소용돌이가 일어남이 관찰된다. 이것은 바로 초음파가 적합하게 조사되고 있음을 나타내는 증거가 된다. 이때 horn tip과 유리 cell 밑바닥과의 거리는 3 cm 이내로 유지되어야 한다. 이것은 거리가 3 cm 이상일 경우는 cell의 바닥에 니켈 입자가 무거워서 가라앉아 있게 되므로 초음파의 영향을 받지 않아서 촉매가 되지 않기 때문이다[25]. 시료를 담은 유리 cell은 항온 수조 안에서 10 °C로 유지하였다.

사용된 니켈 분말의 크기는 3 μ m이었다. 니켈 분말의 크기가 마이크로 이하이면 니켈 미립자의 agglomeration이 형성되어 촉매 활성이 감소하고[26], $O(10^2)$ μ m 이상이면 표면적이 적어서 이때에도 촉매 활성이 감소한다는 사실을 고려하여 선정하였다. 초음파의 강도는 50-220 W이고 초음파를 조사시키는 시간은 1시간 정도인데, 이것은 초음파를 조사시킨 시간과 초기 속도와의 관계에서 알 수 있듯이 1시간일 때 최고의 속도를 나타내고, 그 이후로는 줄어들어 일정하게 유지되기 때문이다[24].

니켈 분말은 대기로 노출되었을 때 약 15분이 지나면 완전히 산화되어 촉매 작용을 하지 못하게 되므로 MBSL 하에서 제조한 니켈 촉매는 알켄의 수소화 반응에 사용할 때까지 유리 cell의 데칸 용매 속에 방치하였다.

2-2. 알켄의 수소화 반응

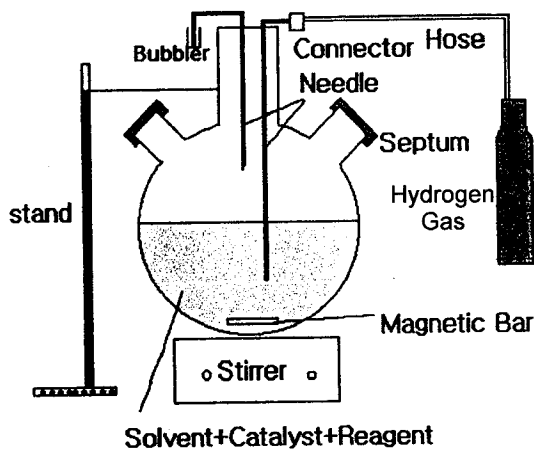


Fig. 2. A schematic of experimental setup for the hydrogenation of alkenes to alkanes.

알켄으로는 1-데센, 1-노넨, 1-옥텐과 사이클로헥센을 Aldrich Chemical로부터 구입하여 사용하였다. 이들의 순도는 각각 94%, 98%, 98%, 99+%이었고 분자량은 각각 140.27, 126.24, 112.22와 82.15이다. 수소 가스는 국내의 (주)성광가스에서 구입하였으며 순도는 99.99%이었다.

수소화 반응 장치는 Fig. 2와 같으며, 가지 3개 달린 둥근 플라스크, 이 플라스크의 가지를 봉합해 주는 격벽(septum), 주입되는 수소 가스와 배출되는 기체를 연결해 주는 호스, 호스와 호스 사이를 연결해주는 connector가 사용되었다. 플라스크 안에 있는 용매 내로 수소 가스를 주입하고, 플라스크 내에 나오는 기체를 밖으로 배출하기 위해서 바늘을 호스와 connector로 연결하였다. 나오는 기체의 양과 방출 여부를 알기 위해서는 bubbler를 설치하였다. 반응물은 자기교반기를 사용하여 교반하였다.

