Research Trends in Development of Highly Active Single Metal Oxide Catalyst for Oxidative Coupling of Methane

Goune Choi¹, Bonjae Koo^{1†}

¹School of Chemistry and Energy, Sungshin Women's University,
Seoul 01133, Republic of Korea

메탄의 산화 이량화 반응을 위한 고효율성 단일 금속 산화물 촉매 개발 연구 동향

최고은¹, 구본재^{1†}

¹성신여자대학교 화학·에너지융합학부

(Received November 30, 2021; Revised December 15, 2021; Accepted December 20, 2021)

Abstracts

The conversion of methane to a value-added chemical is important for methane utilization and industrial demand for primary chemicals. Oxidative coupling of methane (OCM) to C₂ hydrocarbons is one of the most attractive ways to use natural gas. However, it is difficult to obtain higher C₂ yield in classic OCM reaction due to a favorable CO_x formation. Regarding this, various catalysts for OCM have been studied to fulfill desirable C₂ yields. In this review, we briefly overview the single metal oxide types of OCM catalysts (alkaline-earth metal oxides and rare-earth metal oxides) and highlight the characteristics of catalysts in OCM reaction such as methane activation, surface basicity and lattice oxygen.

Keywords: Oxidative Coupling of Methane (OCM), Catalyst, Single Metal Oxide

1. 서론

연료(Fuel)를 고부가가치의 화합물로 전환하는 과학 기술의 개발은 인류 삶에 공헌 가능한 것으로, 그 중요

도가 점차 증가하고 있다. 특히 석유 고갈을 대비하고 셰일층에서 추출하는 천연가스가 연이어 발견됨에 따라, 천연가스의 주성분인 메탄(Methane, CH₄)을 활용하여 메탄올(Methanol, CH₃OH), 에탄(Ethane, C₂H₆),

[†]Corresponding Author: bkoo@sungshin.ac.kr

에틸렌(Ethylene, C_2H_4), 방향족 화합물(Aromatic compounds)등으로 전환하는 기술 개발의 노력이 이어지고 있다. 연료와 화학물질의 주요 공급원으로써 주목을 받고 있는 메탄은 추출 후에 쉽게 운반할 수 있는 탄화수소 또는 화학 물질로 즉시 전환되기 어렵고 연소되기 쉬워 저장 및 수송에 어려움이 있다. 따라서 효율적, 경제적, 환경 친화적으로 메탄을 전환하는 기술의 개발이 필요하다.

고체산화물 연료전지(Solid oxide fuel cell, SOFC)의 활용 가능한 연료 중 하나으로써, 메탄의 전환 방법에는 직접 전환법과 간접 전환법이 있다. 합성 가스인 일산화탄소(CO)와 수소(H_2)의 혼합물을 거쳐야 생성물을 얻을 수 있는 간접 전환법은 많은 에너지를 요하는 추가적인 개질 공정(Fischer-Tropsch 법 등)이 필요하여 전환 방식의 비용 효율성에 한계가 있다. 이 때문에 메탄의 직접 전환법이 큰 관심을 받고있으나 화합물의 생성은 많은 열에너지가 필요하여 700도 이상의 높은 온도가 요구되므로 메탄을 고부가가치 화합물로 직접 전환하기 위한 효과적인 촉매 개발에 집중되고 있다. 메탄의 직접 전환법 중 산화 이량화 반응(Oxidative Coupling of Methane, OCM)은 메탄의 대표적인 직접 전환 방법으로(식 (1)), 에탄 및 에틸렌과 같은 C_2 탄화수소를 생산하는 대표적인 생산법인 나프타(Naphtha)의 열분해 등을 대체하기 위한 하나의 방안으로 제안되었다.^[1-4]

$$\Delta H_{298K}^0 = -140 \text{ kJ/mol} \quad \text{식 (1)}$$

지난 40년 동안 OCM 반응을 촉진할 수 있는 다양한 촉매가 에너지 및 환경 분야에 보고되었지만 메탄의 화학적 안정성, 반응이 진행되는 동안의 온도 제어 필요, 일산화탄소(Carbon monoxide, CO) 및 이산화탄소(Carbon dioxide, CO_2)로의 전환 등으로 인하여 메탄의 C_2 탄화수소로의 선택적 전환은 아직 기초 연구 수준에 머물러 있다. (Fig. 1) OCM 반응용 우수한 촉매를 발굴하기 위해서는 C_2 탄화수소 생산을 위한 메탄의 선택적 산화반응의 메커니즘 모색이 절실하다. 메탄과