알켄을 알칸으로 수소화시키는 반응 조건을 알기 위하여 이미 효능이 증명된 Raney 니켈(Aldrich Chemical Co.)을 촉매로 사용하였다. 이것은 상업용으로 널리 쓰이는 50% 액상 슬러리 상태의 활성 촉매이고, 기공 크기는 약 50 μm , 표면적은 80-100 m^2/g 이다. 수소화 반응 용매로는 에탄올(Duksan Pharmaceutical Co., absolute)과 옥탄(Aldrich Chemical Co., 99+%)을 사용하였는데, 이 용매 50 mL를 가지 3개 달린 둥근 플라스크에 넣고, Raney 니켈 0.5 g을 첨가하는데 50% 슬러리로 실제 촉매의 양은 0.25 g이다. 플라스크 내에 마그네틱 바(magnetic bar)를 집어 넣었을 때 플라스크 속의 Raney 니켈의 대부분이 이 마그네틱 바에 달라 붙었다. 이것을 방지하기 위하여 교반기를 이용하여 교반하면 분산이 아주 잘 되었다. 교반되고 있는 플라스크 내에 약 1-2기압의 수소 가스를 주입하여 촉매를 1시간 동안 포화시켜 주었다. 1시간이 지난 후에 플라스크의 한 쪽을 열고 약 10% 용액인 1-데센 5.5 mL를 첨가하여 1시간 동안 반응이 계속 일어나게 하였다. 이때에도 수소의 압력은 일정하게 유지되었다. 그 다음 수소 가스를 잠그고 반응을 멈춘 후 용액을 걸러서 시료를 취한다.

Raney 니켈을 사용하여 확립한 수소화 반응조건에서 이번에는 MBSL 하에서 활성화한 니켈 촉매를 사용하여 이와 같은 과정을 되풀이하여 수소화 반응을 행하였다. 반응이 끝나면 수소 가스를 잠근 다음 촉매로 쓰인 분말들이 플라스크 안에 있는 생성물 내와 마그네틱 바 주위에 붙어 있거나 조금 분산되어 있으므로 순수한 생성물만 얻기 위해 반응이 끝난 용액을 거름 종이로 걸러서 시료 병에 담아 GC-MS와 Gas Chromatography 분석을 위해 준비해 놓았다.

수소화 반응의 용매로 에탄올을 사용하였을 때에는 촉매로 쓰이는 니켈 입자의 분산이 좋았으나 반응 중에 알콕사이드(alkoxide)가 생겨

서 니켈 입자의 촉매 활성이 감소되어 반응 수율에 영향을 줄 것이라고 생각되어[25] 옥탄을 사용하기도 하였는데 이때에는 분산이 에탄올을 사용했을 때보다는 좋지 못하였다.

2-3. 분석

수소화 반응 실험에서 반응시킨 알켄이 알칸으로 전환되는지를 알기 위해 정성 분석으로써 GC-MS(HP 5890, HP 5970B, Hewlett Packard)를 사용하였으며, 수율이 얼마나 되는지를 알아보기 위해 정량 분석으로써 GC(DS 6200, 도남기기)를 사용하였다. 또한, 촉매로 쓰이는 니켈 분말의 표면 구조(surface morphology)와 이에 따르는 촉매의 표면 활성 여부를 판단하기 위하여 초음파를 조사시키지 않은 순수한 니켈 분말과 초음파의 강도를 달리하면서 조사시킨 후의 니켈 분말을 SEM(I.S.I-DS 130, Japan)으로 검토하였다. 또한, 초음파의 조사 시간을 달리했을 때의 변화 모습도 알아보았다.

3. 결과 및 고찰

수소화 반응 조건을 확립하기 위하여 Raney 니켈을 촉매로 사용하여 1-옥텐(분자량 92)을 옥탄(분자량 94)으로 환원시키는 반응을 살펴 보았다. GC-MS 분석 결과에서 1-옥텐과 옥탄이 공존하였으므로 수소화가 진행되었음을 알 수 있었다. GC로 분석한 결과 수율은 96%로 확인되었으며, 이 수율은 30분 동안 반응시켰을 때 100%의 전환이 이루어진 것[26]과 비교되는, 상당히 만족할 만한 결과라고 생각된다. 본 연구의 수소화 반응 실험도 같은 절차와 방법에 따라 수행하였다.

MBSL 하에서 1시간 동안 초음파를 조사하여 제조한 니켈 촉매의 성능을 1-데센의 수소화 반응을 통하여 알아보았다. 전혀 초음파가 조사되지 않은 니켈 분말을 에탄올을 용매로 한 수소화 반응의 촉매로 사용했을 때는 몇 시간 동안 계속하더라도 전혀 반응이 일어나지 않았다. GC-MS 결과에서는 반응물로 쓰인 1-데센의 피크만 발견되었기 때문이다.