Fig. 1. 다양한 OCM 용 촉매의 성능 비교(메탄의 전환율, C_2 탄화수소의 선택도, C_2 탄화수소의 수율) Adapted from Zavyalova *et al.* ChemCatChem 2011;3:1935–1947, with permission of Wiley-VCH.^[25]

함께 공급된 산소 분자가 불균일 촉매(Heterogeneous catalyst)에 의해 OCM 반응이 진행되는데, 촉매 표면에서 형성된 메틸 라디칼(Methyl radical, $CH_3 \cdot$)의 이량화를 통해 에틸렌이 형성된다는 메커니즘이 보고되었다.^[1,5] 이처럼 메틸 라디칼 생성을 위한 메탄 활성화는 메탄 분자 내 하나의 C-H 결합을 끊어 발생하지만 메탄은 열역학적으로 매우 안정하고 극성이 거의 없다. 이것은 중심 탄소 원자가 4개의 수소 원자와의 sp^3 혼성화로 인해 사면체(point group: T_d) 구조가 되는 메탄 분자의 기하학적 특징으로부터 비롯되어 메탄은 매우 약한 산이며 전자 친화도는 무시할 수 있을 정도로 작아진다. 그러나 메탄이 촉매 표면에 흡착되면 T_d 대칭이 감소하여 왜곡된 메탄 분자가 발생하여 C-H 결합을 연장하거나 H-C-H 결합 각도를 변화시켜 메틸 라디칼을 형성하기 쉬워진다. 따라서, 촉매의 양성자(H^+)를 끌어당기는 능력을 나타내는 염기도(Basicity)가 메탄의 전환 반응에서 촉매가 지녀야 할 특징이라고 할 수 있다.

염기도가 가장 뛰어나 대표적인 OCM 반응용 촉매로는 $Na_2WO_4/Mn/SiO_2$ 가 있으며, C_2 탄화수소 수율 및 신뢰성 평가를 포함하여 가장 우수한 촉매 성능을 갖는 것으로 알려져 있다. 이에 따라 $Na_2WO_4/Mn/SiO_2$ 촉매보다 우수한 성능을 나타내는 새로운 촉매 개발에 연구

가 집중되고 있다. 그러나 $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{SiO}_2$ 촉매의 복잡한 구조와 조성으로 인해 촉매 활성점과 이에 따른 반응 메커니즘이 명확히 확인되지 않았으며, 텅스텐(W)의 높은 비용과 소듐(Na)의 화학적 불안정성 등으로 인해 상업적 응용이 제한되어 있다. 따라서 OCM 반응의 명확한 메커니즘을 이해하기 위해서는 단순한 구조와 조성을 가지며, 물리적·화학적 특성이 이미 널리 알려진 촉매 소재로부터의 연구가 이루어져야만 한다. 따라서 본 글에서는 MgO , La_2O_3 와 같은 대표적인 단일 금속 산화물 촉매를 활용하여 높은 수율의 에틸렌 생산을 위한 OCM 반응의 최신 연구들을 소개하고 동향을 파악하고자 한다.

2. OCM 반응용 단일 금속 산화물 촉매

C_2 탄화수소를 생산하기 위한 OCM 반응은 강한 C-H 결합을 끊어 메틸 라디칼을 생성하는 메탄의 활성화 과정이 필요하다. 즉, OCM 반응용 촉매는 메탄의 산화 반응에 의해 메탄을 활성화하고 CO_x 에 대한 연소 반응을 억제하는 것이 중요하다. 이를 구현하기 위해 OCM 연구에 활발히 연구되는 촉매로는 주로 금속 산화물 촉매이다. 알칼리토금속 그리고 희토금속 산화물이 Sol-gel, pyrolysis 등과 같은 다양한 방법으로 합성되고 나노구조화를 통해 메탄 전환, 선택성 및 수율의 향상에 활용되고 있다.

2.1 알칼리토금속 산화물 (Alkaline-earth metal oxide)

OCM 반응용 촉매의 중요한 특성 중 하나는 양성자(H^+)를 받아들이는 능력을 나타내는 염기도이다. 촉매의 염기도는 메탄의 흡착에 중요한 역할을 하며, OCM 반응용 촉매의 핵심 반응 과정인 메탄 활성화에 매우 밀접하여 중요한 지표이다. 따라서 염기도가 크고 높은 온도에서 안정한 금속 산화물로, 알칼리토금속 산화물이 OCM 반응용 촉매로 활용될 수 있음을 짐작 가능케 한다. OCM 반응용 촉매로 활용되는 알칼리토금속 산화물

Table 1. 알칼리토금속 산화물 촉매의 OCM 성능 평가 비교

Catalyst	CH_4/O_2	Temp. (°C)	X_{CH_4} (%)	S_{C_2} (%)	Y_{C_2} (%)	Reference
CaO	5	750	10.4	38.0	4.0	[7]
Na/CaO	5	750	10.2	75.7	7.7	[7]
Ce/CaO	5	750	10.6	73.8	7.8	[7]
La/CaO	2	800	37.0	15.0	5.6	[8]
La, Sr/CaO	2	800	43.0	20.0	8.6	[8]
Li-MgO	2	750	36.0	59.0	21.2	[11]

으로는 MgO , CaO , SrO 그리고 BaO 가 연구되어 왔다. Baerns 연구팀은 Mg, Ca, Sr 및 Ba 양이온의 산화물을 OCM 반응용 촉매로 사용하여 C_2 가스에 대한 선택도를 비교했다. C_2 가스의 선택도는 각각 약 53%(MgO), 55%(CaO), 72%(SrO), 70%(BaO)를 나타내며 산화물 염기도와 같은 경향을 나타냄을 밝혔다. 하지만, SrO 과 BaO 는 C_2 가스에 대한 높은 선택도를 구현하지만 OCM 반응 동안 형성된 증기에 의해 수산화물(hydroxide)이 형성되어 화학적으로 안정적이지 않다고 보고하였다. 따라서 OCM 반응용 알칼리토금속 산화물 기반 촉매의 후속 연구로는 CaO 와 MgO 에 집중되고 있다.^[6]

CaO 촉매의 표면에 Na, Ce, La, Sr 금속 양이온을 도포하게 되면 OCM 반응에 대한 활성을 증진된다는 연구 결과가 다수 보고되었다. (Table 1) 나아가, 10% La/CaO 촉매에 20% Sr을 추가하면 메탄 전환율과 C_2 선택도가 모두 증가한다. 이 결과를 통하여, Sr-La-Ca 산화물 시스템의 촉매적 시너지 효과는 염기성과 관련이 있을 수 있으나 Sr-La/CaO 촉매에 많은 양의 Sr 로딩은 OCM에 대해 비활성인 표면 수산화물($\text{Sr}(\text{OH})_2$), 탄산(SrCO_3)을 형성함으로써 활성을 감소시킨다고 알려져 있다.^[7,8] 최근에는 in-situ/operando X-ray diffraction microtomography (XRD-CT) 분석법을 이용하여 OCM 반응 동안 Sr-La/CaO 촉매의 상변화를 관찰해보니 La-Sr/CaO 촉매는 1053K에서 10%의 La_2O_3 , 15%의 SrO 75%의 Sr doped CaO 산화물이 검출되었다. OCM 반응물인 메탄과 산소의 비율이 4:1인 경우, SrO 상은 반응에서 생성된 CO_2 와 반응하여 SrCO_3 다형체를 형성하며 La_2O_3 및 Sr doped CaO

Fig. 2. in-situ/operando X-ray diffraction microtomography (XRD-CT) 분석법을 이용한 OCM 반응 조건에서의 Sr-Li/CaO 촉매 상변화 관찰. Adapted from Matras *et al.*, J. Phys. Chem. C 2019;123:1751–1760, with permission of American Chemical Society.^[9]

상은 그대로 유지되는 것을 확인하였다. 그러나 가스가 흐르는 시간당 공간 속도를 두 배로 늘리면 SrCO_3 가 다시 SrO 로 분해되어 Sr doped CaO 산화물을 형성하는 것을 직접 관찰하였으며, Sr doped CaO가 격자 산소 ($\text{O}_{\text{lattice}}$)의 확산과 촉매의 염기성을 증진시켜 촉매활성도가 증가한다고 보고하였다.^[9] (Fig. 2)