반면에, 1시간 동안 110 W의 초음파를 조사시켜 만든 니켈 촉매를 사용하여 1-데센을 역시 에탄올을 용매로 사용하여 수소화 반응시켰을 때는 수소화가 진행됨을 알 수 있었다. GC-MS에서 앞의 경우와는 달리 반응물인 1-데센의 피크가 먼저 나타나고, 다음에 생성물인 데칸의 피크가 나타났다. GC 데이터에서는 보유시간(retention time)이 10.78인 피크 지점에서 1-데센이 나타나고, 10.89 지점에서 데칸이 나타났으며, 피크면적과 농도로부터 수율을 계산하면 약 10%가 얻어졌다. 이것은 수소화 반응이 일어났으며, MBSL 하에서 처리된 니켈 입자가 촉매가 되었음을 입증하는 결과이다. 수율은 다소 낮은 편이었다.

위의 1-데센의 경우에는 기존의 연구 결과가 없으므로 직접적인 비교가 되지 않는다. 따라서, 기존의 연구 즉, 1-노넨의 노난으로의 수소화 반응[23]을 재현하였다. 이때 반응에 사용된 용매는 옥탄이었다. 앞에서 말한 이유와 마찬가지로 GC-MS 상에서 1-노넨(분자량 126)과 반응이 일어나 생성된 노난(분자량 128)이 나타났다. 수율은 매우 낮았는데 이것은 반응 중의 니켈 입자들이 플라스크 벽에 붙어서 분산이 별로 좋지 않았기 때문이라고 생각된다. 따라서, 분산을 좋게 하고 또 Mason 등[26, 27]이 반응 용매로 에탄올을 사용했으므로 본 연구에서도 에탄올을 반응 용매로 사용하여 실험하였다. 그 결과 니켈 입자들의 플라스크 내에서 분산이 상당히 좋았으나, 수율은 기존의 연구 결과가 60%인 반면, 본 실험결과는 약 12%이었다. 반응 용매가 에탄올이든 옥탄이든 본 연구에서는 수율에는 큰 차이를 나타내지 않았다. 이것은 에탄올을 사용하면 니켈 표면에 알콕사이드(alkoxide)가 생겨서 반응 수율에 영향을 줄 것이라고 하였으나[25], 옥탄 용매 내에서도 비슷한 수율을 얻어서 알콕사이드의 영향이 확

실하지 않았다. 반응 수율을 문헌과 직접 비교해 보기 위해 110 W의 강도로 초음파를 걸어 주면 1-옥텐은 옥탄으로 약 15.4%의 수율이 얻어졌다. 1-데센과 1-노넨의 경우만 수소화 반응에서 수율이 낮은 것을 알아보기 위해 사이클로헥센에 대하여 같은 실험을 하였다. 그 결과 약 18.5%가 산출되므로 같은 조건에서 1-데센이나 1-노넨보다 비교적 높게 나타남을 알 수 있었다. 이들 알켄에 대한 수소화 반응 수율이 20% 미만이지만 MBSL 하에서 처리된 불활성 니켈이 촉매가 된 것은 확실하였다.

수율을 높이기 위한 방법의 하나로 초음파의 강도와 시간을 달리하면서 활성화한 니켈 촉매를 사용하여 수소화 반응 수율을 조사하였다. 50 W에서 만들어진 니켈 촉매가 최적의 활성을 나타낸다고 보고 되었으므로[28] 50 W를 기준으로 하여 그 이하와 그 이상의 강도에서 조사해 보았으나 더 이상의 수율은 얻어지지 않았다. 1-데센의 경우에는 50 W의 초음파를 조사시킨 니켈 입자에 의하여 반응이 일어나지 않았다. 55-110 W의 강도 범위에서는 반복 실험을 통하여 수율이 약 5-10%까지 산출되었으므로 초음파의 강도는 55-110 W 범위에서 수율에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 보여진다.

1-노넨을 노난으로 수소화 반응시키는 실험에 있어서 촉매로 쓰일 니켈 입자에 역시 초음파의 강도를 달리하면서 조사시켰으며 용매는 에탄올이나 옥탄을 사용하였다. 이때 반응 수율은 약 12-15% 정도가 얻어졌다. 그렇지만, 초음파의 조사 시간을 2시간으로 늘이면 에탄올 용매하에서 수율이 7%로 비교적 낮게 나타났다.