이처럼 OCM 반응을 촉진하기 위해 촉매를 구성하는 금속이 아닌 다른 금속으로 촉매 재료에 도핑한 경우는 기존의 Li-MgO 촉매에서 처음에 관찰되었다. Ito 연

구팀에서는 923K에서 Li를 도핑 유무에 따라 MgO 촉매의 OCM 반응 활성도를 실험한 결과 약 4배의 메탄 전환율과 약 2배의 C_2 선택도가 증가한 것으로 보고하였다.^[10] 최근에는 5.6%의 Li를 포함한 MgO(110)에서 약 21.2%의 높은 C_2 가스 수율이 보고되기도 하였다.^[11] (Fig. 3) Choudhary 연구실은 MgO 촉매에서 강염기성 도펀트의 종류가 C_2 탄화수소의 형성 속도에 영향을 미친다는 것을 밝혀내었다. MgO에 1족의 알칼리 금속인 Li, Na, K, Rb 및 Cs를 도핑한 촉매 중 Li-MgO의 염기도가 가장 크며 C_2 탄화수소의 형성 속도 또한 $2.8 \text{ mmol/m}^2 \text{ h}$ 로 다른 도펀트보다 100배 넘는 C_2 가스 형성 속도를 나타내었다. 따라서 Li 원자는 OCM 반응용 촉매인 MgO에 가장 적합한 도펀트로 제안되었으며, 더불어 Aljama 연구실은 DFT 계산을 사용하여 Li-MgO의 염기도의 증가 및 활성점의 밀도 증가가 메틸 라디칼 생성에 필요한 에너지를 감소시킨다는 것을 계산화학적으로 밝혀내었다.^[12]

그러나 Li-MgO 촉매의 내구성이 중요하지만 초기 연구에서는 많이 연구되지 않았다. Mirodatos 연구팀은 OCM 반응 동안 Li-MgO의 형태학 및 화학적 변화를 관찰하였다. Li-MgO 촉매 표면이 산화 조건에서 907K 까지 안정했지만 더 높은 온도에서는 형성된 CO_2 에 의해 탄산염(Li_2CO_3)이 형성됨으로써 MgO의 소결을 촉진

Fig. 3. OCM 반응에서 Li-MgO 촉매의 Li 함량에 따른 메탄의 전환율, C_2 가스의 선택도 및 메탄의 전환 속도 비교. 반응 조건: 8% CH_4 , 4% O_2 / Ar balance, 유속: 150mL/분 Adapted from Qian *et al.*, ACS Catal. 2020;10:15142–15148, with permission of American Chemical Society.^[11]

하여 촉매의 비표면적과 Li의 손실에 따른 촉매 활성도의 감소를 관찰하였다.^[13] 하지만 Arndt 연구팀은 Li-MgO 촉매의 OCM 반응 활성도, Li 로딩 양, 비표면적 및 입자 크기 사이의 명확한 상관 관계가 없으며, 촉매의 비활성화는 온도에 의존하는 서로 다른 메커니즘 때문이라고 언급하였다.^[14] 따라서 Li-MgO 촉매는 OCM 반응용 촉매 중 유망한 촉매로 각광받고 있으나 OCM 반응에 대한 메커니즘이 여전히 불분명한 상태이다.

2.2 희토금속 산화물 (Rare-earth metal oxide)

비환원성 금속에 속하는 희토금속은 메탄 활성화를 위하여 메탄이 흡착가능한 basic sites가 존재 때문에, 이의 산화물은 OCM 반응용 촉매로 활용될 가능성이 크다. 알칼리 토금속 산화물과 달리 희토금속 산화물의 염기도는 양이온의 원자 번호가 증가함에 따라 점진적으로 감소하지 않는다. 염기도는 $\text{La} > \text{Pr} \sim \text{Nd} > \text{Sm} > \text{Gd} \sim \text{Eu} > \text{Tb} \sim \text{Ho} \sim \text{Er} > \text{Dy} \sim \text{Tm} \sim \text{Yb} \sim \text{Lu} > \text{Ce}$ 순서로 감소한다.^[15] Pr_2O_3 는 높은 염기성을 가지며 메탄과의 반응성이 우수하나 메탄의 완전 산화를 촉진하여 C_2 가스의 선택도가 매우 낮다.^[16] 다양한 희토금속 산화물이 OCM 반응용 촉매로 연구되었지만, C_2 가스의 선택도가 우수한 La_2O_3 및 Sm_2O_3 가 선별되어 가장 많이 연구되고 있다. OCM 반응용 La_2O_3 및 Sm_2O_3 기반의 촉매의 특성을 Table 2에 요약하였다.

Hicks 연구팀은 10종의 금속(Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Bi, Ag)을 La_2O_3 촉매 표면에 도포하여 OCM 반응을 연구해본 결과 Li와 Sr 금속을 포함한 La_2O_3 촉매가 C_2 가스의 선택도를 높이는 것을 관찰하였으며, 이는 금속의 염기도와 관련이 있음을 언급하였다. 반면, 염기도가 낮은 즉, 산도가 강한 촉매일수록 메탄의 완전 산화를 촉진하는 것을 밝혔다.^[17] Baerns 연구팀은 La_2O_3 촉매의 oxygen vacancy의 농도를 제어하기 위해 La^{3+} 보다 더 낮고(Sr^{2+} 및 Zn^{2+}) 더 높은(Ti^{4+} 및 Nb^{5+}) 산화수를 갖는 금속 양이온을 도핑하고 메탄의 활성화에너지를 계산하였다. La_2O_3 촉매에 Sr 또는 Zn을 도핑할 경우, 메탄의 활성화에너지를 낮추어 메틸 라디칼을 쉽게 생성할 수 있지만 산화수가 더 큰 도펀트

Table 2. 희토금속 산화물 촉매의 OCM 성능 평가 비교

Catalyst	CH_4/O_2	Temp. (°C)	X_{CH_4} (%)	S_{C_2} (%)	Y_{C_2} (%)	Reference
La_2O_3	3.75	750	19.6	56.6	11.1	[17]
$\text{Li}/\text{La}_2\text{O}_3$	3.75	800	21.6	70.2	15.2	[17]
$\text{Na}/\text{La}_2\text{O}_3$	3.75	800	20.0	64.6	12.9	[17]
$\text{K}/\text{La}_2\text{O}_3$	3.75	800	20.6	60.4	12.4	[17]
$\text{Mg}/\text{La}_2\text{O}_3$	3.75	750	20.7	60.1	12.4	[17]
$\text{Ca}/\text{La}_2\text{O}_3$	3.75	750	19.4	59.7	11.6	[17]
$\text{Sr}/\text{La}_2\text{O}_3$	3.75	750	20.9	63.6	13.3	[17]
$\text{Ba}/\text{La}_2\text{O}_3$	3.75	800	20.3	64.1	13.0	[17]
$\text{Pb}/\text{La}_2\text{O}_3$	3.75	750	18.5	58.1	10.7	[17]
$\text{Bi}/\text{La}_2\text{O}_3$	3.75	750	18.4	61.6	11.3	[17]
$\text{Ag}/\text{La}_2\text{O}_3$	3.75	800	20.0	59.7	11.9	[17]
Sm_2O_3	5	780	21.9	47.0	10.3	[22]
$\text{ZnO}/\text{Sm}_2\text{O}_3$	5	775	21.7	41.9	9.1	[22]
$\text{MgO}/\text{Sm}_2\text{O}_3$	5	775	23.2	49.2	11.4	[22]
$\text{CaO}/\text{Sm}_2\text{O}_3$	5	775	25.0	57.2	14.3	[22]
$\text{SrO}/\text{Sm}_2\text{O}_3$	5	775	25.9	59.8	15.6	[22]

인 Ti과 Nb을 도핑할 경우에는 메탄의 활성화가 더 어려워진다고 보고하였다. 메탄의 활성화는 OCM 반응 경로의 속도 결정 단계이기 때문에 La 양이온보다 낮은 산화수를 갖는 알칼리 및 알칼리토금속 양이온을 도펀트로 활용하여 La_2O_3 의 OCM 촉매적 활성을 향상시킬 수 있음을 시사하였다.^[18] Schucker 연구팀은 Sr를 La_2O_3 에 도핑할 경우, Sr 로딩양에 따라 열역학적으로 안정적인 두개의 상을 생성한다는 것을 high resolution-low energy ion scattering(HR-LEIS)와 operando Raman spectroscopy을 이용하여 분석하였다. 2 mol% 이내의 Sr이 로딩될 경우, La_2O_3 격자 내 Sr 양이온이 위치하여 oxygen vacancy에 의해 OCM 반응이 촉진되며 2 mol%보다 많은 Sr이 로딩될 경우에는 La_2O_3 촉매 표면에 SrO, SrO_2 , $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 및 SrCO_3 의 비정질 혼합물이 형성되어 촉매 표면으로의 산소 이동을 향상시켜 C_2 가스의 선택도를 증가시킨다고 주장하였다.^[19] (Fig. 4) 최근 Takahashi 연구팀이 Machine learning과 data mining 기술을 도입하여 OCM 촉매의 활성도를 스크리닝한 결과로 La_2O_3 에 Sr, Ca를 1wt.% 도포할 경우에 가