초음파의 강도를 110 W로 고정하고 조사 시간을 1시간으로 한 니켈 입자를 에탄올을 반응 용매로 사용하여 사이클로헥센을 수소화시켰을 때 다른 알켄보다 수율이 비교적 높은 약 18.5%가 얻어졌다. 위의 결과를 바탕으로 1시간의 초음파 조사 시간과 110 W의 초음파 조사 강도에서 얻은 니켈 촉매를 사용하여 네 가지 알켄에 대해 얻어진 수소화 반응 수율을 비교하였으며 이 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 알켄의 분자량이 작을수록 알칸으로의 수소화 반응 수율은 높게 나타남을 알 수 있었다.

초음파의 조사 강도를 35%(193 W)로 높이고 조사 시간을 1시간 30분으로 늘려서 활성화한 니켈 촉매를 사용하여 4가지 알켄에 대한 수소화 반응을 수행하였을 때, 사이클로헥센은 반응이 일어나지 않았고, 1-옥텐은 45%, 1-노넨은 12.5%, 1-데센은 약 28.3%의 반응 수율이 얻어졌다(Fig. 3). 1-사이클로헥센과 1-노넨의 경우에는 110 W에 비하여 수율이 개선되지 않았으나 1-옥텐과 1-데센의 경우에 수율이 많이 향상되었다. 특히 1-옥텐의 경우에는 수율이 18%에서 45%로 2.5배나 상승하였다. 그러나 알켄의 분자량에 따른 수소화 반응 수율의 전반적인 추세는 초음파 강도가 큰 경우에 일정한 경향을 나타내지 않았다.

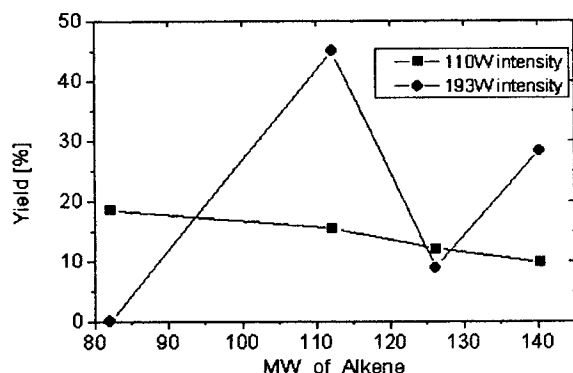


Fig. 3. Hydrogenation yields vs alkene's molecular weight with Ni catalysts activated by sonication with intensity of 110 W and 193 W, and sonication time of 1 hr and 1.5 hr : Hydrogenation medium was ethanol.

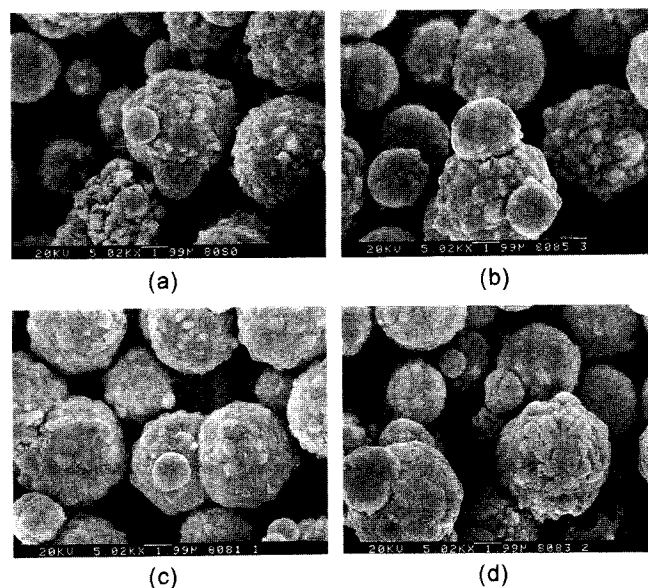


Fig. 4. SEM photographs ($\times 5,000$) of Ni particles.