Fig. 4. La_2O_3 촉매에 대한 제안된 OCM 반응 메커니즘 Adapted from Schucker *et al.*, Appl. Catal. Gen. 2020;607:117827, with permission of Elsevier B.V.^[19]

Fig. 5. Machine learning 및 data mining 기법으로 계산한 다양한 OCM 촉매의 온도에 따른 C_2 가스의 수율 Adapted from Ohya *et al.*, Catal. Sci. Technol. 2021;11:524–530, with permission of Royal Society of Chemistry.^[20]

장 우수한 C_2 가스의 수율을 나타내는 것을 보고하는 것을 통해 La_2O_3 촉매에 알칼리 토금속이 OCM 반응에 가

장 우수한 것으로 증명되었다.^[20] (Fig. 5)

Sm_2O_3 의 경우, 높은 몰농도의 알칼리 및 알칼리토금속 산화물의 지지체 및 촉매로 사용하여 bulk Sm_2O_3 보다 더 높은 메탄 전환율과 C_2 선택도를 구현하는 촉매로 활용되고 있다. 예를 들어, 30 mol%의 Ca과 55 mol%의 Na를 도포한 Sm_2O_3 촉매는 도포하지 않은 경우와 비교하였을 때 각각 50.0% 61.0%의 높은 C_2 가스의 선택도를 나타내는 것으로 보고되었다.^[21] 알칼리 또는 알칼리토금속 산화물과 혼합된 Sm_2O_3 촉매의 개선된 OCM 성능은 앞서 La_2O_3 촉매에서 언급한 것과 같이 염기도가 큰 금속들의 도입과 관련이 있다. Papa 연구팀은 MO ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$)– Sm_2O_3 혼합 산화물 촉매에서 ZnO , MgO , CaO , SrO 의 순서대로 염기도가 증가하며 C_2 선택도는 각각 41.9, 49.2, 57.2 및 59.8%로 나타나 산화물 염기도와 C_2 가스의 선택도 사이의 명확한 관계를 보고하였다.^[22] 최근에는 Sm_2O_3 촉매에 알칼리 금속, 알칼리토금속 및 전이금속의 양이온을 소량 도핑하여 OCM 반응을 향상시키는 연구가 연이어 발표되고 있다. Sm_2O_3 에 Li, K, Ag, Ni 및 Cu가 도핑될 경우 C_2 가스의 선택도가 향상되었으며,^[23] Gd, Y, Zr 및 V이 도핑될 경우에는 상대적으로 낮은 온도에 해당되는 773–973 K에서 메탄 전환율과 C_2 가스의 선택도를 모두 증가하는 것이 보고되었다.^[24] (Fig. 6) 하지만 Sm_2O_3 촉매의 oxygen vacancy 농도 변화 외에는 명확히 제시된 과학적 근거가 없으며, OCM 촉매에 대한 다양한 양이온의 도핑 효과는 여전히 연구해야 할 필요가 있다.

3. 결론

본 논문에서는 천연 가스의 매장량이 증가함에 따라 메탄을 직접 전환하여 합성 가스를 생산하는 메탄의 산화 이량화 반응용 촉매 중 단일 금속 산화물에 관한 최신 연구 동향을 서술하였다. 메탄을 C_2 가스로 직접 전환하는 화학 반응이지만 낮은 C_2 가스의 수율로 인해 산업적 효용성이 여전히 제한적인 것이 현실이다. 메탄의 높은 안정성, C_2 가스보다 에너지적으로 더 유리한 CO_x