- (a) Unsonicated, (b) Sonicated for 2 hr with 110 W intensity
(c) Sonicated for 1 hr with 110 W intensity
(d) Sonicated for 1 hr with 220 W intensity

Fig. 4는 본 연구에 사용된, MBSL 환경에서 제조된 니켈 촉매의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 전혀 초음파가 조사되지 않은 (a)의 경우에는 수소화 반응의 촉매로 사용했을 때, 몇 시간이 지나도 반응이 일어나지 않았다. 반면에, 1시간 동안 110 W와 220 W의 강도로 초음파가 조사된 (c)와 (d)의 경우에는 반응 수율이 비슷하였고, 2시간 동안 110 W로 초음파를 조사시킨 (b)의 경우는 반응 수율에 있어서 (c)와 (d)의 경우보다 수율이 낮았다. 이 네 가지 경우에 입자의 구조 (morphology)에는 큰 변화가 없어 보였다. 낮은 수율은 입자의 agglomeration에 의하여 표면적이 감소에 기인한다고 하였고 특히 초음파를 2시간 동안 조사시킨 (b)의 경우는 1시간 조사시킨 (c)의 경우보다 agglomeration이 증가한다고 하였으나[1], SEM 사진을 통해서 이를 확인하기가 어려웠다. 따라서 수율의 감소가 일어난 원인에 대해서 더욱 조사할 필요가 있다.

MBSL을 이용하여 금속촉매를 활성화할 수 있는 것은 초음파에 의하여 미세혼합(micromixing)이 좋아지고 기포가 진동하면서 초음파의 조(trillion)배 만큼이나 에너지를 응축한 후 내파될 때에 제공하는 고온, 고압 및 충격파에 의한 것이다. MBSL 하에서 금속미립자들은 고속으로 서로 충돌하게 되어 금속미립자의 나노구조와 표면구조(surface-morphology)가 변하여 촉매활성을 나타내게 된다. 그러나 MBSL 하에서 제조된 금속촉매가 상용화에 이르지 못하고 있는 것은 MBSL 환경의 정확한 특성을 이해하지 못하고 있기 때문이다. 금속미립자가 촉매로 변하려면 초음파源으로부터 3 cm 이내에 있어야 하며[25], 금속미립자를 담은 cell 안에서의 초음파源의 상대적인 위치와 cell의 항온조에서의 상대적인 위치에 따라 달라지는 것은 MBSL 환경의 특성을 이해하는 것이 중요함을 입증하는 것이다. 따라서 높은 수율을 나타내는 금속촉매를 MBSL 하에서 활성화하려면 MBSL 환경의 특성 즉 MBSL 기작(mechanism)에 대한 연구가 병행되어야 할 것이다.

4. 결 론

다기포성 소노루미네스스(multibubble sonoluminescence, MBSL) 환경에서 μm 크기의 니켈 입자를 처리하여 촉매로 만들었으며 이의 성

능을 알켄의 수소화 반응을 통하여 평가하였다.

수소화 반응용 촉매로서는 백금과 팔라듐 같은 비싼 촉매가 널리 쓰인다. 니켈 입자는 일반적으로 수소화 반응에는 촉매활성을 나타내지 않는 것으로 알려져 있다. 그러나 MBSL 하에서 니켈 금속 입자들을 처리하면 촉매활성을 나타내는데, 이것은 MBSL 하에서의 특이한 조건인 높은 온도, 높은 압력 및 기포가 파괴될 때 발생하는 충격파에 의한 것이다. 이와 같이 활성화한 니켈 촉매를 사용하여 실험한 알켄의 수소화 반응을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

초음파가 조사되기 전과 조사된 후의 니켈 입자의 SEM 사진은 입자의 구조(morphology)에는 그다지 큰 변화가 없음을 나타낸다. 그러나 실제로 수소화 반응의 촉매로 사용했을 때는 수율에 있어서 큰 차이를 나타내었다. 초음파로 처리되지 않은 니켈 입자는 촉매로서 활성을 전혀 나타내지 않았으나, 초음파로 처리된 니켈은 10-45%의 수율을 나타내었다. 이는 MBSL 환경에서는 니켈 입자 표면의 산화막이 제거되어 촉매가 되었음을 입증하는 것이다.

초음파의 강도는 1시간 동안 약 55-220 W로 변화시켰으나, 55-110 W 범위의 강도는 반응 수율에 큰 영향을 주지 않았고 다만 조사 시간을 1시간에서 2시간으로 늘리면 수율이 같은 물질에서 낮게 얻어졌다.