의 생성, 발열 반응으로 인한 온도 제어 문제 및 부반응 등의 열역학적 및 운동학적 한계가 있다. 이러한 한계를 극복하기 위해 연구된 다양한 단일 금속 산화물 중 알칼리토금속 산화물(CaO , MgO)과 희토금속 산화물(La_2O_3 , Sm_2O_3) 촉매는 C_2 가스의 수율을 높이기 위하여 염기도가 높은 다양한 양이온을 도포하거나 도핑하여 메탄의 활성화를 시도하였다. 높은 C_2 가스의 수율을 나타내는 촉매로는 Li-MgO , $\text{Sr-La}_2\text{O}_3$, $\text{Sr-Sm}_2\text{O}_3$ 등이 있으나 state-of-the-art 촉매인 $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{SiO}_2$ 에 비해 낮은 성능을 나타내며, 각 촉매들에 대한 OCM 반응 메커니즘은 명확히 밝혀지지 않아 이를 모색하는 연구가 급선무이다.

감사의 글

이 논문은 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임. (NRF-2021R1C1C2012293)

REFERENCES

1. M. C. Alvarez-Galvan, N. Mota, M. Ojeda, S. Rojas, R. M. Navarro, and J. L. G. Fierro, "Direct Methane Conversion Routes to Chemicals and Fuels," *Catal.*, **171** 15-23 (2011).
2. K. Ahn, H. Kim, Y.-C. Chung, J.-W. Son, H.-W. Lee, and J.-H. Lee, "Catalytic Characteristics of Perovskite-type Oxides under Mixed Methane and Oxygen Gases," *J. of the Kor. Ceram. Soc.*, **45** [4] 232-237(2008).
3. G. Dimitrakopoulos, B. Koo, B. Yildiz, and A. F. Ghoniem, "Highly Durable C_2 Hydrocarbon Production via the Oxidative Coupling of Methane Using a $\text{BaFe}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ Mixed Ionic and Electronic Conducting Membrane and La_2O_3 Catalyst," *ACS Catal.*, **11** [6] 3638-3661 (2021).
4. S. Choi, "Electrochemical Properties of Sr-doped Layered Perovskite as a Promising Anode Material for Direct Hydrocarbon SOFCs," *J. of the Kor. Ceram. Soc.*, **57** [4] 409-415 (2020).
5. P. Schwach, X. Pan, and X. Bao, "Direct Conversion of Methane to Value-Added Chemicals over Heterogeneous Catalysts: Challenges and Prospects," *Chem. Rev.*, **117** [13] 8497-8520 (2017).
6. J. A. S. P. Carreiro, and M. Baerns, "Oxidative Coupling of Methane. I. Alkaline Earth Compound Catalysts," *J. Catal.*, **117** 258-265 (1989).
7. J. G. A. Pacheco Filho, J. G. Eon, and M. Schmal, "Oxidative Coupling of Methane on $\text{Ce}/\text{Na}/\text{CaO}$ Catalysts," *Catal. Lett.*, **68** [2] 197-202 (2000).
8. L. Olivier, S. Haag, H. Pennemann, C. Hofmann, C. Mirodatos, and A. C. van Veen, "High-temperature Parallel Screening of Catalysts for the Oxidative Coupling of Methane," *Catal. Today*, **137** [1] 80-89 (2008).
9. D. Matras, S. D. M. M. Jacques, S. Poulston, N. Grosjean, C. Estruch Bosch, B. Rollins, J. Wright, M. Di Michiel, A. Vamvakeros, R. J. Cernik, and A. M. Beale, "Operando and Postreaction Diffraction Imaging of the $\text{La-Sr}/\text{CaO}$ Catalyst in the Oxidative Coupling of Methane Reaction," *J. Phys. Chem. C*, **123** 1751-1760 (2019).
10. T. Ito, J.-X. Wang, C.-H. Lin, and J. H. Lunsford, "Oxidative Dimerization of Methane over a Lithium-promoted Magnesium Oxide Catalyst," *J. Am. Chem. Soc.*, **107** 5062-5068 (1985).
11. K. Qian, R. You, Y. Guan, W. Wen, Y. Tian, Y. Pan, and W. Huang, "Single-Site Catalysis of Li-MgO Catalysts for Oxidative Coupling of Methane Reaction," *ACS Catal.*, **10** 15142-15148 (2020).
12. V. R. Choudhary, V. H. Rane, and M. Y. Pandit, "Comparison of Alkali Metal Promoted MgO Catalysts for Their Surface Acidity/Basicity and Catalytic Activity/Selectivity in the Oxidative Coupling of Methane," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **68** 177-186 (1997).
13. C. Mirodatos, V. Perrichon, M. C. Durupt, and P. Moral, "Deactivation of Alkali Promoted Magnesia in Oxidative Coupling of Methane," *Studies in Surface Science and Catalysis* **34** 183-195 (1987).
14. U. Arndt Simon, S. Heitz, A. Berthold, B. Beck, O. G'orke, J. D. Epping, T. Otremba, Y. Aksu, E. Irran, G. Laugel, M. Driess, H. Schubert, and R. Schomacker, "Li doped MgO from Different Preparative Routes for the Oxidative Coupling of Methane," *Top. Catal.*, **54** 1266-1285 (2011).

15. A. M. Maitra, "Determination of Solid State Basicity of Rare Earth Oxides by Thermal Analysis of their Carbonates," *J. Therm. Anal.*, **36** 657–675 (1990).
16. E. N. Voskresenskaya, A. G. Anshits, and V. Roguleva, "Oxidant Activation over Structural Defects of Oxide Catalysts in Oxidative Methane Coupling," *Catal. Rev.*, **37** 101–143 (1995).
17. J. M. DeBoy, and R. F. Hicks, "Oxidative Coupling of Methane over Alkaline Earth Promoted La₂O₃," *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 982–984 (1988).
18. H. Borchert, and M. Baerns, "The Effect of Oxygen-anion Conductivity of Metal-oxide doped Lanthanum Oxide Catalysts on Hydrocarbon Selectivity in the Oxidative Coupling of Methane," *J. Catal.*, **168** 315–320 (1997).
19. R. C. Schucker, K. J. Derrickson, A. K. Ali, and N. J. Caton, "The Effect of Strontium Content on the Activity and Selectivity of Sr-doped La₂O₃ Catalysts in Oxidative Coupling of Methane," *Appl. Catal. Gen.*, **607** 117827 (2020).
20. J. Ohyama, T. Kinoshita, E. Funada, H. Yoshida, M. Machida, S. Nishimura, T. Uno, J. Fujima, I. Miyazato, L. Takahashi, and K. Takahashi, "Direct design of active catalysts for low temperature oxidative coupling of methane via machine learning and data mining," *Catal. Sci. Technol.*, **11** 524–530 (2021).
21. S. J. Korf, J. A. Roos, J. M. Diphooorn, R. H. J. Veehof, J. G. van Ommen, and J. R. H. Ross, "The Selective Oxidation of Methane to Ethane and Ethylene over Doped and Undoped Rare Earth Oxides," *Catal. Today*, **4** 279–292 (1989).
22. F. Papa, P. Luminita, P. Osiceanu, R. Birjega, M. Akane, and I. Balint, "Acid-base Properties of the Active Sites Responsible for C₂⁺ and CO₂ Formation over MO-Sm₂O₃ (M = Zn, Mg, Ca and Sr) Mixed Oxides in OCM Reaction," *J. Mol. Catal. Chem.*, **346** 46–54 (2011).
23. D. Jones Aziz, J. Ilseemann, M. Baumer, and H. Hagelin-Weaver, "Effects of Low Molar Concentrations of Low-valence Dopants on Samarium Oxide Xerogels in the Oxidative Coupling of Methane," *Catal. Today*, **365** 58–70 (2021).
24. D. Jones Aziz, J. Ilseemann, M. Baumer, and H. Hagelin-Weaver, "Doped Samarium Oxide Xerogels for Oxidative Coupling of Methane—Effects of High-valence Dopants at Very Low Concentrations," *Catal. Today*, **365** 46–57 (2021).
25. U. Zavyalova, M. Holena, R. Schlögl, and M. Baerns, "Statistical Analysis of Past Catalytic Data on Oxidative Methane Coupling for New Insights into the Composition of High-performance Catalysts," *ChemCatChem*, **3**, 1935–1947 (2011).

●● 최 고 은

● 2019–현재 성신여자대학교 화학과 학사과정

●● 구 본 재

● 2009–2012 UNIST 에너지화학공학과 학사
 ● 2012–2014 UNIST 에너지화학공학과 석사
 ● 2014–2018 KAIST 신소재공학과 박사
 ● 2018–2019 KAIST 응용과학연구소 박사후연구원
 ● 2019–2020 MIT 기계공학과 박사후연구원
 ● 2021–현재 성신여자대학교 화학·에너지융합학부 조교수