네 가지의 알켄에 대한 수소첨가 반응에서 약한 초음파의 강도(110 W)를 사용하여 제조한 니켈 촉매의 경우에는 알켄의 분자량이 적을수록 그 반응 수율은 높게 나타났다. 그러나 강한 초음파의 강도(193 W)를 사용하여 니켈 촉매를 제조하였을 때는 일정한 경향을 보이지 않았다. 특히 옥텐의 수소화 반응에서는 수율이 45% 정도이어서 수소화 반응에 쓰이는 기존의 비싼 촉매를 값이 매우 저렴한 니켈로 대체할 가능성을 보여주고 있다.

참 사

본 연구의 일부는 한국과학재단 목적기초과제(과제번호 95-0200-0301-3)의 연구지원금으로 수행되었으므로 당 재단에 감사드립니다.

참고문헌

1. Suslick, K. S.: *Science*, **247**, 1439(1990).
2. Ohi, C.-D., Nagerl, H.-C., Blatt, R. and Lauterborn, W.: *Kurzzeit-photograph sensorolumineszenz*(1996).
3. Suslick, K. S. and Kemper, K. A.: "Bubble Dynamics and Interface Problems," Blake, J. P., Boulton-Stone, J. M. and Thomas, N. H., ed., Kluwer, Boston, 311(1995).
4. Jarman, P. D.: *Proc. Phys. Soc.*, **B72**, 628(1959); Harvey, E. N.: *J.*

- Am. Chem. Soc.*, **61**, 2392(1939); Kuttruff, H.: *Acoustica*, **12**, 230(1962); Walton, A. J. and Reynolds, G. T.: *Adv. Phys.*, **33**, 595(1984).
5. Crum, L. A.: *J. Acoust. Soc. Am.*, **95**, 559(1994).
6. Crum, L. A.: *Physics Today*, 22(1994).
7. Barber, B. P., Wu, C. C., Lofstedt, R., Roberts, P. H. and Putterman, S. J.: *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 1380(1994).
8. Barber, B. P. and Putterman, S. J.: *Nature*, **352**, 318(1991).
9. Hiller, R., Weninger, K., Putterman, S. J. and Barber, B. P.: *Science*, **266**, 248(1994).
10. Taylor, A. D. and Jarman, P. D.: *Aust. J. Phys.*, **23**, 319(1970).
11. Jarman, P. D.: *J. Acoust. Soc. Am.*, **32**, 1459(1960).
12. Bernstein, L. S., Zakin, M. R., Flint, E. B. and Suslick, K. S.: *J. Phys. Chem.*, **100**, 6612(1996).
13. Lindley, J.: "Current Trends in Sonochemistry," Price, G. J., ed., 123 (1992).
14. Suslick, K. S.: *Nature*, **353**, 414(1991).
15. Mason, T. J., Lorimer, J. P. and Walton, D. J.: *Ultrasonics*, **28**, 251 (1990).
16. Allen, K. W., Davidson, R. S. and Zhang, H. S.: British Patent ppl. 90177544(1990).
17. Allen, K. W., Davidson, R. S. and Zhang, H. S.: Proceedings of "Radtech Europe" Conference, Edinburgh(1991).
18. Hatate, Y., Ikeura, T., Shininome, M., Kondo, K. and Nakashio, F.: *J. Chem. Eng. Japan*, **14**, 38(1981).
19. Hatate, Y., Ikari, A., Kondo, K. and Nakashio, F.: *Chem. Eng. Commun.*, **34**, 325(1985).
20. Lorimer, J. P., Mason, T. J., Fiddy, K., Kershaw, D., Groves, R. and Dodgson, D.: *Ultrasonics International Conference Proceedings*, 1283 (1989).
21. Lindley, J.: "Current Trends in Sonochemistry," Price, G. J., ed., 123 (1992).
22. Suslick, K. S.: *Science*, **247**, 1439(1990).
23. Suslick, K. S. and Casadonte, D. J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3459 (1987).
24. Suslick, K. S., Goodale, J. W., Schubert, P. F. and Wang, H. H.: *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5781(1983).
25. Lim, K.-H. and Suslick, K. S.: private communication(1998).
26. Cains, P. W., McCausland, L. J., Bates, D. M. and Mason, T. J.: *Ultrasonics Sonochemistry*, **1**, S45(1994).
27. Lim, K.-H. and Mason, T. J.: private communication(1998).
28. Suslick, K. S., Casadonte, D. J. and Doktycz, S. J.: *Solid State Ionics*, **32/33**, 444(1989).